

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SOLUCIONES DE ALTA CONCENTRACIÓN DE PARAQUAT

Edgar MOCTEZUMA, Hugo ZAMARRIPA y Elisa LEYVA

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí 78210 México. Correo electrónico: edgar@uaslp.mx

(Recibido marzo 2003, aceptado junio 2003)

Palabras clave: herbicidas, paraquat, fotocatálisis, TiO_2

RESUMEN

Se estudió la degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de paraquat con dióxido de titanio iluminado con luz ultravioleta (365 nm). Se realizaron experimentos cinéticos para investigar el efecto de las siguientes variables de operación: masa de catalizador, tipo de gas disuelto en la mezcla de reacción, flujo de gas oxidante y concentración inicial de paraquat. Se comprobó que es posible transformar a la molécula de paraquat en otras moléculas orgánicas de estructura mas sencilla que a su vez se transforman a dióxido de carbono. Se determinó que una pequeña cantidad de catalizador, en el rango de 0.05 a 0.3 g por cada 100 cm³ de solución es suficiente para asegurar la oxidación completa del paraquat y de los compuestos intermedios generados durante la reacción. También se comprobó que el suministro de oxígeno al sistema de reacción es vital para asegurar la eficiencia del proceso fotocatalítico. La reacción de degradación fotocatalítica de paraquat sigue una cinética de pseudo primer orden con respecto a la concentración del reactivo.

Key words: herbicides, paraquat, photocatalysis, TiO_2

ABSTRACT

The photocatalytic degradation of aqueous paraquat solutions with titanium oxide illuminated with ultraviolet light (365 nm) was investigated. Several kinetic experiments were carried out to investigate the effect of the following reaction parameters: catalyst weight, kind of dissolved gas in the reaction mixture, flow of oxidizing gas and paraquat initial concentration. These experiments indicated that paraquat molecules are converted to some intermediate organic products that are finally converted to CO_2 . Small amounts of catalyst in the order of 0.05 and 0.3 g TiO_2 / 100 cm³ of solution are required to completely mineralize all the organic molecules in solution. Oxygen must be supplied to the reaction system to assure a good efficiency of the photocatalytic process. Paraquat photocatalytic reaction follows a pseudo first order rate expression with respect to reactant concentration.

INTRODUCCIÓN

A través de los últimos años la enorme contribución de la industria química a la economía del mundo se ha atribuido en gran medida a la habilidad del hombre en descubrir y sintetizar nuevos compuestos químicos y al desarrollo de métodos para producirlos en gran escala. Actualmente, el número de productos químicos registrados en el *Chemical Abstract Service* supera los dieciocho millones (Bumpus *et al.* 1999) y se estima que anualmente se desarrollan al menos 300 sustancias nuevas. Debido a este crecimiento tan acelerado y al mal manejo de algunas sustancias, se han contaminado los tres elementos naturales (agua, aire y tierra). Por lo que ha sido necesario desarrollar procesos físicos, químicos y microbiológicos para el control de la contaminación (Malato *et al.* 1999). La mayoría de estos métodos no logran eliminar completamente las sustancias consideradas como tóxicas o si lo hacen requieren de largos periodos de tiempo. Estos procesos pueden resultar muy caros para el tratamiento de sustancias recalcitrantes que son productos químicos sintéticos con alta resistencia a la degradación en el ambiente, como son: lubricantes, desengrasantes, desinfectantes y plaguicidas. Estos últimos se utilizan para combatir diversos organismos indeseables en las zonas agrícolas y urbanas. En los campos de cultivo los plaguicidas juegan un papel muy importante ya que permiten aumentar la calidad y la producción de los alimentos.

El paraquat forma parte de una subdivisión de la familia de los plaguicidas llamada herbicidas. Esta sustancia es de gran interés ya que es el componente activo de varios herbicidas comerciales de amplio espectro. Los cuales son utilizados para combatir toda clase de malezas en cualquier tipo de cultivo. Aunque existe un control riguroso en las plantas de producción y formulación de plaguicidas, los residuos de las soluciones generadas durante y después de su aplicación en los campos de cultivo pueden llegar a contaminar las aguas residuales. Por lo tanto, es importante desarrollar una tecnología apropiada como opción para la degradación del paraquat y llevarlo a productos finales como dióxido de carbono, nitratos, ácido clorhídrico y agua (Moctezuma *et al.* 1995, 1999).

La fotocatálisis heterogénea representa una alternativa adecuada para el tratamiento de los desechos de paraquat y de muchas otras sustancias orgánicas. La oxidación fotocatalítica es un método que elimina totalmente los contaminantes orgánicos presentes en el agua (Martyanov y Savinov 2000); es decir que a diferencia del tratamiento por carbón activado que solo promueve un cambio de fase del contaminante, la fotocatálisis produce un cambio en la estructura de la materia y genera productos finales menos tóxicos que el contaminante inicial. En un proceso de degradación foto-

catalítica, las moléculas orgánicas reaccionan con radicales $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{O}_2$ que se generan en la superficie húmeda de un semiconductor activado con luz UV de baja energía (Ray y Chen 1998). El catalizador más utilizado para este tipo de procesos es el dióxido de titanio (TiO_2) Degussa P25, ya que tiene naturaleza bien definida y alta actividad fotocatalítica (Ray y Chen 1998, Martyanov y Savinov 2000).

