

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

ESCUELA DE POSTGRADO

MAESTRÍA EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE



**“DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE METAMIDOFOS POR ÓXIDO
DE ZINC”**

Tesis presentada por el bachiller:

HARRY RICARDO YUCRA CONDORI

Para optar el grado académico de:

Maestro en Química del Medio Ambiente

Asesor:

Dr. Gonzalo Dávila del Carpio

Arequipa – Perú

2016

DEDICATORIA:

La presente tesis se la dedico a Dios por haberme dado la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos, nuevas amistades y haberme dado la fortaleza para levantarme y salir adelante en este camino, también dedico esta tesis a mis padres Nancy y Jaime y a mi hermana Ana María por apoyarme y sostenerme siempre que los necesito.

AGRADECIMIENTO

A Dios por haberme ayudado a mantenerme en mis principios y convicciones, por haberme brindado una hermosa familia y entrañables amigos.

A mi familia por su ayuda, cariño y comprensión en los buenos y malos momentos.

A mi Asesor, docentes y amigos por el apoyo y los consejos que sirvieron para el desarrollo de esta investigación.

Agradezco especialmente a la Universidad Católica de Santa María y al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación tecnológica por el apoyo brindado mediante la subvención de la maestría.

.

A todos los que en algún momento de mi vida supieron darme un mensaje de aliento para continuar en este camino.

Muchas gracias por todo...

EPIGRAFE:

*Si de verdad queremos construir **una ecología que nos permita sanar todo lo que hemos destruido**, entonces ninguna rama de las ciencias y ninguna forma de sabiduría puede ser dejada de lado, tampoco la religiosa con su propio lenguaje.*

Papa Francisco.

ÍNDICE GENERAL

Contenido

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	3
INTRODUCCIÓN	5
CAPITULO I	9
MARCO TEORICO	9
1.1. Pesticidas.	9
1.1.1. Pesticidas organofosforados (OP).....	13
1.1.2. Impacto ambiental de los pesticidas:	15
1.1.3. Toxicidad de los organofosforados	17
1.1.4. Toxicocinética de los organofosforados	19
1.1.5. Metamidofos:	24
1.2. Fotocatálisis	27
1.2.1. Fotocatálisis homogénea.....	28
1.2.2. Fotocatálisis heterogénea.....	29
1.3. Óxido de Zinc	34
1.3.1. Factores que afectan a la eficiencia de la foto degradación con ZnO (50)	36
1.4. Métodos de determinación de pesticidas organofosforados	39
1.4.1. Cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC)	40
1.5. Análisis de antecedentes investigativos:.....	43
CAPITULO II.....	46
MATERIALES Y METODOS	46
2.1. Tipo de investigación.....	46
2.2. Materiales.....	46
2.2.1. Materiales, reactivos y equipos:.....	46
2.3. Métodos.	47

2.3.1. Parámetros de validación del método de determinación de metamidofos por HPLC – DAD	47
2.3.2. Método para la determinación de Metamidofos por HPLC.....	52
2.3.3. Degradación fotocatalítica de metamidofos	52
2.3.4. Modelamiento matemático	53
2.3.5. Estrategia de recolección de datos	54
CAPITULO III.....	55
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
3.1. Preparación de estándar secundario de metamidofos	55
3.2. Preparación de una solución de metamidofos comercial.....	55
3.3. Validación del método de determinación de metamidofos por HPLC – DAD61	
3.3.1. Linealidad	62
3.3.2. Precisión.....	63
3.3.3. Exactitud	64
3.3.4. Límite de cuantificación y detección	65
3.4. Validación del método TLC semi-cuantitativo para determinar y cuantificar metamidofos.....	66
3.4.1. Linealidad	68
3.4.2. Precisión.....	69
3.4.3. Límite de cuantificación y detección	70
3.5. Determinación de la longitud de onda de emisión relativa de la lámpara de trabajo.....	72
3.6. Modelamiento de la degradación fotocatalítica de metamidofos	73
3.6.1. Efecto de la oscuridad y la luz UVA en la degradación del metamidofos	74
3.6.2. Efecto de la concentración inicial de metamidofos	75
3.6.3. Efecto de la concentración de ZnO.....	83
3.7. Cinética de degradación fotocatalítica de metamidofos	90
3.7.1. Determinación de la cinética de degradación fotocatalítica utilizando el modelo matemático propuesto.....	90
3.7.2. Determinación de la cinética de degradación fotocatalítica utilizando el modelo cinético de pseudo-primer orden	92

3.7.3. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood	99
3.8. Evaluación de una muestra real	101
3.9. Posible mecanismo de degradación fotocatalítica de metamidofos.....	104
CONCLUSIONES	107
RECOMENDACIONES.....	108
REFERENCIAS.....	109
ANEXO N° 1	118
ANEXO N° 2	128
ANEXO N° 3	137
ANEXO N° 4	142
ANEXO N° 5	153
ANEXO N° 6	156
ANEXO N° 7	158
ANEXO N° 8	162
ANEXO N° 9	165

RESUMEN

La agricultura convencional, poco técnica y olvidada, y la necesidad de satisfacer la demanda de alimentos, ocasiona que muchas sustancias tóxicas (pesticidas) sean utilizadas en esta actividad de manera indiscriminada y se dispersen hacia los ecosistemas por efectos del viento y las corrientes de agua, ocasionando un grave problema ambiental.

La presente investigación trata de buscar una alternativa para la identificación, cuantificación y degradación de pesticidas organofosforados, tomando como modelo al metamidofos, de esta manera brindar una alternativa para la remediación de lechos acuático contaminados con este pesticida.

Se validó un método HPLC-DAD para la cuantificación de metamidofos, siendo el método lineal, preciso y exacto para el monitoreo de metamidofos en un proceso ideal de degradación fotocatalítica, los límites de detección y cuantificación fueron 0.74 ppm y 1.17 ppm respectivamente; para esta validación se hizo uso de un estándar secundario preparado a partir de un estándar primario el cual contenía una concentración de 20000 ppm.

Se evaluó la fotocatalisis de metamidofos utilizando ZnO como fotocatalizador, se buscó el modelo matemático que mejor describa el comportamiento de los datos obtenidos, utilizando el modelo de Asociación exponencial de dos fases y

el modelo de Pseudo primer orden, siendo el de Asociación exponencial de dos fases el que mejor se ajusta a los datos experimentales.

Con el modelo matemático óptimo, se extrapoló para determinar el máximo porcentaje de degradación, siendo este de hasta 79.86% cuando se trabajó con 2g/L de óxido de zinc (ZnO) y una concentración de 15 ppm de metamidofos, con agitación constante, temperatura 25 ± 2 °C y un pH promedio de 6.78; el $t_{1/2}$ calculado con este modelo fue de 209.43 min para las condiciones ideales.

Palabras clave: HPLC-DAD, metamidofos, fotocatalizador, óxido de zinc, fotocatálisis.

ABSTRACT

The conventional agriculture, little technical and forgotten, and the necessity to satisfy the food demand, causes that many toxic substances (pesticides) are used indiscriminately and disperse into the ecosystems, to cause of wind and water currents, causing a serious environmental problem.

This research attempts to find an alternative for the identification, quantification and degradation of organophosphate pesticides, i.e. Methamidophos, thus providing an alternative for the remediation of water contaminated with this pesticide.

HPLC-DAD method was validated for quantitation of Methamidophos, the method is lineal, precise and exact for a metamidofos monitoring in an ideal photocatalytic degradation, the detection and quantification limits were 0.74 ppm and 1.17 ppm respectively; for these validation was prepared a secondary standard from a parent which contained a concentration of 20000 ppm of Methamidophos.

Photocatalysis of Methamidophos using ZnO as a photocatalyst was evaluated, a mathematical model that best describes the behavior of the data obtained was sought, using the exponential Association two phases model and the Pseudo – first order model, being the exponential Association two phases mathematical model which best fits the experimental data.

With the optimum mathematical model is extrapolated to determine the maximum rate of degradation, this being up to 79.86% when worked with 2g/L of zinc oxide (ZnO) and a concentration of 15 ppm of Methamidophos, with constant agitation, temperature 25 ± 2 ° C and an average pH of 6.78, the $t_{1/2}$ calculated with this model was 209.43 min for the most ideal conditions.

Keywords: HPLC-DAD, methamidophos, photocatalyst, zinc oxide, photocatalysis.

INTRODUCCIÓN

La industria, la agricultura convencional, poco técnica y olvidada, y la necesidad de satisfacer la demanda de alimentos, ocasiona que muchas sustancias tóxicas sean utilizadas en esta actividad de manera indiscriminada y más aún el hecho de que estas sustancias encuentren su camino hasta los ecosistemas dispersándose a grandes distancias por los vientos y las corrientes de agua, han hecho de estos compuestos tóxicos un grave problema ambiental.

La dirección de la investigación durante las últimas décadas tuvo como objetivo no sólo la identificación de estos compuestos tóxicos, sino también su degradación en los medios.

El uso continuado de los pesticidas conducirá inevitablemente a que las plagas desarrollen mayor resistencia y necesariamente a un desarrollo de productos agroquímicos más fuertes e incluso más dañinos.

Los OP son ampliamente utilizados para el control de plagas y el estudio de su comportamiento en el medio ambiente es de vital importancia. El potencial

contaminante de estos compuestos en agua y sedimentos es alto debido a sus propiedades físico-químicas tales como la solubilidad en agua, capacidad de adsorción (K_{oc}), y vida media (> 25 semanas). (1)

Los OP están comprendidos dentro de los 10 pesticidas más utilizados en todo el mundo. Se aplican en diferentes tipos de cultivo para la eliminación de plagas. Estos compuestos son extremadamente tóxicos, actuando sobre la actividad de la acetilcolinesterasa. Los niveles de residuos de OP han sido reportados en aguas ambientales.(2,3)

En la región de Arequipa aún se practica una agricultura convencional, la cual viene vertiendo en el suelo muchas sustancias tóxicas y persistentes. Dentro de estas sustancias tóxicas utilizadas para la erradicación de plagas, se encuentran los compuestos organofosforados que son ampliamente utilizados, sin embargo, estos compuestos tienen un efecto dañino sobre la salud humana, debido a que son inhibidores de la actividad de la acetilcolinesterasa, ocasionando cuadros de envenenamiento agudo.

Dentro de los procesos de degradación y purificación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos se incluyen procesos de adsorción (sobre carbón activado), acción microbiana (biodegradación), y la oxidación química. Sin embargo, en cada técnica existen limitaciones y desventajas, ante ello, los procesos que implican la luz como fuente de energía para degradar compuestos orgánicos, han recibido una atención creciente en los últimos años debido a que superaron las desventajas de los procesos anteriores.

La presente investigación busca estudiar la degradación de un pesticida organofosforado (metamidofos) utilizando la fotocatalisis como un proceso de depuración para este contaminante en lechos acuáticos.

HIPÓTESIS

Dado que la fotocatalisis con óxidos metálicos es un proceso muy utilizado para la degradación de compuestos orgánicos, es posible la degradación fotocatalítica de metamidofos utilizando ZnO como fotocatalizador.

OBJETIVOS

- 1) Validar un método para la determinación cuantitativa de pesticida metamidofos por Cromatografía líquida de alto performance.
- 2) Foto-degradar el metamidofos utilizando ZnO.
- 3) Evaluar la cinética de degradación de metamidofos con ZnO.

CAPITULO I

MARCO TEORICO

1.1.Pesticidas.

Desde hace ya mucho tiempo se ha venido utilizando sustancias químicas para el manejo y control de plagas; es así que alrededor de los años 70's Pliny propuso el uso de arsénico para matar a los insectos. Desde principios del siglo XIX, ciertos compuestos inorgánicos tales como el arseniato de plomo, verde de París (acetoarsenito de cobre), fluorosilicato de sodio, fosfato de zinc, entre otros han sido utilizados como insecticidas, sin embargo, lo que no se pudo prever en ese momento fue que los pesticidas arsenicales podrían persistir en el suelo hasta 40 años. (4)

En general, el término “pest” se traduce del inglés como “plaga” que se refiere a cualquier insecto, roedor, nematodo, hongos, mala hierba, o cualquier otra forma de planta terrestre o acuático, animal, virus, bacterias u otros microorganismos que dañan a las plantas de jardín, árboles, alimentos, artículos del hogar, o es un vector de enfermedades. (4)

En la agricultura, las plagas incluyen insectos y ácaros que se alimentan de los cultivos, las malas hierbas en los campos plantas acuáticas que obstruyen riego; agentes que causan enfermedades de las plantas, tales como hongos, bacterias, virus, nematodos, caracoles, babosas, y roedores que consumen enormes cantidades de granos y semillas.

Los pesticidas se pueden clasificar, en función de su proceso de evolución, modo de acción, la naturaleza química y la especie objetivo. La figura I.1, presenta una vista esquemática de la categorización de los plaguicidas en diferentes clases.(4)

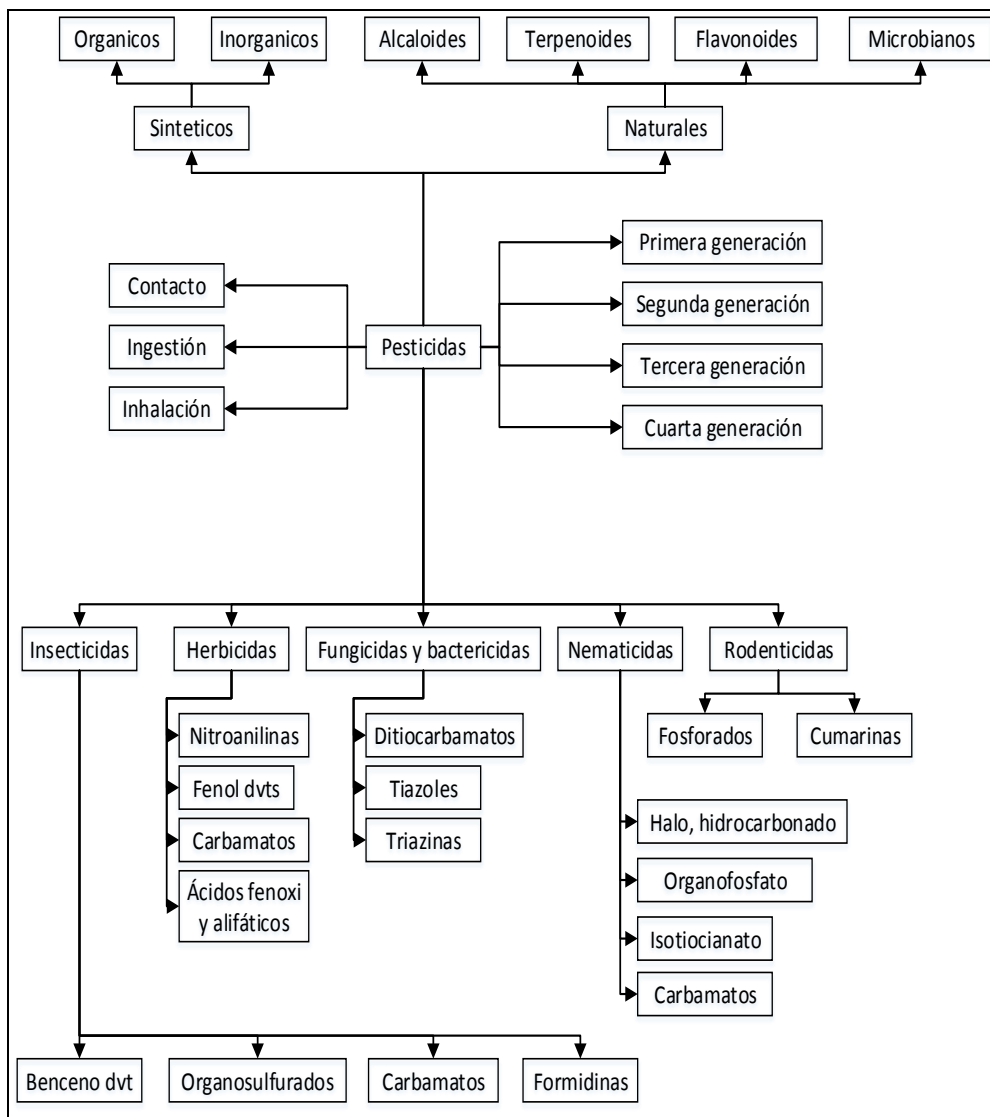
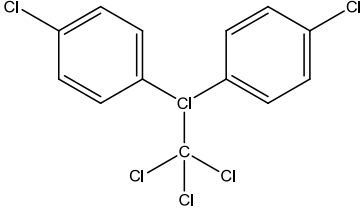
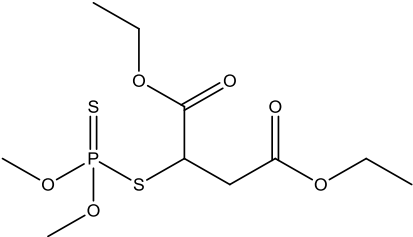
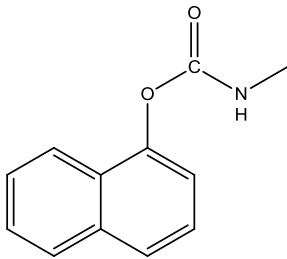
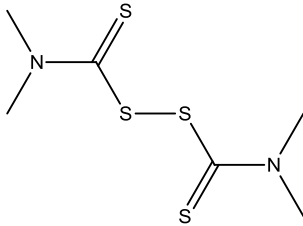
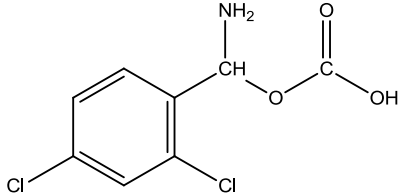
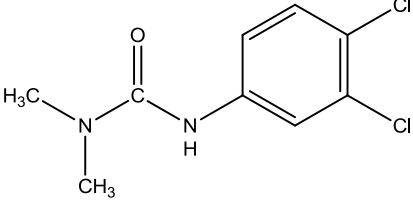
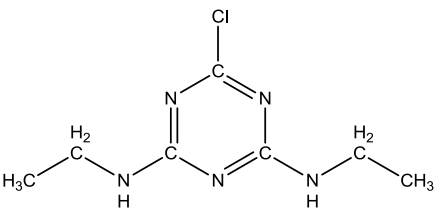
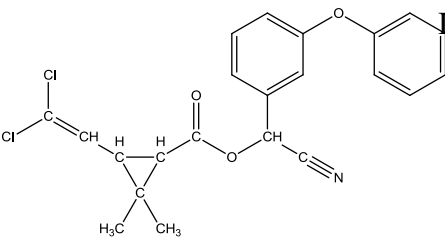
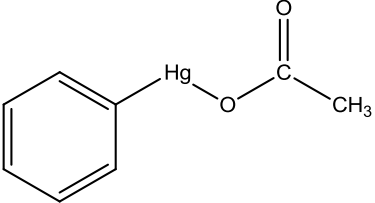
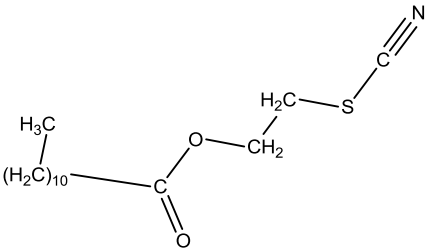


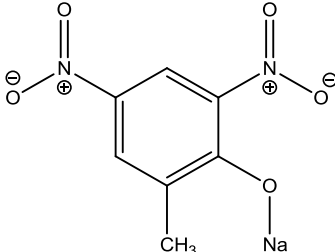
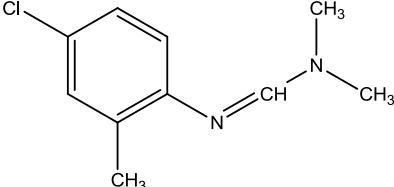
Figura I. 1 Clasificación de los pesticidas (Fuente: *Handbook of pesticides: Methods of Pesticide Residues Analysis*). (4)

Los pesticidas se pueden clasificar según su naturaleza química general en varios tipos principales, como se muestra en la Tabla I.1.

Tabla I. 1 Clasificación química de los pesticidas.

Clasificación química de los pesticidas				
No	Tipo químico	Ejemplo	Estructura	Acción típica
A	Organoclorados	p, p'- DDT		Insecticida
B	Organofosforados (OP)	Malatión		Insecticida
C	Carbamatos	Carbaril		Insecticida
D	Ditiocarbamatos	Thiran		Fungicida
E	Derivados de ácidos carboxílicos	2, 4, - D		Herbicida

F	Ureas sustituidas	Diuron		Herbicida
G	Triazina	Simazina		Herbicida
H	Piretroide	Cipermetrina		Insecticida
I	Productos de Neem	Nimbidia (Azadiractina)	$C_{35}H_{44}O_{16}$	Insecticida
J	Otros			
1	Organometalicos	Acetato de fenilmercurio		Fungicida
2	Tiocianatos	Lethane 60		Insecticida

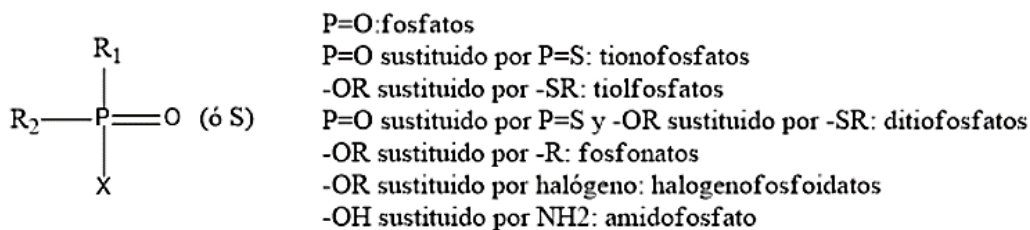
3	Fenoles	Dinitroresol		Insecticida
4	Formamidas	clordimeformo		Insecticida

Fuente: Handbook of pesticide: Methods of pesticide residues analysis.(4)

1.1.1. Pesticidas organofosforados (OP)

Químicamente los OP son ésteres del ácido fosfórico (fósforo pentavalente) con una variedad de alcoholes, generalmente son liposolubles y son altamente tóxicos; sin embargo su tiempo de vida media es relativamente corto.(5)

La investigación de los compuestos orgánicos del fósforo se inició en 1820 cuando Lassaigne preparó ésteres fosfóricos, posteriormente en 1937, fueron descubiertas sus propiedades por el Dr. Schrader quien propuso la siguiente fórmula general:



Donde R₁ y R₂ corresponden a diversos grupos funcionales y X puede ser un halógeno, paranitrofenol, derivados fenilamónicos fosfatos, etc. Las diferentes sustituciones de los radicales, pueden dar origen a nuevos grupos de compuestos en los cuales los

sustituyentes tienen gran influencia en las propiedades físico – químicas del compuesto y se relaciona así mismo con su selectividad.(6) (Tabla I.2)

Tabla I. 2 Sustitución de los radicales en el esquema general de los OP.

Fosfato	Alta toxicidad y escasa estabilidad. Ej.: Mevinfos $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Tiofosfatos	Son menos tóxicos que los fosfatos y constituyen un grupo importante. Ej.: Fenitrotión, Foxim. $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{S} \end{array}$
Tionotiofosfato o fosforoditionato	Ej.: Dimetoato, Azinfosmetílico, Metidatió, Forato, Malatió. $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{SR} \\ \\ \text{S} \end{array}$
Tiofosfato	Ej.: Oxidemetón-metil, Edifenfos, etc. $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{SR} \\ \\ \text{O} \end{array}$

Fosforoamidico o amidofosfato	Ej.: Metamidofos $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$
-------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fuente: Márquez Girón, Sara María et. al. (6)

Los OP por lo general son inodoros e incoloros, se les puede añadir colores para facilitar su reconocimiento, son lipofílicos por lo que pueden ser fácilmente absorbidos a través de la piel y las membranas mucosas, la mayoría de los agentes OP son líquidos sin embargo cuando se dispersan, pueden volatilizarse. (7)

1.1.2. Impacto ambiental de los pesticidas:

El aumento del consumo de pesticidas fue considerado como positivo en la producción agrícola, con el tiempo el hombre se dio cuenta del problema que representaba el uso de pesticidas y fertilizantes, en la figura I.2 se muestra la evaluación de causa – efecto de utilizar estos contaminantes. (4)

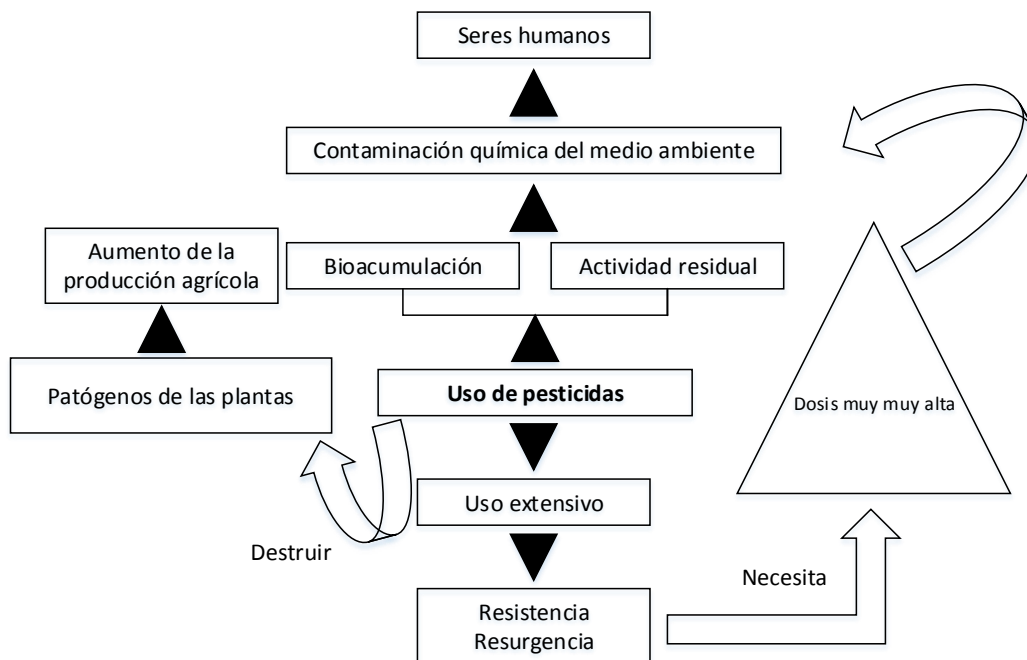


Figura I. 2 Causa y efecto de la contaminación con pesticidas.(4)

Aunque el agua es tratada antes de su entrega, el tratamiento no hace nada para eliminar las trazas de pesticidas y contaminantes industriales presentes en el agua. La

lixiviación de los campos agrícolas ha sido la fuente más importante de contaminación para el medio ambiente acuático. (4)

Los plaguicidas son peligrosos debido a su potencial toxicidad y contaminación ambiental considerando que algunos son altamente persistentes y que se encuentra en los sistemas acuáticos durante décadas. En la India, donde la exposición humana a los plaguicidas es una de las más altas del mundo, esta es una gran preocupación.(4)

Recientemente se ha reportado que los pesticidas y compuestos relacionados se han correlacionado con agentes causantes de cáncer. Estos pesticidas entran lentamente nuestros cuerpos y después de años, causan cáncer, trastornos del sistema inmunológico, trastornos del sistema hormonal y reproductivo, afectando incluso al feto. Los cánceres de los sistemas linfáticos y hematopoyéticos y el cerebro también están asociados con la exposición a los pesticidas. (4)

Los estudios han relacionado la creciente incidencia de linfoma no Hodgkin (NHL), una forma de cáncer, con el aumento del uso de OP y herbicidas fenoxi y los efectos acumulativos de estos contaminantes en el sistema humano. El uso frecuente de herbicidas, en particular el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), se ha asociado con un 200% -800% más de riesgo de tener NHL. Además de las personas que trabajan en la agricultura, la población en general también está en un alto riesgo de NHL debido a la utilización de estos pesticidas en los hogares. El uso de plaguicidas, en particular 2,4-D, ácido 2,4,5-triclorofenoxi, ácido 2-metil-4-clorofenoxi acético y OP han aumentado en los últimos 40 años. Este aumento ha jugado un papel importante en la contribución a la creciente incidencia de linfoma no Hodgkin. Los plaguicidas son capaces de alterar los procesos de génesis tumoral, y se presentan para causar una variedad de tipos de cáncer a través de un mecanismo inmunológico.(4)

A la preocupación por los efectos cancerígenos de los pesticidas, se agrega el último descubrimiento la cual es una nueva disciplina de la ciencia llamada la inmunotoxicidad, que examina sustancias que producen un impacto negativo sobre el sistema inmunológico. Una inmunidad reducida favorece en la incidencia de cáncer ya que permite que las células cancerosas formen con mayor facilidad un tumor. Los agricultores son los que están en mayor riesgo de adquirir enfermedades autoinmunes como la enfermedad de Hodgkin, melanoma, mieloma múltiple, leucemia y cáncer de

labio, estómago y próstata. Por lo tanto, se convierte en una necesidad detectar y tratar tales contaminantes.(4)

Para aliviar la preocupación pública y para proteger el medio ambiente, las restricciones regulatorias se imponen a estos grupos de pesticidas. De acuerdo con ello, el consumo y la venta de algunos de ellos han sido prohibidos, retirados, o severamente restringidos.

1.1.3. Toxicidad de los organofosforados

Los OP actúan formando enlaces covalentes con la acetilcolinesterasa, provocando su inactivación de la enzima de manera irreversible.

