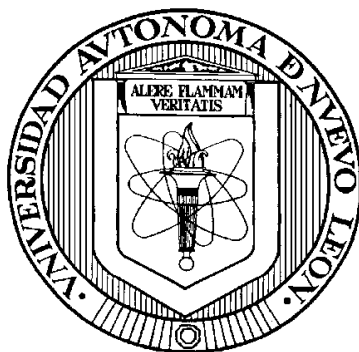


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



APLICACIÓN DE LOS PROCESOS FOTO ELECTRO-FENTON SOLAR Y  
FOTOCATÁLISIS SOLAR UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  PARA  
LA MINERALIZACIÓN DE METIDATIÓN

Por

Q. F. B. DALAÚ ELIZARRAGAZ DE LA ROSA

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en  
Química Analítica Ambiental

Julio 2016

**APLICACIÓN DE LOS PROCESOS FOTO ELECTRO-FENTON SOLAR Y  
FOTOCATÁLISIS SOLAR UTILIZANDO TIO<sub>2</sub> PARA  
LA MINERALIZACIÓN DE METIDATIÓN**

Aprobación de la Tesis:

---

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz  
Director de tesis

---

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar  
Co-Director de tesis

---

Dra. Aracely Hernández Ramírez  
Revisora

---

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera  
Revisora

---

Dra. Leonor María Blanco Jerez  
Revisora

---

Dra. Aracely Hernández Ramírez  
Subdirectora de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

Q. F. B. Dalaú Elizarragaz de la Rosa      Fecha de Graduación: Julio, 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: APLICACIÓN DE LOS PROCESOS FOTO ELECTRO-FENTON SOLAR Y FOTOCATÁLISIS SOLAR UTILIZANDO TIO<sub>2</sub> PARA LA MINERALIZACIÓN DE METIDATIÓN.

Número de páginas: 115

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental.

### **Propósito y Método del Estudio:**

El propósito de este estudio es la degradación y mineralización completa del plaguicida metidatió en medio acuoso, mediante el acoplamiento de un proceso foto electroquímico y fotocatalítico solar, en un reactor tipo batch de 20 L. Este sistema consiste en una celda de un solo compartimento utilizando como ánodo un electrodo de Diamante Dopado con Boro (DDB) y como cátodo un electrodo de difusión de gas (EDG); se empleó TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador, el cual se depositó sobre esferas de vidrio para ser incorporadas al reactor utilizando una malla de polietileno formando un lecho de esferas asegurando la mayor incidencia de radiación solar y de esta manera obtener un sistema acoplado AO-FEFS-FC

### **Contribuciones y Conclusiones:**

Se desarrolló un sistema electroquímico que permite la utilización simultánea de los procesos de oxidación anódica con producción de peróxido de hidrógeno (OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), foto electro-Fenton solar (FEFS) y fotocatalisis heterogénea solar (FHS) de 20 L de capacidad para el tratamiento del agua contaminada con metidatió. Este sistema opera a presiones relativamente bajas (~ 1 psi) en comparación con otros sistemas electroquímicos de capacidad similar los cuales requieren bombas hidráulicas para funcionar, además de utilizar una fuente de radiación renovable (radiación solar); el acoplamiento del proceso aumenta la eficiencia de corriente para la mineralización de metidatió y por lo tanto disminuye el costo energético de operación del proceso.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento al Dr. Edgar Jocsan Ruíz Ruíz director de mi tesis así como al Dr. Jorge Luis Guzmán Mar Co-director de la misma por su orientación y consejos a lo largo de la maestría. También agradezco a la Dra. Aracely Hernández Ramírez por su todo su apoyo durante mi posgrado al igual que a la Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera y la Dra. Leonor María Blanco Jerez por formar parte del Comité de Tesis y por sus valiosas sugerencias, aportaciones e interés en la revisión del presente trabajo. A todos los profesores y compañeros del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental y del posgrado de Química Analítica Ambiental.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

A la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León, también extendo mi agradecimiento al CIATEJ por permitirme realizar mi estancia en sus instalaciones y por su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

A mi familia por el apoyo moral que siempre me ha brindado en especial a mi esposa Nicole por su ayuda incondicional y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Fundamento teórico.....	4
1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación.....	4
1.1.1.1 Oxidación Anódica.....	5
1.1.1.2 Proceso Fenton (F), electro-Fenton (EF) y foto electro-Fenton (FEF).....	6
1.1.1.3 Fotocatálisis Heterogénea.....	8
1.1.2 Métodos de síntesis y deposición de fotocatalizadores.....	12
1.1.2.1 Síntesis <i>sol-gel</i> vía alcóxidos.....	12
1.1.2.2 Formación de películas por dip-coating.....	15
1.2. Antecedentes.....	16
1.2.1 Degradación y mineralización de metidatién.....	16
1.2.2 Acoplamiento de Procesos Avanzados de Oxidación para la degradación de pesticidas.....	19
1.3. Análisis crítico.....	21
1.4. Aportación científica.....	22
1.5. Hipótesis.....	23
1.6. Objetivos.....	23
1.6.1. Objetivo general.....	23
1.6.2. Objetivos específicos.....	23
2. METODOLOGÍA.....	25

2.1. Material y equipo de laboratorio.....	25
2.2. Reactivos.....	26
2.3. Síntesis y caracterización del catalizador.....	26
2.3.1. Síntesis y deposición de TiO <sub>2</sub> .....	26
2.3.2. Caracterización del catalizador.....	27
2.4. Técnicas analíticas.....	27
2.4.1. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.....	27
2.4.2. Cromatografía de Intercambio Iónico.....	28
2.4.3. Determinación de Carbono Orgánico Total.....	29
2.5. Construcción de un reactor electroquímico de 20 L.....	29
2.6. Electrogenación y cuantificación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	30
2.7. Degradación de metidación (Suprathion® 40% metidación) a nivel laboratorio.	31
2.7.1. Degradación de metidación por OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , EF y FEFS.....	32
2.7.2. Degradación de metidación por FHS en el reactor de 200 mL.....	32
2.7.3. Degradación de metidación por el proceso acoplado.....	34
2.8. Degradación de metidación en el reactor de 20 L.....	34
2.9. Elucidación del mecanismo de degradación.....	35
2.10. Disposición de residuos.....	36
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
3.1. Síntesis y deposición de TiO <sub>2</sub> sobre esferas de vidrio.....	37
3.2. Caracterización del catalizador.....	38
3.3. Electrogenación y cuantificación de peróxido de hidrógeno.....	43
3.4. Degradación de Suprathion® (40% metidación) en el reactor de 0.2 L...	47
3.4.1. Degradación de metidación por OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y EF.....	48
3.4.2. Degradación de metidación mediante el proceso acoplado FEFS-FHS.....	50
3.4.3. Comparación de la degradación de metidación mediante	

diversos procesos.....	52
3.4.4. Mineralización de metidación.....	54
3.4.5. Eficiencia de corriente de mineralización.....	56
3.4.6. Consumo energético para la mineralización de metidación.....	58
3.5. Determinación de subproductos y elucidación del mecanismo de degradación de metidación.....	60
3.6. Degradación de Suprathion® (40% metidación) en el reactor de 20 L.....	69
4. CONCLUSIONES.....	77
REFERENCIAS.....	79
APÉNDICES.....	84

## LISTA DE TABLAS

	Página
I. Ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidación sobre los métodos convencionales de degradación de contaminantes.....	3
II. Procesos Avanzados de Oxidación.....	4
III. Lista de equipo y material .....	25
IV. Lista de reactivos.....	26
V. Gradiente de concentración para la determinación de metidación por HPLC-QTOF.....	36
VI. Porcentaje de elementos analizados por EDX.....	40
VII. Acumulación y eficiencia de corriente de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> generado en los distintos sistemas electroquímicos.....	47
VIII. Diseño factorial 2 <sup>2</sup> utilizado para el proceso acoplado FEFS-FHS.....	51
IX. Costo energético para la mineralización de metidación mediante procesos avanzados de oxidación.....	60
X. Intermediarios de degradación al degradar metidación por OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y sus principales fragmentos determinados por HPLC-QTOF.....	67
XI. Consumo energético y costo de los procesos evaluados.....	75



## LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Estructura química del metidación.....	2
2. Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor-electrolito bajo iluminación.....	9
3. Deposición de TiO <sub>2</sub> sobre esferas de vidrio mediante <i>dip-coating</i> .....	26
4. Configuración del reactor de 20 L para el proceso de FEFS-FHS.....	30
5. Configuración del reactor de 0.2 L para el proceso FEFS-FHS.....	31
6. Apariencia del “sol” de TiO <sub>2</sub> sintetizado por el método <i>sol-gel</i> .....	37
7. Imagen a simple vista de las esferas de vidrio antes y después de 10 recubrimientos de TiO <sub>2</sub> .....	38
8. Imagen SEM de los depósitos de TiO <sub>2</sub> obtenidos sobre las esferas de vidrio a 20000 aumentos.....	39
9. Imagen obtenida del análisis EDX de las esferas con 10 capas de TiO <sub>2</sub> .....	40
10. Patrón de difracción de rayos X del dióxido de titanio tratado térmicamente a 500°C.....	41
11. Función Kubelka-Munk en función de la energía fotónica para el catalizador sintetizado y TiO <sub>2</sub> DP25.....	42
12. Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 0.1 y 0.2 A en 0.2 L.....	45
13. Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 2.28 y 3.48 A en 20 L.....	45
14. Degradación de metidación mediante OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aplicando 0.1 y 0.2 A.....	49
15. Degradación de metidación mediante EF a 0.1 y 0.2 A.....	50
16. Degradación de metidación mediante FHS, OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , EF, FEFS, FEFS-FHS.....	52
17. Cinéticas de degradación de metidación mediante los procesos de OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , EF, FEFS, FEFS-FHS.....	53

18. Mineralización de metidación mediante los procesos de FH, OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , EF, FEFS, FEFS-FHS.....	55
19. Eficiencia de corriente de mineralización (MCE) de metidación mediante los procesos OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , EF, FEFS, FEFS-FHS.....	58
20. Consumo energético de la mineralización de metidación mediante OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , EF, FEFS, FEFS-FHS.....	59
21. Evolución de ácido fórmico mediante los procesos OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y EF.....	62
22. Evolución de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> al degradar 50 mg L <sup>-1</sup> metidación por el proceso OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	63
23. Evolución de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> al degradar 50 mg L <sup>-1</sup> metidación por el proceso EF.....	65
24. Mecanismo de degradación cuando se trata una solución de metidación mediante OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	68
25. Degradación y mineralización de metidación mediante FEFS con agitación magnética y agitación con propela.....	71
26. Degradación y mineralización de metidación mediante FEFS-FHS.....	72
27. Foto del proceso FEFS-FHS acoplado a un reactor tipo CPC.....	73
28. Mineralización de metidación mediante el proceso FEFS-FHS acoplado a un reactor tipo CPC.....	74
29. Consumo energético por g de COT removido mediante FEFS, FEFS-FHS y FEFS-FHS con reactor tipo CPC.....	75

## NOMENCLATURA

PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
UV	Ultra Violeta
UVV	Ultra Violeta de Vacío
UV-Vis	Ultra Violeta Visible
DDB	Diamante Dopado con Boro
PAOE	Proceso Avanzado de Oxidación Electroquímico
OA	Oxidación Anódica
EF	Electro-Fenton
FF	Foto Fenton
FEF	Foto Electro-Fenton
FEFS	Foto Electro-Fenton Solar
FH	Fotocatálisis Heterogénea
FHS	Fotocatálisis Heterogénea Solar
$E_g$	Energía de Banda prohibida
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EDX	Espectroscopia de rayos X de energía difusa
XRD	Espectroscopia de Difracción de rayos X
DQO	Demanda Química de Oxígeno
CPC	Colector Parabólico Compuesto
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
HPLC-QTOF	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplado a espectrometría de masa-tiempo de vuelo
CII	Cromatografía de Intercambio Iónico
COT	Carbón Orgánico Total
EDA	Electrodo de difusión de aire
CE	Eficiencia de corriente
MCE	Eficiencia de corriente de mineralización
$CE_{TOC}$	Consumo energético por COT removido
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la demanda mundial de alimentos exige una mayor producción agrícola, tanto para consumo humano como para el sector pecuario. Para satisfacer esta demanda se ha recurrido al uso indiscriminado de plaguicidas, principalmente en países que se encuentran en desarrollo, en los cuales las regulaciones en cuanto al uso de plaguicidas aún son débiles [1]. Si bien es cierto, se ha mejorado la producción alimentaria, también existen efectos colaterales que es necesario considerar; ya que se ha ocasionado una contaminación generalizada de los ecosistemas naturales, como los cuerpos de agua superficiales y subterráneos, el suelo, el aire e incluso los cultivos en los que se aplican [2].

El estado de Nuevo León cuenta con una región agrícola importante para el país, en donde 354,820.39 hectáreas son destinadas para cultivos y representan un valor de producción agrícola de 3 mil 811 millones de pesos [3], entre ellas la citricultura es de las más destacadas. La llamada región citrícola del estado se conforma por los municipios de Montemorelos, Hualahuises, Allende, Linares, Cadereyta de Jiménez y General Terán; esta región comprende 25,445 hectáreas de huertas citrícolas correspondiendo el 82.7% a naranja, 11.6% a mandarina y el 5.7% a toronja. Es el 4° productor nacional de cítricos con una producción anual de 305,284.59 toneladas con un valor de producción de 606,097.97 miles de pesos contribuyendo con el 10% de la producción nacional [4].

En Nuevo León el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP) reportó el uso de plaguicidas estrictamente regulados por otros países, tal es el caso del 2,4-D y glifosato, los cuales se usan preferentemente ya que han resultado ser económicos y eficaces para el control de malezas en el cultivo de cítricos [5]. Sin embargo, en un estudio reciente [6] se determinó la presencia de plaguicidas que no habían sido reportados, tal es el caso del metidatió (S-2,3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiadiazol-3-ilmetil O,O-dimetilfosforoditioato), cuya estructura química se muestra en la Figura 1. Este compuesto se detectó en huertas cítricas del estado en una concentración de hasta  $0.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de fruta. El metidatió se utiliza para controlar un amplio espectro de insectos, ácaros y distintas plagas en una variedad de cultivos como nueces, cítricos, duraznos, árboles frutales de pepita, alcachofas, aceitunas, algodón, alfalfa (cultivados de semilla), cártamo y plantas ornamentales [7]. En México, la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) autoriza el uso de plaguicidas de distintas formulaciones comerciales que contienen metidatió como principio activo en concentraciones que van desde 2 al 96% (p/p); no obstante, su uso ha sido prohibido en otros países por el riesgo que representa a la salud y al ambiente [8, 9].

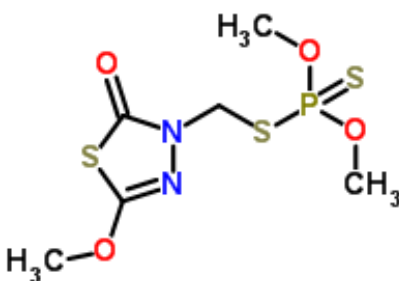


Figura 1. Estructura química del metidatió

La alta movilidad del metidación en el suelo y su solubilidad en agua (221 mg L<sup>-1</sup> a 22 °C) hace posible que se transporte hacia agua superficial o a los mantos freáticos [9]. El metidación es considerado altamente tóxico para los humanos, así como para aves, abejas y organismos acuáticos [10, 11]; por lo que es importante desarrollar métodos para la degradación de este y otros plaguicidas en agua. Este proyecto de investigación propone para este fin a los procesos avanzados de oxidación (PAO), los cuales están basados en la generación de radicales libres <sup>•</sup>OH, responsables de la degradación de los contaminantes orgánicos y que han resultado ser eficaces para la degradación de contaminantes recalcitrantes como los plaguicidas como se ha reportado en años recientes [12-15].

Los PAO presentan ventajas en comparación con los métodos convencionales de degradación de contaminantes, los cuales se enlistan en la Tabla I [16].

Tabla I. Ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidación sobre los métodos convencionales de degradación de contaminantes

Métodos convencionales	Ventajas de los PAO sobre los métodos convencionales de degradación de contaminantes
Biológicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Permiten la desinfección por inactivación de bacterias y virus.</li> <li>✓ No generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición final.</li> <li>✓ Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.</li> </ul>
Fisicoquímicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.</li> <li>✓ Generalmente se consigue la mineralización de los compuestos.</li> <li>✓ Útiles para tratar contaminantes a muy baja concentración.</li> <li>✓ No generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición final.</li> </ul>

Actualmente existe interés hacia la búsqueda y utilización de métodos de tratamiento de agua que además de eliminar los contaminantes, resulten económicos, eficaces y sustentables. Haciendo énfasis en esta última

característica, lo más deseable es que utilicen energías renovables, tal como la luz solar; es por eso que en este trabajo se llevó a cabo la degradación de metidación mediante un proceso foto electroquímico (foto electro-Fenton, FEF) y uno fotocatalítico (fotocatálisis heterogénea, FH) utilizando la radiación solar.

## 1.1 Fundamento teórico

### 1.1.1 Procesos Avanzados de Oxidación

Los PAO se basan en la generación *in situ* del radical hidroxilo. El radical hidroxilo tiene un gran poder oxidante debido a su alto potencial estándar de reducción:  $E^{\circ}_{(OH/H_2O)} = 2.80 \text{ V vs. ENH}$ , permitiendo así la oxidación no selectiva de compuestos orgánicos, pudiendo lograr una total conversión de los contaminantes hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [12].

Actualmente, se han desarrollado diversos PAO que involucran reacciones químicas, fotoquímicas y electroquímicas; se pueden clasificar en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos como se observa en la Tabla II [17].

Tabla II. Procesos Avanzados de Oxidación

Procesos no Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) y relacionados	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$
Oxidación electroquímica	UV/ $\text{O}_3$
Tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionados
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	Radiólisis
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	

Existe una gran diversidad de PAO los cuales ofrecen ventajas sobre los procesos convencionales como se mencionó en la Tabla 1. A continuación se describe el fundamento de oxidación anódica (OA), Fenton y sus variantes, y el proceso de fotocátalisis heterogénea (FH), los cuales se implementaron en el presente trabajo.

#### 1.1.1.1 Oxidación Anódica

La oxidación anódica (OA) es la forma más simple de los Procesos Avanzados de Oxidación Electroquímicos (PAOE); puede ser directa o indirecta. En caso de la OA directa el contaminante se oxida mediante una reacción de transferencia de carga entre el electrodo y el compuesto o especie electroactiva, mientras que en la OA indirecta el contaminante se oxida por la acción de especies oxidantes (principalmente el radical hidroxilo) formadas durante la oxidación del agua en el ánodo (M) representada en la siguiente ecuación (1) [12, 18]:



Uno de los factores más importantes en la OA es el material del electrodo. Se sabe que el ánodo de diamante dopado con boro (DDB) tiene características fisicoquímicas que lo han convertido en el electrodo más empleado en OA. Entre esas características se resaltan: estabilidad mecánica, térmica y electroquímica, así como una gran ventana de potencial mayor a 3.0 V, lo que le confiere un sobrevoltaje para la evolución de O<sub>2</sub> mucho mayor comparado con los ánodos



convencionales como el de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  y  $\text{Pt}$ . Además, la reacción de electrólisis que ocurre en el ánodo de DDB promueve la débil adsorción del radical hidroxilo en la superficie del DDB ( $\text{DDB}\cdot\text{OH}$ ) dejando disponible el radical hidroxilo el cual reacciona con la materia orgánica y la destruye [19, 20]. La reacción que involucra la formación de este intermediario es la que se representa en la ecuación 2:



#### 1.1.1.2 Proceso Fenton (F), electro-Fenton (EF) y foto electro-Fenton (FEF)

El proceso Fenton clásico (F) se basa en la reacción entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$  (reactivo de Fenton) produciendo el radical hidroxilo como se describe en la ecuación (3) [21, 22]. Por otro lado, existen variantes de esta reacción dependiendo del origen de catalizador, de la fuente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o si se suministra algún tipo de radiación.



El electro-Fenton (EF) es un PAOE basado en la electrogeneración del reactivo de Fenton o bien del  $\text{H}_2\text{O}_2$  [12]. Para generar peróxido de hidrógeno se utiliza un cátodo de material carbonáceo conductor como grafito, nanotubos de carbono-politetrafluoroetileno (PTFE), nanotubos de carbono inmovilizados en placas de grafito, de fibra de carbono activado (ACF), electrodos de difusión de gas por

mencionar los más comunes. En este tipo de materiales se produce el  $\text{H}_2\text{O}_2$  por la reducción de  $\text{O}_2$  vía dos electrones en medio ácido (ecuación 4). Por otra parte el  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogenerado puede oxidarse a  $\text{O}_2$  en el ánodo, vía  $\text{HO}_2^\cdot$  como intermediario, como se muestra en las ecuaciones 5 y 6, además también puede ocurrir la descomposición química del mismo (ecuación 7). Por ende, la acumulación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  será menor que su electrogeneración por lo que es importante cuantificar la cantidad que puede acumular un sistema electroquímico [12, 22].



Una de las ventajas del EF comparado con el proceso Fenton es la continua generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  por la electroreducción del  $\text{Fe}^{3+}$  (ecuación 8) mejorando así el rendimiento de la reacción Fenton al seguir generándose radicales hidroxilo.

Adicionalmente, la utilización de radiación UV en la reacción de Fenton y EF beneficia el rendimiento de ambos procesos debido a la acción catalítica de la radiación por medio de dos efectos principales: i) la producción de radicales hidroxilo por la foto-reducción del complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (ecuación 9), y ii) la fotólisis de los complejos estables que se forman entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y los ácidos carboxílicos,

los cuales son generados en las últimas etapas del proceso de degradación de contaminantes orgánicos (ecuación 10).



A los procesos que implican el uso de radiación UV se les conoce como foto-Fenton (FF) y foto electro-Fenton (FEF) si se utiliza una fuente de radiación artificial y foto-Fenton solar (FFS) foto electro-Fenton solar (FEFS) en el caso de utilizar luz solar [23, 24].

### 1.1.1.3 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) por un sólido (el fotocatalizador, generalmente un semiconductor de banda ancha) [25]. Los semiconductores presentan propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores, la teoría cuántica ha establecido una descripción de los niveles de energía de un semiconductor la cual se explica brevemente a continuación: el espectro de energía en un cristal ideal consiste en grupos de estado de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también Bandas de Valencia (BV) y de Conducción (BC), respectivamente. Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le llama banda de energía prohibida ( $E_g$ ).

En la región interfacial entre el sólido excitado y la disolución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa, de manera que el semiconductor es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

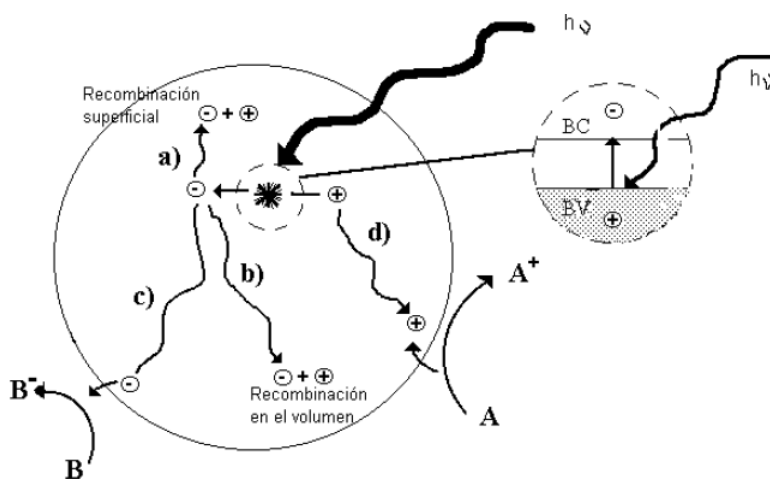


Figura 2. Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor-electrolito bajo iluminación.

En la Figura 2 se esquematizan los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada por un fotón que excede la energía de banda prohibida del semiconductor. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco como se muestra en la ecuación 11, cuyo tiempo de vida

media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse se recombinan entre ellos y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente) [25].



Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha [26], particularmente el  $\text{TiO}_2$ , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, dependiendo de las características del analito que se va a degradar [27], al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en la región del ultravioleta cercano (UVA). Con los huecos fotogenerados se da lugar a reacciones de oxidación como se muestra en las reacciones 12,13 y 14:



Mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso de reducción donde el oxígeno molecular disuelto actúa como aceptor de electrones

formando aniones superóxido (ecuación 15) que reaccionan en el medio formando peróxido de hidrógeno (ecuaciones 16 y 17) el cual genera más radicales libres por acción de la radiación UV (ecuación 18).



Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5 V). De esta forma, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación UV, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor [27].

Considerando las ventajas que cada proceso ofrece de manera individual, en el presente proyecto se busca la utilización de un sistema que acople un proceso foto electroquímico solar y un proceso fotocatalítico solar utilizando un fotocatalizador capaz de activarse con la radiación UV de la luz solar para la degradación de metidatió el cual es un plaguicida ampliamente utilizado en la región.

### 1.1.2 Métodos de síntesis y deposición de fotocatalizadores

La fotocatalisis heterogénea regularmente se lleva a cabo con el catalizador en suspensión para asegurar la mayor área de contacto con el contaminante en disolución. Sin embargo, cuando se acopla a un sistema electroquímico se debe evitar la adhesión del catalizador sobre los electrodos ya que debido al campo eléctrico aplicado y a la carga de las partículas del catalizador, estas pueden migrar y adherirse electrostáticamente formando una película sobre la superficie de los electrodos y provocar su pasivación. Para evitar este problema, se recurre a inmovilizar al catalizador sobre alguna superficie que le confiera estabilidad mecánica y fácil manipulación.

Existen diversas formas de soportar el fotocatalizador sobre algún sustrato, puede llevarse a cabo incorporando directamente las partículas del catalizador sobre el sustrato, o bien incorporase durante el método de síntesis. El método de síntesis *sol-gel* es uno de los métodos más utilizados ya que permite regular parámetros como el pH, tiempo y temperatura de reacción, tiempo de envejecimiento, uso de aditivos, etc., los cuales afectan las características morfológicas y estructurales del catalizador [28].