En un estudio posterior (Moctezuma *et al.* 1999) se confirmó que las soluciones acuosas de paraquat se pueden descomponer lentamente por acción directa de la luz UV, siempre y cuando haya oxígeno disuelto en la solución. Ese estudio demostró que la adición del catalizador (TiO_2) y de una sustancia alcalina al sistema de reacción, incrementan considerablemente la velocidad inicial de la reacción de degradación y la conversión final de paraquat. Sin embargo, aún no se ha reportado el efecto de otras variables de operación, como son: la masa del catalizador, la cantidad de oxígeno disuelto y la concentración de reactivos en las reacciones de oxidación fotocatalítica de paraquat.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Para todas las pruebas de oxidación fotocatalítica se utilizó paraquat (metil-viológeno) de Aldrich y óxido de titanio (P-25) que fue donado por la compañía Degussa Corp. Las muestras de reacción se analizaron por cromatografía de líquidos (CLAR), análisis de carbón orgánico total (COT) y espectroscopía de UV-vis. La solución que se usó como fase móvil para el análisis por cromatografía de líquidos se preparó con metanol, sal sódica del ácido 1-hexen-sulfónico (PICT), ácido fosfórico y agua desionizada. Para el análisis de carbón orgánico total se utilizaron soluciones acuosas de biftalato de potasio y bicarbonato de sodio como estándares. En la **tabla I** se presentan las características de los reactivos utilizados para los análisis químicos.

Reactor fotocatalítico

La **figura 1** muestra el reactor fotocatalítico en el cual se llevaron a cabo los experimentos de fotodegradación. Éste consiste en un cilindro anular de acero inoxidable con acabado de espejo que sirve como soporte de 4 lámparas de luz UV de 15 watts (Cole-Palmer E-09815-55, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) colocadas equidistantemente. En el centro del foto-reactor se coloca una celda de reacción que consta de un recipiente de vidrio cilíndrico pyrex con capucha de 3 puertos para muestreo, entrada y salida de gas. Un condensador, que es enfriado con agua desde un baño a temperatura constante que se encuentra conectado al puerto de salida para condensar reactivos y productos de la degradación. Para evitar arrastre de

TABLA I. REACTIVOS UTILIZADOS EN LA PRUEBAS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA Y EN LOS ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE REACCIÓN

Reactivos	Grado		Marca
Paraquat	Reactivo	98 %	Aldrich
Dióxido de titanio	Comercial	95.5%	Degussa P25
Agua desionizada	Planta tratadora		Fac. Ciencias Químicas
Metanol	Cromatográfico	98.8%	Mallinckrodt
Sal sódica del ácido l-hexen sulfónico (PICT)	Reactivo	98%	Aldrich
Ftalato de potasio hidrogenado	TOC		Shimadzu
Carbonato de sodio hidrogenado	TOC		Shimadzu

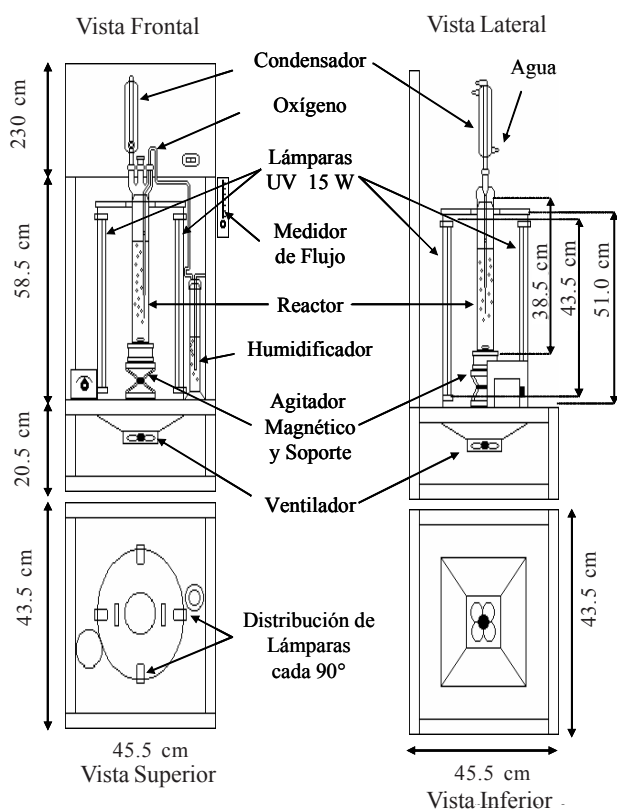
líquido desde la solución reaccionante, el gas utilizado como promotor de oxidación es saturado con agua pasándolo por un humidificador antes de entrar al sistema de reacción. El sistema cuenta con un agitador magnético que sirve para mantener al catalizador en suspensión durante todo el tiempo que duran las pruebas de oxidación fotocatalítica. El reactor de vidrio se enfría por medio de un ventilador colocado en la parte inferior del sistema de reacción.

