

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN REACTOR TIPO BATCH
PARA LA OZONÓLISIS DE PESTICIDAS CLORADOS
EN FASE LODOSA Y SU APLICACIÓN
A MUESTRAS DE SEDIMENTOS**

Por

I.Q. JESÚS MARIANO NAVARRO RUIZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

Junio, 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Junio, 2009

Dr. Sergio S. Fernández Delgadillo
Director de la Facultad de Ciencias Químicas

La tesis elaborada por el I.Q. Jesús Mariano Navarro Ruiz titulada:

“Diseño y evaluación de un reactor tipo batch para la ozonólisis de pesticidas clorados en fase lodososa y su aplicación a muestras de sedimentos”

Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al título de:

Maestro en Ciencias
Especialidad en Química Analítica Ambiental

Dra. María Teresa Garza González
Subdirectora de estudios de postgrado

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Director y Presidente

Dra. Araceli Hernández Ramírez
Secretario

Dra. Leonor María Blanco Jerez
Vocal

Dra. Ma. Guadalupe Sánchez Anguiano
Suplente

AGRADECIMIENTOS

A mis padres quienes me han guiado durante toda mi vida, de manera estricta y correcta, porque de ellos he aprendido a ser un hombre de bien y a dar lo mejor de mí a quienes más lo necesitan, también a mis familiares porque con ellos he aprendido una cantidad desmesurada de cosas en la vida.

A la Dra. Aracely Hernández Ramírez quien me brindó su apoyo incondicional para estudiar la maestría, gracias por ser una excelente persona y por estar siempre pendiente de los becarios.

Deseo todo lo mejor del mundo para mi maestro y director de tesis, el Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa quien, con su paciencia, consejos, enseñanzas y apoyo incondicional me ha ayudado a adquirir los conocimientos necesarios en el área ambiental, para beneficio de mi familia y de mí mismo.

A mi amiga Ariadna Chavarría Reséndez, quien colaboró en el trabajo experimental; cómo olvidar los errores que cometimos, pero gracias a ellos se aprende y se superan, aunque haya gente inconforme todo tiene que salir lo mejor posible, te agradezco por ser buena amiga, generosa, comprensiva y sobretodo por tu excelente colaboración.

A mi amiga Sonia Edith Maldonado López, que nuevamente me apoyó en mi trabajo de tesis y aunque es un poco rejega y dice que la ando regañando, es una excelente amiga incondicional.

A mi amigo Eulogio Tadeo Hernández Almanza por ayudarme incondicionalmente con el trabajo experimental.

A la Dra. Leonor Blanco Jerez por prestarme su reactor, a la maestra Mónica Alcalá y a Carlos Castillo por prestarme el agitador, al Dr. Sergio Fernández y a la Dra. Ma. Teresa Garza por prestarme las aspas para el agitador.

Al Dr. Jacobo Ruiz por prestarme un lugar en su laboratorio para trabajar adecuadamente con todo el equipo de ozono.

Al Dr. Javier Rivera de la Rosa y la maestra Diana Bustos por prestarme su equipo de extracción por fluido supercrítico.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ciencias Químicas y al CONACyT por su apoyo con becas económicas, que me ayudaron a terminar satisfactoriamente todos mis estudios.

A Jannet, David y Luís del laboratorio ALS-Indequim, quienes me apoyaron en el análisis de pesticidas organoclorados.

Al laboratorio de Agua y Drenaje del obelisco por proporcionarme la membrana para la difusión del gas.

A todos los que realmente han demostrado ser amigos y amigas conmigo, porque nunca me dejarían solo, siempre estarán ahí para apoyarme y ayudarme en los momentos más difíciles y de igual forma yo estaré con ellos.

A todos los que han sido mis maestros y maestras desde el nivel preescolar hasta mi maestría de los cuales poseo un granito de arena de cada uno de ellos, aunque algunos hayan dejado un grano pequeño y otros uno más grande, se les aprecia por igual.

RESUMEN

Jesús Mariano Navarro Ruiz

Fecha de Graduación: Junio, 2009

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN REACTOR TIPO BATCH PARA LA OZONÓLISIS DE PESTICIDAS CLORADOS EN FASE LODOSA Y SU APLICACIÓN A MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Número de Páginas: 126

Candidato para el grado de Maestro en ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental

Área de estudio: Química Analítica, Química Ambiental, Diseño de procesos y transferencia de masa.

Propósito y Método de Estudio: Los pesticidas organoclorados son compuestos de uso agrícola diseñados para proteger los cultivos contra plagas y malas hierbas, fueron utilizados desde 1940, hasta que en 1970 las agencias ambientales gubernamentales decidieron prohibirlos debido a su alta persistencia en el ambiente, su capacidad de acumulación en tejidos grasos y su alta toxicidad. Es por ello que se llevó a cabo la degradación de pesticidas organoclorados presentes en sedimentos, mediante el uso de un reactor tanque tipo batch, con O_3 , H_2O_2 y medio alcalino como agentes oxidantes y generadores de radicales HO^\bullet . Para optimizar la degradación se utilizó un diseño factorial general con flujo de gas, presencia o ausencia de H_2O_2 o agitación como variables y % de DQO de una solución estándar de biftalato de potasio como respuesta. Se evaluó también un modelo matemático para la obtención del coeficiente de transferencia de masa del ozono en el reactor. Una vez obtenidas las condiciones óptimas de operación en el reactor, se aplicaron a la degradación de pesticidas organoclorados. La extracción y cuantificación de los pesticidas se realizó mediante ultrasonido y cromatografía de gases con detector de captura de electrones, respectivamente.

Contribuciones y Conclusiones: La ventaja principal de los procesos avanzados de oxidación es que destruyen efectivamente compuestos orgánicos persistentes y tóxicos, degradándolos hasta CO_2 y H_2O . En el presente trabajo se diseñó y evaluó un reactor tanque tipo Batch para operaciones de transferencia de masa gas – líquido. Se desarrolló un modelo matemático que involucra las propiedades físicas del líquido y los requerimientos mecánicos, necesarios para una eficiente transferencia de masa de manera teórica. Se aplicó un diseño de experimentos factorial general para obtener las mejores condiciones de trabajo, las cuales fueron: flujo de 2 LPM, relación molar 2:1 de O_3/H_2O_2 y agitación a 300 rpm con un impulsor de doble turbina de disco y hojas planas. Bajo estas condiciones se obtuvo una máxima disminución del 36.5 % de DQO, un coeficiente de transferencia de masa de $0.00601 \text{ kmol/m}^2\text{s}$ y un área interfacial específica de $363.99 \text{ m}^2/\text{m}^3$, estos últimos dos parámetros calculados a partir del modelo matemático de transferencia de masa también a esas condiciones se obtuvo una eficiencia mayor al 80 % de degradación para pesticidas organoclorados en concentraciones menores a 10 mg/kg.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Origen de los pesticidas	4
2.1.1 Repelentes de uso cotidiano en la antigüedad	4
2.1.2 Insecticidas de origen natural.....	4
2.1.3 Insecticidas organoclorados sintéticos	5
2.2 Problemática de los pesticidas organoclorados en el ambiente	6
2.2.1 Resistencia genética	7
2.2.2 Aparición de nuevas plagas	7
2.2.3 Movilidad en el ambiente	8
2.2.4 Acumulación en la cadena trófica (Bioacumulación)	8
2.2.5 Riesgos a la salud humana	9
2.3 Legislación referente a los pesticidas.....	10
2.4 Uso de los procesos avanzados de oxidación para la degradación de pesticidas organoclorados	12
2.4.1 Procesos no fotoquímicos	13
2.4.1.1 Ozonización en medio alcalino (O_3 / OH^-)	13
2.4.1.2 Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2).....	15
2.4.1.3 Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	17
2.4.1.4 Oxidación electroquímica.....	17
2.4.1.5 Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	18
2.4.1.6 Plasma no térmico	18
2.4.1.7 Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	18
2.4.1.8 Oxidación en agua sub y supercrítica.....	19
2.4.2 Procesos fotoquímicos	19
2.4.2.1 Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)	19
2.4.2.2 UV/peróxido de hidrógeno	20
2.4.2.3 UV/ O_3	20
2.4.2.4 Foto - Fenton y relacionadas.....	21
2.4.3 Principales ventajas en el uso de los PAO's	22

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
2.5 Métodos de análisis de pesticidas	23
2.6 Reactores para la eficiente transferencia de masa del ozono.	25
3. METODOLOGÍA.....	26
3.1 Diseño de un reactor para su aplicación en la ozonólisis	27
3.1.1 Componentes del reactor.....	27
3.1.2 Elección del difusor	28
3.1.3 Elección del impulsor.....	29
3.1.4 Determinación del flujo másico de O ₃ mediante yodometría	30
3.2 Diseño de Experimentos.....	34
3.3 Degradación de pesticidas.....	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1 Modelo de transferencia de masa.....	39
4.2 Diseño de experimentos factorial general.....	43
4.3 Degradación de pesticidas organoclorados	45
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	51
BIBLIOGRAFÍA	53
APÉNDICE A: ORDENAMIENTOS JURÍDICOS ENCARGADOS DE ESTABLECER MEDIDAS DE CONTROL DE PLAGUICIDAS	58
APÉNDICE B: TRANSFERENCIA DE MASA PARA LAS OPERACIONES GAS – LÍQUIDO.....	65
APÉNDICE C: REPORTES DEL LABORATORIO ALS-INDEQUIM PARA EL ANÁLISIS DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS.....	93
APÉNDICE D: DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).....	116
APÉNDICE E: CARBÓN ORGÁNICO TOTAL (COT)	120
APÉNDICE F: PORCENTAJE DE MATERIA ORGÁNICA EN SUELO	123
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	126

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Instituciones encargadas de controlar el uso y manejo de pesticidas en México.....	11
II. Potenciales rédox de algunos agentes oxidantes.....	23
III. Diseño factorial general.....	35
IV. Especificaciones para el agua.....	39
V. Especificaciones para el ozono.....	40
VI. Especificaciones para el reactor tanque.....	41
VII. Datos constantes.....	41
VIII. Cálculos del modelo de transferencia de masa.....	42
IX. Variación de la transferencia de masa con respecto al flujo.....	42
X. Resultados del diseño factorial general.....	43
XI. ANOVA del diseño factorial general.....	45
XII. Degradación de pesticidas organoclorados en la muestra MS.....	46
XIII. Degradación de pesticidas organoclorados en la muestra MD.....	46
XIV. Degradación de pesticidas organoclorados en la muestra MX.....	47
XV. Variación de DQO en la degradación de diferentes muestras.....	48
XVI. Variación de COT en la degradación de diferentes muestras.....	48
XVII. Variación de % MO en la degradación de diferentes muestras....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Estructuras químicas de pesticidas organoclorados.....	6
2.	Etapas del trabajo.....	26
3.	Esquema general del reactor.....	28
4.	Difusor de membrana.....	29
5.	Impulsor con doble turbina de hojas planas.....	29
6.	Algoritmo de cálculo para la transferencia de masa.....	34
7.	Secado de la muestra.....	36
8.	Centrifugado.....	37
9.	Método 8081 de la EPA.....	38
10.	Representación gráfica del diseño factorial general.....	44
11	Porcentaje de degradación de pesticidas organoclorados.....	47
12	Porcentaje de disminución de DQO, COT y % MO.....	49

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área, m ²
a _o	Área interfacial, m ² /m ³
C	Densidad molar del líquido, kmol/m ³
CE	Electroforesis capilar
CICOPLAFEST	Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas
cm	Centímetros
COT	Carbón Orgánico Total
CTC	Tetracloruro de carbono
$D_{O_3-H_2O}$	Difusividad, m ² /s
DC	Después de Cristo
DCE	Trans-1,2-dicloroetileno
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
d _i	Diámetro del impulsor
d _o	Diámetro del orificio, m
d _p	Diámetro de la burbuja, m
DQO	Demanda Química de Oxígeno
d _t	Diámetro de la turbina del impulsor, m
D _{TK}	Diámetro del tanque, m
ECD	Detector de captura electrónica
EEUU	Estados Unidos de Norteamérica
EPDM	Copolímero de eteno, propeno y un dieno
F	Fuerza, N
FID	Detector de ionización de llama
FIFRA	Ley Federal de Insecticidas, Fungicidas y Raticidas
F _L	Coefficiente de transferencia de masa, kmol/m ² s
F _m	Flujo másico, kg/s

LISTA DE SÍMBOLOS

g	Gramos, gravedad, m/s^2
GC	Cromatografía de gases
g_c	Factor de conversión, kgm/Ns^2
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
HCB	Hexaclorobenceno
Hg	Mercurio
HO•	Radical hidroxilo
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
k	Constante de velocidad en una reacción química, $M^{-1}s^{-1}$
K	Kelvin, constante para soluciones de electrolitos y acuosas
kHz	Kilohertz
KOH	Hidróxido de Potasio
L	Litros, Expresa unidades de longitud
LLE	Extracción líquido – líquido
LMR	Límite Máximo de Residuo de pesticida
LPM	Litros por minuto
M	Molar
m	Masa, metros, constante para soluciones de electrolitos y acuosas
MD	Muestra real de suelo contaminada con pesticidas clorados, en su mayoría DDT
MF	Muestra compuesta de la cuenca hidrológica del Río San Juan
MHz	Megahertz
MIP	Polímeros impresos molecularmente
mm	Milímetros
MO	Materia orgánica
MS	Detector de espectrometría de masas

LISTA DE SÍMBOLOS

MSF	Muestra estándar certificada
MX	Muestra real de una mezcla de pesticidas organoclorados
N	Newton, Número de revoluciones por minuto, s^{-1}
nm	Nanómetros
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NPD	Detector de nitrógeno y fósforo
O ₃	Ozono
OMS	Organización mundial de la salud
P	Presión, N/m^2
PAO's	Procesos Avanzados de Oxidación
PCE	Percloroetileno
pH	Potencial de hidrógeno
PM	Masa molecular
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
Po	Número de potencia, adimensional
Pot	Potencia sin gas, Nm/s
ppb	Partes por billón
PTFE	Recubrimiento de fluorelastómeros
Q	Flujo volumétrico, m^3/s
Ra	Rayleigh, adimensional
Re	Reynolds, adimensional
S	Sustrato orgánico
SAGAR	Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural
SCT	Secretaría de Comunicaciones y Transportes
SECOFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEDEMAR	Secretaría de Marina
SEDESOL	Secretaría de Desarrollo Social
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
Sh	Sherwood, adimensional

LISTA DE SÍMBOLOS

SHCP	Secretaría de Hacienda y Crédito Público
S _{ox}	Sustrato orgánico oxidado
SOx	Óxidos de azufre
SPE	extracción en fase sólida
SPME	Micro extracción en fase sólida
SSA	Secretaría de Salud
STPS	Secretaría del Trabajo y Previsión Social
T	Temperatura, K
TCE	Tricloroetileno
THM	Trihalometanos
USDA	Departamento de agricultura de los Estados Unidos
UV	Ultravioleta visible
UVV	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío
V	Volumen, L o m ³ , velocidad, m/s
W	Trabajo
Xe	Xenon

Letras griegas

ε	Absortividad
ϕ	Rendimiento cuántico
γ	Rayos Gamma
λ	Longitud de onda
μ	Viscosidad, micro 10 ⁻⁶
θ	Expresa unidades de tiempo

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras griegas

ρ	Densidad
σ	Tensión superficial
φ_G	Retención del gas, fracción en volumen, adimensional
π	Pi = 3.14159265358979...

Subíndices

c	Crítica
o	Inicial
f	Final
prom	Promedio
trans	Transversal
G	Gas
L	Líquido
r	reducida

Superíndices

std	Estándar
-----	----------

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El DDT es un producto químico de la familia de los organoclorados, de uso insecticida y de alta persistencia en el ambiente, fue descubierto a principios de la segunda guerra mundial en 1939, por el químico suizo Paul Müller, quien obtuvo el Premio Nobel de Medicina en 1948, por los beneficios que su producto aportó a la humanidad, siendo el más sobresaliente la eliminación del mosquito causante de la malaria, enfermedad infecciosa parasitaria.^[1-4]

Tanto el DDT como otros compuestos organoclorados, eran utilizados ampliamente en la agricultura para evitar que los cultivos fueran dañados por las plagas, sin embargo, a principios de la década de los 70's surgió una disminución en la población de aves, muy probablemente debido al consumo de insectos que morían a causa de estos compuestos organoclorados, además, las plagas desarrollaron resistencia a los productos utilizados para la eliminación de las mismas, lo que orientó a las autoridades gubernamentales a prohibir el uso de estos productos.

Por otra parte, los compuestos organoclorados son altamente persistentes en el ambiente y difíciles de degradar de manera natural, por lo tanto, se han ido acumulando en la cadena trófica, causando al ser humano daños al sistema nervioso, así como mutaciones y cáncer.

Debido a los riesgos a la salud causados por compuestos organoclorados, actualmente la investigación se orienta al desarrollo de nuevas técnicas analíticas de separación y caracterización, así como al desarrollo de metodologías para la eliminación de compuestos organoclorados.

La adsorción de los compuestos organoclorados en carbón activado es la técnica más utilizada en el tratamiento de aguas contaminadas con este tipo de compuestos, la identificación de los mismos se hace a través de cromatografía de gases con detector de captura de electrones y la eliminación o reducción a sustancias más simples se lleva a cabo mediante los procesos avanzados de oxidación.

En este trabajo, se propone el uso de ozono, peróxido de hidrógeno y medio alcalino como agentes oxidantes para la degradación de compuestos organoclorados, presentes en una matriz lodosa; así mismo se plantea el desarrollo de un reactor eficiente en la transferencia de masa para maximizar el tiempo de residencia del ozono en el medio.

Hipótesis

El proceso de ozonólisis degrada eficientemente pesticidas clorados presentes en una matriz lodosa, mediante el uso de un reactor tanque tipo Bach.

Objetivos del trabajo

Objetivo General:

Diseñar un reactor tanque eficiente en la transferencia de masa de ozono para la degradación de pesticidas organoclorados en fase lodosa.

Objetivos Particulares:

- Diseñar los componentes del reactor.
- Determinar mediante Yodometría el flujo másico de ozono proporcionado por el generador de ozono.
- Desarrollar un modelo matemático que describa la transferencia de masa del ozono.
- Realizar un diseño de experimentos factorial general usando biftalato de potasio medido mediante DQO para corroborar el modelo matemático.
- Aplicar los métodos de extracción, limpieza con florisil[®], y cromatografía de gases para la determinación de pesticidas en suelo.
- Aplicar las mejores condiciones de transferencia de masa del reactor para degradar muestras reales con pesticidas organoclorados en suelo.
- Determinar los porcentajes de degradación y los porcentajes de disminución de DQO, COT y MO en una muestra de suelo contaminada con pesticidas organoclorados,

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Origen de los pesticidas

2.1.1 Repelentes de uso cotidiano en la antigüedad

Los primeros materiales que posiblemente usaron las personas en la antigüedad para reducir las molestias causadas por los insectos fueron el barro y el polvo aplicados sobre la piel para repeler insectos que picaban y causaban irritación, una práctica parecida a los hábitos de elefantes, cerdos y búfalos de agua.

La Biblia hace referencia a grandes devastaciones de plantas, animales y personas, causadas por plagas de insectos o microorganismos infecciosos. Los primeros registros escritos de insecticidas que ayudaban a mitigar estas devastaciones corresponden a la quema de “azufre” como fumigante.

2.1.2 Insecticidas de origen natural

Plinio el Viejo (23 – 79 DC) registró la mayor parte de los usos de los insecticidas en su historia natural. Entre esos usos estaba incluido el de las agallas de lagarto verde para proteger las manzanas de los gusanos y de la pudrición. Otros materiales usados eran: extractos de ají y tabaco, agua jabonosa, cal de blanquear, vinagre, trementina, aceite de pescado, salmuera y lejía, entre otros.

Los extractos de tejidos vegetales molidos resultaban útiles para el control de insectos, por lo tanto se usaban ampliamente en la agricultura aún cuando el químico no conocía la estructura o la molécula responsable de la acción biológica, posteriormente se descubrió que los piretroides, rotenoides y nicotinoides eran el sitio activo de esos extractos, también se sabía que algunas fracciones del petróleo crudo resultaban efectivas para el control de ácaros y diversos hongos.

2.1.3 Insecticidas organoclorados sintéticos

A principios de la Segunda Guerra Mundial (1939), se inicia una nueva era conocida como la “Era de los Productos Químicos” en donde se introduce el concepto de *insecticidas organoclorados sintéticos*, el primero de los cuales fue el DDT, después surgieron otros insecticidas clorados conocidos como aldrín, dieldrín y clordano, cuyas estructuras químicas se muestran en la figura 1. Con el uso de estos productos se logró controlar numerosas plagas de insectos.

Durante algunos años, la gente pensó que había obtenido el control de cientos de especies dañinas. Sin embargo, debido a que los ciclos de vida de los insectos son muy cortos, una gran cantidad de especies desarrolló rápidamente inmunidad a los insecticidas que alguna vez las mataron.

Actualmente existen al menos 30 especies de insectos conocidas, para las cuales no existe un insecticida efectivo. Algunos insectos han sufrido mutaciones de forma que se reproducen en mayor cantidad en presencia de dieldrín o aldrín, los cuales alguna vez fueron fatales para ellos.

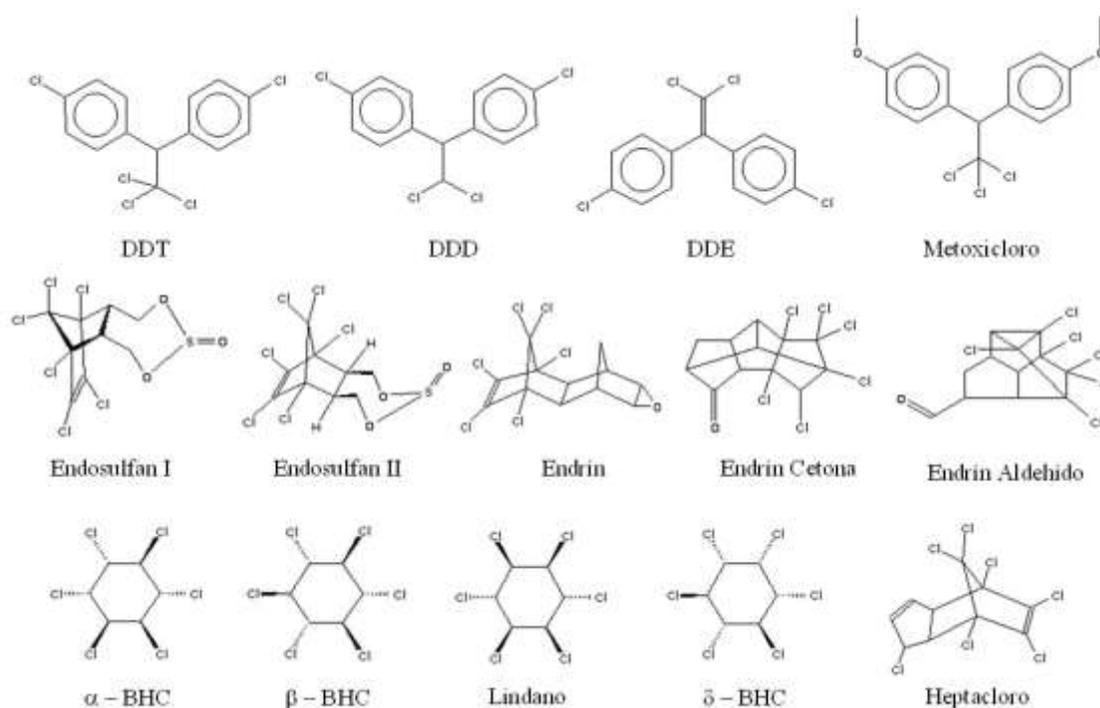


Figura 1 Estructuras químicas de pesticidas organoclorados

2.2 Problemática de los pesticidas organoclorados en el ambiente

Algunos insecticidas llamados “fuertes”, debido a que persisten en el ambiente durante mucho tiempo sin descomponerse a sustancias inertes, representan un riesgo ambiental, que se hizo presente en los años 60’s cuando la población de aves disminuyó drásticamente después de la aplicación exhaustiva de DDT.