La acetilcolinesterasa, tiene la función de hidrolizar al neurotransmisor acetilcolina sobrante en los espacios sinápticos, permitiendo que la neurona colinérgica retorne a su estado de reposo, evitando así una transmisión excesiva de acetilcolina, que produciría una sobre estimulación del músculo y como consecuencia debilidad o cansancio.(8)

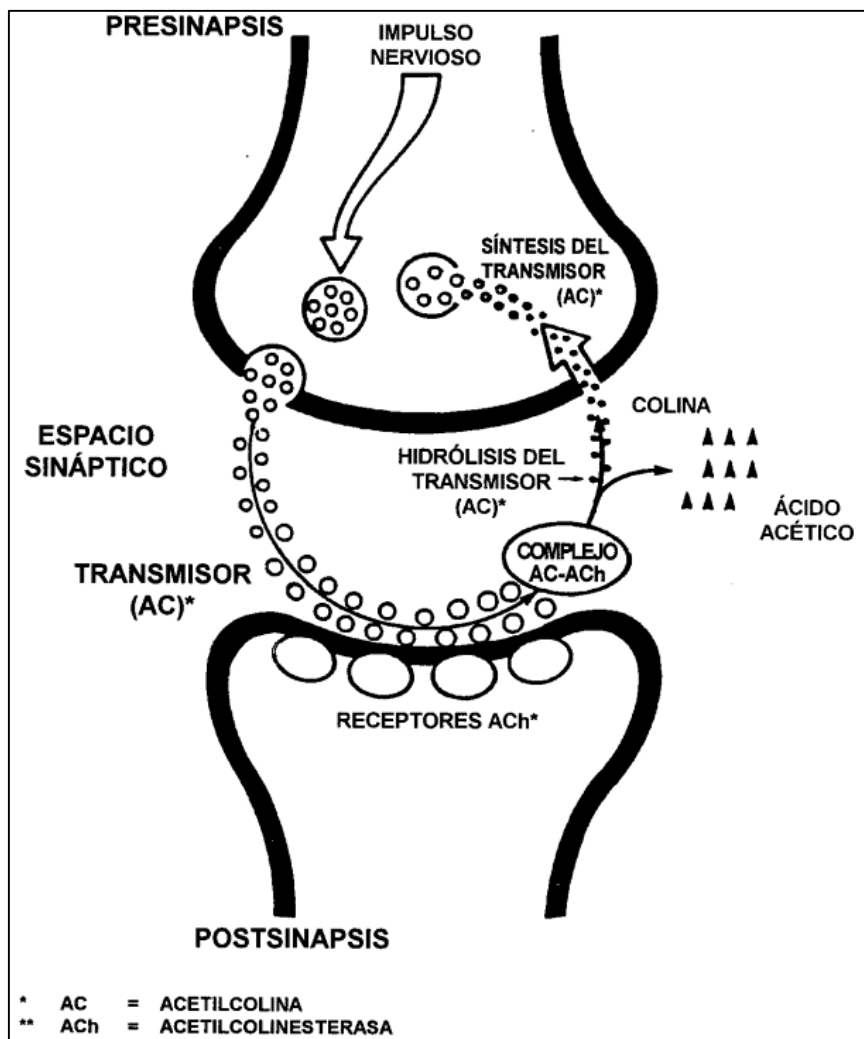


Figura I. 3 Transmisión del Impulso Nervioso en la Sinapsis Colinérgica.(6)

La acetilcolina se hidroliza a colina y ácido acético. La colina es reciclada al interior de la neurona presináptica para volver a sintetizar acetilcolina. (Figura I.3)

Hay dos tipos de enzima acetilcolinesterasa:

1.1.3.1. **La Colinesterasa Verdadera o de tipo E:** unida a las membranas de las neuronas, en las sinapsis ganglionares de la estructura neuromuscular del organismo y en los eritrocitos donde no se le conoce acción fisiológica, pero constituye un antígeno celular llamado Y_t .

1.1.3.2. **La Pseudocolinesterasa o de tipo S:** (butirilcolinesterasa), presente en forma soluble en casi todos los tejidos principalmente en hígado y plasma, pero en poca concentración en el sistema nervioso central y periférico.

La colinesterasa eritrocitaria se utiliza para evaluar el estado de intoxicación aguda de un paciente, mientras que la colinesterasa plasmática o pseudocolinesterasa es la que tarda en regenerarse, por lo que se utiliza en la evaluación de la exposición crónica.(8)

1.1.4. Toxicocinética de los organofosforados

1.1.4.1. Adsorción:

Los OP pueden ingresar al organismo por la vía cutánea, respiratoria y digestiva, las propiedades liposolubles de estas sustancias facilitan la penetración por las vías cutánea y por la mucosa respiratoria, estas ocurren en el proceso de formulación, mezclado, aplicación o almacenamiento de los pesticidas.

La toxicidad por vía dérmica depende de la rapidez con la que el ingrediente activo sea capaz de alcanzar la circulación general. La absorción a través de la piel no es uniforme en toda la superficie corporal para un determinado compuesto. En el caso del paratión, la absorción dérmica en distintas zonas del cuerpo humano varía desde el 0% en el arco plantar, hasta el 100% en el escroto. Entre ambas cifras están; 8.6% en la cara interna del brazo, alrededor del 33% en distintos puntos de la cara y el 63% en las axilas.

La temperatura ambiental elevada también favorece a la absorción cutánea, a consecuencia de un aumento de la circulación periférica en estas condiciones.(9)

1.1.4.2. Distribución

Los OP y sus metabolitos se distribuyen rápidamente por todo los órganos y tejidos, aunque las concentraciones más elevadas se alcanzan en el hígado y los riñones, antes de ser eliminados de manera prácticamente total por la orina y las heces. Poseen una corta vida media en el plasma y un elevado volumen de distribución.

No obstante, los compuestos más lipofílicos pueden almacenarse en pequeña proporción en los tejidos grasos y el tejido nervioso, dada su riqueza en lípidos, de

donde pueden ser posteriormente liberados, produciendo toxicidad crónica por bioacumulación.(9)

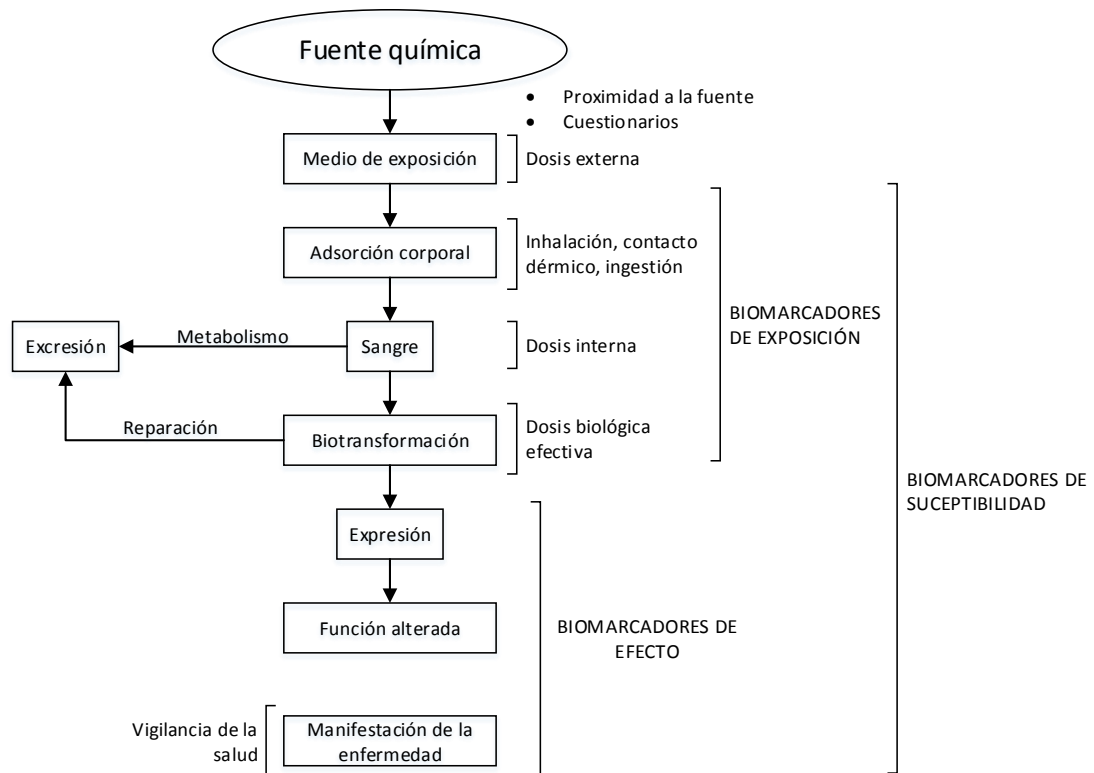


Figura I. 4 Esquematación del metabolismo de los pesticidas en el cuerpo.(10)

1.1.4.3. Mecanismo de acción

La enzima colinesterasa posee dos sitios reactivos: Un sitio aniónico (que sirve para fijar a la molécula de acetilcolina a través del catión N) y un sitio esteárico (responsable de la hidrólisis de la acetilcolina, así como el sitio de reacción de los OP).(11)

Los OP interactúan con el grupo OH de la SER (resto del aminoácido serina) del sitio activo esteárico. Se forma un intermediario de la enzima fosforilada y es la salida de estos grupos del sitio activo de la enzima lo que limita la velocidad del proceso y el consiguiente efecto tóxico. Los enlaces P-O no pueden ser hidrolizados por H₂O.(11)

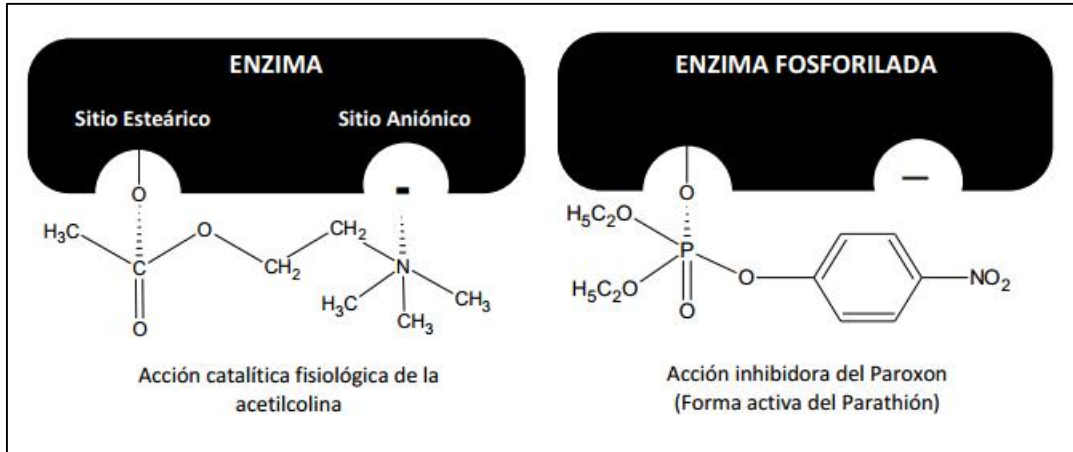
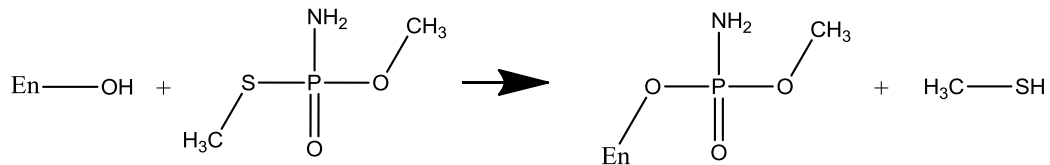


Figura I. 5 Sitios de Acción de los Órganofosforados (OP).(11)

Para el caso del metamidofos la unión puede ser de la siguiente manera:



La unión de un OP con la enzima puede durar desde 1 hora a semanas en deshacerse, para fines fisiológicos la inactivación de una enzima por más de 24 horas ya se considera irreversible. Este proceso se llama “envejecimiento de la enzima” lo cual hace más estable la unión del órganofosforado con la enzima.(11)

El enlace enzima - OP es fuerte, sin embargo, la enzima es susceptible de ser reactivada con la administración de oximas (hidroxilamina o con yoduro de aldoxima de metilpiridina), El tratamiento farmacológico se hace con atropina o con pralidoxima.(11)

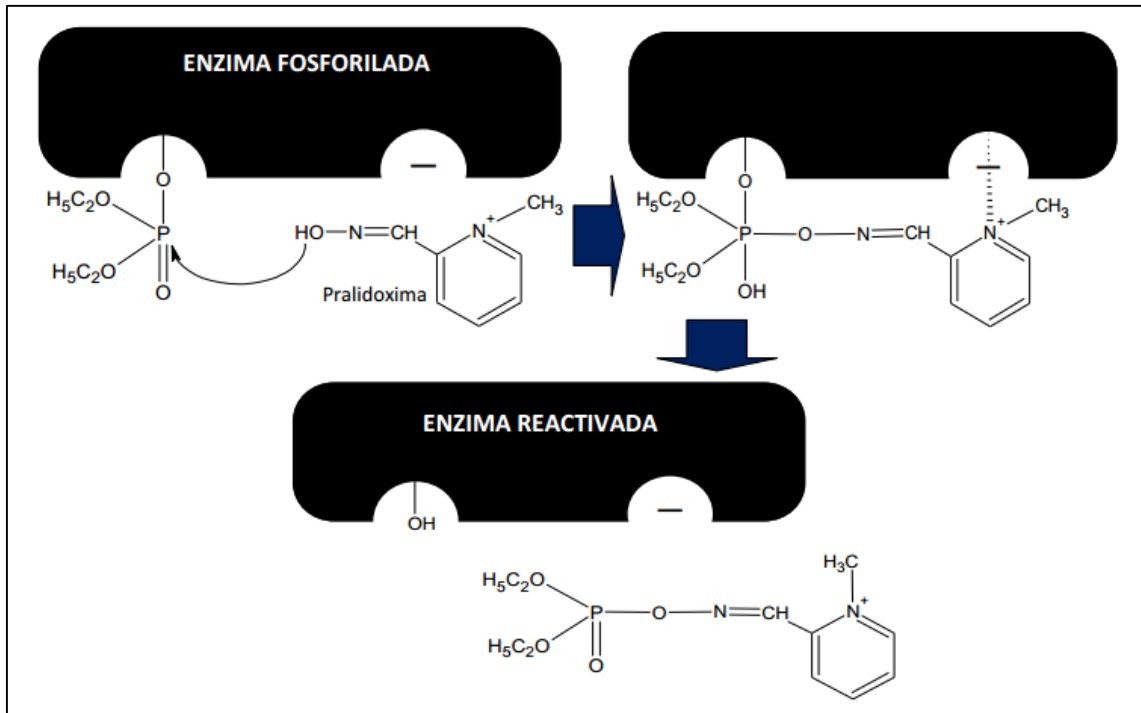


Figura I. 6 Reactivación de la Acetilcolinesterasa.(11)

1.1.4.4. Manifestaciones clínicas:

Los OP pueden producir cuatro efectos tóxicos:

- Inhibición de la enzima colinesterasa..
- Acción tóxica directa sobre distintos parénquimas.
- Disfunción de la placa mioneural postsináptica, “Síndrome Intermedio”.
- Inhibición de la enzima esterasa neurotóxica (ENT), produciendo una Neuropatía Retardada.

Los signos y síntomas pueden agruparse en tres síndromes de base colinérgica.,(8)

Tabla I. 3 Principales signos y síntomas producidos por una intoxicación con OP.

SÍNDROME NICOTÍNICO	Sinapsis ganglionales	<ul style="list-style-type: none"> • Cefalea • Hipertensión pasajera • Mareo • Palidez • taquicardia
	Músculo esquelético (placa motora)	<ul style="list-style-type: none"> • Calambres • Debilidad generalizada (incluido músculo respiratorio). • Fasciculaciones (pequeñas e involuntarias contracciones musculares visibles bajo la piel pero que no produce movimiento de miembros) • Mialgias • Parálisis flácida
SÍNDROME MUSCARÍNICO (Receptores muscarínicos principalmente en músculo liso, corazón y glándulas exocrinas)	Ojos	<ul style="list-style-type: none"> • Dificultad de acomodación del cuerpo ciliar • Epífora (abundante secreción lagrimal) • Hiperemia conjuntival • Miosis • Visión borrosa
	Membranas mucosas	<ul style="list-style-type: none"> • Hiperemia • Rinorrea
	Pulmón – bronquios	<ul style="list-style-type: none"> • Broncorrea • Cianosis • Disnea • Dolor Torácico • Espiración difícil por broncoconstricción y broncorrea • Tos
	Tracto digestivo	<ul style="list-style-type: none"> • Anorexia • Cólico • Incontinencia fecal • Diarrea • Náuseas • Sialorrea (excesiva producción de saliva) • Tenesmo • Vómito
	Corazón – vasos	<ul style="list-style-type: none"> • Bloqueo cardiaco

		<ul style="list-style-type: none"> • Bradicardia • Arritmias • Hipotensión
	Vejiga	<ul style="list-style-type: none"> • Disuria (dificultad para orinar, acompañado con dolor) • Micción involuntaria
	Piel	<ul style="list-style-type: none"> • Diaforesis (sudoración excesiva)
	Glándulas exocrinas	<ul style="list-style-type: none"> • Hipersecreción • Sudoración
SÍNDROME DEL SISTEMA NERVIOSO CENTRAL	Sistema Nervioso Central	<ul style="list-style-type: none"> • Ansiedad • Ataxia (descoordinación de movimientos) • Babinski (Es un reflejo que ocurre cuando el dedo gordo del pie se mueve hacia la parte superior del pie y los otros dedos se abren en abanico después de que la planta del pie haya sido frotada firmemente) • Cefalea • Coma con ausencia de reflejos • Confusión • Convulsiones • Depresión • Depresión de centros respiratorio y circulatorio • Perturbación mental • Irritabilidad • Somnolencia

Fuente: Extraído de libro “Las Bases Farmacológicas de la Terapéutica” (Goodman & Oilman).(6)

1.1.5. Metamidofos:

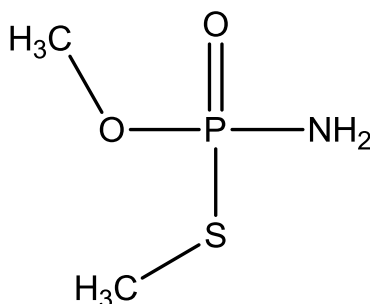


Figura I. 7 Estructura del metamidofos.

El Metamidofos es un OP insecticida, acaricida, su nombre químico es O,S-dimetilfosfamidotioato (UIQPA; CAS), cuya fórmula empírica es C₂H₈NO₂PS (P.M.: 141.129182 g/mol) y es considerado como Altamente Peligroso (Ib) por la OMS, por lo que debe llevar las señales de Peligro – Toxicó en las etiquetas de todas sus presentaciones comerciales. Los insecticidas ubicados en esta clasificación son de uso restringido.(13)

El metamidofos se presenta como cristales incoloros con un fuerte olor similar a mercaptano, y un punto de fusión de 44.9 °C. Es fácilmente soluble (> 200 g/L a 20 °C) en agua, acetona, dimetilformamida, diclorometano y 2-propanol, y es soluble en n-octanol (50-100 g/L), tolueno (2-5 g/L), y n-hexano (<1 g/L). La presión de vapor del metamidofos es de aproximadamente 3.5 x 10⁻⁵ mm Hg.(12)

Tabla I.4 Propiedades físico- químicas del metamidofos.

Peso molecular	141.129182 g/mol
Formula molecular	C ₂ H ₈ NO ₂ PS
XLogP3	-0.9
Recuento de enlaces donadores de hidrogeno	1
Recuento de enlaces aceptores de hidrogeno	4
Recuento de enlaces giratorios	2
Complejidad	95.7
Recuento de unidades unidas covalentemente	1
Densidad	1.27 g/cm ³ a 20 ° C
Estabilidad respecto al pH	Estable de 3 - 8
Índice de refracción	1.5092 a 40 ° C
Corrosividad	Corrosivos para las aleaciones que contienen acero y cobre. Incompatible con pesticidas alcalinos.

Fuente: Elaboración propia.

Afecta al sistema nervioso inhibiendo la acetilcolinesterasa, que es una enzima esencial para la transmisión normal de los impulsos nerviosos. Puede absorberse por ingestión, inhalación y contacto con la piel, causando irritación de los ojos y la piel, aumento de las secreciones nasales y bronquiales, paro respiratorio, calambres, convulsiones, náuseas, espasmos, hipotensión, bradicardia y miosis.

En los mamíferos, la biotransformación da lugar a la formación de metabolitos que son toxicológicamente insignificantes (IPCS, 1986; IPCS, 1993), es tóxico para peces (CL50 a 96 horas y 34 ppm), invertebrados acuáticos (EC50 48 horas: 0.27 mg/l), aves (DL50 por vía oral: 8-50 mg/kg de peso corporal) y abejas.(12)

Por lo tanto, ha sido clasificado como sumamente peligroso (1b) por la OMS, sumamente tóxico (categoría 1) por la EPA y muy tóxico (T+) por la UE.

- Es fatal si se ingiere, en contacto con la piel o si es inhalado.
- Causa irritación ocular.
- Provoca daños en el sistema nervioso central.
- Tóxico para la vida acuática.
- Efectos nocivos duraderos.



Figura I. 8 Señales de peligro para el metamidofos.

Es rápidamente metabolizado en los sistemas microsomales, las cuales rompen los enlaces P–N transformándolo en O, S-dimetil fosforotioato y amoníaco. Luego ocurren las desmetilaciones primero en el enlace P-S y luego en el enlace P-O para finalmente liberar ácido fosfórico. En la figura I.9 se muestran las principales rutas metabólicas del metamidofos dentro del organismo.

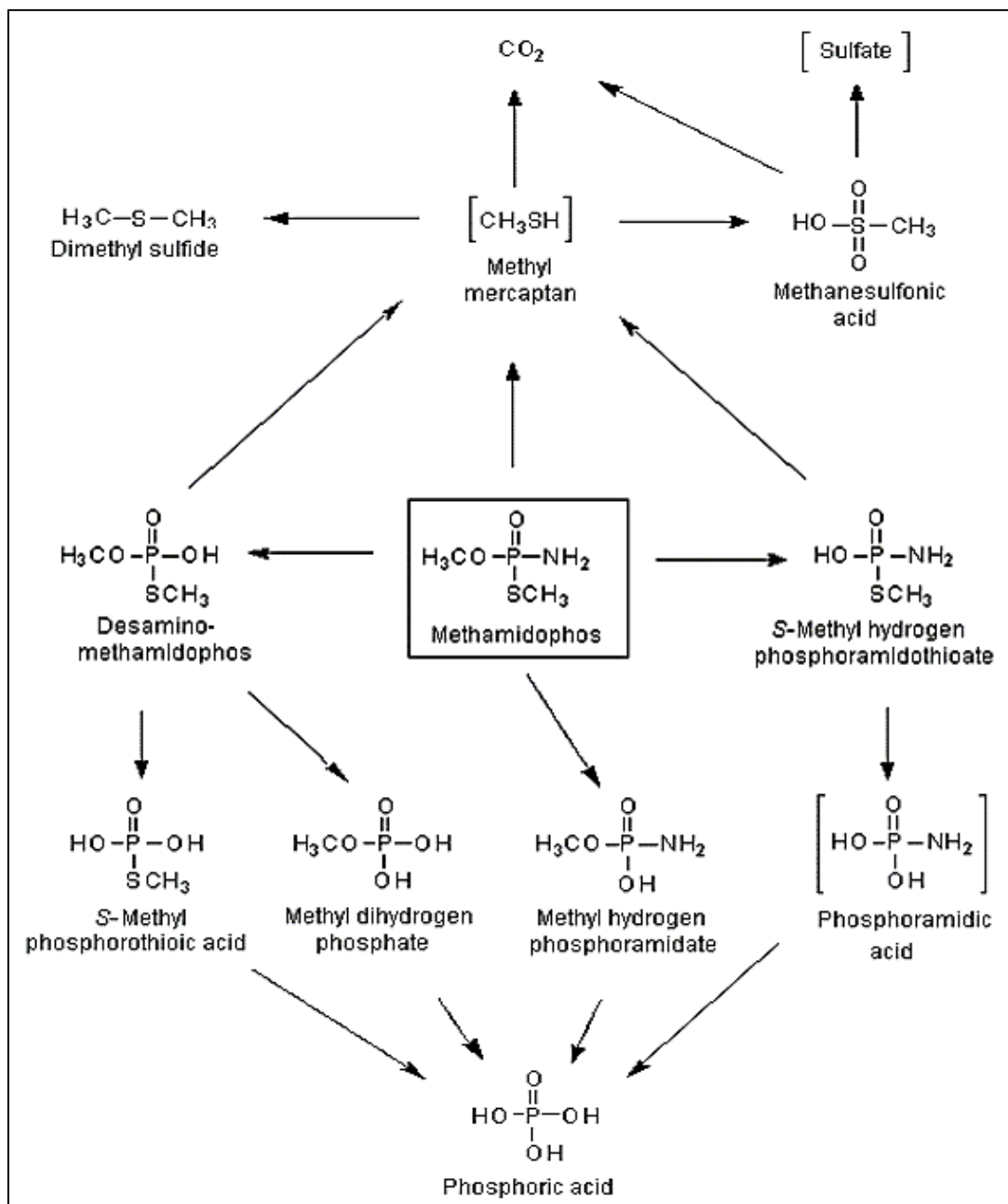


Figura I. 9 Ruta Metabólica del Metamidofos y sus metabolitos.

1.2. Fotocatálisis

El término fotocatálisis consiste en la combinación de la fotoquímica y la catálisis (13), por lo tanto la "fotocatálisis" indica aceleración de una fotorreacción debido a la presencia de un catalizador. Esta definición también tiene en cuenta la fotosensibilización (un proceso químico mediante el cual una entidad molecular se altera fotoquímicamente después de la absorción de la radiación por otra entidad

molecular llama un fotosensibilizador). Sin embargo, a diferencia de un proceso fotocatalítico, fotosensibilización descarta fotoaceleración de una reacción química, independientemente de si se produce en una fase homogénea o heterogénea. (14)

1.2.1. Fotocatálisis homogénea

Los sistemas fotocatalíticos homogéneos más utilizados son foto-Fenton y oxidación fotosensible por el oxígeno singlete. Las principales reacciones foto-Fenton en un ciclo catalítico mediante energía solar se ilustran en la figura I.10.

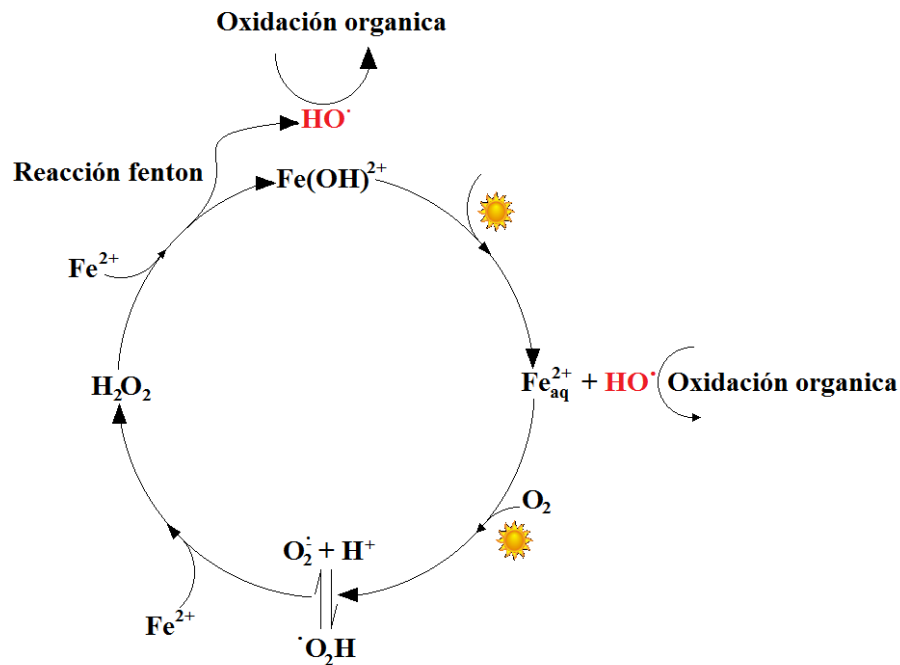
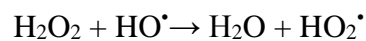
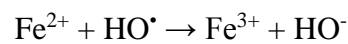


Figura I. 10 Principales reacciones foto-fenton en un ciclo catalítico con energía solar.

Los iones férricos hidratados ($[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$) son foto-reducidos a iones ferrosos en soluciones acuosas ácidas en presencia de radiación solar con longitudes de onda menores que 580 nm, dando lugar a radicales hidroxilos (HO^\bullet). Los iones ferrosos se reoxidan a férrico por el peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular, produciendo radicales reactivos adicionales, como hidroxilo y radicales hidroperoxilo.(15,16) Estos radicales oxidan rápidamente compuestos orgánicos convirtiéndolos en dióxido de carbono y agua.(17)

Las concentraciones de partida de peróxido de hidrógeno y iones ferrosos influyen críticamente la eficiencia general del proceso de oxidación solar, las tasas de oxidación generalmente aumentan con concentraciones iniciales de iones de hierro y peróxido de hidrógeno (18), sin embargo, un exceso de iones ferrosos o peróxido de hidrógeno puede causar la inhibición del proceso de oxidación fotoquímica solar, debido a que estas especies pueden competir con los compuestos orgánicos como eliminadores de radicales hidroxilo (19,20):



1.2.2. Fotocatálisis heterogénea

Un fotocatalizador heterogéneo es una sustancia semiconductora que puede ser activada químicamente por la radiación.

A diferencia de los metales que tienen estados electrónicos continuos, los semiconductores tienen un vacío de energía donde no hay niveles de energía disponibles para promover la recombinación de un electrón y el hueco producido por la foto-activación (Figura I.11).(21)

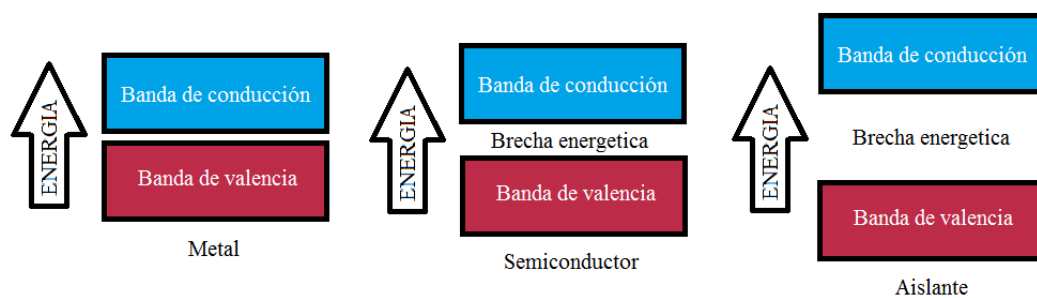


Figura I. 11 Esquemización de los estados electrónicos en metales, semiconductores y aislantes.