Metodología experimental

Para estudiar la degradación de paraquat se llevaron a cabo cuatro conjuntos diferentes de experimentos. En primer lugar, se llevó a cabo un experimento preliminar para verificar que se puede degradar la molécula de paraquat por medios fotocatalíticos, tal como reportaron anteriormente Moctezuma *et al.* (1999). Para ello, se colocaron 100 cm³ de una solución de paraquat con una concentración de 100 mg/L en el reactor de vidrio y se añadieron 0.2 gramos de catalizador (TiO₂ Degussa P25) por cada 100 cm³ de solución. El reactor se conectó al sistema de reacción y se encendieron las cuatro lámparas de luz ultravioleta. Se burbujearon 100 cm³/min de oxígeno durante todo el tiempo que duró el experimento. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción a diferentes tiempos para monitorear el avance de la reacción. Las muestras se filtraron por medio de una membrana Millipore con un diámetro de poro de 0.22 mm y se analizaron por UV-vis, CLAR y COT.

Luego, se determinó el efecto de la presencia del catalizador y del gas que se burbujó al sistema de reacción. En el primer experimento, se utilizaron 100 cm³ de la solución de paraquat (100 mg/L) y no se añadió catalizador al sistema de reacción. Se burbujearon 100 cm³/min de helio a través de la mezcla de reacción y se iluminó el sistema con las cuatro lámparas de luz UV. En el segundo experimento, también se utilizaron 100 cm³ de la solución de paraquat (100 mg/L), pero se añadieron 0.2 g de catalizador. De igual forma, se iluminó el sistema con luz UV y se burbujearon 100 cm³/min de helio al sistema de reacción. En la siguiente serie de experimentos, básicamente se repitieron los dos experimentos anteriores pero se burbujearon 100 cm³/min de oxígeno al sistema de reacción. En todos los casos se tomaron muestras de la mezcla de reacción para su análisis por CLAR y COT.

Posteriormente, se investigó el efecto de la masa del catalizador sobre el proceso de fotodegradación. Para ello, se llevaron a cabo experimentos variando la cantidad de catalizador que se añadió a la mezcla de reacción. Se

**Fig. 1.** Reactor fotocatalítico

utilizaron 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 g de TiO_2 por cada 100 cm^3 de solución de paraquat. En cada experimento se colocaron 100 cm^3 de la solución de paraquat con una concentración de 100 mg/L en el reactor de vidrio al que se le añadió la cantidad apropiada de catalizador y se encendieron las cuatro lámparas de luz UV. También, se burbujearon 100 cm^3/min de oxígeno y se tomaron muestras de la mezcla de reacción para su análisis por CLAR y COT.

Se investigó el efecto del flujo de oxígeno alimentado al sistema sobre la degradación fotocatalítica de paraquat. Los experimentos se llevaron a cabo con 100 cm^3 de una solución de paraquat (40 mg/L), 0.2 g de catalizador iluminado con luz UV a diferentes flujos de oxígeno desde 20 hasta 100 cm^3/min . En cada experimento se tomaron muestras de reacción para su análisis por CLAR.

Finalmente, se procedió a investigar el efecto de la concentración del contaminante. Para ello, se llevaron a cabo experimentos con soluciones de paraquat a diferentes concentraciones iniciales, de 100, 150, 200, 250 y 400 mg/L. En estos experimentos se utilizaron 0.2 g de catalizador por cada 100 cm^3 de solución, se burbujeoó oxígeno al sistema a un flujo de 100 cm^3/min , se iluminó con 4 lámparas de luz UV. En este caso, las muestras de reacción se analizaron únicamente por CLAR.

Análisis por espectrofotometría ultravioleta-visible

Las muestras de reacción se analizaron en un espectrofotómetro UV de doble haz modelo Shimadzu UV-2401 PC. Se utilizaron celdas de cuarzo con una longitud de paso óptico de 0.5 cm. Para obtener las curvas de absorción de los diferentes compuestos orgánicos se utilizó en todos los casos como referencia el disolvente de la muestra de reacción.

Análisis por carbón orgánico total (COT)

Los análisis de COT se realizaron en un aparato marca Shimadzu modelo 5000A equipado con detector infrarrojo no dispersivo. La calibración del analizador de carbono orgánico total se realizó con soluciones estándares de carbono total, usando concentraciones máximas de 100 mg/L. Para los estándares de carbono total se pesaron 0.01026 g de biftalato de potasio secado a 120 °C por 2 horas y se disolvieron en un matraz volumétrico de 100 cm^3 , con lo que se obtuvo una solución patrón de 500 mg/L. Se prepararon curvas de calibración para carbono total en diferentes rangos de concentración por simple dilución de las soluciones patrón.

Análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR)

Cada una de las muestras fue analizada por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) usando un cromatógrafo Waters 600E equipado con un detector

UV Waters 490. La longitud de onda seleccionada en el detector fue de 257 nm y corresponde a la absorbancia máxima del paraquat. Para separar los compuestos se utilizó una columna Symmetry C-18 de 3.9 mm de diámetro y 150 mm de longitud, marca Waters. Se usó como fase móvil una mezcla preparada con una solución acuosa 0.005 M de PICT a pH=3 y metanol grado cromatográfico en proporción de 70:30 v/v. La velocidad de flujo isocrático de la fase móvil fue de 1 cm^3/min . Para el análisis cuantitativo del contaminante se prepararon curvas de calibración en el rango de concentración requerido. Al final de cada análisis, la columna se lavó con una solución metanol:agua (50:50 v/v).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pruebas de fotodegradación de paraquat para monitorear la conversión a lo largo del tiempo

