

*Universidad de Costa Rica
Facultad de Ciencias
Escuela de Química*

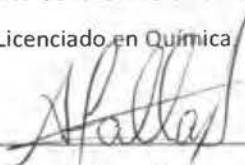
*Trabajo Final de Graduación sometido a la consideración de la Comisión
de Trabajos Finales de Graduación para optar por el grado de Licenciado
en Química*

*Estudio de la degradación de Bromacil en muestras de agua de zonas
costarricenses propensas a la contaminación con este.*

David Josué Cambronero Bolaños

*Ciudad Universitaria Rodrigo Facio,
San Pedro de Montes de Oca
San José, Costa Rica
2017*

Este trabajo final de graduación fue aceptado por la Comisión de Trabajos Finales de Graduación de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado de Licenciado en Química



Germán Vidaurre Fallas.

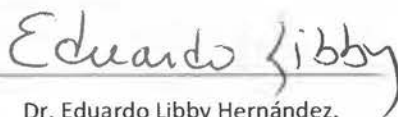
Vice-Decano de Facultad de Ciencias.

Presidente del Tribunal.



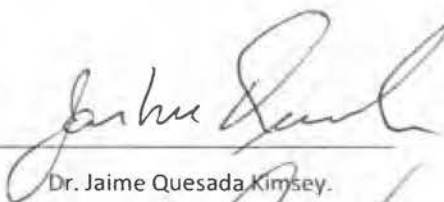
Dra. Grettel Valle Bourrouet.

Directora de tesis.



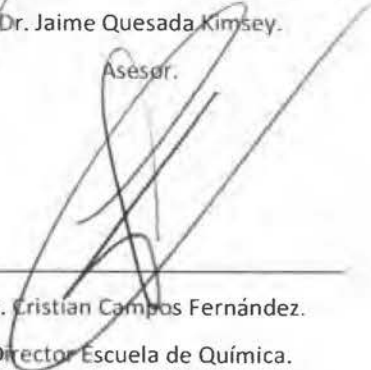
Dr. Eduardo Libby Hernández.

Asesor.



Dr. Jaime Quesada Kimsey.

Asesor.



Dr. Cristian Campos Fernández.

Director Escuela de Química.



David Josué Cambronero Bolaños.

Postulante.

Dedicatoria

A Dios por ser mi guía y mi fortaleza en todo momento, a mi esposa por motivarme siempre a ser mejor, a mis padres y hermanos que siempre me dieron su apoyo, a mis profesores por toda su ayuda y apoyo, y a mis amigos que siempre me han tenido presente.

Agradecimientos

Al Fondo Especial para Educación Superior, por su apoyo mediante el financiamiento de proyecto número 115-B2-651 "Síntesis, evaluación y aplicación de catalizadores fotoelectroquímicos, a base de óxido de titanio para la degradación de contaminantes orgánicos y de microorganismos patógenos en agua".

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Grettel Valle (doña Grettel), fue gracias a su apoyo, a su ayuda, consejo y a que estuvo constantemente motivándome a concluir mi Tesis. Le agradezco su paciencia y el interés que siempre tuvo por ayudarme. Al Dr. Jaime Quesada que me acompañó durante todo el proceso, sus consejos y comentarios fueron guías invaluable no solo para mi Tesis, si no para la vida. A Dr. Eduardo Libby que siempre estuvo atento y presto a ayudarme y atender mis dudas. A los tres les estaré infinitamente agradecidos toda mi vida.

A todos los colaboradores del Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIATEC) y a la Dirección de este centro por su apoyo tanto en equipos y reactivos, como consejos, observaciones y sugerencias. Estoy en deuda con todos por brindarme su ayuda y su amistad.

A mi esposa que siempre me motivo y estuvo presta a ayudarme a lo largo de todo el proceso, hoy te puedo decir que mis logros son en gran parte debidos a ti.

A mis padres, mis hermanos, mis amigos, porque nunca me faltó su apoyo, su ayuda y su motivación.

Principalmente agradezco a Dios, porque a Él le debo todo.

Índice General

Portada.....	i
Tribunal.....	ii
Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice General.....	v
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Cuadros.....	x
Lista de Acrónimos.....	xii
Resumen.....	xiii
1) Introducción.....	1
1. Uso de agroquímicos.....	1
2. Contaminación del agua con plaguicidas.....	2
3. Caso de Costa Rica.....	3
4. Métodos de degradación usados.....	5
5. Proceso de fotocatalisis.....	7
2) Objetivos.....	10
1. Objetivo principal.....	10
2. Objetivos específicos.....	10
3) Metodología.....	11
1. Reactivos.....	11
2. Equipo.....	11
i. Cámara de reacción.....	11
ii. Fotorreactor.....	12
iii. Cromatógrafo CLAR.....	13
iv. Cromatógrafo CG/MS.....	13
v. Equipo para extracción Fase Sólida.....	13
3. Procedimientos analíticos.....	14
i. Cuantificación de bromacil.....	14
ii. Muestras reales.....	16
4. Procedimientos de trabajo.....	17
i. Elección de la marca de TiO ₂ a utilizar.....	17
ii. Pruebas de adsorción.....	18

iii.	Degradación por TiO ₂ a oscuras.....	19
iv.	Degradación por luz UV.....	19
v.	Pruebas de degradación en suspensión.....	20
vi.	Pruebas de degradación en el fotorreactor.....	21
vii.	Pruebas de degradación de largo plazo en el fotorreactor.....	22
4)	Resultados y Discusión.....	24
1.	Método de Cuantificación.....	24
2.	Elección de la marca de TiO ₂ a utilizar durante las pruebas..	28
3.	Pruebas de adsorción.....	30
4.	Pruebas de degradación a oscuras.....	32
5.	Degradación por luz UV.....	34
6.	Pruebas de degradación en suspensión.....	36
7.	Fotorreactor.....	44
i.	Pruebas de degradación en los fotorreactores.....	44
ii.	Pruebas de degradación a largo plazo en el fotorreactor corto.....	48
iii.	Pruebas de degradación a largo plazo en el fotorreactor largo.....	49
iv.	Degradación del contaminante.....	50
5)	Conclusiones.....	53
6)	Recomendaciones.....	53
7)	Bibliografía.....	54
8)	Anexos.....	57
Anexo 1.	Elección de la marca de TiO ₂ a utilizar durante las pruebas.....	57
Anexo 2.	Pruebas de adsorción.....	60
Anexo 3.	Degradación por TiO ₂ a oscuras.....	62
Anexo 4.	Degradación por luz UV.....	63
Anexo 5.	Pruebas de degradación en suspensión.....	64
Anexo 6.	Pruebas de degradación con el catalizador soportado en el fotorreactor.....	67

Anexo 7. Determinación de ecuación cinética para la degradación de bromacil en suspensiones de TiO_2	70
Anexo 8. Esquemas para degradación de bromacil propuesto por Sing Muneer y Bahnemann.....	72

Índice Figuras

Figura 1. Estructura de la molécula de bromacil.....	3
Figura 2. Reacción de formación de las especies oxidantes por descomposición de agua y oxígeno en presencia de dióxido de titanio.....	7
Figura 3. Cámara de reacción para las pruebas con suspensiones de TiO ₂	12
Figura 4. Esquema del sistema de fotorreactor utilizado para las pruebas con catalizador soportado y escala piloto.....	13
Figura 5. Equipo utilizado para la extracción fase sólida de bromacil en muestras de agua.....	14
Figura 6. Cromatogramas obtenidos para una muestra de bromacil, ajustando el detector a diferentes longitudes.....	25
Figura 7. Gráfico de regresión lineal obtenido para la curva de calibración del bromacil por CLAR-UV.....	26
Figura 8. Curvas de degradación de anaranjado de metilo en presencia de diferentes marcas de TiO ₂ y luz UV, usando la señal normalizada de absorbancia a 465 nm.....	29
Figura 9. Curvas de degradación de azul de metileno en presencia de diferentes marcas de TiO ₂ y luz UV, usando la señal normalizada de absorbancia a 660 nm.....	29
Figura 10. Ajuste de la isoterma de adsorción del bromacil en TiO ₂ según el ajuste de isoterma de Langmuir, prueba 1.....	31
Figura 11. Ajuste de la isoterma de adsorción del bromacil en TiO ₂ según el ajuste de isoterma de Langmuir, prueba 2.....	32
Figura 12. Variación de la concentración de bromacil en una suspensión con TiO ₂ , sometida a agitación en ausencia de luz.....	33
Figura 13. Variación en la concentración de bromacil en función del tiempo de exposición a luz UV en ausencia de TiO ₂ . En rojo se muestra el promedio de los datos.....	34
Figura 14. Patrón de intensidad de la radiación solar en función de la longitud de onda emitida.....	36
Figura 15. Curvas de degradación para dos concentraciones iniciales de bromacil sometido a la fotocatalisis con luz UV en suspensiones de TiO ₂	37
Figura 16. Rapidez inicial de degradación de bromacil en función de la cantidad de catalizador agregado.....	40

Figura 17. Espectro de absorción UV para una disolución de 15 mg/L de bromacil, antes y después de ser sometida a fotocátalisis por 24 horas.....	43
Figura 18. Curvas de degradación de bromacil en sometido a la fotocátalisis con luz UV en el fotorreactor de tubo corto.....	45
Figura 19. Curvas de degradación de bromacil en sometido a la fotocátalisis con luz UV en el fotorreactor de tubo largo.....	45
Figura 20. Bromacil degradado durante el paso de una muestra por el fotorreactor de tubo corto, sin recirculación de agua.....	49
Figura 21. Bromacil degradado durante el paso de una muestra por el fotorreactor de tubo largo, sin recirculación de agua.....	49
Figura 22. Subproductos de degradación encontrados para la oxidación de bromacil mediante cloración.....	51
Figura 23. Curva de calibración para la cuantificación de bromacil mediante espectrofotometría en el ámbito de concentración de mg/L.....	66
Figura 24. Ajuste lineal entre los logaritmos de la constante aparente de la cinética de reacción y el contenido de dióxido de titanio disperso en el medio de reacción.....	70
Figura 25. Esquema para degradación de bromacil por oxidación con TiO_2	72
Figura 26. Esquema para degradación de bromacil por oxidación con TiO_2	73

Índice Cuadros

Cuadro I. Condiciones cromatográficas utilizadas en la determinación de bromacil mediante CLAR-UV.....	14
Cuadro II. Resultados obtenidos de la evaluación de la repetibilidad del método para determinación de bromacil por CLAR-UV.....	26
Cuadro III. Resultados obtenidos de la evaluación de los porcentajes de recuperación del método para determinación de bromacil.....	27
Cuadro IV. Degradación de bromacil en muestras reales, mediante suspensiones de TiO ₂ ...	42
Cuadro V. Resultados de degradación de anaranjado de metilo en suspensiones de TiO ₂ de diferentes marcas.....	58
Cuadro VI. Normalización de los resultados mostrados en el cuadro V, con base en la absorbancia medida en t = 0 min.....	58
Cuadro VII. Resultados de degradación de azul de metileno en suspensiones de TiO ₂ de diferentes marcas.....	59
Cuadro VIII. Normalización de los resultados mostrados en el cuadro V, con base en la absorbancia medida en t = 0 min.....	59
Cuadro IX. Resultados de la pruebas de adsorción de bromacil en suspensiones de TiO ₂ , para la réplica 1.....	60
Cuadro X. Datos necesarios para la aplicación del ajuste de la isoterma de Langmuir a la adsorción de bromacil en dióxido de titanio, para la réplica 1.....	60
Cuadro XI. Resultados de la pruebas de adsorción de bromacil en suspensiones de TiO ₂ , para la réplica 2.....	60
Cuadro XII. Datos necesarios para la aplicación del ajuste de la isoterma de Langmuir a la adsorción de bromacil en dióxido de titanio, para la réplica 2.....	61
Cuadro XIII. Resultados de pruebas para determinar la capacidad del TiO ₂ anatasa de degradar por si solo el bromacil.....	62
Cuadro XIV. Resultados de pruebas para determinar la capacidad de la radiación UV de la lámpara usada, de degradar por si misma el bromacil.....	63
Cuadro XV. Resultados de degradación de bromacil expuesto a luz UV en presencia de una concentración alta de TiO ₂	64
Cuadro XVI. Resultados de degradación de bromacil expuesto a luz UV en presencia de una concentración baja de TiO ₂	64

Cuadro XVII. Resultados de degradación de bromacil expuesto a luz UV en presencia de una concentración media de TiO_2	65
Cuadro XVIII. Determinación de la rapidez inicial de degradación como pendiente de la porción lineal de la curva de variación de concentración de bromacil en función del tiempo.....	65
Cuadro XIX. Resultados obtenidos de las pruebas de degradación de bromacil en el fotorreactor de tubo corto.....	67
Cuadro XX. Resultados obtenidos de las pruebas de degradación de bromacil en el fotorreactor de tubo largo.....	68
Cuadro XXI. Resultados obtenidos para la degradación de bromacil a un plazo de 24 horas usando el fotorreactor de tubo corto.....	69
Cuadro XXII. Resultados obtenidos para la degradación de bromacil a un plazo de 24 horas usando el fotorreactor de tubo largo.....	69
Cuadro XXIII. Obtención de constante aparente de cinética de reacción.....	70

Lista de Acrónimos

ASADA	Asociación Administradora de Acueducto Rural.
CEQIATEC	Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos.
CLAR	Cromatografía Líquida de Alta Resolución.
ECA	Ente Costarricense de Acreditación.
EE.UU.	Estados Unidos de América
EFS	Extracción Fase Sólida.
EPA	Agencia de Protección Ambiental de EE.UU.
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Siglas en Ingles.
GC	Cromatografía de Gases.
IRET	Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas.
LNA	Laboratorio Nacional de Aguas.
MS	Espectrometría de Masas.
NIST	Instituto Nacional de Estandarización y Tecnología, EE.UU.
THM	Trihalometanos.
UCR	Universidad de Costa Rica
UV	Luz del rango Ultra Violeta.

RESUMEN

En Costa Rica, existen comunidades rurales, con recursos muy limitados, en las cuales el uso, muchas veces desmedido, de plaguicidas ha tenido consecuencias nefastas en fuentes de agua destinadas al consumo humano. Ejemplo de esta situación es la vivida en las comunidades de Milano, Cairo y Luisiana de Siquirres, en la provincia de Limón, donde la actividad piñera contaminó los acuíferos de la zona, con cantidades importantes de bromacil. Esta situación provocó la inhabilitación de estos acueductos, y complicaciones importantes en el abastecimiento de agua para ingesta humana.

Este plaguicida es un compuesto órgano-halogenado, con la particularidad de poseer una muy alta movilidad en agua y una alta estabilidad, lo cual lo hace difícil de degradar, especialmente en medios naturales. Prueba de esto es el hecho de que tras cuatro años desde que se detectó la contaminación y se tomaron las medidas para evitar su uso, aún sigue presente como contaminante en las fuentes de la zona. Se han estudiado diferentes metodologías con el objeto de remover este contaminante, sin embargo, poseen implicaciones, tanto técnicas como económicas que hacen poco efectiva o logísticamente imposible su aplicación. Ejemplos de lo anterior es la cloración; con la formación de trihalometanos, o la ozonificación, con un costo económico insostenible para una comunidad rural.

En el presente estudio, se evaluó la degradación de bromacil, fotocatalizada por luz ultravioleta (UV) en presencia de dióxido de titanio en fase anatasa. Esta tecnología no presentaría la formación de trihalometanos, y su costo sería considerablemente menor al de la ozonificación. En pruebas con concentraciones altas de bromacil ($> 50 \mu\text{g/L}$), suspensiones de TiO_2 probaron ser efectivas en la degradación del bromacil en agua, llegando a removerlo por completo. Las dificultades en la posterior separación del catalizador, hacen necesario que el material sea soportado, facilitando su separación. Este proceso genera una disminución en la eficiencia del sistema, lo cual se puede contrarrestar con el uso de lámparas de UV más potentes. Las pruebas llevadas a cabo permiten determinar que la degradación es efectiva, y no se trata únicamente de una adsorción del contaminante en el material catalizador. Un fotorreactor de fácil fabricación aplicando la reacción anterior, mostró una alta capacidad de purificación, y una eficiencia sostenida en pruebas de largos intervalos de tiempo, a la vez que no se encontró evidencia de la permanencia de subproductos de degradación en las muestras tratadas, esto tanto para muestras preparadas, como para muestras reales tomadas en las zonas antes mencionadas.

1) INTRODUCCION

1. Uso de agroquímicos

El aumento en la población mundial y las tendencias consumistas, conllevan un alza en la cantidad de alimentos necesarios. Esto ha obligado a un desarrollo notable en la producción agrícola, lo cual va desde modernización de equipos y técnicas de cultivo y cosecha, hasta desarrollo de productos para la protección de los cultivos. Como respuesta, se tiene actualmente una amplia fabricación de plaguicidas persistentes, con efectos mayores y más duraderos en el medio, lo que a su vez puede incidir en la salud humana. El término plaguicida hace referencia a un producto usado para eliminar o controlar una plaga. De manera más específica, se tienen herbicidas, insecticidas, fungicidas, entre otras, según la plaga que controlan.¹

El uso de los primeros compuestos orgánicos para control de plagas en los cultivos, se remonta al siglo XIX, con el uso de fenoles nitrogenados y clorados. Estos poseían una toxicidad muy alta y poco específicos, teniendo efectos nocivos aun en las especies a las cuales no estaba destinado. Fue en la segunda mitad del siglo XX, con la llamada “era química” cuando se comenzó a relacionar características estructurales con la funcionalidad de los compuestos, dando origen a plaguicidas de toxicidad más específica, aunque por lo general son señalados por posibles efectos a largo plazo.²

En comparación con la cantidad de especies químicas existentes, y los diversos usos que se le dan, los plaguicidas son solo un pequeño porcentaje. Sin embargo, por el modo en que estos son aplicados en la agricultura, constituyen quizá una de las fuentes más significativas de ingreso de productos químicos en el ambiente natural. Esto lleva asociado un riesgo alto de contaminación, tanto del suelo, como del aire o el agua.^{2,3}

Se habla de cuatro destinos finales para los plaguicidas que se constituyen en una contaminación ambiental. Adsorbidos o absorbidos en la materia sólida, disueltos en el agua, dispersos en el aire, o bien, pueden ser absorbidos o metabolizados por algún organismo. Uno u otro destino, depende de las características específicas de cada plaguicida, como su volatilidad, solubilidad, modo de aplicación, etc.¹

Cuando un plaguicida posee una cierta polaridad, tendrá una alta probabilidad de que su destino final sean cuerpos de agua, tantos subterráneos como superficiales. En estos casos, los contaminantes poseerán bastante movilidad con el inconveniente extra de que, con la actual problemática de abastecimiento, todo cuerpo de agua es potencialmente una fuente para abastecimiento humano. Si bien, son muchos los posibles efectos adversos relacionados en el uso de plaguicidas, este es un mal necesario si se toma en cuenta que la resistencia de las plagas es cada vez mayor, amenazando de manera seria la seguridad alimentaria de la población de muchos países, de modo que el uso de agroquímicos no está cerca de detenerse.^{1,4}

2. Contaminación del agua con plaguicidas

En el año 1962, la bióloga estadounidense Rachel Carson publicaba su libro "Silent Spring" (Primavera Silenciosa). En este se observa uno de los primeros intentos por hacer conciencia social sobre la problemática que podría implicar el uso de plaguicidas. Sin embargo, pasaron muchos años antes de que el problema advertido por Carson, comenzara a mostrar consecuencias, con la intrusión de contaminantes químicos en diferentes cuerpos de agua.⁵

La mayoría, si no todos los plaguicidas comparten las características necesarias para ser considerados compuestos orgánicos persistentes. Estas características se refieren en primer lugar a su capacidad de permanencia en el ambiente, su eventual toxicidad tanto en animales como en humanos, su potencial para acumularse en organismos vivos, y la facilidad con que estos se mueven a través de un ecosistema.⁶

En EE.UU. se tienen registros de contaminación de agua subterránea con diferentes tipos de plaguicidas. California presentó por muchos años contaminación con bromacil en sus aguas subterráneas. En Alemania se llegaron a tener concentraciones de hasta 147 µg/L de bromacil en aguas subterráneas. En este país se optó por prohibir completamente el uso de este plaguicida.⁶

3. Caso de Costa Rica

Costa Rica se mantiene desde hace varios años, en los primeros lugares entre la lista de países con mayor consumo de pesticidas por unidad de área cultivada. Esto conlleva un riesgo potencial para los cuerpos de agua, incluidas las fuentes de agua para consumo humano. Para el año 2015, se estimaba que en nuestro país se utilizaban 18,2 kg de ingrediente activo de plaguicida por cada hectárea cultivada, según datos del I.R.E.T. (Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas, de la Universidad Nacional), lo cual concuerda con la estimación realizada por la FAO en el año 2013.⁷ Países desarrollados, logran una mayor eficiencia y conciencia en el uso de estos agroquímicos, lo que se ve reflejado en su consumo de plaguicidas por hectárea, que se ubica entre (2-3) kg. A pesar de esta afirmación, incluso países centroamericanos registran consumos de (3-5) kg/Ha un valor significativamente menor que el caso de Costa Rica, lo que indica que la aplicación de agroquímicos en el país no se da de la manera más adecuada.^{8,9}

El bromacil, pertenece al grupo de pesticidas *órgano-halogenados* y se estima que su vida media es de unos 100 días en suelos, lo que sumado a una alta solubilidad en agua lo hace propenso al transporte por escorrentía o infiltración, aumentando el riesgo de una posible intrusión en fuentes de agua. Muchos países tienen prohibido su uso, como es el caso de Alemania y Suecia; en algunos otros casos se ha restringido, como es el caso de Costa Rica, donde solo puede usarse en el cultivo de cítricos y de piña.^{10,11}

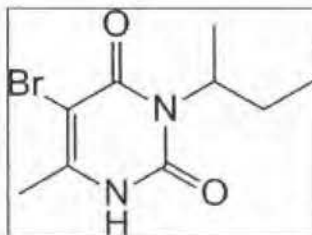


Figura 1. Estructura de la molécula de bromacil.

