

Rev. Colomb. Quím., 2009, 38(2):221-234

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DEL MALATIÓN USANDO FOTOCATÁLISIS MEDIANTE UN COLECTOR SOLAR

EVALUATION OF DEGRADATION AND MINERALIZATION OF THE MALATHION USING PHOTOCATALYSIS WITH A SOLAR COLLECTOR

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO MALATHION COM UM COLETOR SOLAR

Diana C. Rodríguez^{1,2}, Blady López¹, Gustavo A. Peñuela¹, Sergio Agudelo¹

Recibido: 06/10/08 – Aceptado: 17/08/09

RESUMEN

Se empleó un colector solar para evaluar la degradación del malatión en una solución acuosa de 15 $\mu\text{g/L}$ del plaguicida, usando tres concentraciones diferentes de dióxido de titanio (100, 200 y 250 mg/L) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% como agente oxidante. La disminución de la concentración del malatión se determinó por cromatografía de gases con detector de microcaptura de electrones (CG- μECD), previa extracción de las muestras con discos C_{18} , y la mineralización se determinó mediante análisis de carbono orgánico total (COT). El proceso de degradación se evaluó durante 16 horas, durante las cuales, se registró la energía solar incidente mediante un radiómetro (Kipp & Zonen, modelo CUV 3). En la fotólisis se alcanzó un porcentaje de degradación de 58,8% y en la fotocatalisis, con 250 mg/L de TiO_2 y 10 mL/h de H_2O_2 , se obtuvo 98,7% de degradación.

El porcentaje de mineralización alcanzado durante la fotocatalisis fue de 73%.

Palabras clave: fotocatalisis, tratamiento de aguas, malatión, colector solar, radiómetro.

ABSTRACT

A solar panel was used to evaluate malathion degradation. A solution of 15 $\mu\text{g/L}$ of malathion, three different concentrations of titanium dioxide (100, 200 y 250 mg/L) and hydrogen peroxide (H_2O_2) to 30% like a oxidant agent. Malathion concentration was determined by gas chromatography with CG- μECD previous preparation of sample using octadecyl (C_{18}) extraction disks. The mineralization was determined by analysis of total organic carbon (TOC). The degradation process was evaluated for 16 hours, period during which the incident solar irradiation was registered by a radiometer (Kipp

1 Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, calle 62 # 52-59.

2 Autor de correspondencia: catalinarodriguez@udea.edu.co

& Zonen, model CUV 3). 58,8% of degradation in photolysis and 98,7% of degradation in photocatalysis with 250 mg/L TiO_2 and 10 mL/h H_2O_2 were reached. The percentage of mineralization reached during photocatalysis was 73%.

Key words: photocatalysis, water treatment, malathion, pesticides, solar collector, radiometer.

RESUMO

Um painel solar foi usado para avaliar malation degradação. Uma solução de 15 mg/L de malation, três diferentes concentrações de dióxido de titânio (100, 200 y 250 mg/L) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% como um agente oxidante. Malathion concentração foi determinada por anterior preparação da amostra utilizando cromatografia gasosa com CG-DCE octadecílico (C18) extração discos. A mineralização foi determinada por análise de carbono orgânico total (COT). O processo de degradação foi avaliado durante 16 horas, período durante o qual a radiação solar incidente foi registrada por um radiômetro (Kipp & Zonen, modelo CUV 3). 58,8% de degradação em fotólise e 98,7% de degradação em fotocatalise com 250 mg/L TiO_2 e 10 mL/h H_2O_2 foram atingidos. A percentagem de mineralização atingido durante photocatalysis foi de 73%.

Palavras-chave: fotocatalise, tratamento da água, malation, pesticidas, coletor solar, radiômetro.

INTRODUCCIÓN

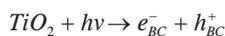
La mayoría de los compuestos presentes en las fuentes que abastecen las plantas de

potabilización pueden ser tratados eficientemente por procesos convencionales, sin embargo, algunos compuestos (especialmente plaguicidas) no son removidos por estos tratamientos (1), y se incumplen los parámetros de calidad establecidos por las normas de cada país.

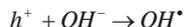
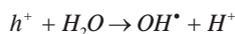
Los plaguicidas han sido ampliamente utilizados, principalmente con fines agrícolas, lo que ha llevado a la contaminación de los cuerpos de agua, causando un gran impacto en la salud y el ambiente (2).

El malatión es un plaguicida organofosforado, de toxicidad baja en muchos mamíferos, siendo por el contrario muy efectivo como insecticida para una gran variedad de insectos y ácaros (3).

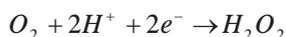
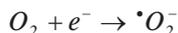
Las tecnologías de oxidación avanzadas (TOA) son capaces de degradar los contaminantes persistentes, inclusive hasta su completa mineralización, por lo tanto, no quedan residuos de compuestos orgánicos. Una de estas tecnologías es la fotocatalisis heterogénea, la cual se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante ($\lambda \leq 387$ nm) (4, 5, 6) por un semiconductor (fotocatalizador) en suspensión o impregnado en una superficie, que se fotoactiva cuando es irradiado con luz ($\lambda \leq 387$ nm) (5). El semiconductor más usado es el dióxido de titanio (TiO_2), que al estar fotoactivo permite pares electrón-huecos (6), estando los electrones (e^-) en la banda de conducción (BC) y los huecos positivos (h^+) en la banda de valencia (BV).