Un modelo de banda es a menudo utilizado para la representación esquemática de las estructuras electrónicas de los materiales foto-semiconductores. Si un foto-semiconductor es irradiado por la luz con la energía necesaria o mayor a la energía de su brecha energética (E_g), un electrón (e^-) en la banda de valencia llena (VB) será excitado a una banda de conducción vacía (CB), dejando un hueco positivo (h^+) en la

VB. Estos electrones fotogenerados y huecos positivos conducen a una reducción y oxidación, respectivamente, de compuestos que no necesariamente son adsorbidos en la superficie del fotocatalizador.(22) Los huecos positivos de la banda de valencia ($h\nu_{VB}+$) son potentes oxidantes, mientras que, los electrones banda de conducción (e_{CB-}) son reductores. Debido a sus estructuras electrónicas, los fotocatalizadores heterogéneos pueden actuar como mediadores en procesos químicos redox. El primer paso es la formación de portadores de carga por un fotón. Los electrones excitados y los huecos tienden a recombinarse muy rápidamente y disipar la energía en forma de calor.

El fuerte poder oxidante del hueco positivo puede permitir una etapa de oxidación de un electrón con agua, normalmente presente en el sistema, para producir radicales hidroxilos (HO^\bullet):

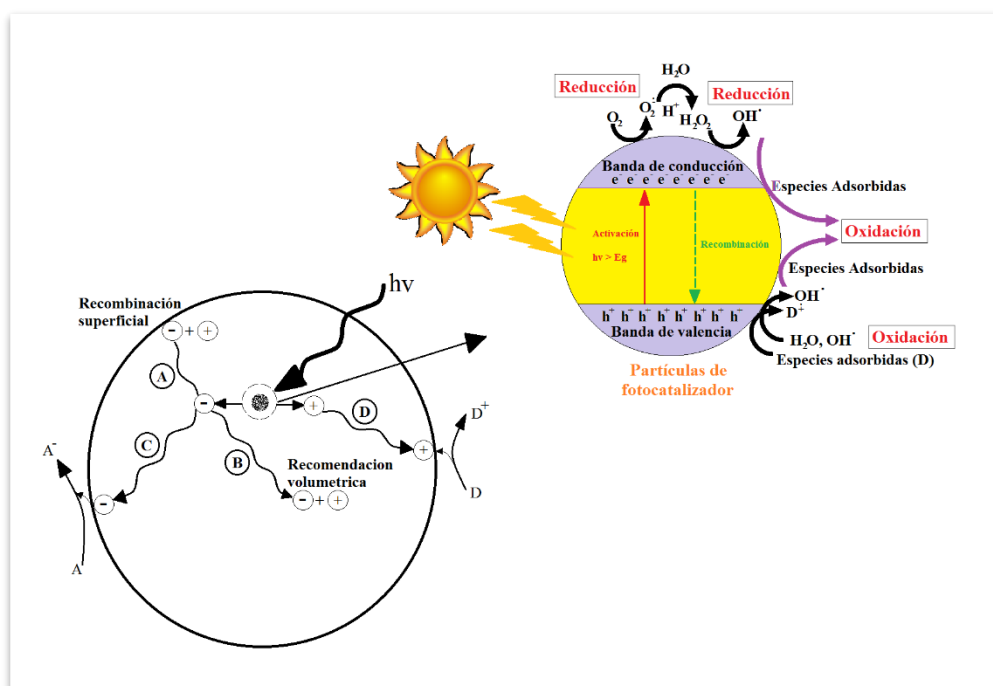
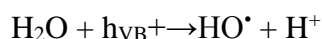


Figura I. 12 Ilustración esquemática del mecanismo básico de un proceso fotocatalítico heterogéneo.

La recombinación del par electrón-hueco puede ocurrir en (A) la superficie o (B) en la masa de la partícula semiconductor. La migración de los electrones

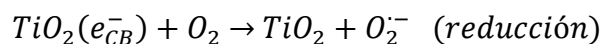
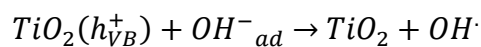
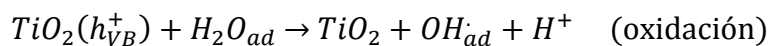
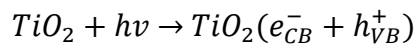
fotogenerados a la superficie del semiconductor puede conducir a la reducción de un aceptor de electrones (C). Así mismo, la migración de los huecos fotogenerados a la superficie puede conducir a la oxidación de un donante de electrones (D). El proceso de transferencia de electrones es más eficiente si la especie está pre-adsorbida sobre la superficie.(21)

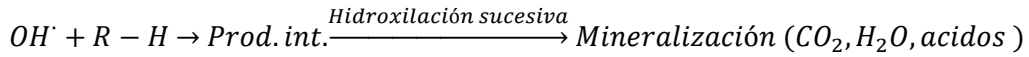
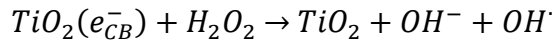
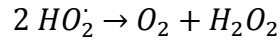
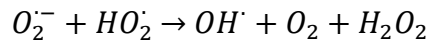
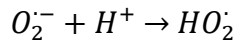
Al haber presencia de aire, debemos suponer que el oxígeno puede actuar como un aceptor de electrones y por tanto reducirá en los electrones en la banda de conducción para formar un ion superóxido, que también es un poderoso oxidante. La amplitud de la banda prohibida o brecha energética es una medida de la fuerza del enlace químico.(23)

Entre los foto-semiconductores tenemos ZnO, WO₃, MoO₃, ZrO₂, SnO₂, α-Fe₂O₃, TiO₂, etc. El TiO₂ es uno de los candidatos más prometedores para aplicaciones solares comerciales, debido a su estabilidad fotoquímica y alto poder de oxidación (3,2 eV vs NHE, con una longitud de onda de 388 nm).(24) Los inconvenientes del óxido de titanio, son que absorbe sólo en la región ultravioleta, que es de sólo 3-4% de la energía solar que llega a la superficie terrestre, y la alta tasa de recombinación del par electrón / hueco (e_{BC}^- / h_{VB}^+). Esto ha motivado el desarrollo de fotocatalizadores de TiO₂ capaces de absorber en la luz visible.(25)

Aunque la fotocatalisis se aplicó inicialmente para el tratamiento del agua, la atención también se ha dirigido hacia el tratamiento del aire. La desintoxicación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles es generalmente más eficiente en la fase de gas en comparación con la fase líquida.(26)

Las reacciones implicadas en la degradación fotocatalítica con TiO₂ se describe a continuación:(27)





Los procesos de transferencia de electrones entre las especies adsorbidas y semiconductor dependen de la posición de la brecha energética y el potencial redox de las especies adsorbidas.

La posición de borde de la banda de diferentes semiconductores vs el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) se ilustra en la Figura I.13. El potencial de borde de la banda sigue una dependencia del pH de Nernst, la disminución de 59 mV por unidad de pH, por lo tanto, el potencial de los electrones y los huecos fotogenerados puede controlarse por cambios en el pH.(26)

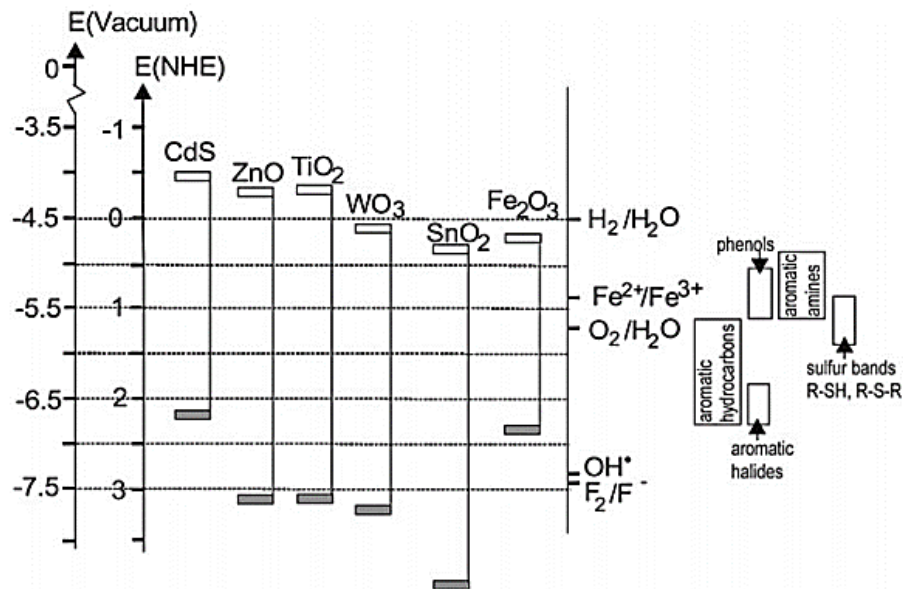


Figura I. 13 La posición de borde de la banda de varios semiconductores vs el electrodo de hidrógeno estándar (SHE) a pH 0.(28)

Tabla I. 5 Brecha energética y su correspondiente longitud de onda requeridos para la excitación de varios Semiconductores.

Semiconductor	Energía de la Band gap (eV)	Longitud de onda (nm)
TiO2 (rutilo)	3.0	413
TiO2 (anatasa)	3.2	388
ZnO	3.2	388
ZnS	3.6	335
CdS	2.4	516
Fe2O3	2.3	539
WO3	2.8	443

Fuente: Rajeshwar and Ibanez (1997) and Hoffmann et al., (1995).(29,30)

1.2.2.1.Fuentes de radiación

La fuente de radiación ultravioleta (UV), es una parte muy importante del proceso fotocatalítico. La radiación ultravioleta se refiere a la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda de 200 – 400 nm: UVA cubre 315-400 nm (3.10 a 3.94 eV), UVB 280 - 315 nm (3.94 a 4.43 eV) y UVC 200-280 nm (4.43 a 12.4 eV).(31)

Las lámparas UV artificiales pueden ser útiles para procesos fotocatalíticos. Las fuentes de UV artificiales están hechas de diferentes metales como mercurio, sodio, zinc / cadmio y gases nobles (neón, argón). Las líneas de emisión de mercurio son por lo general en el intervalo deseado de la energía para la conducción de las reacciones fotoquímicas. Las lámparas UV artificiales (Tabla I.6), se pueden agrupar en la lámpara de mercurio de baja presión, lámpara de mercurio de presión media y lámpara de mercurio de alta presión.

Un inconveniente de la energía solar, sin embargo, es su intermitencia y la variabilidad con ambos factores son geográficamente dependiente.(32)

La energía solar no se puede utilizar eficazmente para los procesos fotoquímicos homogéneos desde los reactivos típicos tales como H₂O₂ y O₃ no absorben significativamente la radiación por encima de 300 nm y ninguna de la radiación recibida en la superficie de la tierra está por debajo de 300 nm.(33) Por lo

tanto, la aplicación de la luz solar está claramente favorecida en los procesos heterogéneos fotocatalíticos frente a su aplicación en fotoreactores homogéneos.

Tabla I. 6 Fuentes de luz UV artificial.

Parámetro	Lámpara de mercurio de baja presión	Lámpara de mercurio de mediana presión	Lámpara de mercurio de alta presión
Tiempo de vida (h)	>5000	>2000	>3000
Rango de salida	80% en un rango estrecho alrededor de 254 nm.	Amplia pero no mucho por debajo de 250 nm	Fuerte por debajo de los 250 nm.
Densidad energética	Baja (~ 1 W/cm)	Moderada (~ 125 W/cm)	Alta (~ 250 W/cm)
La energía eléctrica a la energía del fotón	Alta (~ 30%)	Moderada (~15% para 200 – 300 nm)	Alta (~ 30% para 200 – 300 nm)

Fuente: Clasificación según Bolton et al., (1995).(33)

1.3.Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI, con una brecha energética de 3.37 eV (34), sus estructuras cristalinas son comúnmente sal de roca, wurtzita o blenda de zinc (estructura cúbica). La estructura de la sal de roca de ZnO es bastante rara, mientras que la wurtzita tiene mayor estabilidad termodinámica entre las tres estructuras, además de ser la más común (35–37), tiene una estructura cristalina hexagonal a presión y temperatura ambiente, pertenece al grupo espacial P63mc y exhibe una estructura no centro-simétrica, que permite las propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas.(38) La Figura I.14 muestra las estructuras de sal de roca, blenda de zinc y Wurtzita de ZnO.(39) Cada sub-red contiene cuatro iones Zn^{2+} rodeados por cuatro iones O^{2-} y viceversa, coordinados en los bordes de un tetraedro.(34) Esta coordinación tetraédrica formará simetría polar lo largo del eje hexagonal que induce el efecto de la piezoelectricidad y la polarización espontánea en el cristal wurtzita.(40,41)

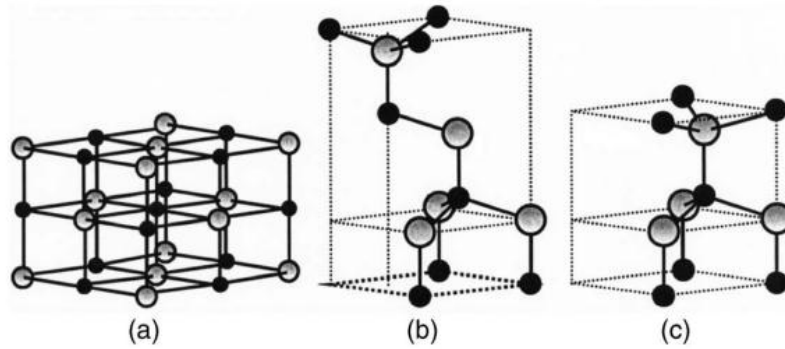


Figura I. 14 Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca- cúbica, (b) blenda de zinc- cúbica y (c) wurtzita-hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente.(37)

Kohan et al. y Van de Walle calcularon recientemente las energías de formación y la estructura electrónica de los defectos puntuales nativos e hidrógeno en ZnO. Los resultados de los cálculos para vacancias de oxígeno y zinc, sitios intersticiales y antisitios en ZnO se muestran en la figura I.15. Existen dos sitios intersticiales posibles en ZnO tipo wurtzita.

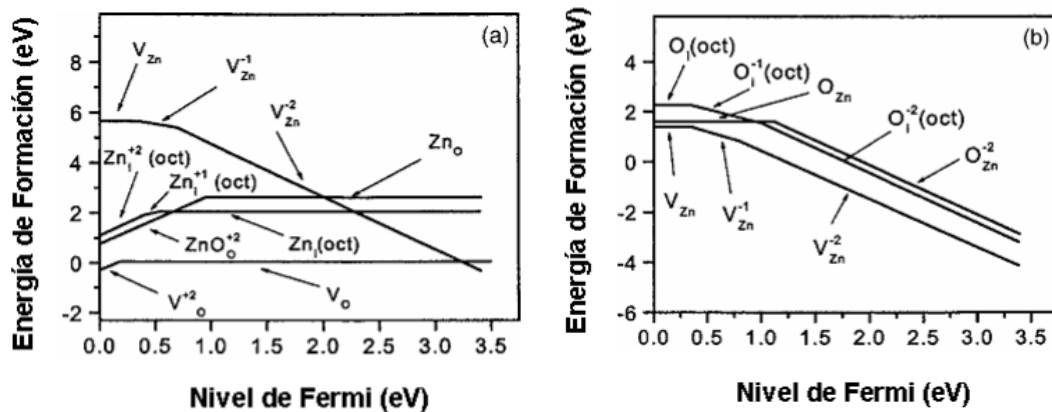


Figura I. 15 Energía de formación calculada para los principales defectos puntuales intrínsecos en ZnO como función del nivel de Fermi. (a) Condiciones de Zn abundante y (b) condiciones de O abundante.(37)

Las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas del ZnO pueden ser modificados o mejorados por el uso de ZnO en la nanoescala.(42,43) El ZnO es un material respetuoso del medio ambiente, ya que es compatible con organismos vivos, se presta muy bien a una amplia gama de aplicaciones diarias que no dejarán ningún riesgo para la salud humana y los impactos ambientales.(43) El ZnO ha recibido mucha

atención en la degradación y mineralización completa de los contaminantes ambientales.(44–46) El ZnO tiene casi la misma brecha energética que el TiO₂ (3,2 eV). Por otra parte, es relativamente barato en comparación con TiO₂. (47) La mayor ventaja de ZnO es la capacidad de absorber una amplia gama del espectro solar y más cuantos de luz que algunos óxidos metálicos semiconductores.(48) Los principales inconvenientes de ZnO son la brecha energética y la foto-corrosión. La absorción de la luz de ZnO se limita en la región de la luz visible que es debido a su energía de banda ancha. Esto da como resultado la recombinación rápida de las cargas foto-generadas causando baja eficiencia fotocatalítica.(49)

Tabla I. 7 Las propiedades ópticas y eléctricas de wurtzita.

Property	Value
Energy band-gap (E_g)	3.2 – 3.7 eV (Direct)
Exciton binding energy	60 meV
Effective electron mass (M^*)	0.24 - 0.30 m_e
Effective hole mass (m_h^*)	0.45 – 0.60 m_e
Electron Hall mobility at 300 K for n-type (μ_n)	200 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$
Electron Hall mobility at 300 K for p-type	5 – 50 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$
Refractive index (nw, ne)	2.008, 2.029
Intrinsic carrier concentration (n)	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Background carrier doping	n-type: $\approx 10^{20} \text{ electron cm}^{-3}$ p-type: $10^{19} \text{ holes cm}^{-3}$
Optical transmission, T ($1/\alpha$)	80 – 95 %

Fuente: Adaptado y modificado a partir de Jagadish y Pearton, 2006.

1.3.1. Factores que afectan a la eficiencia de la foto degradación con ZnO (50)

1.3.1.1.Cantidad

La tasa de fotodegradación inicialmente aumenta con el aumento en la cantidad de catalizador hasta alcanzar una cantidad óptima (aumento del área superficial activa y de sitios de reacción sobre la superficie del catalizador), sin embargo, el porcentaje

de la fotodegradación decrece a dosis más altas de fotocatalizador (menor dispersión de la luz, efectos de apantallamiento, aglomeración).(51–55)

1.3.1.2.Estructura

El ZnO nanoestructurado (nanorods, nanocables, nanoláminas, nanodumbbells, nanocintas, nanotetrapods, nanoflores y discos nanospiral) tiene un tamaño de nanoescala con una mayor área de superficie. Una alta relación superficie-volumen ofrece mejores propiedades físico-químicas.(56)

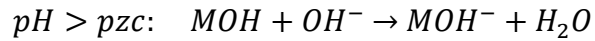
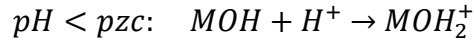
1.3.1.3.Sustrato

La eficiencia de la degradación se reduce cuando la concentración de sustrato aumenta, debido al hecho de que a más contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie del catalizador, mayor demanda de especies oxidantes ($\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}^{2-}$) para la degradación de los compuestos orgánicos. Sin embargo, el número de sitios activos sobre la superficie del catalizador se mantiene constante para una dosificación de catalizador, intensidad de la luz y el período de irradiación fijo, por lo tanto, la generación de radical hidroxilo es insuficiente, ya que hay sólo unos pocos sitios activos disponibles para la adsorción de iones hidroxilo. Por otra parte, los fotones son interceptados antes de que puedan llegar a la superficie del catalizador. (57–61)

1.3.1.4.pH de la solución

El pH juega un papel vital, porque no sólo afecta a la carga superficial de las partículas de catalizador (Haque et al., 2006), sino que también influye en las posiciones de bandas de conducción y de valencia en un semiconductor (Chong et al., 2010). Sin embargo, las aguas residuales tienen un rango variable de pH, esto hace que el proceso fotocatalítico sea más complicado. Generalmente, un compuesto orgánico es neutro cuando el pH de la solución es inferior a su valor de pKa. Cuando el pH de la solución es mayor que el valor de pKa, el compuesto este desionizado y existe como especie con carga negativa. Además, el pH de la solución tiene un impacto en la interacción electrostática entre la superficie de catalizador, las moléculas del disolvente, el sustrato y los radicales cargados formados durante el proceso de fotodegradación. La protonación y desprotonación de los compuestos orgánicos y la

superficie de fotocatalizador podrían ocurrir ya sea en ácido o en condiciones alcalinas como se muestra en las siguientes reacciones:



Por lo tanto, la superficie del semiconductor está cargado positivamente por debajo de su valor pzc y se carga negativamente cuando se excede su pzc. Los huecos fotogenerados (h^+) son las especies oxidantes predominantes a pH bajo, mientras que en medio neutro o alcalino, los radicales hidroxilo juegan el papel principal en la oxidación de los contaminantes orgánicos.(62) Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que los radicales hidroxilo son eliminados rápidamente a pH alto (la abundancia de los iones hidroxilo inhibe su reacción con el sustrato contaminante).(63) Por lo tanto, el pH debe ser cuidadosamente seleccionado para garantizar un proceso de degradación fotocatalítica eficiente.

1.3.1.5.Intensidad de luz

La velocidad de reacción fotocatalítica depende de la absorción de la luz por un fotocatalizador en proceso fotocatalítico.(48,58) Por otra parte, se controla la formación de pares electrón-hueco en el proceso de fotocatalisis. En un n-tipo de semiconductor tales como ZnO y TiO₂, el número de huecos foto-inducidos en la banda de valencia es mucho menor que los electrones fotogenerados en la banda de conducción. Los huecos fotogenerados son las especies activas limitantes.(64) A mayores intensidades de luz, la velocidad de fotodegradación es independiente del flujo radiante (ϕ^0). Bajo esta condición, la velocidad de reacción depende sólo de la transferencia de masa dentro de la reacción. Esto es debido a que la superficie del catalizador está completamente cubierta por los sólidos, lo que limita la transferencia de masa tanto para la adsorción y desorción. Por lo tanto, la velocidad de reacción se mantiene constante a pesar de un aumento en la intensidad de la luz.

1.3.1.6.Longitud de onda

La luz UVA proporciona fotones de luz suficiente para la activación fotónica del TiO₂ para la fotodegradación de 1,8-diazabicyclo, por lo general, la eficacia

fotocatalítica es superior a 254 nm.(65) Sin embargo, en la fotodegradación de 4-clorofenol, se encontró una eficiencia de degradación inferior a 254 nm, esto se debe a la emanación de la luz y su absorción parcial por parte del 4-clorofenol.(66)

1.3.1.7.Temperatura

La temperatura óptima para el proceso fotocatalítico está en el intervalo de 20 a 80 °C.(67) En general, un aumento en la temperatura de reacción puede aumentar la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos, sin embargo, también puede reducir las capacidades de adsorción de las especies de reactivas y el oxígeno disuelto. Esto se confirma con la ecuación de Van't Hoff-Arrhenius, donde la velocidad de reacción química constante, k es linealmente proporcional a $EXP(-1/T)$.

1.3.1.8.Especies inorgánicas

La recombinación de pares electrón-hueco se debe evitar para asegurar el proceso fotocatalítico para trabajar de manera más eficaz. La adición de oxidantes inorgánicos mejora la velocidad de fotodegradación por:

- Aumento del número de electrones atrapados para evitar la recombinación de par electrón-hueco.
- Generar más radicales y otras especies oxidantes para oxidar los intermediarios reactivos generados.
- El aumento de la concentración de radicales hidroxilo y velocidad de oxidación de los compuestos intermedios
- Evitar los problemas causados por la baja concentración de oxígeno.(68–70)

1.4.Métodos de determinación de pesticidas organofosforados

Elegir una técnica analítica, depende de una variedad de factores como el costo, disponibilidad, selectividad, sensibilidad, propiedades de los analitos y capacidad de análisis. Para el caso de los pesticidas, su determinación se lleva a cabo mediante técnicas cromatograficas.

1.4.1. Cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC)

Es un modo de cromatografía y una de las técnicas analíticas más utilizadas. El proceso cromatográfico se puede definir como la técnica de separación de transferencia de masa entre la fase estacionaria sólida y la fase móvil líquida.

Los componentes son primero disueltos en un disolvente y forzado a fluir a través de una columna cromatográfica donde la mezcla se separa en sus componentes. La resolución es importante y depende de la interacción entre los componentes del soluto y la fase estacionaria. (71)

1.4.1.1. Partes del sistema HPLC

- **Reservorios de solvente.** Sirven de almacén para los solventes HPLC para la operación continua del sistema, puede equiparse con un degasificador y filtros especiales que aíslan al solvente del efecto del medio ambiente.(71)
- **Bomba.** Permite el flujo constante y continuo de la fase móvil a través del sistema, las bombas más modernas permiten controlar la mezcla de diferentes solventes.(71)
- **Inyector.** Permite la introducción de la mezcla de analitos en la corriente de la fase móvil antes de entrar en la columna.(71)
- **Columna.** Es la parte más importante del sistema HPLC, responsable de la separación de los analitos de la mezcla. En la mayoría de los casos son un tubo de acero inoxidable lleno de muy pequeñas partículas de material poroso rígido (1 – 5 μm). (71)
- **Detector.** Permite el registro continuo de las propiedades físicas específicas de la columna de efluentes. El detector más utilizado es el de UV, el cual permite monitorizar la absorbancia UV a una determinada longitud de onda o en un lapso de longitudes de onda (arreglo de diodos).(71)
- **Sistema de control y adquisición de datos.** El sistema informático permite controlar los parámetros del instrumento de HPLC y adquiere los datos del detector y los monitorea.(71)

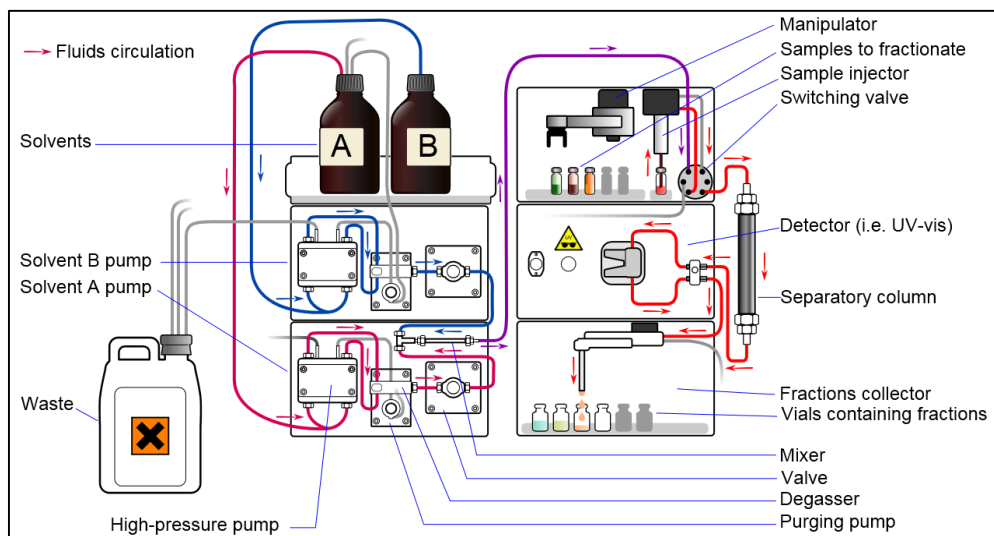


Figura I. 16 Diagrama del sistema HPLC.

1.4.1.2. Tipos de HPLC

Según la naturaleza de la fase estacionaria y el proceso de separación, se tienen tres modos:(71)

- Cromatografía de adsorción: La fase estacionaria es un adsorbente (sílica gel o sílica), la separación se basa en repetir los pasos de adsorción y desorción. Dentro de este tipo se tienen dos subgrupos (Normal y Reversa).
- Cromatografía de intercambio iónico: La fase estacionaria tiene carga iónica, esta técnica se utiliza muestras ionizables, la fase móvil es un tampón acuoso, donde se utiliza tanto el pH y la fuerza iónica para controlar el tiempo de elución.
- Cromatografía de exclusión de tamaño: Conocida como cromatografía de permeación en gel.

Hay dos tipos de elución: Isocrática y gradiente.

1.4.1.3. Fases móviles

El orden de elución de los solutos en HPLC se rige por la polaridad. En una separación de fase normal los solutos menos polares pasan proporcionalmente menos tiempo en la fase estacionaria polar y son los primeros en eluir de la columna. Los

tiempos de retención se controlan mediante la selección de la fase móvil, una fase móvil menos polar lleva a los tiempos de retención más largo. Si, por ejemplo, una separación es pobre porque los solutos están eluyendo con demasiada rapidez, el cambio a una fase móvil menos polar lleva a tiempos de retención más largos y más oportunidades para una separación aceptable. Cuando dos solutos tienen adecuada resolución el cambio a una fase móvil más polar puede proporcionar una separación aceptable con un tiempo de análisis más cortos. En una separación de fase inversa el orden de elución se invierte, siendo los solutos polares los primeros en eluir. El aumento de la polaridad de la fase móvil lleva a tiempos de retención más largos, mientras que tiempos de retención más cortos requieren de una fase móvil de baja polaridad.(71)

Tabla I. 8 Polaridad de los solventes utilizados para la fase móvil de HPLC.