La aparición de nuevos pesticidas dio resultados muy buenos y además controlaba las plagas con poca cantidad de producto, sin embargo, después de cierto tiempo suelen empezar a surgir problemas como los que se describen en los siguientes subtemas.

2.2.1 Resistencia genética

Los insectos se desarrollan con rapidez, más aun en áreas tropicales, y en cinco a diez años desarrollan inmunidad al uso extenso de los pesticidas, esto es debido a que algunos individuos pertenecientes a una plaga, poseen genes que hacen que la toxicidad del pesticida no los dañe. La cizaña y los organismos causantes de las enfermedades en las plantas también desarrollan resistencia genética, solo que de manera más lenta en comparación con los insectos.

Desde 1945, unas 1,000 especies de insectos y roedores (sobre todo, ratas) y 550 tipos de cizaña y plantas que causan enfermedades, han desarrollado resistencia genética a uno o mas pesticidas. Todavía más seria es la capacidad de las especies con genes resistentes a los pesticidas para transferir esta resistencia a plagas que nunca han estado expuestas a los pesticidas.

Debido a la resistencia genética, numerosa cantidad de insecticidas de uso extenso (como el DDT) ya no funcionan para proteger a las personas de las enfermedades transmitidas por insectos en algunos lugares del mundo. Esto pone a los agricultores ante un problema en donde tienen que pagar más por un programa de control de plagas que es menos efectivo.

2.2.2 Aparición de nuevas plagas

Debido a que algunos insecticidas matan a los depredadores y parásitos naturales que ayudan a controlar las poblaciones de plagas, se desencadenó la aparición de nuevas plagas y provocó otros efectos inesperados.

De las 300 plagas de insectos más destructivas en Estados Unidos, 100 alguna vez fueron plagas menores cuya importancia aumentó después del uso

extenso de los insecticidas. Debido sobre todo a la resistencia genética y a la reducción de los depredadores naturales, el uso de los pesticidas es insuficiente para evitar pérdidas en cosechas. Según lo reportado por David Pimentel, un experto en ecología de los insectos, el uso de los pesticidas sintéticos aumentó 33 veces desde 1942, en la actualidad se pierde el 37 % del suministro de alimentos en el país debido a plagas, en comparación con 31% en la década de 1940.

2.2.3 Movilidad en el ambiente

Según el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA, por sus siglas en inglés), sólo 0.1 a 2 % de los insecticidas aplicados a los campos de cultivo por aspersion aérea o terrestre llega a las plagas buscadas. Asimismo, menos de 5 % de los herbicidas aplicados a las cosechas llega a las cizañas que se pretende. En otras palabras, el 98 % de los pesticidas y 95 % de los herbicidas que se aplican terminan en el aire, agua superficial y subterránea, sedimentos, alimentos y en organismos no buscados, entre ellos seres humanos y fauna silvestre.

2.2.4 Acumulación en la cadena trófica (Bioacumulación)

Los pesticidas son altamente persistentes en el ambiente y además difíciles de eliminar por los organismos, esto debido a su poca solubilidad en agua, es por ello que tienden a acumularse en los tejidos grasos. Cuando algunos organismos se alimentan de otros organismos, el pesticida se acumula en mayores proporciones al final de la cadena trófica. De esta forma cuando un pesticida que se encuentra en concentraciones muy bajas, nada peligrosas, en un bosque o un lago, termina en los tejidos grasos de los animales con concentraciones mucho mayores. Por ejemplo, aves rapaces, peces y mamíferos depredadores situados en lo más alto de la cadena trófica.^[2,4]

2.2.5 Riesgos a la salud humana

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), calculan que cada año los pesticidas envenenan de manera severa alrededor de 3.5 a 5 millones de agricultores en los países en desarrollo y cuando menos a 300,000 personas en estados Unidos. También provocan entre 20,000 y 40,000 muertes al año. Los funcionarios de la OMS creen que es probable que el número real de enfermedades y muertes relacionadas con pesticidas entre los agricultores en el mundo esté muy subestimado por falta de registros, carencia de médicos, información inadecuada de las enfermedades y diagnósticos erróneos.^[5]

Según estudios de la Academia Nacional de Ciencias, la exposición a residuos de pesticidas legalmente permitidos en alimentos provoca entre 4,000 y 20,000 casos de cáncer al año en Estados Unidos. Aproximadamente la mitad de estas personas muere de manera prematura. A algunos científicos les preocupa cada día más las posibles mutaciones genéticas, defectos congénitos, padecimientos del sistema nervioso, sobre todo perturbaciones de la conducta, y los efectos en los sistemas inmunológico y endocrino por la exposición a largo plazo a niveles bajos de diferentes pesticidas. La industria de los pesticidas refuta estas afirmaciones.^[5]

2.3 Legislación referente a los pesticidas

En Estados Unidos, la legislación fundamental para controlar los pesticidas es la Ley Federal de Insecticidas, Fungicidas y Raticidas (FIFRA), a cargo de la Agencia de Protección al Ambiente, EPA por sus siglas en inglés.

En México, el único documento existente para la legislación de pesticidas, hasta antes de 1978, era el código sanitario, el cual era insuficiente debido a que carecía de reglamentación en el manejo de pesticidas, así como también de límites máximos permitidos en agua, suelo y alimentos. Actualmente, las autoridades con competencia en la materia son:

- Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP).
- Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS).
- Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural (SAGAR).
- Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (SECOFI).
- Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales (SEMARNAT —antes Secretaría de Desarrollo Social, SEDESOL y Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca—).
- Secretaría de Salud (SSA).
- Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT).
- Secretaría de Marina (SEDEMAR),
- Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST).

En la tabla I se resumen las instancias encargadas de regular el control de los pesticidas y en el apéndice A se encuentra información sobre los ordenamientos jurídicos que establecen medidas de control de plaguicidas.

Tabla I
Instituciones encargadas de controlar el uso y manejo de pesticidas en
México

Fases del ciclo de vida de los plaguicidas	Instancias responsables del control
Importación y exportación	SAGAR/SSA/SEMARNAT/SECOFI/SHCP
Registro	SSA
Proceso y uso	SEMARNAP/SSA/SAGAR/STPS
Almacenamiento	SSA/SCT/STPS
Transporte	SCT/SSA/SEMARNAP/STPS
Comercialización	SAGAR/SECOFI/SSA
Efectividad biológica	SAGAR
Establecimiento de Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas (LMR) en productos agrícolas y agua potable	SSA/SAGAR
Control de residuos en productos agrícolas	SSA*
Control de calidad de plaguicidas	SSA*
Descargas al agua	SEMARNAP/SSA/SEDEMAR
Emisiones al aire	SEMARNAP/SSA
Residuos peligrosos	SEMARNAP/SSA/SCT
Ambiente laboral	STPS/SSA
Salud ocupacional	SSA/STPS
Salud Ambiental	SSA
Saneamiento e impacto ambiental	SEMARNAP

* Control de calidad sanitaria para prevenir riesgo

2.4 Uso de los procesos avanzados de oxidación para la degradación de pesticidas organoclorados

El agua contaminada por la actividad humana puede ser procesada eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes. También se utilizan tratamientos químicos convencionales, como por ejemplo: oxidación térmica, cloración y ozonización. Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley encargada de establecer los límites máximos permitidos de diversos contaminantes. En estos casos y cada vez más, se está recurriendo en los países industrializados al uso de los llamados Procesos Avanzados de Oxidación. ^[6]

La mayoría de los PAO's puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. También los PAO's pueden usarse solos o combinados entre ellos, para mejorar la degradación de contaminantes presentes en aire y suelos, incluso permiten la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Los PAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido en 1987 por William H. Glaze, quien definió los PAO's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). El radical hidroxilo puede ser generado por medios fotoquímicos utilizando luz solar u otras formas de energía, este radical posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunos PAO's, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco

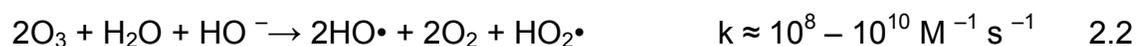
susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.^[7-17]

2.4.1 Procesos no fotoquímicos

Los procesos no fotoquímicos son los que generan radicales hidroxilo mediante reacción química o electroquímica.

2.4.1.1 Ozonización en medio alcalino (O_3 / OH^-)

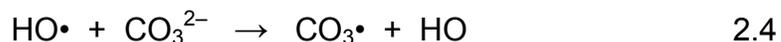
El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, reacción 2.1, de manera opuesta a esa reacción, el sustrato orgánico también puede reaccionar con radicales hidroxilo, los cuales se favorecen en medio alcalino, reacción 2.2.^[7,19,20]



La constante de velocidad con compuestos orgánicos difiere mucho para ambos tipos de procesos. La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el ozono; ejemplos de ello son los compuestos orgánicos no saturados, con grupos cromofóricos o con grupos aminos. La segunda reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como HO^- , HO_2^- , $HCOO^-$, Fe^{2+} o sustancias húmicas. Por lo tanto, en principio, la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos.

La materia orgánica reaccionará, por lo tanto, por una combinación de ambas reacciones, dependiendo de la composición del agua tratada, del pH y de la cantidad de ozono. Debe tenerse cuidado de no elevar excesivamente el

pH, debido a la acción atrapadora de HO• competitiva de los iones bicarbonato y carbonato, reacciones 2.3 y 2.4.



El ozono es aplicado desde hace mucho tiempo como desinfectante de agua potable debido a su eficiente poder oxidante y bactericida. Su uso mejora las propiedades físicas y organolépticas del agua. Se ha empleado con éxito en la decoloración de caolín, de pulpa de celulosa y en general, como tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados.^[6]

El ozono se transforma sólo en O₂ y H₂O, comparado con otros tratamientos convencionales que usan Cl₂ o ácido crómico y producen trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados altamente tóxicos. Los compuestos orgánicos tratados con ozono producen aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, un ejemplo de ello es el estudio de la degradación para la 4-cloroanilina.^[6]

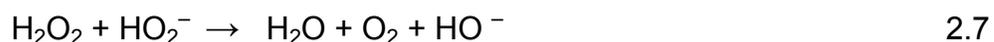
El ozono puede producirse fácilmente *in situ* por descarga eléctrica en corriente de aire, su uso es importante como oxidante, aunque es poco miscible con el agua, involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa. Es por eso que se requiere mejorar la transferencia de masa del ozono en aguas residuales, esto mediante el uso de agitadores, difusores, mezcladores en línea, venturís o torres de contacto, sin embargo este aspecto agrega altos costos de inversión.^[21-23]

Algunas dificultades para la destrucción completa de un compuesto contaminante son: la relación molar bastante alta de O₃ a contaminante (mayor

de 5:1), mineralización incompleta y baja temperatura para evitar que el burbujeo del gas volatilice compuestos iniciales o intermedios.

2.4.1.2 Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)

El H_2O_2 es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable, que al mismo tiempo es oxidado y reducido, por ejemplo el oxígeno presente en el agua oxigenada se encuentra en el estado de oxidación -1 y como producto de la descomposición pasa al estado de oxidación 0 , en el oxígeno elemental (es oxidado), y al mismo tiempo pasa al estado de oxidación -2 en el agua (es reducido).



El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica.

El H_2O_2 puede iniciar la descomposición de O_3 por transferencia de electrones. La reacción genera $HO\cdot$, reacción 2.8, a través de un mecanismo en cadena mostrado en las reacciones 2.5, 2.9 a 2.15.^[7,19,24-25]





El proceso es caro pero rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ es $\approx 2:1$.^[19] El proceso se acelera con un pH alcalino, como se deduce de los pre-equilibrios 2.5 y 2.9. El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el postratamiento de agua sometida a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en agua. También se ha usado en la decoloración de compuestos de agua residual de la industria papelera y otros procesos industriales. La combinación $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ se utilizó para tratar agua subterránea contaminada con percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE), trans-1,2-dicloroetileno (DCE) y tetracloruro de carbono (CTC), la mejor relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ fue de 0.5 y la velocidad de remoción, que respondía a una cinética de primer orden, siguió el orden $\text{PCE} < \text{TCE} < \text{DCE}$. otro ejemplo de la aplicación de la mezcla $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ es la reducción de niveles iniciales de hasta 447 $\mu\text{g/L}$ de TCE y 163 $\mu\text{g/L}$ de PCE en una planta tratadora de agua en Los Ángeles (EEUU), alcanzando niveles inferiores al límite impuesto por la legislación local (5 $\mu\text{g/L}$).^[26]

En 1997 se realizó un estudio de remediación de agua residual proveniente de la producción de los plaguicidas dificol, tetradifon, clorobencenos, DDT y otros compuestos organoclorados, se utilizó $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 0.5 de relación molar, pH 9.4 y elevadas dosis de ozono, se logró la remoción de varios compuestos presentes en la muestra original; sin embargo, no pudo eliminarse totalmente la carga orgánica original, también se detectó la formación de subproductos hidroxilados residuales.^[27]

2.4.1.3 Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados

La combinación de Fe^{2+} y H_2O_2 se usa para generar radicales $\text{HO}\cdot$ (ecuación 2.16) los cuales reaccionan por dos vías: la oxidación de Fe(II) y el ataque a la materia orgánica.



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de $\text{HO}\cdot$, sin embargo, un exceso de iones Fe^{2+} , puede reaccionar con ellos, reacción 2.17, al igual que los halógenos, el mismo H_2O_2 o el radical perhidroxilo. [12-13,28]

2.4.1.4 Oxidación electroquímica

La producción de radicales hidroxilo se logra a través de la aplicación de una corriente eléctrica al agua.

La eficiencia del sistema puede mejorarse agregando Fe(II) , este proceso se conoce como *electro – fenton*. Si se usa un ánodo de sacrificio de Fe , que provee cantidades estequiométricas de Fe para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como *peroxicoagulación*. Por ejemplo, la degradación por oxidación anódica de una solución de anilina puede lograrse mediante una corriente de 20 Amperes y da 18 % de eliminación del carbono orgánico total (COT) después de seis horas. Si el proceso se lleva a cabo empleando el método *electro – fenton*, se consigue 61% de disminución del COT en dos horas, mientras que por *peroxicoagulación* se elimina 91 % en sólo una hora en iguales condiciones. [29]

2.4.1.5 Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones

Estos procesos se basan en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición de las aguas a tratar a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía. Se puede usar rayos γ (Gammacell, ^{60}Co), rayos X o aceleradores de haz de electrones como los de tipo Van-de-Graaf o los lineales.^[10,30]

2.4.1.6 Plasma no térmico

El plasma es considerado el cuarto estado de la materia que contiene iones y electrones libres (gas eléctrico). El plasma puede generarse en forma no térmica, por una descarga eléctrica o bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía; la energía de los electrones en el plasma es de aproximadamente 10 eV, lo que se requieren temperaturas elevadas. Estos plasmas son fuentes de especies reactivas altamente reductoras y oxidantes.

La técnica opera a presión y temperatura cercanas a la ambiente, evita la generación de productos tóxicos como dioxinas y furanos, puede eliminar simultáneamente orgánicos peligrosos y emisiones del tipo SOx y NOx, No requiere catalizadores. Existen facilidades a gran escala en Europa que usan generadores de plasma de distintos tipos: de barrera dieléctrica, corona pulsado, de lecho electrificado empaquetado y de haces de electrones.^[17,31-32]

2.4.1.7 Descarga electrohidráulica – Ultrasonido

Esta tecnología usa ultrasonido a una potencia de 20 kHz hasta 1 MHz, y se aprovecha la cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapsado cíclico de burbujas de gas. El gas implota y se alcanzan temperaturas y presiones locales de hasta 4,000 a 10,000 K y 1,000 a 10,000 bar en el centro de las burbujas colapsadas. La degradación de materia

orgánica por sonólisis ocurre principalmente por reacciones de H₂O supercrítica, pirólisis directa y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica.^[18,33]

2.4.1.8 Oxidación en agua sub y supercrítica

Esta técnica permite la oxidación de los contaminantes en una mezcla en agua con oxígeno o aire, a alta presión y temperatura. El proceso que opera en condiciones subcríticas también se le conoce como oxidación en aire húmedo, la presión de operación es alrededor de 10 a 220 bars y temperatura entre 150 y 370 °C. El mecanismo involucra la carbonización primaria de los sustratos orgánicos y su posterior reacción con radicales hidroxilo producidos en la transformación catalítica del O₂.

2.4.2 Procesos fotoquímicos

2.4.2.1 Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores a 190 nm y usa generalmente lámparas de excímeros de Xe ($\lambda = 172$ nm). La excitación bajo esta longitud de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. Por ejemplo, hidrocarburos fluorados y clorados. Sin embargo, el uso más importante de la radiación UV es la fotólisis del agua, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación. Por ejemplo, 0.30 y 0.70 a 185 y 147 nm, respectivamente.^[9,34-35]

2.4.2.2 UV/peróxido de hidrógeno

La ruptura de la molécula de H_2O_2 dada por fotones con energía superior a la de la unión O – O tiene un rendimiento cuántico casi unitario ($\phi_{\text{HO}\cdot} = 0.98$ a 254 nm) y produce teóricamente dos $\text{HO}\cdot$ por cada molécula de H_2O_2 :



La fotólisis del H_2O_2 se realiza utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión y cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo de la lámpara. Generalmente, se usan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del H_2O_2 es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210 – 240 nm.^[36]

2.4.2.3 UV/ O_3

La irradiación del ozono presente en agua produce H_2O_2 en forma cuantitativa. El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez de acuerdo a la reacción 2.19 generando radicales $\text{HO}\cdot$, y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales así como se muestra en la reacción 2.8.



Por lo tanto, este método podría considerarse en principio sólo una forma cara de generar H_2O_2 y luego $\text{HO}\cdot$. En realidad, se trata de una combinación de UV/ H_2O_2 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, de acuerdo al mecanismo visto en secciones previas, pero la ventaja es que el ozono posee una absorptividad molar mayor que el H_2O_2 ($\epsilon_{254} 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y puede usarse, por consiguiente, para tratar aguas con alto fondo de absorción de UV. La eficiencia es superior a la de O_3 o UV directa,

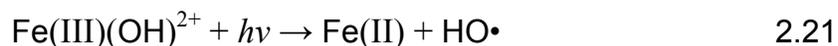
y el reactor no necesita ser de cuarzo pues se puede irradiar con luz ultravioleta con longitud de onda de entre 280 y 330 nm.

2.4.2.4 Foto - Fenton y relacionadas

Los procesos Fenton rara vez llegan a la mineralización y además debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante.

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

- La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de $\text{HO}\cdot$, reacción 2.21. El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores ($\phi_{\text{HO}\cdot} = 0.017$ a 360 nm y 0.14 a 313 nm).



- El Fe(II) fotogenerado de esta manera genera $\text{HO}\cdot$ adicionales de acuerdo a la reacción 2.16 y continúa el ciclo.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de Fe(II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de $\text{HO}\cdot$ por fotólisis del H_2O_2 , reacción 2.19.

El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse H_2O_2 continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas.^[13, 28, 37]

2.4.3 Principales ventajas en el uso de los PAO's

Los PAO's son especialmente útiles como pretratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido del agua antes de la descarga a los cuerpos receptores.

La explicación de la eficiencia de estas técnicas es la factibilidad termodinámica y velocidad de oxidación incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, $HO\bullet$. Esta especie ataca a una gran mayoría de compuestos orgánicos y reacciona $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . La Tabla II, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el $HO\bullet$ es el oxidante más energético. Un punto importante que debe destacar para que los PAO's sean eficientes es que deben generar alta concentración de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Algunas de las ventajas de los procesos avanzados de oxidación sobre los métodos convencionales se resumen enseguida:

- Transforman químicamente contaminantes a sustancias simples, en algunos casos se alcanza la mineralización completa.
- Evitan el proceso de tratamiento o disposición causado por los lodos de biomasa.

- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb).
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Consumen menos energía que otros métodos, por ejemplo, la incineración.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.^[6, 38-39]

Tabla II

Potenciales rédox de algunos agentes oxidantes

Especie	E° (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

2.5 Métodos de análisis de pesticidas

Algunos artículos publicados entre los años 2000 y 2005 muestran los diferentes procedimientos de extracción a los que se suelen someter las muestras (principalmente aguas, suelos y frutas) para su posterior análisis, en lo que a contenido en pesticidas se refiere. En este sentido, las técnicas de

pretratamiento de muestra más utilizadas son la extracción en fase sólida (SPE), la microextracción en fase sólida (SPME) y la extracción líquido-líquido (LLE), esta última es poco usada, aunque actualmente se están utilizando en mayor número técnicas como la extracción asistida por microondas o la extracción con fluidos supercríticos. En todas ellas se están aplicando, cada vez más, técnicas quimiométricas para la rápida optimización de los parámetros experimentales.

En lo que a las técnicas de separación se refiere, hoy en día la cromatografía de gases (GC) es la técnica más ampliamente empleada para el análisis multiresidual de plaguicidas, siendo en general, capaz de conseguir los límites de detección más bajos, en el rango de $\mu\text{g/l}$, incluso en algunos casos ng/l . Muchos métodos oficiales de análisis están basados en esta técnica en los que se utilizan diferentes detectores, como el de nitrógeno y fósforo (NPD), de captura electrónica (ECD), de ionización de llama (FID) o de espectrometría de masas (MS). En este último caso, dada las ventajas actuales que presenta la detección por MS, ésta es cada vez más utilizada.^[40-44]

El análisis de compuestos de alto peso molecular, altamente polares o térmicamente lábiles presenta grandes dificultades o es prácticamente imposible de realizar mediante GC. Este hecho ha provocado que la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) haya ido ganando terreno en el análisis de este tipo de compuestos y más aún, con su acoplamiento a un espectrómetro de masas. La técnica HPLC presenta también la ventaja adicional de permitir derivatizaciones pre- y post- introducción. El reciente desarrollo de columnas de cromatografía líquida que contienen polímeros impresos molecularmente (MIP) ha sido bastante popular en el análisis de pesticidas dada su gran estabilidad, bajo coste y sencillez de preparación.

Aunque la GC y la HPLC son las dos técnicas fundamentales en el análisis de pesticidas, en los últimos años se ha desarrollado ampliamente una

técnica alternativa: la electroforesis capilar (CE), la cual se basa en la migración diferencial de especies cargadas bajo la acción de un campo eléctrico o gradiente de potencial que se establece con ese fin.^[45-50]

2.6 Reactores para la eficiente transferencia de masa del ozono.

Para la optimización en el contacto de las moléculas de ozono con el agente contaminante, se utilizan los reactores tipo tanque con agitación mecánica. Los tanques de contacto más sencillos tienen muchas aplicaciones. Cuando el gas está disperso como burbujas, el gas y el líquido pueden ponerse convenientemente en contacto en tanques agitados, siempre y cuando no sean necesarios los efectos de contracorriente. En particular, este es el caso cuando se requiere una reacción química entre el gas disuelto y un componente del líquido.

Ejemplos de este contacto son la carbonatación de una lechada de cal; la cloración de pulpa de papel; hidrogenación de aceites vegetales; aeración de caldos de fermentación, como en la producción de penicilina; la producción de ácido cítrico a partir de azúcar de remolacha por la acción de microorganismos y la aeración de los lodos activados para la oxidación biológica. Tal vez sea significativo que en la mayoría de los ejemplos citados hay sólidos suspendidos en los líquidos. Debido a que las torres a contracorriente más complicadas tienden a obstruirse con estos sólidos y a causa de la facilidad con que se pueden suspender los sólidos en los líquidos en tanques con agitación, estos tanques son generalmente los más útiles en estos casos.

La mezcla gas – líquido puede agitarse mecánicamente con un impulsor; en el diseño más sencillo, sin embargo, la agitación puede ser efectuada por el mismo gas en tanques de burbujas. La operación puede ser en lotes, semilotes con flujo continuo de gas y una cantidad fija del líquido, o continua con flujo de las dos fases.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En la figura 2 se muestra resumida la metodología utilizada en este trabajo. Se divide en tres partes: la primera es la referente al diseño del reactor para optimizar la transferencia de masa, la segunda es un diseño de experimentos factorial general para determinar las condiciones de mejor operación, y por último, en base a las mejores condiciones obtenidas con lo anterior, se cuantifica la disminución de pesticidas organoclorados mediante cromatografía de gases con detector de captura de electrones.