A pesar de las restricciones, en Costa Rica este pesticida no estuvo incluido dentro de la ley de agua potable (decreto 32327-s, vigente hasta el año 2015), de modo que su concentración en aguas de consumo humano no se encontraba regulado por ley hasta noviembre del año 2015.⁸ Actualmente, se

tiene un decreto transitorio para regular la presencia de agroquímicos en agua potable, el cual regirá por tres años (2018), hasta que entre en vigencia la norma que permitiría un máximo de 0,1 µg/L de plaguicida individual, y un máximo de 0,5 µg/L como plaguicidas totales, lo cual sería similar a legislaciones como la de España.^{9,12,13}

Cabe destacar que en estudios realizados en aguas subterráneas en el estado de Florida, ya se ha encontrado bromacil y se ha determinado su baja tasa de degradación en condiciones naturales, de modo que la posible contaminación de aguas con este es una amenaza real. Además, en regiones dedicadas al cultivo de piña en Costa Rica, se han encontrado importantes concentraciones de bromacil en el agua de consumo humano, siendo el caso más relevante el de la zona de Siquirres, a pesar de que otras regiones como Veracruz de San Carlos han presentado el mismo problema.^{14,18} Esta región ya había sido señalada desde hace varios años por el alto riesgo que presentan sus fuentes de abastecimiento de agua. Lo anterior, unido al hecho de que las fuentes de agua potable cada vez son más escasas, hace necesario pensar en formas de proteger las nacientes, pozos, etc., o en los casos en que se han contaminado, métodos que permitan un saneamiento del agua a fin de que continúe siendo apta para el consumo humano. La situación que más interés público despertó, se dio en tres comunidades de Siquirres, Milano, Cairo y Luisiana, donde se encontraron concentraciones de hasta 4,8 µg/L en fuentes de aguas para consumo humano, como se expone en el informe del Estado de la Nación del año 2010.^{8,15,16} A partir de esta fecha, se ha reportado bromacil en la mayoría de los muestreos realizados, razón por la cual, actualmente estas comunidades son abastecidas de agua para consumo, mediante camiones cisternas. Esta situación ha generado una serie de quejas por parte de las comunidades y una cobertura mediática bastante intensiva, sin dejar de lado los riesgos y complicaciones que conlleva la distribución de agua mediante camión cisterna, tanto para el ente proveedor, como para la comunidad abastecida. Sobre los encargados del abastecimiento de agua en estas comunidades pesan órdenes sanitarias emitidas por el Ministerio de Salud, algunas de estas alcanzan con sus medidas a los productores de las zonas, los cuales tienen prohibido el uso del plaguicida bromacil desde el 2008, según las ordenes sanitarias N° 002-2008 y N° 006-2008.^{16,17,18}

Ante el descontento social y el riesgo a la salud, la Sala Constitucional emitió las resoluciones 2009009040 y 2009009041, en las cuales se ordena remover el contaminante de las fuentes de agua. Estas resoluciones deben ser acatadas, aun cuando el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA) llevó a cabo un proyecto mediante el cual un acueducto prácticamente nuevo, con nuevas fuentes de abastecimiento se construyó para dotar de agua potable a estas comunidades.^{16,13}

4. Métodos de degradación usados

En diversas investigaciones se reporta la degradación de plaguicidas mediante el método de cloración con el ion hipoclorito. Este presenta una ventaja importante ya que en la mayoría de los sistemas de tratamiento potabilizadores, la cloración se encuentra incorporada como un paso final en el tratamiento del agua, de modo que no sería necesaria la incorporación de nuevas estructuras ni nuevos procesos y la única modificación estaría en la dosis de cloro que debe aplicarse para asegurar el efecto residual en el agua. A pesar de lo anterior, en algunos estudios realizados en Costa Rica, se ha relacionado la alta incidencia de cáncer gástrico en el país, con procesos de cloración llevados a cabo de manera no conveniente. En estos se explica el peligro de someter al proceso de cloración, aguas con carga orgánica, ya que la mineralización no suele lograrse. En lugar de esto, se forman una serie de compuestos órgano-clorados de los cuales algunos son conocidos por su potencial cancerígeno o mutagénico.^{19,20} Aunque no se ha encontrado una clara relación entre la incidencia de cáncer gástrico y la desinfección del agua por cloración (en general, la buena calidad del agua sometida a cloración en Costa Rica, implica una baja carga orgánica, reduciendo la posible formación de trihalometanos THM), los autores son claros en que se debe hacer el estudio de incidencia de otros tipos de cáncer, como el de vejiga y el de colon. Por otro lado, los THMs podrían no ser el principal compuesto formado durante la cloración de un plaguicida como bromacil.^{21,22} Pueden tenerse los llamados metabolitos de degradación. Estos compuestos son difíciles de determinar y por lo general no se tiene certeza de su toxicidad, la cual podría ser igual, menor o incluso mayor que la del propio plaguicida. Dado lo anterior, y mientras no se demuestre que los subproductos de cloración con

inexistentes, o bien inocuos, no sería recomendable la cloración de aguas contaminadas con plaguicidas.^{23,24}

El tratamiento con ozono ha demostrado ser eficaz en la degradación del bromacil, sin embargo, aún con esta técnica no se obtiene la mineralización completa de este contaminante e incluso se tiene un efecto fitotóxico residual en aguas sometidas a la ozonificación, lo cual se ha ligado con el producto de descomposición dibromohidrina. Una opción a este inconveniente podría ser aumentar el tiempo de reacción o la cantidad de ozono aplicada, sin embargo, en los sistemas de tratamiento, la generación de ozono se suele dar mediante el paso de un flujo de oxígeno a través de una tensión eléctrica, lo cual es un proceso energéticamente costoso, y sumado a una gran inversión inicial en equipos de ozonificación, se convierte en un gasto fuera del alcance de países subdesarrollados como Costa Rica.²⁴ Este problema se magnifica cuando se toma en cuenta que la mayoría de las localidades donde se tienen problemas de contaminación con bromacil son administradas por una A.S.A.D.A. (asociaciones administradoras de acueducto rural) las cuales son poco solventes en su operación económica y por lo general incapaces de sostener cualquier sistema de potabilización complejo.

Una posible solución a esta situación sería la fotodegradación catalizada con TiO_2 . Este compuesto presenta varias formas estructurales, pero una en especial, la anatasa, es propensa al desprendimiento de electrones cuando es sometida a luz en ciertas longitudes de onda, los cuales darían inicio a una serie de reacciones que degradarían el plaguicida. Usando este método, no se tendría la problemática de formación de compuestos órgano-clorados que presenta la cloración, a la vez que el costo de llevarlo a cabo, sería apenas una fracción del costo de la ozonificación, tanto en la inversión inicial, como en la operación y el mantenimiento. En este proceso, las reacciones que se tendrían serían de tipo radicalario, las cuales se encuentran entre las más violentas y rápidas, lo que es un punto a favor de degradaciones más completas, con productos más simples y menos posibilidades de mantener una alta toxicidad y vida media.^{24,25,26}

5. Proceso de fotocatalisis

La reacción mediante la cual se da este proceso se muestra en la figura 2. Comienza con la interacción entre el TiO_2 y la luz en el ámbito $U.V.$ cercano la cual produce el desprendimiento de un electrón (e^-) y por tanto se forma un "hueco" con carga positiva (h^+), que al interactuar con el agua forma el radical $\cdot\text{OH}$, o al interactuar con una molécula orgánica (Org) puede formar el radical $\text{Org}\cdot$, y con el O_2 , forma el $\cdot\text{O}_2$. A la formación de estas especies se le atribuye principalmente la actividad del TiO_2 como oxidante. Este proceso se lleva a cabo gracias a que el TiO_2 en conformación anatasa posee una brecha de banda prohibida de cerca de 3,2 eV, cantidad de energía puede ser aportada por la luz con una longitud de onda cercana a 388 nm, lo cual cae dentro del ámbito de luz ultravioleta. Los radicales formados, serían responsables del ataque a las moléculas orgánicas que se encuentran en el agua, promoviendo la oxidación y por tanto degradación de los compuestos. Este tipo de reacción no es específica para un determinado contaminante, de modo que en primera instancia, podría atacar tanto al herbicida primario, como a los productos de descomposición de este. ^{18,19, 27,28}

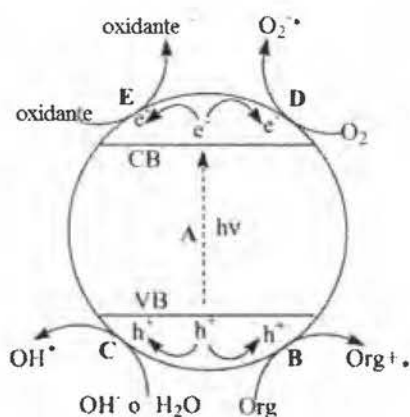


Figura 2. Reacción de formación de las especies oxidantes por descomposición de agua y oxígeno en presencia de dióxido de titanio.²⁸

6. Caso del bromacil

La aplicación de estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas requiere conocer en muchos aspectos la reacción o cadena de reacciones que se tendría. Como un primer paso, es importante tener un método de

cuantificación del compuesto a degradar, ya que esto es indispensable para determinar la funcionalidad del proceso y permite estudiar la cinética del mismo.

En el caso del bromacil, gracias a la presencia del heteroátomo bromo y la presencia de carbonilos en sistemas conjugados, se puede cuantificar mediante cromatografía con detectores de captura electrónica, de absorción ultravioleta, de masas, entre otros. Previo al diseño de un sistema que permita tratar cantidades considerables de agua, es necesario conocer a fondo la cinética de la reacción, ya que esto permite determinar los tiempos de exposición necesarios, o los ámbitos de concentración en los que un sistema puede ser funcional.^{10,20}

La cinética dependerá de diversos factores, entre los cuales destaca la forma en que se pone en contacto el TiO_2 con el agua contaminada. La forma más efectiva para llevar a cabo la reacción, es mediante una suspensión del catalizador en el agua, con lo cual se logra una máxima superficie de contacto. El estudio de la cinética en estos casos, es de suma importancia ya que permite observar la eficiencia máxima de la degradación. Además, en estas circunstancias se realiza el estudio de la adsorción del bromacil en el TiO_2 , ya que el conocimiento de este fenómeno es básico en la fabricación de muchos modelos cinéticos para catálisis heterogénea, lo que sería el caso de esta reacción. El catalizador también puede ser soportado sobre otras superficies, de modo que se facilite su separación del agua, una vez llevada a cabo la degradación, a pesar de sacrificar área de contacto y por ende disminuir la eficiencia de la reacción.^{18,22}

Por otro lado, el conocimiento de los productos de descomposición, si efectivamente los hay, es información importante para determinar la factibilidad del sistema. En algunos estudios, se ha investigado posibles rutas de degradación de pesticidas, mediante espectrometría de masas, lo que permite también observar la posible formación de productos perjudiciales para la salud, lo cual es un criterio de suma importancia en la puesta en marcha de un sistema de tratamiento.^{19,26}

Con la realización de este proyecto se pretende estudiar a fondo la posible degradación del bromacil aplicando distintas formas de ponerlo en contacto con TiO_2 y luz U.V tanto desde el punto de vista cuantitativo mediante el estudio cinético como del punto de vista cualitativo en cuanto a una posible ruta de

degradación, todo con el fin de llevar las pruebas hasta un reactor en escala piloto que sería el precedente de una posible remediación, a escala real, de contaminación por bromacil en aguas de consumo mediante el sistema aquí expuesto lo cual a la vez deja abierta la puerta para estudiar la posible degradación de otros plaguicidas utilizando el mismo principio.

2) OBJETIVOS

1. *Objetivo principal*

Estudiar la degradación de bromacil como contaminante de agua por fotocatalisis con TiO_2 a fin de ser aplicada en un fotorreactor de lámparas ultravioleta a escala piloto, fabricado con materiales de fácil acceso tanto por existencia en el mercado nacional como por accesibilidad económica.

2. *Objetivos específicos.*

- Comparar la eficiencia de la fotodegradación de bromacil en agua empleando TiO_2 en suspensión y soportado.
- Caracterizar la fotodegradación de bromacil en el fotorreactor a escala piloto.
- Estudiar la fotodegradación de bromacil en aguas contaminadas provenientes de zonas de uso de bromacil como pesticida.
- Proponer una posible ruta de degradación de bromacil con base en las evidencias recolectadas.

3) METODOLOGÍA

1. Reactivos

- *Bromacil patrón primario, 99,9 % de pureza, marca Sigma Aldrich, rastreadable NIST.*
- *Bromacil grado agrícola marca Du Pont "Hyvar X" con un 80 % de masa de bromacil.*
- *Dióxido de Titanio, 99 % Anatasa, marca FICHER SCIENTIFIC*
- *Diclorometano grado GC, provisto por el CEQIATEC*
- *Metanol grado GC, provisto por el CEQIATEC*
- *Azul de metileno provisto por la proveeduría de la Escuela de Química, UCR.*
- *Anaranjado de metilo provisto por la proveeduría de la Escuela de Química, UCR.*

2. Equipo

i. Cámara de reacción

El fotorreactor usado en las pruebas, fue de fabricación propia. Consiste en una caja de madera cuyo interior está recubierto con una capa reflexiva de papel aluminio. Dentro del fotorreactor se instaló una lámpara de luz UV-C de 12 Watts, y se acondicionó para permitir colocar dentro de esta un agitador magnético y recipientes de diferentes volúmenes. Este fue el equipo utilizado en las pruebas con suspensiones de TiO_2 y las pruebas que podían llevarse a cabo en recipientes de laboratorio, ya que permitía trabajar con la exposición a luz UV, o bien trabajar en un ambiente oscuro, gracias a su alto grado de hermeticidad a la luz. En la figura 3 se muestra un esquema del equipo usado.

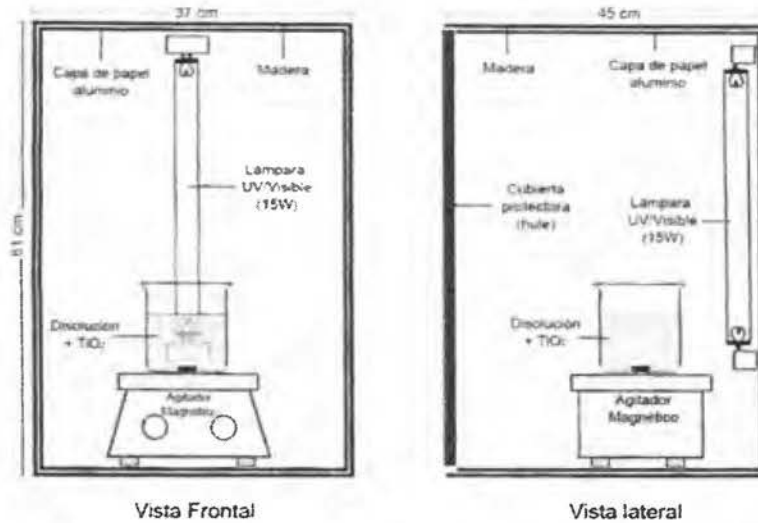


Figura 3. Cámara de reacción para las pruebas con suspensiones de TiO₂.

ii. Fotorreactor

Para las pruebas de degradación con material soportado, se utilizaron dos fotorreactores fabricados en el Instituto Tecnológico de Costa Rica. En ambos casos se trata de un fotorreactor tubular de flujo continuo atravesado por una lámpara ultravioleta. En la figura 4 se puede observar el esquema de diseño de estos equipos. Mediante un sistema de bombeo, el agua se impulsó a través del tubo, permitiendo ajustar el flujo, con opción de recirculación, según lo requerido para la prueba llevada a cabo. La configuración permitía el paso de la disolución entre la pared recubierta del tubo plástico, y la lámpara UV. La diferencia entre los dos reactores usados consistía en el tamaño del mismo y la potencia de la lámpara UV utilizada.

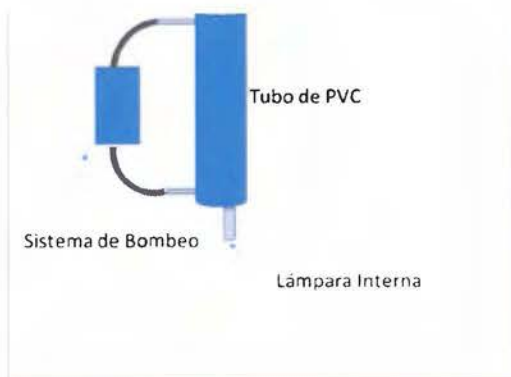


Figura 4. Esquema del sistema de fotorreactor utilizado para las pruebas con catalizador soportado y escala piloto.

iii. Cromatógrafo CLAR

Se utilizó el equipo de cromatografía de alta eficiencia facilitado por el CEQIATEC. Este consistió en un cromatógrafo líquido (CLAR) con detector de arreglo de diodos, marca "Agilent Technologies", modelo "Infinity", de la serie 1260, con el respectivo software de la misma compañía.

iv. Cromatógrafo CG/MS

El equipo fue facilitado por el Laboratorio Nacional de Aguas, y constó de un equipo de cromatografía de gases, acoplado a un detector de masas/masas triple cuadrupolo, de la marca Thermo Scientific, modelo TSQ-800.

v. Equipo para extracción Fase Solida (EFS)

El equipo fue facilitado por el CEQIATEC, consta de una cámara de vacío para extracción (visiprep), con las líneas de conducción de muestra y los adaptadores para los cartuchos de extracción. Los cartuchos utilizados son de la SUPELCLEAN, modelo ENVI-CARB de 3 mL de capacidad, cuya fase solida consta de una capa de carbón activado. Estos son producidos por Sigma-Aldrich. La figura 5 muestra el equipo de EFS.

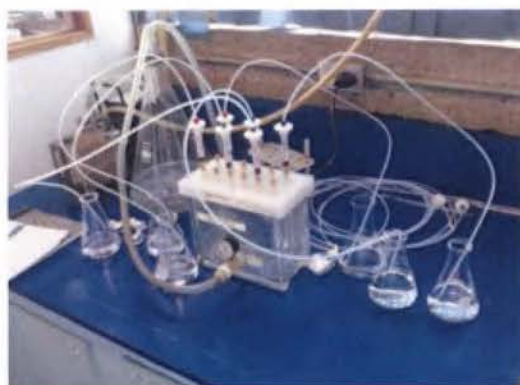


Figura 5. Equipo utilizado para la extracción fase sólida de bromacil en muestras de agua.