Fase móvil	Índice de polaridad	Longitud de onda (nm)
Ciclohexano	0.04	210
N – hexano	0.1	210
Tetracloruro de carbono	1.6	265
Propil éter	2.4	220
Tolueno	2.4	286
Dietil eter	2.8	218
Tetrahidrofurano	4.0	220
Etanol	4.3	210
Acetato de etilo	4.4	255
Dioxano	4.8	215
Metanol	5.1	210
Acetonitrilo	5.8	190
Agua	10.2	-

Fuente: Tomado de High Performance Liquid Chromatography in Pesticide Residue Analysis (72)

Para la elección de la fase móvil varios índices se han desarrollado para ayudar a seleccionar una fase móvil, el más útil es el índice de polaridad que proporciona valores para el índice de polaridad P', de varias fases móviles de uso general, en los que mayores valores de P' corresponden a solventes más polares.(71)

1.5. Análisis de antecedentes investigativos:

Zhang et al. (2006), estudió la degradación fotocatalítica de metamidofos con nano-TiO₂, evaluando factores como la naturaleza y la concentración del fotocatalizador, el pH y aditivos oxidantes. Se encontró que el catalizador nano-TiO₂ tiene mayor actividad fotocatalítica que el TiO₂ comercial, concluyeron que tanto la temperatura de tratamiento y la concentración del catalizador exhiben un efecto directo en este proceso, la tasa de degradación de metamidofos podría llegar a aproximadamente 83,55% en los primeros 5 min, mucho más rápido que la velocidad de degradación reportada en la literatura.(73) Un estudio similar realizado por los mismos autores señalan que los valores de pH casi no influyen en la eficiencia de la degradación del metamidofos. En dicha investigación el pH de la solución de metamidofos es 6,82, por lo que el proceso del experimento no tuvo necesidad de pH controlado. (74)

Liu Wei et al. (2008), investigaron la degradación de metamidofos en una solución acuosa mediante el uso de TiO₂ como fotocatalizador. La degradación se estudió bajo diferentes condiciones tales como la cantidad de fotocatalizador, tiempo de iluminación, pH del sistema, la temperatura de reacción, la concentración inicial de contaminante, aceptores de electrones, iones metálicos y la presencia de aniones. Los resultados mostraron que la degradación fotocatalítica de metamidofos fue fuertemente influenciada por estos parámetros, concluyendo que la cantidad optima de fotocatalizador fue de 12,0 g/L, además la eficiencia de la fotodegradación aumenta con el aumento del tiempo de iluminación, así mismo los medios alcalinos son favorables para la degradación fotocatalítica de metamidofos.(70)

Dai Ke et al. (2008), evaluaron la degradación fotocatalítica de metamidofos comercial (MAP) en una suspensión acuosa con óxido de titanio mesoporoso (m-TiO₂). Reportando una tasa de mineralización del 95% después de 4 horas de irradiación UV, la determinación fue por cromatografía iónica evaluando los productos finales (NO³⁻, PO₄³⁻ y SO₄²⁻), la cinética de degradación del MAP fue de primer orden y fue monitorizada mediante el análisis con GC-PFPD.(75)

Dang Quang (2002), investigó la mineralización de pesticidas organofosforados altamente tóxicos, como el metamidofos (5 ppm). Utilizando dos

lámparas UV, una de alta presión (HP) y otra de baja presión (LP) con la adición de H_2O_2 al 50%, los resultados indican que cuando se utilizó la lámpara HP, el metamidofos fue degradado en 22,9 min sin H_2O_2 .(7)

Una alternativa para mejorar la eficiencia fotocatalítica del ZnO, TiO_2 u otro semiconductor es dopándolos con sustancias capaces de retardar la recombinación del par electrón-hueco y disminuir la brecha energética necesaria para la excitación del electrón a un estado excitado, así por ejemplo:

Marta Cruz et al. (2015), evaluaron la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio en una base de óxido de grafeno (GO-TiO_2), utilizando luz UV-VIS sobre una mezcla de cuatro plaguicidas (diuron, alaclor, atrazina y isoproturón), evaluando la influencia de dos matrices de agua (agua ultra pura y natural). El agua natural condujo a una disminución en la degradación de los contaminantes estudiados cuando se empleó el fotocatalizador TiO_2 , debido a la presencia de especies inorgánicas y orgánicas que se disuelven y comúnmente frenan el proceso fotocatalítico, sin embargo, el catalizador modificado GO-TiO_2 parece ser menos afectado por la variación de la matriz de agua.(76)

Por otra parte, ShiTong Han et al. (2008), investigaron la degradación fotocatalítica de acefato en suspensiones de TiO_2 concluyendo que la degradación casi completa de acefato se logró trabajando con una concentración de 4 g/L de TiO_2 , así mismo se calculó la constante de adsorción y velocidad constante, siendo 2,0 L/mmol y 0,6 mmol/ (min L), respectivamente. Demostraron también que en condiciones ácidas, los productos primarios son el ácido fosforotioico, y ácido fosforoamidotioico entre otros en menor proporción. (77)

En conclusión, en los últimos años, la aplicación de los procesos fotocatalíticos heterogéneos para la purificación de agua ha ganado amplia atención debido a su eficacia en la degradación y mineralización de los compuestos orgánicos recalcitrantes, así como la posibilidad de utilizar la UV solar y el espectro de luz visible, la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos depende del tipo y la composición del fotocatalizador, la intensidad de la luz, la concentración inicial de sustrato, cantidad de catalizador, el pH del medio de reacción, los componentes iónicos en agua, tipos de disolventes, agentes oxidantes / aceptores de electrones, el modo de

aplicación de catalizador. Una cantidad considerable de investigaciones se ha centrado en la mejora de TiO_2 mediante la modificación con metal o no metal. Es evidente que la fotocatalisis tiene un buen potencial para eliminar una variedad de contaminantes orgánicos. Sin embargo, todavía hay una necesidad de determinar la utilidad práctica de esta técnica en una escala comercial.(78)

CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS

2.1. Tipo de investigación

El presente proyecto se enmarca dentro de una Investigación aplicada, experimental.

2.2. Materiales

2.2.1. Materiales, reactivos y equipos:

- Placas Petri de vidrio de 120 x 25 mm.
- Stirrers magnéticos.
- Tubos de vidrio con tapa rosca.
- Pipetas volumétricas de 2 mL.
- Sistema de filtración a vacío.
- Crisol de platino.
- Mortero de porcelana
- Estándar de metamidofos 20000 ppm, fluka analytical, HPLC 98.6%.
- Acetato de zinc p.a.
- Urea grado p.a.
- Acetonitrilo grado HPLC
- Metanol grado HPLC
- Ácido ortofosfórico
- Hidróxido de sodio grado p.a.
- Ácido sulfúrico grado p.a.
- Óxido de zinc grado comercial
- Lámpara UV de 30 W (longitud de onda de emisión de 365 nm).
- Balanza analítica sensibilidad 0,1 mg, marca OHAUS.
- pHmetro, marca Metrohm 827.
- Agitador magnético analógico Cimarec con calefacción, THERMO SCIENTIFIC®.
- Mufla Thermolyne 1300
- Estufa

- Dispensador de agua ultra pura EASYpure II.
- Equipo HPLC Hitachi primaide con arreglo de diodos.

2.3.Métodos.

2.3.1. Parámetros de validación del método de determinación de metamidofos por HPLC – DAD

Se validará un método cromatográfico para la determinación de Metamidofos, para la validación del método se utilizará un estándar primario de Metamidofos 20000 ppm, fluka analytical, HPLC 98.6% y se valorará en un equipo de cromatografía líquida de alta eficacia con arreglo de diodos, para la validación se evaluarán los siguientes parámetros:

- Linealidad
- Exactitud
- Precisión
- LDD y LDQ

2.3.1.1.Linealidad:

Se define como la capacidad de un método para proporcionar resultados directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango establecido.

Para evaluar la linealidad se construirán graficas de concentración – respuesta, siendo la concentración dependiente del método. La relación matemática entre ambas variables será representada por una recta de regresión del tipo:

$$y = a + bx$$

Considerar que, si la recta no pasa cerca del origen de las coordenadas, significa que el método está afectado por un error sistemático por defecto o por exceso en el intervalo estudiado.

El estudio de la linealidad no solo implica una representación gráfica, sino que es necesario realizar una comprobación estadística. Para realizar esta evaluación es necesario utilizar las siguientes formulas:

$$y = a + bx$$

$$b = \frac{\sum X_i Y_i - \frac{\sum X_i \sum Y_i}{n}}{\sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n}}$$

$$a = \frac{\sum Y_i - b \sum X_i}{n}$$

Siendo a y b los estimadores de la ordenada al origen y pendiente respectivamente, n es el número de mediciones, X_i la concentración y Y_i el valor medido en el ensayo.

$$r = \frac{\sum X_i Y_i - \frac{\sum X_i \sum Y_i}{n}}{\sqrt{\left(\sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n}\right) \left(\sum Y_i^2 - \frac{(\sum Y_i)^2}{n}\right)}}$$

El coeficiente de correlación (r) nos indica el grado de relación entre la variable X y la variable Y. Su valor máximo es 1. Si r es cercano a la unidad significa que existe correlación con una probabilidad elevada. En la práctica, r es generalmente mayor a 0.99 y los valores menores de 0.90 son raros. Sin embargo, el mejor indicador del modelo lineal no es r sino un test estadístico, en el cual se calcula un valor de t con n-2 grados de libertad y se compara con el valor t tabulado para el nivel de confianza requerido.

$$t_r = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Si el valor observado de t es mayor que t_{tabla} , la correlación es lineal, significativa con la probabilidad calculada.(71)

2.3.1.2.Precisión:

Expresa el grado de concordancia entre una serie de medidas de tomas múltiples a partir de una misma muestra homogénea en las condiciones prescritas.

El objetivo del estudio es conocer la variabilidad del método de ensayo. Esta variabilidad se debe a los errores aleatorios inherentes a todo método de ensayo. Los factores a influir sobre los resultados de un ensayo no pueden ser siempre controlados (analista, equipo instrumental, reactivos, etc.) de aquí la importancia del estudio de la precisión.(71)

Repetibilidad: Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra en las mismas condiciones operativas (por un mismo analista, mismos aparatos y reactivos, etc.) en un mismo laboratorio en un periodo de tiempo corto.(71)

Precisión intermedia: Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra, pero en condiciones operativas diferentes (diferentes analistas, aparatos, días, etc.) en un mismo laboratorio.(71)

La precisión de un método se expresa generalmente como el coeficiente de variación (CV) de una serie de medidas y se calcula matemáticamente de la siguiente manera:

$$CV(\%) = \frac{s}{x} \times 100$$

Donde:

s: Desviación estándar

x: Media aritmética

Además, se recomienda introducir los intervalos de confianza en el estudio de la precisión. Estos intervalos deben determinarse para cada nivel de concentración estudiada. Los intervalos de confianza se calculan a partir de:

$$x \pm t \times s$$

Donde:

x: Media de una serie de resultados obtenidos en un mismo nivel de concentración

t: Valor t de student de tablas para n-1 grados de libertad y $\alpha=0.05$

s: Desviación estándar

Tabla II. 1 Valores aceptables de CV según la AOAC.

Concentración	Coefficiente de variación (CV)
100%	1 %
10%	1.5 %
1%	2 %
0.1%	3 %
0.01%	4 %
10 µg/g (ppm)	6 %
1 µg/g	8 %
10 µg/kg (ppb)	15 %

Fuente: AOAC Guidelines for single Laboratory

La precisión estudia la variabilidad que existe entre los diferentes resultados, pero sin tener en cuenta su proximidad al valor real. En la tabla II.1 se encuentran los valores aceptables de CV.

2.3.1.3.Exactitud:

La exactitud de un procedimiento analítico expresa la proximidad entre el valor que es aceptado convencionalmente como valor verdadero o un valor de referencia y el valor experimental encontrado.(71)

Existen diversos modos de demostrar la exactitud de un método entre los que son de utilidad:

- Principio activo puro
- Placebo cargado con el analito
- Muestra problema cargada con el analito

Se recomienda demostrar la exactitud de un método con un mínimo de 9 determinaciones sobre 3 niveles de concentración del analito. Para este parámetro dependiendo del método a validar se tomarán distintos niveles de concentraciones.

La exactitud se expresa en porcentaje de recuperación en la valoración de una cantidad conocida de analito añadida sobre la muestra.

$$\text{Porcentaje de recuperación (R)} = \frac{\text{Concentración hallada}}{\text{Concentración teórica}} \times 100$$

La recuperación depende de la matriz de la muestra, del procedimiento de preparación de la muestra y de la concentración del analito en la misma. En la tabla II.2 se presentan los valores de recuperación orientativos aceptables según la AOAC.(71)

Tabla II. 2 Valores de porcentajes de recuperación según la AOAC.

Concentración	Límites de recuperación
100%	98 -101 %
10%	95 -102 %
1%	92 -105 %
0.1%	90 - 108 %
0.01%	85 - 110 %
10 µg/g (ppm)	80 - 115 %
1 µg/g	75 - 120 %
10 µg/kg (ppb)	70 - 125 %

Fuente: AOAC Guidelines for single Laboratory

2.3.1.4.Límite de cuantificación y detección:

Se entiende por límite de cuantificación a la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar con una adecuada precisión y exactitud, y por límite de detección a la mínima cantidad de analito en la muestra que se puede detectar, aunque no necesariamente cumple con la precisión y la exactitud.

Para su evaluación se:

- Determinará la pendiente de la curva de calibración ya examinada para el parámetro de la linealidad que será la que se extrapola.
- Se extrapolará a concentración cero la ecuación de la recta, obteniéndose como señal ruido la correspondiente al termino independiente, es decir Y_{bl} .
- Se construirá otra recta tomando como eje de ordenadas las desviaciones estándar de las respuestas y como eje de abscisas las concentraciones estudiadas, considerándose que la desviación estándar de las respuestas S_{bl} corresponderá al valor de la ordenada de origen de esta recta.
- Se calculará el límite de detección y el límite de cuantificación aplicando las siguientes formulas:

Límite de detección (LDD):

$$LDD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Límite de cuantificación (LQD):

$$LQD = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

2.3.2. Método para la determinación de Metamidofos por HPLC

Se hará uso de un equipo HPLC Hitachi primario con arreglo de diodos. La separación se realizará en una columna de fase reversa con relleno C-18. Las condiciones de trabajo de HPLC serán:

2.3.2.1. Condiciones cromatográficas:(79)

Fase móvil	: AcN : H ₂ O (10:90)
Flujo de la fase móvil	: 0.5 mL min ⁻¹ .
Longitud de onda	: 215 nm.
Detector	: UV (ultravioleta).
Volumen de inyección	: 20 µL.
Temperatura	: 25 °C.
Columna cromatográfica	: L=250mm, ID=4,6mm; Supelcosil LC-18 5µm.

2.3.3. Degradación fotocatalítica de metamidofos

La actividad fotocatalítica de ZnO se estimará mediante la medición de la velocidad de degradación de la solución acuosa de metamidofos. Las suspensiones se prepararán mediante la adición de diferentes cantidades de catalizador (0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 g/L) en 150 mL de solución acuosa de metamidofos con diferentes concentraciones iniciales (iniciales 15, 25, 50 y 100 ppm) la suspensión acuosa que contiene el fotocatalizador y metamidofos será colocada en oscuridad por 30 min para evaluar la adsorción del contaminante a la partícula de catalizador (en las condiciones más

optimas), luego se irradiará la suspensión con una lámpara UV (365 nm). La distancia entre la fuente de luz y el reactor que contiene la mezcla de reacción se fijará en 10 cm. Las muestras analíticas (3 mL) se obtendrán de la suspensión a intervalos de tiempo regulares, se filtrarán y se analizarán por HPLC – DAD.

Eficiencia fotocatalítica se calculará usando la siguiente expresión:

$$\eta = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100$$

Donde:

C_0 es la concentración de metamidofos antes de iluminación.

C es la concentración de metamidofos después de la irradiación.

Se tomará como mínimo 7 muestras durante todo el proceso de fotocatalisis. El sistema propuesto para realizar los ensayos fotocatalíticos se muestra en la figura II.1.

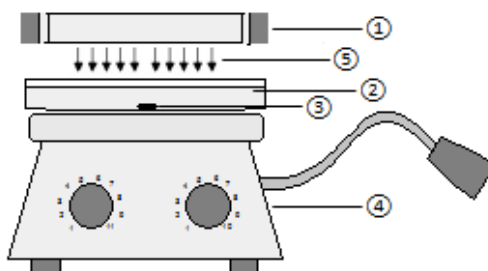


Figura II. 1 Diagrama del sistema de fotocatalisis: (1) lámpara; (2) solución de reacción; (3) agitador magnético; (4) hot plate stirrer; (5) luz UV.

Así mismo se tomara una muestra de campo la cual será contaminada (de ser necesario) y se evaluara la eficiencia de la degradación fotocatalítica.

2.3.4. Modelamiento matemático

Para el modelamiento matemático se utilizará el programa de análisis de datos *OriginPro 9.0*, con el que se evaluarán distintos modelos matemáticos, eligiendo el modelo que mejor se ajuste a los datos experimentales, evaluando el coeficiente de determinación.

2.3.5. Estrategia de recolección de datos

La parte experimental constará de tres fases, en la primera se procederá a validar la metodología de HPLC para la determinación de metamidofos en una matriz líquida, finalizada esta fase se evaluará la capacidad degradadora del ZnO para la degradación de metamidofos, se modelará el comportamiento de la cinética de degradación y finalmente se evaluará una muestra real.

Análisis estadístico:

Una vez obtenidos los datos se determinarán los siguientes parámetros estadísticos:

Estadística de medidas repetidas:

Promedio, desviación estándar, coeficiente de variación.

Pruebas de significación:

Comparación de dos medias experimentales, análisis de varianza, prueba de especificidad.

Campo de verificación

Ubicación espacial

Laboratorio de investigación de la universidad Católica de Santa María, pabellón H-202.

Ubicación temporal

La parte experimental tendrá una duración de 3 meses a partir de la llegada de los reactivos, posterior a esta etapa se realizará el procesamiento de los datos y su respectiva interpretación en el periodo de 1 mes, acto seguido se procederá a la presentación de los resultados.

Unidades de estudio

- ZnO modificado y sin modificar
- Solución de metamidofos

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.Preparación de estándar secundario de metamidofos

Para la validación del método, se utilizó un estándar primario obtenido de Sigma Aldrich:

- **Descripción:** Methamidophos, PESTANAL[®], analytical standard.
- **Pureza:** Methamidophos 97.7 área % (HPLC).
- **Identificación (NMR):** Cumple
- **Formula:** C₂H₈NO₂PS
- **Peso molecular:** 141.13 g/mol
- **Temperatura de almacenamiento:** -20°C
- **Usos:** Acaricida-insecticida.
- **Temperatura de fusión:** 40 – 45°C
- **Agua:** 0.2%
- **Fecha de producción:** 11, enero del 2013.
- **Fecha de expiración:** 11, enero del 2016.



Figura III. 1 Estándar primario, Methamidophos.

3.2.Preparación de una solución de metamidofos comercial

Para efectos del estudio de la cinética de degradación fotocatalítica de metamidofos se hizo uso de metamidofos comercial, utilizando un producto comercial (Figura III.2).

- **Nombre comercial:** STERMIN 600 SL
- **Ingrediente activo:** Metamidophos
- **Clase de uso:** Insecticida
- **Grupo:** Organofosforado
- **Formulación:** Concentrado soluble

- **Composición química:** O, S – dimethyl phosphoroamidothioate (Metamidofos) 600 g/L, dietilenglicol y humectantes 570 g/L.
- **N° de registro SENASA:** 321-96-AG-SENASA.



Figura III. 2 Estándar secundario, metamidofos comercial (Stermin, TQC).

Se prepararon soluciones de estándar primario de metamidofos en fase móvil para los ensayos de validación.

Para la identificación y cuantificación de metamidofos se utilizó un cromatógrafo líquido de alta eficacia marca Hitachi primaide (Figura III.4), provisto con un detector UV-VIS con arreglo de diodos, una columna Hypersil GOLD RP-18 Thermo scientific (250 x 4 mm), con un tamaño de partícula de 5 μm y un sistema de calefacción para mantener la temperatura de la columna constante.

Con el fin de determinar las condiciones cromatográficas óptimas, se varió la proporción del modificador orgánico (Acetonitrilo) en la fase móvil (Acetonitrilo - Agua) con el fin de obtener la elución pura del analito (metamidofos) sobre una columna de fase reversa (RP-18), así mismo para encontrar un adecuado tiempo de retención se varió el flujo del sistema, se realizó la elección de la longitud de onda mediante un scan de una sustancia pura (estándar de metamidofos primario) como se muestra en la Figura III.3.

La Figura III.3 muestra la intensidad de la absorbancia de una sustancia pura (estándar de metamidofos) a diferentes longitudes de onda, como se observa, la

máxima absorbancia se obtiene a una longitud de onda de 215 nm, se debe considerar los valores de *cut off* de los solventes utilizados en nuestra fase móvil debido a que podrían afectar en la detección de nuestro analito, los valores de *cut off* para el Acetonitrilo y el agua ultra pura (up) según bibliografía son 190 nm y 180 nm respectivamente, por lo que no afecta significativamente a la cuantificación del analito.(71,80)

Singh et al. (1998), señalan que la solubilidad del metamidofos en agua no depende directamente del pH de la solución, además debido a la desigual electronegatividad de la molécula se tiene una densidad electrónica positiva en el átomo de fósforo y una densidad electrónica negativa en los átomos de O, N y S; a pesar de que a pH 10 el grupo amino del metamidofos está no ionizado, el insecticida permanece polar, este se disuelve en agua debido a un enlace del tipo dipolo-dipolo, así mismo el metamidofos se podría ionizar por la protonación ya sea del grupo P=O o el grupo NH₂ pero no de ambos a la vez por debajo del valor de su pK_a (pK_a=10) todo lo mencionado hace del metamidofos una molécula con un dominio hidrofóbico y un dominio hidrófilo.(81) Esto explica el carácter polar del metamidofos y su comportamiento en la fase estacionaria, también explica porque la fase móvil tiene un mayor contenido de agua respecto a la proporción de Acetonitrilo.

La longitud de onda a la cual es determinado el metamidofos corresponde a un valor energético de 5.78 eV, energía necesaria para lograr la excitación electrónica en los estados de transición n→π* y π→π* debido a la instauración que presenta esta molécula, sin embargo algunos compuestos saturados que contienen átomos de electrones no enlazantes (como el O en P=O y el N en -NH₂) son capaces de dar transiciones tipo n→σ* que requieren menos energía que las transiciones del tipo σ→σ*, la energía de tales transiciones depende en primer lugar del tipo de enlace atómico y en menor extensión de la estructura de la molécula, las absorptividades molares asociadas con este tipo de absorción son de baja a intermedia magnitud y el intervalo usual es entre 100 a 3000 L cm⁻¹ mol⁻¹.

Por lo tanto, la molécula de metamidofos requiere de un valor energético mayor (5.78 eV) que el necesario (3.2 eV) y el suministrado para la fotocatalisis con ZnO (3.37 eV).

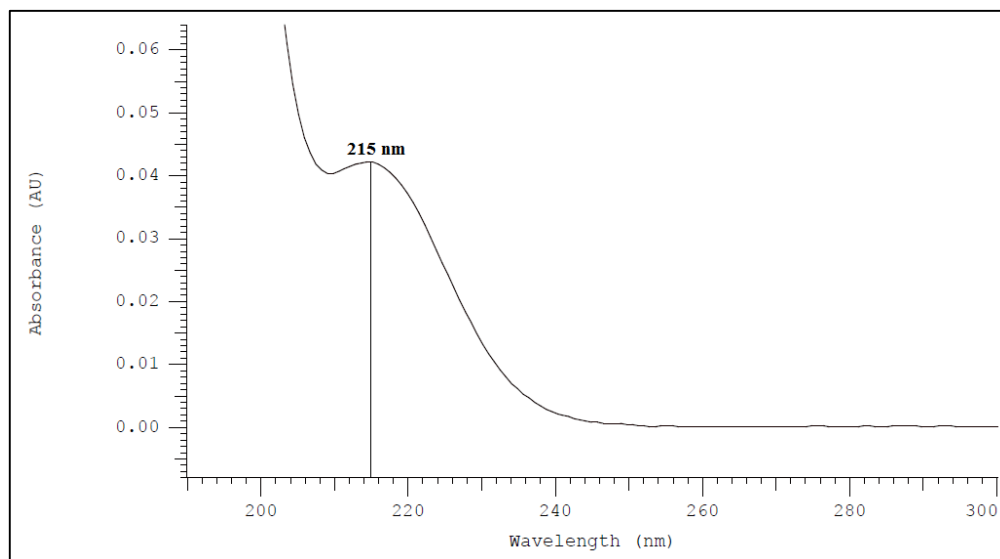


Figura III. 3 Espectro de absorción de metamidofos

Las condiciones óptimas para la determinación de metamidofos por HPLC-DAD, se muestran en la Tabla III.1.

Tabla III. 1 Condiciones óptimas para HPLC - DAD.

Parámetro	Condición
Fase móvil	Acetonitrilo : Agua (10:90)
Flujo	0.5 mL/min
Detector	UV – 215 nm
Volumen de inyección	20 μ L
Tiempo de retención	6.410 min
Temperatura	25 $^{\circ}$ C
Preparación de la muestra	Fase móvil

FUENTE: Elaboración propia.



Figura III. 4 Equipo HPLC Hitachi primaide.

Con el fin de evaluar la degradación fotocatalítica de metamidofos con ZnO, se vio por conveniente utilizar un producto comercial (Figura III.2), del cual se verifico la presencia de metamidofos como se muestra en la Figura III.5, posteriormente validado el método descrito en la Tabla III.1, se determinó la concentración real del pesticida para la preparación de las soluciones de trabajo.

En la Figura III.5 se comparan los cromatogramas del estándar de metamidofos y el metamidofos comercial, se puede observar que el tiempo de retención no ha variado, la presencia del pico negativo puede deberse a muchas causas, entre ellas la diferencia de absorción o en el índice de refracción entre los componentes de la fase móvil y la muestra, sin embargo, el pico negativo no afecta el trazado de la línea base y consecuentemente la integración del pico objetivo, por lo que no representa un problema significativo.(71)

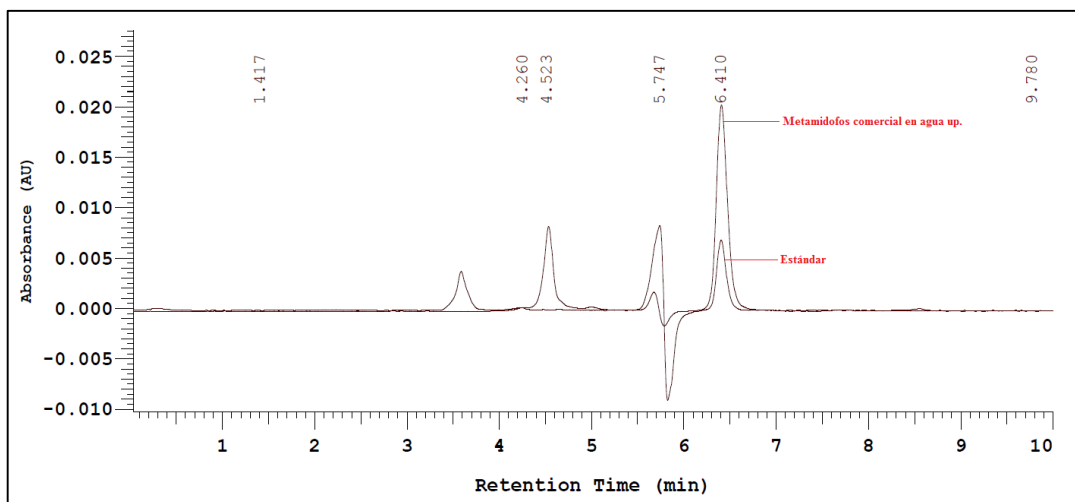


Figura III. 5 Comparación entre un cromatograma de estándar y un cromatograma de metamidofos comercial en agua up.

Tratamiento de las muestras

Debido a que la matriz para esta investigación es agua up contaminada con metamidofos comercial, el único tratamiento que recibió la muestra es una filtración con anotop 0.2 μm , siendo este tratamiento suficiente como se puede se muestra en la Figura III.5, para la muestra de metamidofos comercial en agua up.

Así mismo el tratamiento de una muestra real (agua de riego) contaminada, consistió en una filtración con papel filtro rápido para eliminar partículas groseras presentes, luego de que la muestra es sometida a fotocátalisis, esta es filtrada con un anotop y posteriormente inyectada en el equipo HPLC – DAD; la Figura III.6 muestra la comparación entre el cromatograma obtenido para estándar de metamidofos y el cromatograma para la muestra real contaminada.

Los cromatogramas del estándar de metamidofos y el metamidofos comercial en agua de regadío (Figura III.6), muestran que el tiempo de retención para ambos picos no ha variado, al igual que en la Figura III.5 se puede observar la presencia del pico negativo, sin embargo este pico no afecta el trazado de la línea base, por lo que no representa un problema significativo.(71)

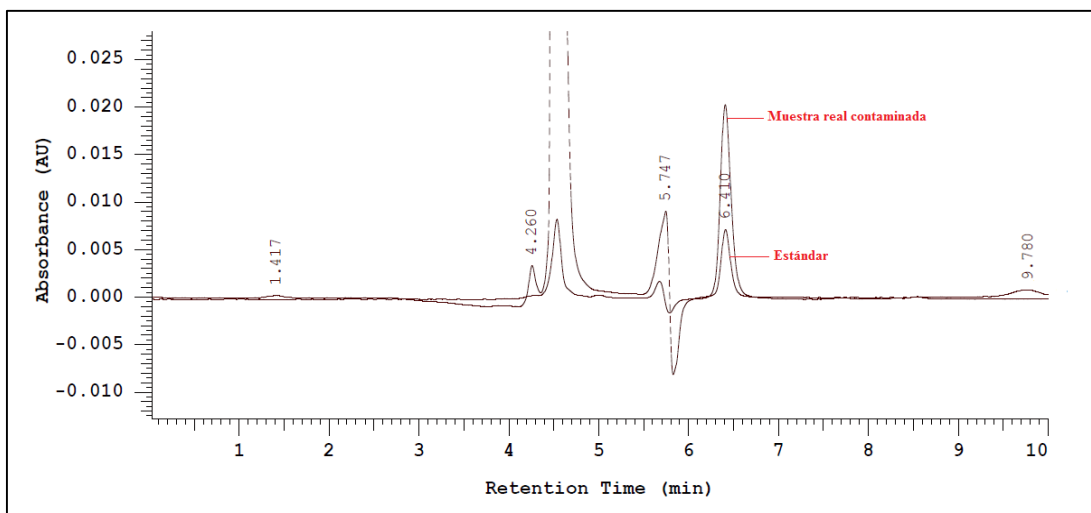


Figura III. 6 Comparación entre un cromatograma de estándar y un cromatograma de muestra contaminada con metamidofos.