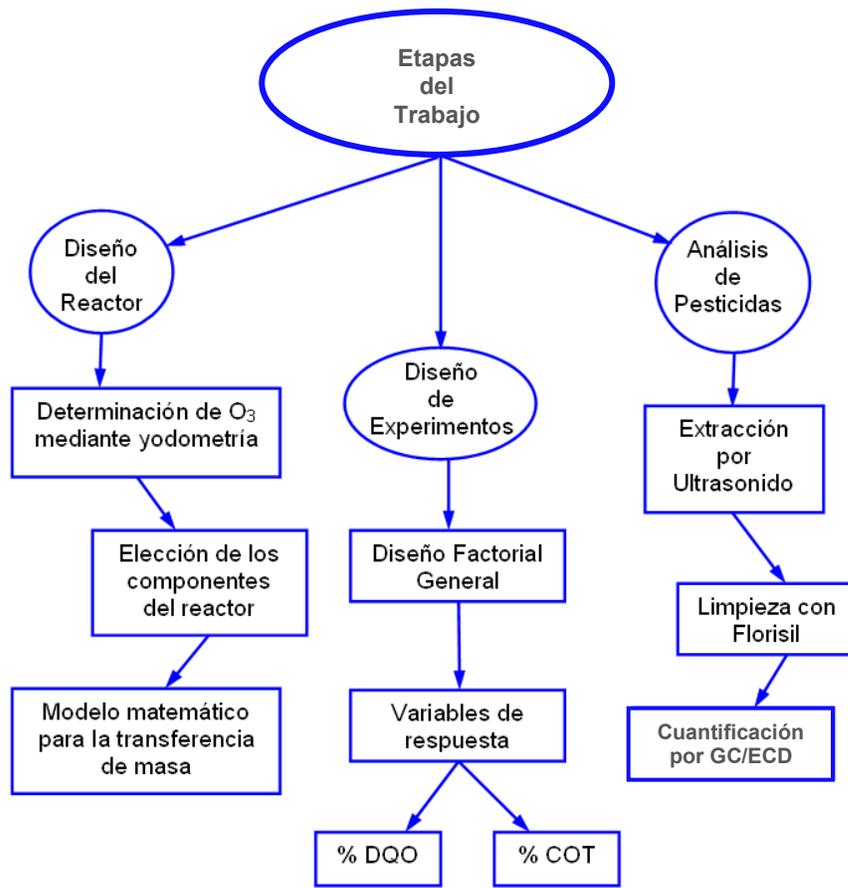


Figura 2 Etapas del trabajo

3.1 Diseño de un reactor para su aplicación en la ozonólisis

3.1.1 Componentes del reactor

Enseguida se enumeran los componentes indicados para el control del flujo de gas y peróxido de hidrógeno, también se enumeran los componentes que ayudan a difundir eficientemente el gas. La figura 3 muestra el dibujo correspondiente al reactor y de qué manera están distribuidos cada uno de sus componentes.

1. Generador de ozono con capacidad máxima de producción de 2 g de O_3 por hora usando aire como materia prima. Utiliza descargas de alto voltaje para la producción del ozono.
2. Válvulas bola para el control del caudal de gas hechas de acero inoxidable para tubería de 9 mm.
3. Válvula aguja para el control del caudal de gas de manera fina, hechas de acero inoxidable para tubería de 9 mm.
4. Rotámetro para medir el flujo de gas de alimentación al reactor.
5. Difusor de 11 cm de diámetro con las especificaciones dadas en la sección 3.1.1.
6. Tanque cilíndrico de vidrio Pyrex de 1 cm de grueso y como dimensiones: 11 cm de diámetro interno y 27 cm de altura.
7. Probeta de 50 mL para alimentación de peróxido de hidrógeno.
8. Agitador mecánico con controlador de revoluciones y tiempo de agitación.
9. Impulsor con doble turbina de hojas planas de 5 cm de diámetro y paletas cuadradas de 1.5 cm de lado.

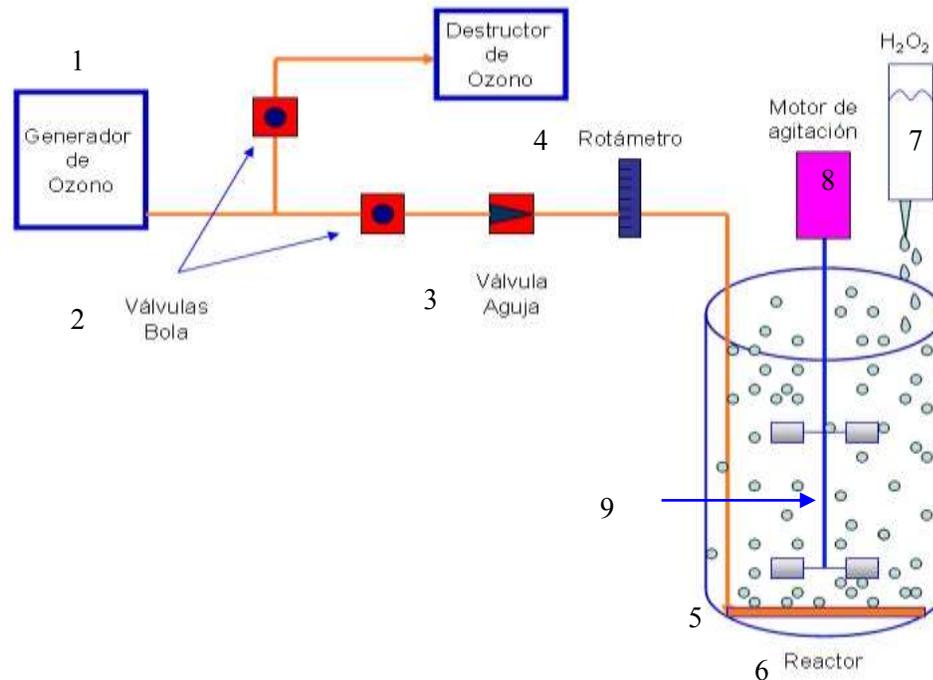


Figura 3 Esquema general del reactor

3.1.2 Elección del difusor

Se debe elegir el difusor tomando en cuenta las siguientes características:

- Que el material sea resistente a la oxidación
- Que el diámetro de salida de la burbuja este en el rango de 1 a 3 mm
- Que los orificios sean variados para una mejor distribución del gas
- Que su geometría sea adecuada
- Que sea difícil de taparse debido a los sólidos presentes

El difusor que se muestra en la figura 4 es el indicado para este tipo de reactor. Su geometría es un disco plano, el material es un copolímero de eteno, propeno y un dieno (EPDM) producido en un sistema catalítico Ziegler – Natta con recubrimiento de fluorelastómeros (PTFE), garantizando una fuerte resistencia ante el ozono. Su diseño de membrana evita el problema de

taponamiento debido a la presencia de partículas sólidas. Tiene orificios de 1 mm en aros concéntricos distribuidos a diferentes radios del disco para una difusión uniforme del gas.^[22-23, 51]



Figura 4 Difusor de membrana

3.1.3 Elección del impulsor

Existen diferentes tipos de impulsores; sin embargo, cada uno está diseñado para una tarea en específico, el objetivo principal para el diseño de este reactor es hacer que el tiempo de residencia del ozono en el medio sea el mayor posible, por lo tanto se deben utilizar dos impulsores de hoja plana, como se muestran en la figura 5, distribuidos uno a un radio del impulsor por arriba del difusor y el otro a $2/3$ de la altura del reactor, Secc. B.3.3, Fig. B.4 y B.5.^[51]

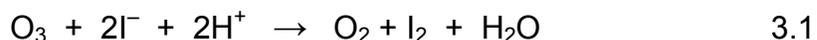


Figura 5 Impulsor con doble turbina de hojas planas

3.1.4 Determinación del flujo másico de O₃ mediante yodometría

La yodometría es un proceso indirecto en el cual actúa el yodo. Se adiciona un exceso de ion yoduro en presencia de ácido sulfúrico concentrado (pH = 2) a un agente oxidante y se libera yodo, el cual se titula con tiosulfato de sodio.

El ozono puede ser determinado por este método, la reacción que ocurre es la siguiente:



Para la valoración se debe estandarizar del tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃•5H₂O con agua hervida y Bórax o carbonato de sodio como conservadores. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



En las reacciones rédox. El peso equivalente – gramo es el peso en gramos de la sustancia que se requiere para suministrar o reaccionar con una mol de electrones. Un equivalente de cualquier agente oxidante reacciona con un equivalente de cualquier agente reductor

$$\text{PE} = \text{PM} / n \quad 3.3$$

Para el caso del Na₂S₂O₃•5H₂O su peso equivalente correspondiente es de 248.17 g debido a que se pierde un electrón por molécula.^[52-53]

n = número de moles de ion H, electrones o cationes monovalentes suministrados o combinados con una sustancia reaccionante.

Y para obtener el flujo másico de O_3 se fija un caudal de aire ozonizado que alimenta durante 2.5 horas al reactor diseñado en este trabajo, el cual contiene 2.5 L de H_2O nanopura, KI en exceso y ácido sulfúrico concentrado ($pH = 2$). Se sacan alícuotas de 25 mL cada media hora y se titula con tiosulfato.

El cálculo de la masa de ozono correspondiente a la alícuota de 25 mL que se indica en la ecuación 3.4 y en la ecuación 3.5 se muestra el cálculo proporcional para la masa del O_3 presente en todo el volumen del tanque.

$$mgO_3 = (PE)(V_{gastado})(N) \quad 3.4$$

$$mgO_3 \text{ Totales} = \frac{(V_0 - IV_{alícuota})(mgO_3)}{V_{alícuota}} \quad 3.5$$

Donde:

- PE es el peso equivalente
- $V_{gastado}$ es el volumen que se gastó para titular la alícuota de 25 mL
- N es la normalidad del tiosulfato
- V_0 es el volumen que hay inicialmente en el reactor.
- I representa el número de alícuota, cuando $I = 1$, la alícuota correspondiente a la tomada en los primeros 30 min, cuando $I = 2$, la alícuota correspondiente a la tomada en los siguientes 30 min y así sucesivamente.

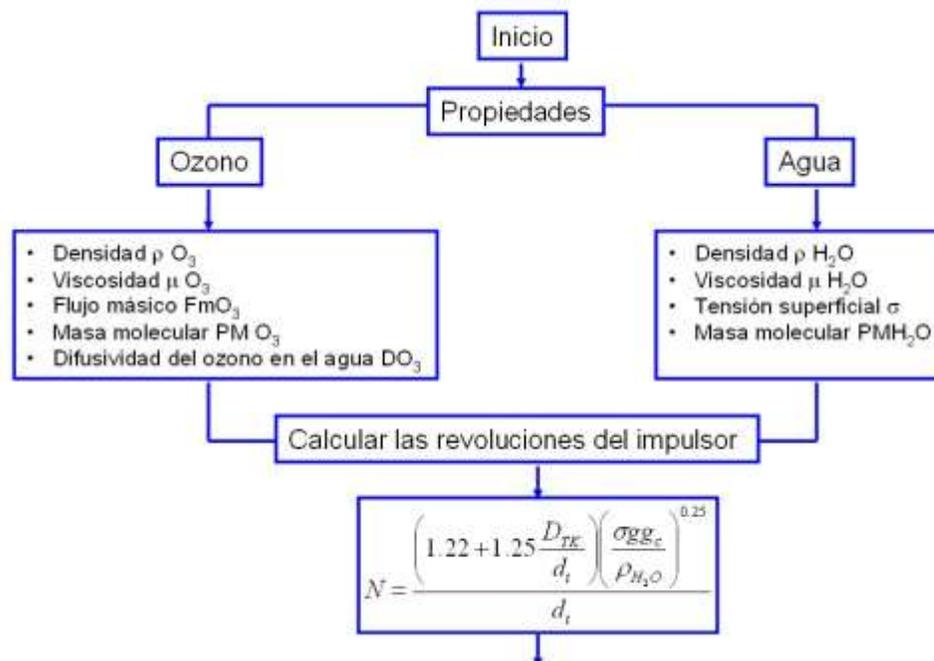
Los miligramos de ozono totales se sacan a partir de una proporción si en una alícuota de cierto volumen hay una cantidad de mg de O_3 entonces en el volumen total habrá qué cantidad de miligramos de ozono, eso es lo que indica la ecuación 3.5.

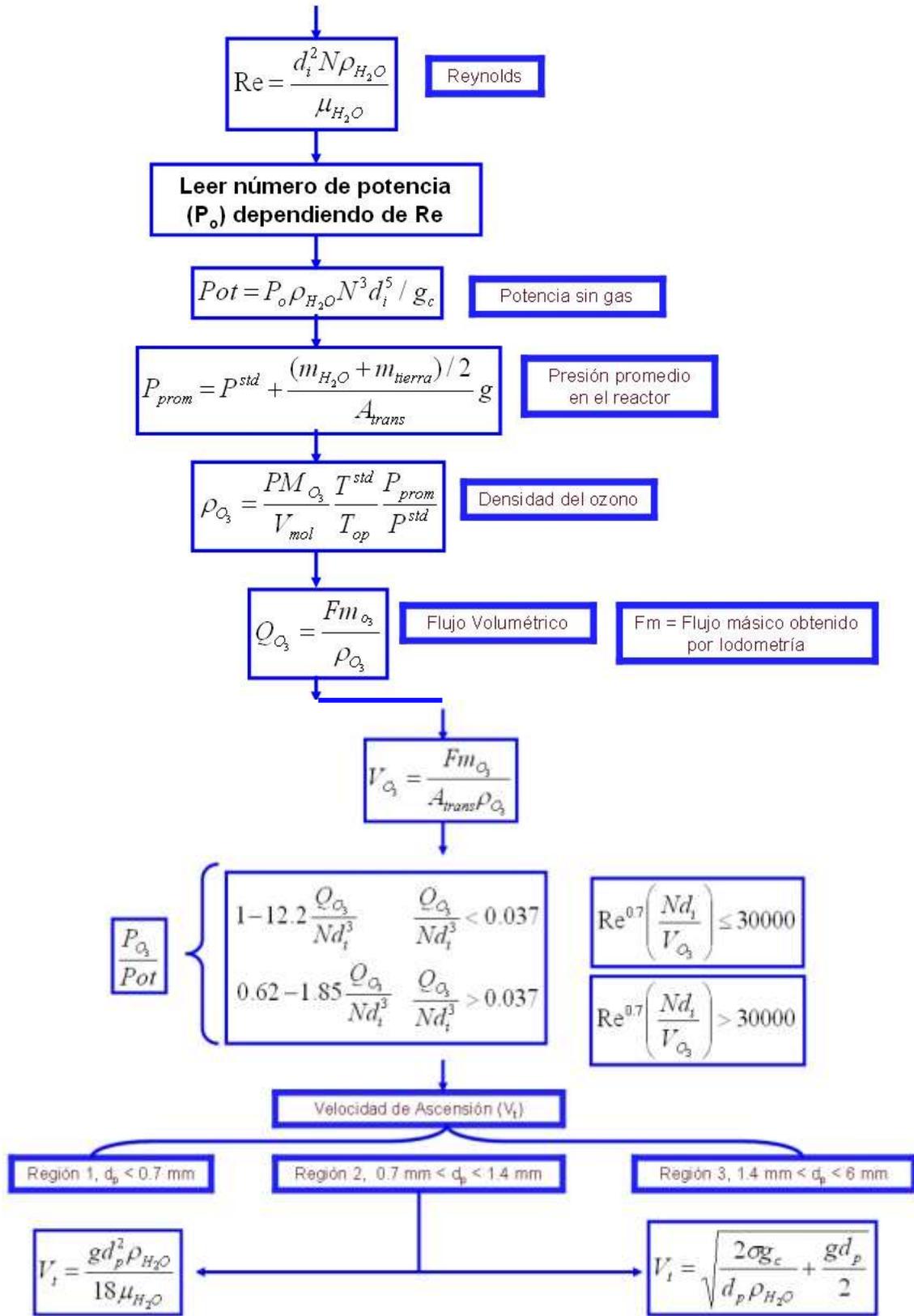
3.1.5 Algoritmo de cálculo para la transferencia de masa del O₃ en el líquido

El esquema de la figura 6 muestra detalladamente la manera de hacer los cálculos para determinar el coeficiente de transferencia de masa y el área interfacial, con ellos se puede decidir qué condiciones de operación son las indicadas.

A falta de un dato experimental exacto de la viscosidad del ozono, se realizó una predicción mediante correlaciones de presión y temperatura reducidas.^[54] La difusividad se interpoló de acuerdo a datos experimentales de difusión de ozono en agua.^[55]

En cuanto a la densidad, viscosidad y tensión superficial del agua se pueden encontrar fácilmente en literatura.^[54] En el apéndice B se detalla todo el desarrollo de las ecuaciones de transferencia de masa y se puede leer de las figuras los datos requeridos en el algoritmo de la figura 6.^[51]





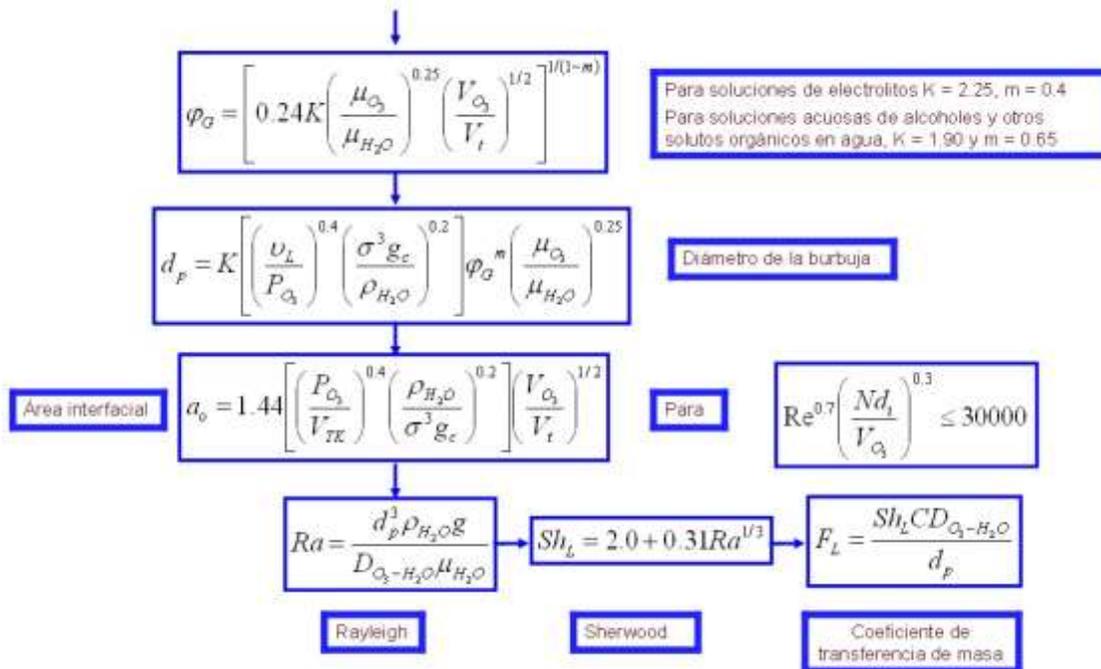


Figura 6 Algoritmo de cálculo para la transferencia de masa

3.2 Diseño de Experimentos

Para evaluar las interacciones de mayor relevancia entre la agitación, el uso del peróxido de hidrógeno y el flujo de alimentación de ozono, se plantea un diseño de experimentos factorial general donde se toma como respuesta el porcentaje de disminución en la concentración de DQO, usando como estándar primario biftalato de potasio para una DQO de 300 ppm. En la tabla III se muestra la matriz correspondiente a los experimentos. La finalidad del diseño de experimentos es comparar los resultados de éste con el modelo matemático para la transferencia de masa y posteriormente aplicar las mejores condiciones en muestras contaminadas con pesticidas clorados.

Se fijó una velocidad máxima de agitación de 300 rpm ya que si se sobrepasa ocurre derrame.

De acuerdo a investigaciones se ha encontrado que 0.5 mol de H_2O_2 / mol de O_3 es la óptima proporción en la eliminación del ácido oxálico a pH 7.5 en un reactor por lotes, así como también funciona esa misma relación en la oxidación del tetracloroetileno. Los plaguicidas organoclorados también pueden ser tratados con las mismas proporciones de 2 : 1 molar de O_3 : H_2O_2 . [7,19,24-25]

El tiempo en realizar los experimentos fue de 2.5 horas, con la finalidad de disminuir el tiempo de experimentación y problemas por aire humedo, el volumen fue 2.5 litros (capacidad máxima del reactor). Se añadieron 50 g de muestra de suelo seco y tamizado a 500 micras, para el diseño de experimentos se utilizó tierra del jardín que está frente al laboratorio de química analítica ambiental de la facultad de ciencias químicas de la universidad autónoma de nuevo león, en caso de sobrepasarse los 50 g puede dañarse la bomba de inyección de ozono. El pH se ajustó entre 9 y 10 de acuerdo a como se menciona en diversas publicaciones. [6, 18, 64]

El flujo másico de ozono a la entrada del reactor se determina mediante una volumetría yodométrica, sección 3.1.4. Se asignan 300 ppm de demanda química de oxígeno (DQO) correspondientes a una concentración de 255.3 ppm de biftalato de potasio ($C_8H_5O_4K$) y se toma como variable de respuesta del diseño el porcentaje de disminución de DQO, la medición se hace por colorimetría la cual se detalla en el apéndice D.

Tabla III

Diseño factorial general

		Agitación 300 rpm		O_3 / H_2O_2 2 :1 molar	
		Sí	No	Sí	No
Flujo (LPM)	1				
	2				
	2.4				

3.3 Degradación de pesticidas

Una vez realizados por triplicado los diferentes experimentos mostrados en la matriz del diseño de experimentos, se aplican las mejores condiciones a dos muestras reales de suelo, contaminadas con pesticidas organoclorados, proporcionadas por un laboratorio de reconocido prestigio, una muestra compuesta obtenida de la cuenca hidrológica del Río San Juan y una muestra estándar certificada (RTC-CRM805-050). Las muestras de suelo fueron tratadas como se indica enseguida:

1. Secar las muestras de suelo antes y después del tratamiento de ozonólisis, esto se hace con aire caliente a 30 °C, con la finalidad de eliminar rápidamente el exceso de agua, dejar de ventilar cuando se obtenga una pasta ligeramente lodosa, posteriormente mantener a temperatura constante de 30 °C para evitar que se volatilicen los pesticidas organoclorados. La figura 7 muestra el procedimiento y finalmente cómo queda la muestra de suelo una vez seco.

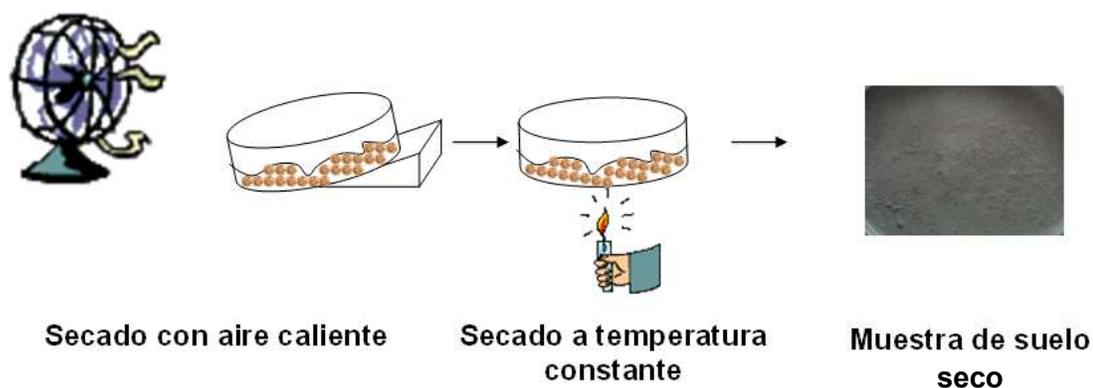


Figura 7 Secado de la muestra

2. Tomar alícuotas de 10 mL al inicio y al final del tratamiento de ozonólisis, colocar las alícuotas en un tubo de ensayo y centrifugar, medir en el líquido la concentración de DQO y carbono orgánico total (COT) mediante el método colorimétrico que se describe en los apéndices D y E, respectivamente. La figura 8 ilustra este procedimiento.