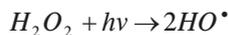
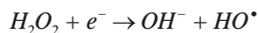
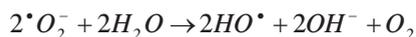
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O adsorbida como con aniones OH^- para formar radicales libre hidroxilo (OH^\cdot):



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales libre superóxido y peróxido de hidrógeno:



Tanto el radical libre superóxido ($\bullet O_2^-$) como el peróxido de hidrógeno generan más radicales libre hidroxilo mediante las siguientes reacciones:



El radical libre hidroxilo (HO \bullet) provoca la oxidación y, en ocasiones, hasta la mineralización de las sustancias orgánicas (5).

En los procesos de fotocatalisis se han empleado sistemas de colectores cilíndrico-parabólicos compuestos (CPC), los cuales concentran la luz solar por medio de láminas de aluminio en forma de parábola, dirigiendo la radiación sobre tubos transparentes de vidrio concéntricos a la lámina (7, 9). Los tubos de vidrio se encuentran situados en el foco geométrico de la parábola, que posee la particularidad de reflejar sobre el foco de la misma, la mayor parte de la radiación (8, 10). En las aplicaciones fotocatalíticas, la radia-

ción ultravioleta es fundamental para la activación del fotocatalizador.

Por otro lado, la fotólisis es la degradación de los contaminantes por la acción directa de la energía solar o la luz artificial (8).

Este trabajo pretende encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la degradación del malatión, aplicando la tecnología de fotocatalisis solar y correlacionando además datos de radiación solar medidos en cada experimento, los cuales puedan explicar la incidencia de este en el proceso de degradación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Malatión comercial (Proficol, al 57%), malatión estándar (Chem Service, pureza 99,99%), dióxido de titanio (P₂₅ Degussa, 70 anatasa: 30 rutilo), peróxido de hidrógeno (Protokimica, al 30% v/v), hidróxido de sodio (Protokimica, 1,0 M), ácido clorhídrico (Protokimica, 1,0 M). Las principales propiedades físicas del malatión aparecen en la Tabla 1.

Colector solar

El colector solar empleado en el presente trabajo para la degradación del malatión, constaba de tres módulos, cada uno con ocho tubos de vidrio Pirex unidos entre sí por conexiones de PVC (Figura 1). Cada módulo tenía un volumen útil de 27 L, y el tanque de almacenamiento donde fue recirculado el plaguicida era de 160 L. El agua que contenía el plaguicida, el TiO₂ y el H₂O₂, se recirculó a través de los tubos de vidrio. Se usó una bomba (Siemens, 3360 rpm) para permitir dicha recircula-

Tabla 1. Formulación y propiedades físicas del malatión comercial

Fórmula empírica	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
Nombre químico	S-[1,2-bis-(etoxi-carbonil)-etil]-O,O-dimetil ditiofosfato
Sinónimos	0,0-Dimetil-S-[1,2-bis (etoxicarbonil)-etil] ditiofosfato
Masa molecular	330.36 g
Densidad	1,23g/cm ³ (a 25 °C)
Densidad relativa del gas	11,4
Punto de ebullición	156 - 157 °C
Punto de fusión	2,8 - 3,7 °C
Presión de vapor	16,6*10 ⁻³ Pa
Solubilidad	agua: 145mg/L a 25 °C
	Soluble en solventes orgánicos.
	Poco soluble en éter de petróleo y en ciertos aceites minerales
Aspecto general	Líquido (aceite) claro, de color amarillento
	Como producto técnico (95%) es de color pardo
Factor de conversión	1 ppm = 13,7 mg/m ³
Categoría toxicológica	III, medianamente tóxico

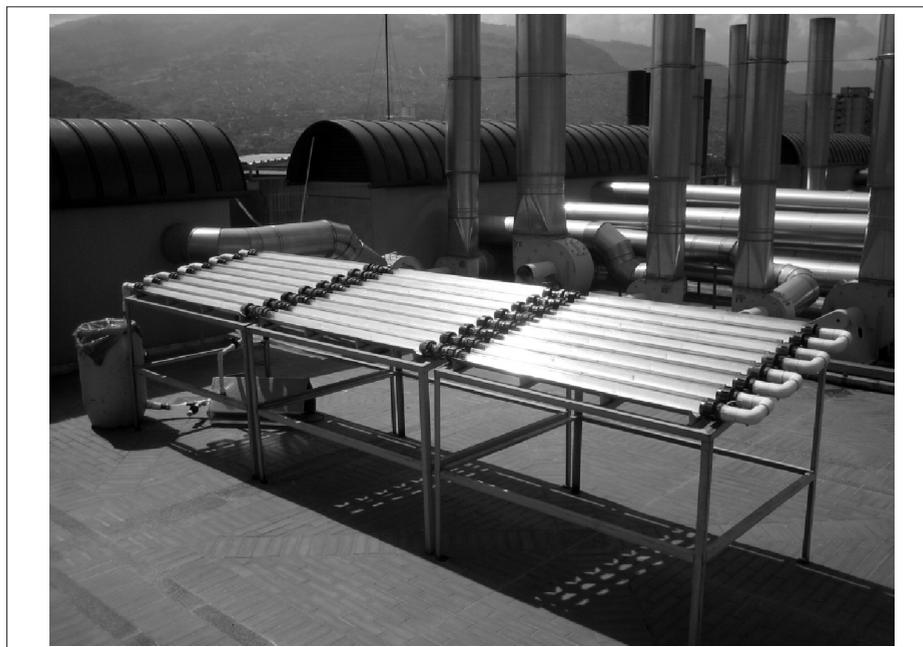


Figura 1. Colector solar empleado en la degradación de malatión, ubicado en la Sede de Investigaciones Universitarias (SIU) de la Universidad de Antioquia.