Se realizó la prueba preliminar de la oxidación fotocatalítica de una solución de paraquat con una concentración de 100 mg/L utilizando 0.2 g de catalizador iluminado con luz UV y un flujo constante de oxígeno de 100 cm^3/min . En la **figura 2** se presentan los resultados del análisis de las muestras de reacción por espectroscopía de UV-vis. El paraquat tiene una señal muy fuerte a la longitud de onda de 257 nm que corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ de los electrones deslocalizados que se encuentran en el anillo piridínico (Fessenden y Fessenden 1983, Palestino 2001). La intensidad de los espectros disminuye conforme avanza el tiempo de reacción, lo que confirma que existe una transformación de la molécula original del paraquat a otros compuestos orgánicos, que a su vez se degradan completamente después de 4 horas de reacción. En esta prueba no se pudo realizar la cuantificación de la

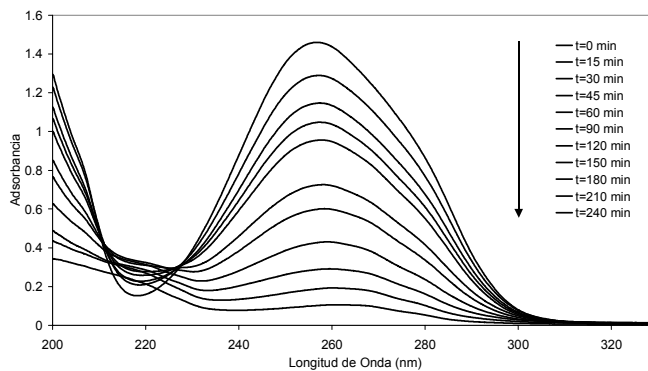


Fig. 2. Espectro UV-vis de las muestras de reacción de las pruebas preliminares de la degradación fotocatalítica de paraquat (100 mg/L) con TiO_2 iluminado con luz UV y con burbujeo de oxígeno.

cantidad de paraquat que se mineraliza completamente. Para ello, fue necesario analizar las muestras por CLAR y COT.

Los resultados de la **figura 3** indican que la concentración de paraquat disminuye considerablemente con el paso del tiempo hasta alcanzar una conversión del 98 % a las 5 horas de reacción. El análisis de carbón orgánico total confirma que la molécula de paraquat da origen a otras moléculas orgánicas antes de transformarse completamente a dióxido de carbono. La comparación de estos resultados hace evidente que los compuestos intermedios formados en el proceso de oxidación fotocatalítica de paraquat son más difíciles de degradar que la molécula original del plaguicida. En el caso del carbón orgánico total, sólo se alcanza una conversión del 80 %.

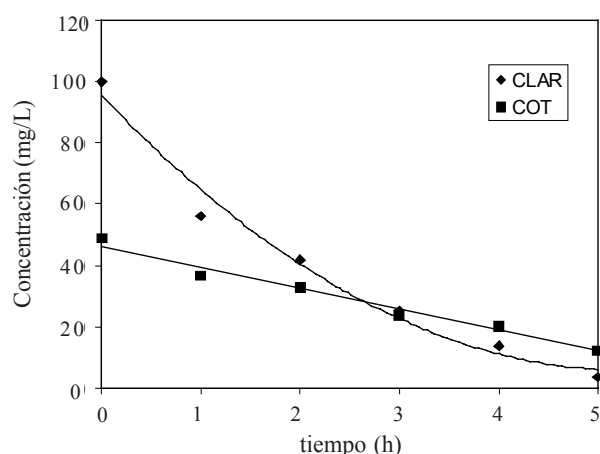


Fig. 3. Resultados del análisis de CLAR Y COT de las muestras de reacción de las pruebas preliminares de la degradación fotocatalítica de paraquat (100 mg/L) con TiO_2 iluminado con luz UV y con burbujeo de oxígeno

Efecto del gas de saturación y de la presencia del catalizador

En el segundo grupo de experimentos se investigó el efecto de la presencia del catalizador y del gas que se burbujeo al sistema de reacción. En la **figura 4a** aparecen los resultados del análisis por CLAR de las muestras de reacción del experimento en donde se burbujeo helio a través de la mezcla de reacción. La línea superior indica que la molécula de paraquat no sufre cambios apreciables cuando no se añade catalizador al sistema. En este caso sólo se alcanza una conversión del 5 %. Los cambios pueden atribuirse a una reacción puramente fotoquímica. Al parecer, la molécula de paraquat se reduce y forma un radical que proporciona una ligera coloración azul a la mezcla de reacción (O'Shea *et al.* 1997). En cambio, cuando se utiliza óxido de titanio como catalizador se observa una mayor degradación del paraquat. Sin em-

bargo, tan solo se alcanza una conversión del 35 % porque se agotó el poco oxígeno disuelto que había en la mezcla de reacción.

Los resultados de los análisis de COT que se presentan en la **figura 4b** confirman que no es posible mineralizar a la molécula de paraquat cuando se burbujea helio al sistema de reacción. Aun cuando se logra transformar al paraquat a otras especies orgánicas cuando se añade catalizador a la mezcla de reacción, la cantidad de carbón orgánico total permanece casi constante.