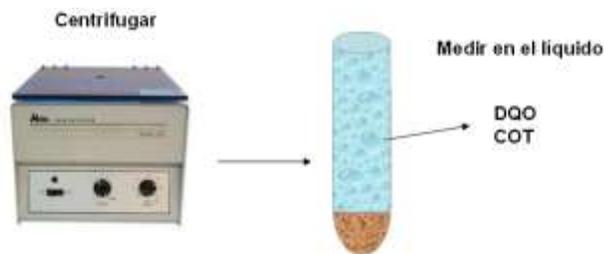


Figura 8 Centrifugado

3. En el sólido se mide al inicio y al final el porcentaje de carbón orgánico mediante el método de Walkley & Black que consiste en oxidar fuertemente la materia orgánica presente en una muestra de suelo. El procedimiento se muestra en el apéndice F.^[52]
4. Aplicar el método 8081^[56], establecido por la agencia de protección al ambiente (EPA), en el cual se recomienda que la extracción de los pesticidas organoclorados presentes en una muestra de suelo, se puede realizar por ondas de ultrasonido, como solvente de extracción se usa acetona : hexano en relación molar 1:1. La limpieza del extracto se realiza con florisil. En caso de ser necesario se puede utilizar el sistema concentrador Kuderna – Danish, la cuantificación de los pesticidas se realiza mediante cromatografía de gases con detector de captura de electrones. En la figura 9 se ilustran los equipos utilizados en este método.

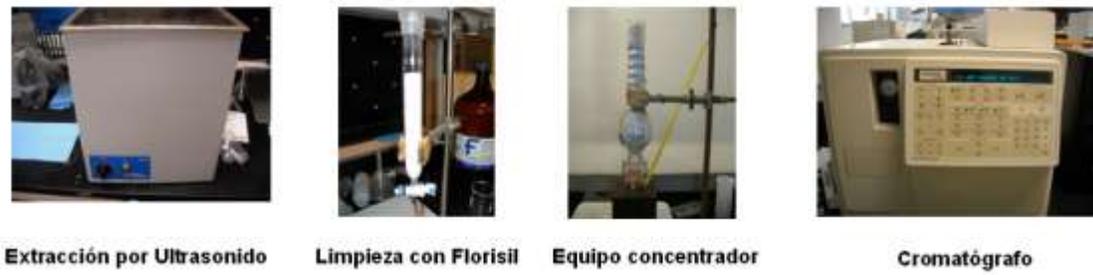


Figura 9 Método 8081 de la EPA

5. Finalmente determinar la concentración de pesticidas organoclorados antes y después de la degradación para cada una de las muestras tratadas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Modelo de transferencia de masa

Para calcular el coeficiente de transferencia de masa y el área interfacial se siguen los pasos descritos en el esquema de la sección 3.1.5. Las tablas IV y V muestran las propiedades fisicoquímicas del agua y el ozono necesarias en la determinación del coeficiente de transferencia de masa.

Los datos del agua mostrados en la tabla IV se obtuvieron directamente en la literatura.^[54]

Las especificaciones del ozono, mostradas en la tabla V: la viscosidad^[54] se predijo, la difusividad se interpoló de datos experimentales^[55], la densidad se calculó con la ley de los gases ideales y el flujo másico se determinó experimentalmente para 1, 2 y 2.4 LPM de aire ozonizado.

Tabla IV

Especificaciones para el agua

Tensión superficial σ [N/m]	Viscosidad μ H ₂ O [kg/(m-s)]	Densidad ρ H ₂ O [kg/m ³]	Masa total en el reactor m H ₂ O [kg]	Masa Molecular PM H ₂ O [kg/kmol]
0.072	8.94×10^{-4}	1000	2.5	18

Tabla V
Especificaciones para el ozono

Predicción de viscosidad O ₃				
Temperatura crítica T _c [K]	Volumen molar crítico \tilde{V}_c [cm ³ /mol]	Presión crítica P _c [atm]	Difusividad del O₃ en H₂O D _{O₃} [m ² /s]	Densidad del Ozono ρ _{O₃} [kg/m ³]
268	89.4	67	1.44 x 10 ⁻⁹	1.99
Viscosidad crítica μ _c [μP]	Viscosidad Reducida μ _r	Viscosidad del ozono μ _{O₃} [kg/(m-s)]	Masa Molecular PM O₃ [kg/kmol]	Flujo Volumétrico de O₃ Q _{O₃} [m ³ /s]
349.44	0.5	1.75x10 ⁻⁵	48	7.245 x 10 ⁻⁵
Presión reducida P _r	Temperatura reducida T _r		Flujo másico del O₃ F _{mO₃} [kg/s]	
0.02	1.11		1.44x 10 ⁻⁴	

En la tabla VI se encuentran las especificaciones del reactor, las cuales se establecen de acuerdo con los requerimientos del modelo matemático de transferencia de masa. En la tabla VII se indican los valores constantes en el cálculo del coeficiente de transferencia de masa.

De acuerdo con los datos de las tablas IV a VII, para un flujo de 1 LPM de aire ozonizado, se puede resolver el valor de la velocidad de ascensión V_t mediante prueba y error, el cual consiste en suponer una V_t en la ecuación para la retención del gas φ_G y recalculer la V_t , comparar el valor supuesto con el recalculado, si el porcentaje de error entre ellos es menor al 0.5 % se considera aceptable, en la tabla VIII se muestran estos resultados.

Tabla VI

Especificaciones para el reactor tanque

Diámetro del impulsor d_i [m]	Masa de suelo m_T [kg]	Diámetro del tanque D_{TK} [m]	Temperatura de operación Top [K]	Área transversal del tanque A_{trans} [m ²]	Revoluciones del impulsor N [rev/s]	Volumen del tanque V_{TK} [m ³]
0.05	0.05	0.11	298	9.50×10^{-3}	12	2.5×10^{-3}

Tabla VII

Datos constantes

Temperatura estándar T^{std} [K]	Presión estándar p^{std} [kN/m ²]	Volumen de un kmol de gas V_{kmol} [m ³]	Diámetro de orificio en el difusor d_o [m]	Factor de conversión g_c [(kgm)/(Ns ²)]	Gravedad de la tierra g [m/s ²]
273	101.3	22.41	0.001	1	9.81

Las ventajas del modelo matemático para la transferencia de masa es que se pueden variar datos como flujo de gas y determinar cuál sería el indicado en base al mejor resultado de área interfacial y coeficiente de transferencia de masa, además proporciona indirectamente los requerimientos mecánicos para elegir la capacidad de la bomba de gas y del impulsor.

Por otra parte, en base a la cantidad de muestra de suelo a tratar se puede recalcular todo el modelo y esto trae como consecuencia los nuevos requerimientos del reactor para tratar esa cantidad de muestra.

En la tabla IX se muestran los resultados del flujo másico de ozono, la velocidad de ascensión, el área interfacial y el coeficiente de transferencia de masa a tres diferentes flujos de aire ozonizado, en donde el mejor flujo es el de 2 LPM, debido a que da una mayor área interfacial.

Tabla VIII

Cálculos del modelo de transferencia de masa

Reynolds del Agitador Re	Área Interfacial del O ₃ en agua a _o [m ² /m ³]		Potencia del impulsor con flujo de gas PO ₃ [W]	
33568.31	356.34		1.4328	
$Re^{0.7} \left(\frac{Nd_i}{V_{O_3}} \right) = 5457.01$	Razón de Potencia PO ₃ /Pot		Diámetro medio para la burbuja dp [m]	
	0.531		1.11 x 10 ⁻⁴	
$\frac{Q_{O_3}}{Nd_i^3} = 0.0483$	Potencia sin gas Pot [W]		Retención del gas φG	
	2.7		0.00658	
Presión promedio Prom. [kN/m ²]	Velocidad de ascensión Vt [m/s]			
	Supuesta	Calculada	% error	
102.6	7.46 x 10 ⁻³	7.48 x 10 ⁻³	0.28	
Velocidad del O ₃ VO ₃ [m/s]	Rayleigh Ra	Sherwood Sh _L	Coeficiente de transferencia de masa F _L [kmol/m ² s]	
0.0076	10363.53	8.76	6.33 x 10 ⁻³	
Lectura de Po	K	m		
5	2.25	0.4	Electrolitos	
	1.9	0.65	Solutos orgánicos en agua	

Tabla IX

Variación de la transferencia de masa con respecto al flujo

Flujo de aire ozonizado LPM	Flujo másico del ozono Fm O ₃ [kg/s]	Velocidad de ascensión Vt [m/s]	área interfacial a _o [m ² /m ³]	coeficiente de transferencia de masa F _L [kmol/m ² s]
1	1.44 x 10 ⁻⁴	7.46 x 10 ⁻³	356.34	6.33 x 10 ⁻³
2	2.88 x 10 ⁻⁴	1.24 x 10 ⁻²	363.94	6.01 x 10 ⁻³
2.4	4.56 x 10 ⁻⁴	1.80 x 10 ⁻²	341.04	5.81 x 10 ⁻³

4.2 Diseño de experimentos factorial general

En la tabla X se muestran los promedios de DQO inicial y final que se midieron solamente para el líquido de acuerdo con el tratamiento del paso No. 2 de la sección 3.3. El promedio se obtiene de tres repeticiones experimentales para cada una de las combinaciones del diseño factorial general. Como variable de respuesta se obtiene el porcentaje de disminución de DQO, a las condiciones mencionadas en la sección 3.2.

Tabla X

Resultados del diseño factorial general

No. Exp.	Flujo (LPM)	Agitación 300 rpm	O ₃ /H ₂ O ₂ 2:1	Prom DQO ₀ [ppm]	Prom DQO _f [ppm]	% de disminución de DQO [ppm]
1	1	No	No	365 ± 17	333 ± 15	8.76 ± 0.49
2	1	No	sí	377 ± 11	340 ± 8	9.89 ± 0.59
3	1	sí	No	363 ± 13	297 ± 17	18.39 ± 1.91
4	1	sí	sí	371 ± 20	302 ± 19	18.64 ± 0.93
5	2	No	No	374 ± 12	263 ± 6	29.73 ± 1.22
6	2	No	sí	382 ± 7	266 ± 9	30.32 ± 1.04
7	2	sí	No	383 ± 18	258 ± 18	32.63 ± 1.57
8	2	sí	sí	362 ± 11	230 ± 13	36.50 ± 1.81
9	2.4	No	No	380 ± 16	280 ± 15	26.36 ± 1.03
10	2.4	No	sí	364 ± 17	263 ± 22	27.92 ± 2.80
11	2.4	sí	No	369 ± 10	266 ± 9	27.84 ± 1.81
12	2.4	sí	sí	378 ± 19	274 ± 22	27.49 ± 2.17

La figura 10 es otra forma de mostrar los datos de la tabla X. Conforme aumenta la torre aumenta el flujo, la parte frontal es con agitación y la trasera sin agitación, la parte lateral izquierda es sin peróxido y la lateral derecha con peróxido, en cada esquina está el resultado en porcentaje de disminución de DQO correspondiente a la combinación del diseño.

Para el cálculo estadístico (tabla XI) se utilizó el programa Design – Expert[®] de donde se concluye que el tratamiento estadístico muestra que la combinación óptima para la disminución de la DQO es para un flujo de 2 LPM

de aire ozonizado, con agitación y con peróxido de hidrógeno, con un valor para la función de conveniencia de 0.887.

De acuerdo con los resultados del ANOVA para el diseño factorial general, presentes en la tabla XI, el modelo con un valor F de 162.07 es significativo para los efectos de A: flujo, B: agitación, C: H₂O₂ y la interacción AB, sólo hay un 0.01 % de probabilidad de que un valor de F pueda verse afectado.

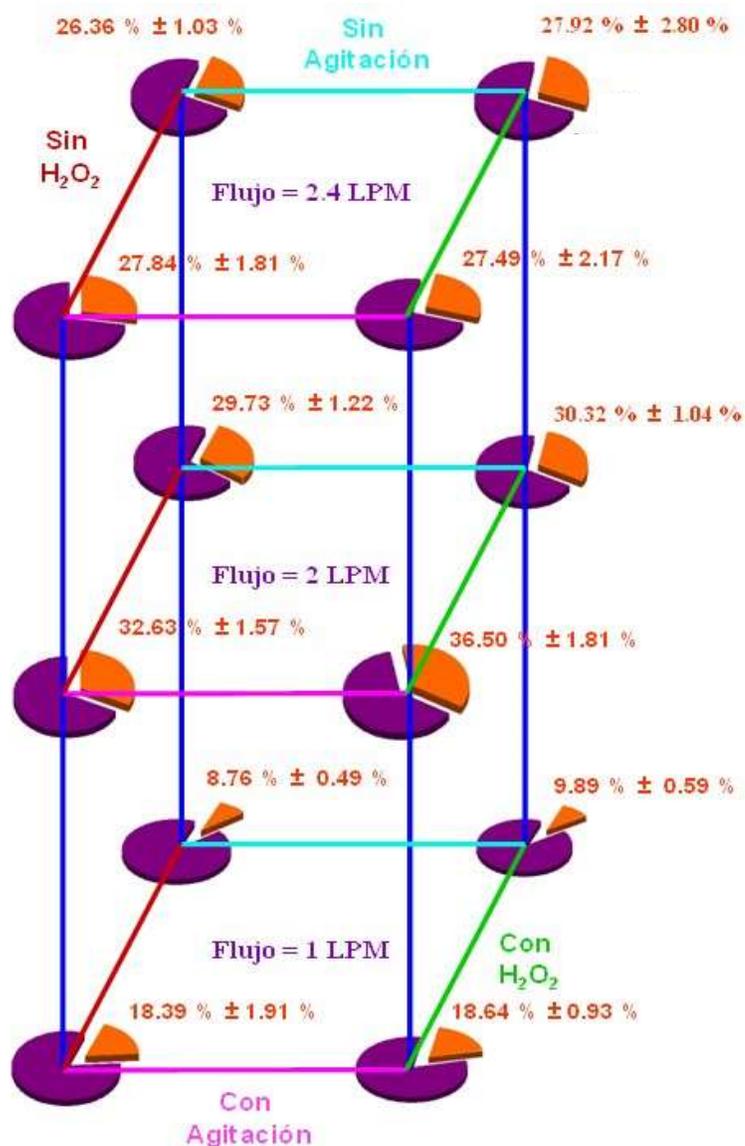


Figura 10 Representación gráfica del diseño factorial general

Los valores Prob > F que sean menores a 0.05 indica que son significantes en este caso A, B, C, y la interacción AB son significantes, sin embargo, la participación del peróxido de hidrógeno es poco muy indispensable, esto debido a que el medio básico es el que interactúa mayormente en el proceso de oxidación avanzada, aunque esto no descarta el uso del peróxido de hidrógeno ya que hay mayor porcentaje de disminución en la DQO si se usa. El flujo de ozono y la agitación son los factores de mayor relevancia debido a que presentan valores de Prob > F de 0.0001.

Tabla XI

ANOVA del diseño factorial general

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Valor F	Valor P Prob > F
Bloque	7.44	2	3.72		
Modelo	2500.43	6	416.74	162.07	<0.0001
A [Flujo]	2172.17	2	1086.09	422.37	<0.0001
B [Agitación]	203.78	1	203.78	79.25	<0.0001
C [O ₃ /H ₂ O ₂]	12.31	1	12.31	4.79	0.0375
AB	112.18	2	56.09	21.81	<0.0001
Residual	69.43	27	2.57		
Modelo	24.54 - 10.62*A[1]+7.76*A[2]+2.38*B+0.58*C+2.21*A[1]B - 0.11*A[2]B				

4.3 Degradación de pesticidas organoclorados

Tanto el diseño factorial general como el modelo de transferencia de masa indican que el flujo óptimo es de 2 LPM, cabe señalar que en el modelo de transferencia de masa se considera el líquido a dilución infinita, es por ello que para la degradación de pesticidas clorados se utilizó este flujo. Además, el diseño factorial indica también el uso de H₂O₂ y agitación, además de las condiciones ya antes establecidas: 2.5 horas de ozonización, pH entre 9 y 10, temperatura ambiente aproximadamente 25 °C, 2.5 L de agua nanopura, razón molar 2 : 1 de ozono : peróxido.

En las tablas XIII y XIV las muestras identificadas como MX y MD, están altamente contaminadas con pesticidas organoclorados, la muestra MF proviene de una muestra compuesta de la cuenca hidrológica del río San Juan, esta muestra se encontró libre de pesticidas y la muestra MS corresponde a un estándar certificado (RTC-CRM805-050). Todas las muestras se mandaron analizar a ALS-Indequim S.A. de C.V., laboratorio acreditado para realizar este tipo de análisis en base al método 8081 de la EPA, en el apéndice C se anexan los reportes. En la figura 11 se muestra el resumen de los resultados.

En las tablas XV, XVI y XVII se muestran los resultados de la disminución de DQO, COT y % MO, evaluados para cada una de las cuatro muestras estudiadas y en la figura 12 se muestra un resumen gráfico de esos resultados.

Tabla XII

Degradación de pesticidas organoclorados en la muestra MS

No.	Pesticida	MSF ₀ [mg/kg]	MSF _f [mg/kg]	% Degradación
3	lindano	5.24 ± 0.05	0.123	97.7 ± 0.8
6	endosulfan I	0.117 ± 0.01	0.0147	87.4 ± 9.1
7	DDE	11.9 ± 2.42	3.08	74.1 ± 15.1
8	endrín	8.37 ± 0.64	0.48	94.3 ± 7.3
9	endosulfan II	0.672 ± 0.12	0.086	87.2 ± 15.1
10	DDD	9.74 ± 0.77	1.32	86.4 ± 6.8
11	endrin aldehido	0.678 ± 0.12	0.023	96.6 ± 16.9
12	DDT	0.474 ± 0.07	0.154	67.5 ± 10.1
13	endrin cetona	1.04 ± 0.12	0.023	97.8 ± 11.3
14	metoxicloro	10.5 ± 0.95	0.325	96.9 ± 8.7

Tabla XIII

Degradación de pesticidas organoclorados en la muestra MD

No.	Pesticida	MD ₀ [mg/kg]	MD _{F1} [mg/kg]	MD _{F2} [mg/kg]	MD _{F3} [mg/kg]	Prom MD _F [mg/kg]	% Deg
1	a-BHC	8.42	4.83	3.710	4.430	4.323 ± 0.568	48.7 ± 6.7
2	b BHC	1.92	0.154	0.129	0.213	0.165 ± 0.043	91.4 ± 2.2
3	lindano	1.61	0.786	0.770	0.907	0.821 ± 0.075	49.0 ± 4.7
4	d BHC	0.161	0.082	0.062	0.087	0.077 ± 0.013	52.2 ± 8.2
7	DDE	37.6	34	28.3		31.150 ± 4.031	17.2 ± 10.7
10	DDD	216	185	149		167.000 ± 25.456	22.7 ± 11.8
12	DDT	492	464	398	574	478.667 ± 88.912	2.7 ± 18.1
14	metoxicloro	0.88	0.063	0.713	0.06	0.279 ± 0.376	68.3 ± 5.7

Tabla XIV

Degradación de pesticidas organoclorados en la muestra MX

No.	Pesticida	MX ₀ [mg/kg]	MX _{F1} [mg/kg]	MX _{F2} [mg/kg]	MX _{F3} [mg/kg]	Prom MX _F [mg/kg]	% Deg
1	a-BHC	161.0		16.9	15.3	16.1 ± 1.313	90.0 ± 5.8
2	b BHC	87.2	17.1	18.2	17.3	17.53 ± 0.586	79.9 ± 0.7
3	lindano	0.701	0.196	0.169	0.167	0.18 ± 0.016	74.7 ± 2.3
5	heptacloro	0.042	0.033	0.031	0.028	0.03 ± 0.003	27.0 ± 6.0
7	DDE	58.8	49.5	51.9	47.6	49.67 ± 2.155	15.5 ± 3.7
10	DDD	301	177	208	172	185.67 ± 19.502	38.3 ± 6.5
12	DDT	586	430	464	463	452.33 ± 19.348	22.8 ± 3.3
14	metoxicloro	5.73	4.79	5.3	5.66	5.25 ± 0.437	8.4 ± 7.6

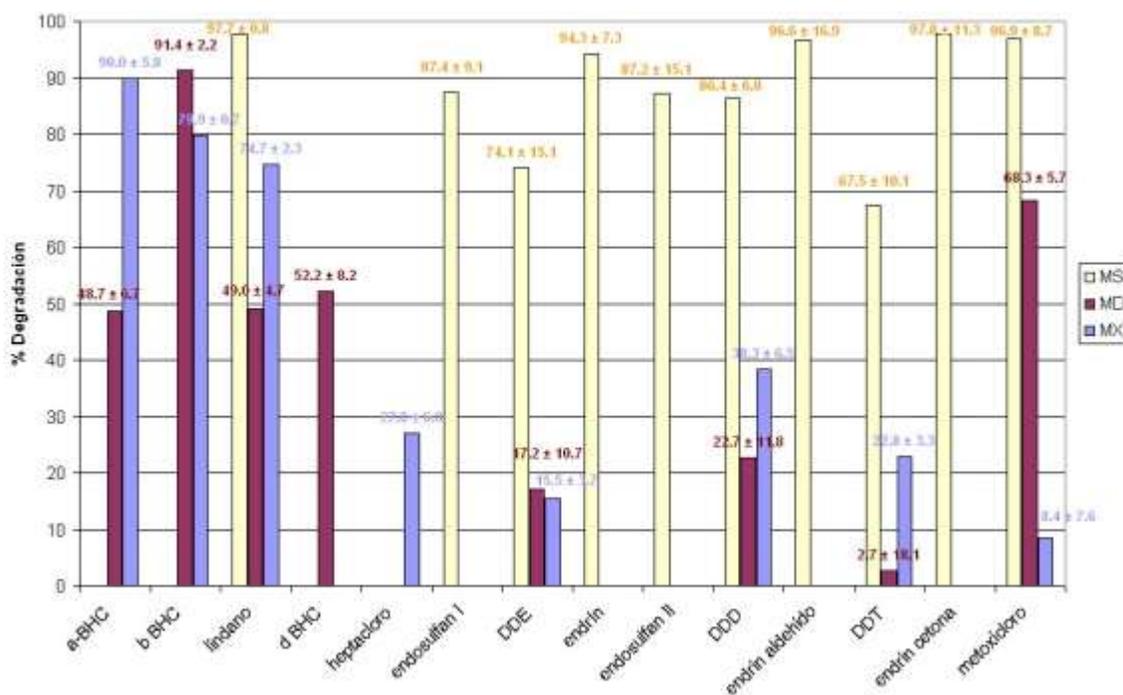


Figura 11 Porcentaje de degradación de pesticidas organoclorados

Tabla XV

Variación de DQO en la degradación de diferentes muestras

Identificación de la muestra	DQO ₀ [ppm]	DQO _f [ppm]	% Deg DQO
MX1	24	8	66.7
MX2	26	9	65.4
MX3	20	12	40.0
Promedio	23 ± 3	10 ± 2	58.6 ± 15.04
MD1	27	15	44.4
MD2	35	17	51.4
MD3	41	20	51.2
Promedio	34 ± 7	17 ± 3	49.5 ± 3.97
MS	20 ± 2	18 ± 3	10.0 ± 1.15
MF1	20	11	45.0
MF2	16	11	31.3
MF3	18	9	50.0
Promedio	18 ± 2	10 ± 1	42.6 ± 9.71