Tabla 2. Especificaciones de funcionamiento del colector solar empleado para degradar el malatión

Cantidad de tubos	8 tubos/módulo
Cantidad de módulos	3
Longitud total de un tubo	$L = 1\,500\text{ mm}$
Longitud del tubo irradiada	$L_{\text{irradiada}} = 1\,360\text{ mm}$
Diámetro externo del tubo	$D = 46\text{ mm}$
Espesor del tubo	$\delta = 1,4\text{ mm}$
Transmisividad del tubo	Por encima de 300 nm
Promedio de reflectividad del aluminio (300-400 nm)	0,85
Área total irradiada en el módulo	$A_{\text{irradiada}} = 0,2176\text{ m}^2$
Volumen total del módulo	$V = 27\text{ litros}$
Volumen total irradiado en el módulo	$V_{\text{irradiada}} = 18\text{ litros}$
Potencia de la bomba	0,5 HP
RPM de la bomba	3 360 rpm

ción. Las especificaciones del colector solar se muestran detalladamente en el Tabla 2.

El colector solar de cilindro parabólico compuesto (CPC) (9, 12), estaba ubicado en la Sede de Investigaciones Universitarias (SIU), soportado en una estructura metálica con una inclinación de 6° (valor cercano a la latitud de Medellín, Colombia: $6^\circ 17' 19,3''$) (10, 11), ya que con esta inclinación se consigue la máxima eficiencia de captación anual (9, 11). El radiómetro (Kipp & Zonen CUV 3) estaba ubicado cerca del colector, lo que permitía medir la radiación solar incidente sobre este último (Figura 2).

Cromatografía de gases

Para la extracción de las muestras se emplearon discos C_{18} (3M Empore) y un filtro de vidrio de extracción conectado a una bomba de succión (Gast, 60 Hz).

El análisis cromatográfico se realizó con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies (modelo 6890), para lo cual se usó una columna HP-5, de $30\text{ m} \times 320\ \mu\text{m} \times 0,25\ \mu\text{m}$, a un flujo de $2,8\text{ mL/min}$,



Figura 2. Radiómetro Kipp & Zonen CUV 3 empleado en la medición de la radiación solar.

con un recubrimiento de una película líquida de alto punto de ebullición (fase estacionaria). El gas de arrastre fue helio. La rampa de temperatura fue de 80 a 180 °C a una tasa de 30 °C/min, de 180-200 °C a 3 °C/min, y se dejó un minuto en 200 °C. La temperatura del inyector fue de 290 °C y la del detector fue de 300 °C. La inyección se hizo en modo *splitless*. El detector utilizado fue el de microcaptura de electrones (μ ECD), el tiempo de retención del malatión durante el análisis cromatográfico fue de 8,5 minutos.

Carbono orgánico total

Para el seguimiento de la mineralización se midió la disminución del carbono orgánico total (COT) mediante un analizador OI Analytical.

Procedimiento

Validación del análisis cromatográfico

La curva de calibración se realizó en el rango de 0,5 a 3,0 μ g/L, para lo cual se usó malatión estándar (Chem Service, pureza 99,99%), estando la menor concentración de la curva muy por arriba del límite de cuantificación calculado a partir de la desviación estándar del promedio de las áreas de diez inyecciones de blancos (mezcla de solventes utilizados en la elusión de la muestra: acetato de etilo-hexano) en el cromatógrafo de gases. También se determinó la repetitividad y el porcentaje de recuperación del método usado en la cuantificación del malatión. Para la repetitividad se hicieron diez inyecciones consecutivas de un estándar de 2,2 ppb en el cromatógrafo de gases.

Para hallar el porcentaje de recuperación se usó malatión comercial, a partir

del cual se preparó una solución madre de aproximadamente 1 000 mg/L, comprobándose por cromatografía que la solución tenía una concentración de 825 mg/L. A partir de dicha solución madre, se prepararon soluciones de tres concentraciones (0,9-1,8-2,7 μ g/L). En la evaluación de la recuperación se evaluaron tres volúmenes (10, 20 y 30 mL) de muestra por concentrar en los discos C_{18} ; con cada uno de los volúmenes se ensayó cada una de las tres soluciones preparadas. Los ensayos se hicieron por triplicado.

Fotólisis

Tanto en los ensayos de fotólisis como en los de fotocatalisis se usaron 15 μ g/L de malatión comercial, ya que en los monitoreos que se han realizado en recursos hídricos en Colombia, normalmente no se han encontrado cantidades superiores a 20 μ g/L de malatión.

Se recirculó agua a través del colector solar que contenía 15 μ g/L de malatión comercial, se ajustó el pH entre 6,0 a 6,5 y se recogieron muestras cada dos horas durante dieciséis horas para análisis por CG- μ ECD. La solución de malatión se preparó y homogenizó en el tanque de almacenamiento del colector antes de iniciar la fotólisis.