En las **figuras 4c y d**, se presentan los resultados de una serie de experimentos de oxidación fotocatalítica de una solución de paraquat (100 mg/L) con burbujeo de oxígeno, llevados a cabo con catalizador y sin catalizador. Los resultados del análisis de CLAR indican que aunque no se utilice catalizador se puede lograr una conversión máxima de paraquat, puramente fotoquímica, en el orden del 15 %. Pero, la cantidad de carbón orgánico total permanece constante indicando que ninguno de los productos intermedios de reacción se transforman completamente a bióxido de carbono. Cuando se utiliza catalizador, luz y oxígeno, se alcanza una conversión de paraquat de 98 % en 5 horas de reacción. El carbón orgánico total disminuye notablemente conforme avanza la reacción y alcanza una conversión final del 70 %, lo cual indica que la molécula orgánica original y los intermediarios orgánicos se oxidan hasta CO_2 .

Efecto de la masa del catalizador

La **figura 5** muestra los resultados del estudio del efecto de la masa del catalizador sobre la degradación fotocatalítica de una solución de paraquat (100 mg/L) utilizando oxígeno y luz UV. En este caso, se presentan los datos de conversión de paraquat y de carbón orgánico total después de 5 horas de reacción. La línea superior con los resultados del análisis por CLAR indica que solo se requieren cantidades muy pequeñas de catalizador (TiO_2) para que la molécula original de paraquat pierda su identidad. En cambio, la línea inferior con los resultados del análisis por COT muestra que hay una cantidad óptima de catalizador (2 g/L de solución) para lograr la conversión más alta del carbón orgánico. Lo que sugiere que a bajas cargas de catalizador no se genera la cantidad requerida de radicales $\bullet\text{OH}$ para la oxidación total de los intermediarios. Los resultados también sugieren que cuando se tiene una cantidad elevada de catalizador la luz no alcanza a iluminar a todo el sólido dentro del reactor.

Efecto del flujo de oxígeno sobre la velocidad de reacción

Se determinó el efecto del flujo de oxígeno burbujeados al sistema de reacción. La **figura 6** muestra los resultados obtenidos en la degradación fotocatalítica de paraquat a concentración de 40 mg/L, utilizando luz UV, 0.2 g de TiO_2 por cada cm^3 de solución y variando el flujo de