#### 1.1.2.1 Síntesis *sol-gel* vía alcóxidos

El método *sol-gel* puede definirse como la conversión de un precursor en disolución en un sólido inorgánico por medio de polimerización inorgánica inducida por hidrólisis; como precursor pueden utilizarse sales inorgánicas (cloruro, nitrato,

sulfato, etc.) o compuestos metal-orgánicos (alcóxidos) en disolución acuosa o con solventes orgánicos.

El proceso consiste primeramente en la preparación de una disolución homogénea seguida de 4 pasos: 1) conversión de la disolución homogénea a una disolución coloidal (*sol*) mediante la hidrólisis del precursor con el reactivo adecuado (agua o solución ácido/base) dando lugar a la formación de los monómeros y oligómeros suspendidos en forma de micelas, estos van aumentando de tamaño y se aglomeran para dar paso a la formación del *gel*; 2) el envejecimiento el cual permite la re-organización del *gel*; 3) secado en el cual se va parte del solvente que quedó atrapado en la estructura del *gel*; 4) tratamiento térmico o calcinación en donde se eliminan residuos de agua o de solvente que hayan quedado entre la estructura cristalina del óxido, la estructura cristalina depende de la temperatura de calcinación aplicada.

En varios trabajos de investigación se ha reportado la síntesis del  $\text{TiO}_2$  por este método utilizando como precursor el butóxido de titanio (IV) y dependiendo de las condiciones mencionadas anteriormente se ha obtenido la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , la cual generalmente es la que presenta mayor actividad fotocatalítica. A continuación se describen a detalle cada una de las etapas de la síntesis *sol-gel* vía alcóxidos:

- Hidrólisis: el proceso se inicia con la mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente (generalmente alcohol) a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada a la ambiente. Comúnmente se usan ácidos o bases para acelerar la reacción. La reacción de hidrólisis es la siguiente:





En donde M es el metal del óxido a sintetizar.

- Polimerización: durante esta etapa ocurren reacciones de condensación entre moléculas adyacentes en las cuales se eliminan  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ROH}$  para formar los enlaces metal-oxígeno. Las cadenas de polímeros crecen en dimensiones coloidales en el líquido dando lugar a la formación del *sol*.



- Gelación: durante esta etapa las cadenas de polímeros crecen de manera tridimensional a través del líquido, después el sistema se vuelve rígido (*gel*). El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del *gel*.
- Envejecimiento: durante esta etapa ocurre la reorganización de la estructura tridimensional del *gel*.
- Secado: en la fase de secado el agua y alcohol son removidos del sistema a temperatura moderada ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ), dejando un óxido metálico altamente hidroxilado el cual contiene residuos orgánicos de la síntesis.

- **Calcinación:** consiste en eliminar los compuestos orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, para ello es necesario someter el producto de la síntesis a temperatura entre 400-800°C, para obtener un óxido metálico cristalino con gran área superficial y microporosidad [29].

### 1.1.2.2 Formación de películas por dip-coating

Durante el proceso *sol-gel*, antes de que ocurra la gelación, la disolución coloidal o *sol* puede usarse para la preparación de capas delgadas de fotocatalizador mediante la técnica de dip-coating que consiste en cinco etapas: i) inmersión del sustrato en el *sol*, ii) extracción, iii) deposición, iv) drenado y v) evaporación.

El espesor de las películas depositadas por dip-coating depende de la viscosidad del líquido y de la velocidad con que se retira el sustrato. Las etapas de gelación y secado ocurren sobre el sustrato en cuestión de segundos o minutos por la evaporación del agua y solvente residual, después se calcina el sustrato para obtener el depósito del óxido metálico en la fase cristalina deseada [29].

De lo revisado en la sección 1.1 podemos destacar las diversas aplicaciones de los PAO así como su eficiencia en comparación con los métodos convencionales. Basados en este contexto, en el presente trabajo se implementaron los PAOE anteriormente descritos; así como el acoplamiento de la fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> para el tratamiento de una solución contaminada con metidatióon.

Por lo cual, como primer paso se procedió a realizar una búsqueda de los trabajos más relevantes relacionados con el uso de PAO para la degradación de contaminantes en agua.

## **1.2 Antecedentes**

Los PAOE han resultado ser efectivos para la degradación y mineralización de distintos contaminantes en agua [21, 22, 30, 31]. En el presente trabajo se realizó una extensa revisión bibliográfica referente a la aplicación de distintas técnicas para la degradación de metidación, además se han incluido los trabajos más relevantes y recientes sobre la utilización de PAOE foto asistidos para la degradación de distintos contaminantes.

### **1.2.1 Degradación y mineralización de metidación por diversos procesos**

La degradación de metidación se ha llevado a cabo por distintos procesos donde se ha evaluado el nivel de degradación, descontaminación y mineralización en disolución acuosa.

Hachami y colaboradores (2014) [18] estudiaron la degradación de 423.2 mg L<sup>-1</sup> de metidación por OA utilizando un ánodo de DDB. La electrólisis fue llevada a cabo durante 120 min en 75 mL de disolución. Se evaluó el efecto de tres factores sobre la degradación y mineralización del metidación: la densidad de corriente, la adición de iones cloruro y la temperatura. Observaron que a una concentración de 2 y 3% de NaCl, se obtuvo una disminución de DQO de 85, y 72%, respectivamente. Concluyeron que la adición de Cl<sup>-</sup> inhibe la reacción de evolución de O<sub>2</sub> y favorece la producción de radicales hidroxilo, radicales cloro y radicales

oxicloro; además demostraron que la corriente aplicada incrementa la tasa de oxidación electroquímica del proceso obteniendo que bajo las mejores condiciones encontradas ( $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $25^\circ\text{C}$  y 2% NaCl) se alcanzó una disminución de la DQO de 85% en 120 min de electrólisis.

Ballesteros y colaboradores (2008) [30] degradaron una solución de metidatió en mezcla con dimetoato, oxidemeton-metilo y carbaril ( $C_0$ : 47.1, 36.2, 44.8 y 47.4 mg/L, respectivamente) la cual se trató por foto-Fenton en un colector parabólico compuesto (CPC, superficie irradiada  $3.1 \text{ m}^2$ , volumen irradiado 22 L) bajo radiación solar constante de  $30 \text{ W m}^{-2}$ , concentración inicial de 20 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  y 100 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 2.7. Lograron la degradación completa de los plaguicidas en 78 min quedando solo trazas de carbaril. Posteriormente estudiaron la biodegradabilidad de la solución tratada mediante foto-Fenton concluyendo que un pre-tratamiento con este proceso beneficia la biodegradación de tal manera que un tratamiento posterior con *Pseudomona Putida* disminuyó el carbono orgánico disuelto a  $40 \text{ mg L}^{-1}$  en 120 h de tratamiento.

Por otro lado, se ha utilizado la fotocatalisis heterogénea para la degradación de metidatió en disoluciones acuosas. El grupo de Arques y colaboradores (2009) [32] llevaron a cabo la degradación de metidatió (50 mg/L) y carbaril (50 mg/L) mediante fotocatalisis orgánica, estudiaron la capacidad fotocatalítica de tres moléculas orgánicas siendo el trifeniltiopirilinio ( $\text{TPTP}^+$ ) el que mostró mejor desempeño como fotocatalizador obteniendo un porcentaje de mineralización de 38%. Identificaron los principales intermediarios de reacción mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas obteniendo cinco

intermediarios principales los cuales se nombran a continuación: 5-metoxi-2,3-dihidro-1,3,4-tiadiazol-2-ona; 1,3,4-tiadiazol-2,5-diona; ácido 2-tiocarboxidiaceno; O,O,S-trimetilfosforoditioato y O,O,S-trimetilfosforotioato. No se reportan estudios de toxicidad para los subproductos de degradación determinados en este trabajo, pero, es posible que el 5-metoxi-2,3-dihidro-1,3,4-tiadiazol-2-ona; 1, 3,4-tiadiazol-2,5-diona; ácido 2-tiocarboxidiaceno presenten toxicidad similar al metidati3n [33], por lo que es importante mineralizarlo por completo y por ende asegurar la eliminaci3n total de los subproductos de degradaci3n.

García-Ripoll y colaboradores (2007) [31] estudiaron la degradaci3n del insecticida Ultracid™ el cual contiene metidati3n como principio activo (40% p/v) mediante fotocatalisis con TiO<sub>2</sub>. El experimento a nivel laboratorio se llev3 a cabo en un volumen de 250 mL utilizando una l3mpara UV y distintas cargas de TiO<sub>2</sub> (0.2 y 0.5 g L<sup>-1</sup>) logrando la completa degradaci3n y mineralizaci3n a los 100 y 400 min, respectivamente. Este mismo experimento se escal3 a un reactor tipo CPC con un volumen de irradiado de 20 L y utilizando una carga de TiO<sub>2</sub> de 0.2 g L<sup>-1</sup> obteniendo una completa degradaci3n de metidati3n a los 100 min; no obstante, fueron necesarios hasta 500 min de reacci3n para lograr una mineralizaci3n mayor a 95% lo que indica que la fotocatalisis heterog3nea con TiO<sub>2</sub> requiere tiempos de radiaci3n solar relativamente largos para lograr la mineralizaci3n total del metidati3n.

### 1.2.2 Acoplamiento de Procesos Avanzados de Oxidación para la degradación de pesticidas

En cuanto a la combinación de procesos para la degradación de plaguicidas, Garza-Campos y colaboradores (2014) [34] reportan la mineralización del herbicida atrazina al acoplar el proceso de FEFS y fotocátalisis heterogénea solar (FHS). La reacción fue llevada a cabo en 200 mL de disolución con 20 mg L<sup>-1</sup> de atrazina, un ánodo de diamante dopado con boro (DDB), el catalizador utilizado fue TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método *sol-gel* y soportado en esferas de vidrio, y fue realizado bajo una radiación solar media de 1150 W m<sup>-2</sup>. En todos los experimentos se aplicó una corriente de 100 mA y una concentración de Fe<sup>2+</sup> de 0.1 mM, obteniendo una eficiencia de degradación para los distintos tratamientos en orden creciente OA < EF < FEFS < FEFS acoplado a FHS, siendo este último el que mostró mayor eficiencia obteniendo un 80% de mineralización, la contribución de la FHS fue de 9% en la mineralización después de 300 min de electrólisis.

En relación a la aplicación de PAOE fotoasistidos, Boye *et al.* (2003) [35] degradaron el pesticida 2,4,5-T (100 mg·L<sup>-1</sup>) mediante OA, EF y FEF encontrando que el FEF logró la completa mineralización a los 180 min de reacción, además se realizó el cálculo de eficiencia de corriente para cada uno de los procesos obteniendo una mayor eficiencia de corriente de mineralización del 2,4,5-T mediante el FEF.

Abdessalem *et al.* (2010) [36] reporta la degradación de clortoluron, carbofuran y bentazon en mezcla mediante EF y FF, comparando la eficiencia de ambos métodos. Se estudiaron las condiciones óptimas de degradación para cada método (concentración inicial: 0.05 mmol L<sup>-1</sup> para cada pesticida, 1 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> y 100 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para FF) y se llevaron a cabo las reacciones de degradación en una celda cilíndrica con un ánodo de Pt y un cátodo de fieltro de carbón para el EF. Se obtuvo una disminución del 90% del COT a las 2 y 8 h por FF y EF, respectivamente. Concluyeron con respecto a la mineralización que el FF era más eficiente que el EF; por el contrario, debido a la utilización de una lámpara UV el FF resulta ser más costoso en cuanto a gasto de reactivos y consumo de energía, siendo hasta 4 veces más caro que el EF.

E. Brillas (2014) [12] presenta una revisión de los procesos FEF y FEFS en la aplicación para el tratamiento de distintos contaminantes orgánicos tales como fármacos, plaguicidas y colorantes. En comparación con OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y EF los procesos de FEF y FEFS resultaron ser más eficientes en cuanto a la mineralización de la mayoría de los compuestos que este grupo de investigación ha realizado. Con el fin de escalar estos procesos a volúmenes mayores (2.5 y 10 L) proponen y utilizan reactores los cuales consisten en un sistema de recirculación, un reactor fotocatalítico solar y un reactor electroquímico tipo filtro prensa con electrodo de difusión de gas, dichos reactores operan a presiones relativamente elevadas (~20 psi) requiriendo el uso de bombas hidráulicas.

### 1.3 Análisis crítico

A partir del análisis de la literatura consultada sobre el empleo de PAOE fotoasistidos y el acoplamiento de estos con otros PAO, se pueden deducir los siguientes aspectos:

El metidación en mezcla con otros plaguicidas se puede descomponer por FF hasta un nivel biodegradable; no obstante, se requieren tiempos largos de tratamiento biológico (mayores a 120 h) para llevar estos contaminantes a niveles ambientalmente aceptables.

Por otro lado, el tratamiento de metidación en disolución acuosa mediante oxidación anódica sobre un ánodo de DDB ha mostrado una disminución del 85% de DQO en 120 min de reacción.

En el trabajo de García-Ripoll se llevó a cabo la degradación completa de metidación en 100 min, en cambio, para lograr una mineralización de metidación >95% se requieren tiempos de radiación solar relativamente largos (500 min) cuando se utiliza el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , además para tratar los 20 L de disolución utilizaron un reactor CPC que requiere el uso de bombas hidráulicas lo cual conlleva a un mayor consumo energético.

Comúnmente la fotocátalisis se realiza utilizando el catalizador en suspensión. Si está acoplada a un sistema electroquímico y el catalizador se encuentra en suspensión puede ocurrir la pasivación de los electrodos al adherirse el catalizador sobre estos. Por lo tanto, es necesario mantener fijo el catalizador sobre un sustrato que le proporcione estabilidad mecánica, por lo que en este trabajo de investigación se propone utilizar esferas de vidrio como sustrato.



El acoplamiento del proceso FH al proceso de FEFS mejora la degradación y mineralización de distintos contaminantes orgánicos. El sistema comúnmente empleado para FEFS para volúmenes mayores a 2.5 L, consiste en una planta con recirculación, con un reactor tipo filtro-prensa el cual opera a presiones de aire relativamente altas (20 psi) [12].

El proceso de FEFS, el cual aprovecha la radiación UV proveniente del Sol, ha resultado ser más eficiente para la degradación de distintos contaminantes en comparación con el FEF, el cual utiliza fuentes de radiación UV artificiales, lo que redundaría en un menor costo de operación [23,34].

Por lo que este trabajo propone un sistema que permita la completa mineralización del metidatió en un tiempo menor al reportado por fotocatalisis heterogénea, se llevó a cabo en un reactor tipo batch con un volumen de 20 L, el cual utilizó la luz solar natural como fuente de radiación UV y se evitó el uso de bombas hidráulicas para disminuir el consumo energético.

#### **1.4 Aportación científica**

Implementación de un sistema de tratamiento de agua en un reactor de 20 L en el cual se acoplan los procesos foto electro-Fenton solar y fotocatalisis heterogénea solar empleando  $\text{TiO}_2$  soportado sobre esferas de vidrio para la mineralización total de metidatió.

## 1.5 Hipótesis

Se mineraliza completamente el metidación en un reactor de 20 L usando foto electro-Fenton solar acoplado a fotocatalisis heterogénea solar con  $\text{TiO}_2$  soportado sobre esferas de vidrio en un tiempo menor a 400 min.

## 1.6 Objetivos

### 1.6.1 Objetivo general

Mineralizar completamente el metidación en un reactor de 20 L usando foto electro-Fenton solar acoplado a fotocatalisis heterogénea solar con  $\text{TiO}_2$  soportado sobre esferas de vidrio.

### 1.6.2 Objetivos específicos

- ✚ Sintetizar  $\text{TiO}_2$  mediante el método *sol-gel* y depositarlo mediante la técnica de dip-coating sobre esferas de vidrio.
  
- ✚ Caracterizar los depósitos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos mediante Microscopia Electrónica de Barrido acoplado a Espectroscopia de Rayos X de Energía Difusa (SEM-EDX), Espectroscopia de Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis.
  
- ✚ Implementar el método de análisis cromatográfico para el seguimiento de la degradación del metidación y los subproductos de degradación.

- ✚ Construir un reactor electroquímico de 20 L empleando un cátodo de difusión de gas y un ánodo de DDB.
  
- ✚ Determinar la cantidad de  $H_2O_2$  electrogenerado en el reactor a nivel laboratorio y en el reactor de 20 L.
  
- ✚ Degradación y mineralización del metidati6n mediante OA- $H_2O_2$ , EF, FEFS y FEFS-FC en el reactor a nivel laboratorio y en el reactor de 20 L.
  
- ✚ Determinar los intermediarios principales de la degradaci6n de metidati6n utilizando cromatografía de líquidos acoplado a espectrometría de masas.

## CAPÍTULO II

### 2. METODOLOGÍA

En esta sección se describen las técnicas y metodologías que se utilizaron para llevar a cabo la síntesis y deposición de TiO<sub>2</sub> sobre las esferas de vidrio, las técnicas analíticas empleadas para la monitorización de la degradación y mineralización del metidación, así como las condiciones experimentales de los PAO que se estudiaron en este trabajo. En las tablas III y IV se resumen, respectivamente) el material y reactivos empleados en el desarrollo experimental de este trabajo.

#### 2.1 Material y equipo de laboratorio

Tabla III. Lista de equipos y material

<b>Equipo y/o material</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Analizador de Carbón Orgánico Total	Shimadzu	TOC-VCSH
Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución	Young Ling	YL-9100
Cromatógrafo de Exclusión e Intercambio iónico	Thermo Scientific	Dionex ICS-1100
Espectrofotómetro de UV-Vis	Varian	Cary 50
Mufla programable digital	THERMOLINE	47900
Balanza analítica	Denver Instrument	TP-214
pH metro	Thermo Scientific	ORION 3 STAR
Plancha de calentamiento y agitación	IKA	C-MAG HS10
	Thermo Scientific	Cimarec
Fuente de Poder		MPL-1303
Bomba de aire para pecera	Elite	799
Material de vidrio	PYREX	NA
Electrodos de DDB (6.5 cm <sup>2</sup> y 57 cm <sup>2</sup> )	Adamant y Metaken	NA
Electrodo de difusión de gas (1.33cm <sup>2</sup> y 45.6 cm <sup>2</sup> )	Sainergy Tech, Inc.	NA
Electrodo de Tela de Carbón (30 cm <sup>2</sup> )	E-TEK	NA
Radiómetro solar	Daystar Inc.	NA
Radiómetro UV	Delta OHM	HD 2102.2
HPLC-QTOF	Agilent technologies	6530 A

## 2.2 Reactivos

Tabla IV. Lista de reactivos

Compuesto	Fórmula	Pureza	Marca
Suprathion	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	40%	Syngenta
Metidatión	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	99.99%	Supelco
Butóxido de titanio	$Ti(ButO)_4$	97%	Fluka
Alcohol sec-butílico	$C_4H_{10}O$	99%	Tedia
Ácido fórmico	$CHOOH$	88%	Fermont
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	97.7%	J.T. Baker
Sulfato de sodio anhidro	$Na_2SO_4$	99%	LeMont
Sulfato de hierro (II) hepta-hidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	99%	Jalmek
Acetonitrilo	$CH_3CN$	99.9%	Syigma Aldrich
Oxisulfato de Titanio	$TiOSO_4$	99.99%	Riedel-de Haën
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2$	30%	LeMont
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	99.9%	Fermont

## 2.3 Síntesis y caracterización del catalizador

### 2.3.1 Síntesis y deposición de $TiO_2$

La síntesis del  $TiO_2$  se llevó a cabo por el método *sol-gel* utilizando butóxido de titanio como precursor y alcohol sec-butílico como solvente.

El procedimiento y las cantidades de reactivos utilizadas para recubrir lotes de 200 g de esferas de vidrio con  $TiO_2$  se describen a continuación y se muestra el procedimiento en la Figura 3:

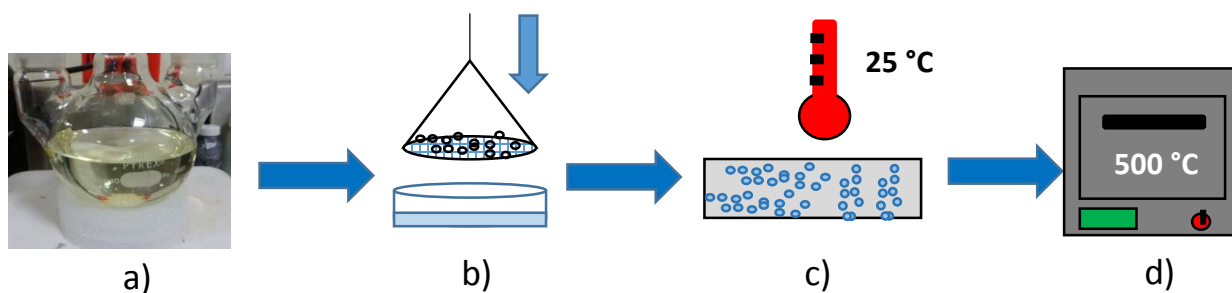


Figura 3. Deposición de  $TiO_2$  sobre esferas de vidrio mediante dip-coating, a) *sol* de  $TiO_2$ , b) inmersión de esferas en el *sol*, c) evaporación de solvente a temperatura ambiente, d) calcinación.

En un matraz bola se añadieron 50 mL de alcohol sec-butílico al cual se le añadieron 14.7 mL de butóxido de titanio y se agitó hasta su disolución. Posteriormente se ajustó a pH 3 añadiendo gota a gota ácido acético glacial. Previamente se preparó una disolución de 1 mL de agua en 50 mL de alcohol sec-butílico la cual se añadió gota a gota al matraz donde se tenía el precursor para llevar a cabo la hidrólisis. Después se mantuvo en agitación magnética constante durante 24 h (inciso a).

Se sumergen las esferas en la disolución descrita anteriormente durante 5 s (inciso b), se dejan secar a temperatura ambiente durante 60 min (inciso c) y se llevan a calcinación 1 hora a 500°C utilizando una rampa de calcinación de 10°C/min (inciso d). Se repitió el procedimiento cada 24 h hasta obtener 10 capas.

### **2.3.2 Caracterización del catalizador**

Las esferas recubiertas con TiO<sub>2</sub> fueron analizadas por las técnicas de SEM-EDX para su caracterización morfológica mientras que el análisis estructural se realizó mediante Espectroscopia de difracción de rayos X (XRD) del polvo obtenido de la síntesis después de la calcinación, la determinación de la Eg se realizó mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis.

## **2.4 Técnicas analíticas**

### **2.4.1 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución con detector UV**

Se utilizó cromatografía de líquidos de alta resolución en fase reversa para la monitorización de la degradación del metidatión, la curva de calibración para este

compuesto fue en un rango de 2.65 a 132.8 mg·L<sup>-1</sup> (apéndice 1). Cada estándar fue filtrado con un filtro de nylon de 45 µm, antes de ser inyectado al cromatógrafo de líquidos con detector de UV-Vis.

Las condiciones cromatográficas se establecieron utilizando una columna Hypersil Gold C18, tamaño de partícula 5 µm, dimensiones 250 x 4.6 mm, marca Thermo Scientific, la fase móvil estaba constituida por acetonitrilo y agua en relación 70:30, la elución fue en modo isocrático utilizando un caudal de 1.4 mL min<sup>-1</sup> y la longitud de onda de detección a 235 nm.

Se tomaron muestras de 3 mL a lo largo de la reacción, cada 2 min durante los primeros 10 min, luego cada 10 min durante la primera hora y cada 30 min durante el resto de la reacción.

#### **2.4.2 Cromatografía de Intercambio iónico (CII)**

Para el seguimiento de la evolución de los aniones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y HCOO<sup>-</sup> durante la degradación de metidación se utilizó un cromatógrafo de intercambio iónico con detector de conductividad.

Se realizó una curva de calibración en un rango de 0.5 a 10 mg L<sup>-1</sup> para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y para NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y de 1 a 20 mg L<sup>-1</sup> para PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Para la determinación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> se utilizó una columna Dionex Ion Pac<sup>®</sup> AS23 (4 x 250 mm), supresor Dionex AERS 500, fase móvil de carbonatos (4.5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:0.8 mM NaHCO<sub>3</sub>) y caudal de 1.2 mL/min; para la determinación de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se utilizó una columna Dionex Ion Pack<sup>®</sup> CS12A (4 x 250 mm), supresor Dionex CERS 500, fase móvil ácido

metanosulfónico 20 mM y caudal de 0.8 mL/min. Se tomó muestra (1 mL para cationes y 5 mL para aniones) cada 30 min durante la reacción.

Después cada muestra se aforaba a 10 mL y se llevaba a su análisis por Cromatografía de Intercambio Iónico.

### **2.4.3 Determinación de Carbono Orgánico Total**

El seguimiento de la mineralización de metidación se evaluó mediante la medición del Carbono Orgánico Total (COT) utilizando un analizador marca Shimadzu modelo TOC-V CSH. Se tomaron alícuotas de 5 mL cada hora durante la reacción.

## **2.5 Construcción de un reactor electroquímico de 20 L**

Se utilizó un contenedor de 20 L de polipropileno (PP No. 5) el cual permite el paso del 65% de la radiación UV solar (se determinó experimentalmente). El reactor de 20 L se conforma por un ánodo de DDB de 48 cm<sup>2</sup> de área geométrica y un electrodo de difusión de gas como cátodo de 45 cm<sup>2</sup> (tela de carbón conductor (PTFE) 30% y carbón vulcan, marca Sainergy Tech (India). Las esferas cubiertas con el catalizador se colocaron dentro del reactor solar como se muestra en la Figura 4.