Tabla XVI

Variación de COT en la degradación de diferentes muestras

Identificación de la muestra	COT ₀ [ppm]	COT _f [ppm]	% Deg COT
MX1	5.8	4.9	15.52
MX2	5.8	5.2	10.34
MX3	4.9	3.8	22.45
Promedio	5.5 ± 0.52	4.6 ± 0.74	15.76 ± 6.07
MD1	3.4	1.3	61.76
MD2	3.1	1.3	58.06
MD3	3.5	1.5	57.14
Promedio	3.3 ± 0.21	1.4 ± 0.12	59.00 ± 2.45
MS	5.1 ± 0.36	4.4 ± 0.45	13.73 ± 2.12
MF1	3.0	1.1	63.33
MF2	3.1	1.2	61.29
MF3	3.1	1.0	67.74
Promedio	3.1 ± 0.06	1.1 ± 0.10	64.13 ± 3.30

Tabla XVII

Variación de % MO en la degradación de diferentes muestras

Identificación de la muestra	Masa [g]	Vol [ml]	% MO	Masa [g]	Vol [ml]	% MO	Blanco [ml]	% Deg MO
MX1	0.5000	17.8	0.78	1.0003	16.3	0.69	19.9	11.89
MX2	0.2506	18.8	0.77	1.0011	16.3	0.69	19.6	10.23
MX3	1.0004	16.2	0.71	1.0002	16.6	0.63	19.8	11.20
Promedio			0.76 ± 0.04			0.67 ± 0.03	19.8	11.11 ± 0.84
MD1	1.0007	18.8	0.19	1.0000	18.9	0.17		10.28
MD2	1.5011	18.5	0.17	1.0027	19.0	0.15		9.39
MD3	0.5001	19.3	0.19	1.0013	18.9	0.17		7.24
Promedio			0.18 ± 0.01			0.17 ± 0.01		8.97 ± 1.56
MS	0.5000	16.5	1.30 ± 0.03	1.0031	17.7	0.41 ± 0.01		68.47 ± 3.47
MF1	0.8007	16.3	0.86	1.0059	17.0	0.55		36.47
MF2	0.8011	16.3	0.86	1.0055	17.2	0.51		41.01
MF3	0.8012	16.2	0.89	1.0027	16.6	0.63		29.06
Promedio			0.87 ± 0.01			0.56 ± 0.06		35.45 ± 6.04

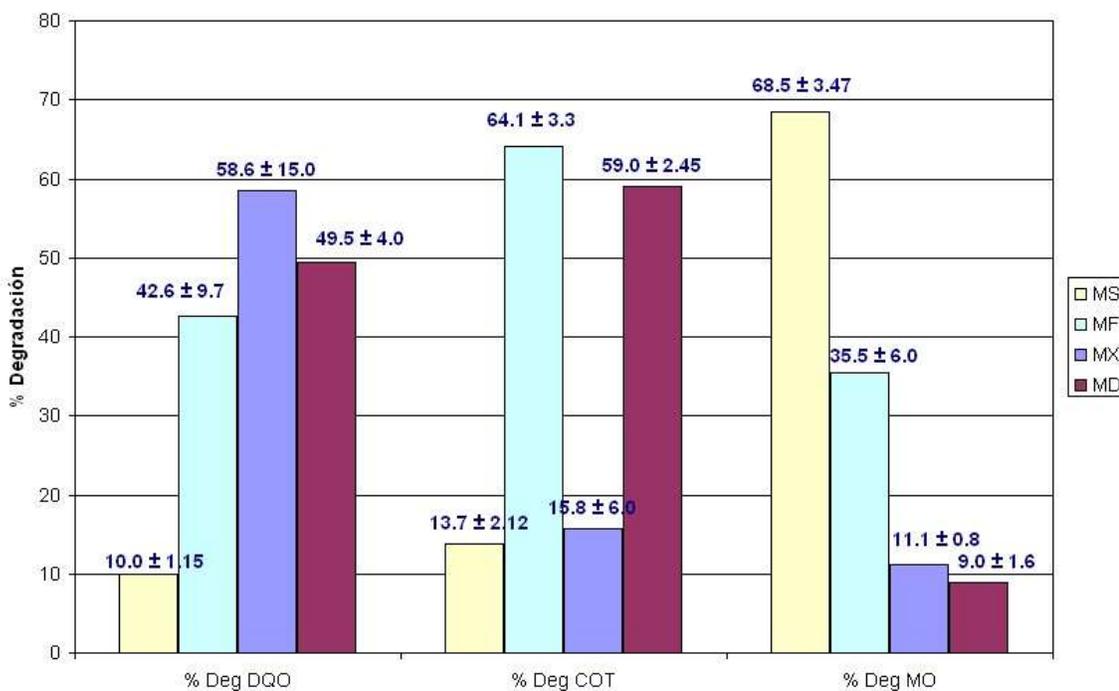


Figura 12 Porcentaje de disminución de DQO, COT y % MO

En la muestra estándar MS, el porcentaje de disminución de la DQO y COT, medidas en el líquido, esta alrededor del 12 %, sin embargo, se presenta una disminución de aproximadamente 70 % en la materia orgánica presente en el suelo, esto indica que los pesticidas tienden a permanecer adheridos al sólido y por tanto la probabilidad de reacción con el ozono aumenta debido a que la presencia del sólido aumenta el tiempo de residencia del ozono debido a las colisiones entre las partículas de suelo y las burbujas de ozono. Para los diferentes pesticidas clorados presentes en el estándar de suelo se obtuvieron arriba del 70 % de degradación lo cual indica que nuevamente la presencia del suelo beneficia la degradación, tal como fue el caso de la materia orgánica.

La muestra compuesta del Río San Juan carece de pesticidas lo cual es un buen indicio de que no hay problema de contaminación en la cuenca del río que abastece a la presa el cuchillo, en esta muestra el ozono atacó la materia orgánica que estaba en su mayoría disuelta en el agua con degradaciones de aproximadamente 43 % y 65 % de DQO y COT, respectivamente. Mientras que para el sedimento degradó aproximadamente 35 % de materia orgánica.

En general, para las muestras MD y MX en el proceso de ozonólisis se nota dificultad para degradar el DDT y sus isómeros, esto es debido a que están presentes en altas concentraciones. Por ejemplo, para el DDT en la muestra MX esta por arriba de 500 mg/Kg. Es por ello que es difícil degradar, lo que se recomienda hacer es diluir para una mejor eficiencia de degradación.

De acuerdo con los resultados de DQO, COT y % MO para las muestras MD y MX hay una alta cantidad de materia orgánica y por lo tanto se complica la degradación disminuyendo la eficiencia.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El modelo matemático desarrollado permite el cálculo teórico de la transferencia de masa del ozono en el líquido, además, se pueden escalar los siguientes parámetros para una determinada cantidad de muestra a tratar:

- La capacidad de la bomba de gas.
- La demanda de ozono producida en el generador.
- Las revoluciones de agitación
- Las dimensiones del reactor

Con estos datos se puede hacer un presupuesto para calcular el costo inicial de operación para el reactor.

El algoritmo de cálculo para la transferencia de masa indica que el mejor flujo de aire ozonizado es de 2 LPM debido al dato de mayor área interfacial correspondiente a $363.94 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y coeficiente de transferencia de masa de $6.01 \times 10^{-3} \text{ kmol}/\text{m}^2\text{s}$.

Mediante el diseño de experimentos factorial general se encontró que las mejores condiciones para reducir la DQO son:

- Con agitación
- Con el uso de peróxido
- A 2 LPM

A las condiciones arriba mencionadas se obtuvo un 36.5 ± 1.8 % de disminución en la DQO. La simulación matemática de la transferencia de masa coincide con el diseño de experimentos en cuanto al flujo de aire ozonizado, por tanto se puede utilizar el modelo matemático para el escalamiento del reactor cabe señalar que se considera la transferencia de masa del ozono en el líquido a dilución infinita.

Analizando los resultados de % DQO, % COT del agua tratada y % MO del sólido tratado surgen algunas suposiciones que pueden ser tema de estudio más adelante.

En la muestra estándar MS que contiene únicamente pesticidas clorados como materia orgánica, probablemente éstos se encuentran adsorbidos al sólido debido a que se presenta la mayor degradación en el sólido que en el líquido, esto aunado a que se sabe que los pesticidas son poco solubles en agua. Puede ser también que el sólido actúe como catalizador o como atrayente de radicales hidroxilo.

La muestra recolectada de la cuenca del Río San Juan está libre de pesticidas clorados, de igual manera presenta concentraciones bajas de DQO, COT y MO.

El BHC y sus isómeros presentan mayor facilidad para degradarse con porcentajes de 50 a 98 %

El DDT y sus isómeros es de los más difíciles de degradar, sobretodo cuando se encuentra a concentraciones mayores a 50 mg/Kg como lo es el caso de las muestras MX y MD.

BIBLIOGRAFÍA

1. Mondragón – Aguilar, J.; *Insecticidas*, 2002.
2. Olea, N.; Fernández, M.F. ; *Plaguicidas Persistentes*, Laboratorio de Investigaciones Médicas, Hospital Clínico Universidad de Granada, 18071 Granada Madrid, 2001.
3. Granada A.E.; *Estimación de la exposición neonatal a pesticidas organoclorados, disruptores endocrinos*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, España, 2006.
4. Izquierdo, P.; Allara, M.; Torres, G.; García, A.; Piñero, M.; *Residuos de plaguicidas organoclorados en fórmulas infantiles*, Unidad de Investigación Ciencia y Tecnología de Alimentos (UDICTA), Facultad de Ciencias Veterinarias. Universidad del Zulia. Apartado 15252, 2006.
5. Miller, G.; *Ciencia ambiental, desarrollo sostenible, un enfoque integral*, Cengage Learning Editores, 2007.
6. Domènech, X.; Jardim, W.; Litter, M.; *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*, 2001, <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/default.htm> (20/02/09).
7. Beltrán, F.J.; Ovejero, G.; Rivas, J.; *Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. 4. Ozone Combined with Hydrogen Peroxide*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (3), 891–898, 1996.
8. Chanda, A.; Khetan, S.K.; Banerjee, D.; Ghosh, A.; Collins, T.J.; *Total Degradation of Fenitrothion and Other Organophosphorus Pesticides by Catalytic Oxidation Employing Fe-TAML Peroxide Activators*, Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (37), 12058–12059, 2006.
9. Glotfelty D. E.; *Identification of Organochlorine Pesticide Residues by Ultraviolet Solid-Phase Photolysis*, *Anal. Chem.*, 44 (7), 1250–1254, 1972.
10. Sánchez, M.; Getoffb, N.; Sümegic, L.; Zonad, R.; *Naturforsch, Z.*; *Degradation of Aqueous 4-Chloroaniline by Ozonolysis and Combined γ -Rays-Ozone Processing*, 57 (11-12), 1047–1050, 2002.
11. Chen, W.; Sharpless, Ch.; Linden, K.; Suffet, I.H.; *Treatment of Volatile Organic Chemicals on the EPA Contaminant Candidate List Using Ozonation and the O_3/H_2O_2 Advanced Oxidation Process*, Department of Environmental Health Sciences *Environ.* 40(8), 2734–2739, 2006.
12. Primo, O.; Rueda, A.; Rivero, M.J.; Ortiz, I.; *An Integrated Process, Fenton Reaction–Ultrafiltration, for the Treatment of Landfill leachate: Pilot Plant Operation and Analysis*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008
13. Rossetti, G.H.; Albizzati, E.D.; Alfano, O.M.; *Decomposition of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (6), 1436–1444, 2002.

14. Marugn, J.; Mara-Jos; Lopez-Muoz; Gernjak, W.; Malato, S.; Fe/TiO₂/pH Interactions in Solar Degradation of Imidacloprid with TiO₂/SiO₂ Photocatalysts at Pilot-Plant Scale *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (26), 8900–8908, 2006.
15. Moving Bed Adsorption and Draft-Tube Transport Follansbee, D.M.; Paccione, J.D.; Martin, L.L.; Globally Optimal Design and Operation of a Continuous Photocatalytic Advanced Oxidation Process Featuring, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (10), 3591–3600, 2008.
16. Beltrán, F.J.; Rivas, F.J.; Gimeno, O.; Carbajo, M.; Photocatalytic Enhanced Oxidation of Fluorene in Water with Ozone. Comparison with Other Chemical Oxidation Methods, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 10, 3419 – 3425, 2005.
17. Taranto, J.; Frochot, D.; Pichat, P.; Combining Cold Plasma and TiO₂ Photocatalysis To Purify Gaseous Effluents: A Preliminary Study Using Methanol-Contaminated Air *Ind. Eng. Chem. Res.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (23), 7611–7614, 2007.
18. Huang, C.P.; Dong, Ch.; Tang, Z; *Waste Management*, 13, 361–377, 1993.
19. Glaze, W.H.; Kang, J.W.; Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (11), 1580–1587, 1989.
20. Staehelld, J.; Hoignd, J.; Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactionst *Environ. Sci. Technol. Environ. Sci. Technol.*, 19 (12), 1206–1213, 1985.
21. Roche, P.; Volk, C.; Carbonnier, F.; Paillard, H.; Water Oxidation By Ozone Or Ozone/Hydrogen Peroxide Using The “Ozotest” Or “Peroxotest” Methods, 16 (2), 135–155, 1994.
22. Mazzei, A. L. Bollyky, L.J.; Mass transfer of high concentration ozone whit high efficiency injectors and degassing separators *International ozone association pan American group* 1995.
23. Wang, T.; Wang, J.; Jin, Y.; Slurry Reactors for Gas-to-Liquid Processes: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (18), 5824–5847, 2007.
24. Rivas, F.J.; Beltrán, F.J.; Carvalho, F.; Alvarez, P.M.; Oxone-Promoted Wet Air Oxidation of Landfill Leachates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 4, 749–758, 2005.
25. Rivas, F.J.; Beltrán, F.J.; Gimeno, O.; Carbajo, M.; Fluorene Oxidation by Coupling of Ozone, Radiation, and Semiconductors: A Mathematical Approach to the Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1, 166-174, 2006.
26. Bellamy W. D.; Hickman G. T.; Mueller P. A.; Ziemba N.; Treatment of VOC contaminated groundwater by hydrogen peroxide and ozone oxidation. *Res. J. WaterPollut. Control Fed.*, 63 (2), 120–128, 1991.
27. Ormad, P.; Cortés, S.; Puig, A.; Ovelleiro, J.L.; Degradation of organochloride compounds by O₃ and O₃/H₂O₂, *Wat. Res.*, 31, 2387–2391, 1997.
28. Pignatello, J.J.; Liu, D.; Huston, P.; Evidence for an Additional Oxidant in the Photo-Assisted Fenton Reaction, *Env. Sci. Tec.*, 33, 1832-1839, 1999.

29. Lawrence K Wang, Norman C Pereira, Yung-Tse Hung, Handbook of Environmental Engineering, Humana Press, 2007
30. Makogon, O.; Fliount, R.; Asmus, K.-D.; Formation and degradation of halogenated organic acids. Radiation versus photocatalytically induced processes, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 3, 11-21, 1998.
31. Moussa, D.; Doubla, A.; Hnatiuc, E.; Hnatiuc, B.; Kamgang, J Jean-Marie Herry, Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (16), 5761–5781, 2008.
32. Kim, H.H.; Ogata, A.; Futamura, S.; Complete oxidation of volatile organic compounds (vocs) using plasma-driven catalysis and oxygen plasma, *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 1 (1), 46–51, 2007.
33. Wunkang, J.; Hoffmann, M.; Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Destruction of Methyl tert-Butyl Ether by Ultrasonic Irradiation in the Presence of Ozone, Department of Industrial Environment & Health, Yonsei, University, Wonju Campus, Maeji, Wonju, Korea, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (20), 3194–3199, 1998.
34. De, A.K.; Bhattacharjee, S.; Dutta, B.K; Kinetics of Phenol Photooxidation by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (9), pp 3607–3612, 1997.
35. Olson, T.M.; Barbier, P.F.; Oxidation kinetics of natural organic matter by sonolysis and ozone. *Wat. Res.*, 28, 1383-1391, 1994.
36. J.H.Baxendale y J.A. Wilson, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 344-356, 1957.
37. Maletzky, P.; Bauer, R.; The Photo-Fenton method—Degradation of nitrogen containing organic compounds, *Chemosphere*, 3 (5), 899–909, 1998.
38. Dilmeghani, M.; Zahir, O.K.; Kinetics and Mechanism of Chlorobenzene Degradation in Aqueous Samples Using Advanced Oxidation Processes, Published in *J. Environ. Qual.*, 30, 2062 – 2070, 2001.
39. Somlch, C.J.; Muldoon, M.; Kearney P.C.; On-Site Treatment of Pesticide Waste and Rinsate Using Ozone and Biologically Active Soil, *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 745 – 749.
40. GIDDINGS, J.C.; Unified Separation Science. Wiley-Interscience. USA., Ed. Hardcover 1991.
41. Numata, M.; Yarita, T.; Aoyagi, Y.; Takatsu, A.; Microwave-Assisted Steam Distillation for Simple Determination of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Sediments, National Metrology Institute of Japan, AIST, Tsukuba, Ibaraki 305-8563, Japan, *Anal. Chem.*, 75 (6), 1450–1457, 2003.
42. Valverde-García, A.; Fernandez-Alba, A.R.; Contreras, M.; Aguilera, A.; Supercritical Fluid Extraction of Pesticides from Vegetables Using Anhydrous Magnesium Sulfate for Sample Preparation Pesticide Residue, Research Group, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Almería, Spain, *J. Agric. Food Chem.*, 44 (7), 1780–1784, 1996.

43. Método 3540 EPA Extracción Soxhlet
44. Método 3550 EPA Extracción por Ultrasonido
45. Campillo, N.; López-García, I.; Aguinaga, N.; Hernández-Córdova, M.; Capillary Gas Chromatography with Atomic Emission Detection for Pesticide Analysis in Soil Samples, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Murcia, E-30071 Murcia, Spain, *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51 (13), 3704–3708.
46. Hernandez – Borges, J.; Nuevas metodologías de análisis de pesticidas por electroforesis capilar, Tesis Maestría, Universidad de la Laguna, ISBN 84-7756-695-X, 2005.
47. Day R.A.; Underwood A.L. Química analítica cuantitativa. Ed. Prentice Hall, 1989
48. Raymond P.W. Techniques and Practice of Chromatography, Chromatographic Science Series, 1995, 70.
49. HILL, H. H.; MCMINN, Dennis G.; Detectors for Capillary Chromatography, Chemical Analysis Series Wiley-Interscience, 1992, 121.
50. Coulson, D.M.; Leonard A.; Cavanagh, A.; Stuart, J, Pesticide Analysis, Gas Chromatography of Pesticidas, *StanfGd, J. Agric. Food Chem.*, 1959, 7 (4), 250–251.
51. Treybal, R., operaciones de transferencia de masa, 2ª ed. Mc. Graw Gill, 1980
52. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater, 17 th ed, 1989
53. Skoog, D.A., Holler, F.J. y Nieman, T.A. "Principios de Análisis Instrumental", 5a. Edición. McGraw-Hill, 2001.
54. Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.; Fenómenos de transporte. Ed. Reverté. 2002
55. Matrozov, V.I.; Kashtanov, S.A.; Stepanov, A.M., Tregubov, B.A.; Experimental determination of the coefficient of molecular diffusion of ozone in water, *J Appl. Chem. USSR*, 1976
56. METHOD 8081^a, EPA
57. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994.
58. SEMARNAP, SSA, SAGAR, Lo que usted debe saber sobre la gestión de los plaguicidas Vol. 4, 1996.

APÉNDICES

APÉNDICE A

ORDENAMIENTOS JURÍDICOS ENCARGADOS DE ESTABLECER MEDIDAS
DE CONTROL DE PLAGUICIDAS

ORDENAMIENTOS JURÍDICOS ENCARGADOS DE ESTABLECER MEDIDAS DE CONTROL DE PLAGUICIDAS

Los plaguicidas se encuentran regulados por disposiciones ambientales, sanitarias, fito y zoonitarias, laborales y de autotransporte. Asimismo, de manera indirecta diversas disposiciones aduanales y de comercio exterior establecen disposiciones que deben ser observadas en el manejo de plaguicidas. Estas leyes, reglamentos y normas se enumeran a continuación:^[57-58]

Leyes y reglamentos

- Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
 - ✓ Reglamento en Materia de Impacto Ambiental
 - ✓ Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos
- Ley General de Salud
 - ✓ Reglamento en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios
- Ley Federal del Trabajo
 - ✓ Reglamento General de Seguridad e Higiene en el Trabajo
- Ley Federal de Sanidad Vegetal
- Ley Federal de Sanidad Animal
- Ley de Caminos, Puentes y Autotransporte Federal
 - ✓ Reglamento de Autotransporte Terrestre de Materiales y Residuos Peligrosos
- Ley de Comercio Exterior
- Ley Aduanera

Normas Oficiales Mexicanas vigentes

a) Ecológicas

- **Norma Oficial Mexicana NOM-090-ECOL-1994:** establece los requisitos para el diseño y construcción de los receptores de agroquímicos.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993:** establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

b) Sanitarias

- **Norma Oficial Mexicana NOM-044-SSA1-1993:** establece los requisitos para contener plaguicidas. Envase y embalaje.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-045-SSA1-1993:** establece el etiquetado de plaguicidas. Productos para uso agrícola, forestal, pecuario, de jardinería, urbano e industrial.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-046-SSA1-1993:** establece el etiquetado de plaguicidas. Productos para uso doméstico.

c) Zoosanitarias

- **Norma Oficial Mexicana NOM-023-ZOO-1994:** establece el análisis de residuos de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados en grasa de bovinos, equinos, porcinos, ovinos y aves por cromatografía de gases.

d) Fitosanitarias

- **Norma Oficial Mexicana NOM-032-FITO-1996:** establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para la realización de estudios de efectividad biológica de plaguicidas agrícolas y su dictamen técnico.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-033-FITO-1995:** establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deberán cumplir las personas físicas o morales interesadas en comercializar plaguicidas agrícolas.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-034-FITO-1995:** establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el aviso de inicio de funcionamiento que deberán cumplir las personas física o morales interesadas en la fabricación, formulación, formulación por maquila, formulación y/o maquila e importación de plaguicidas agrícolas.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-050-FITO-1995:** establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para efectuar ensayos de campo para el establecimiento de límites máximos de residuos de plaguicidas en productos agrícolas.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-051-FITO-1995:** establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para el manejo de plaguicidas agrícolas cuya adquisición y aplicación está sujeta a la recomendación escrita de un profesional fitosanitario.

- **Norma Oficial Mexicana NOM-053-FITO-1995:** establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para realizar la difusión de la publicidad de insumos fitosanitarios.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-057-FITO-1995:** establece los requisitos y especificaciones fitosanitarias para emitir el dictamen de análisis de residuos de plaguicidas.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-057-FITO-1995:** Requisitos y especificaciones para emitir el dictamen de análisis de residuos de plaguicidas.

e) Higiene y seguridad industrial

- **Norma Oficial Mexicana NOM-005-STPS-1993.** Relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo para el almacenamiento, transporte y manejo de sustancias inflamables y combustibles (DOF, 03-dic-93).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-006-STPS-1993.** Relativa a las condiciones de seguridad e higiene para la estiba y desestiba de los materiales en los centros de trabajo (DOF, 03-dic-93).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-009-STPS-1993.** Relativa a las condiciones de seguridad e higiene para el almacenamiento, transporte y manejo de sustancias corrosivas, irritantes y tóxicas en los centros de trabajo (DOF, 13-jun-94).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1993.** Relativa a las condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se produzcan, almacenen o manejen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral (DOF, 08-jul-94).

f) Transporte

- **Norma Oficial Mexicana NOM-002-SCT2-1994.** Listado de las sustancias y materiales peligrosos más usualmente transportados (DOF, 30-oct-95).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-003-SCT2-1993.** Características de las etiquetas de envases y embalajes destinadas al transporte de materiales y residuos peligrosos (DOF, 21-ago-95).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-004-SCT2-1994.** Sistema de identificación de unidades destinadas al transporte terrestre de materiales y residuos peligrosos (DOF, 13-sept-95).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-005-SCT2-1994.** Información de emergencia para el transporte terrestre de sustancias, materiales y residuos peligrosos (DOF, 24-jul-95)
- **Norma Oficial Mexicana NOM-006-SCT2-1994.** Aspectos básicos para la revisión ocular diaria de la unidad destinada al autotransporte de materiales y residuos peligrosos (DOF, 23-ago-95).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-007-SCT2-1994.** Marcado de envases y embalajes destinados al transporte de sustancias y residuos peligrosos (DOF, 18-ago-95).