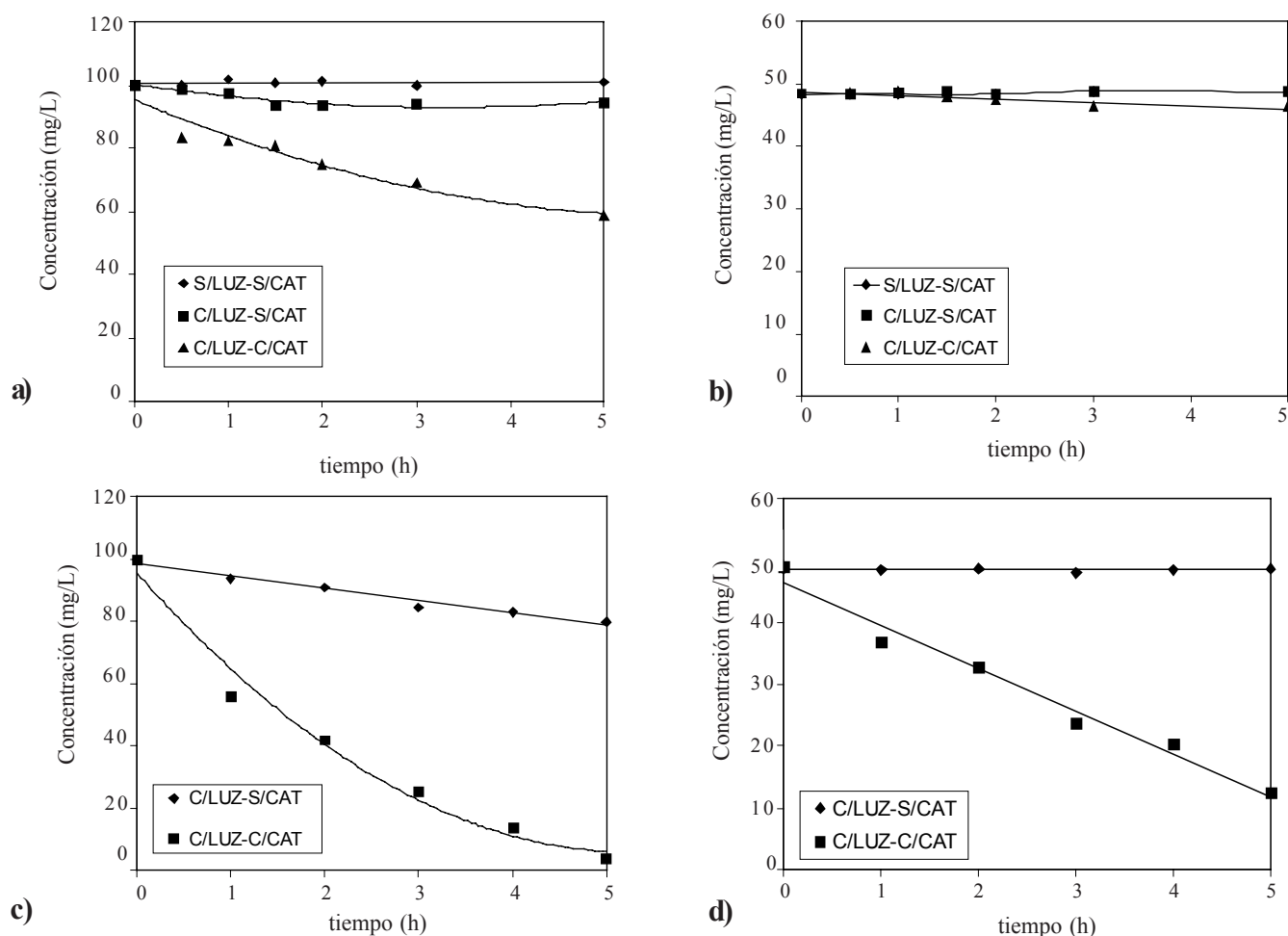


Fig. 4. Resultados del análisis de las muestras de reacción del experimento de oxidación fotocatalítica de una solución de paraquat (100 mg/L) con burbujeo para determinar el efecto del gas sobre las reacciones de degradación: a) por CLAR con burbujeo de helio; b) por COT con burbujeo de helio; c) por CLAR con burbujeo de oxígeno y d) por COT con burbujeo de oxígeno

oxígeno de 20, 40, 60, 80 y 100 cm³/min. La **figura 6** sólo presenta las gráficas a 20, 60 y 100 cm³/min de oxígeno y la **tabla II** muestra todos los datos de velocidad inicial de reacción para los experimentos realizados. Al parecer, no existen diferencias apreciables en la oxidación fotocatalítica con el flujo de oxígeno. Pero si se compara la velocidad inicial de la reacción contra el flujo de oxígeno, se puede observar que la velocidad de reacción se incrementa al aumentar el flujo de oxígeno. Los datos de velocidad inicial de la **tabla II** indican que la velocidad de reacción inicial cambia de 0.6098 mg/(L min) para un flujo de 20 cm³/min a casi el doble cuando el flujo es de 100 cm³/min. Si el flujo de oxígeno es mayor a 80 cm³/min la velocidad de reacción es prácticamente constante, con ello se confirma que el oxígeno disuelto se mantiene constante durante el experimento.

Efecto de la concentración inicial de paraquat

Finalmente, se estudió el efecto de la concentración

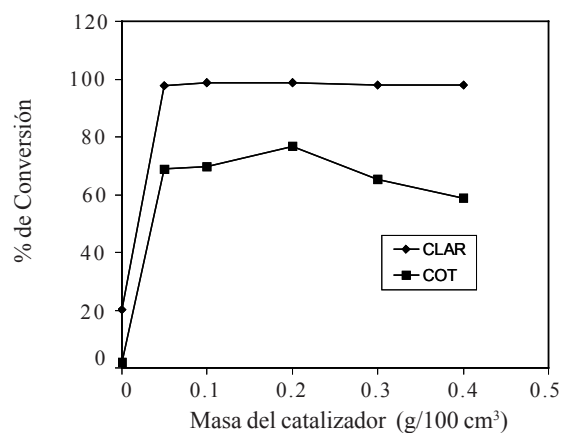


Fig. 5. Efecto de la masa del catalizador sobre la degradación fotocatalítica de paraquat bajo las siguientes condiciones de operación: concentración inicial 100 mg/L, la masa de TiO₂ es variable, luz UV de 365 nm y 100 cm³/min de O₂. Resultados del análisis por CLAR y COT después de 5 horas de reacción

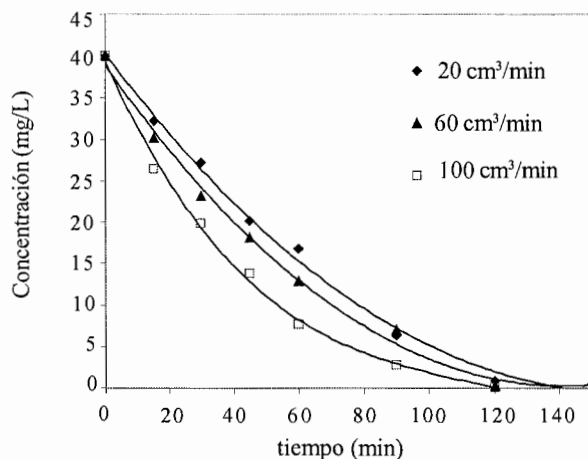


Fig. 6. Efecto del flujo de oxígeno sobre la degradación fotocatalítica de paraquat bajo las siguientes condiciones de operación: concentración de 40 mg/L de paraquat, luz UV (365 nm), 0.2 g de TiO_2 y a diferentes flujos de oxígeno. Resultados del análisis por CLAR

inicial de paraquat sobre la velocidad de degradación, ya que la concentración del contaminante es un parámetro muy importante en los procesos de oxidación fotocatalítica (Matthews 1988, Palmisano *et al.* 1997). Para ello, se realizaron experimentos a diferentes concentraciones iniciales (100, 150, 200, 250 y 400 mg/L), fijando la masa de catalizador (0.2g de TiO_2 / 100 cm^3 solución) y el flujo de oxígeno (100 cm^3/min). Los resultados de estos experimentos se presentan en la **figura 7** que muestra la relación de C/C_0 como una función del tiempo de reacción.