3.3. Validación del método de determinación de metamidofos por HPLC – DAD

Una vez que se tienen las condiciones cromatográficas óptimas para la cuantificación de metamidofos, se procedió a la validación para el método por HPLC -DAD, evaluando los siguientes parámetros: Linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación.

En la Figura III.7 se muestra los cromatogramas superpuestos de una repetición de la curva de calibración, nótese la proporcionalidad de los picos a un tiempo de retención de 6.410 min respecto a la concentración del contaminante, de tal forma que, a mayor concentración del contaminante, mayor intensidad de pico y mayor área de integración.

Para efectos de la presente investigación el término “concentración de metamidofos” podrá ser abreviado de la siguiente manera: [Mt].

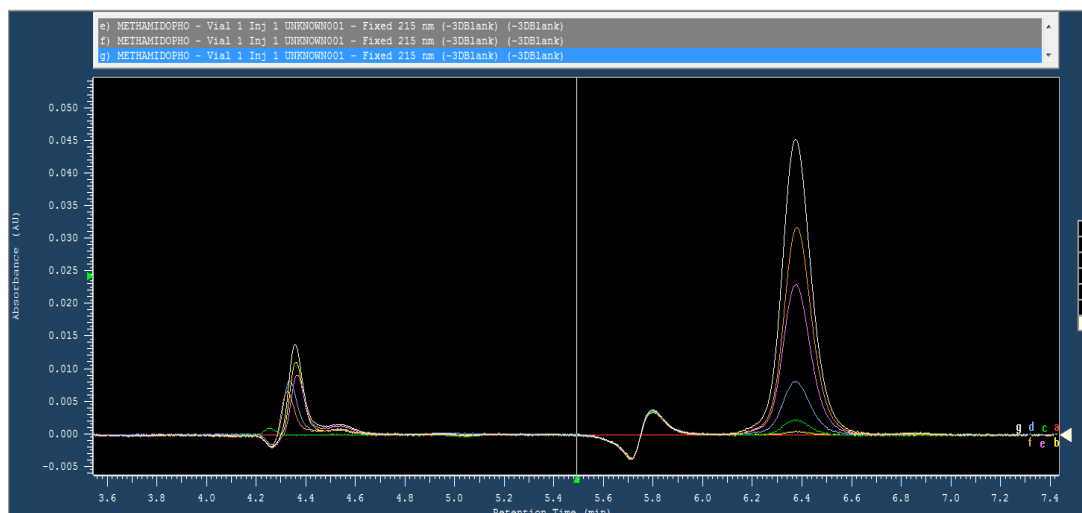


Figura III. 7 Cromatogramas superpuestos de linealidad, obtenido con los parámetros HPLC para la determinación de metamidofos.

3.3.1. Linealidad

Para determinar la correlación lineal del método, se evaluaron 6 concentraciones conocidas (1, 5, 20, 50, 70 y 100 ppm), las cuales fueron analizadas por triplicado como se muestra en la Tabla III.2.

Tabla III. 2 Datos para determinar la linealidad del método.

Mt (ppm)	Área I	Área II	Área III	Promedio de áreas	Desviación estándar
1	1562	1538	1506	1535.33	28.10
5	8231	8875	7880	8328.67	504.64
20	30103	29368	32261	30577.33	1503.70
50	86508	88309	92525	89114.00	3088.22
70	121902	124103	122094	122699.67	1219.11
100	182314	179209	188850	183457.67	4921.20

FUENTE: Elaboración propia.

Con los datos obtenidos se construyó la curva de calibración mostrada en la Figura III.8, donde se obtuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9986, muy cercano a la unidad, mientras que el coeficiente de correlación (r) de 0.9993 indica una recta lineal con pendiente positiva.

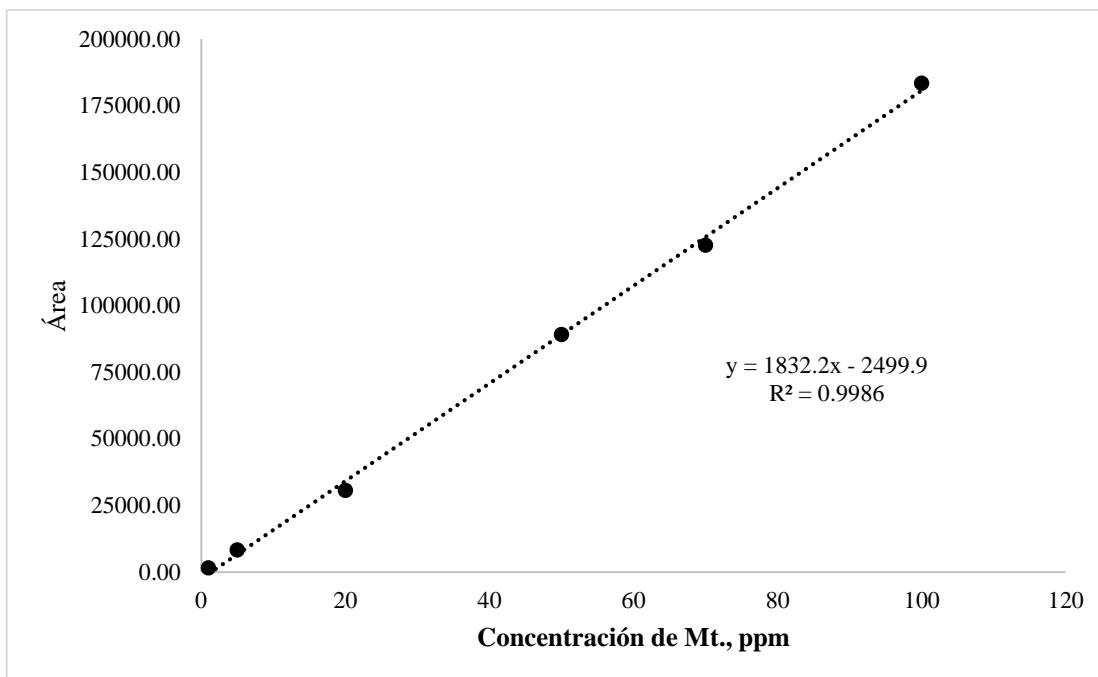


Figura III. 8 Curva de calibración del método HPLC para metamidofos.

Sin embargo, el mejor indicador del modelo lineal es un test estadístico, en el que se calcula un valor t_r y se compara con el valor t tabulado para un nivel de confianza requerido y $n-2$ grados de libertad.

$$t_r = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}} = \frac{|0.9993|\sqrt{6-2}}{\sqrt{1-0.9986}} = 53.41$$

El valor de t tabulado para 4 grados de libertad y un $p = 0.05$ es 2.776, debido a que el t_r es mucho mayor que el t tabulado, se puede afirmar que se tiene una buena correlación lineal.

3.3.2. Precisión

Una vez determinada la linealidad del método, se procedió a determinar la precisión, este se realizó sobre una misma muestra, bajo las mismas condiciones de trabajo, en el mismo laboratorio y el mismo día, estos datos se muestran en la Tabla III.3.

Tabla III. 3 Datos para determinar la precisión del método.

Mt (ppm)	Área I	Área II	Área III	Promedio	S.D.	C.V. %	Int. Confianza	
1	1562	1538	1506	1535.3	28.10	1.83	1504.2	1507.8
5	8231	8875	7880	8328.7	504.64	6.06	7873.9	7886.1
20	30103	29368	32261	30577.3	1503.70	4.92	29073.6	32081.0
50	86508	88309	92525	89114.0	3088.22	3.47	92521.5	92528.5
70	121902	124103	122094	122699.7	1219.11	0.99	122093.0	122095.0
100	182314	179209	188850	183457.7	4921.20	2.68	188847.3	188852.7

FUENTE: Elaboración propia.

Según las directrices de la AOAC y la ecuación de Horwitz, que establecen para cada nivel de concentración el valor del coeficiente de variación (C.V.%) aceptable, se puede indicar que los resultados mostrados, cumplen con las especificaciones.(82)

3.3.3. Exactitud

La exactitud se evaluó tomando 3 niveles de concentración por triplicado, tomando como muestra una solución de estándar de metamidofos en agua up, los datos se muestran a continuación en la Tabla III.4.

Tabla III. 4 Recuperación del método.

% Agregado	% Hallado			% Recuperación			
15	17.2	15.69	15.84	114.69	104.62	105.59	
25	24.46	24.16	26.77	97.83	96.63	107.08	
50	50.07	49.57	48.36	100.15	99.13	96.73	
100	95.49	100.72	100.45	95.49	100.72	100.45	
					R(n=12):	101.59	
					S:	5.53	
					RSD (CV %):	5.45	
					tobs.	1.01	
					t tabla	2.23	

FUENTE: Elaboración propia.

El promedio de la recuperación del método fue de 101.59 %, estando dentro de los límites (85 - 110%) dados por la AOAC.(82)

3.3.4. Límite de cuantificación y detección

Para determinar los límites de cuantificación (LDQ) y de detección (LDD) se construyeron con las gráficas de concentración versus área y concentración versus desviación estándar, para obtener los valores de y_{bl} y s_{bl} como se muestran en las Figuras III.9 y III.10.

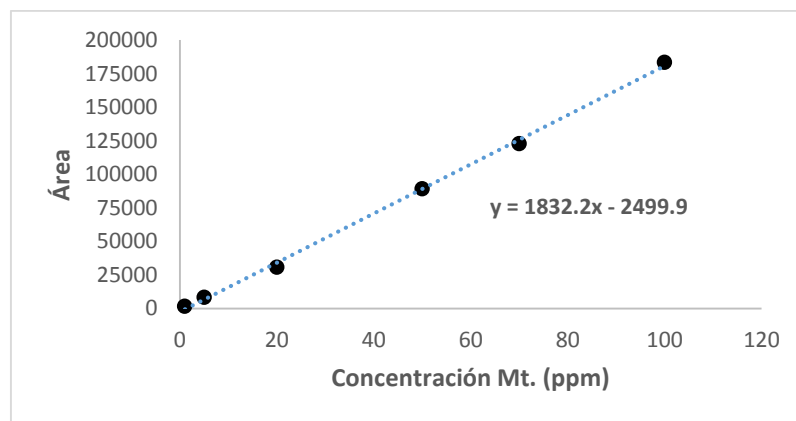


Figura III. 9 Gráfica de concentración versus área.

La Figura III.9 nos brinda el valor de y_{bl} y b necesarios para la determinación del LQD y LDD.

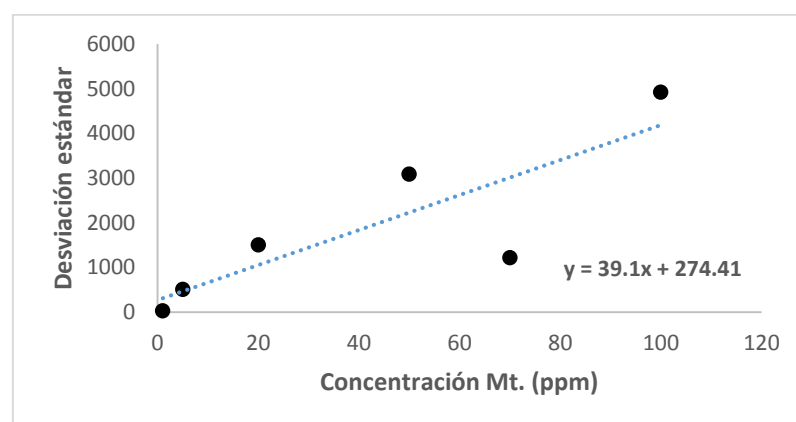


Figura III. 10 Gráfica de concentración versus desviación estándar.

En la Figura III.10 nos brinda el de s_{bl} , necesario para la determinación del LQD y LDD.

Utilizando las siguientes formulas:

Límite de detección (LDD):

$$LDD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Límite de cuantificación (LQD):

$$LQD = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Se obtuvo los siguientes valores:

$$LDD = 0.74 \text{ ppm y } LQD = 1.17 \text{ ppm}$$

Por lo tanto, el método es capaz de cuantificar como mínimo 1.17 ppm de metamidofos con buena precisión y exactitud.

Los resultados obtenidos muestran que el método HPLC – DAD para la cuantificación de metamidofos propuesto es lineal, preciso, exacto y que es capaz de cuantificar como mínimo 1.17 ppm de metamidofos que para realizar el seguimiento de una degradación es aceptable.

3.4. Validación del método TLC semi-cuantitativo para determinar y cuantificar metamidofos

Se realizó un ensayo para la determinación de metamidofos mediante TLC (thin layer chromatography) y utilizando el software *imageJ* para la semi-cuantificación del metamidofos. Debido a que el metamidofos es una molécula con un dominio hidrófilo y otro hidrofóbico en soluciones acuosas (81) y considerando que la placa cromatográfica utilizada es polar, se realizaron una serie de pruebas para determinar la fase móvil que permita obtener un desplazamiento de la mancha de metamidofos adecuada, así también se evaluaron diferentes reveladores con el objeto de aumentar

la sensibilidad, a continuación, se muestra en la Tabla III.5 las condiciones establecidas como óptimas.

Tabla III. 5 Condiciones establecidas para la determinación y semi-cuantificación de metamidofos.

Fase móvil	n-hexano, acetona, propanol (5:3:0.5).	
Fase estacionaria	Placas cromatografías G60 de sílica	
Revelador	Solución de nitrato de plata al 2% en una mezcla de acetona-agua (3:1), 130 ° C por 40 min en estufa.	
Muestras	Estándar de metamidofos (St.)	Metamidofos comercial (C.)
R _F	0.47	0.47

Fuente: Elaboración propia.

Para la validación del método TLC semicuantitativo, se cortó 3 placas de sílice G60 de 10 x 10 cm, en cada placa se sembró 5 puntos de concentraciones diferentes de estándar de metamidofos por cada punto, en cada punto se colocó 10 µL de cada solución de estándar; se dejó secar y fue colocado en una cuba cromatográfica saturada con fase móvil, se esperó a que la fase móvil suba hasta 1 cm antes de llegar al extremo superior, se retiró cada placa, se dejó secar y se sumergió en revelador e inmediatamente fue colocado en una estufa a 130 °C por 40 min para revelar la mancha de interés, las placas reveladas fueron escaneadas utilizando el escáner de mano *Iriscan* y procesadas en el software *ImageJ* para la determinación de la densidad colorimétrica de la mancha en escala de grises de tal forma que a mayor cantidad de metamidofos presente en la mancha, le corresponde una mayor intensidad de mancha por consiguiente una mayor área de pico, para más detalle consultar el Anexo 2.

En la Figura III.11, se puede observar las manchas correspondientes al estándar de metamidofos y metamidofos comercial las cuales tienen el mismo R_f aceptable, utilizando una fase móvil relativamente apolar, este ensayo, nos permite la identificación del analito por comparación con un estándar certificado.



Figura III. 11 Placa TLC, donde se muestra las manchas de estándar de metamidofos (derecha) y metamidofos comercial (izquierda), bajo las condiciones establecidas.

3.4.1. Linealidad

Para evaluar la linealidad del método se consideraron 5 niveles entre 25 y 500 ppm y se analizaron por triplicado, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla III. 6 Datos para determinar la linealidad del método.

Concentración (ppm)	Área I	Área II	Área III	Promedio de áreas	Desviación estándar
25	371.11	178.75	165.51	238.46	115.07
50	1676.38	1065.26	847.43	1196.35	429.74
100	4977.20	3045.21	3347.39	3789.93	1039.24
200	8870.85	8834.27	8299.08	8668.07	320.08
500	16331.90	19737.61	17484.92	17851.48	1732.19

Fuente: Elaboración propia.

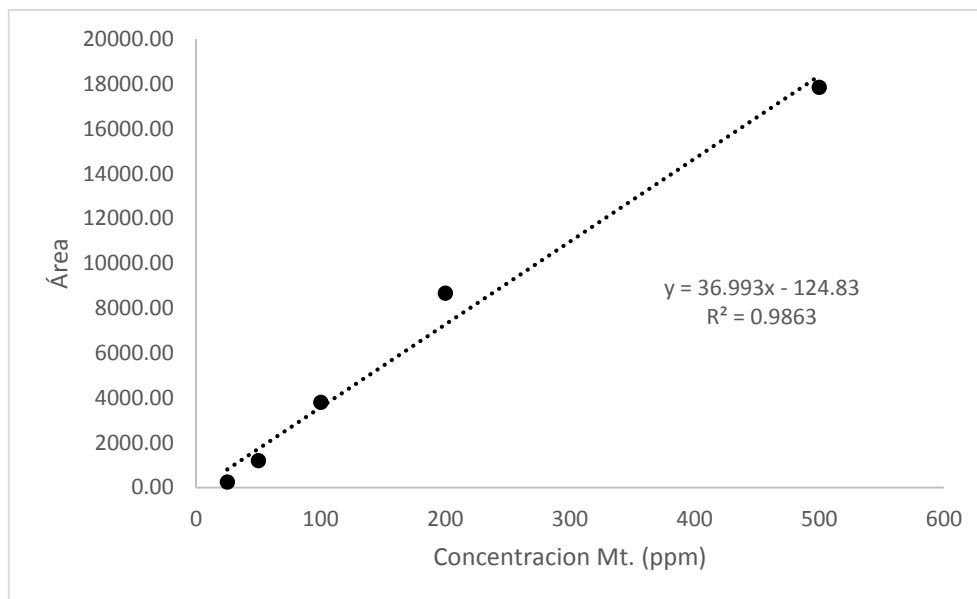


Figura III. 12 Curva de calibración del método TLC para metamidofos.

El valor del coeficiente de determinación R^2 es bajo ($R^2 < 0.995$) esto sugiere un coeficiente de correlación (r) de 0.993 por lo tanto podemos indicar que existe una regular correlación entre la concentración de metamidofos y la señal, para confirmar la correlación lineal se realizó el test estadístico “t”.

$$t_r = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}} = \frac{|0.993|\sqrt{5-2}}{\sqrt{1-0.995}} = 24.32$$

El valor de t tabulado para 3 grados de libertad y un $p = 0.05$ es 3.18, debido a que el t_r es mayor que el t tabulado, se puede afirmar que existe correlación lineal, según el análisis estadístico.

3.4.2. Precisión

Una vez determinada la linealidad del método, se procedió a determinar la precisión del método, este se realizó sobre una misma muestra, bajo las mismas condiciones de trabajo, en el mismo laboratorio y el mismo día, estos datos se muestran en la Tabla III.7.

Tabla III. 7 Datos para determinar la precisión del método.

Mt (ppm)	Area I	Area II	Area III	Promedio	S.D..	C.V. %	Int. Confianza
25	371.1	178.8	165.5	238.46	115.07	48.26	123.4 353.5
50	1676.4	1065.3	847.4	1196.35	429.74	35.92	766.6 1626.1
100	4977.2	3045.2	3347.4	3789.93	1039.24	27.42	2750.7 4829.2
200	8870.9	8834.3	8299.1	8668.07	320.08	3.69	8348 8988.1
500	16331.9	19737.6	17484.9	17851.48	1732.19	9.70	16119.3 19583.7

Fuente: Elaboración propia.

Según las directrices de la AOAC y la ecuación de Horwitz, que establecen para cada nivel de concentración el valor del coeficiente de variación (C.V.%) aceptable, se puede indicar que los resultados mostrados, no cumplen con las especificaciones, por lo tanto, el método no es preciso.

3.4.3. Límite de cuantificación y detección

Para determinar los límites de cuantificación (LDQ) y de detección (LDD) se construyó las gráficas de concentración versus área y concentración versus desviación estándar, para obtener los valores de y_{bl} y s_{bl} como se muestran en las Figuras III.13 y III.14.

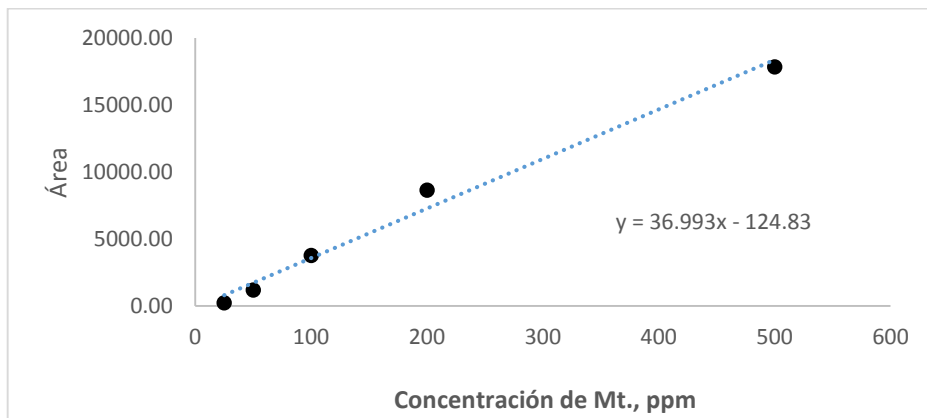


Figura III. 13 Gráfica de concentración versus área.

La Figura III.13 nos brinda el valor de y_{bl} y b necesarios para la determinación del LQD y LDD.

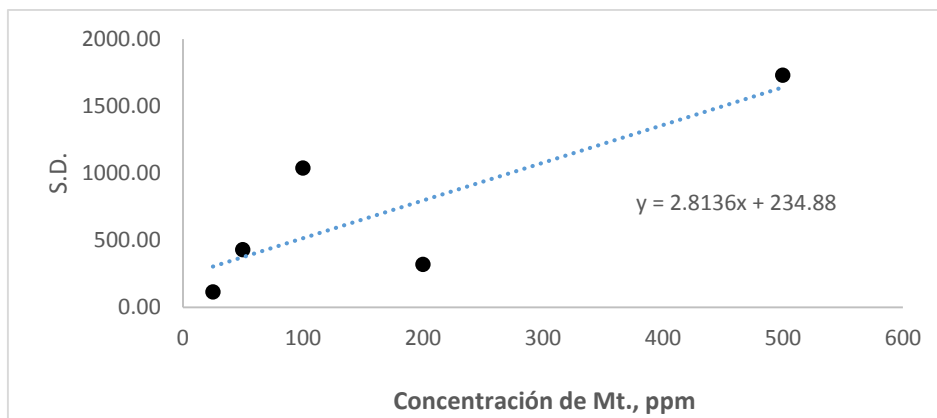


Figura III. 14 Gráfica de concentración versus desviación estándar.

En la Figura III.14 nos brinda el de s_{bl} , necesario para le determinación del LQD y LDD.

Utilizando las siguientes formulas:

Límite de detección (LDD):

$$LDD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Límite de cuantificación (LQD):

$$LQD = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Se obtuvo los siguientes valores:

$$LDD = 133.35 \text{ ppm y } LQD = 153.22 \text{ ppm}$$

Por lo tanto, el método es capaz de cuantificar 153.22 ppm de metamidofos, sin embargo, no es preciso y poco lineal.

Los resultados mostrados sugieren que el método propuesto no es el más adecuado debido a su baja correlación, sensibilidad, además de no ser preciso, esto puede deberse a muchos factores, como la uniformidad de la siembra de la que debe ser minuciosa, otro aspecto importante es la semi -cuantificación utilizando el software *imageJ* la integración del área bajo la curva es muy subjetiva y depende de la persona que manipula el software por lo que la variabilidad de los datos puede deberse a estas

apreciaciones, sin embargo es posible mejorar ciertos aspectos de esta propuesta que permitan optimizar los resultados de la validación de este método.

3.5.Determinación de la longitud de onda de emisión relativa de la lámpara de trabajo

La fuente de luz utilizada fue una lámpara UV de vapor de mercurio de alta presión que emite su máximo de radiación a 365 nm, sin embargo, para efectos de corroborar la longitud de onda real, se realizó una verificación de esta longitud de onda con ayuda del espectrómetro portátil Ocean Optics USB4000, la Figura III.15 muestra un pico de mayor intensidad a la longitud de onda de 367.79 nm. Según Rajeshwar et al (1997) y Hoffmann et al., (1995) la longitud de onda óptima para el ZnO es de 388 nm (3.2 eV). Sin embargo, Ochuma et al (2007) refiere que en general la luz UV-A proporciona fotones de luz suficientes para la activación fotónica del TiO₂ y ZnO ya que una longitud de onda de 367.79 nm (3.37 eV) es mucho más energética que una longitud de onda de 388 nm (3.2 eV). La mayoría de investigaciones de degradación fotocatalítica con luz UV han sido realizadas con una fuente de luz UV que emite a una longitud de onda de 365 nm (3.4 eV), por consiguiente, la lámpara de trabajo es la adecuada considerando los recursos disponibles.(29,30,65)

Las longitudes de onda menores que 388 nm son mucho más energéticas, por lo tanto, permitirán la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción permitiendo la formación del par electrón- hueco, esto permite que las partículas de óxido de zinc sean capaces de oxidar compuestos orgánicos contaminante mediante la formación de especies altamente activas capaces de degradar los contaminantes, este es el fundamento de la fotocatalisis; sin embargo de debe considerar que esta investigación se hizo uso de una campana con una fuente de luz UV-A, el sistema puede haberse afectado por la luz natural del medio , para evitar ello se colocó el sistema a 10 cm de la fuente de luz UV-A, de esta forma se buscó evitar la influencia de la luz natural.

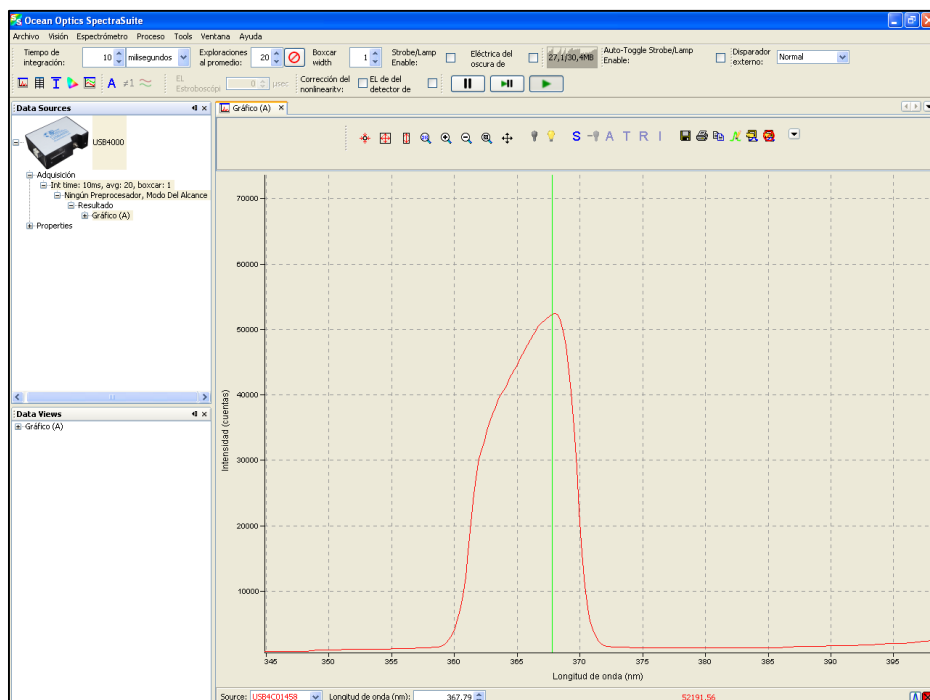


Figura III. 15 Espectro de emisión relativa de la lámpara UV-A de trabajo.

3.6. Modelamiento de la degradación fotocatalítica de metamidofos

Para el modelamiento matemático se utilizó el programa de análisis de datos *OriginPro 9.0*, con el que se evaluaron distintos modelos matemáticos, eligiendo el modelo de asociación exponencial debido a que este presenta una mejor correlación y ajuste a los datos experimentales.

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$$

Donde, y es la proporción entre la concentración residual y la concentración inicial de metamidofos, y_0 es la proporción en un tiempo cero y generalmente es igual a la unidad, A_1 y A_2 son las proporciones de metamidofos que han sido degradadas tanto en una fase lenta como en una fase rápida, respectivamente, todas las variables antes descritas son adimensionales, mientras que k_1 y k_2 son constantes de velocidad (1/min) lo que corresponde a una cinética de primer orden para un periodo lento y un periodo rápido, respectivamente y x representa el tiempo de degradación en min. (ver Anexo 3)

El modelo describe dos etapas, una etapa rápida y una etapa lenta, las cuales están relacionadas con la cantidad de radicales disponibles altamente oxidantes, de tal

forma que la etapa rápida corresponde a un momento en el cual existe una mayor cantidad de radicales disponibles y por consiguiente la etapa lenta corresponde al momento en el cual la disponibilidad de radicales es menor (hidratación de la superficie del fotocatalizador).

Las gráficas obtenidas del ajuste del modelo a los datos experimentales, están disponibles en el Anexo 4 de la presente investigación.

3.6.1. Efecto de la oscuridad y la luz UVA en la degradación del metamidofos

Para efecto de determinar la adsorción de metamidofos en las partículas de ZnO, se realizó un ensayo de 30 min en oscuridad con 2.0 g/L de ZnO y 15 ppm de metamidofos.

La Figura III.16, muestra los resultados del ensayo realizado para evaluar la adsorción de metamidofos sobre la partícula de ZnO sin la generación de radicales libres, la Figura muestra que no existe una diferencia significativa ($p > 0.05$) entre la concentración inicial y el tratamiento de la solución agitada sin influencia de luz UV-A, este resultado nos permite evidenciar que la adsorción de metamidofos, sin que este sea degradado, no es significativo en comparación de la degradación en un periodo con luz UV-A.