- **Norma Oficial Mexicana NOM-010-SCT2-1994.** Disposiciones de compatibilidad y segregación para el almacenamiento y transporte de sustancias, materiales y residuos peligrosos (DOF, 25-sept-95).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-011-SCT2-1994.** Condiciones para el transporte de las sustancias, materiales y residuos peligrosos en cantidades limitadas (DOF, 25-sept-95).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-019-SCT2-1994.** Disposiciones generales para la limpieza y control de remanentes de sustancias y residuos peligrosos en las unidades que transportan materiales y residuos peligrosos (DOF, 25-sept-95).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-028-SCT2-1994.** Disposiciones especiales para los materiales y residuos peligrosos de la clase 3 líquidos inflamables transportados (DOF, 4-oct-95).
- **Norma Oficial Mexicana NOM-043-SCT2-1995.** Documento de embarque de sustancias, materiales y residuos peligrosos (DOF, 23-oct-95).

APÉNDICE B

TRANSFERENCIA DE MASA PARA LAS OPERACIONES GAS – LÍQUIDO

Se tomó del capítulo 6 del libro operaciones de transferencia de masa ^[1]

EQUIPO PARA LAS OPERACIONES GAS – LÍQUIDO

B.1 Tanques de burbujeo

Un difusor es un aparato con el cual una corriente de gas, en forma de pequeñas burbujas, es introducida en un líquido. Si el diámetro del tanque es pequeño, el difusor, localizado en el fondo del tanque, puede ser un simple tubo abierto a través del cual el gas llegue hasta el líquido. Para tanques con diámetros mayores de aproximadamente 0.3 m, es mejor utilizar varios orificios para introducir el gas y asegurar una mejor distribución del mismo. En ese caso, los orificios pueden ser agujeros de 1.5 a 3 mm ($\frac{1}{16}$ a $\frac{1}{4}$ in) de diámetro, hechos en una tubería de distribución colocada horizontalmente en el fondo del tanque. También pueden utilizarse platos porosos hechos de cerámica, plástico o metales sintetizados; sin embargo, debido a la fineza de sus poros, dichos platos se tapan con mayor facilidad con los sólidos que puedan estar presentes en el gas o en el líquido.

El propósito del burbujeo puede ser poner en contacto el gas burbujeado con el líquido. Por otra parte, el difusor puede ser simplemente un aparato para agitar. Puede proporcionar la agitación más suave, que se utiliza por ejemplo en el lavado de nitroglicerina con agua; puede proporcionar agitación vigorosa como en *el tanque de Pachuca* (que se analizará posteriormente). La agitación con aire en el caso de la extracción de líquidos radiactivos, ofrece la ventaja de estar libre de partes móviles, pero puede exigir la descontaminación del aire efluente. No se ha estandarizado la profundidad del líquido; así, tanques muy profundos, de 15 m (50 ft) o más, pueden resultar muy ventajosos a pesar del gran trabajo de compresión requerido por el gas.

B.1.1 Diámetro de las burbujas de gas

El tamaño de las burbujas depende de la rapidez de flujo a través de los orificios, el diámetro del orificio, de las propiedades del fluido y de la extensión de la turbulencia que prevalece en el líquido. Lo que viene a continuación se refiere a los casos en que la turbulencia en el líquido es únicamente la generada por las burbujas que se escapan y en que los orificios son horizontales y están lo suficientemente separados para que las burbujas de orificio adyacentes no interfieran entre sí (aproximadamente, al menos $3d_p$ de separación).

En un flujo de gas muy lento, $Q_G < [20(\sigma d_o g_c)^5 / (g \Delta \rho)^2 \rho_L^3]^{1/6}$ y líquidos similares al agua, el diámetro puede calcularse así: la fuerza ascendente vertical ejercida sobre la burbuja sumergida, $(\pi/6)d_p^3 \Delta \rho g / g_c$, que tiende a alejar a la burbuja del orificio, se iguala con la fuerza debida a la tensión superficial que tiende a retenerla en el orificio, $\pi d_o \sigma$ esto da:

$$d_p = \left(\frac{6d_o \sigma g_c}{g \Delta \rho} \right)^{1/3} \quad (\text{B.1})$$

La ecuación (B.1) se ha probado para orificios con un diámetro de más de 10 mm. Para líquidos con viscosidades elevadas, mayores de 1 kg/ m·s (1,000 cP).

$$d_p = 2.312 \left(\frac{\mu_L Q_{G_o}}{\rho_L g} \right)^{1/4} \quad (\text{B.2})$$

Para flujos intermedios, $Q_{G_o} > \left[20(\sigma d_o g_c)^5 / (g \Delta \rho)^2 \rho_L^3 \right]^{1/6}$ pero $Re_o < 2,100$. Las burbujas son mayores a las descritas anteriormente, formadas en cadenas y uniformes. Para aire:

$$d_p = 0.0287 d_o^{1/2} Re_o^{1/3} \quad (B.3)$$

En donde d_p , y d_o , están en metros y $Re = d_o V_o \rho_G / \mu_G = 4w_o / \pi d_o \mu_G$. Para otros gases líquidos:

$$d_p = \left(\frac{72 \rho_L}{\pi^2 g \Delta \rho} \right)^{1/5} Q_{G_o}^{0.4} \quad (B.4)$$

Para flujos grandes del gas, $Re = 10,000$ a $50,000$. Los chorros de gas que salen del orificio se rompen en burbujas a cierta distancia del orificio. Las burbujas son más pequeñas que las descritas antes y no son uniformes en tamaño. Para aire – agua y diámetros de los orificios de 0.4 a 1.6 mm.

$$d_p = 0.007 Re_o^{-0.05} \quad (B.5)$$

Con d_p en metros. Para el rango de transición ($Re = 2,100$ a $10,000$), no hay correlación de datos. Se ha sugerido que d_p para aire – agua puede aproximarse mediante una línea recta sobre coordenadas Log – Log entre los puntos dados por d_p en $Re = 2,100$ y a $Re = 10,000$.

B.1.2 Velocidad de ascensión (velocidad terminal) para burbujas

Por lo común, la velocidad de elevación en estado estacionario de burbujas aisladas de gas, que ocurre cuando la fuerza ascendente es igual a la

fuerza de sujeción sobre las burbujas, varía con el diámetro de las burbujas, tal como se muestra en la siguiente figura:

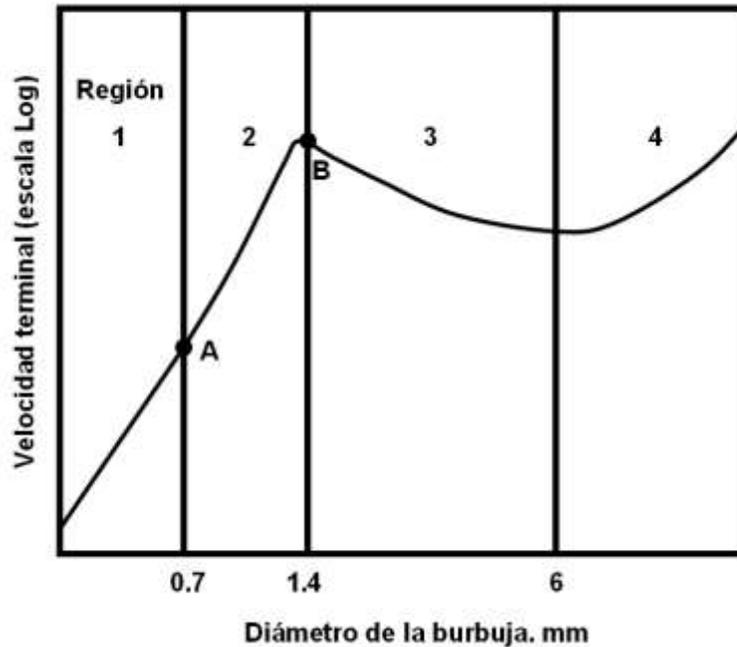


Figura B.1 Velocidad de elevación (terminal) de burbujas únicas de gas

Región 1, $d_p < 0.7$ mm. Las burbujas son esféricas y se comportan como esferas rígidas; para estas burbujas, la velocidad terminal está dada por la ley de Stokes:

$$V_t = \frac{gd_p^2\Delta\rho}{18\mu_L} \quad (\text{B.6})$$

Región 2, $0.7 \text{ mm} < d_p < 1.4$ mm. Como el gas circula dentro de la burbuja, la velocidad superficial no es cero. En consecuencia, la burbuja asciende más rápido que las esferas rígidas del mismo diámetro. No hay correlación de datos; se sugiere que V_t puede calcularse siguiendo, en la figura B.1, la línea recta que está trazada entre los puntos A y B. Las coordenadas de estos puntos están dadas, respectivamente, por las ecuaciones (B.6) y (B.7).

Región 3, $1.4 \text{ mm} < d_p < 6 \text{ mm}$ Las burbujas ya no son esféricas y al ascender siguen una trayectoria zigzagueante o espiral.

Región 4, $d_p > 6 \text{ mm}$, las burbujas tienen la parte superior en forma de esfera. En estas dos regiones, para líquidos de baja viscosidad.

$$V_t = \sqrt{\frac{2\sigma g_c}{d_p \rho_L} + \frac{g d_p}{2}} \quad (\text{B.7})$$

B.1.3 Enjambres de burbujas de gas

El comportamiento de grandes cantidades de burbujas, agrupadas, es diferente del de las burbujas aisladas. Las velocidades de ascensión son menores debido al agrupamiento; el diámetro de la burbuja puede alterarse por la turbulencia del líquido, que causa que la burbuja se rompa, y por la coalescencia de burbujas que chocan entre sí.

B.1.4 Retención de gas

La retención del gas φ_G significa la fracción en volumen de la mezcla gas – líquido en el tanque que está ocupada por el gas. Si la velocidad superficial del gas, definida como el flujo volumétrico del gas dividido entre el área transversal del tanque, es V_G entonces V_G/φ_G puede considerarse como la velocidad real del gas en relación con las paredes del tanque. Si el líquido fluye en forma ascendente, a corriente paralela con el gas, a una velocidad relativa a las paredes del tanque $V_L/(1-\varphi_G)$, entonces la velocidad relativa del gas y del líquido, o la velocidad de deslizamiento, es:

$$V_s = \frac{V_G}{\varphi_G} - \frac{V_L}{1-\varphi_G} \quad (\text{B.8})$$

La ecuación (B.8) también dará la velocidad de deslizamiento para el flujo a contracorriente del líquido, si a V_L , el flujo descendente del líquido, se le asigna un signo negativo.

La retención en tanques de burbujeo, relacionada mediante la velocidad de deslizamiento, se muestra en la figura B.2. Esto es muy satisfactorio cuando no hay flujo de líquido ($V_L = 0$), para un flujo del líquido a corriente paralela mayor a $V_L = 0.1$ m/s (0.3 ft/s) y, muy probablemente, también para el flujo lento del líquido a contracorriente. Para velocidades grandes a contracorriente, es mejor tratar la retención de otra forma. La retención aumenta al aumentar la viscosidad del líquido, alcanza un máximo en $\mu_L = 0.003$ kg/m·s (3 cP) y después decrece.

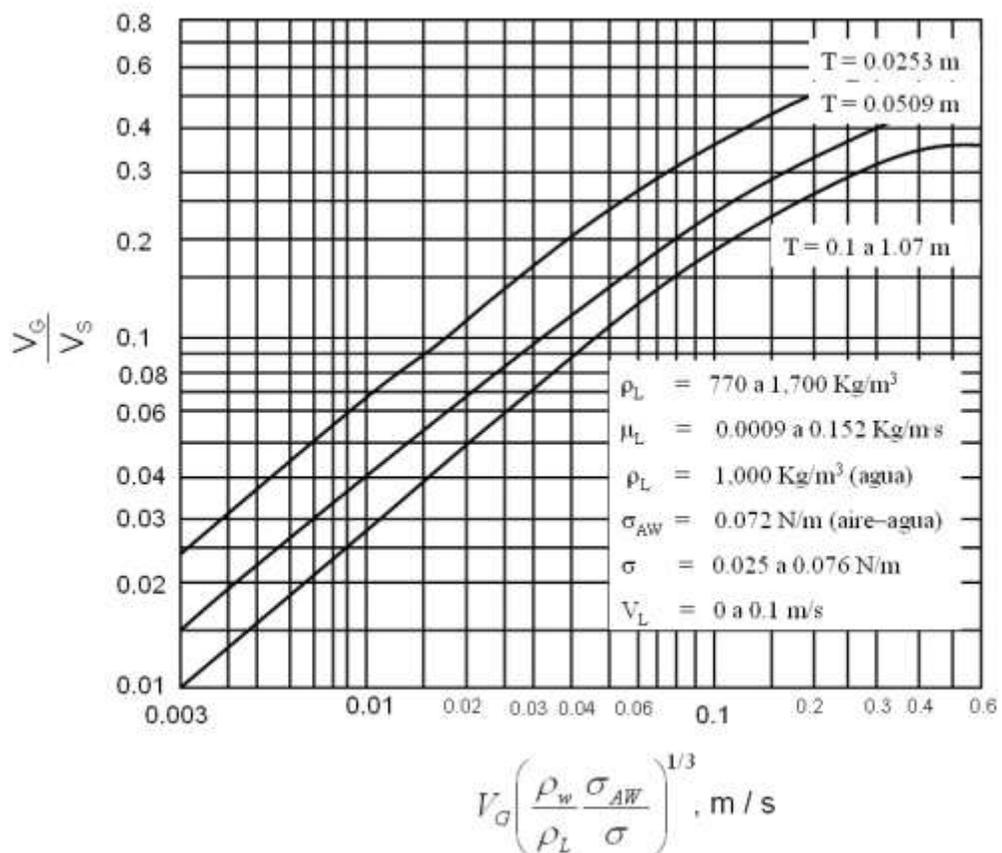


Figura B.2 Velocidad de deslizamiento, tanques de burbujeo

B.1.5 Área interfacial específica

Si el volumen unitario de una mezcla gas – líquido contiene un volumen φ_G de gas, formado de n burbujas de diámetro d_p , entonces $n = \varphi_G / (\pi d_p^3 / 6)$. Si el área interfacial en el volumen unitario es a , entonces $n = a / \pi d_p^2$. Igualando las dos expresiones para n , se obtiene el área específica:

$$a = \frac{6\varphi_G}{d_p} \quad (\text{B.9})$$

Para pequeñas velocidades, el tamaño de la burbuja se puede considerar como el producido por los orificios del burbujeador, corregidos lo necesario por el efecto de presión. Si la velocidad del líquido es grande, el tamaño de la burbuja será alterado por el rompimiento turbulento y la coalescencia de las burbujas. Entonces, para aire – agua y en los rangos de $\varphi_G = 0.1$ a 0.4 , $V_L / (1 - \varphi_G) = 0.15$ a 15 m/s (0.5 a 5 ft/s), el tamaño de la burbuja se puede aproximar mediante:

$$d_p = \frac{2.344 \times 10^{-3}}{[V_L / (1 - \varphi_G)]^{0.67}} \quad (\text{B.10})$$

En donde d_p está en metros y V_L en m/s.

B.1.6 Transferencia de masa

Prácticamente en todos los sistemas de burbujas de gas – líquido, la resistencia de la fase líquida a la transferencia de masa es la que controla fuertemente, y los coeficientes para la fase gaseosa no se necesitan. Aproximadamente, el 15% de los coeficientes para la fase líquida están relacionados mediante:

$$Sh_L = \frac{F_L d_p}{cD_L} = 2 + b' Re_G^{0.779} Sc_L^{0.546} \left(\frac{d_p g^{1/3}}{D_L^{2/3}} \right)^{0.116} \quad (B.11)$$

Para burbujas de gas aisladas: $b' = 0.061$ y para enjambres de burbujas: $b' = 0.0187$. El número de Reynolds para el gas debe calcularse con la velocidad de deslizamiento, $Re = d_p V_s \rho_L / \mu_L$. Para burbujas aisladas, $\varphi_G = 0$ y $V_s = V_t$. En la mayoría de los casos, el líquido debe estar lo suficientemente bien agitado, de tal forma que las concentraciones de soluto en el líquido se puedan considerar uniformes en todo el tanque.

B.1.7 Potencia

La potencia suministrada al contenido del tanque, de la cual depende la agitación y creación de un área interfacial grande, se obtiene del flujo de gas. La ecuación de Bernoulli, un balance de la energía mecánica para el gas entre el punto o (justamente encima de los orificios del burbujeador) y el punto s (en la superficie del líquido), es:

$$\frac{V_s^2 - V_o^2}{2g_c} + (z_s - z_o) \frac{g}{g_c} + \int_o^s \frac{d_p}{\rho_G} + W + H_f = 0 \quad (B.12)$$

Las pérdidas por fricción H_f , y V_s pueden despreciarse; la densidad del gas puede describirse mediante la ley de los gases ideales, de donde

$$W = \frac{V_o^2}{2g_c} + (z_o - z_s) \frac{g}{g_c} + \frac{P_o}{\rho_{G_o}} \ln \frac{P_o}{P_s} \quad (B.13)$$

W es el trabajo, por masa unitaria del gas, realizado por el gas sobre el contenido del tanque. El trabajo para el compresor del gas será mayor, a fin de

justificar la fricción en la tubería y orificios, la utilización de cualquier filtro de polvo para el gas y la ineficacia del compresor.

B.2 Tanques agitados mecánicamente

La agitación de un líquido, efectuada por lo general mediante un aparato giratorio, es adecuada en especial para dispersar sólidos, líquidos o gases en líquidos, y se utiliza para muchas de las operaciones de transferencia de masa. Los agitadores pueden producir intensidades de turbulencia muy elevadas (u' / u promedio tan elevadas como 0.35, con rangos hasta 0.75 en la vecindad de un impulsor de agitación, en contraste con aproximadamente 0.04 para el flujo turbulento en tuberías); dichas intensidades no sólo producen buenos coeficientes de transferencia de masa, sino que también son necesarios para obtener una dispersión efectiva de líquidos y gases. Velocidades elevadas para los líquidos, particularmente deseables cuando se tienen sólidos en suspensión, pueden obtenerse con facilidad.

Será útil establecer inicialmente las características de estos tanques, cuando se utilizan simplemente para agitar líquidos con una sola fase; cuando se emplean, por ejemplo, para mezclar. Posteriormente, se considerarán por separado las aplicaciones a operaciones particulares de transferencia de masa.

B.3 Agitación mecánica de líquidos en una sola fase

Los típicos tanques con agitación son cilindros verticales, circulares; los tanques rectangulares son poco usuales, aún cuando no son raros en algunas

aplicaciones de extracción de líquidos. Los líquidos generalmente se mantienen a una profundidad de uno a dos diámetros del tanque.

B.3.1 Impulsores

Hay muchos diseños, los más populares se muestra en la figura B.3. Generalmente, están montados sobre un eje movido por un motor y arreglado en forma axial, como en la figura B.4. En particular, en los de menor tamaño, el impulsor y el eje pueden entrar en el tanque formando un ángulo con el eje del tanque, con la guía del motor unida al borde del tanque.

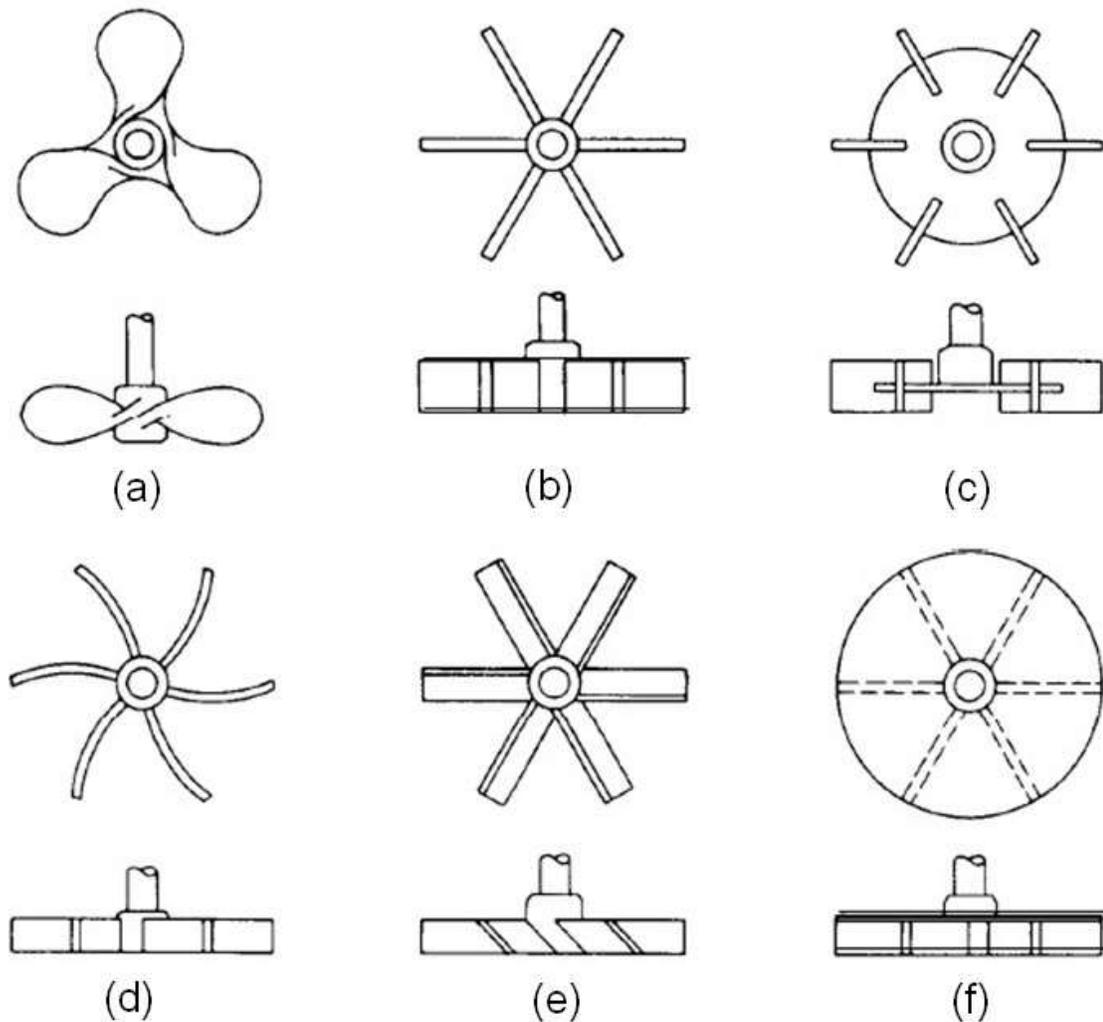


Figura B.3 Impulsores con proporciones típicas: (a) propulsores de tipo marino; (b – f) turbinas

Característicamente los propulsores de tipo marino, figura B.3a, se operan a velocidad relativamente elevada, particularmente en líquidos con baja viscosidad; son especialmente útiles por su gran capacidad para la circulación del líquido. Generalmente, la relación entre el diámetro del impulsor y el diámetro del tanque d_i / T se fija a 1 : 5 o menos. El flujo del líquido es axial y el propulsor está puesto de tal forma que produce un flujo descendente hacia el fondo del tanque. Al describir el propulsor, el término “cabeceo” se refiere a la relación entre el diámetro del propulsor y la distancia que avanza por revolución un propulsor libre que opera sin deslizamiento. El término “cabeceo cuadrado”, que es el más común en el diseño de agitadores, significa un cabeceo igual a la unidad. Los propulsores se utilizan con más frecuencia para las operaciones de mezclado de líquidos que para la transferencia de masa.