Como era de esperarse, los perfiles de concentración de cada experimento tienen diferentes formas. Cuando la concentración de paraquat es pequeña, la degradación es más rápida y la conversión total se alcanza en un menor tiempo. Por lo contrario, cuando la concentración es alta, la degradación requiere de un lapso mayor. Los resultados experimentales parecen indicar que la reacción fotocatalítica sigue una cinética de reacción de primer orden (Logan 2000).

$$-r_a = -\frac{dC_a}{dt} = KC_a$$

que al integrarse da origen a la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_{\text{apar}}t$$

Por lo que se graficó en la **figura 8** el logaritmo natural de la concentración normalizada (C/C_0) como una función del tiempo de reacción. Aparentemente, todos los perfiles de concentración pueden correlacionarse por la ecuación anterior que es la representación logarítmica de la siguiente ecuación (Ray y Chen 1998, 1999):

TABLA II. VELOCIDAD INICIAL DE REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE PARAQUAT COMO FUNCIÓN DEL FLUJO DE OXÍGENO

cc/min de oxígeno	$-r_{a,t=0}$ mg/(L min)
20	0.6098
40	0.7700
60	0.9821
80	1.1146
100	1.1397

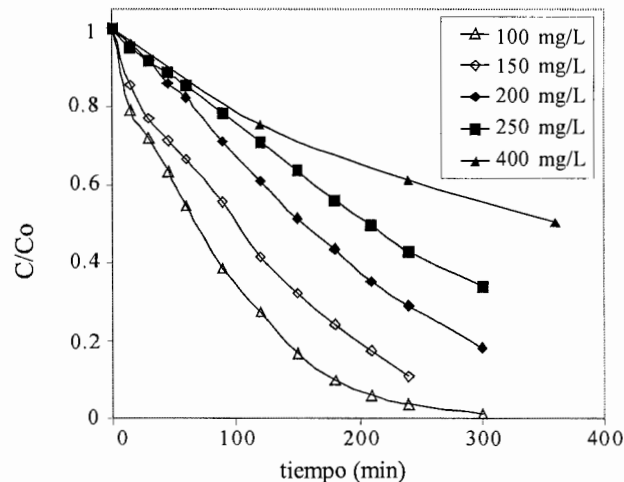


Fig. 7. Gráfica de C/C_0 vs. tiempo de la degradación fotocatalítica de paraquat a diferentes concentraciones iniciales (100, 150, 200, 250, 400 mg/L), bajo las siguientes condiciones de operación: 0.2 g de TiO_2 , luz UV (365 nm), y flujo de oxígeno (100 cm^3/min). Resultados del análisis por CLAR.

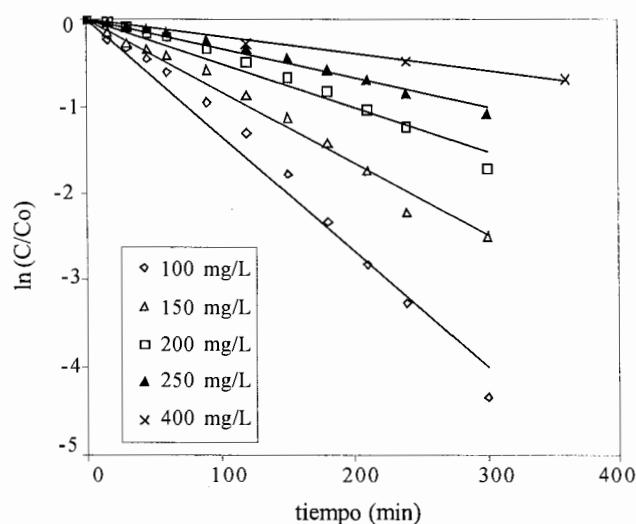


Fig. 8. Gráfica de $\ln(C/C_0)$ vs. tiempo de la degradación fotocatalítica de paraquat a diferentes concentraciones iniciales (100, 150, 200, 250, 400 mg/L), bajo las siguientes condiciones de operación: 0.2 g de TiO_2 , luz UV (365 nm), flujo de oxígeno (100 cm^3/min) y agitación constante.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_{\text{apar}} t}$$

En la **tabla III** se presentan los valores de las constantes de velocidad de reacción y los coeficientes de correlación para cada uno de los perfiles de concentración dibujados en la **figura 8**. Como se puede apreciar, la constante de velocidad disminuye conforme se incrementa la concentración de paraquat. Lo que indica que la cinética de degradación de paraquat no es simplemente de primer orden, sino que puede considerarse como una reacción de pseudo primer orden (Palmisano *et al.* 1991, Zekiye *et al.* 2002).