Fotocatalisis

A través del colector solar se recirculó agua que contenía 15 μ g/L de malatión comercial, dióxido de titanio y peróxido de hidrógeno. La concentración de dióxido de titanio fue una variable, y se usó en concentraciones de 100, 200 y 250 mg/L, respectivamente, adicionado siempre en el inicio de los experimentos. El volumen de peróxido de hidrógeno al 30% v/v,

también fue una variable, y este se adicionó en volúmenes de 10 mL a los 160 litros de solución cada hora durante las dieciséis horas de experimentación. En los otros ensayos se agregaron volúmenes de 20 mL/160 L cada hora durante las dieciséis horas. En el primer caso se agregó un volumen total de 160 mL de peróxido de hidrógeno al 30% v/v, que corresponde a 48 mL de peróxido de hidrógeno puro, y una masa de 67,2 g de peróxido de hidrógeno ($d = 1,4 \text{ g/mL}$) añadido durante las dieciséis horas de experimentación. En el caso de los 20 mL/160 L se agregó un volumen total de 320 mL de peróxido de hidrógeno al 30% v/v, que corresponde a 96 mL de peróxido de hidrógeno puro, y una masa de 134,4 g de peróxido de hidrógeno ($d = 2,8 \text{ g/mL}$) añadido durante las dieciséis horas de experimentación.

El pH siempre se ajustó a valores entre 6,0 y 6,5, en los casos en que fue necesario. El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto por degradar, lo cual se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (10).

La solución compuesta por malatión, TiO_2 y H_2O_2 siempre se preparó y homogenizó en el tanque de almacenamiento del colector solar. Finalmente, se encendió la bomba de recirculación del colector solar para iniciar el proceso de degradación. Se recogieron muestras cada dos horas para análisis por CG- μ ECD.

A cada muestra recogida del colector solar en los ensayos de fotólisis y de fotocátalisis, se le realizó extracción del malatión residual mediante discos C_{18} , usando el siguiente procedimiento:

- Se pasaron 10 mL de acetato de etilo-hexano en cada disco C_{18} .

- Sin dejar secar el disco, se adicionaron 10 mL de acetona.

- Se secaron los discos durante tres minutos, para lo cual se usó presión reducida de la bomba de vacío que se encontraba conectada al sistema de extracción.

- Después de los tres minutos, se adicionaron 15 mL de metanol y, posteriormente, sin dejar secar el disco, se adicionaron 20 mL de agua y luego 10 mL de la muestra de malatión residual recogida en los experimentos tanto de fotólisis como de fotocátalisis (10 mL fue el volumen de muestra que arrojó el mejor porcentaje de recuperación).

- Se dejó secar el disco durante 30 minutos.

- Finalmente, se realizó la extracción del malatión residual contenido en el disco, adicionando 60 mL de acetato de etilo-hexano en proporciones de 20 mL para no saturar el disco.

- El volumen de muestra recolectada se concentró en un roto-evaporador hasta alcanzar un volumen final de 10 mL que se inyectó en el cromatógrafo de gases.

Los experimentos de degradación y los análisis cromatográficos se realizaron por triplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Validación

Los mejores porcentajes de recuperación fueron obtenidos empleando 10 mL de solución de malatión: 99, 96 y 90% para las tres concentraciones empleadas; 0,9,

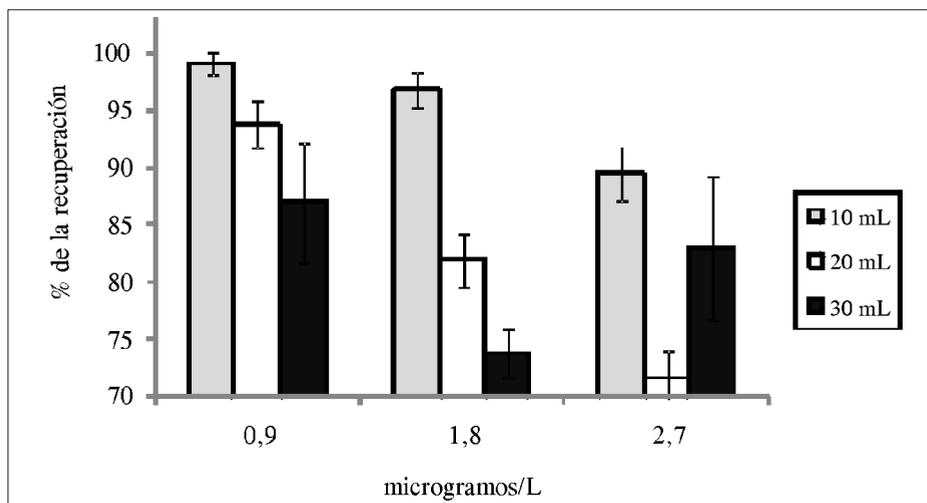


Figura 3. Porcentaje de recuperación de malatión.

1,8 y 2,7 µg/L respectivamente; y para un volumen de 20 mL y una concentración de 0,9 µg/L, 94% (Figura 3), lo que indicó que el volumen adecuado para realizar las extracciones del malatión residual en los experimentos de fotólisis y fotocátalisis era de 10 mL de muestra, ya que con 20 mL la tendencia a obtener buenos porcentajes de remoción no fue constante para todas las concentraciones (con 2,7 µg/L el porcentaje de recuperación fue el

más bajo de todos los experimentos: 72%). Con un volumen de 30 mL todos los porcentajes de recuperación estuvieron por debajo de 90%.