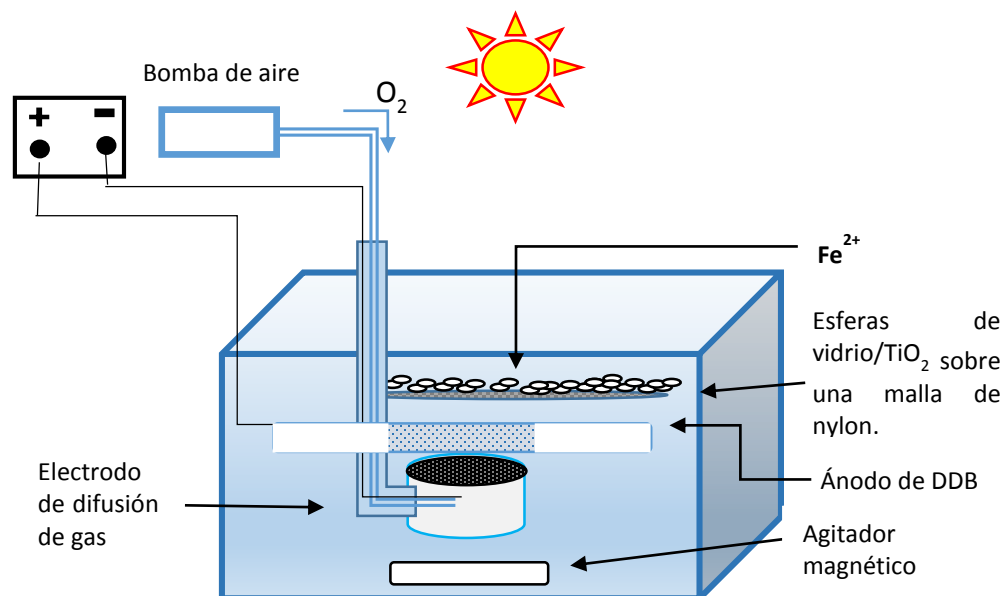


Figura 4. Configuración del reactor de 20 L para el proceso de FEFS-FH.

## 2.6 Electrogenación y cuantificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Se llevó a cabo la electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un reactor a nivel laboratorio (0.2 L) y el reactor de 20 L para conocer la capacidad de acumulación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de cada sistema.

La electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se llevó a cabo en una disolución 0.05 mol/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 3 para ambos sistemas, para el reactor a nivel laboratorio se utilizó un electrodo de difusión de gas (EDG, área geométrica 1.33 cm<sup>2</sup>) como cátodo y un ánodo de DDB (área geométrica 6.5 cm<sup>2</sup>) aplicando intensidades de corriente de 0.1 y 0.2 A (Figura 5) y mientras que para el reactor de 20 L se utilizó la configuración descrita en la sección 2.5 y se aplicó una intensidad de corriente de 3.42 A.

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la disolución se determinó por el método espectrofotométrico de titulación con  $\text{TiOSO}_4$ , el cual se basa en la formación de un complejo coloreado ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) que presenta un máximo de absorción a  $\lambda = 410 \text{ nm}$ .

Durante la electrólisis se tomaron 0.5 mL de muestra cada 20 min durante las primeras 3 h y cada 30 min durante el resto de la reacción. Cada muestra se colocó en un matraz de aforación de 10 mL y se le añadió 1 mL de  $\text{TiOSO}_4$  para provocar la reacción con el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , posteriormente se aforó con agua destilada y se leyó en el espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 410 nm.

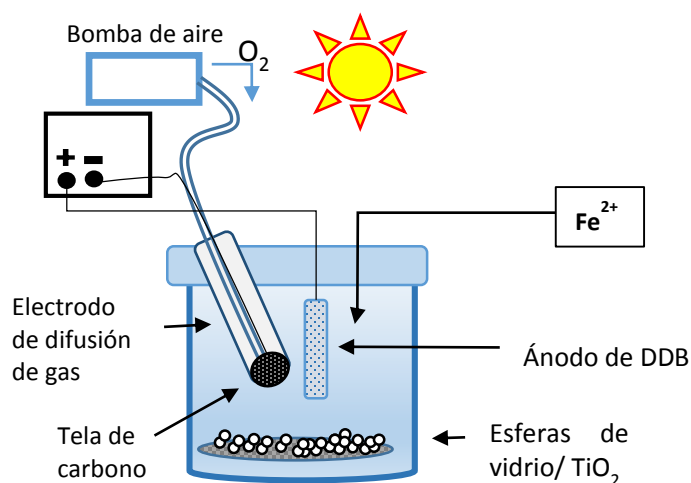


Figura 5. Configuración del reactor de 0.2 L para el proceso de FEFS-FHS.

## 2.7 Degradación de metidación (Suprathion® 40% metidación) a nivel laboratorio

Se trató una disolución de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de metidación en el reactor de 0.2 L (Figura 5) mediante OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF, FEFS, FEFS-FHS y FHS para comparar la capacidad de degradación y mineralización, así como calcular la eficiencia de corriente y

consumo energético de cada proceso. Para todos los procesos la reacción fue llevada a cabo en 200 mL de disolución utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 mol/L como electrolito soporte ajustando a pH 3 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La duración de cada experimento fue de 300 min tomando muestras cada 60 min para la medición del COT, también se tomaron muestras para la monitorización de metidación durante la degradación como se muestra en la sección 2.4.1.

### **2.7.1 Degradación de metidación por OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF y FEFS**

Una vez establecidas las condiciones para la electrogeneración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se llevaron a cabo, en el reactor de 200 mL, los procesos de OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  en el cual se evaluó el efecto de dos intensidades de corriente (0.1 y 0.2 A) sobre la degradación y mineralización de metidación. Para garantizar que la degradación se llevara a cabo por oxidación anódica, estos experimentos se llevaron a cabo en ausencia de radiación y sin la adición de sales de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Para los procesos de electro-Fenton (EF) y foto electro-Fenton solar (FEFS) se utilizó la misma configuración de celda que en la OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  más la adición de  $\text{FeSO}_4$  como catalizador de la reacción de Fenton a una concentración equivalente a  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  en ambos casos.

Para el proceso de EF se evaluaron dos intensidades de corriente (0.1 y 0.2 A), mientras que para el proceso de FEFS se llevó a cabo aplicando una intensidad de corriente de 0.1 A y utilizando la luz solar como fuente de radiación UV ( $25^\circ 40' 0''\text{N}$   $100^\circ 18' 0''\text{O}$ , Monterrey, N. L., México, equivalente a una radiación UV promedio de  $34 \text{ W m}^{-2}$ ), además se colocó una lámina de aluminio debajo del reactor para mayor incidencia de la radiación solar.

La radiación se midió cada 20 min durante la reacción con un radiómetro marca Daystar, Inc. para radiación solar y un radiómetro marca Delta OHM, modelo HD 2102.2 para radiación UV. Se tomaron muestras para COT y para la monitorización de metidación en los tiempos ya especificados en la sección 2.4.1.

### **2.7.2 Degradación de metidación por FHS en el reactor de 200 mL**

Para los procesos fotocatalíticos se realizaron pruebas control de adsorción (catalizador en ausencia de luz) para estimar la cantidad de contaminante que se adsorbe en la película de  $\text{TiO}_2$  y una prueba de fotólisis (disolución en ausencia de catalizador) para determinar la cantidad de metidación que se degrada por acción de la luz directamente.

La cantidad de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre las esferas de vidrio que se utilizó fue de  $0.3 \text{ g L}^{-1}$  lo que equivale a 30 g de esferas recubiertas en 200 mL de disolución. Esto se calculó por la diferencia en peso de las esferas recubiertas menos el peso de las esferas sin recubrir, resultando que en promedio cada lote de 200 g de esferas se impregnaba con 0.4 g de  $\text{TiO}_2$ . Antes de cada experimento, se dejaron las esferas inmersas en la disolución durante 1 h en ausencia de luz, para considerar el proceso de adsorción del contaminante sobre las esferas.

Posteriormente, la reacción se llevó a cabo bajo radiación solar ( $25^\circ 40' 0''\text{N}$   $100^\circ 18' 0''\text{O}$ , Monterrey, N. L., México, equivalente a una radiación UV promedio de  $34 \text{ W m}^{-2}$ ) en el laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la FCQ en horarios de 11 a.m. a 4 p.m. (horario de verano). El reactor se colocó sobre una lámina de aluminio para aumentar la incidencia de radiación solar directa y difusa

sobre la muestra. La radiación se midió cada 20 min como se mencionó en la sección 2.7.1. A lo largo de la reacción se tomaron muestras para COT y para la monitorización de metidación como se mencionó en el apartado correspondiente.

### **2.7.3 Degradación de metidación por el proceso acoplado**

Para el acoplamiento de FEFS con FHS se utilizó la misma configuración usada para el proceso de FEFS más la adición de las esferas recubiertas con  $\text{TiO}_2$ . De igual manera que el proceso de FHS, previo a cada experimento se dejó la reacción en ausencia de radiación para la adsorción del contaminante en el  $\text{TiO}_2$  durante 1 h. Posteriormente, la reacción se realizó bajo radiación solar en las mismas condiciones que el proceso de FHS como se mencionó en la sección 2.7.2.

Para determinar las mejores condiciones para la mineralización de metidación en el reactor de 200 mL utilizando el proceso acoplado se realizó un diseño factorial  $2^2$  donde los factores evaluados fueron la carga de catalizador (0.1 y 0.3 g  $\text{L}^{-1}$ ) y la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en la disolución (0.1 y 0.3 mmol  $\text{L}^{-1}$ ). Se tomaron muestras para COT y para la monitorización de metidación durante el tiempo de reacción referido anteriormente.

## **2.8 Degradación de metidación en el reactor de 20 L**

Después de determinar las mejores condiciones para mineralización de metidación mediante proceso acoplado en el reactor de 0.2 L se procedió a realizar

la degradación de 50 mg L<sup>-1</sup> de metidati3n en 20 L en la celda que se muestra en la Figura 4 (p3g. 29) mediante los procesos de FEFS y FEFS-FHS.

Se tomaron muestras para COT y para el seguimiento de metidati3n en el tiempo de reacci3n ya referido anteriormente.

## 2.9 Elucidaci3n del mecanismo de degradaci3n de metidati3n

La identificaci3n de los intermediarios de degradaci3n se llev3 a cabo mediante cromatograf3a de l3quidos acoplada a espectrometr3a de masas-tiempo de vuelo (HPLC-QTOF) utilizando un equipo HPLC serie 1200, modelo 6530 A, marca Agilent Technologies. Se utiliz3 una columna Zorbax Eclipse Plus C18 (2.1 x 100 mm), se utiliz3 formiato de amonio 10 mM + 0.01% de 3cido f3rmico en agua (fase a) y formiato de amonio 10 mM + 0.01% de 3cido f3rmico en metanol (fase b) como fase m3vil en gradiente como se muestra en la Tabla V a un caudal de 0.3 mL min<sup>-1</sup>. Para la determinaci3n en el espectr3metro de masas se utiliz3 como fuente de ionizaci3n Electrospray Agilent JetStream (150 V), modo Full Scan en un rango de 100-1000 m/z en polaridad positiva.

Una vez identificados los principales intermediarios se realiz3 la degradaci3n de una disoluci3n de 50 mg L<sup>-1</sup> de metidati3n (est3ndar) mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se tomaron muestras cada 20 min de reacci3n para determinar la evoluci3n de distintos fragmentos de la mol3cula y mediante cromatograf3a de intercambio i3nico se evalu3 la evoluci3n de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y formiato como se mencion3 en la secci3n 2.4.2.

Tabla V. Gradiente de concentración para la determinación de metidatión por HPLC-QTOF.

Tiempo (min)	% Fase a	% Fase b
0	80	20
0.25	80	20
7.25	0	100
10	0	100
10.1	80	20
18	80	20

## 2.10 Disposición de residuos

Los residuos generados se depositaron en los contenedores correspondientes de acuerdo con la clasificación otorgada por el departamento de medio ambiente y seguridad de la FCQ de la UANL.

## CAPÍTULO III

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los depósitos de  $\text{TiO}_2$  sobre las esferas de vidrio, electrogeneración y cuantificación de peróxido de hidrógeno en la celda de 0.2 y 20 L, utilizando un EDA como cátodo y un electrodo de DDB como ánodo. También se muestran los resultados de la degradación de **Suprathion**<sup>®</sup> (metidatió n 40%) mediante distintos PAO en el reactor nivel laboratorio (0.2 L) y en el reactor de 20 L, así como la determinación de los intermediarios de reacción y la evolución de los iones mediante HPLC-QTOF y CII, respectivamente.

#### 3.1 Síntesis y deposición de $\text{TiO}_2$ sobre esferas de vidrio

Se llevó a cabo la síntesis de  $\text{TiO}_2$  por el método *sol-gel* vía alcóxidos, donde a partir del *sol* obtenido (Figura 6) se realizaron los depósitos de catalizador sobre las esferas de vidrio como se describe en la sección 2.3.1.



Figura 6. Apariencia del “sol” de  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método *sol-gel*.



En la Figura 7 se muestran las esferas de vidrio obtenidas de esta forma, las cuales presentan un depósito característico del  $\text{TiO}_2$ . Los recubrimientos obtenidos son estables mecánicamente y no sufrieron daños o pérdidas significativas durante ninguno de los experimentos fotocatalíticos.



Figura 7. Imagen a simple vista de las esferas de vidrio antes y después de 10 recubrimientos con  $\text{TiO}_2$ .

Las esferas recubiertas con  $\text{TiO}_2$  fueron analizadas por las técnicas de SEM-EDX para su caracterización morfológica mientras que el análisis estructural se realizó del polvo obtenido de la síntesis mediante espectroscopia de difracción de rayos X, la determinación de la  $E_g$  se determinó mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

### 3.2 Caracterización del catalizador

El análisis SEM se realizó sobre  $\text{TiO}_2$  soportado en una placa de vidrio, siguiendo la misma metodología y condiciones que las esferas, debido a limitaciones técnicas del equipo. En la Figura 8 se presenta una imagen SEM a 20,000 aumentos donde se puede apreciar la formación de una superficie rugosa y

homogénea de partículas de  $\text{TiO}_2$  lo que garantiza una gran área de contacto entre el catalizador y la disolución durante la degradación del contaminante.

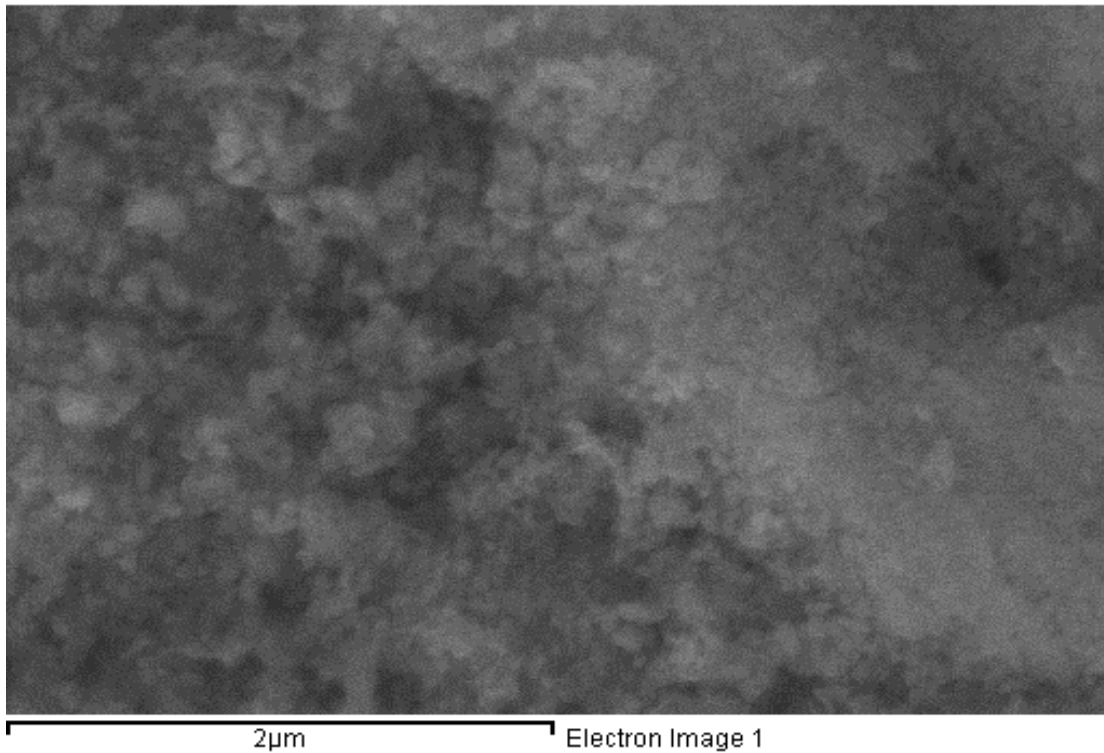


Figura 8. Imagen SEM de los depósitos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos sobre una placa de vidrio a 20,000 aumentos.

De la misma manera el análisis EDX se realizó sobre una placa de vidrio recubierta con  $\text{TiO}_2$ , como se muestra en la Figura 9 se presentan las señales características del titanio y oxígeno correspondientes al  $\text{TiO}_2$ , además se presentan las señales de otros elementos como sodio, magnesio, calcio y silicio que corresponden al material del que está compuesto el sustrato.

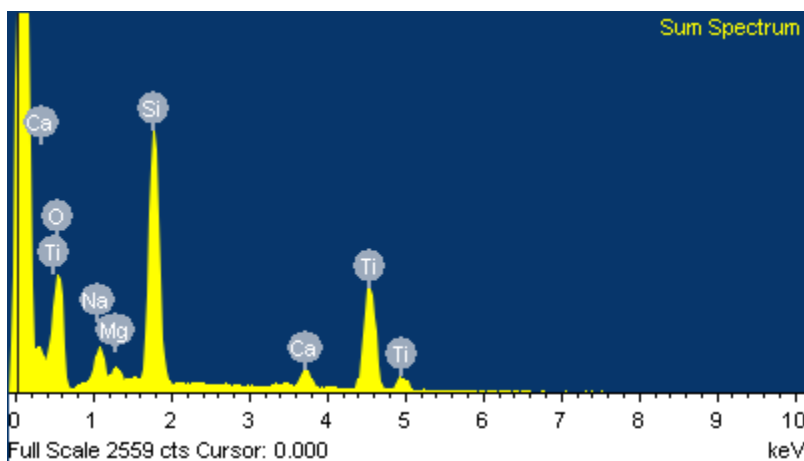


Figura 9. Imagen obtenida del análisis EDX de las esferas recubiertas con 10 capas de  $\text{TiO}_2$

Esta prueba también determina la proporción de los elementos encontrados sobre la superficie de la esfera, en la Tabla VI se observa que los elementos que se encuentran en mayor proporción son el titanio y el oxígeno lo cual se atribuye a la presencia del  $\text{TiO}_2$ , mientras que los otros elementos detectados en menor proporción son el silicio, calcio, sodio y magnesio y se pueden atribuir a la composición de la placa de vidrio (principalmente de óxidos de estos elementos).

Tabla VI. Porcentaje de los elementos determinados mediante EDX

Elemento	% Peso	% Atómico
O K	43.36	63.18
Na K	3.41	3.45
Mg K	1.28	1.23
Si K	19.17	15.91
Ca K	2.93	1.70
Ti K	29.86	14.53
Total	100.00	

Mediante el análisis de difracción de Rayos X del catalizador sintetizado que se recuperó de las esferas después de la calcinación, se obtuvo el difractograma que se muestra en la Figura 10, el cual es característico de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$

identificando las reflexiones a  $25.5^\circ$ ,  $37.3^\circ$ ,  $38.1^\circ$ ,  $48.2^\circ$ ,  $54.2^\circ$  y  $55.2^\circ$ ,  $2\theta$  correspondientes a los planos cristalinos de esta fase. Como se ha reportado anteriormente en literatura la fase anatasa presenta mayor actividad fotocatalítica y por lo tanto es la ideal para el tratamiento de contaminantes en disolución [25].

El difractograma obtenido se comparó con el patrón de difracción de un estándar de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa de la Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) lo que confirma que se obtuvo la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$ .

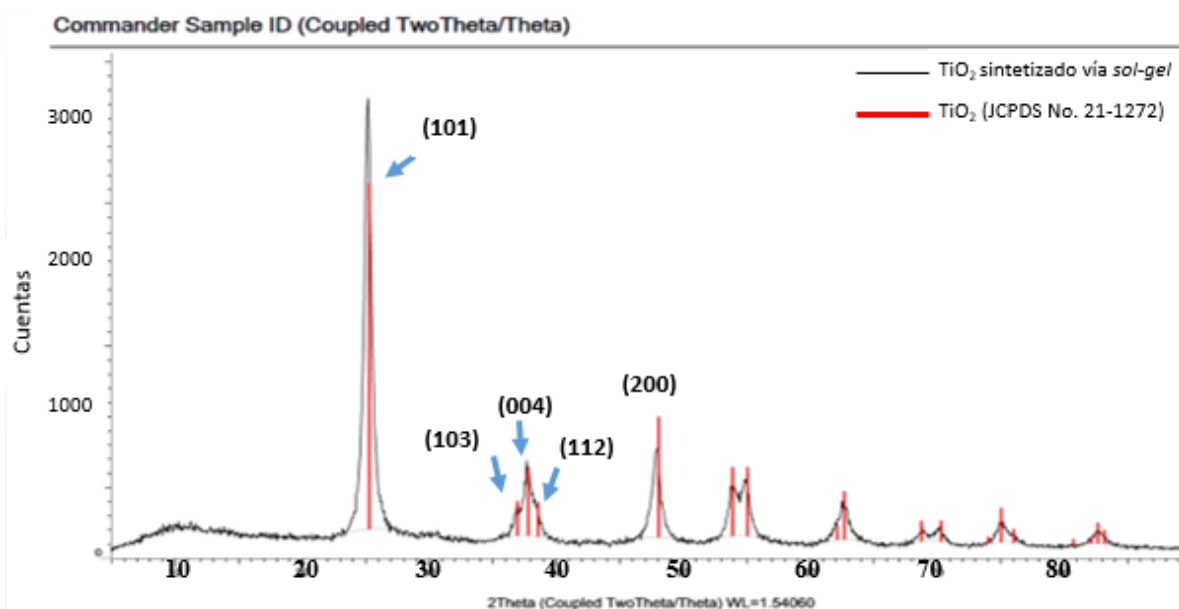


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del  $\text{TiO}_2$  tratado térmicamente a  $500^\circ\text{C}$ .

Otra característica importante del  $\text{TiO}_2$  es el ancho de banda prohibida, la cual puede variar por el método y las condiciones de síntesis, por lo que se determinó la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del catalizador sintetizado y del catalizador comercial Degussa P25. Esta se evaluó mediante espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa del catalizador recuperado de las esferas después de la calcinación al igual que el análisis XRD.

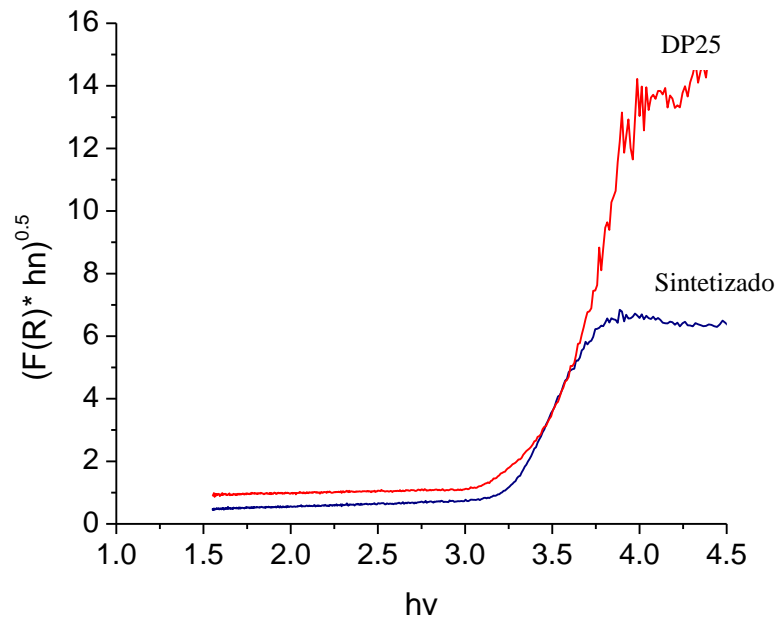


Figura 11. Función Kubelka-Munk vs energía fotónica para el catalizador sintetizado y TiO<sub>2</sub> DP25.

Como se observa en la Figura 11, se comparó el espectro del catalizador sintetizado por *sol-gel* con el de TiO<sub>2</sub> Degussa P25, donde se obtuvo un valor de  $E_g$  [37] de 3.2 eV en ambos casos. A partir de la ecuación para calcular la energía de los fotones podemos obtener la longitud de onda necesaria para activar al catalizador como se muestra a continuación:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (22)$$

donde  $E$  es el valor de la energía de banda prohibida (eV),  $h$  es la constante de Planck ( $4.14 \times 10^{-15}$  eV\*s),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>), y  $\lambda$  longitud de onda (m), despejando esta ecuación calculamos la longitud de onda máxima con la que el catalizador puede activarse, es decir que al exponer el catalizador a

radiación con menor  $\lambda$  a la calculada este puede activarse, en este caso radiación con  $\lambda$  menor a 387.5 nm, por lo tanto la radiación UV solar (UVA y UVB, 280-400 nm) es capaz de activar el catalizador sintetizado.

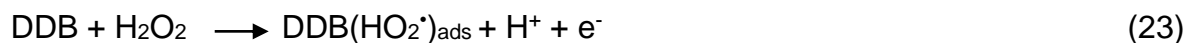
De los resultados anteriores se puede concluir que se obtuvo un depósito mecánicamente estable y homogéneo de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa sobre esferas de vidrio el cual presenta una  $E_g$  de 3.2 eV, por lo cual es adecuado para su uso como fotocatalizador en el tratamiento de agua contaminada con moléculas orgánicas.

### **3.3 Electrogenación y cuantificación de peróxido de hidrógeno**

A continuación se muestran los resultados de la electrogeneración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el reactor a nivel laboratorio (0.2 L) y el reactor de 20 L descritos previamente en la sección 2.6.

La electrogeneración de peróxido de hidrógeno en la celda electrolítica es fundamental para llevar a cabo el proceso de electro-Fenton; por lo tanto, se debe conocer la cantidad que puede generar y acumular el sistema electroquímico. Se sabe que la utilización de cátodos de material carbonáceo aumentan la cantidad de peróxido de hidrógeno generado a partir de la reducción de oxígeno vía dos electrones [12], por lo que en este trabajo se utilizó un EDA como cátodo, por otra parte se utilizó un ánodo de DDB debido a las múltiples ventajas que este ofrece y que se mencionaron en la sección 1.1.1.1.