TABLA III. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PARAQUAT SOBRE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

Concentración inicial (mg/L)	Kapar (10 ⁻³ /min)	R ²
100	13.33	0.9878
150	8.26	0.9865
200	5.03	0.9835
250	3.36	0.9898
400	2.16	0.9847

La dependencia de la concentración inicial de la fotodegradación de paraquat puede ser explicada tomando en cuenta que la reacción de degradación de paraquat se efectúa sobre la superficie del catalizador (TiO₂) en donde se encuentran los radicales •OH, generados por acción de la luz UV. Cuando la concentración de paraquat es alta, no se genera la suficiente cantidad de radicales •OH porque las moléculas orgánicas se adsorben sobre las partículas de TiO₂. En cambio, siempre existe paraquat disponible para la reacción. Lo que provoca que la velocidad de reacción siga una cinética de orden cero para concentraciones elevadas de paraquat. En contraste, cuando la concentración inicial de paraquat es baja, hay suficiente cantidad de radicales •OH para que la reacción siga una cinética de primer orden con respecto al paraquat. Lo que sugiere que la cinética de la reacción cambia de orden 1 a cero en forma similar a las ecuaciones cinéticas del tipo LH-HW. Cabe aclarar que se están llevando a cabo estudios cinéticos para obtener los parámetros de la ecuación cinética del tipo LH-HW.

CONCLUSIONES

Se demostró que la oxidación de paraquat en la

ausencia de luz, oxígeno y catalizador no es significativa. Por lo que, el método de oxidación fotocatalítica con TiO₂ parece ser una alternativa viable para la destrucción rápida, segura y total de este contaminante a compuestos inocuos, tales como agua y CO₂. Esta técnica, solo requiere de la adición de oxígeno como agente oxidante y al ser el dióxido de titanio un catalizador que no daña el ambiente, es estable en solución acuosa y relativamente barato, lo que hace de la técnica fotocatalítica un método de tratamiento de bajo costo.

Se comprobó que masas de catalizador en el rango de 0.05 g y 0.3 g por 100 cm³ son adecuadas para asegurar la oxidación completa del paraquat y de los compuestos intermedios generados durante la reacción. También, se comprobó que el suministro de oxígeno al sistema de reacción es vital para asegurar la eficiencia del proceso fotocatalítico. Con un flujo de 100 cm³/min de oxígeno, la velocidad inicial de reacción se mantiene constante, lo que permite tomar la concentración de oxígeno disuelto como una constante durante todo el proceso de fotodegradación.

Los últimos experimentos, donde se obtuvieron los perfiles de concentración como función del tiempo, indicaron que la reacción de fotodegradación de paraquat no sigue una cinética de primer orden sino que puede seguir una cinética de pseudo primer orden o del tipo LH-HW.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se llevó a cabo con el apoyo económico de los proyectos CONACyT-28253U, CONACyT-SIHGO 206015 y UASLP-C99-FRC-3-17.17. El catalizador fue donado por Degussa Corp. Hugo Zamarripa recibió la Beca-Crédito # 165331 del CONACyT. Edgar Moctezuma recibió el apoyo de la Fundación Fullbright para realizar una estancia de investigación en la Universidad de California en Los Ángeles.

REFERENCIAS

- Bumpus J. A., Trichter J., Andrzejewski K., Rhoads H. y Tatarko M. (1999). Remediation of water contaminated with an azo dye: an undergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor. *J. Chem. Education* 76, 1680-1683.
- Fessenden R. J. y Fessenden J.S. (1983). *Química orgánica*, 1a. ed., Grupo Editorial Iberoamérica, México.
- Logan S. R. (2000). *Fundamentos de cinética química*, 1a. ed., Addison Wesley, España.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Milow B. y Maldonado M.I. (1999). Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real waste-waters. Application to pesticide container recycling. *Wat. Sci. Tech.* 40, 123-130.

- Martyanov I. N. y Savinov E. N. (2000). Photocatalytic steady-state methylviologen oxidation in air-saturated TiO_2 aqueous suspension, initial photonic efficiency and initial oxidation rate as a function of methylviologen concentration and light intensity. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 134, 219-226.
- Matthews R. W. (1988). Kinetic of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *J. Catalysis* 111, 264-272.
- Moctezuma E., Guajardo R., Hernández C., Leyva E. y López A. (1995). Degradación fotocatalítica de clorofenoles sobre catalizadores de TiO_2 . *Avances en Ing. Quím.* 5, 242-246.
- Moctezuma E., Leyva E., Monreal E., Villegas N. e Infante D. (1999). Photocatalytic degradation of the herbicide paraquat. *Chemosphere* 39, 511-517.
- O'Shea K., Beightol S., García I., Aguilar M., Kalen D. y Cooper W. (1997). Photocatalytic decomposition of organophosphonates in irradiated TiO_2 suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 107, 221-226.
- Palestino A. G. (2001). Oxidación fotocatalítica de metil paration: un mecanismo de reacción, Tesis de Maestría. CIEP/FCQ, U.A.S.L.P., México.
- Palmisano L., Augugliaro V., Schiavello M. y Sclafani A. (1991). Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. *Appl. Catal.* 69, 323-340.
- Palmisano L., Loddo V., Marci G. y Augugliaro V. (1997). Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. *J. Catalysis* 166, 272-283.
- Ray A. K. y Chen D. (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO_2 suspension. *Wat. Res.* 32, 3223-3234.
- Ray A. K. y Chen D. (1999). Photocatalytic kinetic of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 . *Appl. Catal. B: Environ.* 23, 143-157.
- Zekiye C., Nevim S., Hatipoglu A. y Kocturk G. (2002). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO_2 suspensions: theoretical prediction of the intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 146, 189-197.