Fotólisis

En la Figura 4 se puede observar que las tres réplicas de la fotólisis tuvieron un comportamiento de degradación muy parecido durante las dieciséis horas de irra-

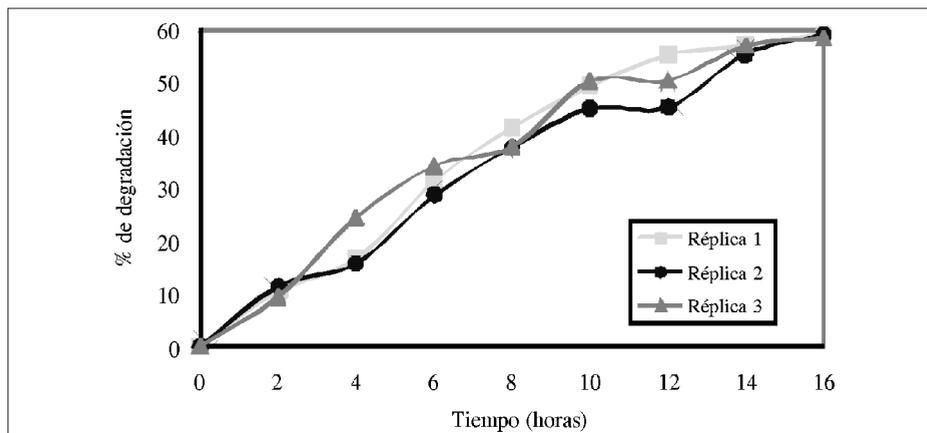


Figura 4. Porcentaje de degradación del malatión para las tres réplicas de la fotólisis.

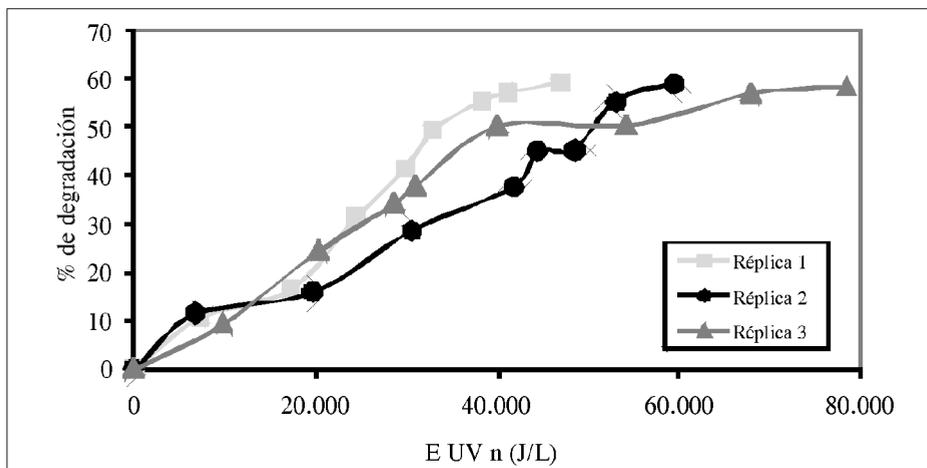


Figura 5. Porcentaje de degradación en función de la energía acumulada durante la fotólisis.

diación solar. Sin embargo, se observa en la Figura 5 que la energía acumulada para la degradación del malatión en las tres réplicas no fue la misma; inclusive con la réplica de menor energía acumulada de las tres efectuadas, réplica 1 (46,776 J/L), fue suficiente para alcanzar los mismos porcentajes de degradación que con las otras dos: réplica 2 (59,246 J/L) y réplica 3 (78,377 J/L). Las tres réplicas de la fotólisis no se hicieron consecutivamente, si no que se dejaron transcurrir una o más semanas, con el fin de evitar que tuvieran un mismo periodo climático. La réplica que tuvo menor energía acumulada fue la que tuvo más horas nubladas. Este hecho es importante, ya que demuestra que no se requieren días muy soleados para realizar fotólisis o fotocatalisis.

Con el ensayo de fotólisis se demuestra que el malatión no es muy fotoestable frente a la radiación solar, alcanzándose 58,8% de degradación a las dieciséis horas de irradiación solar.

En la Figura 6 se observa que el porcentaje de mineralización del malatión y

sus productos de degradación orgánicos (formados por su misma degradación) en las tres réplicas fue alto (más de 70%) durante las dieciséis horas de irradiación solar, corroborándose que la réplica de menor energía acumulada alcanzó los mismos porcentajes de degradación y de mineralización que las otras dos réplicas.