Las turbinas, especialmente el diseño de hojas planas de la figura B.3b y c, se utilizan a menudo para operaciones de transferencia de masa. El diseño de hoja curva, figura B.3d, es útil para la suspensión de pulpas frágiles, cristales y similares; la turbina de hoja sumergida, figura B.3e es útil para mezclar líquidos. El impulsor cubierto de la figura B.3f se usa poco en el contacto de gas – líquido. El flujo de líquido desde el impulsor es radial, excepto en el caso del diseño de hoja sumergida, en el cual es axial. Aunque la mejor relación d_i / T depende de la aplicación, es común el valor 1 / 3. Frecuentemente, las turbinas operan con velocidades periféricas del orden de 2.5 – 4.6 m/s, (450 – 850 ft/min), según el uso.

B.3.2 Formación y prevención de vórtices

Los patrones típicos de flujo para líquidos newtonianos en una sola fase de viscosidad moderada, se muestran en la figura B.4. En el caso del impulsor localizado en forma axial y que opera a bajas velocidades en un tanque abierto con una superficie gas-líquido, la superficie líquida está nivelada y el líquido circula alrededor del eje. Cuando la velocidad del impulsor se aumenta para

producir condiciones de turbulencia, también se incrementa la potencia que se requiere para que gire el impulsor; se empieza entonces a formar un vórtice alrededor del eje. A velocidades mayores, el vórtice finalmente alcanza al impulsor, como en los dibujos del lado izquierdo de la figura B.4a y b. Se arrastra aire hasta el líquido, el impulsor trabaja parcialmente en el aire y se necesita disminuir la potencia. El arrastre de gas dentro del líquido es frecuentemente indeseable; además, la formación de vórtices provoca dificultades cuando aumentan de escala los experimentos modelo o los estudios en planta piloto; en consecuencia, de ordinario se toman medidas para evitar la formación de vórtices. Posible caso excepcional es el de un sólido que se humedece con dificultad se va a disolver en un líquido (como ácido bórico en polvo por disolver en agua); en este caso es útil agregar el sólido en el vórtice.

La formación de vórtices puede prevenirse de las siguientes formas:

1. Tanques abiertos con superficies gas – líquido.
 - a. Operaciones sólo en el rango laminar para el impulsor (Re de 10 a 20). En general es prácticamente lento para fines de transferencia de masa.
 - b. Localización del impulsor fuera del centro, sobre un eje que entra en el tanque formando un ángulo con respecto al eje del tanque. Se usa con poca frecuencia en instalaciones permanentes y por lo común se utiliza en trabajo a pequeña escala con impulsores en que la guía del agitador está unida al borde del tanque.
 - c. Instalación de mamparas. Este es el método más utilizado. Las mamparas estándar constan de cuatro tiras planas, verticales arregladas en forma radial a intervalos de 90° alrededor de la pared del tanque, que se extienden en la profundidad total del líquido, como en los dibujos del lado derecho de la figura B.4a y b. El espesor de la mampara estándar es

generalmente $T/12$ o con menos frecuencia $T/10$ (mamparas al 10%). Algunas veces se colocan en un claro desde la pared del tanque de aproximadamente $1/6$ del espesor de la mampara, para eliminar bolsas estancadas en las cuales se acumulen los líquidos. Pueden utilizarse como soportes para los serpentines de calentamiento o enfriamiento sumergidos en el líquido. Se considera que la condición de “turbulencia completa con mampara” existe para tanques a cuyo impulsor le correspondan números de Reynolds mayores de 10,000. La presencia de mamparas reduce los remolinos y aumenta las corrientes verticales del líquido en el tanque, como se muestra en el lado derecho de la figura B.4. También aumenta la potencia que se requiere para mover el impulsor.

2. Tanques cerrados, completamente llenos, sin superficie gas – líquido. Esto es especialmente apropiado para los casos en que el líquido fluye continuamente a través del tanque, como en la figura B.4c. Un patrón circular de flujo se impone sobre el flujo axial dirigido hacia el centro del impulsor. Por supuesto, el arreglo no es práctico para el contacto gas – líquido, en donde se deben utilizar mamparas.

B.3.3 Mecánica de fluidos

El estudio de las características de los tanques con agitación frecuentemente incluye consideraciones acerca de la similitud, que son de importancia particular cuando se desea obtener leyes sencillas que describan tanques de diferentes tamaños. Por ejemplo, con atención apropiada a la similitud y describiendo los resultados en función de grupos adimensionales, es posible experimentar con un tanque lleno con aire y esperar que los resultados de potencia, grado de turbulencia y similares, sean aplicables a tanques llenos de líquido. Tres tipos de similitud son significativos cuando se trabaja con el movimiento de líquidos:

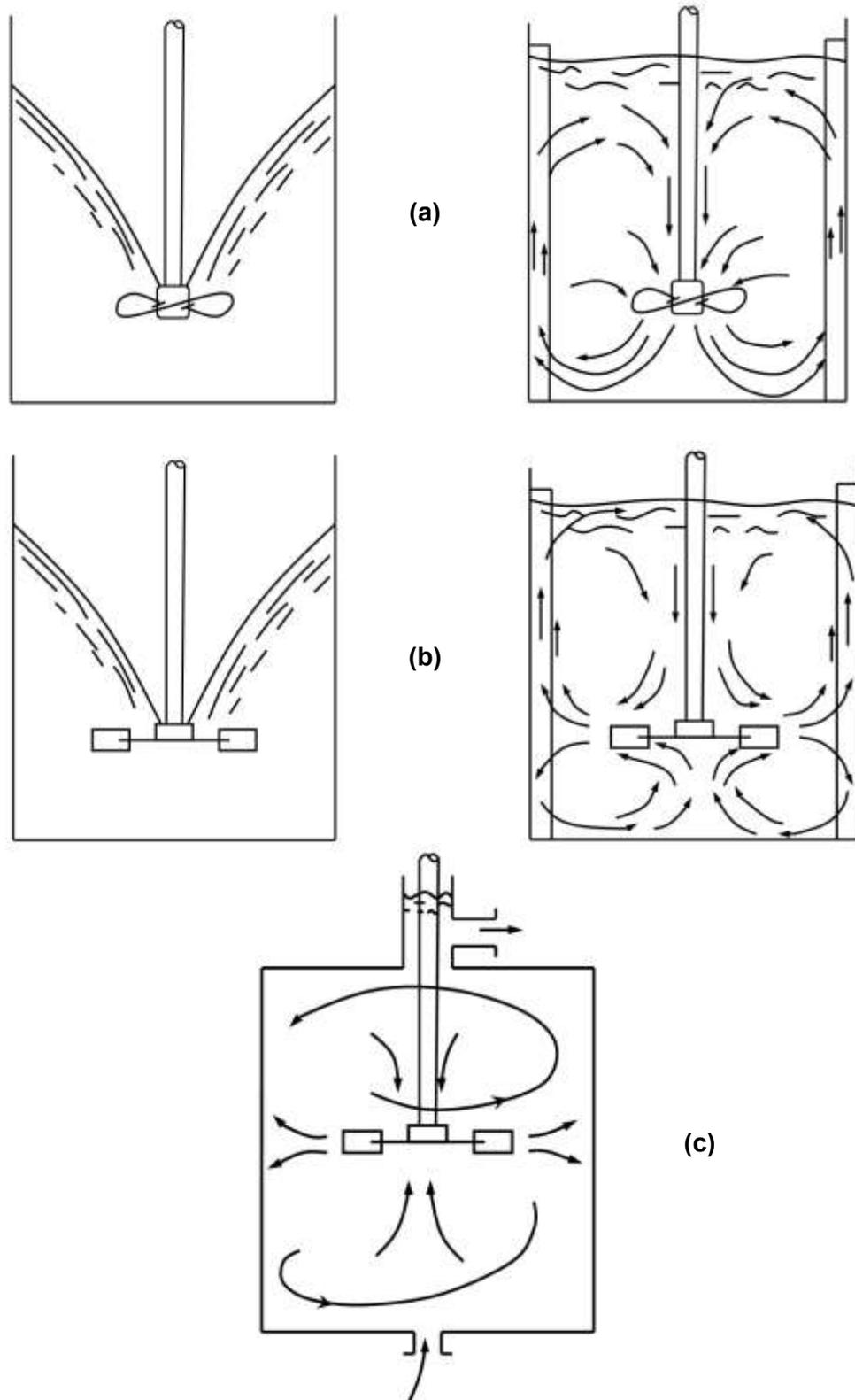


Figura B.4 Agitación del líquido en presencia de una interfase gas/líquido, con o sin mamparas de pared: (a) impulsor marino, (b) turbinas de disco de hoja plana y (c) en tanques llenos sin una interfase gas/líquido (flujo continuo).

1. La similitud geométrica se refiere a las dimensiones lineales. Dos tanques de diferentes tamaños son similares geoméricamente, si son iguales las relaciones entre dimensiones correspondientes en las dos escalas; esto se refiere al tanque, mamparas, impulsores y profundidad del líquido. Si las fotografías de dos tanques se pueden superponer, estos son similares geoméricamente.
2. La similitud cinemática se refiere al movimiento, y requiere de la similitud geométrica y de la misma relación entre las velocidades en partes correspondientes de los tanques. Esto es de especial importancia para los estudios de transferencia de masa.
3. La similitud dinámica se refiere a las fuerzas. En tanques cinemáticamente similares se requiere que sean iguales todas las relaciones entre las fuerzas en posiciones equivalentes.

El complejo movimiento en un tanque con agitación no puede describirse totalmente en forma analítica, pero las ecuaciones de movimiento pueden describirse en función de grupos adimensionales como:

$$f\left(\frac{Lu\rho}{\mu}, \frac{u^2}{Lg}, \frac{\Delta P g_c}{\rho u^2}\right) = 0 \quad (\text{B.14})$$

En donde L = alguna longitud característica y ΔP es una diferencia de presión. El primero de estos grupos es la relación entre las fuerzas de inercia y de viscosidad, el familiar número de Reynolds. Si la longitud característica se toma como d_i y si la velocidad proporcional a la velocidad del extremo del impulsor se toma como $\pi N d_i$, de donde se omite π , el grupo se vuelve el número de Reynolds del impulsor, $Re = d_i^2 N \rho_L / \mu_L$.

El segundo grupo, la relación entre las fuerzas de inercia y de gravedad, que es importante cuando la superficie líquida está ondulada o curva como en un vórtice, es el número de Froude. Con u y Z definidas antes y entonces $Fr = d_i N^2 / g$

La tercera relación es la relación entre las diferencias de presión que resultan en flujo y las fuerzas de inercia. Si ΔP se toma como fuerza/área, entonces el grupo puede reconocerse como un *coeficiente de arrastre*, que generalmente se escribe como $F_D / A(\rho u^2 / 2g_c)$. El grupo puede desarrollarse en un “número de potencia” adimensional como sigue. La potencia requerida por el impulsor es el producto de ΔP y la rapidez de flujo volumétrica del líquido Q_L , de tal forma que:

$$\Delta P = \frac{P}{Q_L} \quad (\text{B.15})$$

La velocidad del fluido es proporcional a Nd_i^2 / T o para tanques similares geoméricamente, a Nd , de tal forma que Q_L es proporcional a Nd_i^3 . La sustitución de éstos transforma al grupo en $P_o = Pg_c / \rho N^3 d_i^3$.

Para tanques similares geoméricamente, la ecuación (B.14) puede escribirse como:

$$f(\text{Re}, Fr, P_o) = 0 \quad (\text{B.16})$$

Para similitud no geométrica, adicionalmente se pueden requerir diferentes relaciones dimensionales:

$$\frac{T}{d_i}, \frac{Z}{d_i}, \frac{C}{d_i}, \frac{1}{d_i}, \frac{w}{d_i}, \frac{nb}{T}$$

Para dispersiones de dos fases, pueden ser significativos otros grupos como el número de Weber $We = \rho u^2 d_p / \sigma_c$, la relación entre la fuerza de inercia y la de tensión interfacial. Por supuesto, los números de Shenwood y Schmidt son importantes en la transferencia de masa. Para la similitud dinámica entre dos tamaños diferentes de tanques operados con un vórtice, se requiere que los números de Reynolds y de Froude sean iguales para los dos tanques. Puesto que los impulsores pueden ser similares geoméricamente pero de diferente tamaño, se vuelve imposible especificar las velocidades de los impulsores en los dos tanques que contienen el mismo líquido. Entonces, números de Reynolds iguales requieren:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{d_{i2}}{d_{i1}} \right)^2$$

mientras que para números de Froude iguales se requiere:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{d_{i2}}{d_{i1}} \right)^{0.5}$$

En donde 1 y 2 designan los dos tamaños; las dos condiciones no pueden cumplirse simultáneamente. Por esta razón, la mayoría del trabajo con tanques abiertos se ha hecho con mamparas, para prevenir la formación de vórtices. Los tanques cerrados completamente llenos no pueden formar un vórtice; en estos casos, es innecesario el uso de mamparas. Cuando no hay formación de vórtices, el número de Froude ya no es importante, y la ecuación (B.16) se vuelve:

$$f(\text{Re}, P_o) = 0 \quad (\text{B.17})$$

B.3.4 Potencia en sistemas sin vórtices.

Para tanques similares geoméricamente, operados en una, sola fase, y para líquidos newtonianos, las características con respecto a la potencia de los impulsores de la figura B.3 se muestran en la Figura B.5. Estas curvas representan la ecuación (B.17) y se obtuvieron experimentalmente. Cuando los números de Reynolds son menores de 10, las curvas tienen una pendiente de -1 , y con números de Reynolds muy grandes, el número de potencia se vuelve constante. Entonces, las curvas son bastante análogas a las curvas para el coeficiente de arrastre de un cuerpo sumergido, o al factor de fricción para el flujo en un tubo.

Toda la energía en la corriente del líquido debida al impulsor, se disipa a través de la turbulencia y la viscosidad como calor. El gradiente de velocidad en el líquido, que fija la rapidez de deslizamiento y, por lo tanto, la intensidad de la turbulencia, es mayor en la punta del impulsor y menor a una distancia relativamente alejada. Con números de Reynolds altos para todas las curvas de la figura B.5, en donde el número de potencia se vuelve constante, la potencia del impulsor es independiente de la viscosidad del líquido y varía sólo con $\rho_L N^3 d_i^5$. Como ya se mostró que para tanques similares geoméricamente, Q varía con $N d^2$, entonces a un número de potencia constante, P es proporcional a $Q N^2 d_i^2$ para un líquido determinado. En consecuencia, un impulsor pequeño que opere a alta velocidad producirá menos flujo y más turbulencia que un impulsor grande que opere a baja velocidad, a la misma potencia. Por tanto los impulsores pequeños, a velocidades altas, son especialmente adecuados para dispersar líquidos y gases, mientras que los impulsores grandes son particularmente eficaces para suspender sólidos.

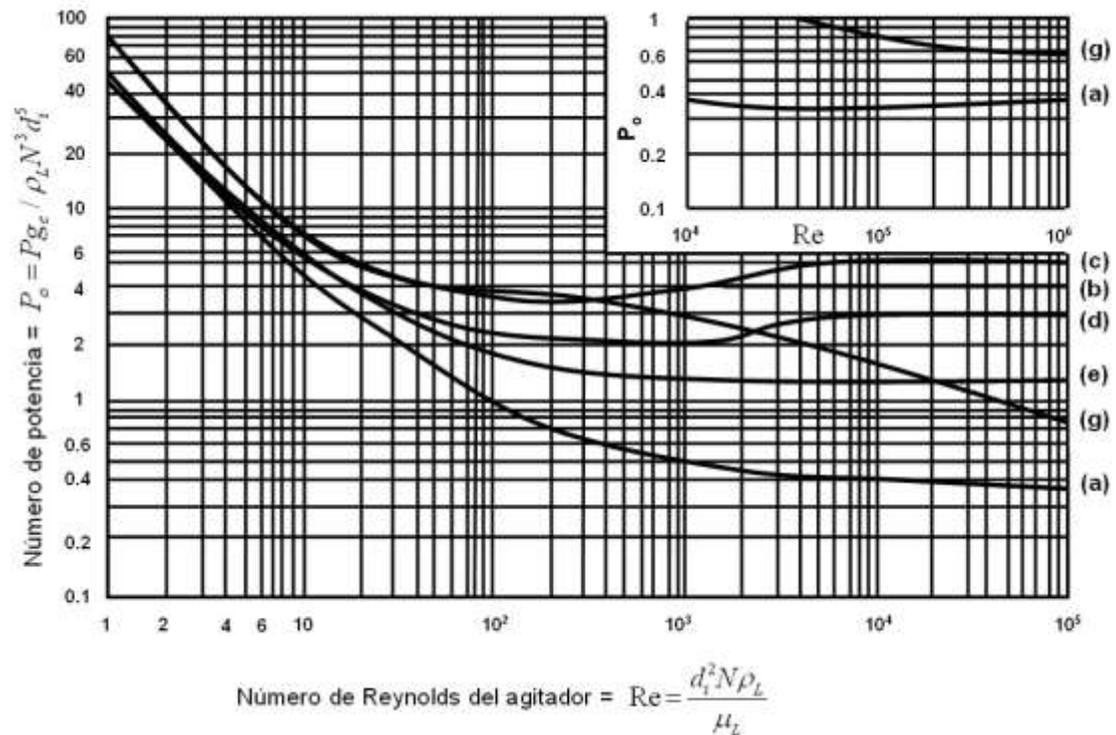


Figura B.5 Potencia para la agitación de impulsores sumergidos en líquidos de una sola fase con una superficie gas / líquido [excepto curvas (c) y (g)]. Las curvas corresponden a los impulsores de la figura B.3: (a) impulsores marinos, (b) turbinas de hoja plana, $w = d_i / 5$. (c) turbinas de disco de hoja plana con y sin una superficie gas / líquido, (d) turbinas de hoja curva, (e) turbinas de hojas fijas, (g) turbinas de hojas planas, sin mamparas, sin interfase gas / líquido, sin vórtices.

Notas sobre la figura B.5.

1. La potencia "P" es sólo la impartida al líquido por el impulsor. No es la ocasionada por el motor, que incluye en forma adicional pérdidas en el motor y engranaje que reduce la velocidad. Estas pueden totalizar un 30 a 40 % de "P". Una empaquetadura en donde entra el eje a un tanque cubierto causa pérdidas adicionales.

2. Todas las curvas son para ejes axiales del impulsor, con la profundidad del líquido “ Z ” igual al diámetro del tanque “ T ”.
3. Las curvas (a–e) son para tanques abiertos, con una superficie gas – líquido, con cuatro mamparas $b = T / 10$ a $T / 12$.
4. La curva (a) es para propulsores marinos, $d_i / T \approx 1 / 3$, colocados a una distancia $C = d_i$ o mayor a partir del fondo del tanque. Aparentemente, el efecto de modificar d_i / T sólo se nota con números de Reynolds muy elevados, y no esta bien establecido.
5. Las curvas (b – e) son para turbinas localizadas a una distancia $C = d_i$ o mayor a partir del fondo del tanque. Para turbinas de hoja plana de disco, curva (c), básicamente no hay efecto de d_i / T en el rango 0.15 a 0.50. Para las de tipo abierto, curva (b), el efecto de d_i / T puede ser fuerte según el grupo nb / T .
6. La curva (g) es para turbinas de hojas planas en disco operadas en tanques sin mamparas llenos de líquido y cubiertos, de tal forma que no se forman vórtices. Si hay mamparas las características de la potencia a números de Reynolds elevados son básicamente las mismas que para la curva (b) para tanques abiertos con mamparas solo hay un ligero aumento en la potencia.
7. Para tanques muy profundos, generalmente se montan dos impulsores sobre un mismo eje, uno encima del otro. Para las turbinas de hojas planas en disco, con un espaciamiento de $1.5d_i$ o mayor. La potencia combinada de los dos será aproximadamente el doble que para una sola turbina.

B.4 Agitación mecánica, contacto gas – líquido

Un arreglo típico se muestra en la figura B.6a. El tanque con mamparas y con una profundidad del líquido de aproximadamente el diámetro del tanque, debe estar provisto de un borde libre adecuado para la retención del gas durante el flujo del gas. Es mejor introducir el gas por debajo del impulsor, a través de un burbujeador en forma de anillo con un diámetro igual o ligeramente más pequeño que el del impulsor, con los orificios en la parte superior. Los agujeros pueden tener de 3 a 6.5 mm (1/8 a 1/4 in) de diámetro, en un número tal que se tenga un número de Reynolds del orificio Re , del orden de 10,000 o más, aunque esto no es especialmente importante. La distancia entre los orificios no debe ser menor que d_p , el diámetro de la burbuja de gas.

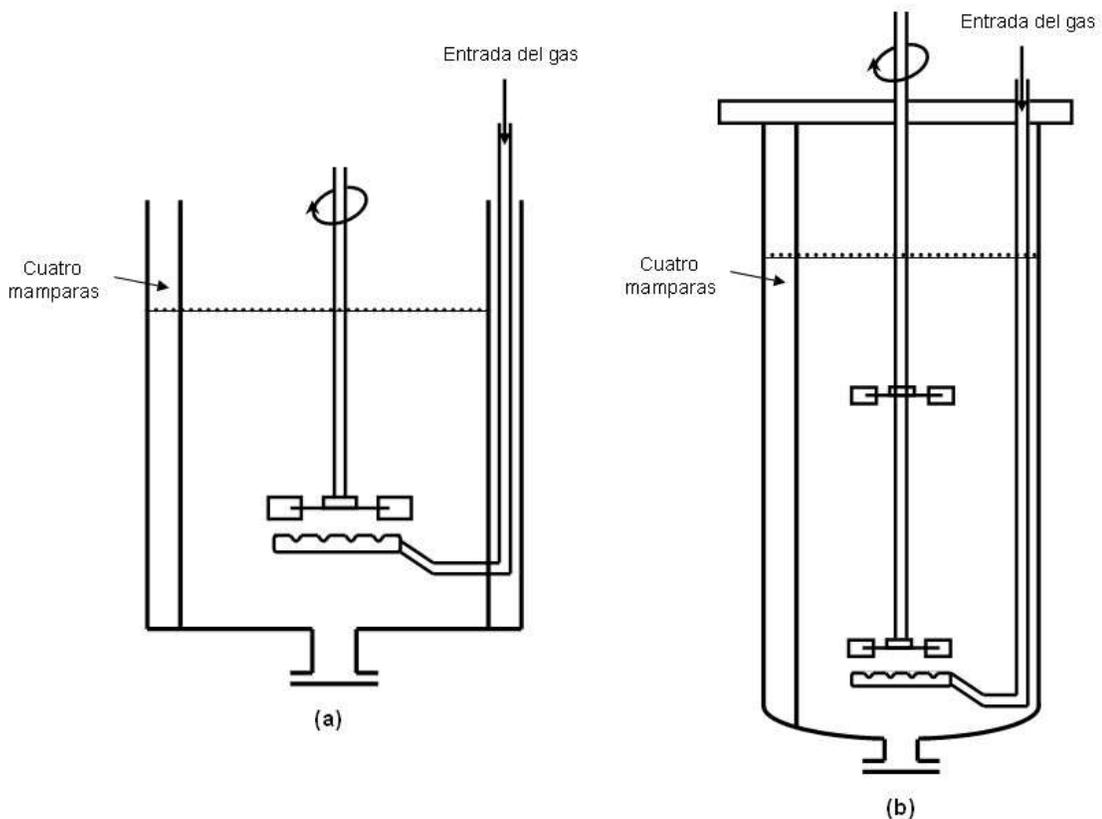


Figura B.6 Tanques agitados mecánicamente para el contacto gas / líquido: (a) estándar (b) impulsores múltiples para tanques profundos.

Cuando el tiempo de contacto deba ser relativamente grande, se deben utilizar tanques profundos, como en la figura B.6b, donde se utilizan impulsores múltiples (de preferencia no más de dos) para volver a dispersar las burbujas del gas que colisionan; de esta forma se mantiene un área interfacial grande. En el caso de tanques de aireación muy grandes para lodos activados u otras fermentaciones, en donde los volúmenes pueden ser tan grandes como 90 m³ (24,000 gal), generalmente las profundidades del líquido no deben ser mayores de 4 m, con el fin de abatir los costos en compresión del aire. Las elevadas relaciones entre diámetro del tanque / profundidad del líquido que se generan, requieren mezcladores múltiples y puntos de introducción del gas.