Se evaluó la cantidad de peróxido de hidrógeno generado en una celda electrolítica de 0.2 L (Figura 5, pág. 30) aplicando dos intensidades de corriente de 0.1 y 0.2 A en el cátodo. Como se observa en la Figura 12 a mayor intensidad de corriente mayor generación de peróxido de hidrógeno, en ambos casos alrededor de los 180 min de reacción la concentración de peróxido de hidrógeno alcanza su nivel máximo, observándose después un comportamiento constante, es decir, la cantidad de peróxido de hidrógeno acumulado ya no aumenta con el tiempo, esto puede deberse a que en este punto la generación del peróxido de hidrógeno ocurre a la misma velocidad a la que se descompone por la oxidación de este sobre el ánodo de DDB (ecuaciones 23 y 24) o por su descomposición química (ecuación 7, pág. 7).



Se logró una acumulación constante máxima de 21.6 y 28.6 mmol L<sup>-1</sup>, calculada a partir de la curva de calibración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> construida en un rango de 2.5 a 30 mmol L<sup>-1</sup> (véase apéndice 2, Figura j), al aplicar una intensidad de corriente de 0.1 (75 mA cm<sup>-2</sup>) y 0.2 (150 mA cm<sup>-2</sup>) A, respectivamente. Es importante conocer la concentración de peróxido de hidrógeno generado ya que entre mayor sea la cantidad de peróxido acumulado mayor será la cantidad de radicales hidroxilo generados mediante la reacción de Fenton como se ha reportado extensamente en la literatura [38].

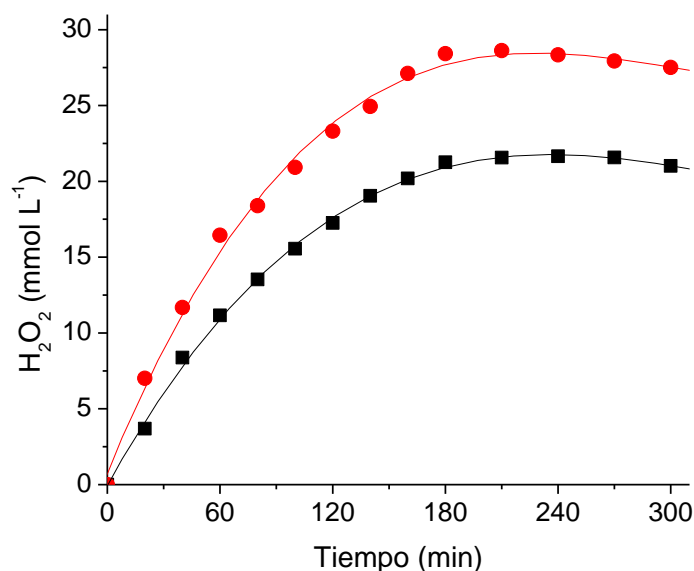


Figura 12. Producción de peróxido de hidrógeno a (■) 0.1 A y (●) 0.2 A en 0.2 L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0.05M, pH 3.

Por otra parte se realizó la electrogeneración de peróxido de hidrógeno en el reactor de 20 L (Figura 4, pág. 29) aplicando una intensidad de corriente de 2.28 (50 mA cm<sup>-2</sup>) y 3.42 (75 mA cm<sup>-2</sup>) A logrando una acumulación de 9.4 y 12.7 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, a los 300 min de electrólisis como se muestra en la Figura 13.

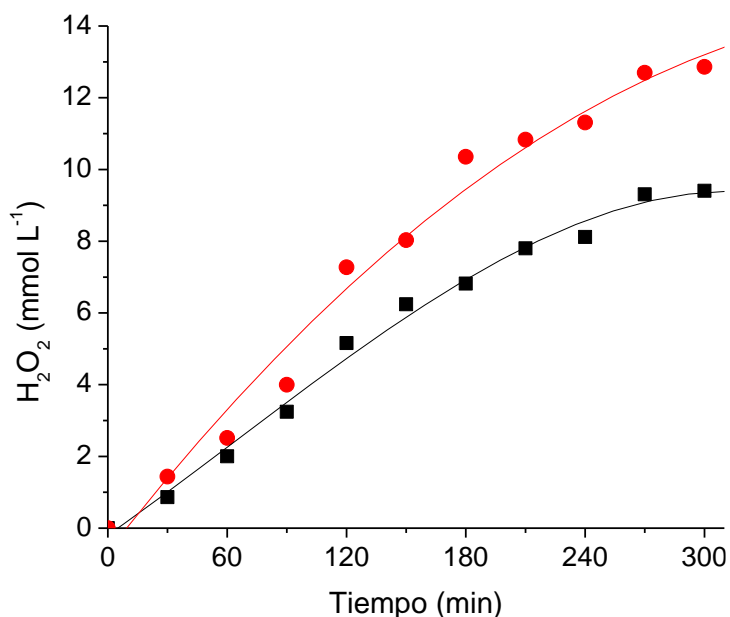


Figura 13. Producción de peróxido de hidrógeno a (■) 2.28 A y (●) 3.48 A en 20 L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0.05M, pH 3.



Por el contrario, aun cuando la concentración de peróxido de hidrógeno acumulada en el reactor de 20 L es menor a la alcanzada en el reactor nivel laboratorio, la cantidad máxima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acumulado es de 258 milimoles, cantidad superior a los 5.72 milimoles acumulados en el reactor de 0.2 L.

Adicionalmente se calculó la eficiencia de corriente (CE) para la electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al tiempo donde se obtuvo la máxima acumulación mediante la ecuación 25 [38],

$$CE = \frac{nFC(H_2O_2)V}{1000M(H_2O_2)Q} \times 100 \quad (25)$$

En donde *n* representa el número estequiométrico de electrones transferidos para la reducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (en este caso dos electrones), *F* es la constante de Faraday (96487 C mol<sup>-1</sup>), *C*(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) es la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acumulado (mg L<sup>-1</sup>), *V* es el volumen de la disolución (L), 1000 es un factor de conversión, *M*(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) es la masa molecular de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34 g mol<sup>-1</sup>) y *Q* (Coulomb) es la carga consumida durante la electrólisis.

Con la ecuación anterior se calculó una eficiencia de corriente de 77.2 y 51.1% para la celda de 0.2 L (0.1 y 0.2 A, respectivamente), y 88.4 y 79.6% (2.28 y 3.42 A, respectivamente) en la celda de 20 L.

En la Tabla VII se muestran los resultados obtenidos para la acumulación y eficiencia de corriente de generación de peróxido de hidrógeno. Si bien se pretendía aplicar la misma densidad de corriente (75 y 150 mA cm<sup>-2</sup>) en ambos reactores con el fin de comparar la capacidad de estos para acumular H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no fue posible aplicar la mayor en el reactor de 20 L debido a las limitaciones técnicas del equipo.

No obstante, los resultados obtenidos sobre la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  son congruentes con lo obtenido en otros trabajos donde utilizaron sistemas similares [38]. Una vez determinada la concentración de peróxido de hidrógeno generado en ambas celdas se procedió a realizar los procesos de OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , EF y FEFS para la degradación de metidatión.

Tabla VII. Acumulación y eficiencia de corriente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado en los distintos sistemas electroquímicos.

Volumen de la Celda (L)	Intensidad de corriente aplicada (A)	Densidad de corriente en el cátodo ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Acumulación de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	% Eficiencia de corriente
0.2	0.1	75	21.6	77.2
0.2	0.2	150	28.6	51.1
20	2.28	50	9.4	88.4
20	3.42	75	12.7	79.6
$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05 \text{ M}$ , pH 3, Ánodo: electrodo de DDB, Cátodo: EDG				

### 3.4 Degradación de la formulación comercial Suprathion® (40% metidatión) en el reactor de 0.2 L

Se llevó a cabo la degradación de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de metidatión mediante cada uno de los Procesos Avanzados de Oxidación con el fin de comparar la capacidad de degradación y mineralización de cada uno de ellos. Para todos los PAO, las degradaciones se realizaron en 0.2 L disolución utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M como electrolito soporte y ajustando a pH 3 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Para el proceso de FHS se añadió una carga de catalizador equivalente a  $0.3 \text{ g L}^{-1}$  (30 g esferas para 0.2 L de disolución), en todos los procesos electroquímicos se aplicó una densidad de corriente de  $75 \text{ mA cm}^{-2}$  (0.1 A); para EF, FEFS se añadió una concentración equivalente a  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  las cuales son condiciones típicas para llevar a cabo estos procesos.

Todos los procesos solares se cubrieron con una envoltura plástica que permite el paso de la radiación UV pero evita la pérdida de agua por evaporación y por ende que aumente concentración de los analitos presentes en la disolución.

#### **3.4.1 Degradación de metidati3n por OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y EF**

Para los procesos de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y EF se evalu3 el efecto de la densidad de corriente aplicada.

Como se observa en la Figura 14, para el proceso de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la degradaci3n completa de metidati3n se logr3 a los 240 min de electrolisis al aplicar una intensidad de corriente de 0.1 A mientras que a 0.2 A se logr3 a los 180 min. Este aumento en la velocidad de degradaci3n de metidati3n se debe a la mayor producci3n de radicales hidroxilo, ya que al aumentar la corriente aplicada aumenta la generaci3n de  $\cdot\text{OH}$  adsorbidos sobre la superficie del 3nodo de DDB y por lo tanto la cantidad de radicales hidroxilo disponibles para la degradaci3n de la materia org3nica.

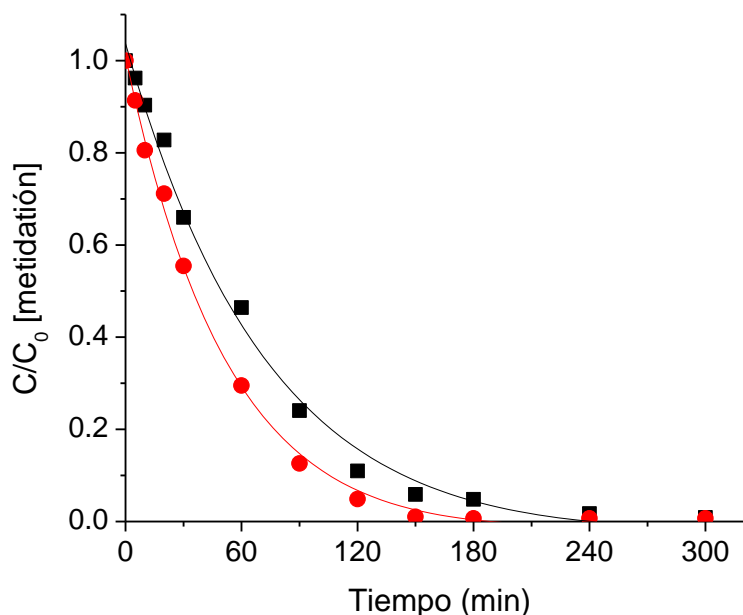


Figura 14. Degradación de metidatión (50 mg L<sup>-1</sup>) mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicando (■) 0.1 A y (●) 0.2 A, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0.05M, pH 3.

En el caso del proceso EF la degradación completa de metidatión se logró en 60 min de electrólisis independientemente de la densidad de corriente aplicada. Como se observa en la Figura 15 a), en los primeros 10 min de electrólisis la degradación de metidatión es mayor al aplicar mayor densidad de corriente; sin embargo, al ir avanzando en la reacción la diferencia en la degradación de metidatión al aplicar distintas intensidades de corriente va disminuyendo de tal manera que a los 60 min de electrólisis se logra la completa degradación de metidatión en ambos casos.

Esto puede deberse a que la degradación del metidatión se da mayoritariamente por los radicales hidroxilo producidos por la reacción de Fenton en el seno de la disolución en relación con la degradación directa en el ánodo de DDB o por los radicales hidroxilo formados sobre la superficie del ánodo (ecuación 2, pág. 6).

Por otra parte, como se observó anteriormente a mayor intensidad de corriente aumenta la acumulación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y por lo tanto mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la reacción de Fenton, por lo tanto, a mayor intensidad de corriente aplicada mayor la velocidad de degradación, este efecto puede notarse en la velocidad de degradación de este compuesto como se presenta en la Figura 15 b) donde se obtuvieron constantes cinéticas de pseudo primer orden de  $7.31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.9728$ ) y  $7.85 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.9499$ ) para EF a 0.1 y 0.2 A, respectivamente.

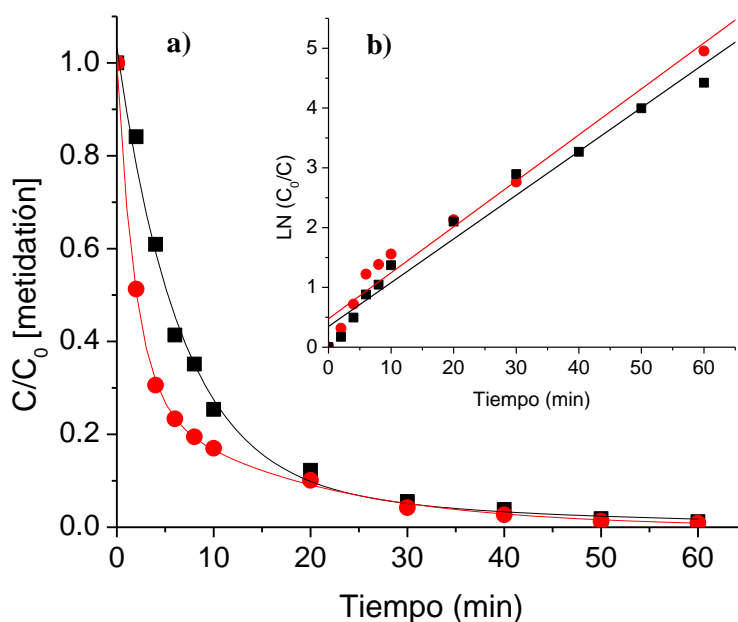


Figura 15. a) Degradación de metidación ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante EF a (■) 0.1 A y (●) 0.2 A, b) Cinética de degradación de metidación mediante EF a (■) 0.1 A y (●) 0.2 A.  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05 \text{ M}$ , pH 3.

### 3.4.2 Degradación de metidación mediante el proceso acoplado FEFS-FHS

Para el proceso acoplado FEFS-FHS se propuso un diseño experimental  $2^2$  donde las factores a considerar fueron la cantidad de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ( $0.1$  y  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ) y la carga del fotocatalizador ( $0.1$  y  $0.3 \text{ g L}^{-1}$ ). La Tabla VIII muestra el diseño

experimental propuesto donde la variable de respuesta fue el % de mineralización después de 180 min de electrólisis. Podemos observar que el mayor porcentaje de mineralización se obtuvo utilizando una concentración alta de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ) y una carga baja de  $\text{TiO}_2$  ( $0.1 \text{ g L}^{-1}$ ), mientras que el menor porcentaje de mineralización se obtuvo al utilizar la menor concentración  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) y la mayor carga de  $\text{TiO}_2$  ( $0.3 \text{ g L}^{-1}$ ). Esto puede deberse a que las especies de hierro se adhieren a las esferas recubiertas con  $\text{TiO}_2$  disminuyendo la cantidad de hierro disponible para la reacción de Fenton y a su vez bloqueando los sitios activos del catalizador donde se lleva a cabo el proceso de fotocatalisis.

Adicionalmente, debido a la configuración del reactor y a que el catalizador se encuentra depositado sobre un sustrato existe un límite espacial en cuanto a la cantidad de catalizador que se puede utilizar; ya que si se añaden demasiadas esferas con  $\text{TiO}_2$  puede ser contraproducente ya que puede evitar el paso de la radiación en la solución. Por lo que se busca que las esferas formen un lecho uniforme y que se tenga la mayor área posible expuesta a la radiación, es por eso que una concentración adecuada de  $\text{TiO}_2$  ( $0.1 \text{ g L}^{-1}$ , equivalente a 10 g de esferas) y de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ) conllevan a un mayor porcentaje de mineralización.

Tabla VIII. Diseño factorial  $2^2$  utilizado para el proceso acoplado FEFS-FHS.

No. de experimento	Concentración de $\text{TiO}_2$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	Cantidad de $\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	% de mineralización
1	0.20	0.20	94.8
2	0.10	0.10	93.3
3	0.20	0.20	95.1
<b>4</b>	<b>0.10</b>	<b>0.30</b>	<b>98.0</b>
5	0.30	0.30	95.8
6	0.30	0.10	92.9
7	0.20	0.20	95.0
Electrólito soporte: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.05 M, pH 3, j: $75 \text{ mA cm}^{-2}$			

### 3.4.3 Comparación de la degradación de metidación mediante diversos procesos

Como se puede observar en la Figura 16 los mejores resultados de degradación se obtuvieron por los procesos de FEFS y FEFS-FH, ambos procesos degradan completamente el metidación en 30 min de reacción, mientras que los procesos de EF y OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lo degradan completamente en 60 y 240 min, respectivamente. El proceso de FHS con TiO<sub>2</sub> depositado sobre las esferas solo logra degradar el 47 % después de 300 min de reacción.

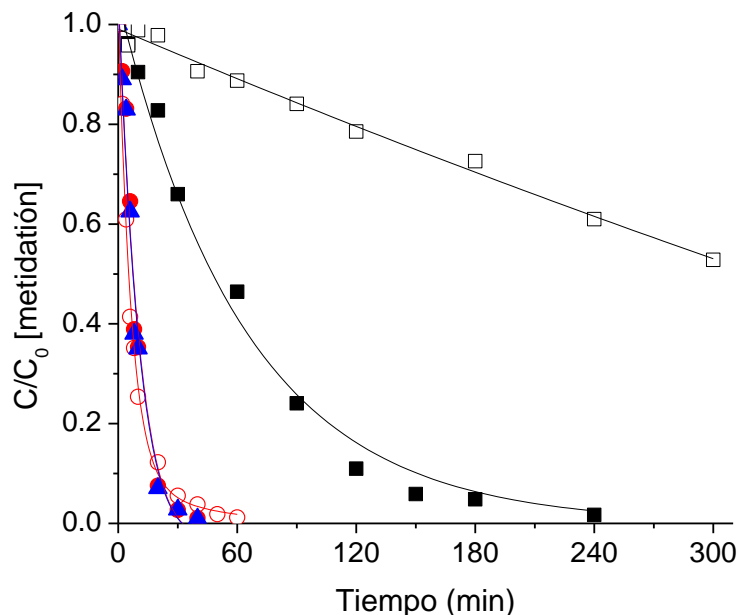


Figura 16. Degradación de metidación ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante los procesos (□) FHS, (■) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (○) EF, (●) FEFS, (▲) FEFS-FHS.  $0.1 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.05 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 3$ .

Es evidente la mejoría en la degradación del metidación al ir incrementando las fuentes de producción de radicales hidroxilo y por ende la cantidad de radicales, además del efecto sinérgico de la radiación UV en los procesos solares, por tal

motivo se determinó la cinética de cada proceso para evaluar las constantes de velocidad de cada proceso.

Para los procesos electroquímicos se obtuvieron constantes de velocidad de pseudo primer orden de  $1.77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.9914$ ) para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $7.31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.9728$ ) para EF,  $12.15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.9911$ ) para FEFS y  $12.29 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.9913$ ) para FEFS-FHS.

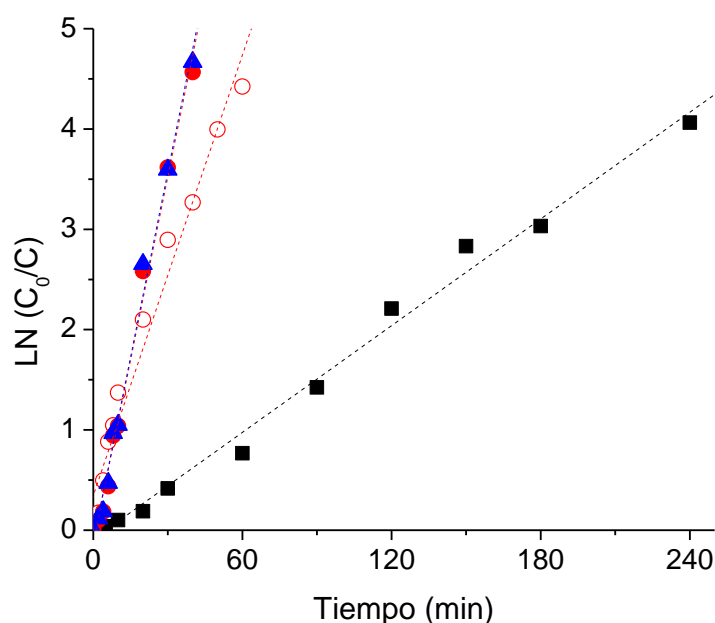


Figura 17. Cinéticas de degradación de metidati6n ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante los procesos de (■) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (○) EF, (●) FEFS, (▲) FEFS-FHS,  $0.1 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.05 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 3$ .

En la Figura 17 es posible observar que la pendiente en el gráfico de la cinética del proceso de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es mucho menor al compararla con el proceso de electro-Fenton; debido a que en este último la contribución de los radicales hidroxilos provenientes de la reacción de Fenton aumenta la velocidad de degradación del metidati6n. Además, en los procesos de FEFS y FEFS-FHS existe el aporte de los radicales hidroxilo provenientes de la fotólisis de las especies de  $\text{Fe}^{3+}$  (ecuaci6n 9,



pág. 8) generando más radicales hidroxilo y regenerando  $\text{Fe}^{2+}$ . Adicionalmente en el proceso acoplado ocurre la degradación directa de metidatión y la formación de radicales hidroxilo en la superficie del catalizador. El efecto del acoplamiento del proceso fotocatalítico al proceso de FEFS no se refleja sobre la degradación del metidatión, no obstante la aportación se encontró sobre la mineralización como se muestra a continuación.

#### **3.4.4 Mineralización de metidatión**

Otro parámetro importante que debe de medirse cuando se trata agua contaminada con compuestos orgánicos es la conversión de dichos contaminantes hasta  $\text{CO}_2$ , es decir el porcentaje de mineralización, por lo que en el presente trabajo se evaluó el abatimiento del COT a lo largo de la degradación mediante cada PAO.

De los resultados de mineralización de metidatión se puede destacar que solo los procesos solares, es decir: FEFS y FEFS-FHS lograron la completa mineralización de metidatión en 300 y 240 min, respectivamente, mientras que los procesos de FHS, OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  y EF alcanzaron solo 51, 85 y 90% de mineralización, respectivamente, después de 300 min de reacción.

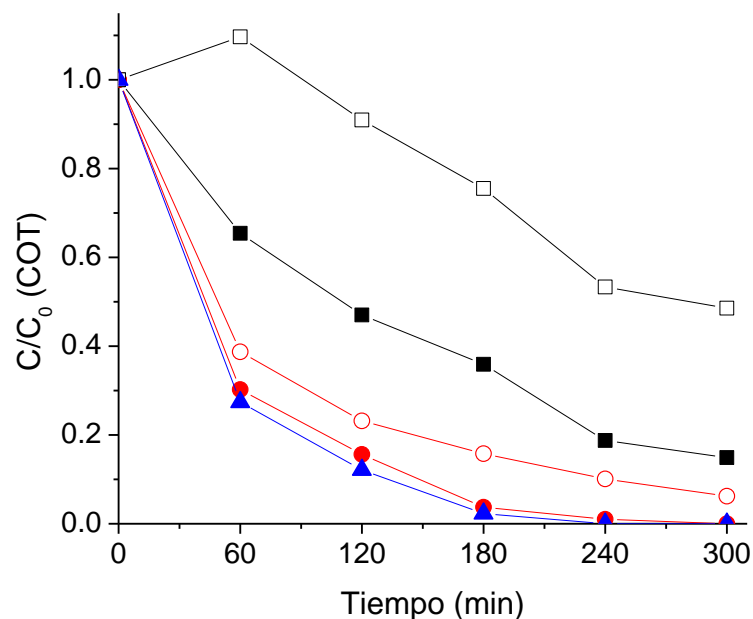


Figura 18. Mineralización de metidación ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante los procesos de (□) FHS, (■) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (○) EF, (●) FEFS, (▲) FEFS-FHS,  $0.1 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.05 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 3$ .

Del mismo modo que en la degradación del metidación, el aumento de la mineralización al comparar la OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con EF puede atribuirse al aumento en la producción de  $\cdot\text{OH}$  en el seno de la disolución por la reacción de Fenton, mientras que el aumento del porcentaje de mineralización en el FEFS se debe a la aportación de la fotoreducción de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  y la fotodescarboxilación de los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  con ácidos carboxílicos (reacciones 9 y 10), además del aporte de la degradación directa y la formación de radicales hidroxilo en la superficie del catalizador en el proceso acoplado, de tal manera que el porcentaje de mineralización queda FEFS-FHS > FEFS > EF > OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > FHS.

Si tomamos como ejemplo la mineralización de cada proceso a los 180 min de electrólisis, la Figura 18 nos muestra un abatimiento de COT de 24% para FHS, 64% para OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 84% para EF, 95% para FEFS y 98% para FEFS-FHS.

Se realizó una prueba t ( $p > 0.05$ ,  $n = 3$ ) para evaluar si había diferencia significativa entre los procesos FEFS y FEFS-FHS respecto a la mineralización de metidación en 180 min de reacción. Los resultados indicaron que existe diferencia significativa entre ambos y que el proceso acoplado FEFS-FHS mineraliza un 3% más que el proceso FEFS, dicho porcentaje se le atribuye al proceso fotocatalítico.

Este aumento en la mineralización puede deberse a la generación de huecos  $h^+$  y  $\cdot OH$  sobre la superficie del  $TiO_2$  como se ha reportado en trabajos previos donde el  $TiO_2$  soportado sobre un sustrato mejora la mineralización de un contaminante al acoplarlo a un sistema electroquímico [34].

Por otra parte, se sabe que el tiempo que le toma a un proceso electroquímico lograr la completa mineralización de un compuesto orgánico es importante ya que entre más tiempo le tome mineralizarlo mayor será el consumo energético. Por este motivo se evaluaron la eficiencia de corriente de mineralización (MCE, por sus siglas en inglés) y el consumo energético para cada proceso.