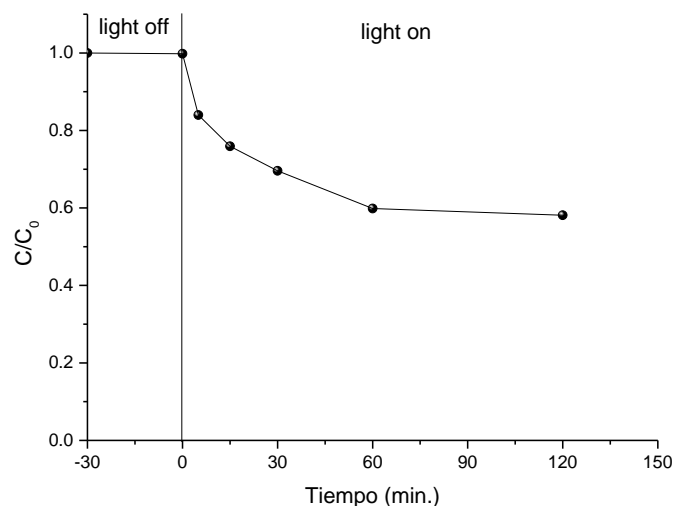


Figura III. 16 Actividad fotocatalítica de 2.0 g/L de ZnO y 15 ppm de metamidofos con y sin irradiación UV-A.

3.6.2. Efecto de la concentración inicial de metamidofos

Para evaluar la influencia de la concentración inicial de metamidofos, se realizaron diversos experimentos, tomando como concentraciones iniciales 15, 25, 50 y 100 ppm y manteniendo constante la concentración de ZnO.

Con el fin de determinar la concentración de metamidofos a un tiempo determinado se tomó 3 mL de muestra, se filtró y se determinó la concentración empleando el método validado por HPLC-DAD.

En la Figura III.17 se muestra la evolución de la concentración de metamidofos en función del tiempo de iluminación a fin de determinar la influencia de la concentración inicial de metamidofos para disoluciones con una concentración de ZnO de 0.5 g/L; para una cantidad fija de ZnO, Se puede ver que la concentración de metamidofos va disminuyendo conforme pasa el tiempo en el que la disolución es sometida a la radiación UV-A. También se observa que a mayor concentración inicial de metamidofos menor es el proceso de degradación, según Lei Zhang et al (2009), esto se puede deber a la disminución en el número de sitios activos sobre la superficie del catalizador debido a la cobertura de la superficie con moléculas metamidofos, por un fenómeno de saturación, este fenómeno es directamente proporcional con la concentración inicial de metamidofos.(74)

La eficiencia de la degradación se reduce cuando la concentración de sustrato aumenta, debido al hecho de que más contaminantes orgánicos son adsorbidos en la superficie del catalizador aumentando la demanda de especies oxidantes ($\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}^{2-}$) Sin embargo, el número de sitios activos sobre la superficie del catalizador se mantiene constante para una cantidad de catalizador, intensidad de la luz y período de irradiación fija. Por lo tanto, la generación de radical hidroxilo es insuficiente, ya que hay sólo unos pocos sitios activos disponibles para la adsorción de iones hidroxilo. Por otra parte, los fotones son interceptados antes de que puedan llegar a la superficie del catalizador.(57–61)

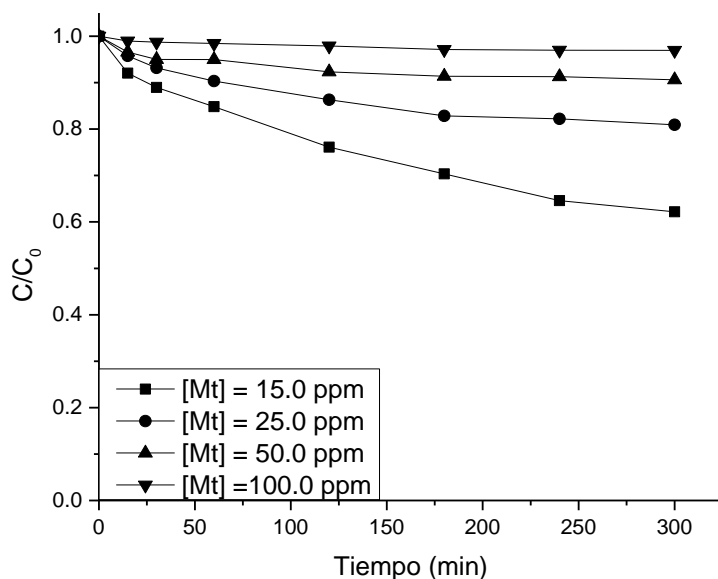


Figura III. 17 Degradación de metamidofos con el tiempo de iluminación para 0.5 g/L ZnO.

En la Tabla III.8 se muestran los parámetros para el modelo matemático de Asociación exponencial de decaimiento de dos fases para las curvas de la Figura III.17, nótese que los valores de A_1 y A_2 tienen valor negativo debido a que representan las proporciones de degradación en cada periodo respecto a la proporción inicial (y_0) que generalmente es igual a la unidad, los valores de k_1 y k_2 representan las constantes de velocidad aparente expresadas en 1/min. Los valores de R^2 muestra un buen ajuste entre los datos experimentales y el modelo, se observa que en el periodo lento ocurre la mayor proporción de degradación para todos los casos, por otro lado, la extrapolación del modelo permitió determinar el porcentaje de degradación máximo (% D), el cual no supera al 50% para todos los casos.

Para mayor detalle del ajuste del modelo a los datos experimentales se puede revisar el Anexo 4, donde se muestran las gráficas de la proporción de metamidofos residual versus el tiempo de tratamiento, en el modelo matemático de asociación exponencial de decaimiento de dos fases que mejor describe el comportamiento de los datos es difícil identificar donde acaba la primera fase y donde comienza la segunda.

Tabla III. 8 Parámetros del modelamiento matemático para la cinética de degradación fotocatalítica de metamidofos utilizando 0.5 g/L de catalizador.

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$$

[Mt] ppm	y_0	Periodo lento			Periodo rápido			R^2	% D.
		A_1	k_1 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	A_2	k_2 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)		
15	1.0000	-0.4473	0.0045	N.D.	-0.0504	0.3929	N.D.	0.998	49.77
25	1.0001	-0.1769	0.0083	N.D.	-0.0287	0.1045	N.D.	0.996	20.56
50	1.0001	-0.0690	0.0083	N.D.	-0.0304	0.1494	N.D.	0.970	9.94
100	1.0000	-0.0287	0.0060	N.D.	-0.0076	0.0541	N.D.	0.975	3.63

FUENTE: Elaboración propia

En la Figura III.18, la tendencia a aumentar la eficiencia de la degradación se ve disminuida a mayor cantidad de contaminante, con catalizador constante (1.0 g/L).

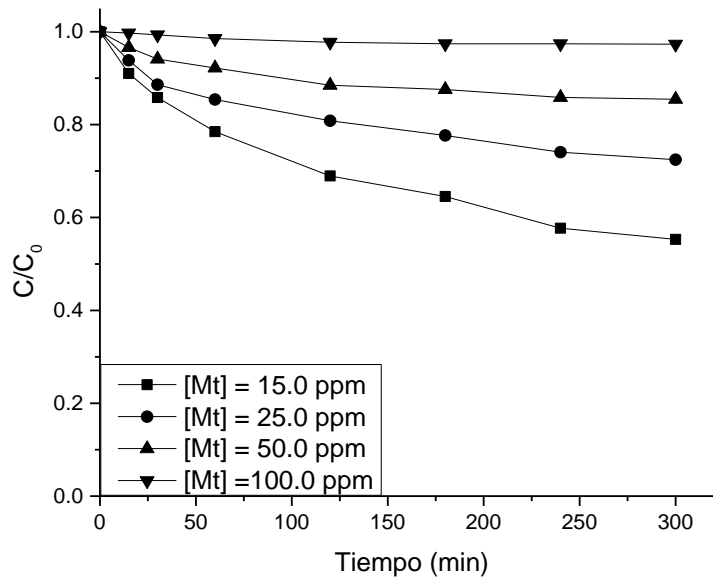


Figura III. 18 Degradación de metamidofos con el tiempo de iluminación para 1.0 g/L ZnO.

En la Tabla III.9 se muestran los parámetros para el modelo matemático de Asociación exponencial de decaimiento de dos fases para las curvas de la Figura III.18,

al igual que en la Tabla III.8 los valores de A_1 y A_2 tienen valor negativo debido a que representan las proporciones de degradación en cada periodo respecto a la proporción inicial (y_0) que generalmente es igual a la unidad, los valores de k_1 y k_2 representan las constantes de velocidad aparente expresadas en 1/min.

En la Tabla III.9 se muestra que en el periodo lento ocurre la mayor proporción de degradación, para estas condiciones de trabajo la extrapolación permitió determinar el porcentaje de degradación máximo (% D), cuando la concentración inicial del contaminante fue de 15 ppm y 1.0 g/L de ZnO, el porcentaje obtenido fue de 57.24% y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) es de 422.33 min (7.0 horas) para un periodo lento donde se dio el 45.12% de degradación y 11.82 min para un periodo rápido con un D% igual a 12.09%, esto se debe a que a menor cantidad de contaminante presente en la solución de trabajo, se da una mejor degradación de este manteniendo constante la cantidad de ZnO, que para las condiciones mostradas en la tabla ya al menos se tienen porcentajes de degradación de 57.24% para cuando se utiliza 15 ppm del contaminante con 1.0 g/L de ZnO.

Tabla III. 9 *Parámetros del modelamiento matemático para la cinética de degradación fotocatalítica de metamidofos utilizando 1.0 g/L de catalizador.*

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$$

[Mt] ppm	y_0	Periodo lento			Periodo rápido			R^2	% D
		A_1	k_1 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	A_2	k_2 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)		
15	0.9993	-0.4512	0.0043	422.33	-0.1209	0.0438	11.82	0.996	57.24
25	1.0013	-0.3050	0.0027	N.D.	-0.1100	0.0485	N.D.	0.995	41.45
50	1.0002	-0.1222	0.0085	N.D.	-0.0332	0.0661	N.D.	0.993	15.53
100	1.0013	-0.0146	0.0128	N.D.	-0.0146	0.0128	N.D.	0.982	2.92

FUENTE: Elaboración propia

Como en los demás casos, en la Figura III.19, la degradación se ve disminuida a mayor cantidad de contaminante manteniendo constante la cantidad de catalizador, sin embargo, se observa una mayor degradación, debido al incremento en la cantidad de ZnO utilizado.

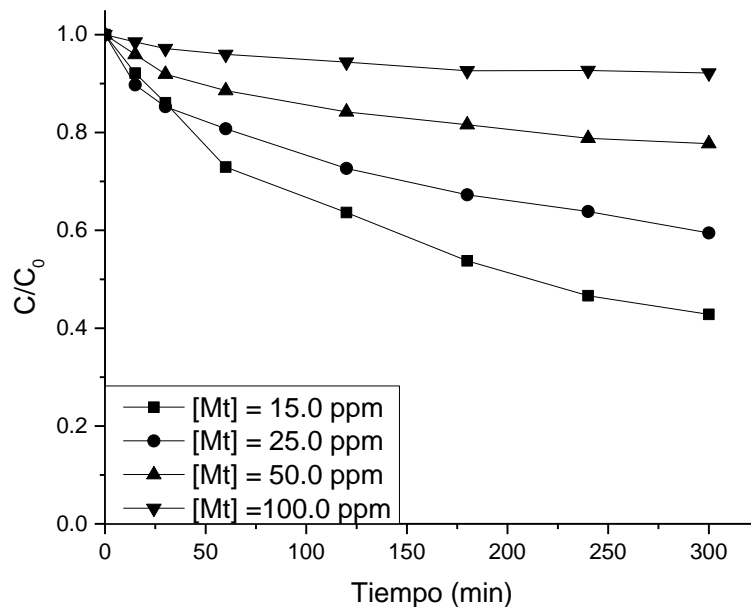


Figura III. 19 Degradación de metamidofos con el tiempo de iluminación para 2.0 g/L ZnO.

La Tabla III.10, muestra el mismo comportamiento que en las tablas antes descritas, de igual manera se observa que en el periodo lento ocurre la mayor proporción de degradación, así también la extrapolación mostro el porcentaje de degradación máximo (% D) obtenible, en este caso debido a que se incrementó la cantidad de óxido de zinc en solución se obtuvieron porcentajes de degradación mayores al 50% para concentraciones de contaminante hasta 25 ppm, de tal forma que cuando se trabajó con 15 ppm se obtuvo un porcentaje de degradación del 79.86% y cuando se trabajó con 25 ppm de contaminante, se obtuvo una degradación del 50.86% con tiempos de vida media ($t_{1/2}$) de 209.43 min (3.5 horas) y 863.86 min (14.4 horas) respectivamente, estos resultados muestran el efecto de la concentración de contaminante, donde a concentraciones mayores de metamidofos el tiempo de vida media aumenta debido a la mayor cantidad de contaminante a degradar y por consiguiente ocurre una disminución en el porcentaje de degradación.

Tabla III. 10 Parámetros del modelamiento matemático para la cinética de degradación fotocatalítica de metamidofos utilizando 2.0 g/L de catalizador.

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$$

[Mt] ppm	y_0	Periodo lento			Periodo rápido			R^2	% D
		A_1	k_1 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	A_2	k_2 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)		
15	1.0038	-0.6140	0.0034	209.43	-0.1877	0.0233	0	0.994	79.86
25	1.0001	-0.4089	0.0045	863.86	-0.0997	0.0978	25.05	0.998	50.86
50	1.0012	-0.2052	0.0041	N.D.	-0.0803	0.0366	N.D.	0.997	28.52
100	0.9980	-0.0390	0.0114	N.D.	-0.0390	0.0114	N.D.	0.979	7.82

FUENTE: Elaboración propia

La Figura III.20, muestra el mismo comportamiento observado en las anteriores figuras, debido al efecto de la concentración de contaminante en solución manteniendo constante la cantidad de ZnO utilizada.

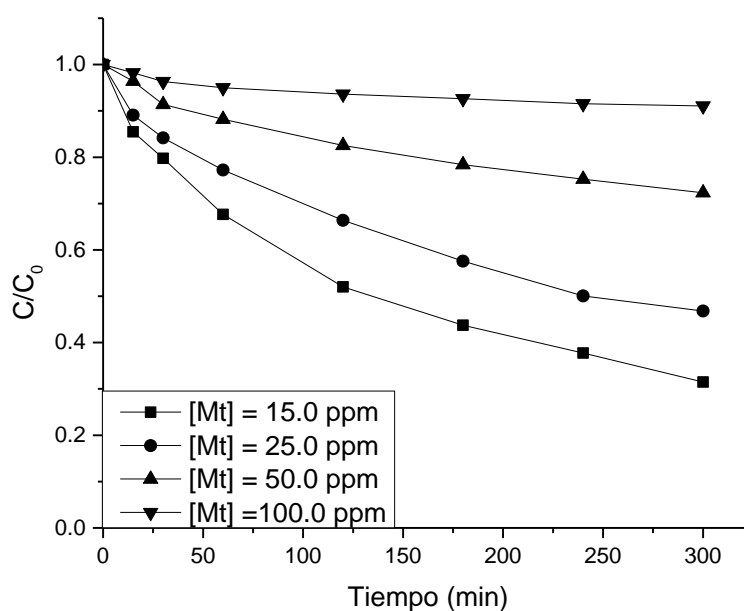


Figura III. 20 Degradación de metamidofos con el tiempo de iluminación para 3.0 g/L ZnO.

En la Tabla III.11 se observa que cuando la concentración del contaminante fue de 15 ppm y 25 ppm, los porcentajes de degradación son 74.45% y 68.38% respectivamente y los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) de 134.38 min (2.24 horas) para una degradación de 15 ppm de contaminante y de 251.72 min (4.20 horas) para una degradación de 25 ppm de contaminante, si comparamos los porcentajes de degradación máximo mostrados en la Tabla III.10 observaremos que cuando se trabajó con 15 ppm de metamidofos y 2 g/L de ZnO se tuvo un porcentaje de degradación del 79.86%, mientras que cuando se trabajó con una cantidad de 3 g/L de ZnO este porcentaje disminuyó a 74.45%, este fenómeno puede deberse al efecto de apantallamiento que ocurre entre las partícula de ZnO cuando esta se encuentran en exceso anulando así su efecto catalizador.(70)

Tabla III. 11 Parámetros del modelamiento matemático para la cinética de degradación fotocatalítica de metamidofos utilizando 3.0 g/L de catalizador.

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$$

[Mt] ppm	y_0	Periodo lento			Periodo rápido			R^2	% D
		A_1	k_1 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	A_2	k_2 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)		
15	1.0000	-0.6715	0.0075	134.38	-0.0730	0.1834	0	0.997	74.45
25	1.0000	-0.6064	0.0047	251.72	-0.0774	0.1411	0	0.999	68.38
50	1.0020	-0.3897	0.0023	N.D.	-0.0854	0.0325	N.D.	0.995	47.41
100	1.0008	-0.1249	0.0015	N.D.	-0.0456	0.0348	N.D.	0.994	17.03

FUENTE: Elaboración propia

En la Figura III.21, se muestra porcentaje de degradación máximo obtenido extrapolando el modelo matemático de asociación exponencial de dos fases versus la concentración de metamidofos inicial, para diferentes concentraciones de óxido de zinc en suspensión.

Como se espera a medida que aumenta la concentración de metamidofos se observa una disminución apreciable de la degradación debido a que a mayor cantidad de contaminante se produce la saturación de los sitios activos del catalizador, incluso

la propia molécula de metamidofos puede captar fotones necesarios para la activación de las partículas de ZnO, disminuyendo así el efecto fotocatalizador. (5)

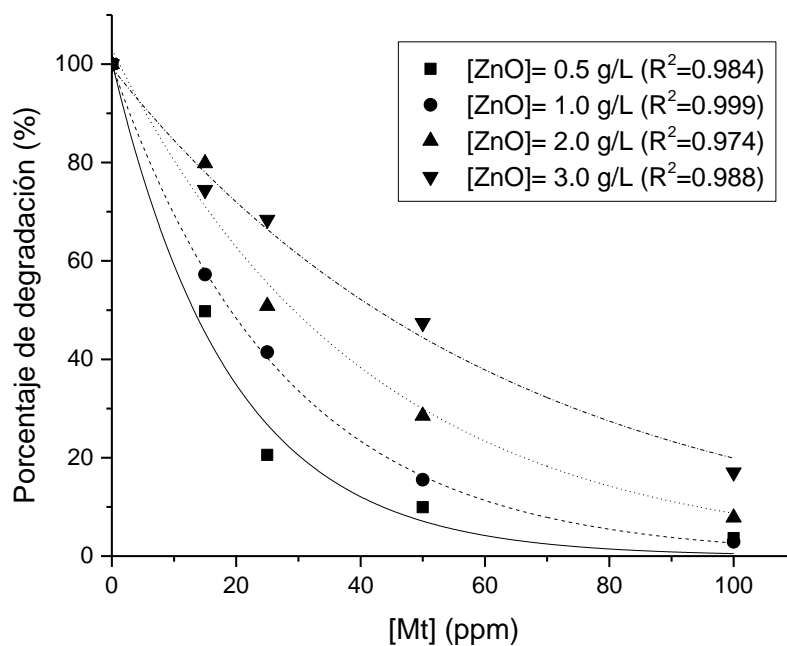


Figura III. 21 Efecto de la concentración de metamidofos a diferentes concentraciones de semiconductor.

Tabla III. 12 Parámetros del modelo matemático exponencial.

$y = a \cdot b^x$			
[Mt] ppm	a	b	R ²
15	100.54	0.95	0.984
25	99.93	0.96	0.999
50	103.04	0.98	0.974
100	99.27	0.98	0.988

Fuente: Elaboración propia

Por lo tanto, se propone un modelo matemático del tipo exponencial que describe el comportamiento del porcentaje máximo de degradación en función de la concentración de metamidofos para diferentes concentraciones de ZnO.

3.6.3. Efecto de la concentración de ZnO

Para evaluar la influencia de la concentración de ZnO, se realizaron diversos experimentos, tomando las concentraciones 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 g/L y manteniendo constante la concentración inicial de metamidofos.

Con el fin de determinar la concentración de metamidofos a un tiempo determinado se tomó 3 mL de muestra, se filtró y se determinó la concentración empleando el método validado por HPLC-DAD.

En la Figura III.22 se grafica la evolución de la concentración de metamidofos (Mt) con el tiempo de iluminación, para diferentes concentraciones de catalizador inicial y $[Mt]_0 = 15$ ppm donde se puede evidenciar que la máxima degradación se alcanza con concentraciones de catalizador comprendidas entre 2.0 y 3.0 g/L.

Sin embargo, es necesario ver en la Tabla III.13 los parámetros que permitirán discriminar mejor lo observado en la Figura.

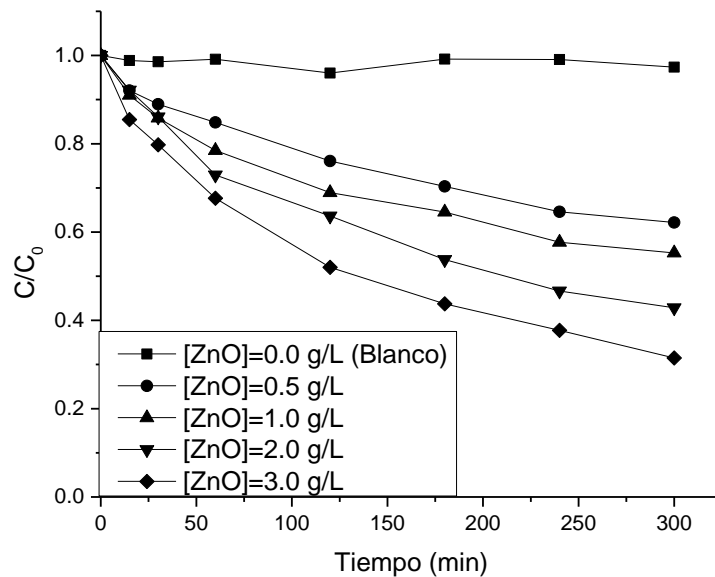


Figura III. 22 Degradación de metamidofos con el tiempo de iluminación para 15 ppm de metamidofos.

La Tabla III.13 muestra los resultados cuando se trabaja con una $[Mt]_0 = 15$ ppm constante, se puede ver que a partir de 1 g/L de ZnO se obtiene porcentajes de degradación (%D) mayores que el 50%, nótese que cuando se trabajó con 3 g/L de ZnO el %D se vio disminuido. Según LiuWei et al (2008)(70), indica que las reacciones de degradación en fotocatalisis heterogénea se incrementan de manera proporcional a medida que aumenta la cantidad de catalizador hasta un límite específico para cada sistema (83). Este comportamiento se puede deber a un efecto pantalla producido por el exceso de ZnO reduciéndose el paso de la radiación y la efectividad fotocatalítica.(84) Donde el número de fotones es directamente proporcional a la concentración de catalizador, para una concentración más alta el número de los fotones eficaces es constante así como la cantidad de especies fotoactivas, un exceso de catalizador también ocasiona que la fracción de luz incidente se disperse, en consecuencia, la eficiencia cae.(73)

Tabla III. 13 Parámetros del modelamiento matemático para la cinética de degradación fotocatalítica para una concentración constante de metamidofos (15 ppm).

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$$

[Mt] g/L	y_0	Periodo lento			Periodo rápido			R^2	% D
		A_1	k_1 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	A_2	k_2 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)		
0.5	1.0000	-0.4473	0.0045	N.D.	-0.0504	0.3929	N.D.	0.998	49.77
1.0	0.9993	-0.4512	0.0043	422.33	-0.1209	0.0438	11.82	0.996	57.24
2.0	1.0038	-0.6140	0.0034	209.43	-0.1877	0.0233	0	0.994	79.86
3.0	1.0000	-0.6715	0.0075	134.38	-0.0730	0.1834	0	0.997	74.45

FUENTE: Elaboración propia

En la Figura III.23, para una concentración de 25 ppm de metamidofos, la degradación aumenta conforme aumenta la cantidad de catalizador, se puede evidenciar una tendencia a lograr un porcentaje de degradación mayor al 50% cuando se trabaja con 3.0 g/L de ZnO.

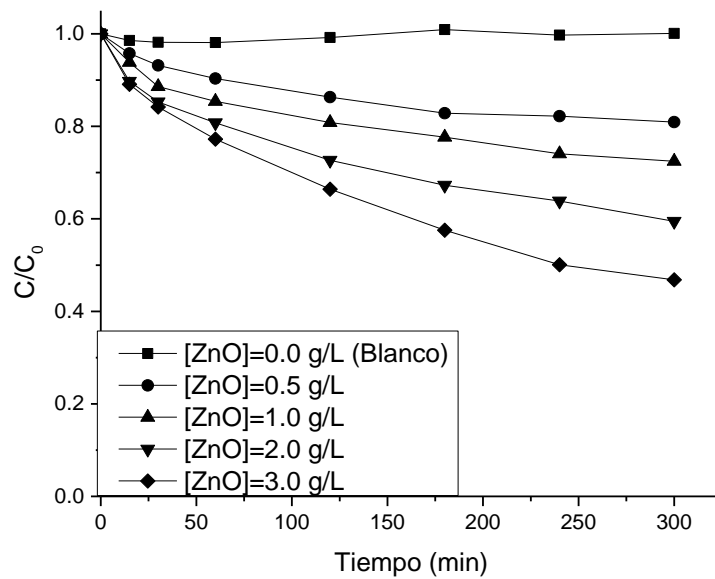


Figura III. 23 Degradación de metamidofos con el tiempo de iluminación para 25 ppm de metamidofos.

En la Tabla III.14, se observa que hay una degradación mayor al 50% a partir de 2.0 g/L de ZnO, también cabe señalar que el coeficiente de velocidad aparente (A_1) para un periodo lento aumenta a medida de se incrementa el uso de ZnO. Esto se debe al incremento de especies activas, producto de la activación de una mayor cantidad de ZnO, sin embargo debemos considerar esta tendencia hasta una cantidad razonable de ZnO ya que un exceso de catalizador produciría una disminución del proceso degradativo por un fenómeno de apantallamiento (74) como se reportó en la Tabla III.13.

Tabla III. 14 Parámetros del modelamiento matemático para la cinética de degradación fotocatalítica para una concentración constante de metamidofos (25 ppm).

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$$

[Mt] g/L	y_0	Periodo lento			Periodo rápido			R^2	% D
		A_1	k_1 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	A_2	k_2 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)		
0.5	1.0001	-0.1769	0.0083	N.D.	-0.0287	0.1045	N.D.	0.996	20.56
1.0	1.0013	-0.3050	0.0027	N.D.	-0.1100	0.0485	N.D.	0.995	41.45
2.0	1.0001	-0.4089	0.0045	863.86	-0.0997	0.0978	25.05	0.998	50.86
3.0	1.0000	-0.6064	0.0047	251.72	-0.0774	0.1411	0	0.999	68.38

FUENTE: Elaboración propia

De igual forma en la Figura III.24, se reporta las curvas de degradación cuando la concentración de metamidofos es de 50 ppm, notamos que la degradación se ve disminuida debido a la disminución de catalizador en suspensión.

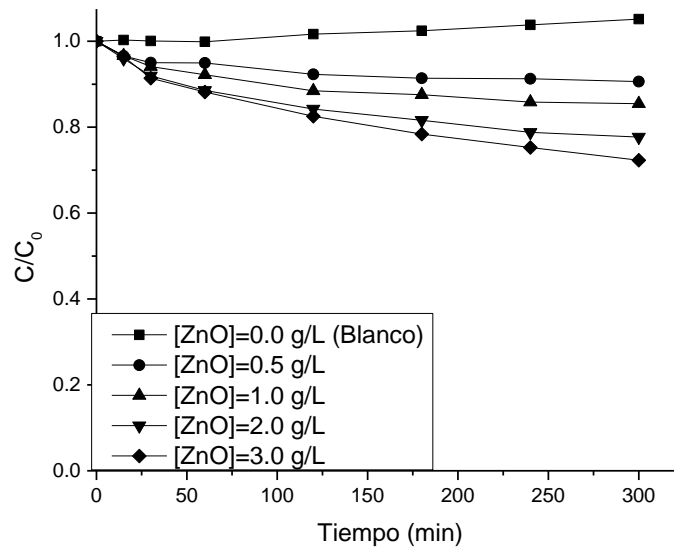


Figura III. 24 Degradación de metamidofos con el tiempo de iluminación para 50 ppm de metamidofos.

En la Tabla III.15, se observan los resultados cuando la concentración de metamidofos en solución fue de 50 ppm, como se aprecia a esta concentración ya no se supera el 50% de degradación, esto se debe a la saturación de la superficie de las partículas de ZnO con contaminante, disminuyen la cantidad de sitios activos disponibles en las partículas; por otra parte, se observa una disminución en la constante de velocidad para el periodo de máxima degradación, algunas investigaciones reportan que en un proceso fotocatalítico, la tasa de degradación inicial aumenta con el aumento en la cantidad de catalizador hasta alcanzar una cantidad óptima (aumento del área superficial activa y de sitios de reacción sobre la superficie del catalizador), sin embargo, el porcentaje de la fotodegradación decrece a dosis más altas de fotocatalizador (menor dispersión de la luz, efectos de apantallamiento, aglomeración).(51–55)

Tabla III. 15 Parámetros del modelamiento matemático para la cinética de degradación fotocatalítica para una concentración constante de metamidofos (50 ppm).

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$$

[Mt] g/L	y_0	Periodo lento			Periodo rápido			R^2	% D
		A_1	k_1 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)	A_2	k_2 (1/min)	$t_{1/2}$ (min)		
0.5	1.0001	-0.0690	0.0083	N.D.	-0.0304	0.1494	N.D.	0.970	9.94
1.0	1.0002	-0.1222	0.0085	N.D.	-0.0332	0.0661	N.D.	0.993	15.53
2.0	1.0012	-0.2052	0.0041	N.D.	-0.0803	0.0366	N.D.	0.997	28.52
3.0	1.0020	-0.3897	0.0023	N.D.	-0.0854	0.0325	N.D.	0.995	47.41

FUENTE: Elaboración propia

La Figura III.25 muestra las curvas de degradación cuando la concentración de metamidofos es de 100 ppm, se observa una degradación casi despreciable del contaminante debido a un exceso de este.