B.4.1 Impulsores

Tanto las turbinas abiertas como las de hoja plana en disco se utilizan ampliamente, en particular debido a las altas velocidades de descarga normales al flujo del gas mantenidas por dichas turbinas. En especial, en los tamaños grandes, se prefiere el tipo de disco. Se especifican mejor mediante $d_i / T = 0.25$ a 0.4 y alejadas del fondo del tanque a una distancia igual al diámetro del impulsor. En algunos casos, pueden utilizarse impulsores diseñados especialmente para inducir al flujo del gas desde el espacio arriba del líquido hacia abajo en la masa en agitación.

Para producir dispersiones efectivas del gas con turbinas de hojas planas de disco, la velocidad del impulsor debe ser mayor que la dada por:

$$\frac{Nd_i}{(\sigma g_c / \rho_L)^{0.25}} = 1.22 + 1.25 \frac{T}{d_i} \quad (\text{B.18})$$

B.4.2 Flujo de gas

Si la rapidez del flujo del gas es muy grande, especialmente para líquidos de viscosidad alta, las burbujas del gas quedan atrapadas debajo del ojo del impulsor y bloquean el flujo del líquido en la parte inferior del impulsor. Este efecto debe minimizarse para velocidades del impulsor mayores que las de la ecuación (B.18). En cualquier caso, para la mayoría de las instalaciones, la velocidad superficial del gas en el área transversal del tanque no excede $V_G = 0.08 \text{ m/s}$ (0.25 ft/s).

B.4.3 Potencia del impulsor

La presencia de gas en el contenido del tanque hace que disminuya la potencia requerida para mover al impulsor a una cierta velocidad, probablemente debido al descenso en la densidad media de la mezcla. De las muchas correlaciones que se han intentado, la que se muestra en la figura B.7, a pesar de algunos defectos, se recomienda para turbinas de hojas planas en disco, en agua y soluciones acuosas de no electrolitos. Se ha encontrado que puede aplicarse a tanques con un rango en capacidad de 4 m^3 (140 ft³) y mayores. Las líneas punteadas de la figura representan adecuadamente los datos; sus ecuaciones son:

$$\frac{P_G}{P} = \begin{cases} 1 - 12.2 \frac{Q_G}{Nd_i^3} & \frac{Q_G}{Nd_i^3} < 0.037 \\ 0.62 - 1.85 \frac{Q_G}{Nd_i^3} & \frac{Q_G}{Nd_i^3} > 0.037 \end{cases} \quad \text{(B.19)}$$

En donde P_G es la potencia con flujo de gas y P la potencia cuando no hay flujo de gas. Son comunes los niveles de potencia con gases de 600 a $1,000 \text{ W/m}^3$ (12.5 a 20 ft lb./ft³ . s o de 3 a 5 caballos/1 000 gal), aun cuando se han utilizado valores hasta cuatro veces mayores. Mas aún, la relación entre

potencia requerida/volumen del tanque, decrece con el tamaño del tanque. No se han estudiado, las características de la potencia para dos impulsores, como en la figura B.6b; un cálculo conservador sería para un impulsor con gas mas uno sin gas. En muchos casos, una cantidad apreciable de la potencia será proporcionada por el líquido mediante el gas [véase la ecuación (B.13)]. Los electrolitos acuosos, debido a la rapidez de coalescencia de burbujas pequeñas que producen, exhiben diferentes requerimientos de potencia.

Con el fin de que el motor de agitación no sufra una sobrecarga, en caso de que el flujo del gas se suspenda repentinamente, el motor y el eje pueden fabricarse del tamaño necesario, como si no hubiese gas. Se pueden descubrir muchos detalles en una excelente revisión.

B.4.4 Diámetro de la burbuja, retención del gas y área interfacial

Si el impulsor se está moviendo a una velocidad adecuada, romperá al gas en burbujas muy pequeñas que serán arrastradas radialmente desde la punta. En la vecindad inmediata de la punta del impulsor, el área interfacial específica será, en consecuencia, muy grande. La coalescencia de las burbujas en el líquido, que se mueve más lentamente en otras partes del tanque, aumenta el diámetro de las burbujas y disminuye el área local. Con velocidades moderadas del impulsor, solo el gas que se alimenta en el impulsor produce el área interfacial específica designada por a_o empero, a velocidades mayores del impulsor, especialmente en tanques pequeños, el gas arrastrado desde el espacio que queda por arriba del líquido contribuye en forma importante a producir el área específica media elevada, a . Para turbinas de hojas planas en disco, el área específica puede calcularse a partir de:

$$\text{Re}^{0.7} \left(\frac{Nd_i}{V_{O_3}} \right) \leq 30,000 : a_o = 1.44 \left[\left(\frac{P_G}{v_L} \right)^{0.4} \left(\frac{\rho_L}{\sigma^3 g_c} \right)^{0.2} \right] \left(\frac{V_G}{V_t} \right)^{1/2} \quad (\text{B.21})$$

$$\text{Re}^{0.7} \left(\frac{Nd_i}{V_{O_3}} \right) > 30,000: \quad \frac{a}{a_o} = 8.33 \times 10^{-5} \text{Re}^{0.7} \left(\frac{Nd_i}{V_G} \right) - 1.5 \quad (\text{B.22})$$

La cantidad dentro de los paréntesis cuadrados en la ecuación (B.21) tiene la dimensión neta, L^{-1} . El número de Reynolds del impulsor se calcula con la densidad y la viscosidad del líquido.

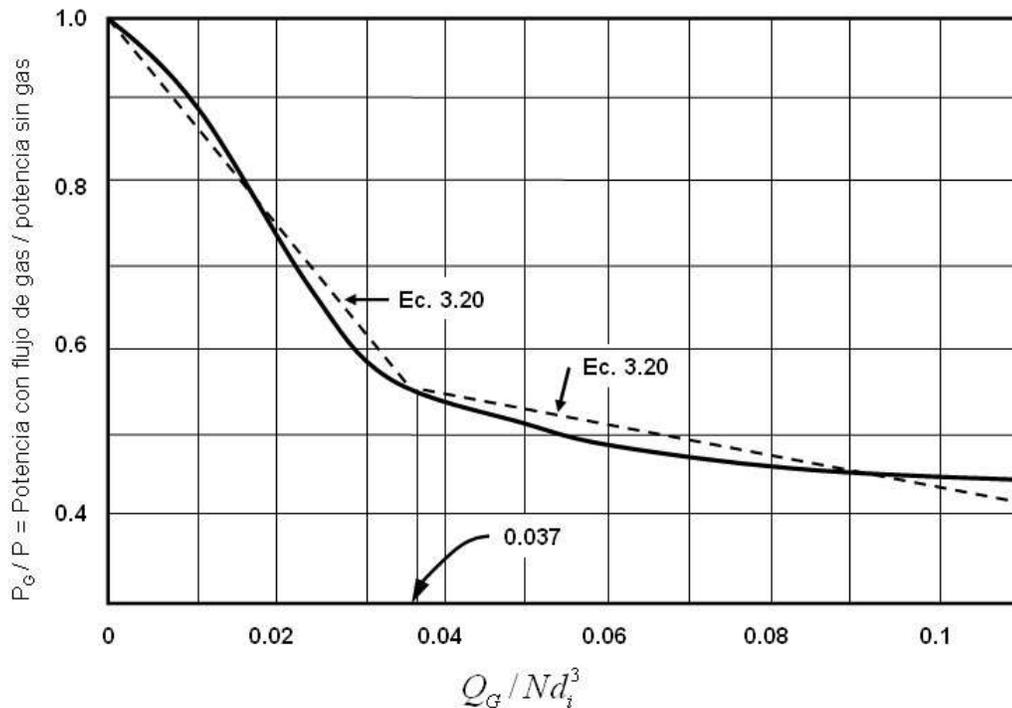


Figura B.7 Potencia del impulsor para tanques gasificados, turbinas de disco de hoja plana, $d_i / t = 0.25$ a 0.33 .

El diámetro medio para la burbuja, en turbinas de hoja plana en disco está dado por:

$$d_p = K \left[\left(\frac{v_L}{P_G} \right)^{0.4} \left(\frac{\sigma^3 g_c}{\rho_L} \right)^{0.2} \right] \phi_G^m \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0.25} \quad (\text{B.23})$$

Para soluciones de electrolitos $K = 2.25$, $m = 0.4$; para soluciones acuosas de alcoholes y tentativamente para otros solutos orgánicos en agua, $K = 1.69$, $m = 0.65$.

Entonces, la retención del gas puede calcularse sustituyendo las ecuaciones (B.21) a (B.23) en la ecuación (B.9). Así, para $Re^{0.7}(Nd_i/V_G)^{0.3} \leq 30,000$, se obtiene:

$$\varphi_G = \left[0.24K \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0.25} \left(\frac{V_G}{V_i} \right)^{1/2} \right]^{1/(1-m)} \quad (B.24)$$

El uso de las ecuaciones (B.21) a (B.24) requiere del procedimiento de solución al tanteo. Para iniciarlo, generalmente es satisfactorio probar $V_t = 0.21$ m/s, o el equivalente en otras unidades, que luego será corregido a través de las ecuaciones (B.6) a (B.7).

B.4.5 Coeficientes de transferencia de masa

Está probado que la resistencia a la transferencia de masa se encuentra completamente dentro del líquido. Para burbujas de gas del diámetro que probablemente se encontrarán en tanques con agitación, se tiene:

$$Sh_L = 2.0 + 0.31Ra^{1/3} \quad (B.25)$$

Ra es el número de Rayleigh, $d_p^3 \Delta \rho g / D_L \mu_L$. La ecuación (B.25) indica que K_L es independiente de la potencia del agitador. Esto se debe a que $\Delta \rho$ es tan grande para mezclas gas – líquido que el movimiento de las burbujas debido a g y no a P_G determina la rapidez de la transferencia de masa. Hay ciertas pruebas en sentido contrario.

Puesto que un impulsor de turbina bien diseñado logra un buen mezclado del líquido, puede suponerse razonablemente que la concentración en toda la fase líquida en estos aparatos es bastante uniforme. Por lo tanto, los beneficios del flujo a contracorriente para una operación continua no pueden lograrse con un solo tanque y agitador.

APÉNDICE C

REPORTES DEL LABORATORIO ALS-INDEQUIM PARA EL ANÁLISIS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

APÉNDICE D

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

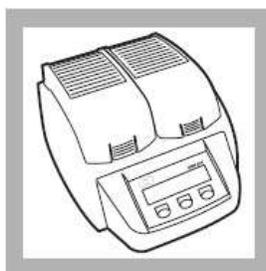
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

La demanda química de oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica, en una muestra de agua con residuos orgánicos, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo para obtener finalmente dióxido de carbono y agua como productos.

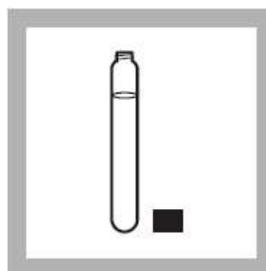
Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan en solución fuertemente ácida (H_2SO_4) con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de sulfato de plata (AgSO_4) que actúa como catalizador, además de sulfato mercúrico (HgSO_4) adicionado para remover la interferencia de los cloruros. Después de la digestión, se mide la cantidad de Cr^{3+} producida, mediante el colorímetro DR/890 HACH. El procedimiento es el siguiente:



1. Homogenizar la muestra antes del análisis



2. Precalear el reactor hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$ y mantener esa temperatura constante.



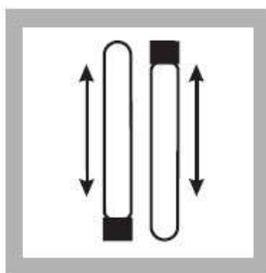
3. Destapar el tubo con los reactivos necesarios para un rango de 0 a $1,500\text{ mg/L}$ de DQO.



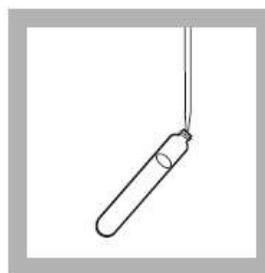
4. Inclinar el tubo unos 45° y agregar 2 ml de muestra.



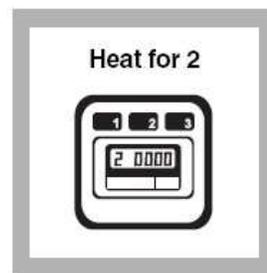
5. Tapar el tubo y enjuagarlo con agua desionizada, secarlo con una toalla de papel.



6. Tomar el tubo del tapón y agitarlo vigorosamente.
Nota: tener cuidado ya que se lleva a cabo una reacción exotérmica.



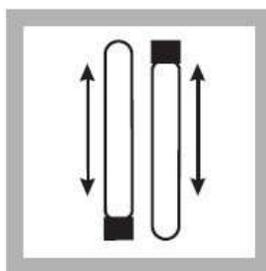
7. Agregar 2 ml de agua desionizada en un nuevo tubo con reactivo, seguir los pasos del 3 al 6, este se tomará como blanco.



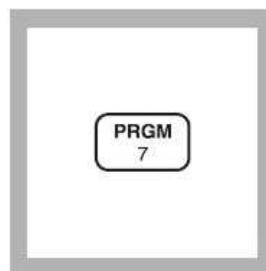
8. Colocar los tubos en el reactor y dejarlos durante 2 horas a una temperatura constante de 150 °C



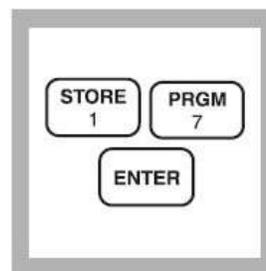
9. Apagar el reactor y esperar a que los tubos estén a una temperatura de 120 °C.



10. Sacar el tubo del reactor y agitarlo, posteriormente dejarlo en una gradilla hasta que se enfríe a temperatura ambiente



11. En el colorímetro teclear el número 7 para programar la lectura de la muestra en un rango de 0 a 1,500 mg/L de DQO



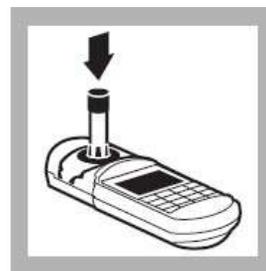
12. Teclear 1 y 7 posteriormente ENTER y ya quedara lista la programación para poder leer las muestras.



13. Colocar el adaptador de tubos de ensayo.



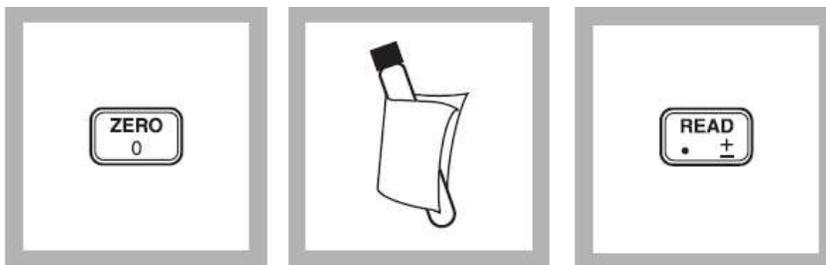
14. Limpiar el tubo antes de leer.



15. Insertar el blanco en el colorímetro.



16. Tapar bien para evitar interferencias con la luz exterior.



17. Presionar cero, esperar unos segundos, destapar y sacar el tubo.

18. Limpiar el tubo con la muestra, seguir los pasos 15 y 16.

19. Presionar READ para leer la muestra problema.

APÉNDICE E

CARBÓN ORGÁNICO TOTAL (COT)

CARBÓN ORGÁNICO TOTAL

El carbono orgánico total (COT) se determina agregando la muestra de interés en condiciones ligeramente ácidas para eliminar el carbono inorgánico. El carbono orgánico en la muestra se digiere con persulfato y ácido para formar dióxido de carbono. Durante la digestión, el dióxido de carbono se difunde en un reactivo indicador de pH inmerso en una ampolleta. La adsorción de dióxido de carbono dentro del indicador forma ácido carbónico. El ácido cambia el pH de la solución indicadora y está a su vez cambia de color. El cambio de color está relacionado con la cantidad inicial de carbono presente en la muestra. El procedimiento a seguir es el siguiente:



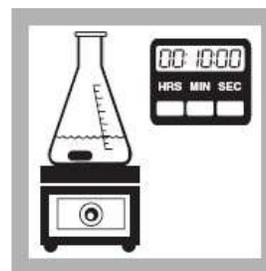
1. Encender el reactor y mantenerlo a una temperatura entre 100 y 105 °C.



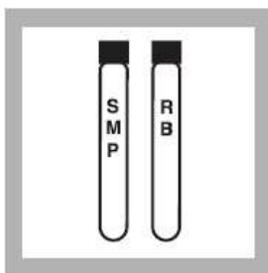
2. Usar una probeta graduada para añadir 10 ml de muestra a un matraz erlenmeyer de 50 ml que contenga un agitador magnético.



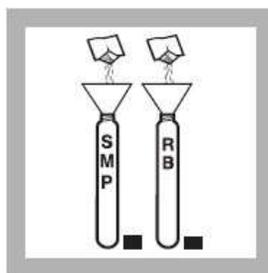
3. Añadir 0.4 ml de una solución buffer de pH = 2.0
Nota: usar papel pH como indicador para confirmar pH = 2.0.



4. Colocar el matraz en una plancha con agitación magnética y agitar por 10 min.



5. Etiquetar 2 tubos de ensayo uno como muestra y otro como blanco.



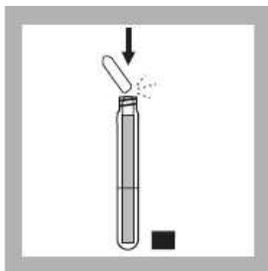
6. Usar un embudo para agregar polvo de persulfato a cada una de las soluciones ácidas.



7. Usar una pipeta para agregar 3.0 ml de agua libre de materia orgánica al blanco y 3.0 ml de muestra al otro tubo.



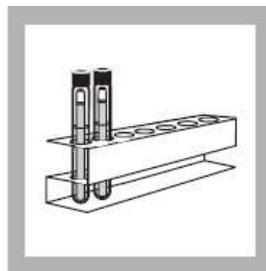
8. Enjuagar las ampolletas, secarlas y dejarlas libres de pelusa.



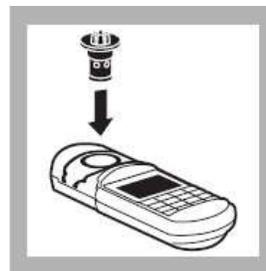
9. Introducir la ampollita en el tubo y quebrar la parte superior de la ampollita.



10. Tapar bien el tubo e introducirlo en el reactor. Calentar entre 100 y 105 °C durante 2 horas.



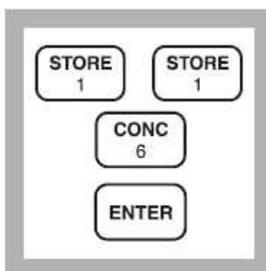
11. Sacar con cuidado los tubos del reactor y colocarlos en una gradilla, dejarlos enfriar una hora.



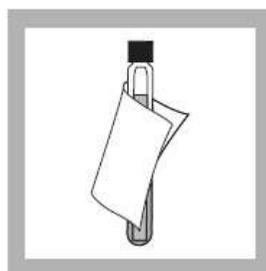
12. Colocar el adaptador de tubos de ensayo.



13. En el colorímetro teclear el número 7 para programar la lectura de la muestra en un rango de 0.0 a 20.0 mg/L C.



14. Teclear posteriormente ENTER y ya quedara lista la programación para poder leer las muestras.



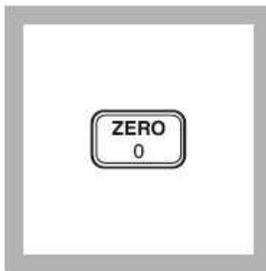
15. Limpiar el tubo antes de leer.



16. Insertar el blanco en el colorímetro.



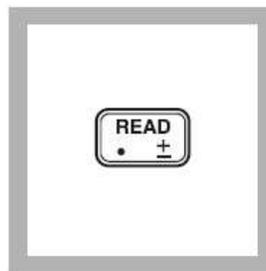
17. Tapar bien para evitar interferencias con la luz exterior.



18. Presionar cero, esperar unos segundos, destapar y sacar el tubo.



19. Limpiar el tubo con la muestra, seguir los pasos 16 y 17.



20. Presionar READ para leer la muestra problema.

APÉNDICE F

PORCENTAJE DE MATERIA ORGÁNICA EN SUELO

MÉTODO DE WALKLEY & BLACK

El método de Walkley & Black se usa para la determinación de carbón orgánico presente en una muestra de suelo, la cual se oxida con una solución de dicromato de potasio estandarizada, ayudada por el calor producido de la dilución del ácido sulfúrico concentrado. La determinación se realiza valorando por retroceso la cantidad de dicromato que no ha sido reducido por la materia orgánica, con una solución de sulfato ferroso, utilizando como indicador difenilamina. La metodología es la siguiente:

Reactivos:

- Solución de dicromato de potasio, M/6: Dicromato de potasio puro secado a 105 °C y enfriado en un desecador. Pesar exactamente 49.04 g, disolver en agua y diluir la solución a 1 L.
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Ácido *o* – Fosfórico
- Sulfonato difenilamina de bario: 0.16 % w/v, acuoso. La difenilamina es poco soluble en agua, se debe calentar aproximadamente a 40 °C y mantenerse en agitación hasta que se disuelva.
- Solución de sulfato de amonio hierro II (Sal de Mhor), 0.5 M aproximadamente: 196 g disueltos en agua. Filtrar si es necesario, añadir 5 ml de H₂SO₄ concentrado y diluir a 1 L.

Procedimiento:

1. Pesar alrededor de 0.5 g a 1 g de muestra de suelo, introducirlo en un matraz erlenmeyer de 500 ml.
2. Usar una pipeta graduada para añadir 10 ml de dicromato de potasio, agitar suavemente el frasco para mezclar el reactivo con el sólido.

3. Rápídamente medir en una probeta 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, añadirlos y agitar nuevamente el frasco por alrededor de 30 segundos.
4. Dejar reposar el frasco en un soporte con tela de asbesto durante 30 minutos.
5. Después de los 30 minutos, añadir alrededor de 200 ml de agua y 10 ml de ácido fosfórico, dejar enfriar la solución (el punto de titulación es mas fácil de determinar con la mezcla fría).
6. Añadir 0.5 ml de sulfonato difenilamina de bario.
7. Titular el exceso de dicromato con sulfonato amonio de hierro (II). Cerca del punto final el color pasa profundamente de violeta a azul y en esa etapa añada la solución de hierro gota a gota y agitando. Al punto final el color cambia rápidamente a verde.

Dificultades:

Si antes de titular, la solución con la muestra se torna color verde, hay que volver a repetir el experimento con menos muestra de suelo. Si se torna color rojo hay que repetir agregando muestra de suelo.

Cálculo

$$\% \text{ MO} = \frac{1.33 \cdot (V_{\text{blanco}} - V_{\text{muestra}}) \cdot 0.3 \cdot 0.5}{\text{Peso de la muestra de tierra}}$$

V [=] ml

Muestra [=] gramos

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

I.Q. Jesús Mariano Navarro Ruiz

Candidato para el Grado de

Maestría en Ciencias
Especialidad en Química Analítica Ambiental

Tesis: **DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN REACTOR TIPO BATCH PARA LA OZONÓLISIS DE PESTICIDAS CLORADOS EN FASE LODOSA Y SU APLICACIÓN A MUESTRAS DE SEDIMENTOS**

Campo de estudio: Química Analítica Ambiental

Biografía:

Datos Personales: Nacido en San Pedro Garza García, Nuevo León el 6 de Diciembre de 1981, hijo de Darío Navarro Zul y María Cruz Ruiz Flores.

Educación:

Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Grado obtenido Ingeniero Químico

Experiencia Profesional:

Profesor de La Preparatoria No. 23 UANL Septiembre 2002 – Octubre 2005, Estudios ambientales en agua, suelo y aire, ALS Indequim Enero 2005 – Mayo 2005, Gamatek S. A. de C.V. Junio 2005 – Julio 2006