3. Procedimientos analíticos

i. Cuantificación de bromacil

Para llevar a cabo todas las pruebas de degradación, es necesario poseer un método válido que permita cuantificar el plaguicida. A pesar de no ser uno de los objetivos de la investigación, fue necesario el desarrollo de un método de cuantificación, ya que en CEQIATEC, (centro donde se facilitaron los equipos y suministros necesarios para la determinación de bromacil), no se contaba con un método para determinar este plaguicida. En un inicio, se utilizó cromatografía de gases (CG) con detector de captura electrónica, sin embargo, por complicaciones propias del equipo, se decidió optar por cromatografía líquida.

Se utiliza un cromatógrafo líquido, y un detector de luz U.V. Los parámetros del método se muestran en el cuadro I.

Cuadro I. Condiciones cromatográficas utilizadas en la determinación de bromacil mediante CLAR-UV

Tiempo de Corrida	10 min + 1 min "post run"
Fase móvil	70 % (disolución de ACN en agua al 10 %) 30% ACN puro
Columna	Eclipse plus C18/ 3 µm; 4,6 mm x 250 mm
Temperatura	25 °C
Gradiente	Isocrática
Longitud de Onda	215 nm
Ancho de banda	4 nm
Tiempo de retención	~7,6 min
Volumen de inyección	50 µL

Se realizaron los estudios de linealidad, repetibilidad y reproducibilidad. Para esto, se elaboraron varias curvas de calibración, en días diferentes y usando disoluciones diferentes. Se utilizó patrón primario de bromacil, de 99 % de pureza y el ACN utilizado, fue de grado CLAR. Para observar la repetibilidad, una de las curvas preparadas se inyectó cinco veces, para estudiar de este modo la variación en la señal para una misma muestra. Para cada curva inyectada, se puede determinar el límite de detección y de cuantificación, lo cual se llevó a cabo según el método estadístico de Miller y Miller.^{29,30}

En segundo lugar, dado a que la mayoría de muestras reales e incluso los límites admisibles de bromacil en agua de consumo se encuentran en concentraciones por debajo de los límites de detección que se logran con el método, es necesario desarrollar un método complementario para realizar una concentración de la muestra. Para esto, se ideó un método de extracción en fase sólida, utilizando cartuchos de extracción SUPELCLEAN ENVI-CARB 3mL. A continuación se expone en detalle el método llevado a cabo para realizar la respectiva extracción.

Acondicionamiento del cartucho

- 1) Se hacen pasar 5 mL de una mezcla de diclorometano:metanol 4:1.
- 2) Se pasan 2 mL de metanol.
- 3) Se pasan 10 mL de HOAc al 2%.

Extracción de la muestra

- 4) Se pasan 200 mL de muestra a través del cartucho.
- 5) Se pasan 10 mL de agua.
- 6) Se deja secar el cartucho durante 5 min.

Elución del analito

- 7) Se pasa 1 mL de Metanol puro.
- 8) Se pasa dos veces, 2 mL de mezcla diclorometano : metanol 4 : 1.

Concentración de la muestra

- 9) Mediante un rota-vapor, se concentra la muestra a 1 mL.
- 10) Se agrega una porción de cerca de 1 mL de metanol.

- 11) Se concentra nuevamente a 0,5 mL.
- 12) Se determina la ausencia de diclorometano.
- 13) La muestra se diluye a 1 mL con metanol y se inyecta.

ii. Muestras reales

En el caso de las pruebas llevadas a cabo con muestras reales, el muestreo se llevó a cabo con el apoyo de personal de campo del Laboratorio Nacional de Aguas, del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (LNA). El método de muestreo utilizado, fue el AyA-PT-019, el cual es de elaboración propia del laboratorio, se encuentra acreditado ante el Ente Costarricense de Acreditación (ECA) y cubierto por la política de privacidad del LNA. Este se encuentra basado en el método 1060, "Recolección de muestras", del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. De manera resumida, este método establece que las muestras sean tomadas en frascos de vidrio ámbar y refrigeradas hasta el momento de su análisis. En estas condiciones las muestras pueden ser almacenadas hasta por 7 días. Las muestras fueron tomadas en las fuentes (nacientes) de los acueductos de Milano y Cairo, ambos ubicados en Siquirres, en la provincia de Limón. En ambos casos se trata de acueductos administrados por ASADAS.

Estas muestras fueron analizadas en el LNA, usando el procedimiento de análisis establecido en esta institución, el cual se basa en el método de la EPA 525.3 "Determination of semivolatile organic chemical in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS)". De igual manera que con el muestreo, este método se encuentra acreditado ante el ECA y cubierto por la política de privacidad del LNA. En síntesis, el análisis consiste en un proceso de extracción fase sólida para la concentración de la muestra y la determinación de bromacil se lleva a cabo mediante un equipo de cromatografía de gases acoplada a un detector de masa tipo triple cuadrupolo, marca Thermo Scientific, modelo TSQ 8000 GC-MS/MS.

4. Procedimientos de trabajo

i. Elección de la marca de TiO_2 a utilizar durante las pruebas.

Durante la experimentación, se disponía de diferentes marcas de TiO_2 , todas ellas en fase anatasa. Con el fin de determinar si alguna de estas presentaba una mayor actividad catalítica, se procedió a realizar pruebas de degradación. Tomando en cuenta el tiempo requerido, el uso de equipos y la cantidad de reactivos que conlleva la determinación de bromacil, estas pruebas se llevaron a cabo usando como compuesto orgánico a degradar, azul de metileno y anaranjado de metilo; ambos probados por aparte. Este posee diversas ventajas, como bajo costo y baja toxicidad, pero principalmente el corto tiempo que se requiere para determinar su concentración. El procedimiento seguido se muestra a continuación.

- 1) Se preparó una disolución de azul de metileno y otra de anaranjado de metilo, de una concentración tal, que la medición de absorbancia estuviera en el rango (1,5 – 2,0).
- 2) De esta disolución, se midió una alícuota de 50,0 mL y se colocó en un Erlenmeyer de 250 mL.
- 3) Se le agregó una masa de 0,01 g de TiO_2 , medida en balanza analítica de 5 decimales.
- 4) La disolución se colocó dentro de la cámara de reacción y se agitó a oscuras por 10 minutos.
- 5) Luego de transcurrido ese tiempo, se encendió la lámpara UV y se continuó agitando por 50 minutos, tomando muestras cada 10 minutos.
- 6) Las muestras tomadas se filtraron usando un filtro de 0,45 μm de tamaño de poro.

Para cada marca de TiO_2 se llevaron a cabo dos pruebas de degradación con cada uno de los compuestos orgánicos mencionados.

- 7) Se midió la absorbancia a 660 nm para las pruebas con azul de metileno, y 465 nm para el anaranjado de metilo.

ii. Pruebas de adsorción

En algunos procesos, como purificación de agua, el TiO_2 en diferentes presentaciones es utilizado como un material adsorbente, gracias a las cargas superficiales que este puede poseer. Este es el caso de uso en la remoción de algunos iones metálicos como el arsénico. En el caso de la remoción de bromacil, lo que se busca es una degradación genuina y no una extracción del medio. Debido a esto, es necesario evaluar la capacidad de adsorción de este plaguicida en el material catalizador, para determinar que una eventual disminución en la concentración, responde a un proceso de descomposición, y no a una mera extracción del contaminante.

Para lo anterior, se llevaron a cabo pruebas de adsorción siguiendo el método que se detalla.

- 1) A partir de bromacil grado técnico, se preparó una disolución de concentración conocida.
- 2) Se midió una cantidad exacta de TiO_2 fase anatasa (> 90 %), de la marca seleccionada. Este punto se repitió usando diferentes cantidades de TiO_2 . Los frascos que contenían las muestras se encontraban forrados con papel aluminio, para evitar de este modo el contacto con la luz y cualquier posible proceso de fotodegradación.
- 3) A cada cantidad de TiO_2 se le agregó un volumen de 100 mL de la disolución de bromacil preparada en el punto 1.
- 4) Las muestras fueron agitadas en igualdad de condiciones por 45 minutos.
- 5) Se dejaron reposar las muestras por 3 horas, para asentar el TiO_2 , facilitando la separación y posterior análisis de la disolución.
- 6) Se extrajo un volumen de muestra de 5 mL, tomada de la disolución sobrenadante. Esta se filtró usando un filtro de 0,45 μm de tamaño de poro.
- 7) Las muestras se analizaron usando el método CLAR-UV antes descrito.

iii. Degradación por TiO₂ a oscuras.

Con el fin de determinar la posibilidad de tener una degradación de bromacil por la sola presencia del TiO₂, sin mediar la luz ultravioleta, se llevaron a cabo pruebas en que una muestra fue sometida únicamente al contacto con TiO₂, mediante suspensión. La prueba se llevó a cabo en un ambiente completamente hermético a la luz, mediante el procedimiento que se describe a continuación.

- 1) Se preparó una disolución de bromacil de concentración aproximada, usando bromacil grado técnico. La concentración exacta de esta disolución es posteriormente determinada mediante análisis cromatográfico.
- 2) A la disolución anterior se le agrega una cantidad conocida de TiO₂.
- 3) La disolución se deja agitar por una hora, para alcanzar los equilibrios de Adsorción-desorción.
- 4) Pasado el tiempo establecido se comenzaron a tomar muestras, cada cierto intervalo de tiempo.
- 5) Estas muestras se filtraron mediante un filtro de 0,45 µm de poro, para separar el TiO₂, el cual interferiría con las mediciones de bromacil.
- 6) Las muestras se guardaron en frascos cubiertos de papel aluminio, herméticos al paso de la luz, para la posterior determinación de bromacil mediante el método de CLAR-UV.

iv. Degradación por luz UV.

Al igual que se determinó el efecto del TiO₂ en ausencia de luz, fue necesario evaluar el efecto de degradación que es capaz de generar la luz UV por sí sola, sin mediar el catalizador. Para llevar a cabo estas pruebas, se usó el siguiente procedimiento:

- 1) Se preparó una disolución de bromacil, usando bromacil grado técnico.
- 2) Esta disolución se dejó en presencia de Luz UV, en el fotorreactor mostrado en la Figura 3, por un periodo determinado de tiempo.

- 3) A diferentes tiempos de residencia, se tomaron muestras de la disolución y se colocaron en frascos cubiertos con papel aluminio.
- 4) Las muestras recolectadas fueron analizadas por el método CLAR-UV para determinar la concentración de bromacil en estas.

v. Pruebas de degradación en suspensión.

Para estudiar propiamente el proceso de interés, se llevaron a cabo pruebas de degradación, en las cuales el bromacil en disolución fue puesto en contacto, tanto con el TiO_2 , como la luz UV de manera simultánea. En estas pruebas se siguió el procedimiento mostrado a continuación:

- 1) Se preparó una disolución de concentración aproximada de bromacil, usado este reactivo en grado agropecuario. En algunas de las pruebas se utilizaron muestras reales, para las cuales se omitió la preparación de la disolución de bromacil.
- 2) De esta disolución se tomó un volumen exacto, definido según la prueba, y se colocó en un Erlenmeyer de vidrio tipo boro silicato.
- 3) Se agregó una cantidad exacta de TiO_2 , dependiendo de la prueba a realizar y se dejó agitar a oscuras por un tiempo no menor a 10 minutos.
- 4) Pasado este tiempo, se activó la lámpara UV y se dejó la muestra por un tiempo determinado, tomando muestras a diferentes intervalos de tiempo.
- 5) Las muestras tomadas se filtraron usando un filtro de $0,45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro, para su posterior análisis por el método cromatográfico.

Para estas pruebas, fue necesario determinar y evaluar, cuales factores podrían ser una variable de peso en el actuar del proceso fotocatalítico, y por tanto en la eficiencia de la reacción. Buscando analizar estos factores que inciden en la degradación, se hicieron pruebas variando la concentración inicial de bromacil, la cantidad de TiO_2 agregado, el tiempo de exposición. Otros factores como el grado de exposición a la luz emitida por la lámpara y la velocidad de agitación, se mantuvieron constantes en todas las pruebas.

Adicional a lo anterior, se preparó una muestra de concentración elevada (15 mg/L) de modo que puede ser determinada por medición de luz UV en un

espectrómetro UV-vis. A esta muestra se le agregó TiO_2 y se dejó agitando en presencia de luz UV, para determinar de manera posterior su absorbancia. En el anexo 4 se muestra un gráfico de calibración para la cuantificación de bromacil mediante espectrometría simple.

vi. Pruebas de degradación en el fotorreactor

Se llevaron a cabo pruebas variando condiciones como la concentración inicial de bromacil y el flujo, realizando las diversas corridas en los dos fotorreactores descritos anteriormente, de modo que la longitud del equipo y la potencia de la luz UV irradiada fueron variables que también se evaluaron.

En la mayoría de las pruebas llevadas a cabo se utilizó recirculación del agua, de modo que se pudieran tener mayores tiempos de reacción. En estos casos se siguió el procedimiento que se describe:

- 1) Se preparó 1 L de disolución de bromacil, a partir de bromacil sólido, grado agrícola, según la concentración requerida para la prueba. En algunas de las pruebas se usaron muestras reales, de modo que se omitió la preparación de la disolución de Bromacil.
- 2) Se hizo pasar agua destilada por el fotorreactor, de modo que sirva para garantizar la limpieza del sistema. Esto se mantuvo hasta pasar alrededor de 1 L de agua.
- 3) Usando agua, se ajustan los flujos a través del equipo.
- 4) Posteriormente se cambió el agua por la disolución de bromacil, haciendo enjuagues al equipo para prevenir la dilución de la muestra.
- 5) Antes de iniciar con la exposición a luz UV, el sistema se dejó en recirculación por no menos de 15 minutos, asegurando la estabilidad del mismo.
- 6) Luego de pasado el tiempo de estabilización, se encendió la lámpara UV y se dejó correr el equipo, tomando muestras cada cierto intervalo de tiempo, según la prueba requerida.
- 7) En las pruebas que buscaban determinar la capacidad de adsorción del sistema, no se encendió la lámpara UV.

- 8) Las muestras tomadas, fueron filtradas a través de un filtro de 0,45 μm de diámetro, para su posterior análisis por un método cromatográfico.

vii. Pruebas de degradación de largo plazo en el fotorreactor

Una vez que se determinó la funcionalidad del equipo en la degradación del contaminante, se llevó a cabo una prueba de "largo plazo". Esta prueba permitió evaluar la funcionalidad del fotorreactor durante más de un día de funcionamiento, ya que esto sería requisito para una aplicación real del mismo. En estas pruebas no se tuvo recirculación, de modo que cada muestra tomada pasó una única vez a través del sistema y su tiempo de contacto con el TiO_2 soportado y luz UV dependió de la velocidad de flujo. Para llevar a cabo estas pruebas se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- 1) Se preparó 150 L de una disolución de bromacil de concentración aproximada. Esta se colocó en un reservorio a una altura determinada del suelo. Esta fue agitada vigorosamente para garantizar la disolución completa.
- 2) Se colocó el fotorreactor de modo que en cada caso el agua entrara por la parte baja de este y saliera por la parte superior. La diferencia de altura entre el reservorio y la salida del fotorreactor fue usada como fuerza motriz para el paso de la disolución por el sistema.
- 3) Se determinó el tiempo de retención del sistema mediante la medición del flujo, y el volumen del sistema.
- 4) Una vez que se ajustó el flujo, se dejó correr la disolución por 10 minutos, para estabilizar el sistema y posteriormente se encendió la lámpara, dando lugar al tiempo $t = 0$ horas.
- 5) La disolución que salía del fotorreactor era descartada inmediatamente, de modo que el reservorio mantuvo la misma concentración inicial del bromacil durante toda la prueba.
- 6) El sistema se dejó en funcionamiento por 48 horas, tomando muestras en ciertos intervalos de tiempo. Cada muestreo se realizó en el reservorio y en la salida del fotorreactor, respetando el "tiempo de retención del sistema".

- 7) Las muestras tomadas, fueron filtradas a través de un filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ de diámetro, para su posterior análisis por un método cromatográfico. La diferencia entre la concentración en el reservorio y en la salida, se consideró la degradación lograda por el sistema de purificación.

4) RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. *Método de Cuantificación*

A pesar de que el desarrollo de un método de cuantificación para bromacil no fue parte de los objetivos del proyecto, es un insumo necesario para el presente estudio. La determinación de este plaguicida mediante CG con captura electrónica es uno de los métodos recomendados en diferentes literaturas, sin embargo, con los equipos disponibles, la determinación presentó problemas de repetibilidad y estabilidad de la señal. Se determinó que la trampa de oxígeno (oxi-trap) ya requería sustitución, sin embargo no era factible para el centro de investigación, la compra de la nueva trampa.

Para utilizar el método de CLAR-UV, en primer lugar se determinó que el equipo era capaz de detectar el bromacil. Se comenzó determinando una longitud de onda a la cual la señal fue suficientemente fuerte como para permitir el desarrollo del método. En la figura 6 se muestran las pruebas llevadas a cabo. Debido a que en el rango de $\lambda = (210 - 215)$ nm la variación en la señal es poca, se optó por utilizar 215 nm. A su vez, estas pruebas sirvieron para determinar si el efluente seleccionado permitía una buena separación de los picos (dejando despejado el pico correspondiente a bromacil), determinando además, el tiempo de retención para este compuesto.^{29,30}

Una vez establecidos los parámetros del equipo para la determinación, se procedió a realizar una curva de calibración para observar la correlación entre la concentración de los patrones y la señal obtenida. Aquí fue posible apreciar la relación lineal que existe entre estos datos, de modo que se procedió a evaluar la repetibilidad del análisis realizando cinco inyecciones de cada patrón. En el cuadro II se pueden observar los promedios de las aéreas obtenidas para cada concentración, así como los porcentajes de variación de estos grupos de datos. Aquí se puede observar como el porcentaje de variación es bastante bueno, de modo que las medidas obtenidas serán bastante repetibles.

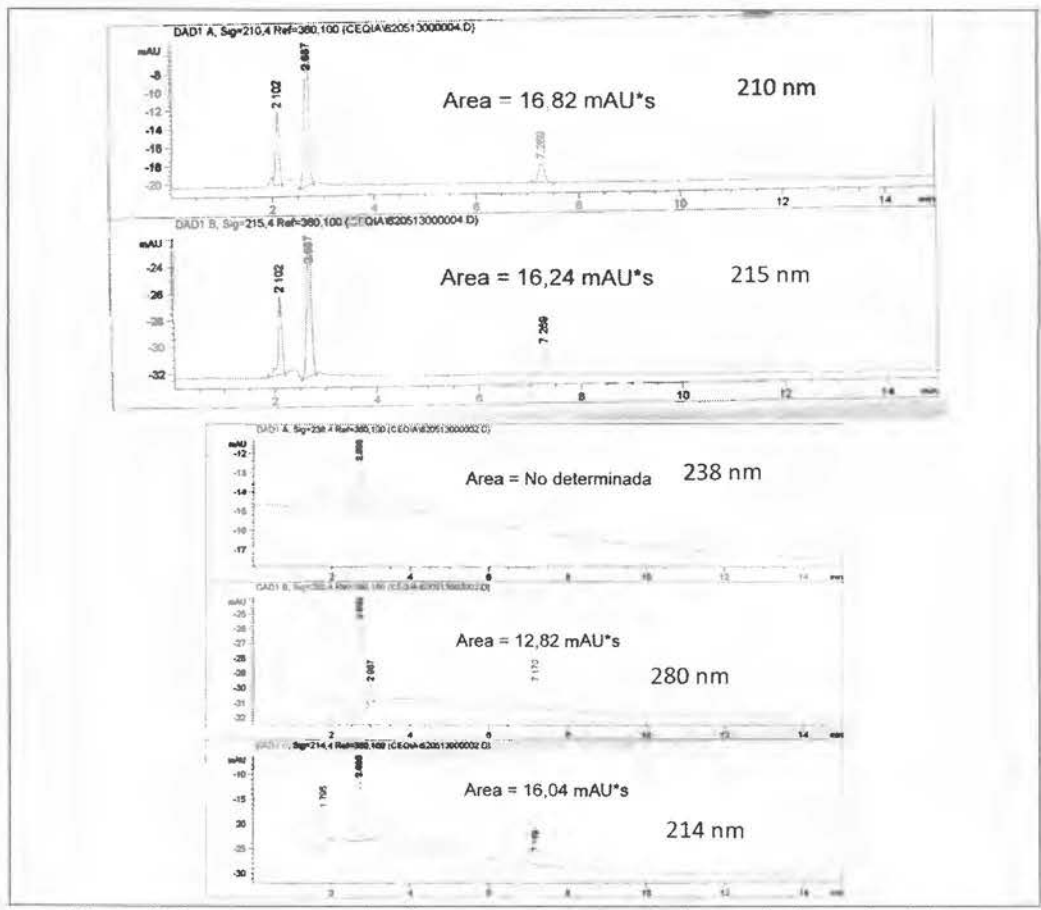


Figura 6. Cromatogramas obtenidos para una muestra de bromacil, ajustando el detector a diferentes longitudes de onda.