Fotocatalisis

Con la fotocatalisis se obtuvieron altos porcentajes de degradación, mayores que 96% (ver Tabla 3), con todas las combinaciones de catalizador y agente oxidante empleadas. Ello muestra que no se presentaron diferencias significativas entre los resultados obtenidos al aplicar la fotocatalisis solar, lo anterior sugiere que la fotocatalisis es una técnica adecuada para degradar el malatión presente en el agua. La mejor combinación fue 250 mg/L TiO_2 y 10 mL de H_2O_2 agregado cada hora, obteniéndose 98,7% durante las dieciséis horas de experimentación. Por el contrario, el experimento con el cual se obtuvo el menor porcentaje de degrada-

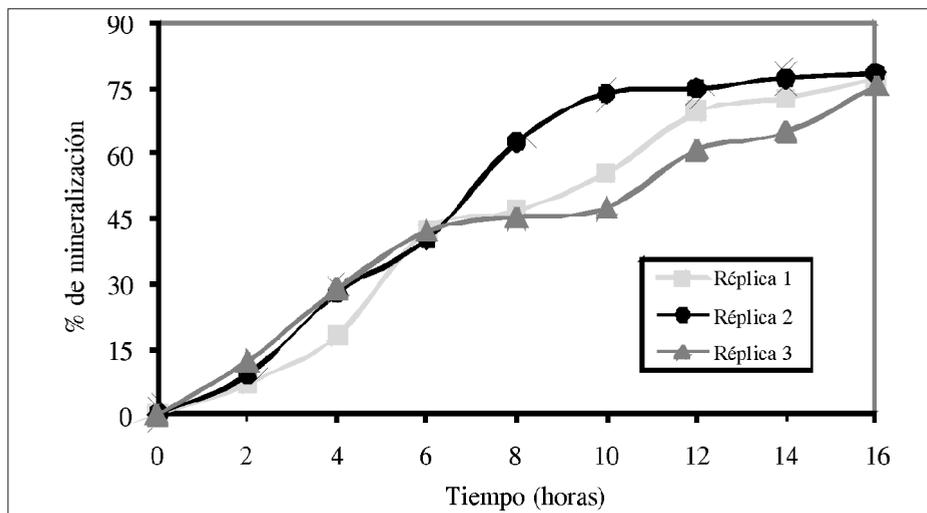


Figura 6. Porcentaje de COT mineralizado para las tres réplicas de la fotólisis del malatión.

Tabla 3. Experimentos de fotólisis y fotocatalisis de malatión durante dieciséis horas de irradiación solar

Réplica	TiO ₂ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mL/L)	Promedio del porcentaje de degradación	Promedio del porcentaje de mineralización	Promedio de E UV n (J/L)
1	0	0	58,79 ± 0,32	77,01 ± 1,42	61466,63 ± 15917,25
2					
3					
1	100	1	97,61 ± 0,63	29,88 ± 3,35	74903,01 ± 15684,95
2					
3					
1	100	2	97,86 ± 0,42	68,39 ± 1,97	80163,56 ± 7724,69
2					
3					
1	200	1	96,71 ± 0,46	58,57 ± 1,84	90867,70 ± 25704,89
2					
3					
1	200	2	98,28 ± 0,11	56,63 ± 2,45	80212,56 ± 13576,92
2					
3					
1	250	1	98,65 ± 0,24	74,93 ± 4,58	86772,45 ± 21559,19
2					
3					
1	250	2	97,83 ± 0,53	69,51 ± 2,08	101491,86 ± 16041,72
2					
3					

ción fue con 200 mg/L TiO_2 y 10 mL de H_2O_2 agregado cada hora, con 96,7% de degradación durante las dieciséis horas.

A las cuatro horas de irradiación solar, cuatro de los experimentos (Figura 7) superaron el 90% de la degradación del plaguicida, mientras en la fotolisis no superaron el 25% de degradación, lo que demuestra que la fotocatalisis tiene una gran incidencia en la velocidad de degradación del malatión en comparación a la fotolisis. Con compuestos orgánicos más fotoestables, la incidencia de la fotocatalisis se aprecia mucho más, ya que la velocidad de degradación por fotolisis de estos compuestos es muy pequeña, en comparación con la del malatión.

En la parte inicial de la curva de degradación del malatión, en las dos primeras horas de irradiación solar en la fotocatalisis con 100 y 200 mg/L de TiO_2 (Figura 7), al aumentar la cantidad de H_2O_2 agregada cada hora (al pasar de 10 mL a 20 mL por hora) se incrementó el porcentaje de degradación, lo que no ocurrió con 250 mg/L TiO_2 , ya que no se percibió un aumento de este porcentaje. Esto indicaría que cuando hay un exceso

de TiO_2 (como cuando se usaron 250 mg/L de TiO_2), el aumento del volumen de peróxido de hidrógeno agregado cada hora ya no influye en la degradación del malatión. El aumento de la cantidad de TiO_2 favorece la velocidad de degradación, pero a cierta concentración del fotosensibilizador se empieza a atenuar el paso de la radiación ultravioleta hacia el interior de la solución que se mueve a través de los tubos.

En la Figura 8 se observa que para los experimentos de 250 mg/L de TiO_2 , se obtuvo una mayor energía acumulada para el