#### 3.4.5 Eficiencia de corriente de mineralización

De la información obtenida sobre el abatimiento del COT se puede calcular la eficiencia de corriente de mineralización de metidación para cada proceso con el fin de comprender mejor la eficiencia de cada proceso. La MCE fue calculada mediante la ecuación 26:

$$\% MCE = \frac{nFV_s \Delta(COT)_{exp}}{4.32 \times 10^7 \text{ mIt}} \times 100 \quad (26)$$

En donde  $F$  es la constante de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $V_s$  es el volumen de la disolución (0.2 L para todos los experimentos),  $\Delta(COT)_{exp}$  es la disminución del carbón orgánico total a lo largo de la reacción ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $4.32 \times 10^7$  es un factor de homogenización ( $3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg mol}^{-1}$ ),  $I$  es la intensidad de corriente aplicada (0.1 A),  $t$  es el tiempo de electrólisis (h),  $m$  es el número total de carbonos (6 para el metidación) y  $n$  es el número de electrones consumidos por molécula mineralizada, para el metidación es de  $60 \text{ e}^-$  considerando que la mineralización total a  $\text{CO}_2$  involucra la evolución de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  como iones principales y que se confirma en el presente trabajo mediante la determinación experimental de los iones en la sección 3.6 y se representa en la ecuación 27:



Como era de esperarse, el proceso FEFS-FHS y el proceso de FEFS resultaron ser los más eficientes debido a que en el cálculo de %MCE no se considera la contribución de la radiación UV al generar más radicales hidroxilo y regenerar  $\text{Fe}^{2+}$  mediante la fotólisis de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  ni la fotodescarboxilación de los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  con ácidos carboxílicos de cadena corta; y tampoco la contribución del proceso fotocatalítico sobre la mineralización del metidación al proceso acoplado.

Como se muestra en la Figura 19, los valores máximos de %MCE se observan al principio en cada uno de los procesos de degradación, obteniendo un 72 y 69% a los 60 min de electrólisis hasta un 20 y 19% a los 300 min de electrólisis para FEFS-FHS y FEFS, respectivamente.

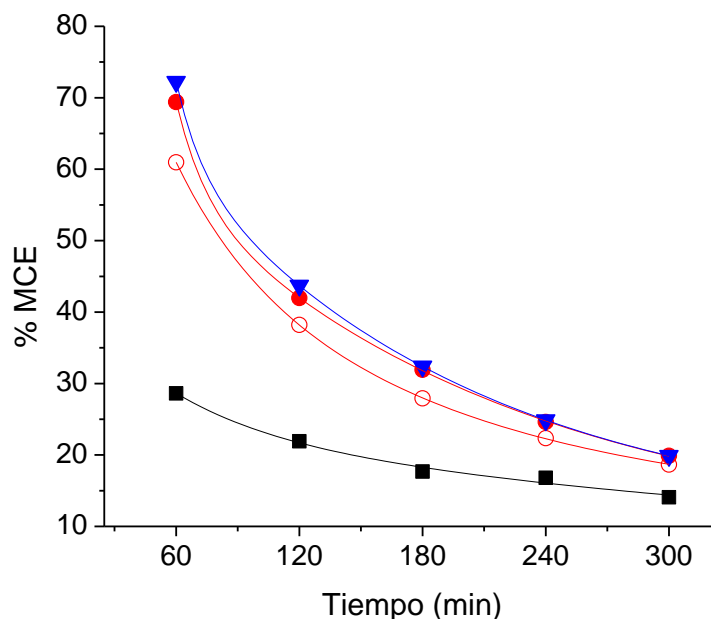


Figura 19. Eficiencia de corriente de mineralización (MCE) de metidatión ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante los procesos de (■) OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (○) EF, (●) FEFS, (▲) FEFS-FHS,  $0.1 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.05 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 3$ .

Como podemos observar existe una tendencia de disminución del %MCE respecto al tiempo para todos los procesos, esto se debe a que a lo largo de la reacción el cambio en el COT residual es menor y como es directamente proporcional al %MCE al disminuir el  $\Delta\text{COT}$  disminuye la eficiencia. Al lograr una mayor mineralización en menor tiempo se aumenta el %MCE y en consecuencia el consumo energético deberá disminuir considerablemente lo que hace al proceso más viable para su aplicación.

### 3.4.6 Consumo energético para la mineralización de metidatión

Para realizar un mejor análisis sobre la viabilidad de un proceso se calculó el consumo energético por unidad de masa de COT removido ( $\text{CE}_{\text{COT}}$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$CE_{COT} (\text{kWh g}^{-1} \text{COT}) = \frac{E_{celda} I t}{\Delta(COT)_{exp} V_S} \quad (28)$$

En donde  $E_{celda}$  es el voltaje de la celda (Volt),  $I$  es la intensidad de corriente aplicada (Ampere),  $t$  es el tiempo de electrólisis (h),  $\Delta COT_{exp}$  es la disminución del carbón orgánico total a lo largo de la reacción ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y  $V_S$  es el volumen de la disolución (0.2 L). Como podemos observar en la Figura 20, el proceso que presenta el menor costo durante todo el tiempo de reacción es el proceso acoplado FEFS-FHS, obteniendo un consumo de  $0.83 \text{ kW h g}^{-1} \text{ COT}$  a los 300 min de electrólisis, seguido de 1.05, 1.32 y  $1.62 \text{ kW h g}^{-1} \text{ COT}$  para FEFS, EF y OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente.

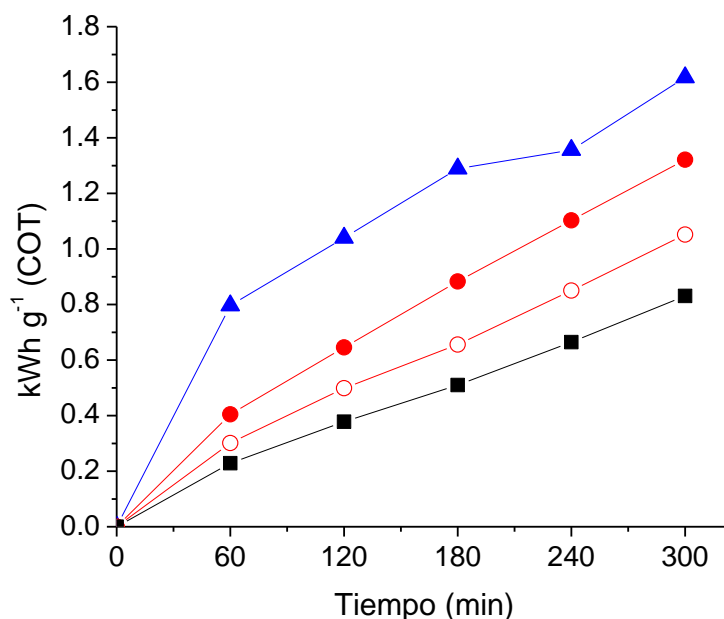


Figura 20. Consumo energético en la mineralización de metidación ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante los procesos de (■) OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ , (○) EF, (●) FEFS, (▲) FEFS-FHS,  $0.1 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.05 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 3$ .

Como se muestra en la Tabla IX, el proceso acoplado es económicamente más viable, considerando que consume menos energía y que el catalizador empleado ( $\text{TiO}_2$ ) puede ser fácilmente removido y puede ser reutilizado.

Se calculó el costo de cada uno de los procesos en cuestión. Considerando el costo del kWh para la zona industrial en México (\$1.56) [39] se puede calcular el costo para cada proceso en pesos y dólares americanos (tipo de cambio 1 USD = 17.56 MNX) [40]. Como se resume en la Tabla IX, podemos observar el costo por gramos de COT removido el cual representa un precio considerablemente bajo para el uso de estos sistemas en el tratamiento de 0.2 L de agua contaminada con metidatió. n.

Tabla IX. Costo energético para la mineralización de 0.2 L de solución de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de metidatió. n

Proceso	$\text{CE}_{\text{TOC}}$ ( $\text{kWh g}^{-1}$ )	Costo en pesos (\$)	Costo en dólares
OA- $\text{H}_2\text{O}_2$	1.62	2.53	0.14
EF	1.32	2.06	0.12
FEFS	1.05	1.64	0.09
FEFS-FHS	0.83	1.29	0.07

### 3.5 Determinación de subproductos y elucidación del mecanismo de degradación

Con el fin de proponer un mecanismo de degradación se evaluaron los intermediarios y subproductos de metidatió. n mediante HPLC espectrometría de masas y Cromatografía de Intercambio Iónico como se mencionó en la sección 2.9.

En la literatura se encuentran reportados diversos intermediarios y subproductos de degradación cuando una solución contaminada con metidación es tratada mediante fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  donde obtienen como principales subproductos los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  [31,32,41].

Por el contrario, aun cuando se ha llevado a cabo la degradación de metidación por otros procesos (OA, FF por mencionar algunos) no se ha evaluado la evolución de dichas especies. En el presente trabajo se evaluó la evolución de los iones  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  al degradar  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de metidación (estándar) mediante OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  y EF, el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  no se evaluó debido a que se utilizó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte.

El ácido fórmico fue el único ácido carboxílico que se detectó durante la degradación de metidación por ambos procesos, esto debido a que la molécula del metidación no presenta cadenas hidrocarbonadas mayores a un C en su estructura, por lo tanto es el único ácido carboxílico que puede formarse.

En la Figura 21 se muestra el aumento de la concentración del ácido fórmico a lo largo de la electrólisis mediante OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  hasta llegar a una concentración máxima de  $6.28 \text{ mg L}^{-1}$  a los 300 min de reacción, esta cantidad de ácido fórmico se puede atribuir como el principal responsable del COT remanente en la disolución después de 300 min de electrólisis. En este caso se siguió simultáneamente el abatimiento del COT quedando un remanente de  $4.78 \text{ mg L}^{-1}$  de COT después de 300 min de electrólisis, del cual  $3.14 \text{ mg L}^{-1}$  corresponde al ácido fórmico generado y  $1.64 \text{ mg L}^{-1}$  a compuestos sin identificar [23].



Por otro lado, para el proceso electro-Fenton la evolución del ácido fórmico es más rápida al inicio de la reacción esto es debido que al aumentar la producción de radicales hidroxilo ( $EF > OA-H_2O_2$ ) se rompe rápidamente la molécula de metidatión formando mayor cantidad de ácido fórmico. En cambio, después de alcanzar una concentración de  $4.44 \text{ mg L}^{-1}$  a los 150 min de reacción comienza a disminuir hasta llegar a una concentración de  $1.46 \text{ mg L}^{-1}$  a los 300 min de electrólisis, esta disminución en la concentración del ácido fórmico puede deberse a su conversión a  $CO_2$  debido a que reacciona con los  $\cdot OH$  generados en el seno de la disolución por la reacción de Fenton o bien, a su descomposición química. Análogo a lo que sucede en la  $OA-H_2O_2$ , el ácido fórmico remanente en la disolución después de 300 min de reacción por el proceso EF puede ser el principal contribuyente del COT después de 300 min de reacción que en este caso fue de  $2.06 \text{ mg L}^{-1}$  de COT, concentración similar a la concentración de  $1.46 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido fórmico.

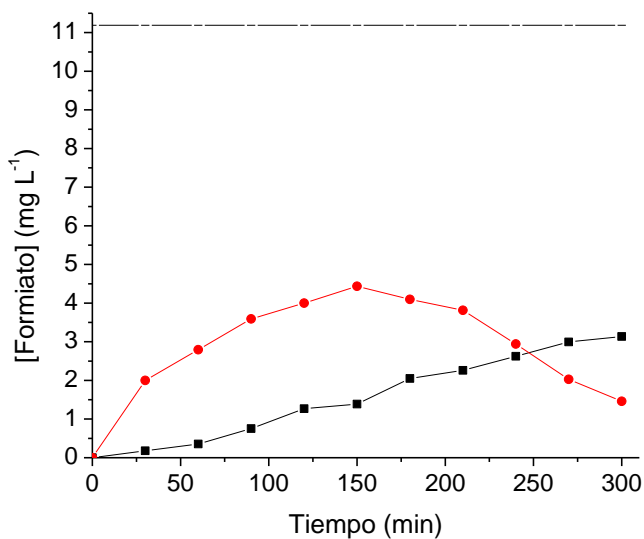


Figura 21. Evolución de ácido fórmico al degradar  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de metidatión mediante los procesos (■)  $OA-H_2O_2$  y (●) EF, (— · — · —) máxima concentración teórica de ácido Fórmico,  $0.1 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[Fe^{2+}]=0.3 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $Na_2SO_4=0.05 \text{ M}$  a pH 3.

En cuanto a la determinación de iones inorgánicos, junto con el abatimiento del COT ocurre la evolución de iones inorgánicos tal como se observa en la Figura 22 al degradar un estándar de metidatión mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Después de 300 min de electrólisis se obtuvo una concentración de 3.02 mg L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 0.85 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y 2.40 mg L<sup>-1</sup> para PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Si observamos la formación del PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> se da rápidamente y prácticamente todo el fósforo (>93% estequiométrico) se transforma en PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, esto puede indicar que la parte organofosforada del metidatión es la más susceptible a oxidarse primero, mismo comportamiento que se ha observado en otros trabajos [31].

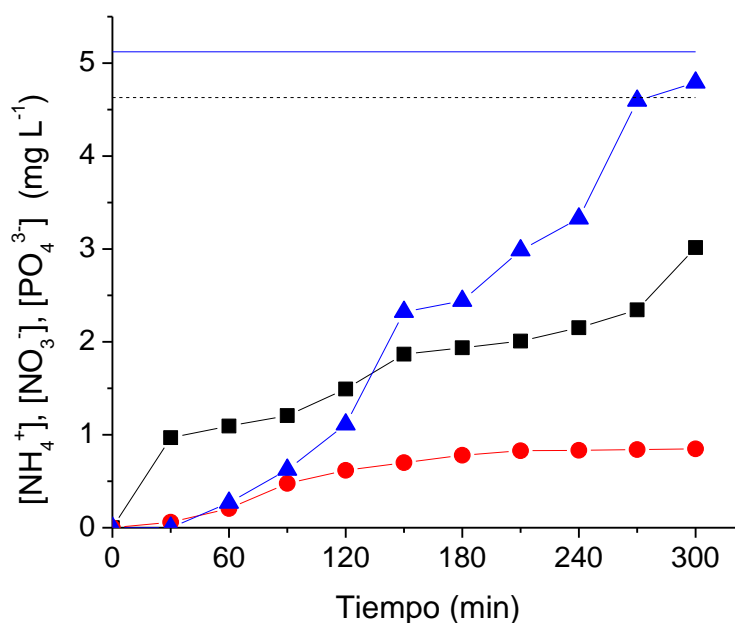


Figura 22. Evolución de (●) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (■) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y (▲) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> al degradar 50 mg L<sup>-1</sup> de metidatión por el proceso de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (.....) Cantidad de N estequiométrica, (—) cantidad de P estequiométrica, 0.1 A (j=75 mA cm<sup>-2</sup>), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0.05 M a pH 3.

Por otro lado, la suma de las concentraciones de los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> generados a los 300 min de reacción representa el 83% del porcentaje estequiométrico de nitrógeno esperado en la molécula de metidatión, por lo que puede inferirse que el 17% restante se libera como N<sub>2</sub> gaseoso o bien por la

volatilización parcial de intermediarios volátiles que contienen nitrógeno tal como las aminas, como ya ha sido reportado en otros trabajos de investigación [31]. Sin embargo, dos autores difieren en cuanto a la especie mayoritaria a la que evoluciona el nitrógeno, ambos degradan 200 mL de metidación (50 y 15 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) mediante fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub>, García Ripoll y colaboradores [31] reportan que la evolución de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> solo representan el 20% del nitrógeno y que la mayoría (80%) del nitrógeno se libera como N<sub>2</sub> gaseoso, mientras que P. Calza y colaboradores [41] reportan que el 85% del nitrógeno se transforma a especies iónicas principalmente NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y el porcentaje restante como especies volátiles de nitrógeno y N<sub>2</sub> gaseoso.

Los resultados obtenidos en este trabajo, en cuanto a la evolución de especies iónicas, al degradar metidación mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> coinciden con lo reportado con P. Calza, sin embargo, como se observa en la Figura 23, al degradar metidación por EF la evolución de iones inorgánicos se comporta de manera distinta.

Al contrario de la evolución de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en los sistemas anteriormente descritos, al utilizar EF los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> alcanzan una concentración de 3.91 mg L<sup>-1</sup> a los 300 min de reacción, concentración mayor a los 0.63 mg L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el mismo tiempo de reacción. La suma de las concentraciones de las especie NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> representan más del 85% de la cantidad estequiométrica de N, lo que indica que la mayoría del nitrógeno contenido en el metidación se transforma a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, además contrario a lo observado, al degradar metidación mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (en el presente trabajo) y FH con TiO<sub>2</sub> (García Ripoll y P. Calza) [31, 41], la evolución de los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es más rápida que la evolución de los PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, lo que indica que la parte de la molécula que contiene el anillo tiadiazólico es primeramente atacada

por los  $\cdot\text{OH}$  presentes en el seno de la disolución para posteriormente oxidar la parte organofosforada.

Una forma de explicar por qué al utilizar OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  la especie de nitrógeno que predomina es el ion  $\text{NH}_4^+$  mientras que al utilizar EF la especie que predomina es el ion  $\text{NO}_3^-$  puede ser la siguiente:

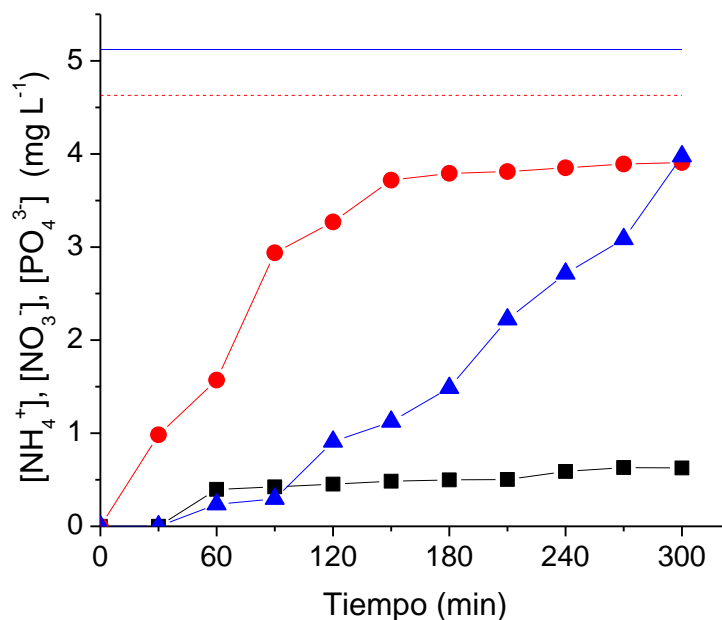


Figura 23. Evolución de (■)  $\text{NH}_4^+$ , (●)  $\text{NO}_3^-$  y (▲)  $\text{PO}_4^{3-}$  al degradar  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de metidatión por el proceso de EF, (.....) Cantidad estequiométrica de N, (—) cantidad estequiométrica de P,  $0.1 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $\text{Na}_2\text{SO}_4=0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mmol L}^{-1}$  a pH 3.

En los procesos de OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  y EF el nitrógeno contenido en el metidatión puede oxidarse a  $\text{NO}_2^-$  para después seguir dos vías distintas, este puede oxidarse a  $\text{NO}_3^-$  o bien reducirse a  $\text{NH}_4^+$ . En la OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  el  $\text{NO}_2^-$  puede reducirse sobre el cátodo como se muestra en la ecuación (29) con un potencial de reducción de  $+0.86 \text{ vs ENH}$ , mientras que en la reacción de EF al agregar la sal ferrosa, en este caso  $\text{FeSO}_4$ , el  $\text{Fe}^{3+}$  resultante de la reacción de Fenton (ecuación 3, pág. 6) se reduce sobre el cátodo como se muestra en la ecuación 30 con un

potencial de reducción de +0.77 vs ENH, de tal manera que en el proceso EF, en términos termodinámicos, es más fácil que el  $\text{Fe}^{3+}$  se reduzca a  $\text{Fe}^{2+}$  sobre el cátodo en lugar del  $\text{NO}_2^-$  proveniente de la degradación provocando que este se reduzca a  $\text{NH}_4^+$  en menor medida que en el proceso OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  y por lo tanto más disponible para oxidarse a  $\text{NO}_3^-$  debido a los  $\cdot\text{OH}$  presentes en el seno de la disolución o bien por oxidación directa sobre el ánodo o por acción de los radicales hidroxilo adsorbidos sobre el mismo.



Para la elucidación del mecanismo de degradación se determinaron los intermediarios de reacción que se formaron a lo largo de la degradación del metidatión por OA- $\text{H}_2\text{O}_2$  los cuales se resumen en la Tabla X y se muestran en la Figura 24 donde se propone el mecanismo mediante tres vías principales. La primera vía (vía I) comienza cuando se rompe el enlace C-S que une a la parte organofosforada con la parte del anillo tiadiazólico, lo que genera la formación simultánea de los fragmentos 1,3,4-tiadiazol-2(3H)-ona, 5-metoxi-3-metilo ( $[\text{M}+\text{H}]^+$  m/z 147) y O,O-dimetilhidrógeno ditiofosfato ( $[\text{M}+\text{H}]^+$  m/z 159).

Las estructuras propuestas se pueden basar en el espectro de masa de cada una de las especies, donde el fragmento  $[\text{M}+\text{H}]^+$  m/z 147 muestra la distribución isotópica típica del azufre (véase apéndice 2, Figura h) mientras que el fragmento  $[\text{M}+\text{H}]^+$  m/z 159 muestra la distribución isotópica correspondiente a una molécula con dos átomos de azufre (véase apéndice 2, Figura i).

De manera análoga puede observarse el mismo comportamiento isotópico para dos átomos de azufre en el fragmento  $[M+H]^+$  m/z 287 (vía II) S-2,3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1, 3, 4-tiadiazol-3-ilmetil-O,O-dimetil-fosforotioato (véase apéndice 2, Figura j), el cual también es llamado metidaoxón, donde en la parte tiofosforada de la molécula se intercambia un átomo de azufre por un oxígeno, este fragmento es de especial relevancia ya que el oxón derivado de los pesticidas tiofosforados, como el metidatión, es la forma activada del plaguicida, el cual que posee un efecto inhibitor de la acetilcolinesterasa igual o mayor al compuesto inicial [9,33,41]. Este intermediario a su vez se fragmenta al romperse el enlace C-S al igual que en la vía I generando los fragmentos  $[M+H]^+$  m/z 147 y  $[M+H]^+$  m/z 143 (O,O-dimetil-fosforotioato). Cabe mencionar que el metidaoxón es una especie recalcitrante, por lo que puede encontrarse en aire y diversos cuerpos de agua, además que posee una toxicidad similar a la del metidatión, de aquí la importancia de mineralizar completamente el metidatión para asegurar la completa eliminación de estos subproductos persistentes.

Tabla X. Intermediarios de la degradación de metidatión mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sus principales fragmentos determinados por HPLC-QTOF.

No	$[M+H]^+$ (m/z)	Nombre	Tiempo retención (min)	MS/MS $[M+H]^+$ (m/z)
1	303	S-2,3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiadiazol-3-ilmetil-O,O-dimetil-fosforoditioato	10.5	145
2	287	S-2,3-dihido-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiadiazol-3-ilmetil-O,O-dimetil-fosforotioato	8.6	145, 85
3	277	metoximercapto hidrazona O,O, dimetilfosforoditioato	9.5	157,115
4	159	O,O-dimetilhidrógeno ditiofosfato	1.8	109, 127, 79
5	147	1,3,4-tiadiazol-2(3H)-ona, 5-metoxi-3-metilo	0.9	-
6	145	O-metil hidroxil fosforoditioato	8.6	85, 58
7	143	O,O-dimetil-fosforotioato	1.0	111, 109
8	127	dimetilfosfato	0.9	190

La tercera vía propuesta (Vía III) puede suceder de manera simultánea a las otras vías y tiene lugar cuando se rompe el anillo tiadiazólico dando lugar a la formación del fragmento  $[M+H]^+$  m/z 277 metoximercapto hidrazona O,O-dimetilfosforoditioato, el cual aún contiene los tres átomos de azufre en su estructura y por lo tanto se puede observar la distribución isotópica correspondiente a 3 átomos de azufre (véase apéndice 2, Figura k), este fragmento a su vez puede romperse para formar el  $[M+H]^+$  m/z 159 (O,O-dimetilhidrógeno ditiofosfato) al igual que por la vía I.