Cuadro II. Resultados obtenidos de la evaluación de la repetibilidad del método para determinación de bromacil por CLAR-UV.

Concentración (µg/L)	Área promedio (mAU*s)	% variación
5,88	0,63086	9,6
9,80	0,95706	7,7
19,6	1,86884	5,5
49,0	4,81531	2,9
98,0	9,29967	4,4
196	18,74158	1,6
294	28,88834	1,9
392	37,45632	0,4

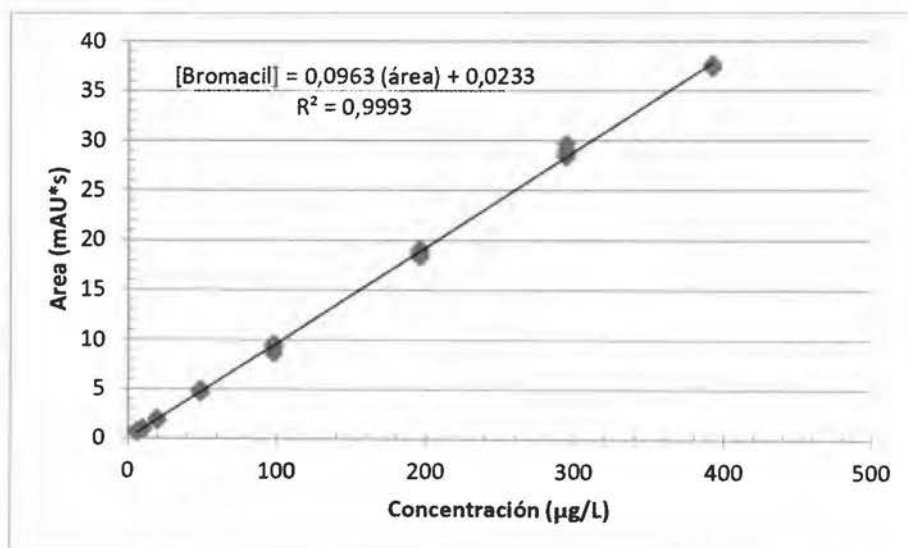


Figura 7. Gráfico de regresión lineal obtenido para la curva de calibración del bromacil por CLAR-UV.

Para efectos de esta investigación, el método de cuantificación fue usado solamente por una persona, por lo que la reproducibilidad se determinó mediante inyección de los patrones en distintos días.

Como es posible observar, el método posee una muy buena linealidad en un ámbito muy amplio de concentraciones, las regulaciones aplicables requieren determinar concentraciones de plaguicidas incluso menores a 1 µg/L. Para llegar a estos valores, fue necesario someter las muestras a un proceso de extracción-concentración. Para asegurar que esta etapa no socave la exactitud de los resultados obtenidos, se llevaron a cabo pruebas de recuperación.

Muchos métodos estandarizados reportan porcentajes de recuperación de entre (50 – 150) %, los cuales son válidos para su aplicación en muestras reales. No obstante, en muchos ámbitos de análisis cuantitativo, se habla de porcentajes de recuperación aceptables, los que se encuentran en el rango (80 - 120) %. El cuadro III muestra los resultados obtenidos para tres réplicas de dos concentraciones de bromacil. Las muestras poseen una muy buena recuperación, tanto en ámbitos altos (mayor a 0,5 µg/L) como bajos, de modo que el método es aplicable a muestras reales, con una buena fiabilidad de los resultados obtenidos.^{29,30}

Cuadro III. Resultados obtenidos de la evaluación de los porcentajes de recuperación del método para determinación de bromacil.

Muestra	Concentración Conocida (µg/L)	Concentración Calculada (µg/L)	Porcentaje de recuperación (%)
A.1	1,029	0,947	92
A.2	1,029	0,915	89
A.3	1,029	0,876	85
B.1	0,343	0,344	100
B.2	0,343	0,401	117
B.3	0,343	0,365	103

Las pruebas llevadas a cabo pueden ser consideradas una validación resumida del método. En estas se demuestra la linealidad, repetibilidad, reproducibilidad, recuperación, veracidad. Con lo anterior se tiene fundamentada la funcionalidad

del método, permitiendo su aplicación en la determinación de la concentración de bromacil en las distintas pruebas necesarias para esta investigación.

Con las pruebas realizadas para determinar cuál marca de TiO_2 presentaba mayor actividad, se puede observar como la marca G, posee una mejor actividad, aunque la diferencia con las otras dos muestras utilizadas es poca. Esto puede deberse a distintos factores, como la pureza del producto, el grado de subdivisión, etc.

2. Elección de la marca de TiO_2 a utilizar durante las pruebas.

Según la revisión bibliográfica y las propiedades de cada posible conformación del TiO_2 , el tipo "anatasa" es el que presenta mayor actividad fotocatalítica. Debido a eso, este fue el elegido para llevar a cabo esta investigación. No obstante, a pesar de tener especificaciones que regulen el tipo y cantidad de una fase específica en un reactivo como el TiO_2 , existen otros factores que pueden generar diferentes resultados para dos productos similares. Para llevar a cabo las pruebas se disponía de tres tipos "marcas" de anatasa al 99 %, de ahí la necesidad de elegir una de estas basándose en la eficiencia que presentan.

En términos generales, un análisis de plaguicida en CLAR, con detector UV y la respectiva EFS, tienen un costo cercano a ₡ 15 mil colones, según el costo mínimo del Colegio de Químicos de Costa Rica. Por otro lado, todo el proceso para determinación de bromacil en una muestra puede llegar a tardar cuatro horas, en los casos en que se requiere de la EFS. Debido a lo anterior, las pruebas para la elección de una única marca de TiO_2 para todos los ensayos se hizo utilizando sustancias orgánicas coloreadas, en específico azul de metileno y anaranjado de metilo.

La posibilidad de tener eficiencias diferentes con materiales prácticamente iguales en pureza y composición, radica en los diferentes mecanismos de producción de estos reactivos, lo que genera tamaños de partícula distintos, facilitando, o dificultando la dispersión de este en agua.

En las figuras 8 y 9 se puede observar como existen diferencias entre el grado de degradación logrado por los diferentes tipos de TiO_2 . La descomposición del azul de metileno parece ser más rápida que la del anaranjado de metilo, lo cual es comprensible si se toma en cuenta las diferencias estructurales y susceptibilidad a la oxidación de estos compuestos. Por otro lado, en todas las pruebas llevadas a cabo, el TiO_2 grado alimenticio mostró una mayor eficiencia, aunque la diferencia es bastante sutil, de modo que no llega a ser más de un 10 %.

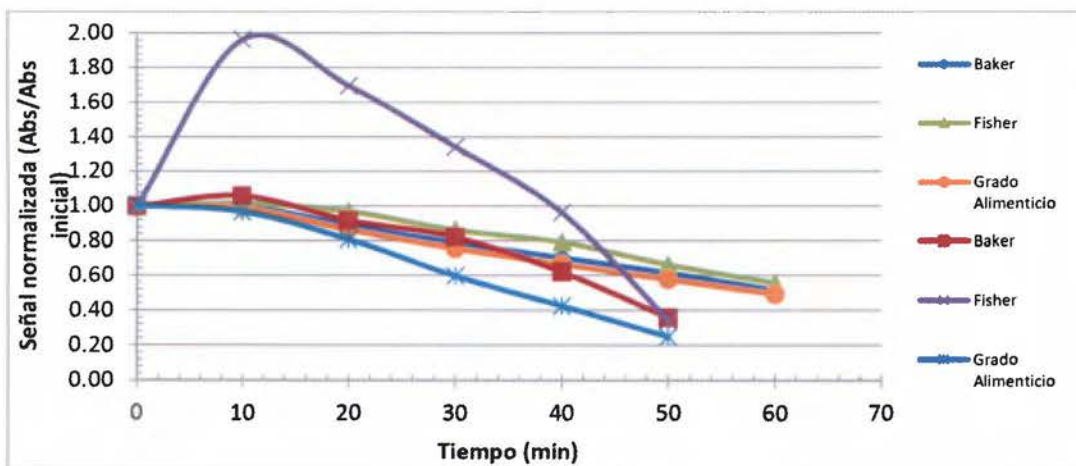


Figura 8. Curvas de degradación de anaranjado de metilo en presencia de diferentes marcas de TiO_2 y luz UV, usando la señal normalizada de absorbancia a 465 nm.

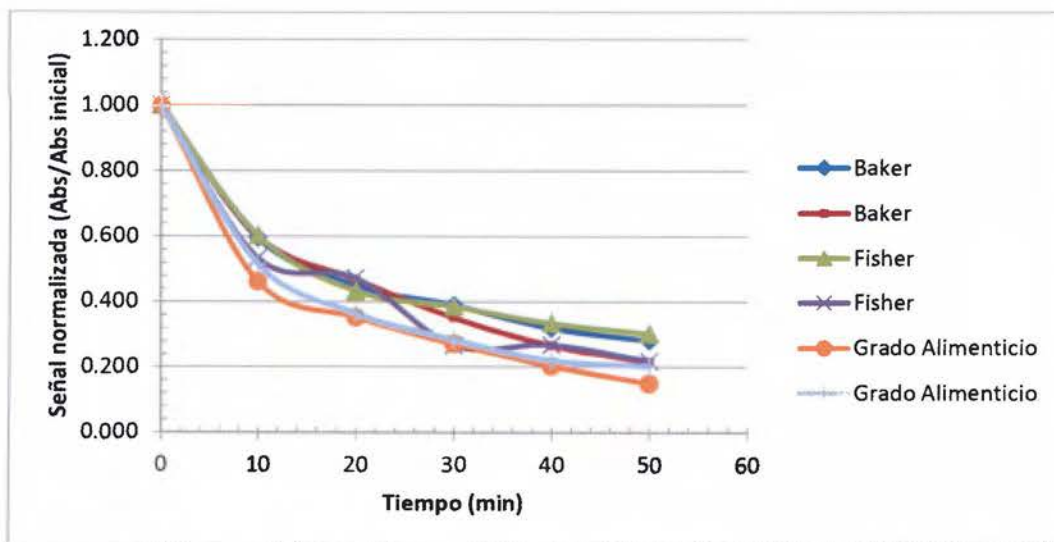


Figura 9. Curvas de degradación de azul de metileno en presencia de diferentes marcas de TiO_2 y luz UV, usando la señal normalizada de absorbancia a 660 nm.

A pesar de las diferencias observadas entre los diferentes tipos de TiO_2 , estas son apenas apreciables, de modo que no fueron el factor decisivo en la

elección de la marca a utilizar. Si bien el reactivo identificado como grado alimenticio logró una descomposición mayor, de este se tenía una menor cantidad, además de que no se tenía garantía de la calidad del mismo.

Por su parte, del TiO_2 marca Fisher, se disponía en una cantidad apreciable, la eficiencia en la degradación de los compuestos orgánicos y su composición se encontraba garantizada por la especificación detallada por su casa matriz. Esto es especialmente importante, ya que en este estudio no se tenía como una variable a analizar, la conformación estructural del catalizador. A partir de estas pruebas se determinó que el TiO_2 a utilizar en la degradación de bromacil fue el de la marca antes mencionada.

3. Pruebas de adsorción

Como se mencionó anteriormente, el TiO_2 puede ser usado como adsorbente. En el caso de la remoción de contaminantes mediante adsorción, se presenta la necesidad de una sustitución, o en algunos casos “reactivación” del medio. Esto conlleva una serie de implicaciones que pueden dificultar de manera significativa la operación de un sistema de potabilización. En primer lugar, la disposición de un medio adsorbente que posee una carga de material contaminante no siempre es sencilla, y algunas veces puede requerir de tratamientos especiales. Además, esta sustitución debe ser periódica y puede implicar un coste de mantenimiento alto.

Debido a esto, se buscó asegurar que una posible disminución en la concentración del bromacil sometido a las pruebas, fuera producto de una genuina degradación, y no producto de una adsorción y/o oclusión en el material catalizador. La realización de pruebas de adsorción y ajuste a una isoterma, permitió una descripción del material, determinando también de manera estimada la cantidad de contaminante que es adsorbido por el catalizador.

Los modelos de adsorción-desorción más aplicados son posiblemente el de Freundlich y el de Langmuir. La isoterma de Langmuir suele expresarse por su forma matemática linealizada, como se muestra en la ecuación 1. Un proceso que cumple con esta isoterma, debe cumplir con algunos requisitos. En primer lugar, debe formarse una monocapa de la molécula adsorbida sobre la superficie,

la superficie debe ser homogénea, los sitios de unión deben ser equivalentes; y por último, la facilidad con que una molécula se une a la superficie debe ser completamente independiente del grado de ocupación de los sitios vecinos.³¹

$$\frac{C}{Y} = \frac{1}{kY_{\max}} + \frac{C}{Y_{\max}} \quad [1]$$

En la ecuación 1, C se refiere a la concentración de bromacil, Y es la relación moles adsorbidos / gramos de adsorbente (bromacil adsorbido/gramos de TiO₂) y k es una constante de proporcionalidad relacionada con la cinética del proceso. (Shaw, 1977)

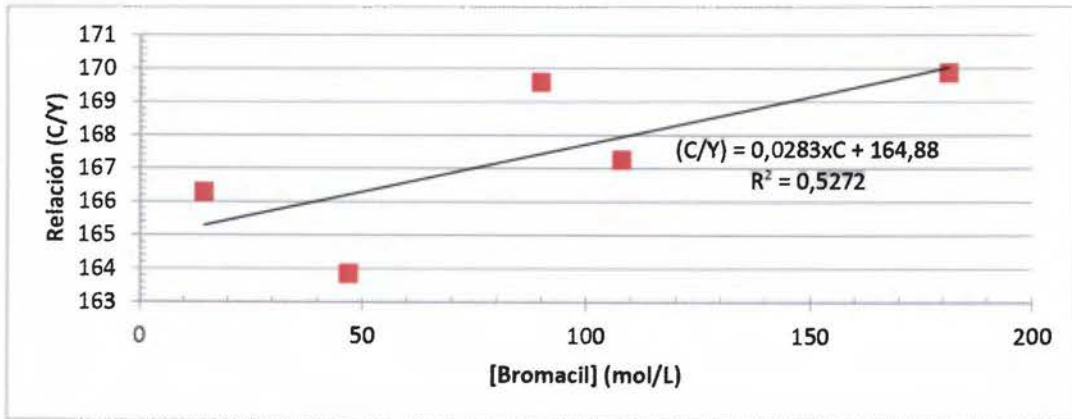


Figura 10. Ajuste de la isoterma de adsorción del bromacil en TiO₂ según el ajuste de isoterma de Langmuir, prueba 1.

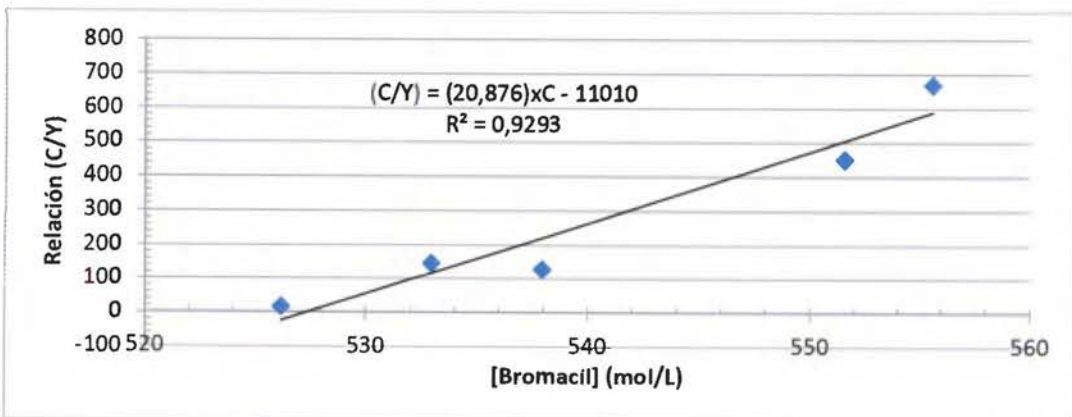


Figura 11. Ajuste de la isoterma de adsorción del bromacil en TiO₂ según el ajuste de isoterma de Langmuir, prueba 2.

A pesar de que en algunas de las regresiones se ajustan ligeramente a la isoterma de Langmuir (ver figura 11), se tienen variaciones significativas de una prueba a otra. Estas pueden responder a diversos factores. En primer lugar, se tienen posibles errores aleatorios experimentales, debido a la necesidad de llevar a cabo tratamientos de muestra como la filtración y separación del TiO_2 . Por otro lado, en el estudio de adsorbentes, se tiene una gran cantidad de materiales que no se ajustan a un único formato de isoterma. Estos deben ser ajustados a una función de dominio partido, lo cual podría ser el caso de la interacción entre TiO_2 y bromacil.

Los datos obtenidos a partir de las isotermas de Langmuir son importantes en el estudio cinético de algunas reacciones mediadas por catalizadores, en especial cuando los procesos se dan en diferentes fases (catálisis heterogénea). En este caso, el valor de Y_{max} obtenido para el proceso de adsorción, fue en promedio $0,06 \mu\text{g}$ de bromacil adsorbidos por cada gramo de TiO_2 , sin embargo, la variabilidad es muy alta, lo cual es debido en parte a las dificultades experimentales antes descritas. A pesar de lo anterior, en el estudio de la reacción no fue necesario el uso de los parámetros derivados de la isoterma de Langmuir (ver apartado "Pruebas de degradación en suspensión").

4. Degradación por TiO_2 a oscuras.

Como complemento a las pruebas de adsorción llevadas a cabo con el material catalizador y el contaminante, se evaluó la posibilidad de que el TiO_2 por sí solo sea capaz de degradar el bromacil. Esto es importante al determinar cuáles especies influyen significativamente en la degradación, de modo que se pueda evaluar la necesidad de estos. En la figura 12 se puede observar la variación en el contenido de bromacil en una suspensión de TiO_2 a oscuras. En concordancia con lo mostrado en las pruebas de adsorción, la concentración de bromacil muestra variación. Comparando con la concentración inicial de la disolución utilizada ($604 \mu\text{g/L}$), en ambas pruebas se tiene una disminución en la concentración. Como se expuso en la sección metodología, el tiempo 0 se refiere al momento en que se tomó la primera muestra, luego de que estuvo

funcionando un determinado tiempo a oscuras, buscando la estabilidad del mismo.

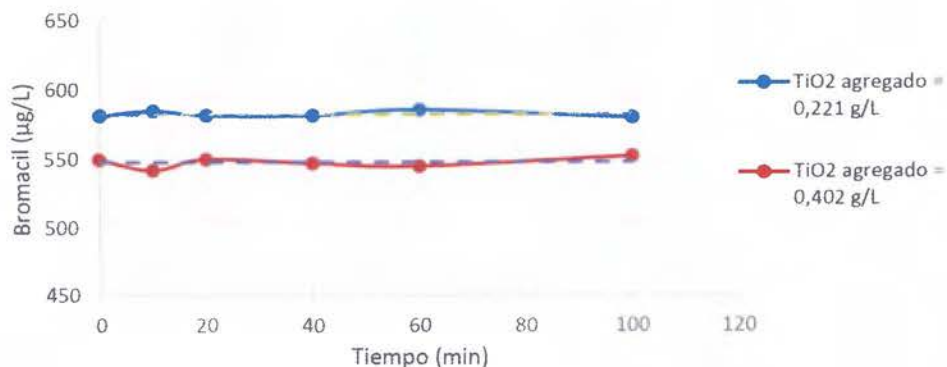


Figura 12. Variación de la concentración de bromacil en una suspensión con TiO_2 , sometida a agitación en ausencia de luz.