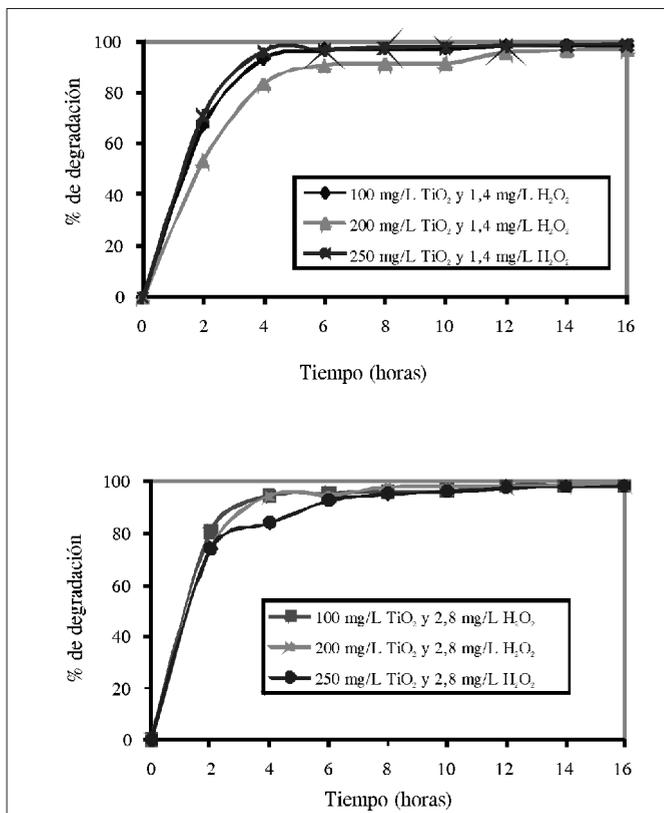


Figura 7. Porcentaje de degradación del malatión durante la fotocatalisis con las diferentes concentraciones de TiO_2 y H_2O_2 . Cada curva representa el mejor resultado obtenido de las tres réplicas de cada experimento.

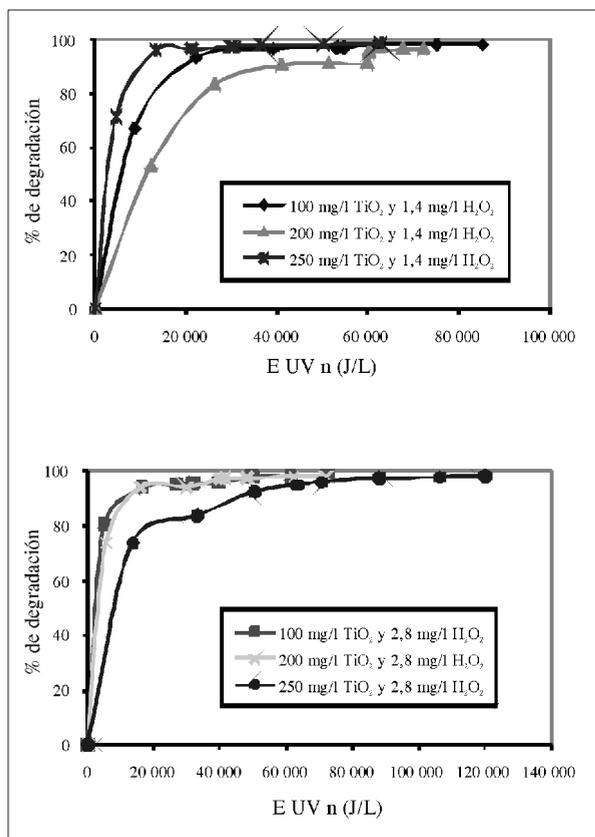


Figura 8. Porcentaje de degradación en función de la energía acumulada durante la fotocatalisis. El resultado es el promedio de tres réplicas de cada experimento.

experimento con 20 mL de H_2O_2 adicionado cada hora (días más soleados) que con 10 mL de H_2O_2 adicionado cada hora, aun siendo este último el experimento con el cual se logró un mayor porcentaje de degradación (98,7%). Los mejores resultados de degradación, se obtuvieron con energías acumuladas entre 80 000 y 87 000 J/L.

La disminución del porcentaje del COT en la fotocatalisis (Figura 9) demuestra que hubo mineralización, siendo la de 100 mg/L de TiO_2 y 10 mL de H_2O_2

agregado cada hora con la cual se alcanzó el menor porcentaje de mineralización.

Comparando los resultados de mineralización entre la fotolisis y la fotocatalisis se encontró que el mayor porcentaje de mineralización se dio durante la fotolisis y no durante la fotocatalisis donde era de esperarse. Este resultado se debe analizar desde el punto de vista de los productos de degradación (formados durante la fotodegradación) y los aditivos contenidos en el malatión comercial empleado. En la fotolisis, los compuestos absorben radiación, y si tienen un alto rendimiento cuántico (número de moléculas degradadas por número de moléculas que absorben radiación), se transforman con otros compuestos, inclusive hasta su mineralización. En la fotocatalisis, el radical libre hidroxilo (formado en la fotoactivación del TiO_2) oxida el malatión, sus productos de degradación y los aditivos, inclusive hasta su mineralización. Si el peróxido de hidrógeno (de donde se forma el radical libre hidroxilo) se agota, aún seguirá formándose radical libre hidroxilo a partir de las moléculas del agua, pero a una menor velocidad. Algunos aniones bloquean la acción del radical libre hidroxilo, inhibiendo la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos y, por lo tanto, impidiendo la mineralización.