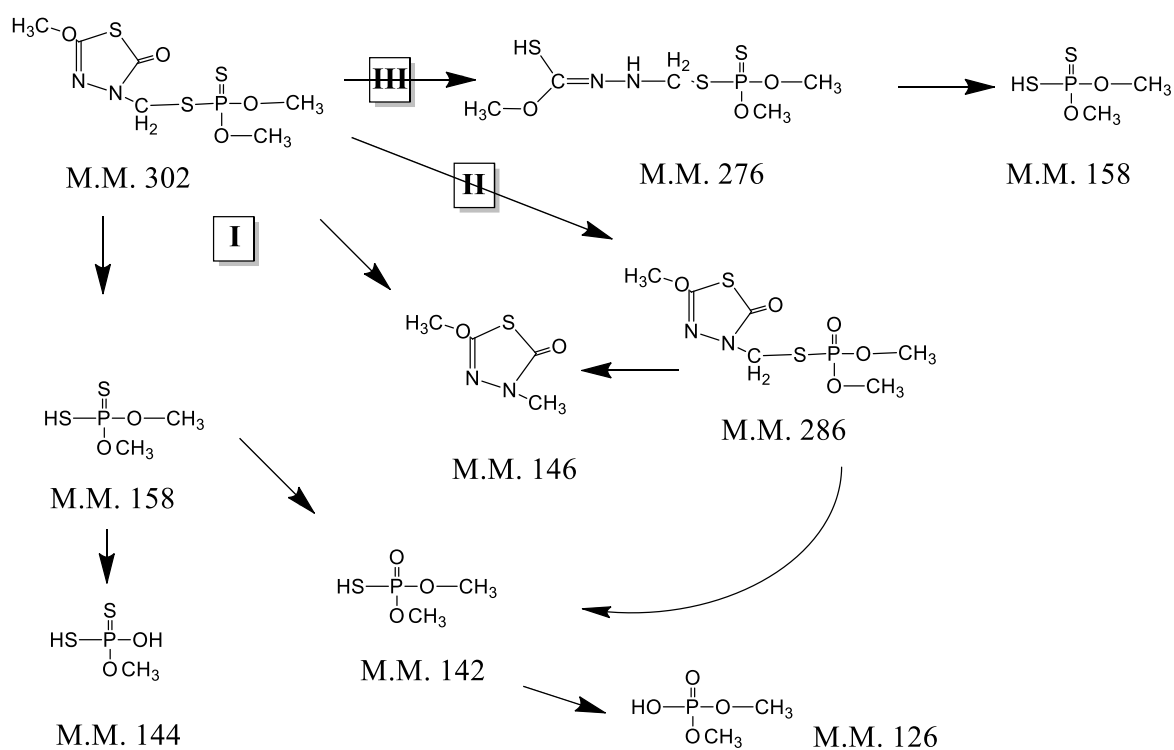


Figura 24. Mecanismo de degradación cuando se trata una solución de metidación mediante OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Por otra parte el fragmento  $[M+H]^+$   $m/z$  158 (vía l) mediante una desmetilación forma la especie O-metil hidroxifosforoditioato  $[M+H]^+$   $m/z$  145 (véase apéndice 2, Figura l) y mediante el intercambio de un átomo de azufre por un oxígeno forma la especie O,O-dimetil-fosforotioato  $[M+H]^+$   $m/z$  143, mismo que al perder un azufre como  $H_2S$  forma dimetilfosfato  $[M+H]^+$   $m/z$  126 (véase apéndice 2, Figura m y n). La ausencia de la distribución isotópica del azufre en el espectro de masas del fragmento  $[M+H]^+$   $m/z$  127 puede confirmar la ausencia del azufre en la estructura propuesta [41].

Como se menciona en la literatura la formación de compuestos con menor masa molecular se genera en mayor cantidad, como se confirma en el presente trabajo mediante la determinación de iones inorgánicos y ácido fórmico mediante cromatografía de intercambio iónico, esto puede ser debido a que su formación sigue distintas vías de degradación.

### **3.6 Degradación de Suprathion (40% metidación) en el reactor de 20 L**

Después de realizar los experimentos a nivel laboratorio se procedió a realizar las pruebas de degradación de metidación en un volumen de 20 L. Para ello se utilizaron electrodos del mismo material que en el reactor de 0.2 L, pero con distintas dimensiones y configuración como se muestra en la Figura 4 de la sección 2.5. Se cuantificó la cantidad de  $H_2O_2$  acumulada en el reactor, esto con la finalidad de garantizar una concentración constante durante la degradación. Posteriormente se realizaron los experimentos de degradación de metidación mediante los procesos FEFS y FEFS-FHS.



Las condiciones de operación de este reactor fueron: intensidad de corriente: 3.42 A (equivalente a 75 mA cm<sup>-2</sup>), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M como electrolito soporte, 0.3 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, pH 3, carga de TiO<sub>2</sub> 0.1 g L<sup>-1</sup>. En este reactor se logró degradar completamente al metidati3n en 120 min mediante el proceso FEFS, en tanto que despu3s de 400 min de reacci3n solo se alcanz3 una mineralizaci3n de 70%. El hecho de que no se lograra un porcentaje de mineralizaci3n mayor, se atribuye a distintos factores como lo son la configuraci3n del reactor, la intensidad y cantidad de radiaci3n que incide por volumen de soluci3n, as3 como la transferencia de masa impactan en la eficiencia del proceso.

Con el prop3sito de mejorar la transferencia de masa y con ello mejorar la mineralizaci3n de metidati3n, se cambi3 la agitaci3n magn3tica por un rotor con propela y se observ3 su efecto sobre la mineralizaci3n de metidati3n. La agitaci3n de la propela se mantuvo constante para todos los experimentos, fij3ndose en 700 rpm. Como se muestra en la Figura 25 la agitaci3n adicional aumento la velocidad de degradaci3n, logrando la completa degradaci3n del metidati3n en 80 min de reacci3n, por otra parte se logr3 un 80% de mineralizaci3n en 400 min de reacci3n, es decir aumento en 10% la mineralizaci3n con respecto al reactor con agitaci3n magn3tica. Debido a estos resultados este tipo de agitaci3n se utiliz3 para el proceso acoplado FEFS-FHS.

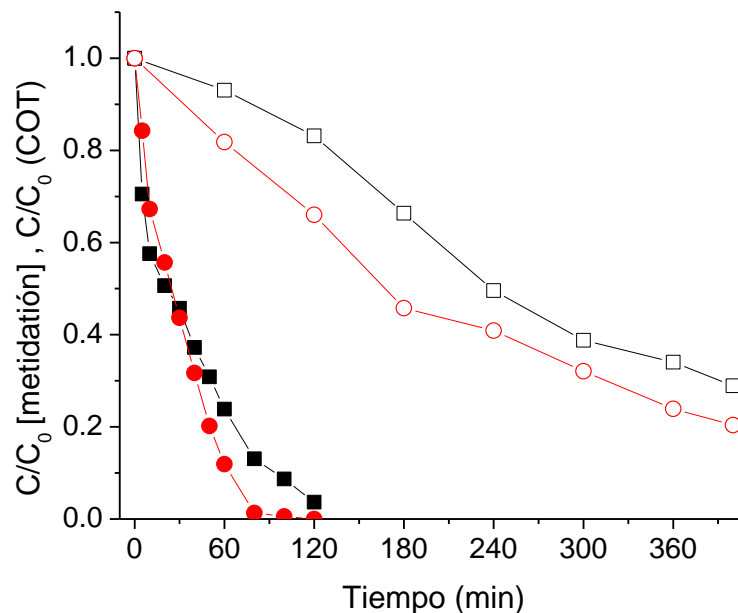


Figura 25. Degradación y mineralización de metidatió ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante FEFS (■, □) con agitación magnética y (●, ○) con agitación con propela,  $3.42 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ , pH 3.

Como se muestra en la Figura 26, con la incorporación de las esferas recubiertas con  $\text{TiO}_2$  al proceso acoplado FEFS se logró degradar completamente al metidatió en 80 min de reacción, mientras que solo logró una remoción de COT del 81% en 400 min de reacción. Es decir solo hubo un incremento de 1% de mineralización con respecto al proceso de FEFS solo.

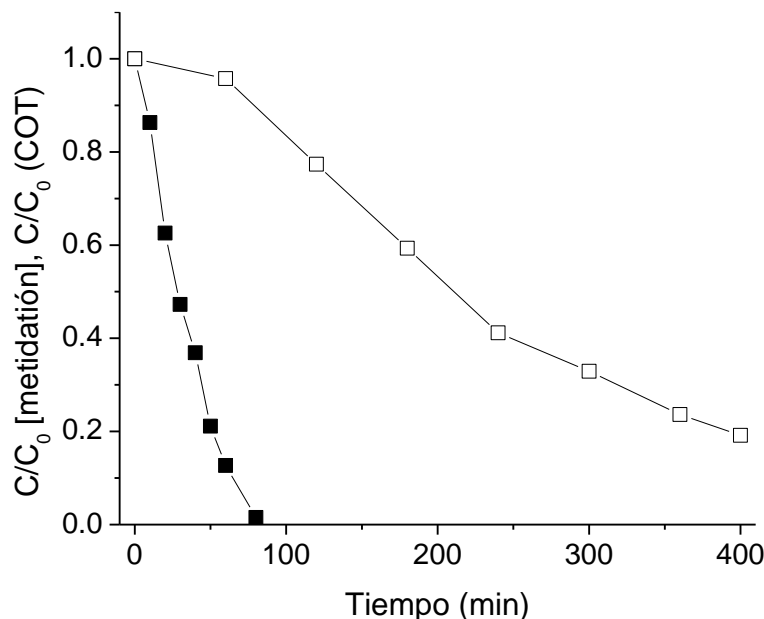


Figura 26. Degradación (■) y mineralización (□) de metidatión ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante FEFS-FHS agitación con propela,  $3.42 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ , pH 3.

Los resultados en cuanto a degradación y mineralización de metidatión en la celda  $0.2 \text{ L}$  y la de  $20 \text{ L}$  indican que en la celda de  $0.2 \text{ L}$  mediante FEFS y el proceso acoplado la degradación de metidatión ocurre con mayor velocidad que en el de  $20 \text{ L}$ , además la completa remoción de COT solo se logra en el reactor a nivel laboratorio. Adicionalmente otros factores pueden afectar el desempeño de estos dos sistemas como se describe a continuación: (i) el acomodo de los electrodos en el reactor de  $20 \text{ L}$  puede contribuir a que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado en el cátodo se transporte mediante la convección producida por las burbujas de aire hacia el cátodo provocando que este se oxide hacia  $\text{H}_2\text{O}$  u  $\text{O}_2$  en mayor proporción que en  $0.2 \text{ L}$ , (ii) en la celda de  $0.2 \text{ L}$  existe una total incidencia de radiación mientras que la de  $20 \text{ L}$ , hecha de polipropileno, bloquea en mayor proporción la radiación UV (deja pasar solo el 65% de la radiación UVA

proveniente del Sol) disminuyendo la intensidad de la radiación UV incidente y por ende disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Para eliminar la limitación de la incidencia de radiación el proceso FEFS-FHS se acopló a un reactor tipo CPC el cual, debido a su diseño, está optimizado para aprovechar la incidencia directa y difusa utilizando una bomba de recirculación con un flujo de  $1.6 \text{ galones min}^{-1}$  (equivalente a  $6.1 \text{ L min}^{-1}$ ).

Como se observa en la Figura 27, la celda de 20 L cumple la función de reservorio además de llevarse a cabo las reacciones de OA y FEFS, este se acopla al reactor solar tipo CPC, el cual se empaceta previamente con las esferas recubiertas con  $\text{TiO}_2$  para dar lugar al proceso de FHS.

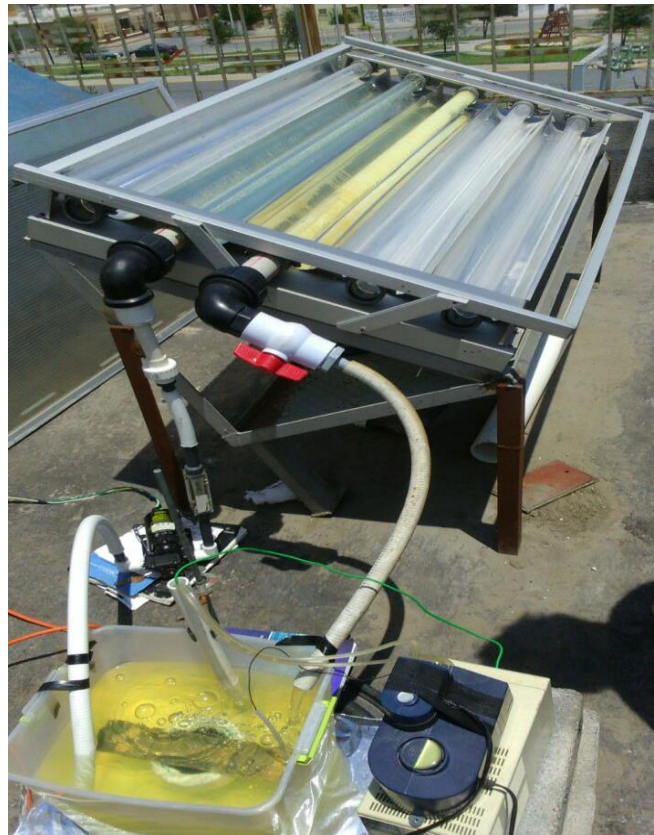


Figura 27. Foto del proceso FEFS-FHS acoplado a un reactor tipo CPC

El efecto de la mayor incidencia de radiación y mayor transferencia de masa debido a la recirculación de la disolución al utilizar el reactor CPC, se ve reflejado sobre la mineralización como se muestra en la Figura 28, ya que en 400 min de reacción se logró la completa mineralización de metidatión, es decir, se aumentó en 20% al comparar el proceso FEFS-FHS en batch y FEFS-FHS en CPC. Probablemente, la mineralización completa haya ocurrido antes de los 400 min, sin embargo no se tiene evidencia experimental en relación al contenido del TOC en tiempo entre 360 y 400 min.

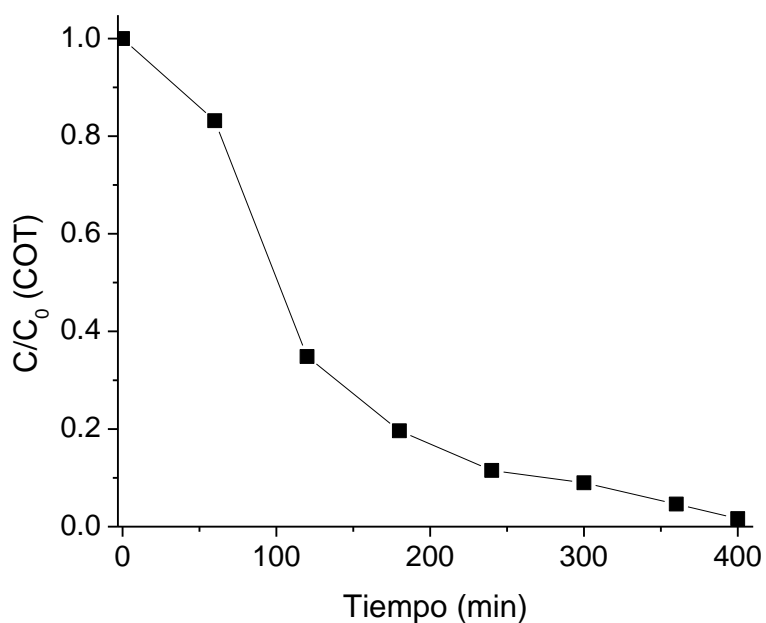


Figura 28. Mineralización de metidatión ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante el proceso de FEFS-FHS acoplado a un reactor tipo CPC,  $3.42 \text{ A}$  ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ , pH 3.

Se evaluó el consumo energético por g de COT removido en 20 L disolución, con el fin de analizar la viabilidad de la aplicación de estos procesos.

La Figura 29 muestra que el proceso FEFS-FHS acoplado a un reactor CPC presenta un menor consumo energético en comparación con el proceso FEFS-FHS en el reactor batch, debido a que logra una mayor remoción de COT en comparación con los otros sistemas.

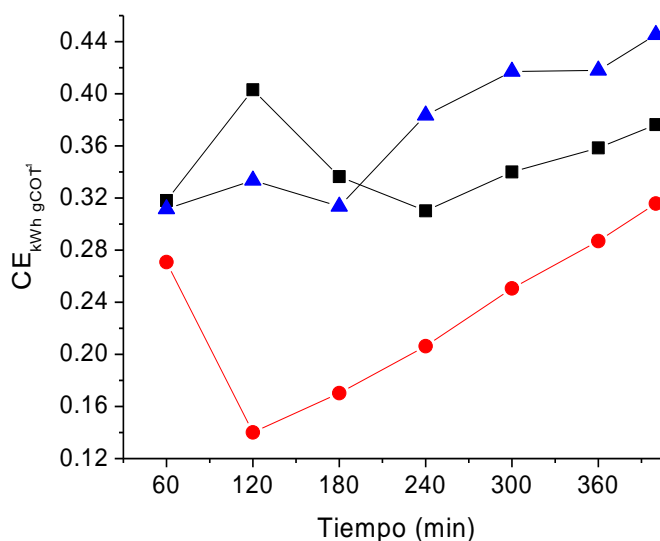


Figura 29. Consumo energético por g de COT removido mediante FEFS (▲), FEFS-FHS (■) y FEFS-FHS con reactor tipo CPC (●), 3.42 A ( $j=75 \text{ mA cm}^{-2}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}]=0.3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2]=0.1 \text{ g/L}$ , pH 3.

De manera análoga que para la celda de 200 mL se calculó el costo en pesos y en dólares para cada sistema, como se resume en la Tabla XI, el consumo energético y por lo tanto el costo en pesos para remover 1 g de COT en 20 L es similar para en los tres sistemas propuestos en esta sección.

Tabla XI. Consumo energético y costo de los procesos evaluados

Proceso	CE <sub>TOC</sub> (kWh g <sup>-1</sup> )	Costo en pesos (\$)	Costo en dólares
OA-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.62	2.53	0.14
EF	1.32	2.06	0.12
FEFS	1.05	1.64	0.09
FEFS-FHS	0.83	1.29	0.07

Esto aparentemente es un alto costo, pero cuando se tiene un alto porcentaje de carbono en la estructura molécula del contaminante y además se encuentra en concentraciones altas y , estos costos disminuyen significativamente, como lo han reportado anteriormente (E. Brillas)[12] donde han determinado que al incrementar la cantidad inicial de contaminante aumenta la MCE y por ende disminuye el consumo energético debido a que la reacciones parasíticas del  $\cdot\text{OH}$  se inhiben por la rápida reacción de estos con la mayor cantidad de carga orgánica, por lo que al tratar mayor cantidad de metidación mediante los sistemas propuestos en este trabajo esperaríamos mayores eficiencias de corriente de mineralización.

Por otro lado, si comparamos la mineralización de metidación contra el consumo energético se puede llegar a un punto donde se puede tener un porcentaje de mineralización adecuado con una disminución del consumo energético. Por ejemplo, a 180 min de reacción mediante el proceso FEFS-FHS acoplado al reactor CPC se logra mineralizar solo 80% de metidación, pero se disminuye a la mitad el consumo energético ( $0.17 \text{ kWh g}_{\text{COT}}^{-1}$ ) abaratando el costo del proceso; considerando que el COT residual en este punto de la degradación es principalmente ácido fórmico, puede detenerse aquí el proceso y disponer posteriormente los residuos, o bien, tratarlos mediante otros procesos más económicos.

## 4. CONCLUSIONES

Se logró mineralizar completamente 50 mg L<sup>-1</sup> de metidación en un reactor de 20 L usando foto electro-Fenton solar acoplado a fotocatalisis heterogénea solar con TiO<sub>2</sub> soportado sobre esferas de vidrio en un tiempo de 400 min.

La mineralización completa de 50 mg L<sup>-1</sup> de metidación se logró solo con los procesos solares FEFS en 300 min y el proceso acoplado FEFS-FHS en 240 min en 200 mL de solución.

La contribución del proceso fotocatalítico, al acoplarlo al proceso de FEFS, sobre la mineralización del pesticida fue de 3% después de 180 min de reacción al degradar 50 mg L<sup>-1</sup> de metidación en 200 mL de solución.

El ácido fórmico es el único ácido carboxílico detectado como subproducto proveniente de la mineralización de metidación, mediante los procesos de OA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y EF, siendo el principal compuesto que aporta al COT al final de la degradación.

Mediante el abatimiento del COT y la evolución de los iones inorgánicos se confirmó la total remoción de contaminantes orgánicos al utilizar los procesos FEFS y FEFS-FHS.



Se estableció un mecanismo de degradación mediante oxidación anódica, en donde el rompimiento del anillo tiadiazólico y la oxidación del enlace P=S a P=O se determinaron, además de reacciones de hidroxilación y desmetilación.

El acoplamiento del proceso fotocatalítico FHS al proceso foto electroquímico FEFS presenta las mayores eficiencias de corriente y un menor consumo energético al mineralizar metidatión, por lo tanto utilizar el acoplamiento de estos procesos en el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos recalcitrantes es viable ya que presenta ventajas en cuanto a eficiencia, gasto energético y por ende en el costo de dicho proceso.

La utilización de un reactor tipo CPC al llevar a cabo el proceso acoplado FEFS-FHS logró la completa mineralización de 50 mg L<sup>-1</sup> de metidatión en 20 L de disolución en 400 min de reacción.

El reactor diseñado y construido para la realización de este trabajo experimental, tiene la ventaja de poder funcionar en sistema batch o bien con recirculación; además de poder acoplarse a otro reactor en serie, por ejemplo el reactor tipo CPC.

## REFERENCIAS

1. Ecobichon, D.J. (2001). Pesticide use in developing countries, *Toxicology*, Volume 160, Issues 1–3, 7, Pages 27-33, ISSN 0300-483X.
2. Hayo, V.W. (1996). Assessing the impact of pesticides on the environment, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, Volume 60, Issues 2–3, Pages 81-96, ISSN 0167-8809.
3. SAGARPA, El Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. [<http://www.siap.gob.mx/>] Consultado el: 15 de septiembre de 2014.
4. SAGARPA, SIAP, Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. [<http://www.siap.gob.mx/cierre-de-la-produccion-agricola-por-estado/>] Consultado el: 02 de junio de 2016
5. INIFAP, Instituto Nacional de Investigaciones Forestales Agrícolas y Pecuarias. Estrategias de Manejo de Huertas de Citricos para disminuir Costos de Producción. (2010).
6. Gaspar-Ramírez, O., Héras-Ramírez, M.E., Alcantar-Rosales, V.M., Elizarragaz-De La Rosa, D., Suárez-Jacobo, A., Lugo-Melchor, O.Y. (2014). Multiresidual determination of pesticides in orange samples from citrus orchards of Nuevo Leon state, Mexico. [[http://siproduce.sifupro.org.mx/seguimiento/archivero/19/2013/anuales/anu\\_583-6-2014-05-6.pdf](http://siproduce.sifupro.org.mx/seguimiento/archivero/19/2013/anuales/anu_583-6-2014-05-6.pdf)] Consultado el: 15 de septiembre de 2014.
7. EPA, Environmental Protection Agency, Methidathion Facts [[http://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/reregistration/fs\\_PC-100301\\_1-Mar-02.pdf](http://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/fs_PC-100301_1-Mar-02.pdf).] Consultado el: 17 de septiembre de 2014.
8. COFEPRIS. Registros de plaguicidas autorizados por categoria toxicologica, [<http://www.salud.gob.mx/unidades/cofepris/cis/tramites/infpynv/RegPlag.pdf>]. Consultado el: 10 de septiembre de 2014.

9. Pérez-Olvera M.A., Navarro-Garza H., Miranda-Cruz E. (2011) Use of pesticides for vegetable crops in Mexico. En: Pesticides in the Modern World-Pesticides Use and Managment. Margarita Stoytcheva (Ed.) InThec Publications.
10. Sanchez, L., Romero, E., Pena, A. (2005). Photostability of methidathion in wet soil amended with biosolid and a surfactant under solar irradiation. *Chemosphere*, 59(7), 969-76.
11. INECC, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Hoja de datos de seguridad del metidatión [[www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/metidation.pdf](http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/metidation.pdf).] Consultado el: 29 de agosto de 2014.
12. Brillas, E. (2014). A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(3), 393-417.
13. Diagne, M., Oturan, N., Oturan, M.A. (2007). Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Chemosphere*, 66(5), 841-848.
14. Brillas, E., Baños, M.A., Garrido, J.A. (2003). Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta*, 48(12), 1697-1705.
15. Cañizares, P., Beteta, A., Sáez, C., Rodríguez, L., Rodrigo, M.A. (2008). Use of electrochemical technology to increase the quality of the effluents of bio-oxidation processes. A case studied. *Chemosphere*, 72(7), 1080-1085.
16. Blesa, M.A. (2003). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Comisión Nacional de Energía Atómica, ISBN 987-43-3809-1.
17. Sires, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science Pollution Research* , 21(14), 8336-67.

18. Hachami, F., Herrami, M., Bazzi, Lh., Salghi, R., Hilali, M., Bazzi, L. (2014). Anodic oxidation of Methidation at boron-doped diamond electrode and degradation mechanism. *Journal of Materials and Environmental Science.*, 5(5), 1516-1523.
19. Zhu, X., Tong, M., Shi, S., Zhao, H., NI, J. (2008). Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes. *Environmental Science & Technology*, 42, 4914–4920.
20. Peralta-Hernandez, J.M., Meas-Vong, Y., Rodriguez, F.J., Chapman, T.W., Maldonado, M.I., Godinez, L.A. (2006). In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: a potentially important new water treatment technology. *Water Research*, 40(9), 1754-1762.
21. Rodrigo, M.A., Oturan, N., Oturan, M.A. (2014). Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review. *Chemical Reviews*, 114(17), 8720-8745.
22. Ruiz, E.J., Arias, C., Brillas, E., Hernandez-Ramirez, A., Peralta-Hernandez J.M. (2011). Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 82(4), 495-501.
23. Moreira, F.C., García-Segura, S., Vilar, V.J.P., Boaventura R.A.R., Brillas E. (2013). Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 877-890.
24. El-Ghenymy, A., Oturan, N., Oturan, M.A., Garrido, J.A., Cabot, P.LI., Centellas, F., Rodríguez, R.M., Brillas, E. (2013). Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor. *Chemical Engineering Journal*, 234, 115-123.
25. Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95, 735-758.
26. Yasmina, M., Mourad, K., Hadj-Mohammed, S., Khaoula, C. (2014). Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. *Energy Procedia*, 50, 559-566.

27. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1-21.
28. *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, Hernández-Ramírez A. and Medina-Ramírez I. Editors., Ed. Springer, ISBN 978-3-319-10998-5 (2015).
29. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Sakka S., Ed. Springer US, 978-1-4020-7969-6 (2005).
30. Ballesteros-Martín, M.M., Sánchez-Pérez, J.A., Acien-Fernandez, F.G., Casas-Lopez, J.L., Garcia-Ripoll, A.M., Arques, A., Oller, I., Malato-Rodriguez, S. (2008). Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics. *Chemosphere*, 70(8), 1476-83.
31. García-Ripoll, A., Amat, A.M., Arques, A., Vicente, R., López, M.F., Oller, I., Maldonado, M.I., Gernjak, W. (2007). Increased biodegradability of Ultracid in aqueous solutions with solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemosphere*, 68(2), 293-300.
32. Arques, A., Amat, A.M., Santos-Juanes, L., Vercher, R.F., Marín, M.L., Miranda, M.A. (2009). Abatement of methidathion and carbaryl from aqueous solutions using organic photocatalysts. *Catalysis Today*, 144, 106-111.
33. CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2007). Methidathion, Risk characterization document [<http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/methidat.pdf>]. Consultado el 25 de septiembre de 2015
34. Garza-Campos, B.R., Guzmán-Mar, J.L., Hinojosa-Reyes, L., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., Ruiz-Ruiz, E.J. (2014). Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. *Chemosphere*, 97, 26-33.
35. Boye, B., Dieng, M.M., Brillas, E. (2003). Electrochemical degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation. Effect of pH and UV light. *Electrochimica Acta*, 48(7), 781-790.