La prueba comenzó con una hora de agitación a oscuras, procurando que al momento de tomar las muestras, los equilibrios de adsorción-desorción ya se encontrasen estabilizados. Esto permitió tener mediciones más estables, logrando además que una fuerte disminución inicial en la concentración, debida a la adsorción del plaguicida, no sea erróneamente catalogada como una degradación.

A pesar del cambio en la concentración de bromacil con respecto a la disolución original utilizada ($604 \mu\text{g/L}$), la variación no muestra una tendencia a la disminución. Por el contrario, los datos tienen poca dispersión respecto a un valor promedio, lo que parece ser debido a variables experimentales como incertidumbre de las mediciones y procesos de pretratamiento de la muestra no idénticos, pero en definitiva no se trata de un cambio genuino en la concentración del plaguicida en el sistema. En promedio, las concentraciones de bromacil fueron $(583 \pm 2) \mu\text{g/L}$ (línea verde) y $(548 \pm 4) \mu\text{g/L}$ (línea morada) para la cantidad menor y mayor de dióxido de titanio agregado respectivamente. En ambos casos, la dispersión de datos mostrada corresponde a la desviación estándar del conjunto de datos. Esto concuerda con la dispersión observada por el método de cuantificación en el Cuadro II.

Las diferencias entre ambas pruebas se deben a las diferentes cantidades de TiO_2 agregado a cada suspensión. Los resultados obtenidos muestran que la acción del catalizador por sí solo (en ausencia de luz UV) no es capaz de

degradar en ninguna medida el bromacil. En condiciones de oscuridad, las suspensiones de dióxido de titanio únicamente funcionarían como adsorbente, lo cual no sería un sistema de tratamiento conveniente por las implicaciones antes mencionadas.

5. Degradación por luz UV.

Como complemento al punto anterior, la luz UV es el otro componente importante en la fotocatalisis, y del mismo modo fue necesario evaluar la capacidad que posee esta de descomponer el bromacil por si sola. En muchas aplicaciones, la luz en longitudes de onda ultravioleta es usada para desinfección o para destrucción de materia orgánica, especialmente con compuestos ligeramente lábiles.^{36,37}

El bromacil, al ser un compuesto organohalogenado, posee una alta persistencia y es poco susceptible a degradación, tanto por microorganismos, como por otros efectos naturales. A pesar de esto, este plaguicida podría ser susceptible a descomposición por radiación en longitudes de onda con alto contenido energético, como lo es la luz UV. Debido a lo anterior fue necesario determinar la posibilidad de degradar el contaminante al aplicarle únicamente la radiación UV. Esto evitaría agregar productos químicos al agua de consumo humano, lo cual es un principio básico al comenzar el diseño de cualquier sistema de potabilización.¹¹

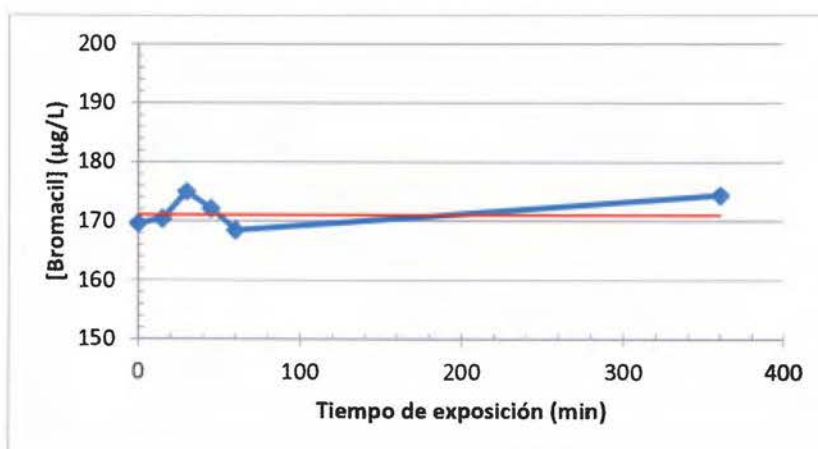


Figura 13. Variación en la concentración de bromacil en función del tiempo de exposición a luz UV en ausencia de TiO_2 . En rojo se muestra el promedio de los datos.

Como se puede observar en la figura 13, durante la prueba de degradación con luz UV, la disolución de trabajo presentó variaciones mayores a la del método en los diferentes muestreos. No obstante, estas variaciones no muestran una tendencia a la disminución, por lo que no se puede hablar de una degradación del compuesto orgánico. En promedio, la concentración fue constante, los cambios que se tienen en la concentración para los muestreos realizados a lo largo del tiempo de la prueba, son posiblemente efecto de la variabilidad del método de muestreo y de la prueba en general.

A pesar de que la disolución de prueba fue sometida a la radiación por seis horas, su concentración inicial se mantuvo. (ver Anexo 4) Esto permite establecer que el solo tratamiento con luz UV no sería efectivo ni aún funcional en la purificación de fuentes de agua contaminadas por bromacil. Como se mencionó anteriormente, las lámparas usadas en la pruebas, emiten luz UV-C. Estas constituyen la porción más energética de la luz ultravioleta, que comprende las longitudes entre (280 – 100) nm, de modo que es aún menos probable, una degradación de bromacil en los rangos de luz UV-A y UV-B, con menor contenido energético.

Como se muestra en la figura 14, a nivel de la superficie terrestre se tiene poca radiación UV proveniente del sol, en el rango UV-C, prácticamente no se detecta intensidad. Muchos de los compuestos presentes en la atmosfera externa se encargan de la absorción de las longitudes de ondas más energéticas y por tanto perjudiciales, de modo que prácticamente solo la porción UV-A de la luz ultravioleta es recibida en la superficie terrestre. Esta es una de las razones de la persistencia del bromacil en ambientes naturales, tanto en el agua, como la tierra y el aire, la luz solar percibida en la superficie, no es capaz de degradarlo por si sola.³²

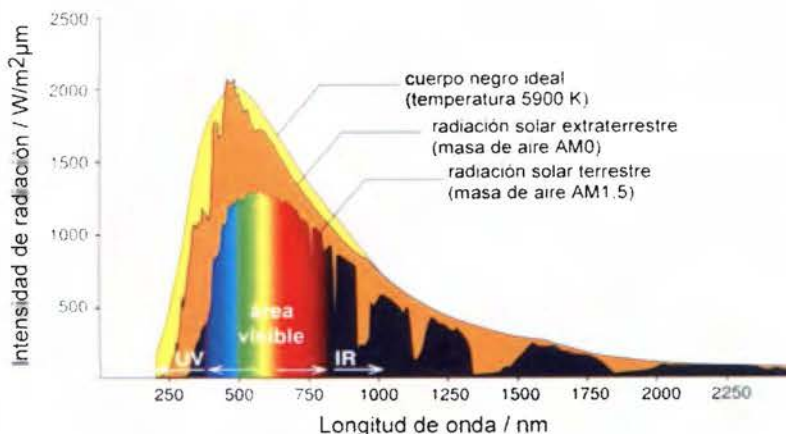


Figura 14. Patrón de intensidad de la radiación solar en función de la longitud de onda emitida.³⁸

6. Pruebas de degradación en suspensión.

De los resultados obtenidos de las pruebas anteriores, se puede deducir que para llevar a cabo la remoción del plaguicida mediante la acción de luz ultravioleta, es necesario que medie un agente catalítico. Prueba de esto, es la incapacidad de ambos componentes (luz UV y TiO_2) de remover el contaminante por si solos.

En la figura 15, se muestra un compendio de los resultados obtenidos en diversas pruebas de degradación de bromacil por acción de la luz UV, con el TiO_2 como agente catalizador. A diferencia de las pruebas para degradación de bromacil usando TiO_2 y luz UV por aparte, la combinación de estos dos factores muestra una degradación efectiva del contaminante en muestras de agua. A pesar de las variaciones que se pueden tener producto de las variables no controladas en la toma de muestras y la cuantificación de bromacil, la figura 15, muestra en todas las pruebas una degradación sostenida del contaminante. Las cantidades iniciales de bromacil, y el TiO_2 agregado son equivalente al usado en las pruebas comentadas en los apartados anteriores. Esto demuestra que es la interacción de la luz UV con el catalizador, la responsable de la degradación del bromacil.

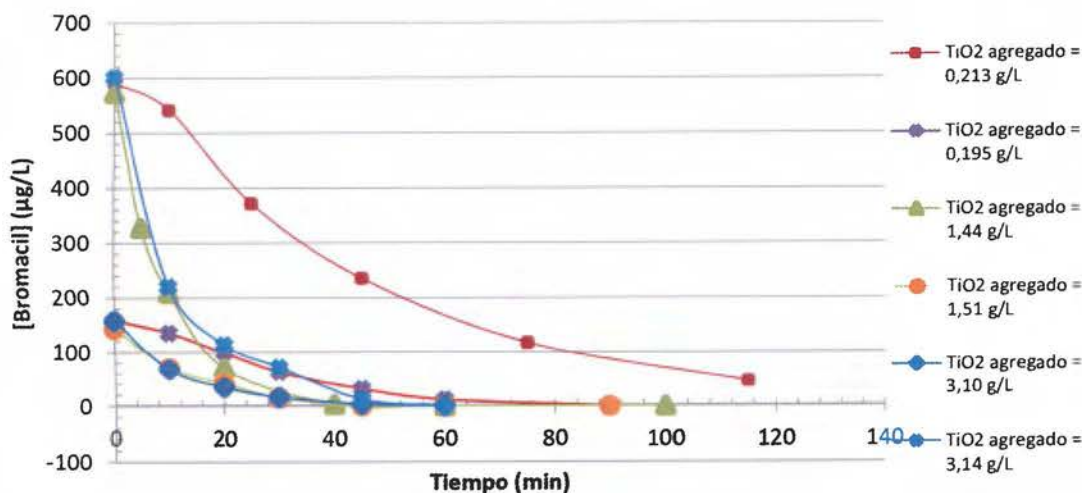


Figura 15. Curvas de degradación para dos concentraciones iniciales de bromacil sometido a la fotocatalisis con luz UV en suspensiones de TiO₂.

Al realizar diferentes pruebas, con diferentes combinaciones de parámetros iniciales (concentración de bromacil y cantidad de TiO₂ agregado) se puede observar el efecto que las variaciones de estos producen en la degradación del plaguicida. Al mantener la concentración inicial de bromacil constante, variando la cantidad de catalizador agregado, se aprecian los cambios en la rapidez inicial de la reacción.

Una mayor cantidad de dióxido de titanio, resulta en una mayor rapidez inicial en la reacción. Esto se aprecia al observar la pendiente inicial de las curvas de degradación, la cual es bastante fuerte con altos contenidos de catalizador (mayores a 30 µg/L/s), mientras que en las pruebas en las que se usaron cantidades más bajas de dióxido de titanio (~ 0,2 g/L), la pendiente inicial es significativamente más suave (menores a 10 µg/L/s) (ver Cuadro XVIII en el Anexo 5). En estos casos, se requirió de un mayor tiempo para alcanzar la degradación total del contaminante, tendencia que se mantiene en todas las pruebas llevadas a cabo.

La diferencia mostrada entre las muestras con 0,2 g/L de agente catalizador y las demás, es bastante clara, y aun gráficamente es posible notarlo. No obstante, no se observa esta variación, ni una clara tendencia en las muestras con ~1,4 g/L y ~3,1 g/L. En estas, la mayor eficiencia en la degradación

parece haber llegado a un límite entre las pruebas de mediana y mayor concentración de TiO_2 . Como se puede observar en la figura 2, la participación del dióxido de titanio se limita a la generación de los radicales responsables de la degradación, de modo que es probable que no exista una interacción real entre el catalizador y el compuesto orgánico a degradar. Por lo general, cuando se tiene reacciones de catálisis heterogénea, los procesos de adsorción-desorción tienen gran importancia en la cinética, y modelos como el de Langmuir son usados para la caracterización de estas.^{25,31}

Cuando se habla de cinética, el paso más lento será el que defina la rapidez del proceso y por tanto el modelo matemático que más se ajuste al mismo. En el caso de la degradación del bromacil por fotocatalisis, la rapidez de reacción parece ser menos dependiente de los procesos de superficie (adsorción-desorción). Prueba de esto podría ser el hecho de que al aumentar la cantidad de TiO_2 agregado en una proporción del doble (pasando de 1,4 g/L a 3,0 g/L) no se observa un aumento en la eficiencia y por tanto rapidez de la reacción. Por otro lado, una comprensión de la forma en que se lleva a cabo la reacción, permite pensar que el paso limitante será otro.

Explicando de manera macroscópica el mecanismo de reacción, todo inicia por la interacción entre la luz y el TiO_2 , a partir de lo cual, en un medio acuoso se generan los radicales $\cdot\text{OH}$. Estos radicales son los que efectivamente interactúan con la materia orgánica, bromacil en este caso, produciendo la degradación de la misma. Siendo el proceso llevado a cabo de este modo, no es necesario que el bromacil sea adsorbido en la superficie del TiO_2 para que la degradación tenga lugar, sin embargo, al ser un fenómeno que se da en la superficie del catalizador, la adsorción del bromacil aumenta la rapidez de la reacción. Si la formación de los radicales es suficientemente rápida, en comparación con la degradación del compuesto orgánico, el proceso puede verse, y entenderse como una reacción de catálisis homogénea, ya que las especies importantes en términos cinéticos, se encontrarían en la misma fase. Es de esperar que la cantidad de radicales formados sea directamente proporcional a la cantidad de TiO_2 que se tenga en la dispersión. Esto, sin embargo, no explica el hecho de que al aumentar la cantidad de catalizador usado, según lo mencionado anteriormente, la rapidez de reacción se mantenga

constante, e incluso puede bajar de manera muy ligera (esta ligera disminución puede estar más relacionada con la variabilidad de la cuantificación). Como ya se ha mencionado, el TiO_2 forma una suspensión en agua, no una disolución, de modo que puede llegar a impedir el paso de la luz. Al aumentar el contenido de catalizador en la suspensión, en concentraciones relativamente bajas, se aumenta la formación de radicales, por la mayor disponibilidad de "sitios activos" para la generación de huecos en el material catalizador, lo cual se ve reflejado en un aumento en la rapidez de degradación de la materia orgánica, que es la forma en que la reacción es rastreada.

A pesar de la observación anterior, al aumentar mucho la cantidad sólidos en la suspensión (dióxido de titanio en fase anatasa), comienza a interferirse con el camino de la luz, evitando incluso que esta alcance el interior de la mezcla. Debido a lo anterior, a pesar de tener mayor cantidad de material catalizador, se tiene una menor irradiación en el interior de la mezcla de reacción, limitando la reacción a las zonas más superficiales de la suspensión, por lo que la formación de radicales no aumenta de manera proporcional al contenido de dióxido de titanio, convirtiéndose la disponibilidad de luz UV en el factor que limitaría la eficiencia de la degradación. En la figura 16, se puede observar el efecto de la variación en la cantidad de catalizador usado en la rapidez inicial de la reacción de degradación de bromacil. Para la determinación de la rapidez inicial de degradación en cada una de las pruebas, se determinó la pendiente de los primeros datos de concentración de bromacil en función del tiempo. Matemáticamente este valor es negativo, ya que el valor de concentración de bromacil se reduce conforme aumenta el tiempo de reacción. Para una mejor apreciación de la rapidez de las reacciones, la figura 16 muestra el valor positivo de la rapidez inicial de degradación obtenida con cada grupo de mediciones.

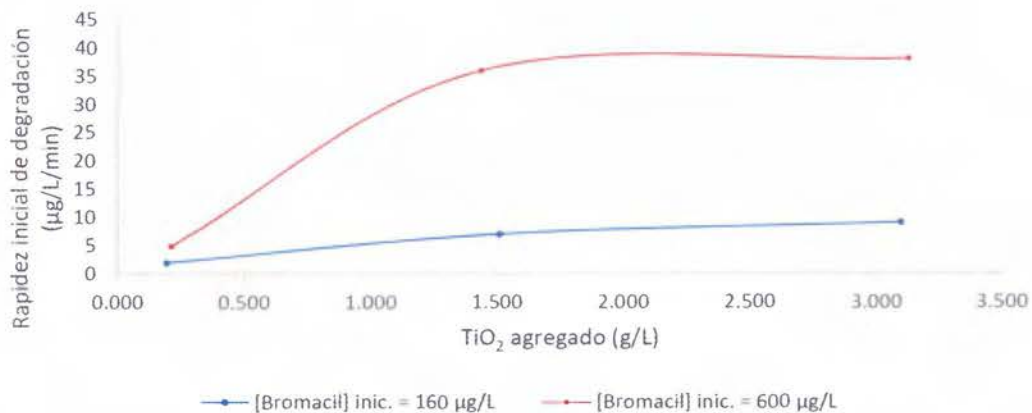


Figura 16. Rapidez inicial de degradación de bromacil en función de la cantidad de catalizador agregado.

En ambos casos (alta y media concentración inicial de bromacil) se tiene una misma tendencia con la rapidez inicial de degradación. Como antes se mencionó, al tener una mayor superficie para la generación de radicales que se encarguen de la oxidación y descomposición de materia orgánica, se tiene una mayor rapidez en la reacción. Del mismo modo, en la gráfica anterior se puede observar como una mayor concentración de bromacil al inicio de la reacción promueve una mayor rapidez en la degradación. Lo anterior permite deducir que el bromacil se encuentra presente en el paso limitante de la rapidez de reacción. En el apéndice 6, se puede observar cómo la derivación de una ecuación cinética para la degradación de bromacil en suspensiones de dióxido de titanio expuesto a luz UV. En esta se observa como matemáticamente la forma de las curvas indica que al disminuir la concentración de bromacil, la rapidez de reacción disminuye. Esto no implica que al tener más bromacil la degradación total vaya a darse en un menor tiempo.

En el caso del TiO₂, este aparenta encontrarse en el paso limitante de la reacción, sin embargo, lo que se observa es la proporcionalidad que existe entre la concentración de este reactivo y la formación de radicales. Como se puede observar, la rapidez alcanza un valor máximo al aumentar el contenido de agente catalizador, lo cual se relaciona con la capacidad de acceso la luz UV en toda la matriz de reacción. El TiO₂ es usado en productos como bloqueadores solares, aprovechando su capacidad de adsorber la radiación UV. Este es el mismo

efecto que causa el estancamiento de la rapidez de la degradación de bromacil que se ha mencionado (ver Fig. 16).

Por otro lado, suponiendo que las variables que interfieren en el proceso se mantienen constantes, como la velocidad de agitación y la incidencia de la luz UV; y que al tomar las muestras durante la agitación la concentración de TiO_2 se mantuvo constante, sería de esperar que la rapidez de la reacción se mantenga. Sin embargo, la rapidez de destrucción de bromacil es menor con el paso del tiempo, lo cual se observa al disminuir la pendiente de las gráficas en la figura 15 conforme el tiempo de reacción transcurre. La reacción descrita para la descomposición del bromacil sería en primera instancia aplicable a cualquier forma de materia orgánica, gracias a la alta reactividad que poseen los radicales libres. En un inicio, usando agua destilada y patrones de bromacil de alta pureza, es posible controlar el medio, de modo que el único material orgánico que se tiene es el plaguicida. Sin embargo, es muy poco probable que la degradación de un contaminante llegue a formar los productos más simples e inoxidables en un primer y único paso de reacción.