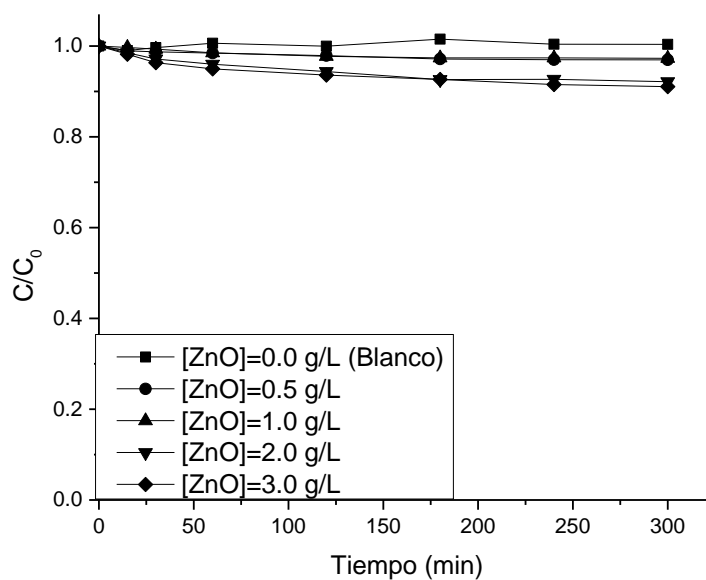


Figura III. 25 Degradación de metamidofos con el tiempo de iluminación para 100 ppm de metamidofos.

En la Tabla III.16, los porcentajes de degradación son muy pequeños, esto se puede deber a la disminución en el número de sitios activos sobre la superficie del catalizador debido a la cobertura de la superficie con moléculas metamidofos que es directamente proporcional con la concentración inicial de metamidofos.(74)

Tabla III. 16 Parámetros del modelamiento matemático para la cinética de degradación fotocatalítica para una concentración constante de metamidofos (100 ppm).

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$$

[Mt] g/L	y ₀	Periodo lento			Periodo rápido			R ²	% D
		A ₁	k ₁ (1/min)	t _{1/2} (min)	A ₂	k ₂ (1/min)	t _{1/2} (min)		
0.5	1.0000	-0.0287	0.0060	N.D.	-0.0076	0.0541	N.D.	0.975	3.63
1.0	1.0013	-0.0146	0.0128	N.D.	-0.0146	0.0128	N.D.	0.982	2.92
2.0	0.9980	-0.0390	0.0114	N.D.	-0.0390	0.0114	N.D.	0.979	7.82
3.0	1.0008	-0.1249	0.0015	N.D.	-0.0456	0.0348	N.D.	0.994	17.03

FUENTE: Elaboración propia

A continuación, la Figura III.26, muestra la relación entre la concentración de fotocatalizador y el porcentaje de degradación máximo obtenido por la extrapolación del modelo matemático, la Figura, muestra la tendencia que puede seguir el porcentaje de degradación a medida que aumenta la concentración de ZnO pero hasta cierta concentración ya que según LiuWei et al. (2008) (6) un exceso de catalizador ocasiona la disminución de la eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos debido al efecto pantalla entre las partículas de ZnO, es así que para cuando se trabajó con la concentración de 15 ppm de metamidofos se pudo percibir este fenómeno mostrando un máximo de degradación a 2 g/L y posterior disminución de la degradación a 3 g/L del catalizador.

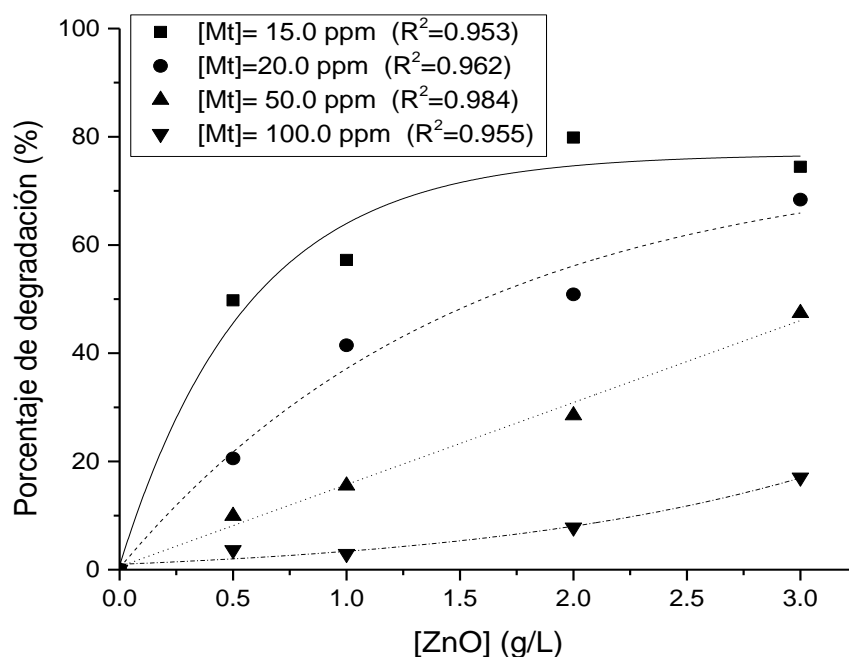


Figura III. 26 Efecto de la concentración de semiconductor a diferentes concentraciones de metamidofos.

Por lo tanto en la tabla III.17, se propone un modelo matemático exponencial que describe el comportamiento del porcentaje máximo de degradación en función de la concentración de ZnO para diferentes concentraciones de metamidofos, consideran que a una determinada concentración de ZnO esta tendencia no se cumplirá debido al efecto pantalla entre las partículas del catalizador, en conclusión, los que nos ofrece el presente modelo es el máximo porcentaje de degradación obtenido a una “n” cantidad de catalizador hasta el momento en que la curva se haga asintótica.

Tabla III. 17 Parámetros del modelo matemático exponencial.

$y = y_0 + A \cdot e^{R_0 \cdot x}$				
[ZnO] g/L	y_0	A	R_0	R^2
0.5	76.80	-76.06	-1.78	0.953
1	76.33	-76.03	-0.66	0.962
2	16249.70	-16249.14	-9.34E-04	0.984
3	-1.610	2.60	0.65	0.955

Fuente: Elaboración propia.

3.7. Cinética de degradación fotocatalítica de metamidofos

3.7.1. Determinación de la cinética de degradación fotocatalítica utilizando el modelo matemático propuesto

Con el fin de determinar los principales parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de metamidofos se hizo uso de la primera y segunda derivada del modelo matemático de Asociación exponencial de dos fases para determinar la velocidad y aceleración del proceso, respectivamente.

Para determinar la velocidad y aceleración de degradación se derivó la ecuación del modelo de Asociación exponencial haciendo uso del programa de álgebra computacional *Wolfram Mathematica 10.2*, los parámetros de la ecuación de velocidad son B_1 y B_2 representan las velocidades aparentes iniciales tanto en un periodo lento y un periodo rápido, respectivamente, el signo negativo de estos valores representa el sentido de la reacción debido a que se da la disminución del reactante respecto al tiempo; para la aceleración se realizó la segunda derivada del modelo, las variables son C_1 y C_2 representan la aceleración o desaceleración aparente en un periodo lento y un periodo rápido respectivamente.

La Tabla III.18 muestra los valores de velocidad aparente inicial de degradación tanto para el periodo lento (B_1) y para el periodo rápido (B_2); se observa que a mayor concentración de metamidofos ocasiona una disminución de la velocidad inicial en el periodo lento.

Tabla III. 18 Parámetros de la velocidad y aceleración de la degradación de metamidofos utilizando 0.5 g/L de ZnO como catalizador.

[Mt] ppm	Velocidad: $r = B_1 e^{-k_1 x} + B_2 e^{-k_2 x}$				Aceleración: $a = C_1 e^{-k_1 x} + C_2 e^{-k_2 x}$			
	Periodo lento		Periodo rápido		Periodo lento		Periodo rápido	
	B_1	k_1	B_2	k_2	C_1	k_1	C_2	k_2
15	-0.0020	0.0045	-0.0198	0.3929	9.143E-06	0.0045	7.777E-03	0.3929
25	-0.0015	0.0083	-0.0030	0.1045	1.206E-05	0.0083	3.137E-04	0.1045
50	-0.0006	0.0083	-0.0045	0.1494	4.722E-06	0.0083	6.785E-04	0.1494
100	-0.0002	0.0060	-0.0004	0.0541	1.032E-06	0.0060	2.220 E-05	0.0541

FUENTE: Elaboración propia

En la Tabla III.19, donde se muestra los valores de velocidad aparente inicial de degradación tanto para el periodo lento (B_1) y para el periodo rápido (B_2); se observa que a mayor concentración de metamidofos ocasiona una disminución de la velocidad aparente inicial en ambos periodos, debido al fenómeno de saturación de las partículas de ZnO con metamidofos.

Tabla III. 19 Modelamiento de la velocidad y aceleración de la degradación de metamidofos utilizando 1.0 g/L de ZnO como catalizador.

[Mt] ppm	Velocidad: $r = B_1 e^{-k_1 x} + B_2 e^{-k_2 x}$				Aceleración: $a = C_1 e^{-k_1 x} + C_2 e^{-k_2 x}$			
	Periodo lento		Periodo rápido		Periodo lento		Periodo rápido	
	B_1	k_1	B_2	k_2	C_1	k_1	C_2	k_2
15	-0.0020	0.0043	-0.0053	0.0438	8.5155E-06	0.0043	2.3163E-04	0.0438
25	-0.0008	0.0027	-0.0053	0.0485	2.2180E-06	0.0027	2.5864E-04	0.0485
50	-0.0010	0.0085	-0.0022	0.0661	8.8877E-06	0.0085	1.4499E-04	0.0661
100	-0.0002	0.0128	-0.0002	0.0128	2.4067E-06	0.0128	2.4068E-06	0.0128

FUENTE: Elaboración propia

Al igual que las anteriores tablas, la Tabla III.20 muestra los valores de velocidad aparente inicial de degradación para ambos periodos, observándose que a mayor concentración de metamidofos ocasiona una disminución de la velocidad aparente inicial reafirmando el fenómeno de saturación descrito en bibliografía.

Tabla III. 20 Modelamiento de la velocidad y aceleración de la degradación de metamidofos utilizando 2.0 g/L de ZnO como catalizador.

[Mt] ppm	Velocidad: $r = B_1 e^{-k_1 x} + B_2 e^{-k_2 x}$				Aceleración: $a = C_1 e^{-k_1 x} + C_2 e^{-k_2 x}$			
	Periodo lento		Periodo rápido		Periodo lento		Periodo rápido	
	B_1	k_1	B_2	k_2	C_1	k_1	C_2	k_2
15	-0.0021	0.0034	-0.0044	0.0233	7.0710E-06	0.0034	1.0224E-04	0.0233
25	-0.0018	0.0045	-0.0098	0.0978	8.1712E-06	0.0045	9.5395E-04	0.0978
50	-0.0008	0.0041	-0.0029	0.0366	3.4789E-06	0.0041	1.0750E-04	0.0366
100	-0.0004	0.0114	-0.0004	0.0114	5.1016E-06	0.0114	5.1019E-06	0.0114

FUENTE: Elaboración propia

En la Tabla III.21 se muestra el mismo comportamiento para los valores de velocidad aparente inicial de degradación para el periodo lento, observándose que a mayor concentración de metamidofos ocasiona una disminución de la velocidad aparente inicial reafirmando el fenómeno de saturación descrito en bibliografía, para la presente investigación los valores de velocidad aparente inicial del periodo lento son de mayor interés debido a que en este periodo ocurre la mayor degradación y es el primer periodo en ocurrir.

El efecto de incrementar la concentración de contaminante y mantener constante la cantidad de ZnO ocasiona una desaceleración de la degradación por efecto de saturación de la partícula de ZnO con el exceso de contaminante.

Tabla III. 21 Modelamiento de la velocidad y aceleración de la degradación de metamidofos utilizando 3.0 g/L de ZnO como catalizador.

[Mt] ppm	Velocidad: $r = B_1 e^{-k_1 x} + B_2 e^{-k_2 x}$				Aceleración: $a = C_1 e^{-k_1 x} + C_2 e^{-k_2 x}$			
	Periodo lento		Periodo rápido		Periodo lento		Periodo rápido	
	B ₁	k ₁	B ₂	k ₂	C ₁	k ₁	C ₂	k ₂
15	-0.0050	0.0075	-0.0134	0.1834	3.7952E-05	0.0075	2.4554E-03	0.1834
25	-0.0029	0.0047	-0.0109	0.1411	1.3641E-05	0.0047	1.5399E-03	0.1411
50	-0.0009	0.0023	-0.0028	0.0325	2.0407E-06	0.0023	9.0119E-05	0.0325
100	-0.0002	0.0015	-0.0016	0.0348	2.8537E-07	0.0015	5.5115E-05	0.0348

FUENTE: Elaboración propia

3.7.2. Determinación de la cinética de degradación fotocatalítica utilizando el modelo cinético de pseudo-primer orden

Para entender el comportamiento de la degradación del metamidofos se ajustan los datos experimentales a una cinética de pseudo-primer orden.

El modelo matemático de Pseudo primer orden, es muy utilizado para la evaluación de catálisis heterogénea, ya que este modelo nos permite determinar los parámetros cinéticos de velocidad constante y constante de adsorción en el equilibrio, asumiendo que el proceso fotocatalítico obedece a una reacción de Pseudo-primer orden. (ver Anexo 5)

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app} \cdot t$$

La ecuación muestra el modelo de pseudo primer orden de trabajo, los valores de k_{app} fueron obtenidos de la pendiente de la recta al graficar $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ versus el tiempo.

La Figura III.27, muestra el ajuste lineal de los datos experimentales según el tratamiento de Pseudo primer orden, donde se plotea el menos logaritmo neperiano de la proporción de metamidofos residual versus el tiempo de degradación, para una cantidad de catalizador de 0.5 g/L.

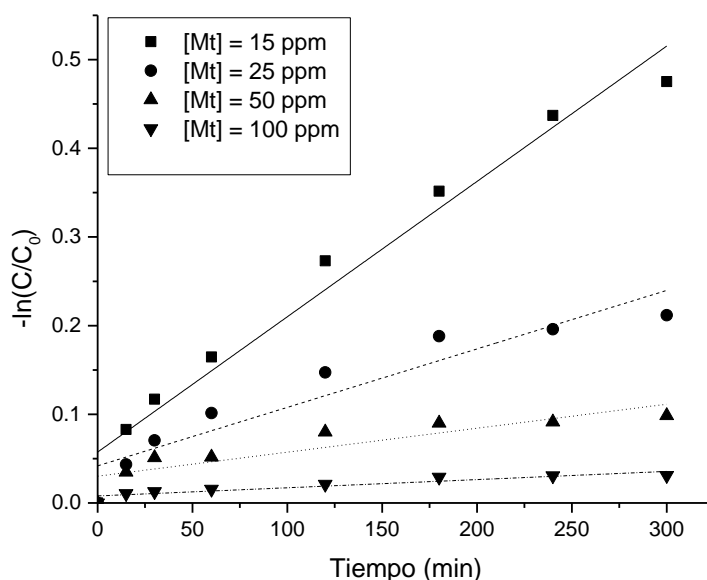


Figura III. 27 Cinética de degradación fotocatalítica de primer orden con 0.5 g/L de ZnO como catalizador.

En la Tabla III.22 se muestran los parámetros de la ecuación cinética, donde el valor de la pendiente representa a la constante aparente de la velocidad, se puede apreciar que esta constante disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de metamidofos, por efecto de la saturación de los sitios activo de las partículas de ZnO.

Tabla III. 22 Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de metamidofos con ZnO (0.5 g/L).

C_0 , ppm	C_0 , mM	Ecuación cinética	K_{app} , min^{-1}	R	$t_{1/2}$, min
15	0.1	$-\ln(C/C_0) = 0.0574 + 0.001526 t$	0.001526	0.981	416.53
25	0.2	$-\ln(C/C_0) = 0.0419 + 0.000660 t$	0.000660	0.936	987.41
50	0.4	$-\ln(C/C_0) = 0.0302 + 0.000270 t$	0.000270	0.868	2451.44
100	0.7	$-\ln(C/C_0) = 0.0079 + 0.000092 t$	0.000092	0.915	7430.10

Fuente: Elaboración propia.

La Figura III.28, muestra el ploteo del menos logaritmo neperiano de la proporción de metamidofos residual versus el tiempo de degradación, para una cantidad de catalizador de 1.0 g/L. ZnO.

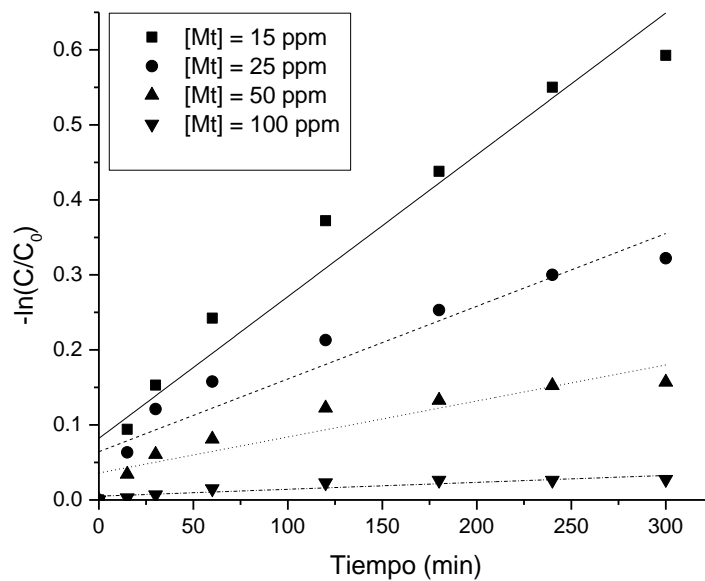


Figura III. 28 Cinética de degradación fotocatalítica de primer orden con 1.0 g/L de ZnO como catalizador.

En la Tabla III.23, se observa que la constante aparente de la velocidad, disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de metamidofos, debido a la saturación de los sitios activo de las partículas de ZnO.

Tabla III. 23 Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de metamidofos con ZnO (1.0 g/L).

C_0 , ppm	C_0 , mM	Ecuación cinética	K_{app} , min^{-1}	R	$t_{1/2}$, min
15	0.1	$-\ln(C/C_0) = 0.0821 + 0.00189 t$	0.001890	0.969	323.33
25	0.2	$-\ln(C/C_0) = 0.0643 + 0.000969 t$	0.000969	0.942	648.61
50	0.4	$-\ln(C/C_0) = 0.0359 + 0.00048 t$	0.000480	0.916	1368.91
100	0.7	$-\ln(C/C_0) = 0.005 + 0.000092 t$	0.000092	0.894	7457.95

Fuente: Elaboración propia.

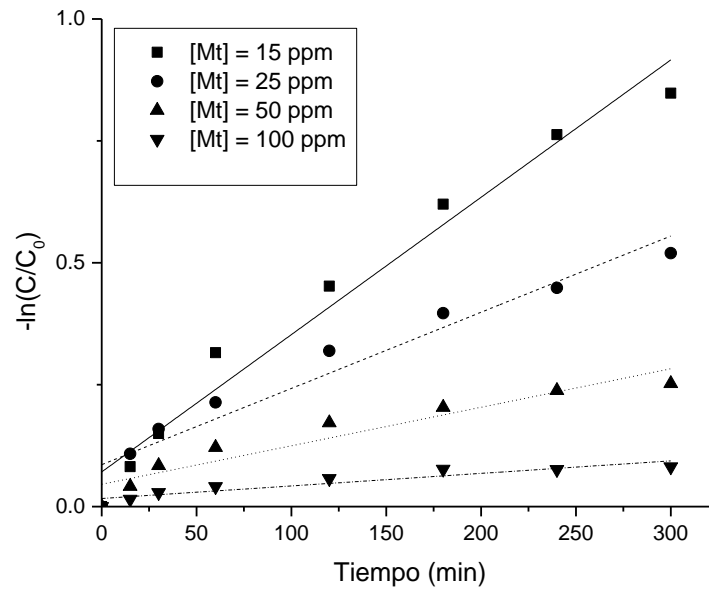


Figura III. 29 Cinética de degradación fotocatalítica de primer orden con 2.0 g/L de ZnO como catalizador.

En la Tabla III.24, Los valores de la constante aparente de la velocidad, disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de metamidofos; el tiempo de vida media para una degradación del 79.86% es de 3.7 horas, mientras que para una degradación del 50.86% el tiempo de vida media es de 6.48 horas bajo las condiciones estipuladas por este modelo.

Tabla III. 24 Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de metamidofos con ZnO (2.0 g/L).

C_0 , ppm	C_0 , mM	Ecuación cinética	K_{app} , min^{-1}	R	$t_{1/2}$, min
15	0.1	$-\ln(C/C_0) = 0.0711 + 0.002816 t$	0.002816	0.983	220.88
25	0.2	$-\ln(C/C_0) = 0.0861 + 0.001563 t$	0.001563	0.965	388.47
50	0.4	$-\ln(C/C_0) = 0.0458 + 0.000789 t$	0.000789	0.945	819.99
100	0.7	$-\ln(C/C_0) = 0.0167 + 0.000257 t$	0.000257	0.922	2629.81

Fuente: Elaboración propia.

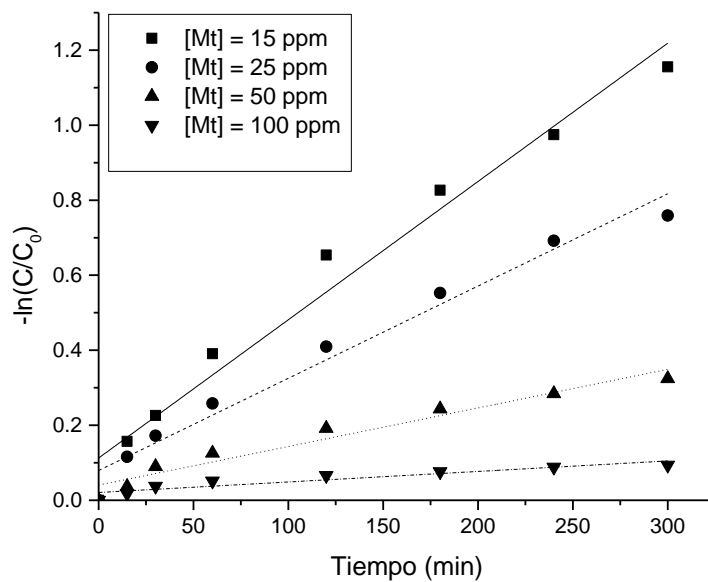


Figura III. 30 Cinética de degradación fotocatalítica de primer orden con 3.0 g/L de ZnO como catalizador.

En la Tabla III.25 Los valores de la constante aparente de la velocidad, disminuyen a medida que aumenta la concentración inicial de metamidofos; el tiempo de vida media para una degradación del 74.45% es de 2.6 horas, mientras que para una degradación del 68.38% el tiempo de vida media es de 4.2 horas bajo las condiciones estipuladas por este modelo, esto se debe a la saturación de los sitios activo de las partículas de ZnO.

Tabla III. 25 Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de metamidofos con ZnO (3.0 g/L).

C_0 , ppm	C_0 , mM	Ecuación cinética	K_{app} , min^{-1}	R	$t_{1/2}$, min
15	0.1	$-\ln(C/C_0) = 0.1126 + 0.00369 t$	0.003690	0.984	157.32
25	0.2	$-\ln(C/C_0) = 0.0794 + 0.00246 t$	0.002460	0.985	249.49
50	0.4	$-\ln(C/C_0) = 0.0404 + 0.00103 t$	0.001030	0.972	633.70
100	0.7	$-\ln(C/C_0) = 0.0208 + 0.00028 t$	0.000281	0.921	2396.03

Fuente: Elaboración propia.

La Tabla III.26, muestra un consolidado de los parámetros cinéticos del modelo propuesto y el modelo de Pseudo-primer orden, con sus respectivos valores de coeficiente de terminación (R^2), porcentajes de degradación máximo (%D) y tiempos de vida media ($t_{1/2}$).

Analizando los valores de la constante de velocidad aparente (k_{app}), disminuyen a medida que aumenta la concentración de metamidofos, debido a que a medida que aumenta la concentración de metamidofos, se produce la disminución en el número de sitios activos sobre la superficie del catalizador por la cobertura de la superficie con moléculas metamidofos; sin embargo, aumenta a medida que aumenta la cantidad de ZnO en disolución, esto se debe a que a una mayor fracción de luz incidente es absorbida por una mayor cantidad semiconductor aumentando progresivamente la cantidad de especies reactivas en la superficie del semiconductor, hasta un punto en el que un exceso de semiconductor ocasionara que la eficacia caiga.(73,74)

Los valores de $t_{1/2}$ obtenidos por el modelo de Pseudo primer orden pone en evidencia que el efecto de disminuir la cantidad de ZnO repercute en un mayor tiempo de degradación, para porcentajes de degradación (D%) mayores al 50%, debemos observar que cuando se trabaja con una cantidad de 2 g/L de ZnO y 15 ppm de metamidofos se logra la máxima degradación (79.86%) respecto a los ensayos realizados y decae ligeramente cuando se utiliza 3 g/L de ZnO y 15 ppm de contaminante.

Como se puede ver en la Tabla III.26, el modelo de Pseudo primer orden es equivalente al periodo lento (de mayor degradación) del modelo de asociación exponencial, donde los valores de la constante de velocidad aparente (k_{app}) son similares a los valores del parámetro B_1 , para de calcular las constantes cinéticas se utilizará únicamente los valores del periodo lento debido a que este ocurre primero y es donde se da la mayor parte de la degradación.

Tabla III. 26 Parámetros cinéticos del modelo propuesto y el modelo de Pseudo primer orden.

[ZnO] g/L	[Mt] ppm	Pseudo primer orden			Modelo Asoc. Exponencial				% D	
		k_{app} (1/min)	R^2	$t_{1/2}$	Periodo Lento		Periodo Rápido			R^2
					B_1 (1/min)	$t_{1/2}$	B_2 (1/min)	$t_{1/2}$		
0.5	15	0.0015	0.961	416.53	0.0020	N.D.	0.0198	N.D.	0.998	49.77
	25	0.0007	0.875	987.41	0.0015	N.D.	0.0030	N.D.	0.996	20.56
	50	0.0003	0.754	2451.44	0.0006	N.D.	0.0045	N.D.	0.970	9.94
	100	0.0001	0.838	7430.10	0.0002	N.D.	0.0004	N.D.	0.975	3.63
1	15	0.0019	0.940	323.33	0.0020	422.33	0.0053	11.82	0.996	57.24
	25	0.0010	0.888	648.61	0.0008	N.D.	0.0053	N.D.	0.995	41.45
	50	0.0005	0.839	1368.91	0.0010	N.D.	0.0022	N.D.	0.993	15.53
	100	0.0001	0.799	7457.95	0.0002	N.D.	0.0002	N.D.	0.982	2.92
2	15	0.0028	0.967	220.88	0.0021	209.43	0.0044	0.00	0.994	79.86
	25	0.0016	0.930	388.47	0.0018	863.86	0.0098	25.052	0.998	50.86
	50	0.0008	0.893	819.99	0.0008	N.D.	0.0029	N.D.	0.997	28.52
	100	0.0003	0.851	2629.81	0.0004	N.D.	0.0004	N.D.	0.979	7.82
3	15	0.0037	0.969	157.32	0.0050	134.38	0.0134	0.00	0.997	74.45
	25	0.0025	0.971	249.49	0.0029	251.72	0.0109	0.00	0.999	68.38
	50	0.0010	0.944	633.70	0.0009	N.D.	0.0028	N.D.	0.995	47.41
	100	0.0003	0.849	2396.03	0.0002	N.D.	0.0016	N.D.	0.994	17.03

Fuente: Elaboración propia.

Evaluando los coeficientes de determinación para ambos modelos en las diferentes condiciones ensayadas se puede decir que el modelo matemático de asociación exponencial de dos fases se ajusta mejor a los datos experimentales respecto al modelo de pseudo primer orden, así mismo este ajuste se puede observar más claramente en las gráficas de modelamiento del Anexo 4.

Puesto que los valores p son menores que 0.05, tanto la concentración de metamidofos, como la cantidad de ZnO utilizada tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el porcentaje de degradación, con un 95.0% de nivel de confianza, la prueba tukey demuestra que todos los grupos son heterogéneos cuando se evalúa el factor [Mt], mientras que al menos existen 3 grupos homogéneos cuando se evalúa el factor [ZnO]. (Anexo 9)

3.7.3. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

Este modelo permite estimar el efecto de la adsorción y los fenómenos de oxidación fotocatalítica, proporciona una visión más detallada del proceso y se explica sobre la base de la producción de pares electrón - hueco por la foto excitación del catalizador.

La molécula de contaminante es entonces atrapada por el hueco siendo adsorbido en la superficie del catalizador para formar un estado radical reactivo que puede descomponerse como resultado de la recombinación con un electrón, el catalizador se regenera.

Langmuir-Hinshelwood postula sitios activos de adsorción sobre los cuales los reactantes interactúan y se transforman en productos. En el caso de la fotocatalisis los términos referentes a la adsorción son relacionados a la interacción entre el catalizador y el contaminante.

Considerando que la fotocatalisis ocurre en la superficie del catalizador, en cinco etapas consecutivas: 1. Difusión de las moléculas de reactivo a la superficie, 2. Adsorción sobre la superficie, 3. Reacción sobre la superficie (formación de productos), 4. Desorción de los productos y 5. Difusión de los productos no adsorbidos lejos de la superficie.

Langmuir-Hinshelwood postula el siguiente modelo matemático:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_{ads}KC}{1 + K_{ads}C}$$

Donde k_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción del sustrato metamidofos), en la superficie del ZnO (1/ppm), K es la constante cinética (ppm/min) y C es la concentración del contaminante (ppm).

Aproximando el modelo a Pseudo-primer orden, partiendo de la hipótesis de que la expresión de Langmuir-Hinshelwood se puede aproximar a una cinética de pseudo-primer orden, cuando la concentración de contaminante es menor a 1 mM ($KC \ll 1$) la ecuación se puede simplificar de la siguiente forma.

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{ads}K} + \frac{1}{K}C_{ads}$$

Donde, k_{ads} es el coeficiente de adsorción (1/ppm), K es la constante cinética (ppm/min), C es la concentración de contaminante (ppm), C_{ads} es la concentración inicial del contaminante (ppm) y k_{app} es la constante cinética aparente (min^{-1}).