36. Abdessalem, A.K., Bellakhal, N., Oturan, N., Dachraoui, M., Oturan, M.A. (2010). Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. *Desalination*, 250(1), 450-455.
37. López, R.G.R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *J Sol-Gel, Science and Technology*, pp. 1-7.
38. Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Chemistry. *Chemical Reviews*, 109, 6570-6631.
39. Comisión Federal de Electricidad CFE [http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/Tarifas\_industria.asp?Tarifa=HSLF&Anio=2016] consultado el 9 de marzo de 2016 a las 4.30 p.m.
40. Banco de México [http://www.banxico.org.mx/sistema-financiero/servicios/calculadoras-de-tipos-de-cambio-y-divisas/calculadoras-tipos-cambio-div.html] consultado el 9 de marzo de 2016 a las 5:00 p.m.
41. Calza, P., Massolino, C., Pelizzetti, E. (2008). Light induced transformations of selected pesticides on titanium dioxide: Pathways and by-products evaluation using LC-MS technique. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199, 42-49.

## APÉNDICES

**Apéndice 1**  
**Curvas de Calibración**



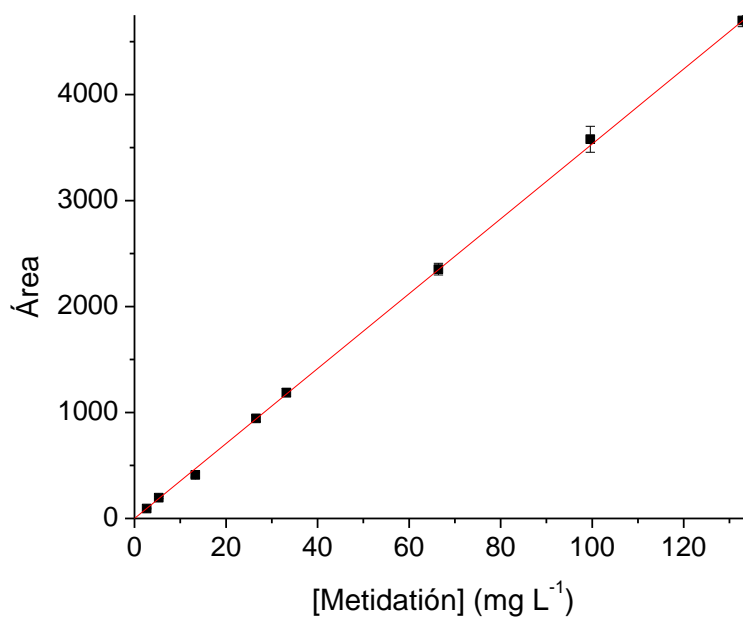


Figura a. Curva de calibración de metidación obtenida por HPLC en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 3,  $\lambda = 235$  nm.

Tabla 1. Parámetros analíticos para la curva de calibración de metidación obtenida por HPLC en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 3,  $\lambda = 235$  nm.

Parámetros analíticos		
Ecuación de la recta	$y=35.618(x)-12.088$	
$r^2$	0.9997	
%DSR*	0.5 mg/L (concentración baja)	3.21%
	66.4 mg/L (concentración media)	2.16%
LD**	0.06 mg/L	
LC**	0.19 mg/L	
*n=6, $\alpha=0.05$ **n=6		

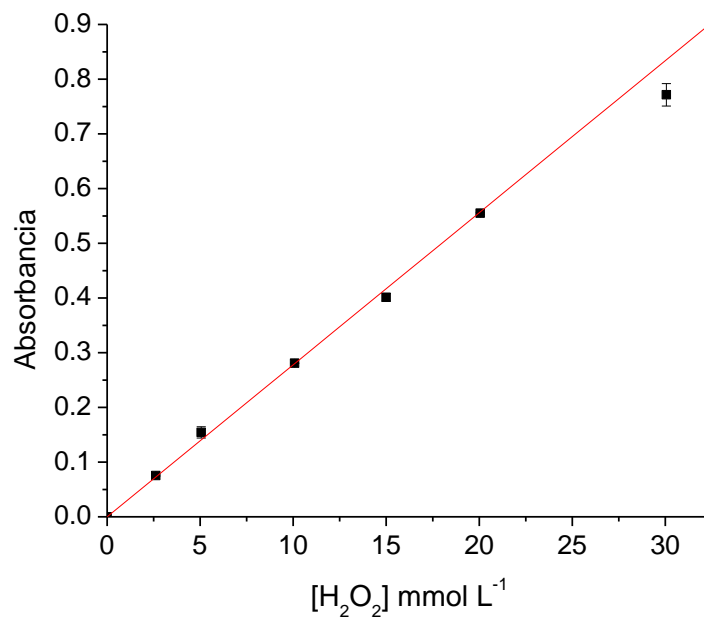


Figura b. Curva de calibración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a  $\lambda = 410$  nm obtenida es un espectrofotómetro UV-Vis.

Tabla 2. Parámetros analíticos para la curva de calibración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a  $\lambda = 410$  nm obtenida es un espectrofotómetro UV-Vis.

Parámetros analíticos		
Ecuación de la recta	$y=0.0254(x)+0.0218$	
$r^2$	0.9972	
%DSR*	2.61 mmol/L (concentración baja)	1.54 %
	15 mmol/L (concentración media)	1.72%
LD**	0.16 mmol/L	
LC**	0.48 mmol/L	
	*n=3, $\alpha=0.05$	**n=3

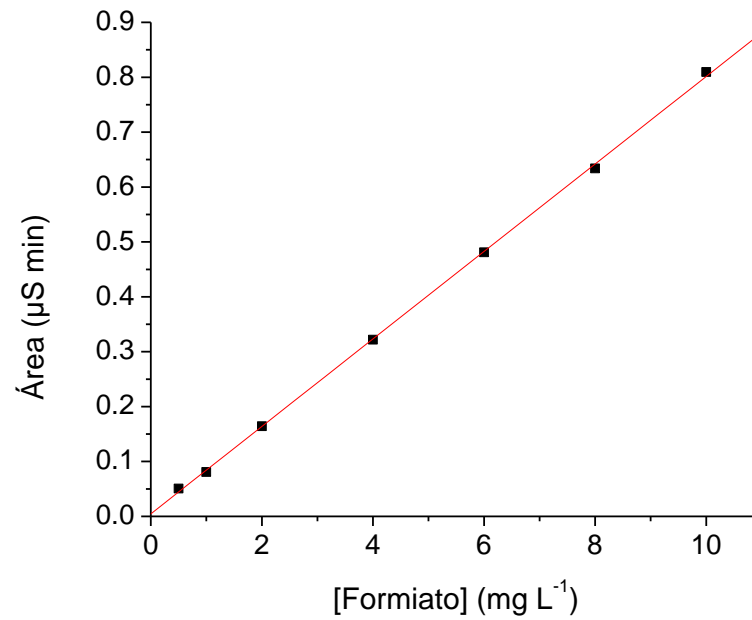


Figura c. Curva de calibración de formiato obtenida por cromatografía de intercambio iónico con detector de conductividad.

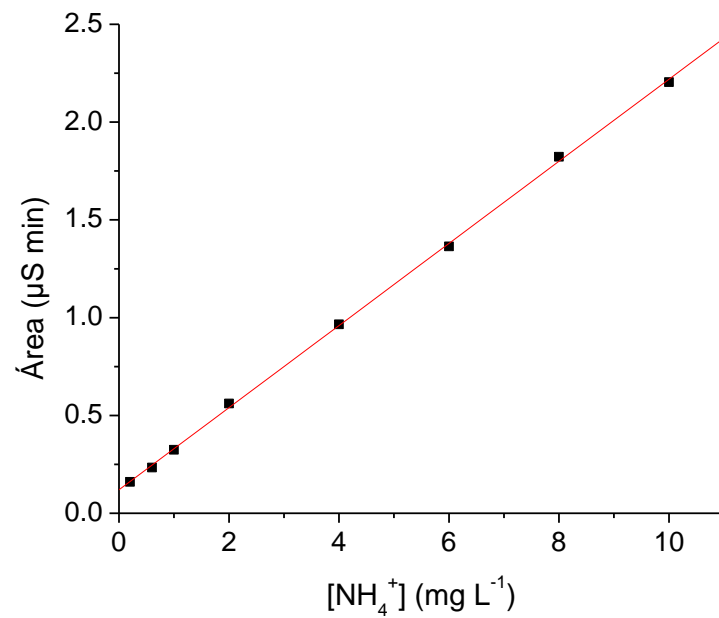


Figura d. Curva de calibración del ion amonio obtenida por cromatografía de intercambio iónico con detector de conductividad.

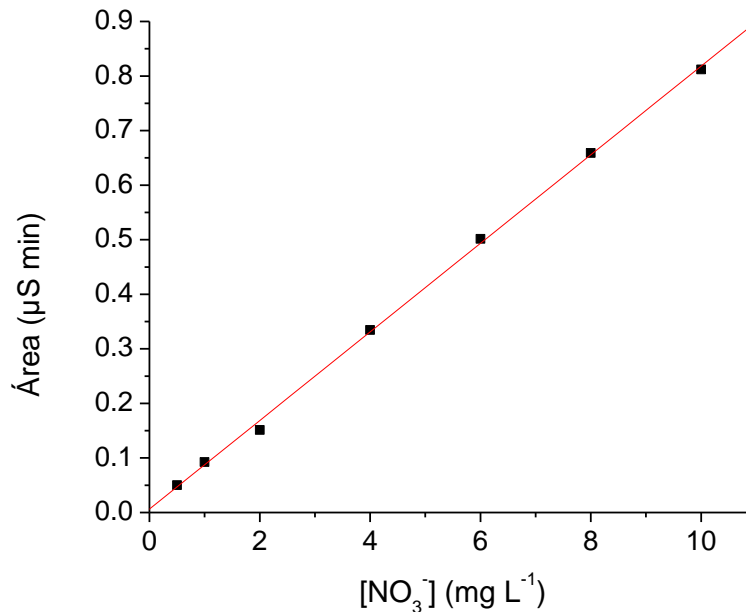


Figura e. Curva de calibración del ion nitrato obtenida por cromatografía de intercambio iónico con detector de conductividad. .

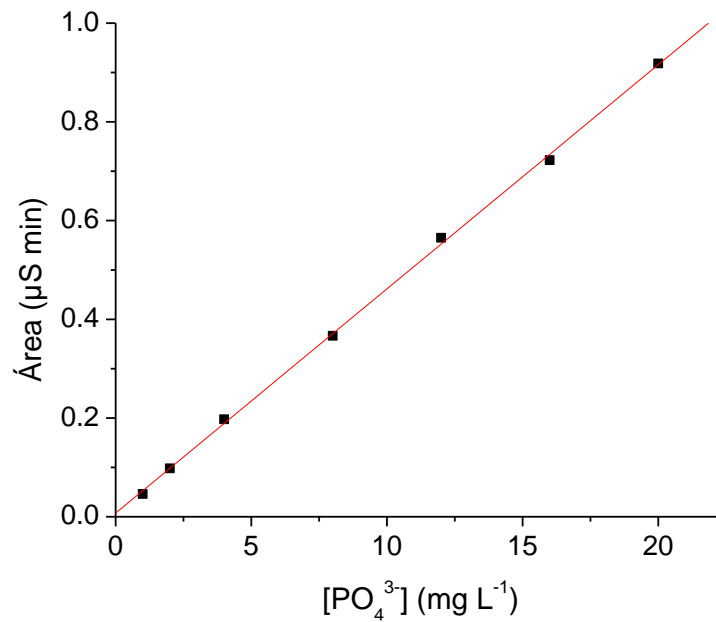


Figura f. Curva de calibración del ion fosfato obtenida por cromatografía de intercambio iónico con detector de conductividad.

Tabla 3. Parámetros analíticos para los analitos determinados mediante cromatografía de intercambio iónico.

<b>Analito</b>	<b>Parámetros analíticos</b>	
	<b>Ecuación de la recta</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b>Ion Formiato</b>	$y=0.0797(x)+0.0045$	0.9996
<b>Ion Amonio</b>	$y=0.2099(x)+0.1202$	0.9996
<b>Ion nitrato</b>	$y=0.0811(x)+0.0064$	0.9992
<b>Ion fosfato</b>	$y=0.0454(x)+0.0074$	0.9993

**Apéndice 2**  
**Espectros de masa**

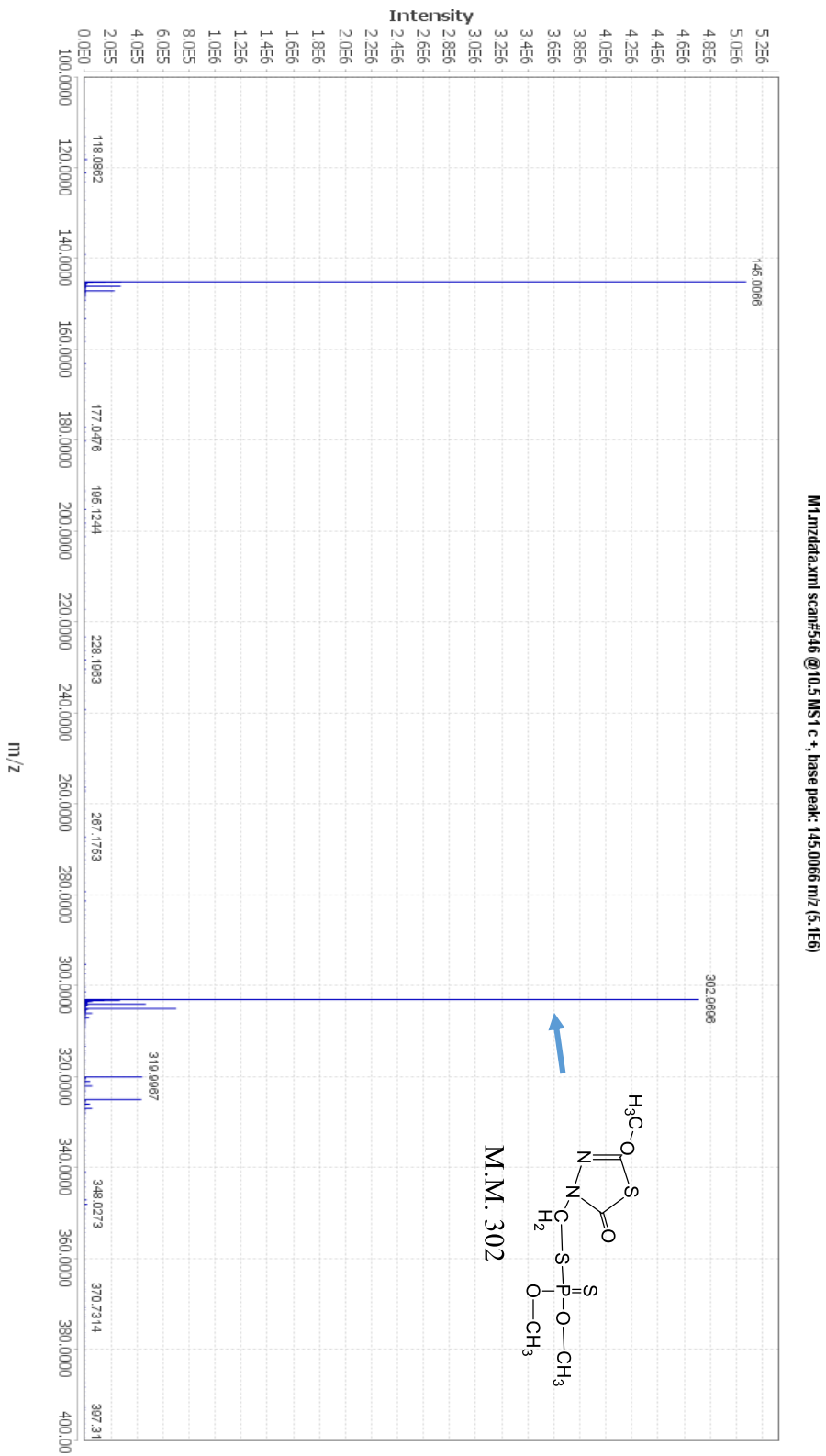


Figura g. Espectro de masas donde se muestra el ion molecular del metidati6n [M+H]<sup>+</sup> 302.9696 y su principal fragmento [M+H]<sup>+</sup> 145.0062.

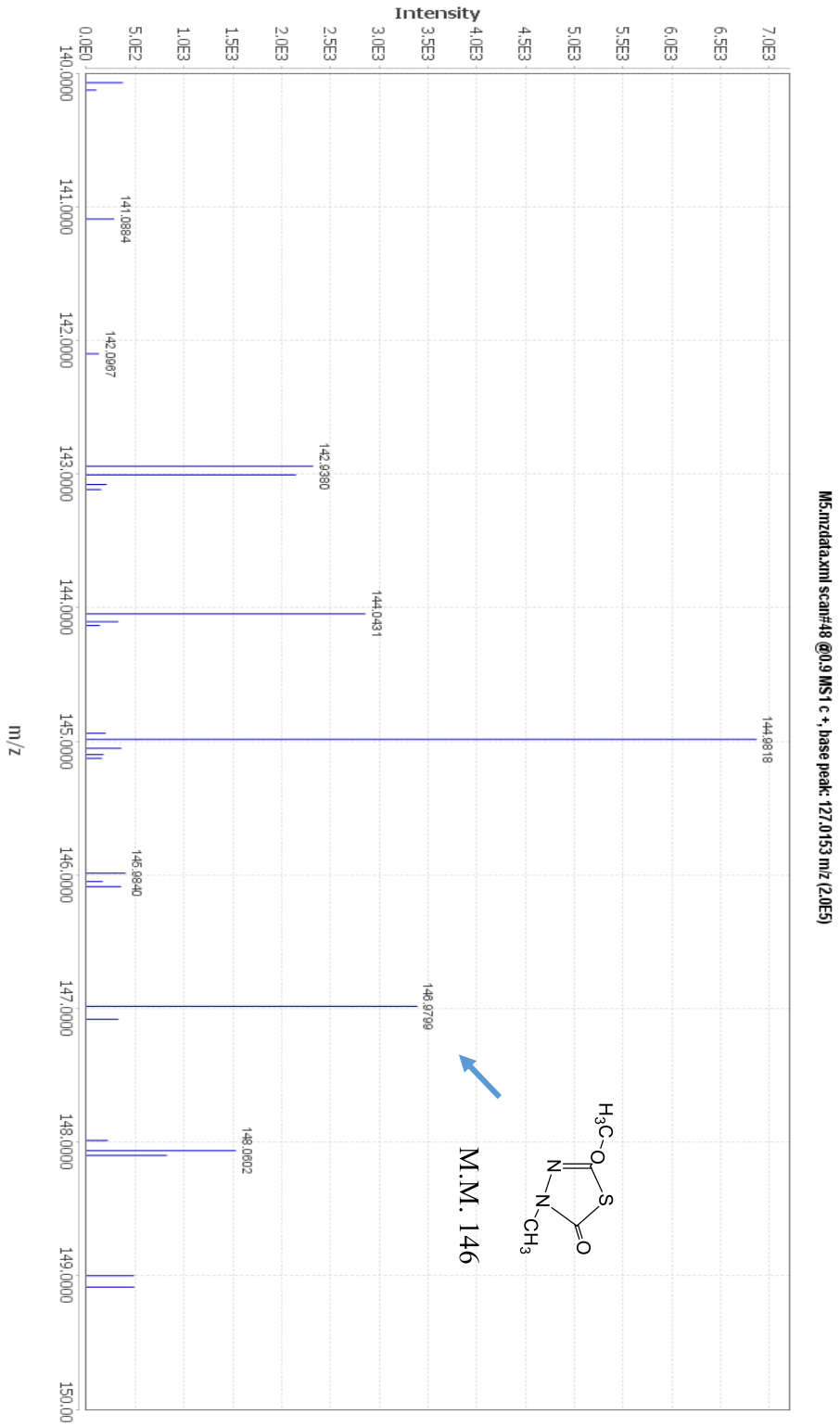


Figura h. Espectro de masas donde se muestra la  $[M+H]^+$  146.9799 correspondiente a 1,3,4-tiadiazol-2(3H)-ona, 5-metoxi-3-metilo y la señal correspondiente a la distribución isotópica de un átomo de azufre en  $[M+H]^+$ nto  $[M+H]^+$  148.9959



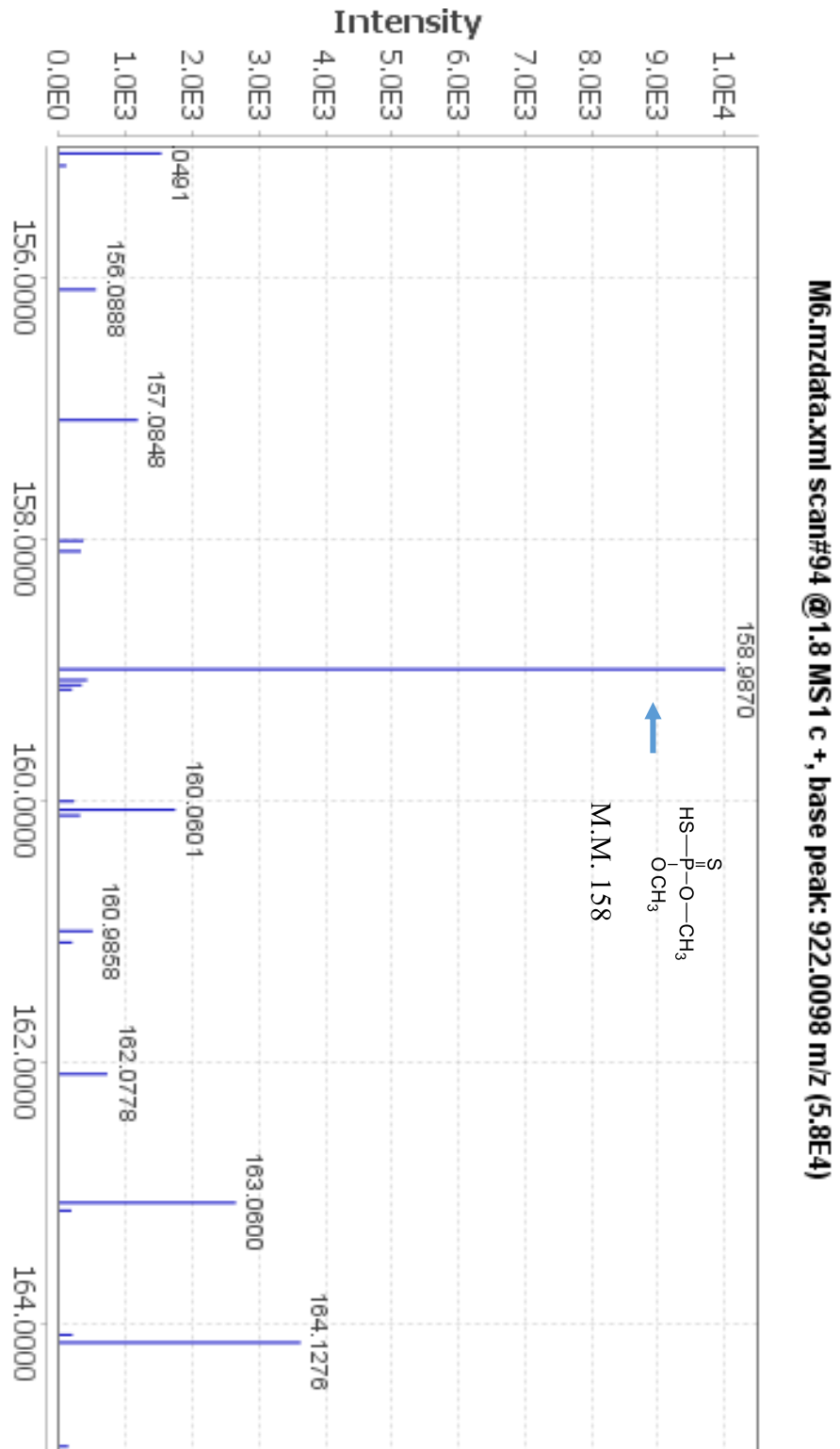


Figura i. Espectro de masas donde se muestra la  $[M+H]^+$  158,9870 correspondiente a O,O-dimetilhidrógeno ditioposfato y las señales correspondientes a la distribución isotópica de 3 átomos de azufre en  $[M+H]^+$  160,9858 y  $[M+H]^+$  164,9202

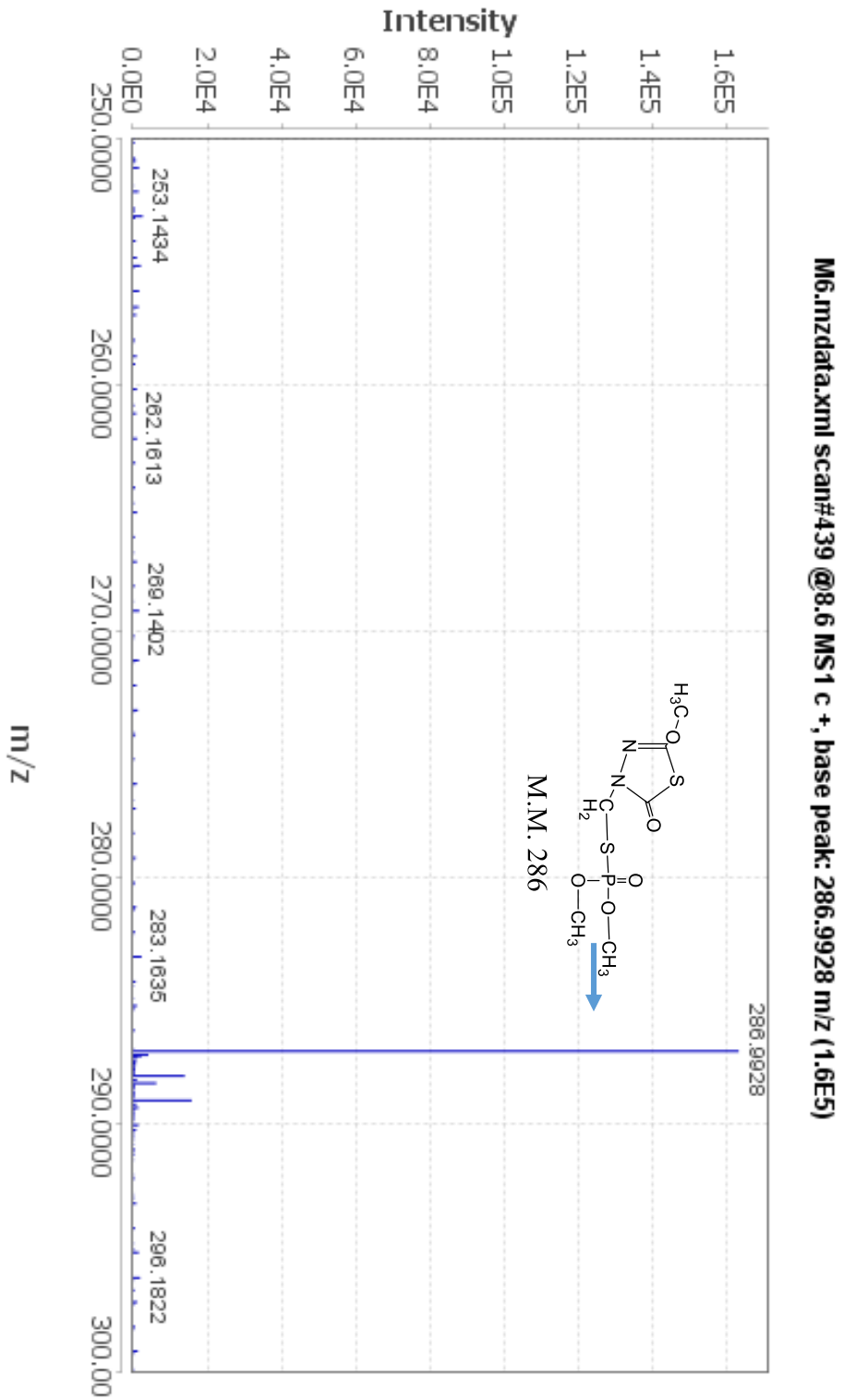


Figura j. Espectro de masas donde se muestra la  $[M+H]^+$  286.9928 correspondiente a S-2,3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiazol-3-ilmetil-O,O-dimetil-fosforitoato y las señales correspondientes a la distribución isotópica de 2 átomos de azufre en  $[M+H]^+$  288.9895.