Es de esperarse que conforme las primeras moléculas del plaguicida son sometidas a un proceso de oxidación, se comiencen a acumular en el medio de reacción los productos de esta primera reacción oxidativa. Estos productos continuarían siendo materia orgánica y por tanto seguirían siendo susceptibles a la oxidación, de modo que serían capaces de consumir parte de los radicales formados. En un inicio, la cantidad de estos productos de la primera degradación sería relativamente baja comparada con la concentración de bromacil, de modo que su presencia no incidiría de manera significativa en la cinética de la reacción, por lo que esta se ajustaría a una relación lineal entre el tiempo y el contenido de bromacil. Al transcurrir la reacción cada vez se tendrían más productos de degradación, de modo que su concentración en la mezcla de reacción sería cada vez más comparable con la de bromacil remanente. Estos productos continuarían degradándose mediante reacciones con los radicales producidos en la fotocatalisis, por lo que se volverían competidores directos de las moléculas de bromacil. Cinéticamente, este proceso se observaría como una disminución en la rapidez de reacción, que sería cada vez más lenta (en términos de disminución en la concentración de bromacil) hasta que se consumiera por

completo el plaguicida. En las últimas muestras tomadas para cada prueba es posible observar cómo las curvas de degradación se hacen cada vez más horizontales, sin llegar nunca a estabilizarse en un valor fijo la concentración de bromacil.

Esto es importante por varias razones. En primer lugar, y como se explicó en el párrafo anterior, si los productos de descomposición generan un consumo de radicales libres para su propia descomposición, se garantiza la formación de subproductos cada vez más simples y cercanos a la mineralización. Esto es de suma importancia en los sistemas en que se pretende eliminar contaminación orgánica. El punto débil de muchos de los mecanismos usados para este fin, como por ejemplo la cloración) es que genera una gama de subproductos igualmente persistentes y en muchos casos con posibilidades de ser más tóxicos que el contaminante original. Todo lo anterior tiene el agravante de la dificultad para identificarlos, para cuantificarlos y por tanto se tiene poca garantía de su inocuidad. Muchos compuestos orgánicos muestran bandas de absorción en el ámbito (200-350) nm, de modo que este puede usarse para determinar algunos posibles subproductos de descomposición del bromacil. Como se puede observar en la figura 17, luego de un día de ser sometido a la degradación, el espectro obtenido para la disolución, pasó de mostrar dos fuertes bandas de absorbancia, a prácticamente no mostrar absorbancia alguna en el rango de luz ultra violeta estudiado. Esto es un indicio de que la degradación se da hasta especies suficientemente simples, siendo una posibilidad, la mineralización completa del contaminante, o bien, en general podría deberse a la formación de compuesto que no absorben luz UV. Es importante resaltar el hecho de que en ninguna de las pruebas llevadas a cabo, se llegó a observar una estabilización en la concentración de bromacil desde el momento en que se encendió la lámpara UV, y hasta que la concentración de este fue "No Detectable". Esto permite deducir que no se llega a situaciones de equilibrio químico, las cuales favorecerían un remanente del plaguicida, socavando la eficacia de un posible sistema de purificación.^{33,34,35}

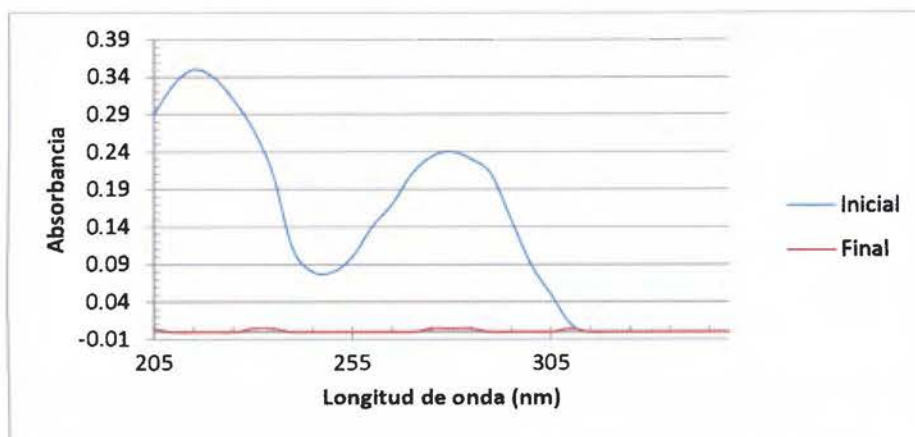


Figura 17. Espectro de absorción UV para una disolución de 15 mg/L de bromacil, antes y después de ser sometida a fotocatalisis por 24 horas.

Durante las pruebas llevadas a cabo con muestras reales, debido a que estas poseen concentraciones relativamente bajas de bromacil, entre (0,2-1,0) $\mu\text{g/L}$, fue necesario llevar a cabo la EFS, aún para obtener la concentración inicial de la disolución usada para la prueba. Como se puede observar en el cuadro IV, las muestras reales sometidas a las pruebas de degradación, mostraron una eliminación completa del contaminante (en términos de los límites de detección del método utilizado). Para estas pruebas se llevó a cabo solo un muestreo en un tiempo ya definido, debido a que por la necesidad de someter cada muestra al proceso de EFS, se requiere de 200 mL de muestra, dificultando realizar mediciones más seguidas.²⁹

Cuadro IV. Degradación de bromacil en muestras reales, mediante suspensiones de TiO_2 .

Acueducto de Milano		Acueducto de Cairo	
Tiempo (min)	[Bromacil] ($\mu\text{g/L}$)	Tiempo (min)	[Bromacil] ($\mu\text{g/L}$)
0	0,54	0	0,31
10	< 0,05	10	< 0,05
$\text{TiO}_2 = 0,1 \text{ g/L}$		$\text{TiO}_2 = 0,1 \text{ g/L}$	

Si bien se tienen concentraciones relativamente bajas de este plaguicida en agua destinada a consumo humano, estas no cumplen con el reglamento para la calidad del agua potable en Costa Rica, por lo que para hacer uso de estas fuentes es necesario eliminar los plaguicidas. En otras zonas del mundo, se han

reportado fuentes subterráneas contaminadas con más de 50 µg/L de bromacil.⁶ Cabe destacar que, en cualquiera de los casos, el principio de degradación fotocatalizada sería completamente funcional y eficaz. Los valores finales obtenidos cumplirían con el reglamento aplicable para agua potable, es decir no implican, según los estudios actuales, un riesgo para la salud humana.

7. Fotorreactor.

i. Pruebas de degradación en los fotorreactores

Una vez que se tuvo certeza de que a nivel de laboratorio es posible degradar el bromacil con la reacción propuesta, es necesario escalar este medio de reacción a lo que se denominaría un sistema piloto. Cuando se quiere llevar un concepto “de laboratorio” a la solución de problemas reales, es necesario un extenso estudio del campo de aplicación y una comprensión de los diferentes procesos, dificultades y particularidades que se tienen, las cuales puede ir más allá de cuestiones químicas, o bien, del ámbito de la ciencia que se quiere extrapolar.

Es fácil de entender, porqué se esperaría que la mayor eficiencia en la degradación se logre en las condiciones experimentales presentadas anteriormente. Con el catalizador agregado como una dispersión, este tiene acceso a toda la mezcla de reacción y con la mayor cantidad de área superficial utilizada para la generación de radicales. Sin embargo, llevar un sistema similar a una escala utilizable conlleva una serie de complicaciones logísticas. En primer lugar, es necesario evitar que el catalizador salga de la cámara de reacción, evitando tanto la pérdida del mismo, como su llegada al consumidor, lo cual podría causar problemas tanto de rechazo, como incumplimiento de reglamentación. Como se expuso en varias ocasiones, para separar el TiO₂ de la disolución se deben usar filtros de 0,45 µm de poro. A nivel de sistemas reales, este tipo de filtración no se lograría con sistemas convencionales de arena y grava. Sería necesario aplicar sistemas de membrana, los cuales son costosos y requieren de sistemas de bombeo, con el gasto energético y económico que esto implica.

Por lo anterior, es necesario sacrificar en cierta medida la eficiencia del sistema, para lograr una separación del catalizador más fácil y rentable. Existen presentaciones de dióxido de titanio (sin tener seguridad de la conformación estructural de este) en el cual se forman pequeños conglomerados con un diámetro cercano a medio centímetro, lo cual debería hacerlos significativamente más fáciles de separar del medio. No obstante estos no están diseñados para agitación (la cual sería necesaria) y fácilmente se rompen. Por otro lado, con un mayor tamaño de partícula, aumenta la turbiedad de la mezcla y por tanto la interferencia con la luz, evitando que esta alcance toda la matriz de reacción. La opción más adecuada en este caso, fue soportar el material, de modo que este estuviera físicamente capturado, pero aun así tenga contacto con el paso de agua contaminada.

Como se expuso en la sección de metodología, esto se logró con el uso de un fotorreactor tubular de flujo continuo desarrollado en el ITCR, con bombeo de recirculación. Con esta configuración se logra poner en contacto los tres elementos necesarios para la degradación, el contaminante, el catalizador y la luz UV. En las figuras 18 y 19 se pueden observar las curvas de degradación obtenidas para las pruebas llevadas a cabo en el reactor de tubo corto y el de tubo largo respectivamente. Como se mencionó en la metodología, se permitió que el sistema alcanzara un estado de equilibrio mediante la recirculación a oscuras. Los datos registrados antes de tiempo 0, corresponden a mediciones realizadas al medio sin que la irradiación haya comenzado.

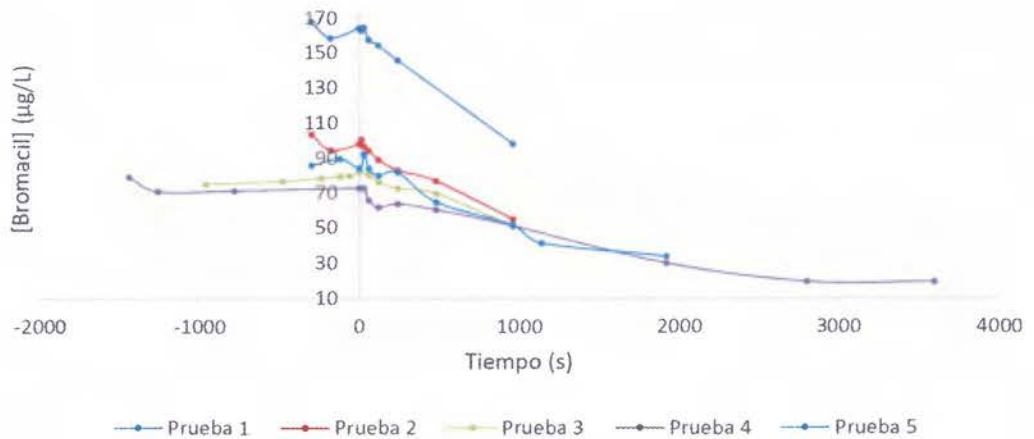


Figura 18. Curvas de degradación de bromacil en sometido a la fotocatalisis con luz UV en el fotorreactor de tubo corto.

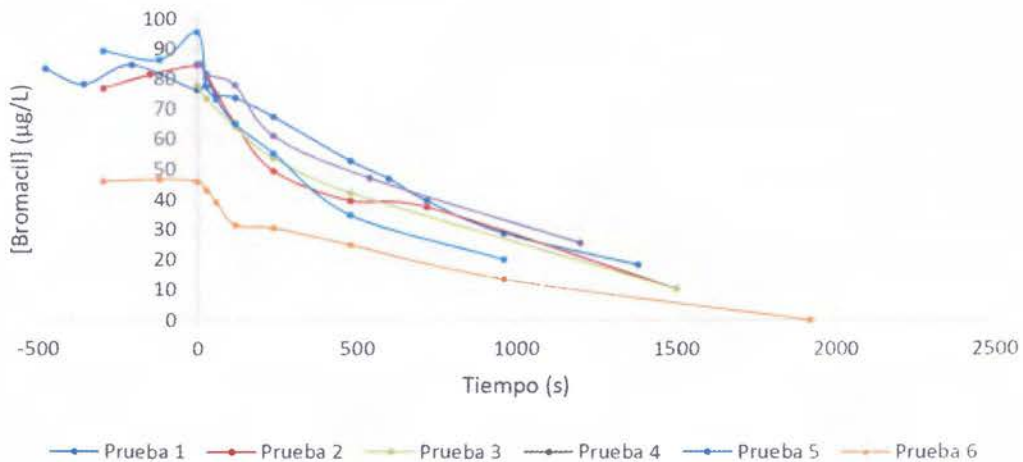


Figura 19. Curvas de degradación de bromacil en sometido a la fotocatalisis con luz UV en el fotorreactor de tubo largo.

En las figuras 18 y 19, se puede observar un comportamiento similar al que mostraron las curvas de degradación en suspensión. En todos los casos, el flujo fue aproximadamente 165 mL/min (los datos exactos se muestran en el anexo 5 y anexo 6). Se comienza con pendientes fuertes y con una linealidad bastante alta; al transcurrir el tiempo esta pendiente disminuye, a la vez que se pierde linealidad. Las degradaciones muestran muy buenos resultados con tiempos de exposición menores a los usados para las muestras en suspensión. En este caso se tiene una variación en algunas de las variables no estudiadas en las pruebas con TiO₂ no soportado. En primer lugar, es de esperar una menor área superficial de catalizador, como antes se explicó. Además, la agitación se

da por fenómenos hidráulicos, y no por un mecanismo de agitación, el cual es más fácil de controlar y estabilizar. Por último, el cambio que podría mostrar un mayor efecto en la eficiencia de la reacción es la distancia entre la disolución y la fuente de luz UV. En el caso de las pruebas con suspensión, la fuente de luz UV (Lámpara de 15 Watts) se ubicó siempre fuera de la disolución. En las pruebas con los fotorreactores, la lámpara se encontraba dentro del tubo, en contacto directo con la disolución y a pocos centímetros del catalizador soportado. Este cambio por si solo puede generar diferencias significativas en la eficiencia de los sistemas, ya que en el segundo, el aprovechamiento de la radiación UV generada por la fuente es mucho mayor. Por otro lado, la potencia de las lámparas es un factor bastante influyente, ya que en este caso, la lámpara corta posee una potencia de 15 Watts, lo que se traduce en un menor número de fotones en contacto con el catalizador en comparación con la lámpara larga, que posee una potencia de 40 Watts.

Las variables anteriores son también las responsables principales de la mayor eficiencia del fotorreactor de tubo largo. En este caso, a pesar de que podría pensar que por la diferencia de tamaños, el tiempo de exposición ejerce algún efecto, por el modo en que funciona el sistema este efecto se ve disminuido e incluso eliminado. Al tenerse un sistema en recirculación, el tiempo de exposición se define por el tiempo de toma de muestra (es decir, el tiempo transcurrido entre el momento en que se encendió la lámpara y el momento en que se tomó la muestra), y no por la razón de flujo y volumen de sistema. Esto se hace obviando el tiempo que cada unidad de volumen de disolución se encuentra en las mangueras o sistema de bombeo del sistema (fuera del contacto con la luz UV).

El mismo fenómeno que explica la disminución en la eficiencia del sistema con el transcurrir del tiempo de prueba en el caso de la degradación por suspensiones de catalizador, explica este efecto en el caso de los fotorreactores. Es importante mencionar el hecho de que este sistema a escala piloto es funcional para purificar agua contaminada con altas concentraciones de plaguicida. Cabe recordar que, en Costa Rica, las fuentes con mayor contaminación muestran a lo sumo 2 $\mu\text{g/L}$ de bromacil, baja en comparación a las muestras degradadas.

Tiempos de retención cercanos a 2000 s (33 min) son relativamente fáciles de alcanzar en sistemas de potabilización reales. Esto es un punto a favor de la aplicación de un sistema de potabilización basado en la metodología estudiada en esta investigación, máxime tomando en cuenta que las muestras reales presentaron tiempos de degradación (hasta tener [Bromacil] = 0 µg/L) bastante menores a las muestras preparadas, por lo que también los tiempos de exposición requeridos en sistemas de tratamiento reales para estas calidades de agua, serían significativamente menores. Como se puede apreciar, en tiempos similares de exposición, las suspensiones de TiO₂ en disoluciones de bromacil permitieron remover completamente (por debajo del límite de detección) el contaminante, mientras que en el fotorreactor la concentración se mantuvo en disminución sostenida pero no llegó a ser No Detectable (N.D.). Con esto se observa una disminución en la rapidez de la reacción producto de la fijación o soporte del material, a pesar de que la potencia de la lámpara (en el caso del fotorreactor largo) es mayor que en las pruebas con suspensiones.

ii. Pruebas de degradación a largo plazo en el fotorreactor corto.

Como complemento a las pruebas anteriores, y tomando en cuenta la pérdida de eficiencia en el sistema durante las pruebas con recirculación, se llevaron a cabo pruebas de largo plazo. En estas, se pretendía demostrar que la disminución en la rapidez de degradación fue resultado de la aparición y degradación de subproductos de reacción, y no de un envenenamiento o pérdida de capacidad en el sistema. Al ser pruebas sin recirculación, se requirieron grandes cantidades de muestra, de modo que el sistema se pudiera mantener en funcionamiento con una misma calidad de agua de entrada, requerimiento que no puede ser solventado con recirculación. En las figuras 20 y 21, se muestra para el fotorreactor corto y largo respectivamente, la degradación de bromacil, expresada como la diferencia entre la concentración del reservorio y la de salida del sistema, para cada tiempo de muestreo. La línea roja muestra en cada caso el promedio de degradación logrado durante la prueba.

La concentración inicial en cada caso fue alrededor de 80 µg/L. A pesar de la alta carga de contaminante recibida por el equipo, estos fueron capaces de

mantener una tasa de degradación constante durante los dos días que duró la prueba. Esto no solo demuestra la capacidad del sistema de tratar volúmenes importantes de agua (con un caudal cercano a 40 mL/min, el fotorreactor trató cerca de 115 L de muestra), también brinda otra evidencia de que el decaimiento en la eficiencia del sistema es relativa, esta medida únicamente en términos del bromacil, ya que el sistema continúa degradando los subproductos de reacción. Si la pérdida de eficiencia fuera genuina, en esta prueba se habría observado el mismo fenómeno con el pasar del tiempo, como una tendencia.

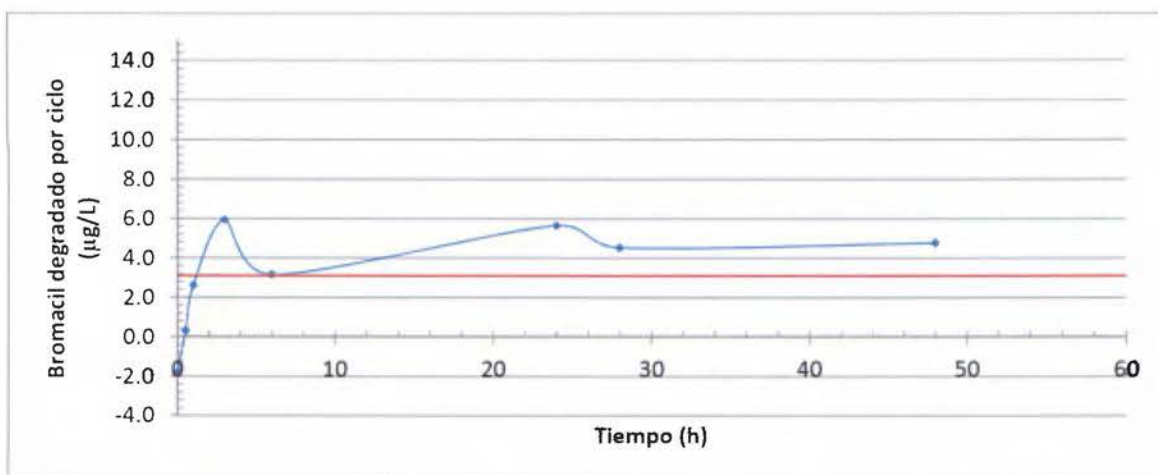


Figura 20. Bromacil degradado durante el paso de una muestra por el fotorreactor de tubo corto, sin recirculación de agua.

iii. Pruebas de degradación a largo plazo en el fotorreactor largo.