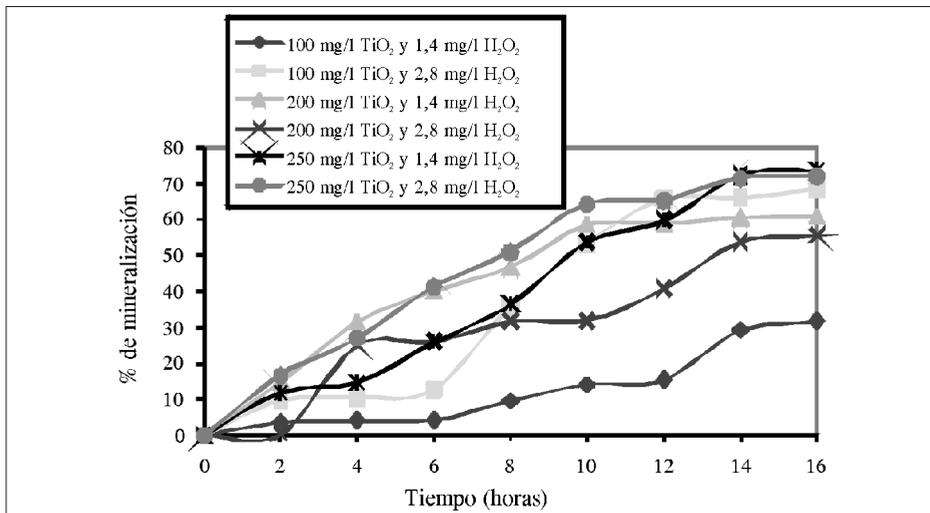


Figura 9. Variación del porcentaje de carbonógeno durante la fotocatalisis. Cada curva representa el mejor resultado obtenido de la disminución del porcentaje de carbonógeno en las tres réplicas de cada experimento.

Es por esto que pudieron haberse dado dos situaciones por las cuales no se alcanzó una mayor mineralización en la fotocatalisis: una, el agotamiento del peróxido de hidrógeno y otra, la reacciones de inhibición. Se podría pensar que en los ensayos de fotocatalisis del presente trabajo, si no ocurrió una total mineralización por oxidación con el radical libre hidroxilo, sí debería haber ocurrido una mayor mineralización por fotólisis, tal como sucedió; sin embargo, los experimentos de fotocatalisis se pudieron haber visto afectados por la presencia de la suspensión de TiO₂, la cual atenúa el ingreso de radiación ultravioleta en los tubos de vidrio del colector solar.

CONCLUSIONES

Se demostró que el malatión es un plaguicida fotosensible, ya que alcanzó un alto porcentaje de degradación en dieciséis horas de irradiación solar.

El mayor porcentaje de degradación del malatión fue obtenido empleando la fotocatalisis solar como método de degradación (98,7%) y bajo condiciones de catalizador y agente oxidante de 250 mg/L de TiO₂ y 10 mL/h de H₂O₂, a diferencia de la fotólisis, donde el porcentaje de degradación fue de 58,8%.

El mayor porcentaje de mineralización obtenido en la fotocatalisis fue 74,9%, lo cual se alcanzó con 250 mg/L y 10 mL/h, y en la fotólisis fue 77,0%.

La fotocatalisis incrementó la velocidad de degradación del malatión, ya que en tan solo cuatro horas de irradiación solar, se degradó más de 90% del malatión inicial, mientras que con la fotólisis para degradar el 58,8% se requirieron dieciséis horas, lo que sugiere que para degradar más de 90% del malatión empleando tan solo fotólisis, sería necesario un tiempo de irradiación solar superior a dieciséis horas.

Durante la fotocatalisis se requirió una energía acumulada de 20 000 J/L (en cuatro horas) para degradar más de 90% del malatión, mientras en la fotolisis, para degradar el 58,8% de malatión, se requirieron 40 000 J/L.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Blanco, J.; Malato, S.; Estrada, C.; Bandala, E.; Gelover, S.; Leal, T. Degradación de plaguicidas: estado del arte. En: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Madrid: Ciemat. 2001. Primera edición. p. 269.
2. Bandala, E. R.; Octaviano, J. A.; Albitar, V.; Torres, L. G. Designing and applying treatment technologies. G. B. Wickramanayake, y R. E. Hinchey (Eds). Battelle Press. 1998. pp. 177-182.
3. Peñuela, G.; López, B.; Stavro, X. Destrucción del plaguicida malatión utilizando colector solar. *Gestión y Ambiente*. 2005. **8** (2): 141-148.
4. Hoffmann, M.; Martin, S.; Bahnemann, D.; Choi, W. *Chemical Reviews*. 1995. **95** (1): 69-96.
5. Mills, A.; Le Hunte, S. *Chemistry Journal of Photochemistry and Photobiology*. 1997. **108**: 1-35.
6. Marín, J.; Montoya, J.; Monsalve, E.; Granda, C.; Ríos, L.; Restrepo, G. Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada. *Scientia et Technica*. 2007. **13** (34): 435-440.
7. Gómez, L.; Urkiaga, A.; Gutiérrez, M. Foto-oxidación de vertidos químicos. *Ingeniería Química*. 2000. **34**: 211-216.
8. Doménech, X.; Jardim, W.; Litter, M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Madrid: Ciemat. 2004. Segunda edición. pp. 30-32.
9. Gálvez, J.; Malato, S. Tecnología de fotocatalisis solar. *Cuadernos Monográficos*. 1996. **31**: 51-71.
10. Blanco, J.; Malato, S.; Peral, J.; Sanchez, B.; Cardona, A. Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. En: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Madrid: Ciemat. 2001. Primera edición. pp. 263-264.
11. Arroyave, J.; Correa, A. *Fotodegradación de malatión usando colector solar*. Tesis de grado (Ingeniero Sanitario), Universidad de Antioquia, Medellín. 2001. pp. 34-75.
12. Blanco, J.; Malato, S.; Estrada, C.; Bandala, E.; Gelover, S.; Leal, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. En: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Madrid: Ciemat. 2001. Primera edición. p. 58.