**M3.mzdata.xml scan#513 @9.6 MS1 c +, base peak: 5111.3283 m/z (1.2E5)**

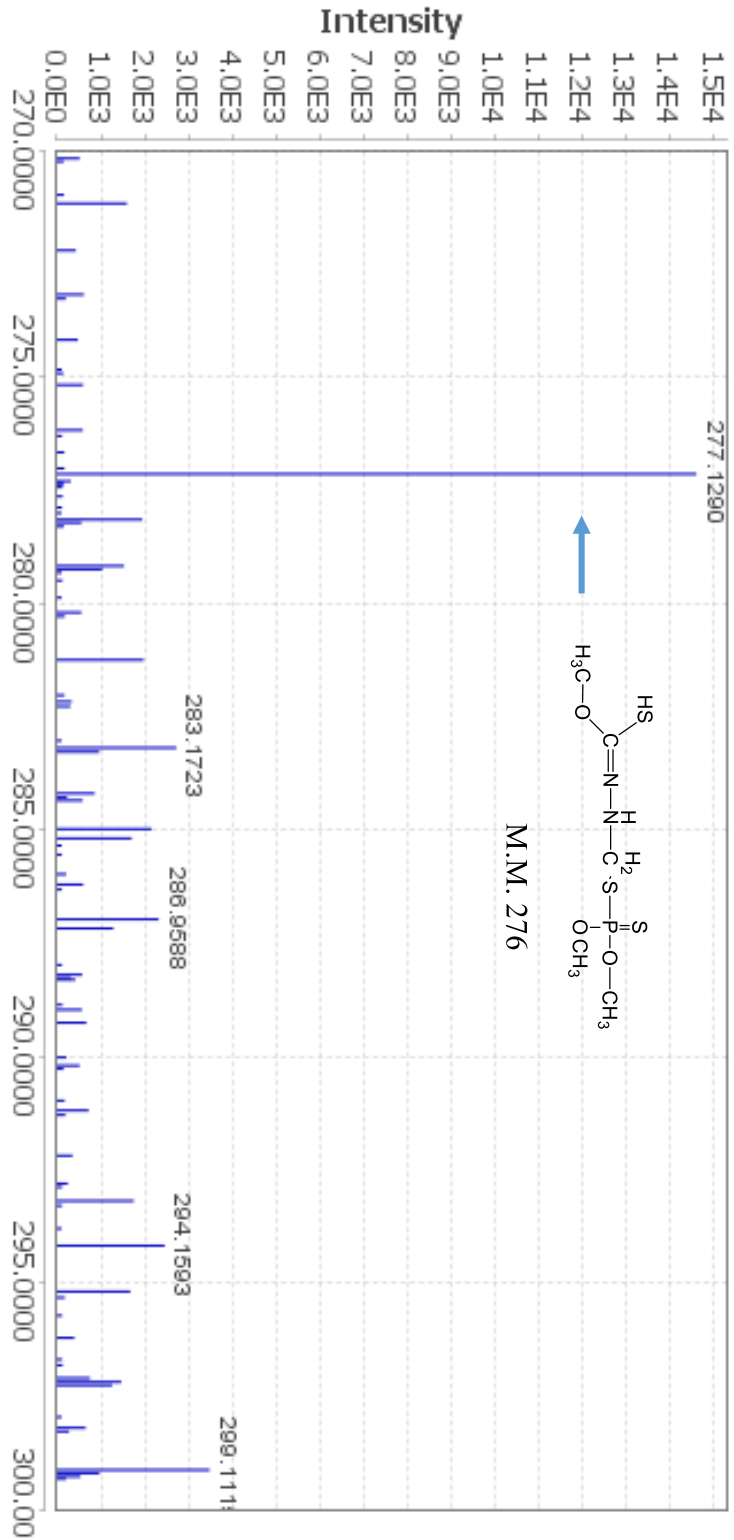


Figura k. Espectro de masas donde se muestra la  $[M+H]^+$  277.1290 correspondiente a metoximercapto hidrazona O,O, dimetilfosforoditioato y las señales correspondientes a la distribución isotópica de 3 átomos de azufre en  $[M+H]^+$  279.1579,  $[M+H]^+$  281.2332 y  $[M+H]^+$  283.1723.

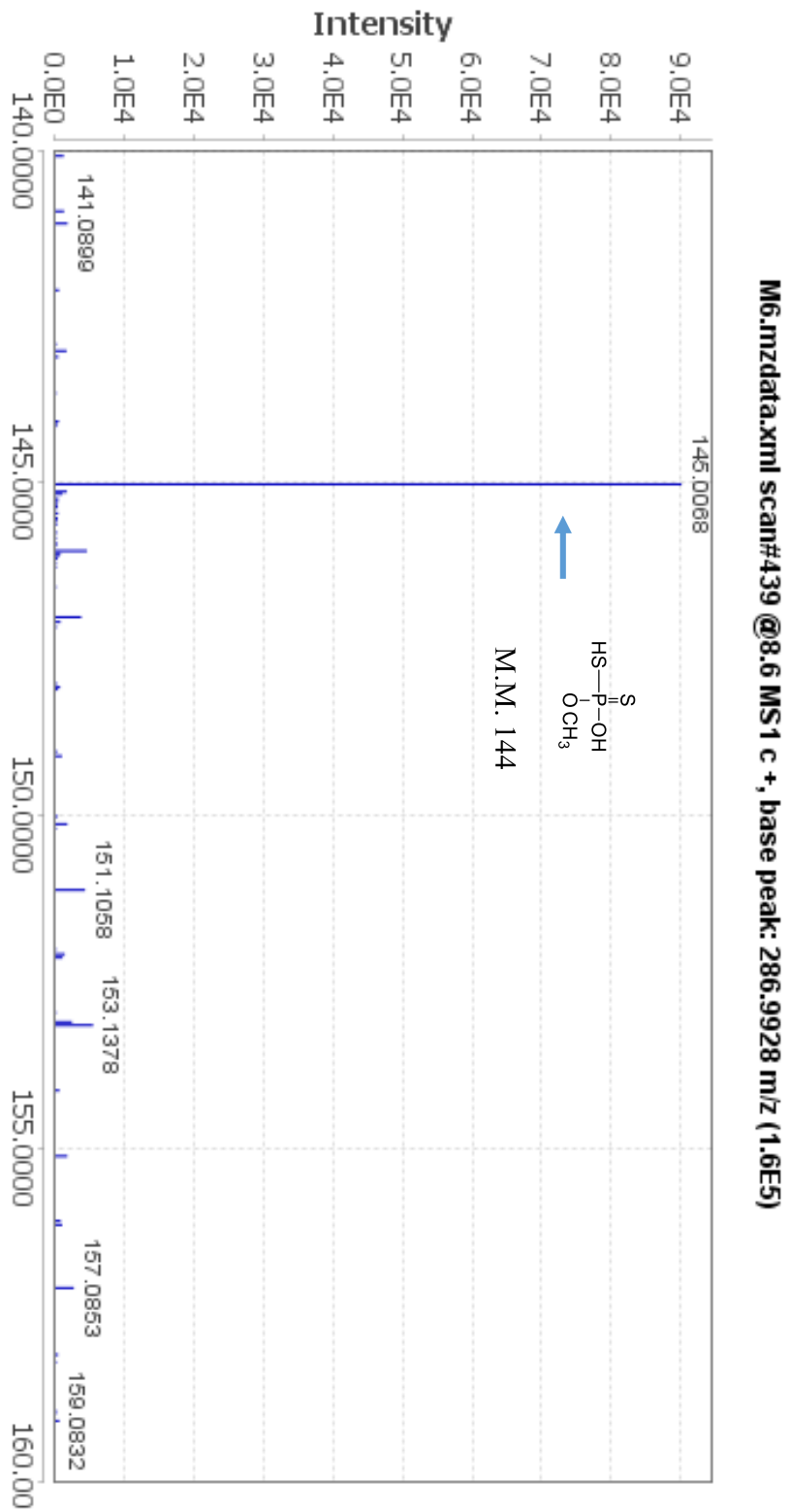


Figura 1. Espectro de masas donde se muestra la  $[M+H]^+$  145.0068 correspondiente a O-metil hidroxi fosforoditioato y las señales correspondientes a la distribución isotópica de 2 átomos de azufre en  $[M+H]^+$  147.0042 y  $[M+H]^+$  149.0244.

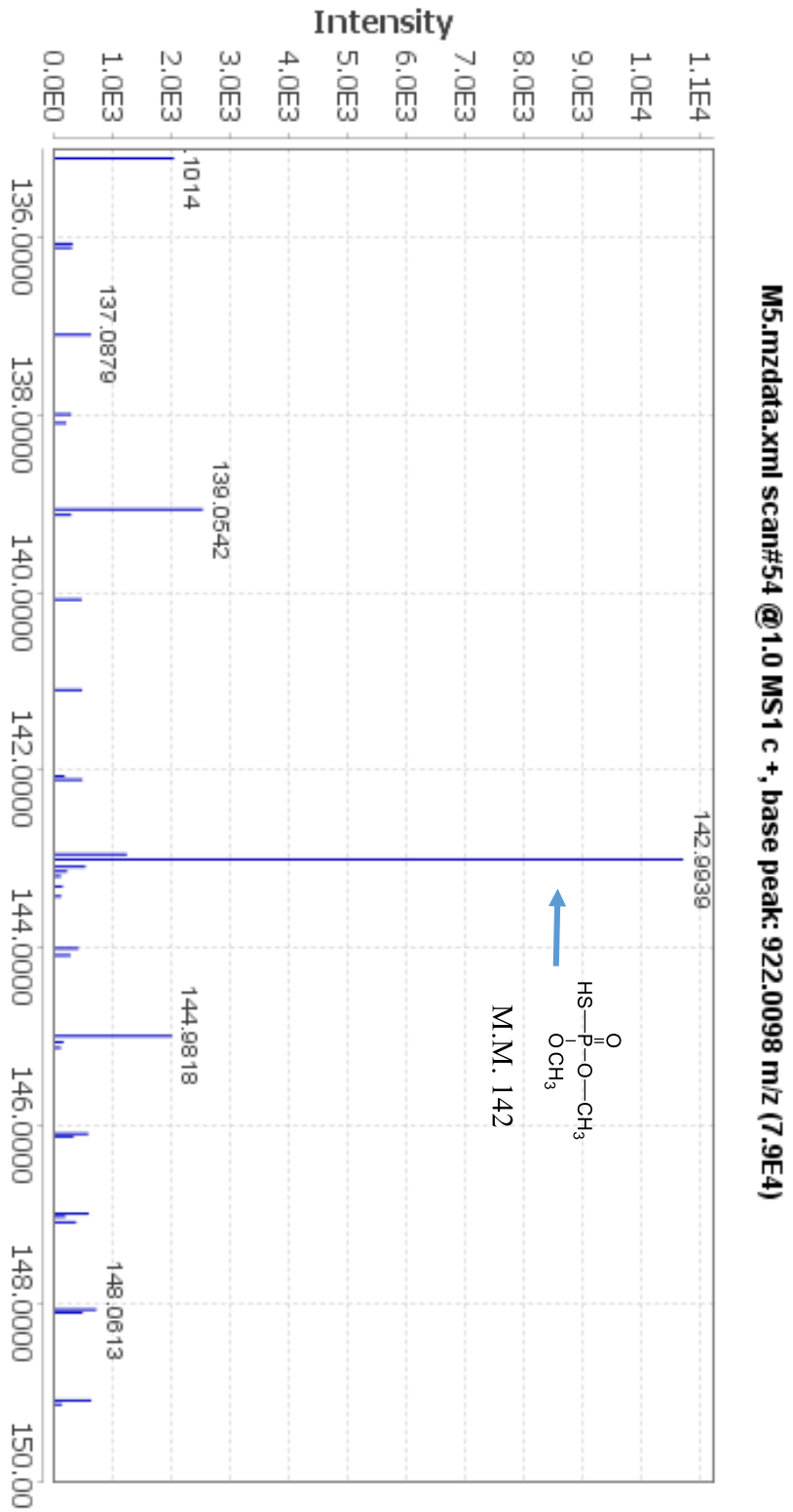


Figura m. Espectro de masas donde se muestra la  $[M+H]^+$  142.9939 correspondiente a O,O-dimetil-fosforotioato y las señales correspondientes a la distribución isotópica de 1 átomo de azufre en  $[M+H]^+$  144.9818.

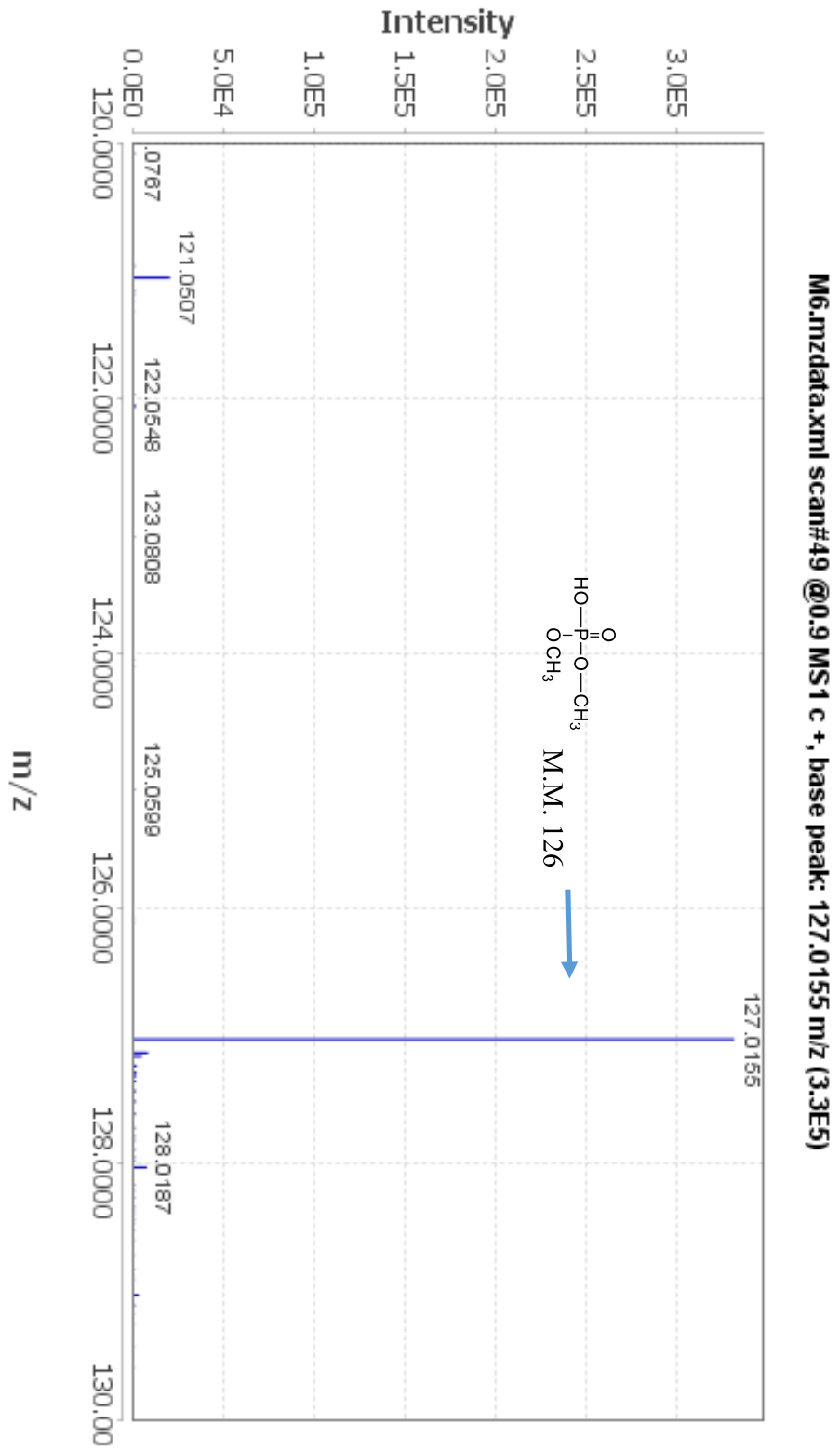


Figura n. Espectro de masas donde se muestra la  $[M+H]^+$  127.0155 correspondiente a dimetilfosfato.

**Apéndice 3**  
**Cromatogramas**

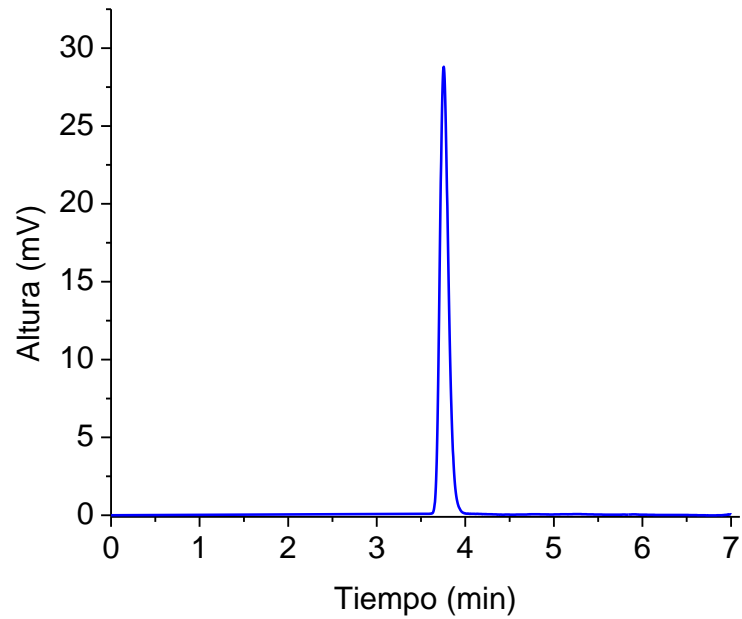


Figura o. Cromatograma de 5 mg L<sup>-1</sup> de metidación en 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3 a  $\lambda=235$  nm, obtenido mediante HPLC fase reversa, Columna=C18, FM=CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O (70:30), Caudal=1.4 mL/min.

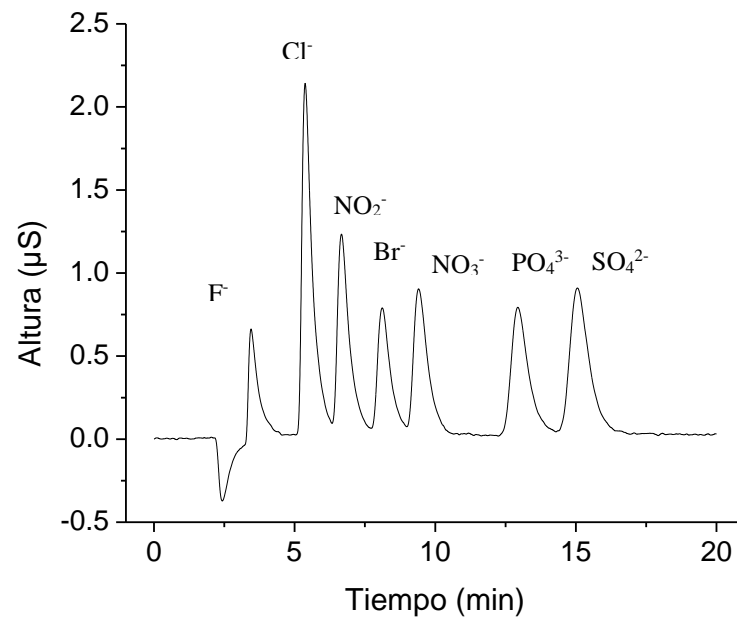


Figura p. Cromatograma de aniones obtenido mediante cromatografía de intercambio iónico, FM=Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:NaHCO<sub>3</sub> (4.5, 0.8 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente), Caudal=1.2 mL/min.



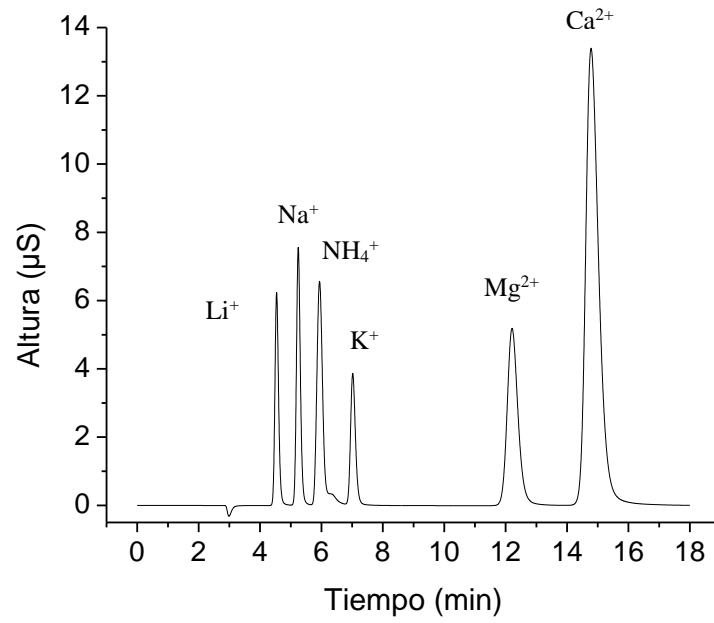


Figura q. Cromatograma de cationes obtenido mediante cromatografía de intercambio iónico, FM=Ácido metanosulfónico 20 mM, Caudal=1.0 mL/min.

**Apéndice 4**  
**Colector Parabólico Compuesto**

## COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)

EL CPC es un colector de radiación solar estático que se compone de varios reactores tubulares, cada uno de ellos uno dos reflectores parabólicos de aluminio altamente anodizado como lo muestra la Figura r. Este diseño permite la captación de la radiación solar directa y difusa, lo que favorece la captación de radiación solar.

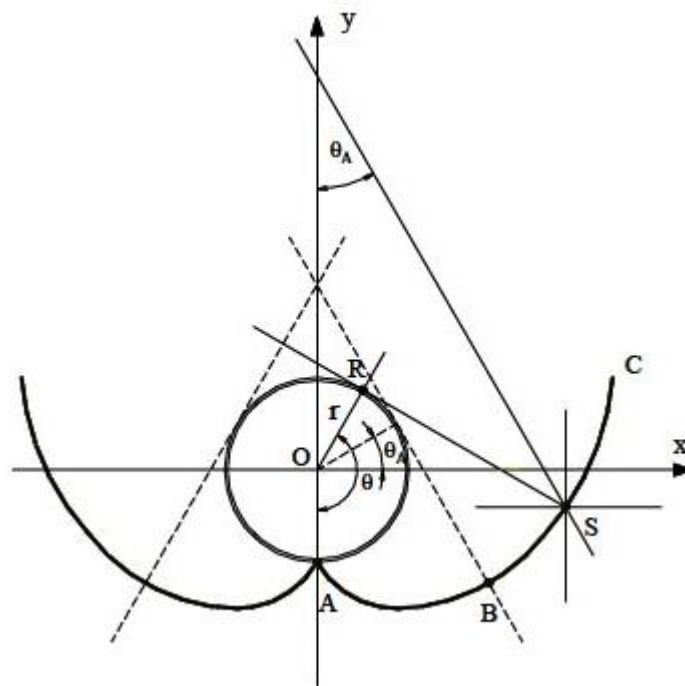


Figura r. Esquema de un reactor CPC