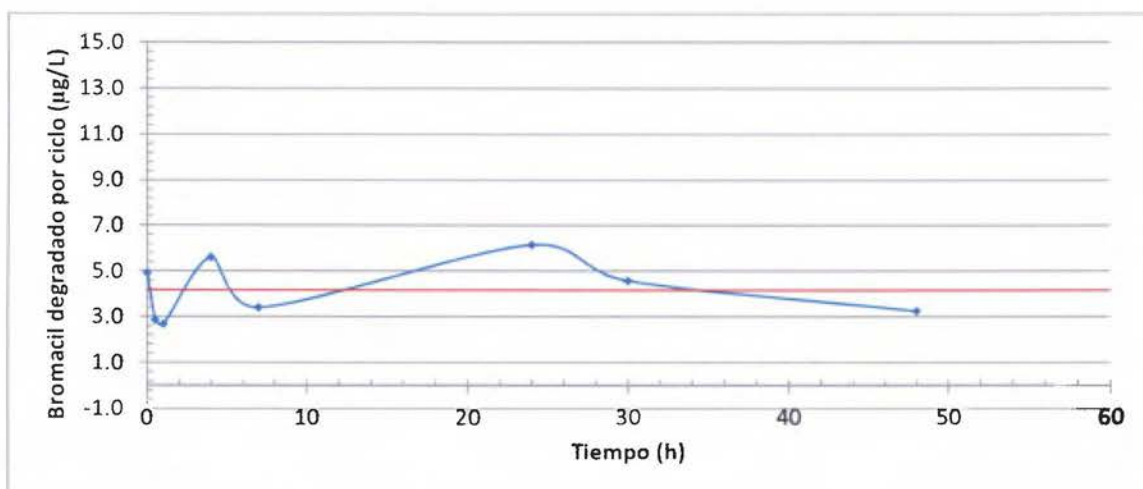


Figura 21. Bromacil degradado durante el paso de una muestra por el fotorreactor de tubo largo, sin recirculación de agua.

Como se observa en las figuras anteriores, el fotorreactor largo, muestra una degradación promedio, 25 % mayor a la lograda por el fotorreactor corto. En esto no solo pesan las diferencias entre sistemas (discutidas en la sección anterior) sino que también juega un papel importante el tiempo de exposición. Al tener en ambas pruebas un mismo caudal, pero un mayor volumen en el sistema de tubo largo, en este fue mayor el tiempo que cada unidad de volumen de la muestra se sometió a la reacción, de modo que esto promueve una mayor degradación.

Un dato importante de tomar en cuenta, es el hecho de que, en promedio, la Organización Mundial de la Salud define que la disponibilidad mínima de agua para una persona por día, es de unos 20 L.³⁹ Con un sistema piloto, de muy bajo caudal como el usado en las pruebas, podría en primera instancia, estarse satisfaciendo las necesidades de casi tres personas. Esto muestra la funcionalidad del método y el sistema propuesto, y su aplicabilidad a situaciones reales, por su puesto, luego del escalamiento adecuado.

iv. Degradación del contaminante

Como antes se mencionó, las reacciones radicalarias que se tienen producto de la interacción entre el TiO_2 conformación anatasa y la luz UV son bastante agresivas, no suelen establecer ningún tipo de equilibrio y en primera instancia degradarían prácticamente cualquier tipo de materia orgánica. Por otro lado, como ya se expuso, la forma de las curvas de degradación es un indicio más de que los radicales formados están siendo consumidos por los productos de un primer paso de degradación. Los principios aplicables a la degradación de bromacil, son igualmente válidos para los productos de degradación de estos.

La figura 17 muestra un espectro de absorción para una muestra de agua contaminada con bromacil, después de 24 horas de exposición a la reacción. En esta no se tiene ninguna banda de absorción apreciable en el rango ultravioleta, lo cual da un indicio más de una degradación bastante completa del contaminante. En pruebas para determinar materia orgánica en muestras de agua, uno de los parámetros de uso más extendido es la determinación del

SUVA (por sus siglas en inglés, absorbancia ultravioleta específica), el cual ofrece una estimación de la materia orgánica presente en el agua. Este parámetro usa para su determinación, la medición de absorbancia a 254 nm.

Por su parte, las pruebas cromatográficas realizadas en la determinación de la concentración de bromacil no mostraron evidencia de nuevos compuestos en la disolución. Con la metodología de CLAR con detector de arreglo de diodos, fue claro cómo se daba una disminución en el tamaño del pico cromatográfico correspondiente a bromacil, sin que se diera la aparición o aumento de ningún otro pico. En el caso de las muestras analizadas por espectrometría de masas, se tienen los mismos hallazgos antes descritos. En estudios sobre degradación de bromacil mediante otros métodos de oxidación, como la cloración, los autores han observado la aparición de subproductos de degradación. Sin embargo, en este trabajo, al realizar una cromatografía de masas en un rango de (45 – 300) g/mol no se logró determinar la presencia de ninguna de las masas reportadas para los productos de degradación reportados. (ver Figura 22)

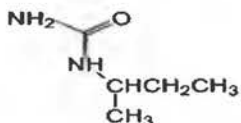
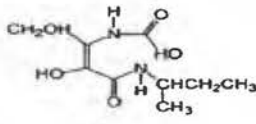
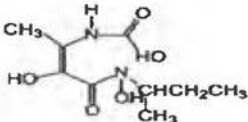
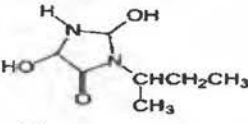
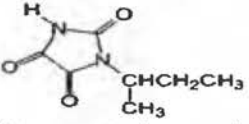
m/z experimental (error en mDa)	Composición elemental	Estructura sugerida
117,1003 (2,5 mDa)	$C_7H_{13}N_2O$	 1-sec-butylurea
233,1142 (0,5 mDa)	$C_8H_{11}N_2O_5$	 (1) [(1E)-3-(sec-butylamino)-2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)-3-oxoprop-1-en-1-yl] carbamic acid
175,1113 (3 mDa)	$C_7H_{13}N_2O_3$	 (2) [(1E)-3-(sec-butyl(hydroxy)amino)-2-hydroxy-1-methyl-3-oxoprop-1-en-1-yl] carbamic acid
175,1113 (3 mDa)	$C_7H_{13}N_2O_3$	 3-sec-butyl-2,5-dihydroxyimidazolidin-4-one
169,0603 (1 mDa)	$C_7H_{13}N_2O_3$	 1-sec-butylimidazolidin-2,4,5-trione

Figura 22. Subproductos de degradación encontrados para la oxidación de bromacil mediante cloración.²²

En vista de la evidencia recolectada, se tienen indicios de una degradación bastante completa, logrando al menos la descomposición hasta compuestos con masa molar menor a 50 g/mol (esto por el límite mínimo de detección de masa establecido para el equipo CG/MS usado). La probabilidad de que este tipo de compuestos permanezcan en la disolución es poca, ya que podrían poseer una alta volatilidad. La forma de las curvas sugiere que los productos de la "primera degradación" están consumiendo parte de los radicales formados. Por otro lado, no se encontraron en las pruebas llevadas a cabo, indicios de la permanencia de productos de degradación en las muestras. Es importante destacar el hecho de que un producto de degradación complejo, como los reportados en casos de cloración, son completamente determinables mediante espectrometría de masas, además de que se esperaría que absorban en alguna medida en el rango ultravioleta. En el Apéndice 7 se observan las rutas de degradación propuestas por Singh, Muneer y Bahnemann en el 2002 para la degradación de bromacil por acción de TiO_2 . En todos los casos que estos autores plantean productos finales de degradación que pueden ser detectados por cromatografía de gases acoplada a masas, siendo la estructura número 15 la de menor masa molar, con una masa de 118 g/mol, la cual podría haber sido detectada por el equipo de CG/MS usado.²⁶

5) CONCLUSIONES

- El sistema propuesto es capaz de degradar el bromacil en muestras de agua, con suficiente eficiencia para aplicación en sistemas reales.
- Las evidencias recabadas indican la formación de subproductos de degradación que también parecen ser degradados en la misma reacción.
- Soportar el catalizador parece generar una disminución en la rapidez de la catálisis, debida en parte a la disminución del área superficial para la generación de radicales.
- Tanto la radiación UV como el TiO₂ en fase anatasa mostraron ser ineficaces por separado, en la degradación de bromacil, con lo que se demuestra la acción de la fotocatalisis.
- El sistema no parece alcanzar estados de equilibrio químico, si no que se favorece la degradación completa de la materia orgánica.

6) RECOMENDACIONES

El éxito de las pruebas llevadas a cabo en el sistema a escala piloto, establece la conveniencia de llevar el sistema a una escala mayor, más comparable con sistemas reales de abastecimiento.

A pesar de que no se encontraron indicios de permanencia de productos de degradación en la disolución, es recomendable llevar a cabo pruebas de carbono orgánico total, con equipos que permitan su determinación en la escala de µg/L.

La posibilidad de obtener radiación UV como parte del rango emitido por la luz solar, presenta una opción que puede ser evaluada, para determinar si el sol es capaz de funcionar como fuente de luz UV para la reacción.

Es recomendable continuar estudiando materiales capaces de soportar el catalizador y facilitar tanto su puesta en contacto con el contaminante, como la separación de este de la disolución.

7) BIBLIOGRAFIA

1. Pretty, J.; Noble, A.; Bossio, D.; Dixon, J.; Hine, R.; Penning de Vries, F.; Morison, J. *Resource-Conserving Agriculture Increases Yields in Developing Countries*. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40 (4), 1114–1119.
2. [http://www.fao.org/docrep/w2598s/w2598s06.htm#evolución histórica de los plaguicidas](http://www.fao.org/docrep/w2598s/w2598s06.htm#evolución%20histórica%20de%20los%20plaguicidas). Consultado 06/04/2016
3. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Directriz General. *Aprobación de documentos de orientación para la adopción de decisiones en relación con productos químicos previamente identificados: Bromacil*. UNEP/FAO/PIC/INC. 6/6Add. 2. **28 de mayo de 1999**.
4. Bravo, V.; Rodríguez, T.; van Wendel de Joode, B.; Canto, N.; Calderón, G.; Turcios, M.; Menéndez, L.; Mejía, W.; Tatis, A.; Abrego, F.; de la Cruz, E.; Wesseling, C. *Monitoring pesticide use and associated health hazards in Central America*. *Int. J. Occup. Env. Heal.*, **2011**, 17, 258–269.
5. Carson, R. *Silent Spring*. Fawcett publications, Inc., Greenwich, Conn. **1962**.
6. http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Pesticides/POPred_S.pdf. Consultado 06/04/2016.
7. Ramírez, F. Importación de plaguicidas en Costa Rica. Informe Técnico periodo 2007-2009. IRET-UNA. **2011**
8. Boeglin, N. *Decimosexto informe estado de la Nación en desarrollo humano sostenible: Nivel de cumplimiento de decisiones judiciales en material ambiental relativas a la protección del recurso hídrico*. **2010**.
9. República de Costa Rica, Diario Oficial La Gaceta N° 62 del 28 de marzo de 2014. Acuerdo número 2014-073. **2014**
10. James, T.; Lauren, D. *Determination of Bromacil in Groundwater and in High Organic Matter Soils*. *J. Agric. Food. Chem.* **1995**, 43, 684-690.
11. Du Pont Agricultural Products. Material Safety Data Sheet for Bromacil Technical. Du Pont, Registration and Regulatory Affairs, Wilmington, DE. **1990**.
12. Ministerio de la Presidencia de España. Real Decreto 140/2003 del 7 de febrero. Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
13. Mora, D. Legislación es muy débil. (La Nación/El País 2 de octubre de 2008) (consultado 16/4/2014)
http://www.nacion.com/In_ee/2008/octubre/02/pais1715943.html

14. Feoli, H y Sequeira, M..*Informe sobre la situación de las nacientes de El Cairo, Luisiana y Milano de Siquirres. Informe interno.* Laboratorio Nacional de Aguas. Costa Rica. **2005**,12pp.
15. IRET. *Vulnerabilidad de las aguas subterráneas a la contaminación por plaguicidas en Costa Rica.* Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas, Instituto Internacional en Conservación y Manejo de Vida Silvestre. Escuela de Ciencias Ambientales, Universidad Nacional de Costa Rica. Heredia, Costa Rica.
16. De la Cruz, E.; Ruepert, C.; Wesseling, C.; Monge, P.; Chavarría, F.; Castillo, L.; Bravo, V. *Los plaguicidas de uso agropecuario en Costa Rica: impacto en la salud y el ambiente.* Área de Servicio Agropecuario y Medio Ambiente de la Contraloría General de la República. San José, Costa Rica. **2004**, 61pp.
17. Arellano, F.; Rodríguez, A.; Zúñiga, H.; Vásquez, M.; Ramírez, P.; Paredes, V.; Suárez, J. *Estudio hidrogeológico para la caracterización y delimitación de las zonas de recarga de las fuentes Milano y Cairo.* Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados. **2009**. 132 pp.
18. Zhang, M.; Geng, S.; Ustin, S.; Tanji, K. *Pesticide occurrence in groundwater in Tulare County, California.* Environmental Monitoring and Assessment 45: 101–127, **1997**.
19. Czub, G.; Mc Lachlan, M. *Bioaccumulation Potential of Persistent Organic Chemicals in Human.* *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 2406-2412.
20. Kim, S.; On, H.; Kim, D.; Jury, W.; Wang, Z. *Determination of bromacil transport as a function of water and carbon content in soils.* *J. Environ. Sci. Health. B.* **2007**, 42(5), 529-37.
21. Montero, V.; Chinchilla, R.; Coy, R.; Agüero, A.; Jiménez, J. *Evaluación en el agua para consumo humano de subproductos de cloración y su relación como inductores de mutagénesis (mutaciones celulares).* *Revista Tecnología en marcha.* **2013**, Número Especial, 22-29
22. García, F.; Ferrer, C.; Sánchez, B.; Ibáñez, M.; Hernández, F.; Sancho, J. *Investigación de los productos de transformación del herbicida bromacilo en aguas sometidas a procesos de cloración.* Artículos Técnicos. Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas, Universidad Jaume I. Castellón. **2011**.
23. Mora, D.; Chamizo, H.; Mata, A. *Cáncer gástrico en Costa Rica: ¿existe o no relación con la cloración del agua para consumo humano?* **2007**.
(Visitado 15/4/2014)

http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1409-14292007000100009

24. Torrents, A.; Anderson, B.; Hapeman, C. *Kinetics of bromacil ozonolysis*. *J. Agric. Food. Chem.* **1998**, 46, 1630-1636.
25. Hapeman, C.; Anderson, B.; Torrents, A.; Acher, A. *Mechanistic investigations concerning the aqueous ozonolysis of bromacil*. *J. Agric. Food. Chem.* **1997**, 45, 1006-1011.
26. Singh, H.; Muneer, M.; Bahnemann, D. *Photocatalysed degradation of an herbicide derivative, bromacil, in aqueous suspensions of titanium dioxide*. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, 2, 151–156.
27. Ohama, Y.; van Gemert, D. *Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials*. State of the art report of the RILEM Technical Committee 194-TDP. Springer, Londres 2008.
28. Chuncheng, C.; Pengxiang, L.; Hongwei, J.; Wanhong, M.; Jincai, Z. *Photocatalysis by Titanium Dioxide and Polyoxometalate TiO₂ Cocatalysts. Intermediates and Mechanistic Study*. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 329-337
29. Hernandez, F.; Beltran, J.; Lopez, F.; Gaspar, J. *Use of Solid-Phase microextraction for the quantitative determination of herbicides in soil and water samples*. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 2313-2322.
30. Centro Nacional de Metrología., *CNM-MRD-PT-030: Métodos analíticos adecuados a su propósito: Guía de laboratorio para la Validación de métodos y temas relacionados*. Eurachem, México, **2005**.
31. Fox, M.; Dulay, M. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Reviews.* **1993**, 93, 341-357.
32. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Gobierno de España. *La radiación solar*. Agencia Estatal de Meteorología. 13pp.
33. Barbosa, A.; Castro, I. *Remoción fotocatalítica de cianuro empleando catalizadores TiO₂, FeMoO₄/TiO₂, HPMoCu/TiO₂ con radiación solar simulada y reactor colector cilíndrico parabólico*. *Av. ciem. ing.* **2012**, 3(4), 69-79.
34. Kah, M.; Beulke, S.; Brown, C. *Factors influencing degradation of pesticides in soil*. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 4487-4492.
35. Yurkanis, P. *Organic Chemistry*. 5ta ed. Editorial Pearson. **2008**. 1441 pp.
36. EPA 832-F-99-064, *Folleto informativos de tecnología de aguas residuales, Desinfección con luz ultravioleta*. Washington D.C., **1999**.

37. P. Xu; J. Peccia; P. Fabian; J.W. Martyny; K. P. Fennelly; M. Hernández; S. L. Miller. *Efficacy of ultraviolet germicidal irradiation f upper-roon air in inactivation airborne bacterial spores and mycobacteria in full-scale studies. Atmospheric Enviroment. Vol. 37, 2003, 405-419.*
38. <http://www.wikiwand.com/de/Sonnenstrahlung> visitado 20/09/2016.
39. http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/wsh0302/es/ visitado 20/09/2016

8) ANEXOS

Anexo 1.

Elección de la marca de TiO₂ a utilizar durante las pruebas.

Anaranjado de metilo

Cuadro V. Resultados de degradación de anaranjado de metilo en suspensiones de TiO₂ de diferentes marcas.

Tiempo (min)	Absorbancia a 465 nm					
	Baker	Fisher	Grado Alimenticio	Baker	Fisher	Grado Alimenticio
-	0,499	0,495	0,495	0,408	0,408	0,411
0	0,344	0,325	0,365	0,293	0,283	0,229
10	0,344	0,330	0,361	0,243	0,265	0,214
20	0,305	0,315	0,316	0,205	0,245	0,166
30	0,271	0,280	0,276	0,204	0,212	0,138
40	0,241	0,257	0,243	0,154	0,152	0,098
50	0,211	0,215	0,211	0,089	0,054	0,057
60	0,177	0,181	0,180	-	-	-
Masa de TiO ₂ usada (g)	0,01036	0,01066	0,01059	0,02586	0,02457	0,02552

Cuadro VI. Normalización de los resultados mostrados en el cuadro V, con base en la absorbancia medida en t = 0 min.

Tiempo (min)	Señal normalizada respecto a t = 0 min.					
	Baker	Fisher	Grado Alimenticio	Baker	Fisher	Grado Alimenticio
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
10	1,000	1,015	0,989	1,060	1,962	0,966
20	0,887	0,969	0,866	0,919	1,696	0,806
30	0,788	0,862	0,756	0,823	1,342	0,595
40	0,701	0,791	0,666	0,621	0,962	0,422
50	0,613	0,662	0,578	0,359	0,342	0,246
60	0,515	0,557	0,493			

Azul de metileno

Cuadro VII. Resultados de degradación de azul de metileno en suspensiones de TiO₂ de diferentes marcas.

Tiempo (min)	Absorbancia a 665 nm					
	Baker	Baker	Fisher	Fisher	Grado Alimenticio	Grado Alimenticio
-	1,691	1,715	1,637	1,715	1,715	1,635
0	1,276	1,295	1,349	1,137	1,311	1,147
10	0,759	0,778	0,814	0,607	0,607	0,592
20	0,575	0,608	0,584	0,538	0,463	0,419
30	0,497	0,456	0,520	0,304	0,357	0,327
40	0,407	0,346	0,451	0,305	0,265	0,252
50	0,358	0,277	0,408	0,248	0,196	0,231
Masa de TiO ₂ usada	0,01058	0,01027	0,01005	0,01085	0,01090	0,01073

Cuadro VIII. Normalización de los resultados mostrados en el cuadro V, con base en la absorbancia medida en t = 0 min.

Tiempo (min)	Señal normalizada respecto a la absorbancia en t = 0 min.					
	Baker	Baker	Fisher	Fisher	Grado Alimenticio	Grado Alimenticio
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,595	0,601	0,603	0,534	0,463	0,516
20	0,451	0,469	0,433	0,473	0,353	0,365
30	0,389	0,352	0,385	0,267	0,272	0,285
40	0,319	0,267	0,334	0,268	0,202	0,220
50	0,281	0,214	0,302	0,218	0,150	0,201

Anexo 2.

Pruebas de adsorción

Cuadro IX. Resultados de la pruebas de adsorción de bromacil en suspensiones de TiO₂, para la réplica 1.

Masa TiO ₂ (g)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	Vol. Muestra (mL)	[TiO ₂] (%m/v)
Dsln Trabajo	17,56136	171		
0,00621	17,05475	166	15,0	0,0414
0,01121	17,38881	170	15,0	0,0747
0,01797	17,41786	170	15,0	0,120
0,03068	16,80794	164	15,0	0,205
0,03618	17,1526	167	15,0	0,241

Cuadro X. Datos necesarios para la aplicación del ajuste de la isoterma de Langmuir a la adsorción de bromacil en dióxido de titanio, para la réplica 1.

Masa de TiO ₂ usado (g)	Bromacil (C) (µg/L)	[Bromacil] a 48 h (µg/L)	Bromacil adsorbido (µg/L)	Y (µg Bromacil/g TiO ₂)	C/Y (g TiO ₂ /L)
0,00621	171	166	0,0705	11,4	14,7
0,01121	171	170	0,0211	1,88	90,0
0,01797	171	170	0,0168	0,936	181
0,03068	171	164	0,107	3,49	47,0
0,03618	171	167	0,0560	1,55	108

Cuadro XI. Resultados de la pruebas de adsorción de bromacil en suspensiones de TiO₂, para la réplica 2

Masa TiO ₂ (g)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	Vol. Muestra (mL)	[TiO ₂] (%m/v)
Dsln Trabajo	56,53752	559		
0,1016	53,1976	526	100	0,102
0,4087	56,16359	556	100	0,409
0,4997	54,38328	538	100	0,500
0,6039	55,75815	552	100	0,604
0,7109	53,87891	533	50	1,42

Cuadro XII. Datos necesarios para la aplicación del ajuste de la isoterma de Langmuir a la adsorción de bromacil en dióxido de titanio, para la réplica 2.

Masa de TiO ₂ usado (g)	Bromacil (C) (µg/L)	[Bromacil] a 48 h (µg/L)	Bromacil adsorbido (µg/L)	Y (µg Bromacil/g TiO ₂)	C/Y (g TiO ₂ /L)
0,1016	559	526	3,28	32,3	16,3
0,4087	559	556	0,340	0,832	667
0,4997	559	538	2,10	4,21	128
0,6039	559	552	0,742	1,23	449
0,7109	559	533	2,60	3,66	146

Anexo 3.

Degradación por TiO₂ a oscuras.

Cuadro XIII. Resultados de pruebas para determinar la capacidad del TiO₂ anatasa de degradar por sí solo el bromacil.

Tiempo (min)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)
Dsln. Inicial	58,2351	604	58,2351	604
0	55,8564	582	52,986	550
10	56,2965	585	52,2368	542
20	55,8812	582	53,01154	550
40	55,8752	582	52,5195	547
60	56,25687	586	52,51325	545
100	55,713658	580	53,2315	552
		TiO ₂ agregado = 0,221 g/L		TiO ₂ agregado = 0,402 g/L

Anexo 4.

Degradación por luz UV.

Cuadro XIV. Resultados de pruebas para determinar la capacidad de la radiación UV de la lámpara usada, de degradar por si misma el bromacil.

Tiempo de exposición (min)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] ($\mu\text{g/L}$)
0	17,57622	173
0	17,19139	170
15	17,26571	170
30	17,73186	175
45	17,4463	172
60	17,07495	168
360	17,67562	174
Promedio	17,3	171
Desviación Estándar	0,3	3

Anexo 5.

Pruebas de degradación en suspensión.

Cuadro XV. Resultados de degradación de bromacil expuesto a luz UV en presencia de una concentración alta de TiO₂.

Tiempo (min)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)
Dsln. Inic.	17,40126	172		
0	15,9647	158	60,8546	601
10	6,82078	67,3	22,3546	220
20	3,42625	33,7	11,6584	114
30	1,62343	15,8	7,3125	71,5
45	0,320476	2,89	1,2513	11,5
60	0	0	0	0
		TiO ₂ agregado = 3,10 g/L		TiO ₂ agregado = 3,14 g/L

Cuadro XVI. Resultados de degradación de bromacil expuesto a luz UV en presencia de una concentración baja de TiO₂.

Tiempo (min)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)
Dsln. Inic.	57,11211	606		
0	55,6391	591	16,2315	160
10	51,08578	542	13,8564	136
20	-	-	10,192	100
25	35,11362	372	-	-
30	-	-	6,461	63,0
45	22,32747	236	3,2413	31,2
60	-	-	1,254	11,5
75	11,29279	118	-	-
90	-	-	0	0
115	4,48089	46	-	-
		TiO ₂ agregado = 0,213 g/L		TiO ₂ agregado = 0,195 g/L

Cuadro XVII. Resultados de degradación de bromacil expuesto a luz UV en presencia de una concentración media de TiO₂.

Tiempo (min)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)
Dsln. Inic.	58,23648	605		
0	55,16154	573	14,5621	143
5	31,5911	328	-	-
10	20,22464	210	7,2806	71,2
20	6,76907	70	4,31562	41,8
30	-	-	1,5681	14,6
40	0,335279	3	-	-
45	-	-	0,1421	0,52
60	0	0	0	0
90	-	-	0	0
100	0	0	-	-
		TiO ₂ agregado = 1,44 g/L		TiO ₂ agregado = 1,51 g/L

Cuadro XVIII. Determinación de la rapidez inicial de degradación como pendiente de la porción lineal de la curva de variación de concentración de bromacil en función del tiempo.

TiO ₂ agregado (g/L)	[Bromacil] inic. (µg/L)	Rapidez inicial de degradación (µg/L/s)
0,195	160	2
1,510	160	7
3,100	158	9
0,213	591	5
1,440	573	36
3,140	601	38

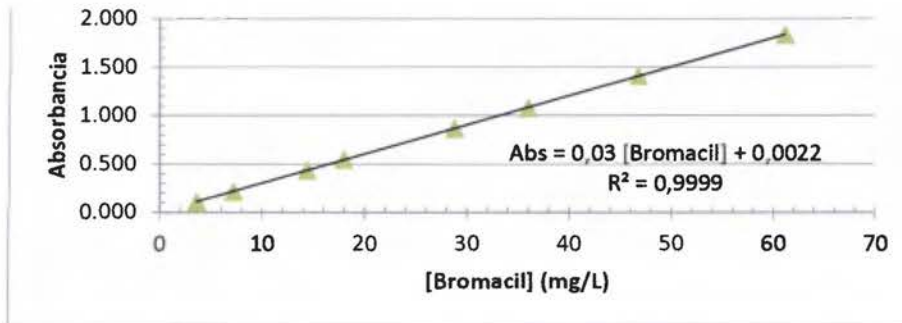


Figura 23. Curva de calibración para la cuantificación de bromacil mediante espectrofotometría en el ámbito de concentración de mg/L.

**Pruebas de degradación con el catalizador soportado en el fotorreactor.
Fotorreactor corto**

Cuadro XIX. Resultados obtenidos de las pruebas de degradación de bromacil en el fotorreactor de tubo corto.

	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5	
[Bromacil] inicial ($\mu\text{g/L}$)	160		100		80		80		80	
Flujo (mL/min)	165		164		164		163		162	
Tiempo (s)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] ($\mu\text{g/L}$)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] ($\mu\text{g/L}$)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] ($\mu\text{g/L}$)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] ($\mu\text{g/L}$)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] ($\mu\text{g/L}$)
-1440	-	-	-	-	-	-	7,67554	79	-	-
-1260	-	-	-	-	-	-	6,87546	71	-	-
-960	-	-	-	-	7,26961	75	-	-	-	-
-780	-	-	-	-	-	-	6,9084	71	-	-
-480	-	-	-	-	7,42083	77	-	-	-	-
-300	16,2064	168	10,0098	104	-	-	-	-	8,30424	86
-240					7,60012	79	-	-	-	-
-180	15,3202	159	9,1445	95	-	-	-	-	-	-
-120	-	-	-	-	7,69327	80	-	-	8,65922	90
-60	-	-	-	-	7,71763	80	-	-	-	-
0	15,8531	164	9,4927	98	7,9196	82	7,05714	73	8,13794	84
15	15,7335	163	9,7358	101	-	-	-	-	-	-
30	15,8908	165	9,3591	97	-	-	7,04812	73	8,90277	92
60	15,2194	158	9,1255	95	7,77843	81	6,39237	66	8,12877	84
120	14,9024	155	8,6290	89	7,36991	76	6,00281	62	7,72695	80
240	14,0803	146	8,0344	83	7,03999	73	6,18341	64	7,9109	82
480	-	-	7,4431	77	6,74958	70	5,86093	61	6,26682	65
960	9,4709	98	5,3489	55	4,94218	51	4,96868	51	4,99951	52
1140	-	-	-	-	-	-	-	-	4,01435	41
1920	-	-	-	-	-	-	2,92625	30	3,28283	34
2800	-	-	-	-	-	-	1,90275	20	-	-
3600	-	-	-	-	-	-	1,88159	19	-	-

Pruebas de degradación a largo plazo en el fotorreactor corto.

Cuadro XXI. Resultados obtenidos para la degradación de bromacil a un plazo de 24 horas usando el fotorreactor de tubo corto.

Tiempo (h)	Muestra Reactor		Muestra Reservorio		Bromacil degradado (µg/L)
	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	
0	7,5131	78,6	7,68541	80,4	-1,8
0,5	7,6548	80,1	7,62584	79,8	0,3
1	7,74381	81,0	7,4952	78,4	2,6
3	7,578	79,3	7,0123	73,4	5,9
6	7,62791	79,8	7,3256	76,7	3,2
24	7,74954	81,1	7,2105	75,5	5,6
28	7,7267	80,9	7,29476	76,3	4,5
48	7,8583	82,2	7,4038	77,5	4,8
	Promedio	80,4	-	77,3	3,1

Pruebas de degradación a largo plazo en el fotorreactor largo.

Cuadro XXII. Resultados obtenidos para la degradación de bromacil a un plazo de 24 horas usando el fotorreactor de tubo largo.

Tiempo (h)	Muestra Reactor		Muestra Reservorio		Bromacil degradado (µg/L)
	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	Señal (mAU*s)	[Bromacil] (µg/L)	
0	8,2549	86,4	7,78692	81,5	4,9
0,5	7,9581	83,3	7,68572	80,4	2,8
1	8,0123	83,9	7,75695	81,2	2,7
4	8,1085	84,9	7,5742	79,3	5,6
7	7,85456	82,2	7,5296	78,8	3,4
24	8,2215	86,0	7,634529	79,9	6,1
30	8,0359	84,1	7,59843	79,5	4,6
48	7,96527	83,4	7,65445	80,1	3,3
	Promedio	84,3	-	80,1	4,2

Anexo 7

Determinación de ecuación cinética para la degradación de bromacil en suspensiones de TiO₂.

B, concentración de bromacil (μg/L)

K_{ap}, Constante cinética aparente (min⁻¹)

$$\frac{-dB}{dt} = k_{ap}B \quad [2]$$

$$k_{ap} = \frac{-dB/B}{dt} \quad [3]$$

Cuadro XXIII. Obtención de constante aparente de cinetica de reacción

C _{TiO₂} (g/L)	Log (C _{TiO₂})	k _{ap} (min ⁻¹)	Incertidumbre k _{ap} (min ⁻¹)	log(k _{ap})
3,10	0,4914	0,081	0,002	-1,092
3,14	0,4969	0,088	0,006	-1,056
0,213	-0,6716	0,018	0,004	-1,745
0,195	-0,7100	0,024	0,001	-1,620
1,51	0,1790	0,062	0,005	-1,208
1,44*	0,1584	0,104	0,004	-0,983

*Dato no usado para modelos de ajuste lineal.

$$\log k_{ap} = m \log C_{TiO_2} + b \quad [4]$$

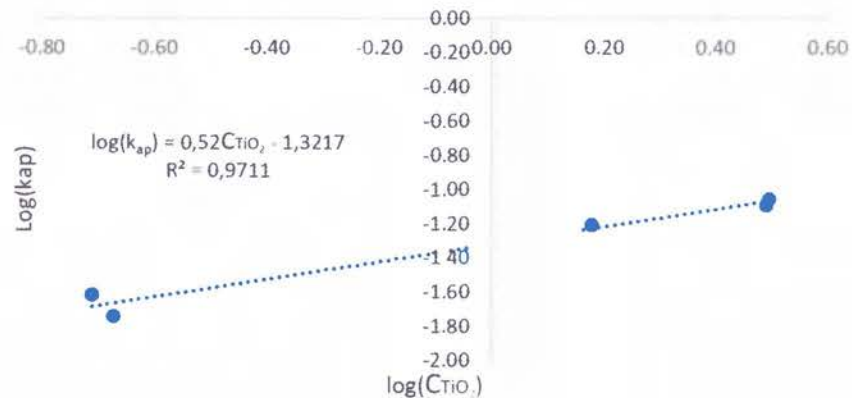


Figura 24. Ajuste lineal entre los logaritmos de la constante aparente de la cinetica de reacción y el contenido de dióxido de titanio disperso en el medio de reacción.

$$\log k_{ap} = 0,52 \log C_{TiO_2} - 1,32 \quad [5]$$

$$k_{ap} = 0,048 \times C_{TiO_2}^{0,52} \quad [6]$$

$$k_{ap} = 0,048 \times C_{TiO_2}^{0,52} \quad [6]$$

$$\frac{-dB}{dt} = k_{ap} B = 0,048 \times C_{TiO_2}^{0,52} \times B \quad [7]$$

Anexo 8

Esquemas para degradación de bromacil propuesto por Sing, Muneer y Bahnemann.²⁶

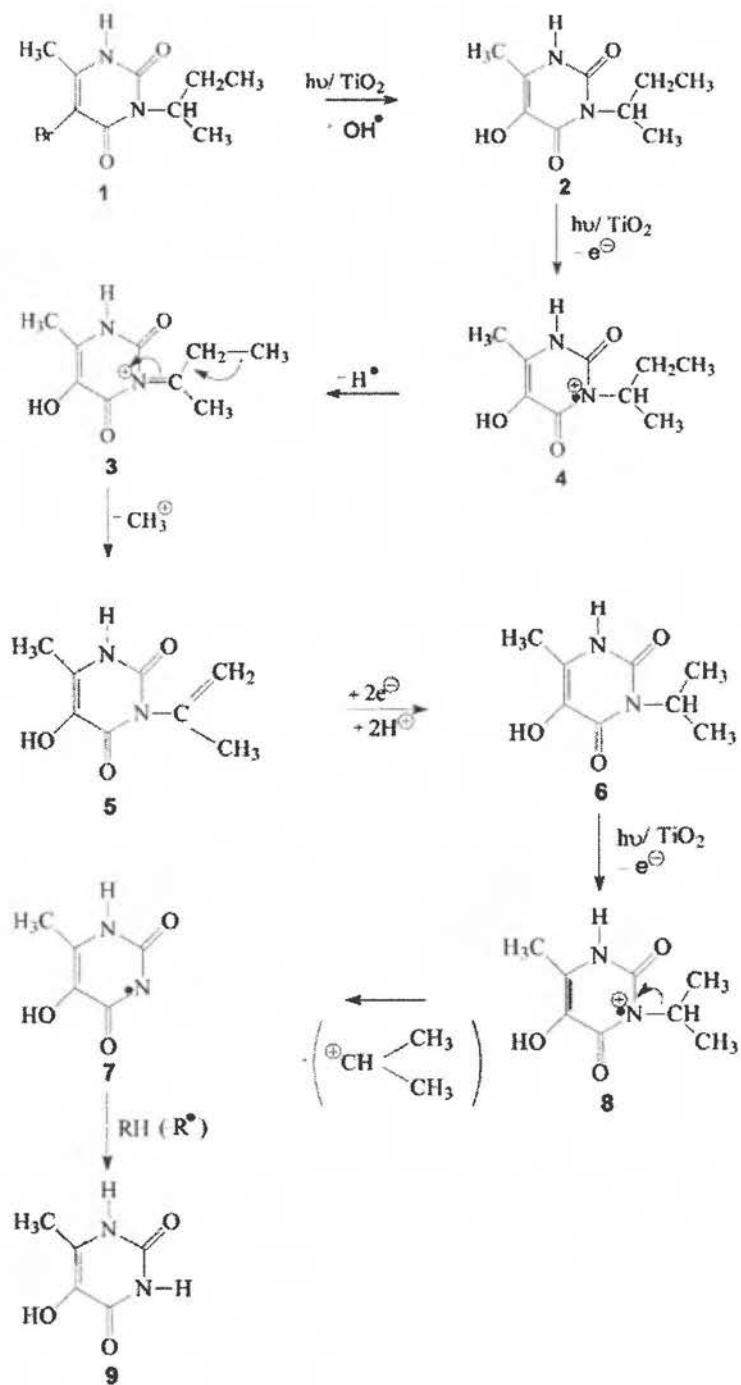


Figura 25. Esquema para degradación de bromacil por oxidación con TiO_2 .²⁶

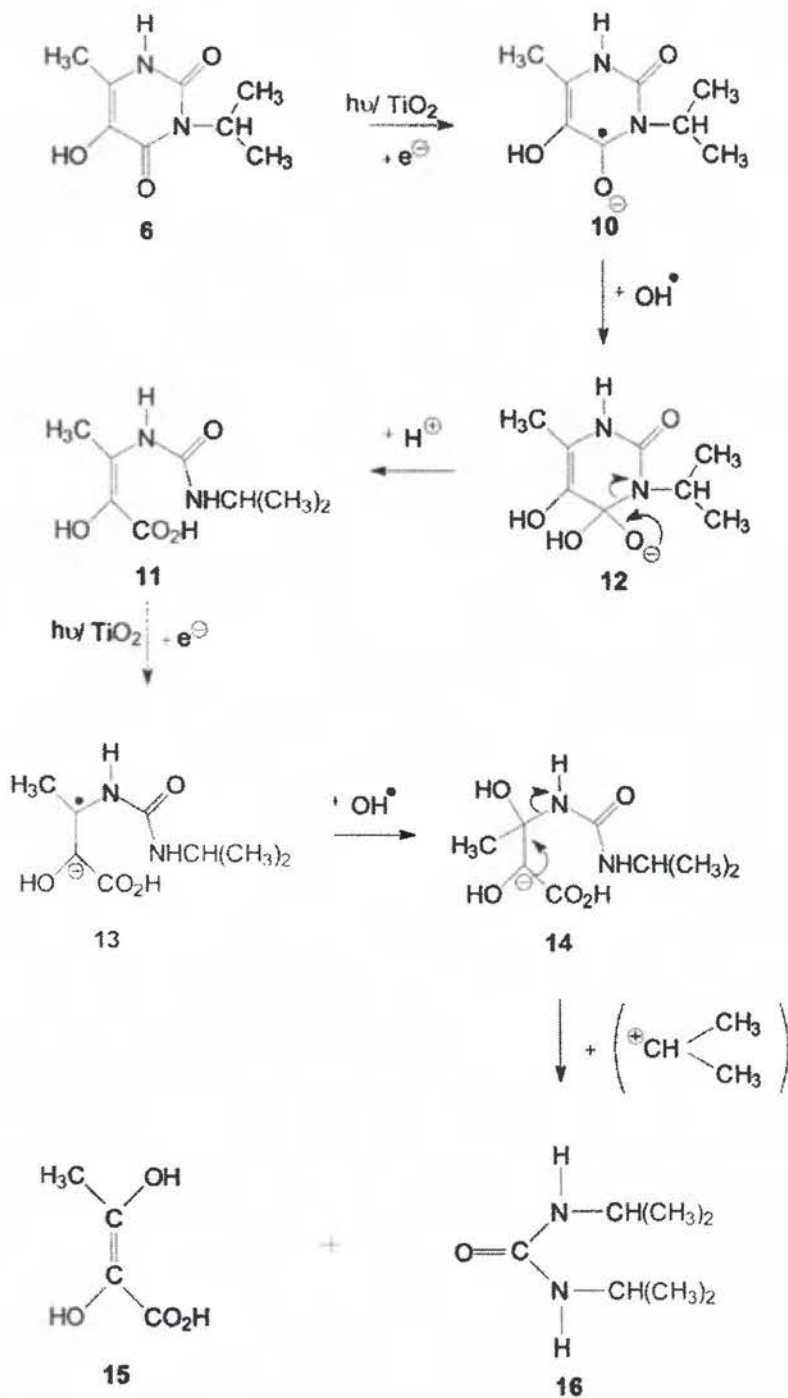


Figura 26. Esquema para degradación de bromacil por oxidación con TiO_2 .²⁶