La tabla III.27 muestra los valores de la constante de adsorción y la constante de velocidad de degradación, se observa que a medida que aumenta la cantidad de ZnO utilizada la constante de adsorción tiende a aumentar hasta un punto en donde la suspensión tiene un exceso de ZnO lo que ocasiona una disminución de la constante de adsorción se observa este comportamiento en ambos modelos, sin embargo la velocidad de degradación se incrementa a medida que aumenta la cantidad de catalizador y por consiguiente aumenta la cantidad de sitios activos, sin embargo el modelo de pseudo primer orden muestra una tendencia creciente respecto al comportamiento de la velocidad de degradación y esto no es del todo real debido a que como ya se había mencionado un exceso de catalizador disminuiría la degradación y por consiguiente la velocidad de degradación, mientras que el modelo propuesto proporciona una tendencia de velocidad de degradación más adecuada donde a cierta cantidad de ZnO la velocidad es máxima (2 g/L), mientras que un exceso de ZnO (3 g/L) disminuye la velocidad de degradación como se observa en la tabla.

La constante de adsorción en el equilibrio (k_{ads}), es igual a la inversa de la concentración del sustrato (metamidofos) sobre la superficie de ZnO en el equilibrio, por lo que un valor mayor de k_{ads} representa una menor cantidad de metamidofos

adsorbido que no ha sido degradado, y por consiguiente una mayor degradación de metamidofos.

Tabla III. 27 Determinación de la constante de adsorción en el equilibrio y de la constante de la velocidad de degradación, parámetros del modelo Langmuir-Hinshelwood mediante la aproximación de pseudo-primer orden y el modelo propuesto.

[ZnO] g/L	Pseudo primer orden			Modelo propuesto		
	k_{ads} (L/mg)	K (ppm/min)	R^2	k_{ads} (L/mg)	K (ppm/min)	R^2
0.5	0.0772	0.0083	0.979	0.0740	0.0155	0.953
1	0.0550	0.0081	0.897	0.0899	0.0182	0.812
2	0.0923	0.0239	0.962	0.2268	0.0466	0.992
3	0.0683	0.0252	0.940	0.0519	0.0162	0.921

Fuente: Elaboración propia

3.8. Evaluación de una muestra real

Se tomó una muestra de agua de riego proveniente del distrito de Vítor, las coordenadas del lugar de muestreo son:

Tabla III. 28 Coordenadas de la ubicación de la toma de muestra de agua de riego.

Latitud	Longitud	Elevación
16°28'12.06"S	71°55'59.02"O	1148 m

Fuente: Elaboración propia

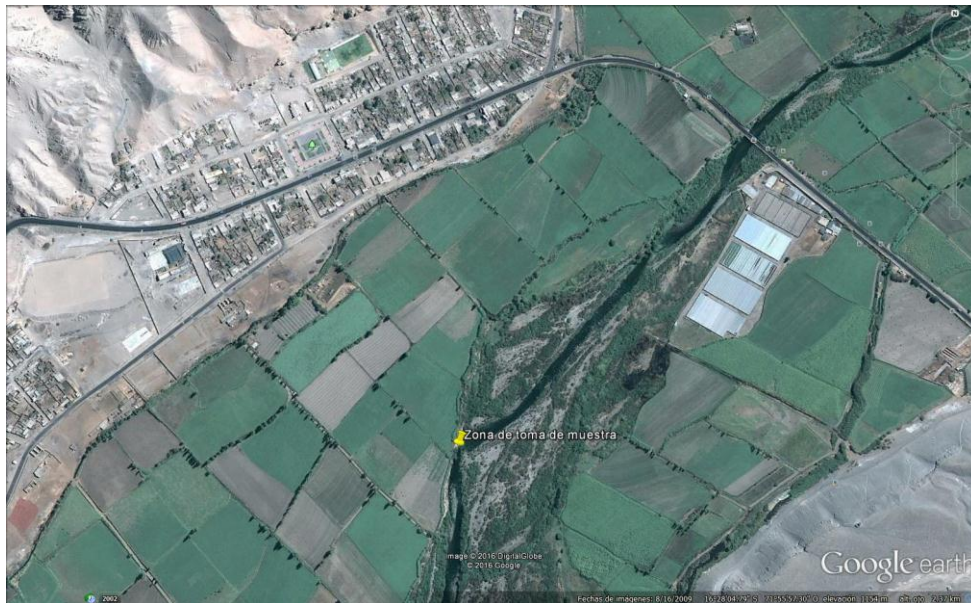


Figura III. 31 Ubicación del punto de toma de muestra.

La muestra tomada fue contaminada con 15 ppm de metamidofos comercial y luego fue filtrada, se tomó 150 mL de la muestra contaminada y fue sometida al proceso de fotodegradación considerando las condiciones que mostraron el mayor porcentaje de degradación (2.0 g/L de ZnO) para esa concentración de contaminante, el proceso fue llevado en 5 horas. Los resultados del ensayo se muestran a continuación.

La Figura III.32, muestra gráficamente el comportamiento de la degradación fotocatalítica de metamidofos en una muestra real que contiene metamidofos comercial y demás compuestos presentes en el agua de regadío en comparación con una muestra que contiene únicamente metamidofos comercial en agua up.

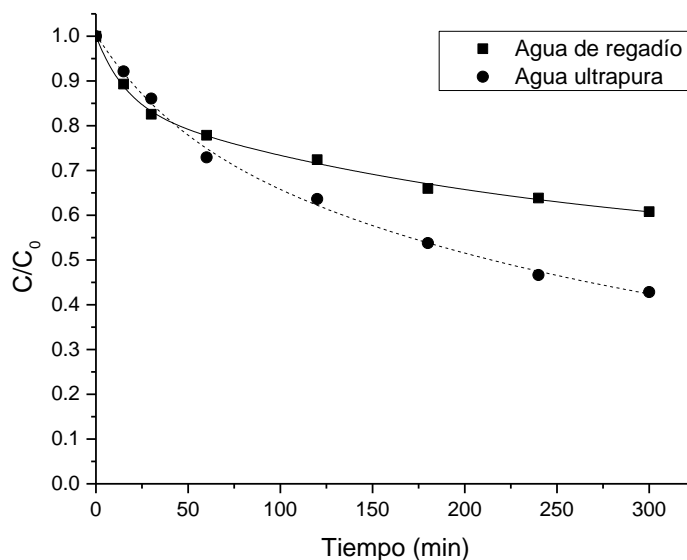


Figura III. 32 Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (15 ppm) en una muestra real, utilizando ZnO como fotocatalizador (2.0 g/L) y su comparación con una muestra ideal .

La tabla III.29, muestra los parámetros del modelamiento matemático de Asociación exponencial para una muestra real, la cual fue contaminada con metamidofos (15 ppm), para el ensayo de fotocatalisis de utilizo 2 g/L de ZnO, con estos parámetros se pudo extrapolar y determinar el porcentaje de degradación (%D) en el equilibrio siendo este de 48.78% equivalente a 3.7 mg de metamidofos degradado

por cada gramo de ZnO; comparándolo con el ensayo realizado con una muestra ideal la disminución en la eficiencia de la degradación es de casi 31% (poco menos de la mitad), esto puede deberse a causa de la presencia de algunos compuestos capaces de acomplejar al ZnO (85), otra hipótesis es que el aumento de la materia orgánica presente en el agua de riego, disminuyo la eficiencia fotocatalítica del ZnO. (57–61)

Tabla III. 29 Modelamiento matemático de Asociación exponencial de dos fases para una muestra de agua de regadío y agua ultra pura contaminada con 15 ppm de metamidofos y 2g/L de ZnO.

Muestra	$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$						
	y_0	A_1	k_1	A_2	k_2	R^2	%D
Agua de regadío	1.0010	-0.3367	0.0042	-0.1516	0.0627	0.995	48.78
Agua ultra pura	1.0038	-0.1877	0.0233	-0.6140	0.0034	0.994	79.86

Fuente: Elaboración propia

En la Tabla III.30, se muestran los valores de la velocidad y aceleración aparente, el valor de velocidad aparente inicial de la muestra con agua de regadío es mucho menor que el valor de velocidad aparente inicial de la muestra con agua up, lo que conlleva a una disminución de la eficiencia de degradación de metamidofos, y una disminución de la capacidad de degradación, por efecto de la constitución de la matriz.

Tabla III. 30 Modelamiento de la velocidad y aceleración de la degradación de metamidofos en una matriz real.

Muestra	Velocidad:				Aceleración:			
	$r = B_1e^{-k_1x} + B_2e^{-k_2x}$				$a = C_1e^{-k_1x} + C_2e^{-k_2x}$			
	Periodo lento		Periodo rápido		Periodo lento		Periodo rápido	
	B_1	k_1	B_2	k_2	C_1	k_1	C_2	k_2
Agua de regadío	-0.0014	0.0042	-0.0095	0.0627	0.00001	0.0042	0.00060	0.0627
Agua ultra pura	-0.0021	0.0034	-0.0044	0.0233	0.00001	0.0034	0.00010	0.0233

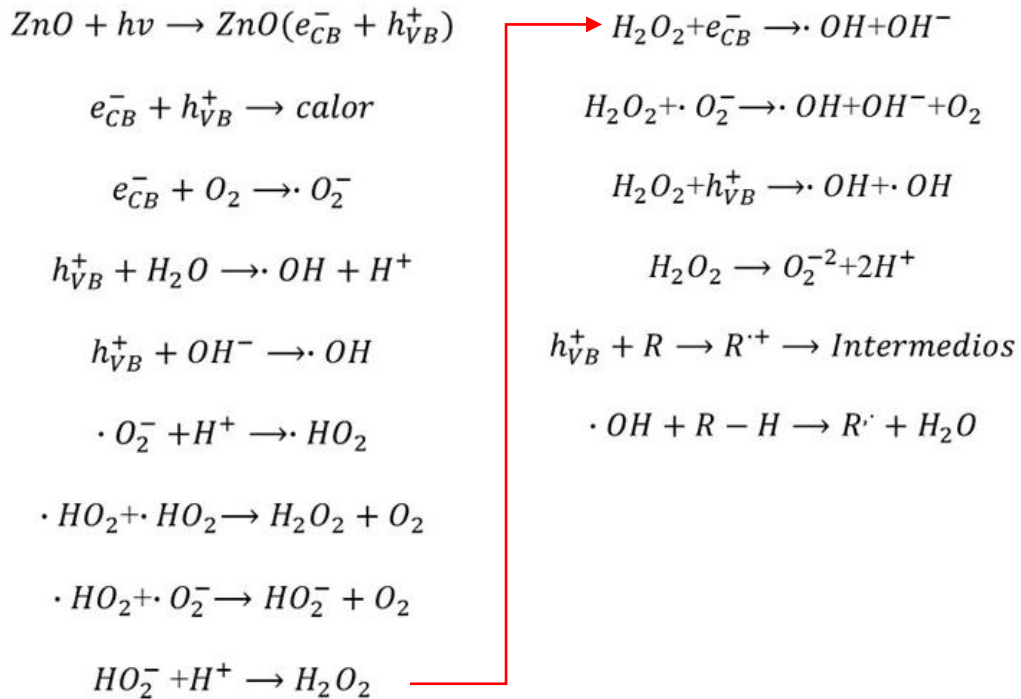
Fuente: Elaboración propia

3.9. Posible mecanismo de degradación fotocatalítica de metamidofos

Las partículas de ZnO son excitadas con una fuente de luz UV-A cuya longitud de onda es $< 388 \text{ nm}$ (3.2eV) generando un electrón excitado en la banda de conducción (CB) y un hueco altamente oxidante en la banda de valencia (VB), para evitar la recombinación del par electrón – hueco el oxígeno molecular disuelto tiene una función vital evitando la recombinación formando el radical superóxido ($\cdot O_2^-$), altamente oxidante, mientras que el hueco (h^+) produce la formación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$), estos radicales son los responsables de la degradación, ciertamente también se puede dar una degradación directa cuando el contaminante reacciona directamente con el hueco (h^+), la formación de peróxido de hidrógeno, favorece a la formación de una mayor cantidad de radicales hidroxilo.

Esta etapa es crucial para el proceso de degradación fotocatalítica y es motivo de muchas investigaciones con el fin de retardar el fenómeno de recombinación, para lograr una mayor eficiencia en la formación de radicales altamente oxidantes.

A continuación, se presenta el mecanismo de formación de los radicales $\bullet OH$ y $O_2^{\bullet -}$.



Dang Quang et al. Propuso un mecanismo de degradación fotocatalítica para metamidofos utilizando TiO_2 como fotocatalizador.(7)

La Figura III.33 muestra el posible mecanismo de la degradación fotocatalítica de metamidofos, mediante el ataque oxidativo de los radicales $\text{OH}\bullet$ (rojo) y $\text{HO}_2\bullet$ (azul) con la liberación de iones hidronio (H_3O^+) y dióxido de carbono (CO_2), y otros productos de estructura simple, hasta su completa mineralización.

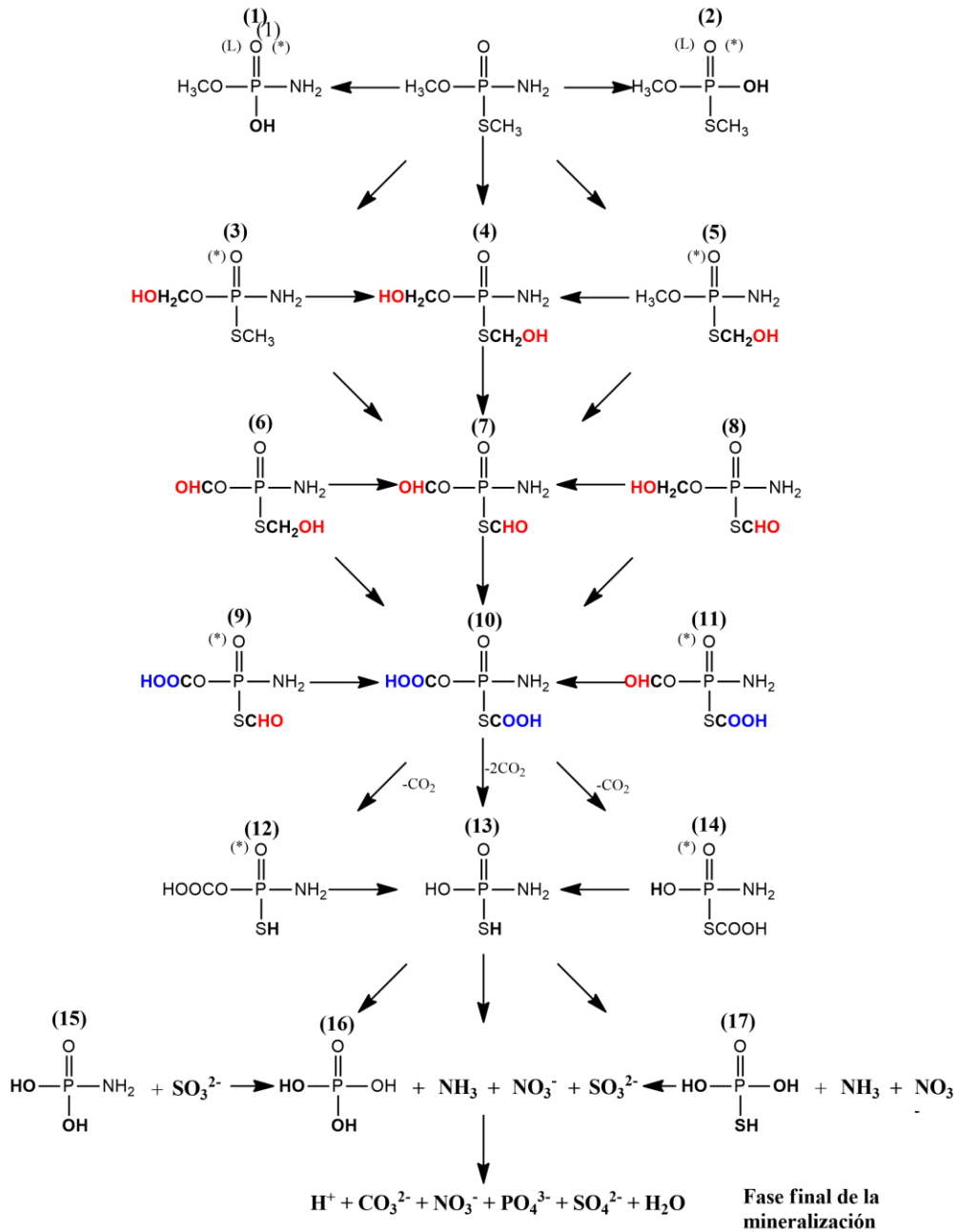


Figura III. 33 Posible mecanismo de la degradación fotocatalítica de metamidofos con intermedios identificados (Dang Quang et al. 2002).

A continuación, se enumeran los productos intermedios identificados por Dang Quang.

Tabla III. 31 Posibles productos intermedios de la oxidación de metamidofos como se muestra en la Figura III.33.

No.	Nombre
1	methylphosphamide
2	methylmethylthiophosphate
3	hydroxymethylenmethylthiophosphamide
4	hydroxymethylenhydroxymethylthiophosphamide
5	methylhydroxymethylthiophosphamide
6	formylhydroxymethylthiophosphamide
7	formylformylthiophosphamide
8	hydroxymethylenformylthiophosphamide
9	carboxylformylthiophosphamide
10	carboxylcarboxylthiophosphamide
11	formylcarboxylthiophosphamide
12	Carboxylhydrothiophosphamide
13	Hydrohydrothiophosphamide
14	hydrocarboxylthiophosphamide
15	dihydrophosphamide
16	phosphoric acid
17	thiophosphoric acid

Fuente: Tomado de “Monitoring of organochlorine pesticides in Surface waters in Hanoi and detoxification of organochlorine and organophosphorous pesticides in water by applying novel methods using ultraviolet irradiation air ionisation and solar photocatalysis” (Dang Quang et al. 2002).

CONCLUSIONES

1. El método para determinar y cuantificar metamidofos que mejores parámetros ha tenido es el de HPLC-DAD, el cual es lineal con un R^2 de 0.9986, preciso, exacto y cuyos límites de detección y cuantificación fueron 0.74 ppm y 1.17 ppm respectivamente, suficiente para el seguimiento de la degradación fotocatalítica de metamidofos con ZnO y luz UV-A, para esta validación se hizo uso de un estándar secundario preparado a partir de un estándar primario el cual contenía una concentración de 20000 ppm.
2. El modelo matemático que mejor describe el comportamiento de los datos obtenidos, es el modelo matemático de Asociación exponencial de dos fases, con este modelo, el máximo porcentaje de degradaciones de 79.86% cuando se trabaja con 2g/L de óxido de zinc (ZnO) y una concentración de 15 ppm de metamidofos, con agitación constante, temperatura 25 ± 2 °C y un pH promedio de 6.78, el $t_{1/2}$ calculado con este modelo fue de 209.43 min para las condiciones más óptimas.
3. La constante de equilibrio de adsorción calculada con el modelo matemático de Asociación exponencial de dos fases es de 5.42 ppm y para el modelo matemático de Pseudo-primer orden es de 4.41 ppm cuando se trabaja con 2 g/L de ZnO, estos valores representan la concentración del sustrato (metamidofos) en la superficie del catalizador (ZnO) en el equilibrio.
4. La constante de velocidad de degradación calculada con el modelo matemático de Asociación exponencial de dos fases es de 0.239 ppm/min y para el modelo matemático de Pseudo-primer orden es de 0.0466 ppm/min.
5. La muestra real contaminada con metamidofos (15 ppm), y tratada con 2 g/L de ZnO, tuvo un porcentaje de degradación de 48.78% (3.7 mg de metamidofos degradado por cada gramo de ZnO), menor al 79.86% obtenido en un ensayo realizado con una muestra ideal debido al aumento de la materia orgánica presente en el agua de riego.

RECOMENDACIONES

1. Diseñar y sintetizar semiconductores de ZnO dopados con metales para retardar la recombinación del par electrón – hueco y optimizar el proceso fotocatalítico.
2. Evaluar la eficiencia fotocatalítica del ZnO en otras matrices y con otros contaminantes.

REFERENCIAS

1. Durand G, Barceló D. Determination of chlorotriazines and their photolysis products by liquid chromatography with photodiode-array and thermospray mass spectrometric detection. *J Chromatogr A*. 1990;502(C):275–86.
2. Albanis TA, Hela DG, Sakellarides TM, Konstantinou IK. Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. In: *Journal of Chromatography A*. 1998. p. 59–71.
3. Durand G, De Bertrand N, Barceló D. Applications of thermospray liquid chromatography-mass spectrometry in photochemical studies of pesticides in water. *J Chromatogr A*. 1991;554(1-2):233–50.
4. Nollet LML, Rathore HS. *Handbook of Pesticides: Methods of Pesticide Residues Analysis* [Internet]. CRC Press; 2016. Available from: https://books.google.com.pe/books?id=pSsz45_yAP4C
5. Street JC. Methods of removal of pesticide residues. *Can Med Assoc J*. 1969;100(4):154–60.
6. Williams CL, Stancel GS. *Las Bases Farmacológicas de la Terapéutica: Goodman & Oilman*. SA;
7. Hung DQ. Monitoring of organochlorine pesticides in surface waters in Hanoi and detoxification of organochlorine and organophosphorous pesticides in water by applying novel methods using ultraviolet irradiation air ionisation and solar photocatalysis. 2002;(April).
8. Milla Cotos PH WR. Niveles de Colinesterasa Sérica en agricultores de la localidad de Carapongo (Perú) y determinación de residuos de plaguicidas inhibidores de la Acetilcolinesterasa en frutas y hortalizas cultivadas. 2002.
9. Estrucplan. *Salud, Seguridad y Medio Ambiente en la Industria, Informes de Toxicología*. Argentina. [Internet]. Available from: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=51>

10. Barr DB, Needham LL. Analytical methods for biological monitoring of exposure to pesticides: a review. *J Chromatogr B*. 2002;778(1-2):5–29.
11. Sogorb Sánchez M, Vilanova Gisbert E, Carrera González V. Perspectives in the treatments of poisonings by organophosphorus insecticides and warfare nerve agents. *Rev Neurol*. 2004;39:739–47.
12. Tomlin C (ed. . *The e-Pesticide Manual*, 13th ed. BCPC Publications, Alton, Hants, UK. 2004;
13. Al-Ekabi H, Serpone N, Pelizzetti E, Minero C, Fox MA, Draper RB. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. Titania-mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2, 4-dichlorophenol, and 2, 4, 5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media. *Langmuir*. ACS Publications; 1989;5(1):250–5.
14. Braslavsky SE, Braun AM, Cassano AE, Emeline A V., Litter MI, Palmisano L, et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl Chem*. 2011;83(4):931–1014.
15. Andreozzi R, Canterino M, Marotta R. Fe (III) homogeneous photocatalysis for the removal of 1, 2-dichlorobenzene in aqueous solution by means UV lamp and solar light. *Water Res*. Elsevier; 2006;40(20):3785–92.
16. Bossmann SH, Oliveros E, Göb S, Siegwart S, Dahlen EP, Payawan L, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J Phys Chem A*. ACS Publications; 1998;102(28):5542–50.
17. Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev*. ACS Publications; 1993;93(2):671–98.
18. Rivas FJ, Beltran FJ, Frades J, Buxeda P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Res*. Elsevier; 2001;35(2):387–96.
19. Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit Rev Environ Sci Technol*. Taylor & Francis; 2006;36(1):1–84.

20. Torrades F, Pérez M, Mansilla HD, Peral J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*. Elsevier; 2003;53(10):1211–20.
21. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem Rev* [Internet]. American Chemical Society; 1995 May 1;95(3):735–58. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/cr00035a013>
22. Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*. Elsevier; 2008;9(1):1–12.
23. Matsuoka M, Kitano M, Takeuchi M, Tsujimaru K, Anpo M, Thomas JM. Photocatalysis for new energy production: recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catal Today*. Elsevier; 2007;122(1):51–61.
24. Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. TiO₂ photocatalysis : fundamentals and applications. Tokyo: Bkc; 1999.
25. Li D, Huang H, Chen X, Chen Z, Li W, Ye D, et al. New synthesis of excellent visible-light TiO₂-xNx photocatalyst using a very simple method. *J Solid State Chem*. Elsevier; 2007;180(9):2630–4.
26. Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem* [Internet]. 2004;32(1–2):33–177. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678604000123>
27. Reddy PVL, Kim KH. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *J Hazard Mater* [Internet]. Elsevier B.V.; 2015;285:325–35. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.036>
28. Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 1997 Jul 31;108(1):1–35. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603097001184>

29. Rajeshwar K, Ibanez JG. Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement. Academic Press; 1997.
30. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem Rev. ACS Publications; 1995;95(1):69–96.
31. Rincón A-G, Pulgarin C. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater. Catal today. Elsevier; 2005;101(3):331–44.
32. Wilkins FW, Blake DM. Use solar energy to drive chemical processes. Chem Eng Progress;(United States). 1994;90(6).
33. Bolton JR, Safarzadeh-Amiri A, Cater SR. The detoxification of waste water streams using solar and artificial UV light sources. Altern Fuels Environ. Lewish Publishers, Boca Raton, FL; 1995;187–92.
34. Jagadish C, Pearton SJ. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications. Elsevier; 2011.
35. Wang ZL. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. J Phys Condens Matter. IOP Publishing; 2004;16(25):R829.
36. Dubbaka S. Branched zinc oxide nanostructures: Synthesis and photo catalysis study for application in dye sensitized solar cells. ProQuest; 2008.
37. Özgür Ü, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov Ma, Doğan S, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. J Appl Phys. AIP Publishing; 2005;98(4):41301.
38. Moore D, Wang ZL. Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures. J Mater Chem. Royal Society of Chemistry; 2006;16(40):3898–905.
39. Morkoç H, Özgür Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons; 2008.

40. Hughes WL, Wang ZL. Formation of piezoelectric single-crystal nanorings and nanobows. *J Am Chem Soc. ACS Publications*; 2004;126(21):6703–9.
41. Kong XY, Wang ZL. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts. *Nano Lett. ACS Publications*; 2003;3(12):1625–31.
42. Shrama SK, Saurakhiya N, Barthwal S, Kumar R, Sharma A. Tuning of structural, optical, and magnetic properties of ultrathin and thin ZnO nanowire arrays for nano device applications. *Nanoscale Res Lett. Springer*; 2014;9(1):1–17.
43. Schmidt-Mende L, MacManus-Driscoll JL. ZnO–nanostructures, defects, and devices. *Mater today. Elsevier*; 2007;10(5):40–8.
44. Anandan S, Lee G-J, Chen P-K, Fan C, Wu JJ. Removal of orange II dye in water by visible light assisted photocatalytic ozonation using Bi₂O₃ and Au/Bi₂O₃ nanorods. *Ind Eng Chem Res. ACS Publications*; 2010;49(20):9729–37.
45. Hasnat MA, Uddin MM, Samed AJF, Alam SS, Hossain S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. *J Hazard Mater. Elsevier*; 2007;147(1):471–7.
46. Peternel IT, Koprivanac N, Božić AML, Kušić HM. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *J Hazard Mater. Elsevier*; 2007;148(1):477–84.
47. Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J Photochem Photobiol A Chem. Elsevier*; 2004;162(2):317–22.
48. Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazard Mater. Elsevier*; 2006;133(1):226–32.
49. Gomez-Solís C, Ballesteros JC, Torres-Martínez LM, Juárez-Ramírez I, Torres

- LAD, Zarazua-Morin ME, et al. Rapid synthesis of ZnO nano-cornucobs from Nitral solution and its application in the photodegradation of methyl orange. *J Photochem Photobiol A Chem. Elsevier*; 2015;298:49–54.
50. Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review [Internet]. Vol. 88, *Water Research. Elsevier Ltd*; 2016. 428-448 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
 51. Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poulis I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Res. Elsevier*; 2008;42(1):386–94.
 52. Hayat K, Gondal MA, Khaled MM, Ahmed S, Shemsi AM. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. *Appl Catal A Gen. Elsevier*; 2011;393(1):122–9.
 53. Kositzi M, Poulis I, Samara K, Tsatsaroni E, Darakas E. Photocatalytic oxidation of cibacron yellow LS-R. *J Hazard Mater. Elsevier*; 2007;146(3):680–5.
 54. Lu C, Wu Y, Mai F, Chung W, Wu C, Lin W, et al. Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation. *J Mol Catal A Chem. Elsevier*; 2009;310(1):159–65.
 55. Mrowetz M, Selli E. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions. *J Photochem Photobiol A Chem. Elsevier*; 2006;180(1):15–22.
 56. Lai Y, Meng M, Yu Y. One-step synthesis, characterizations and mechanistic study of nanosheets-constructed fluffy ZnO and Ag/ZnO spheres used for Rhodamine B photodegradation. *Appl Catal B Environ. Elsevier*; 2010;100(3):491–501.
 57. Akyol A, Bayramoğlu M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B

- using ZnO catalyst. *J Hazard Mater.* Elsevier; 2005;124(1):241–6.
58. Mahalakshmi M, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *J Hazard Mater.* Elsevier; 2007;143(1):240–5.
 59. Rabindranathan S, Devipriya S, Yesodharan S. Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. *J Hazard Mater.* Elsevier; 2003;102(2):217–29.
 60. Sirtori C, Altvater PK, de Freitas AM, Peralta-Zamora PG. Degradation of aqueous solutions of camphor by heterogeneous photocatalysis. *J Hazard Mater.* Elsevier; 2006;129(1):110–5.
 61. Wu W, Gao S, Tu W, Chen J, Zhang P. Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles. *Particuology.* Elsevier; 2010;8(5):453–7.
 62. Shifu C, Gengyu C. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂ · SiO₂/beads by sunlight. *Sol Energy* [Internet]. 2005 Jul;79(1):1–9. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X04003184>
 63. Davis AP, Huang CP. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci Technol.* IWA Publishing; 1989;21(6-7):455–64.
 64. Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal Today.* Elsevier; 2009;147(1):1–59.
 65. Ochuma IJ, Fishwick RP, Wood J, Winterbottom JM. Optimisation of degradation conditions of 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Appl Catal B Environ.* Elsevier; 2007;73(3):259–68.
 66. Venkatachalam N, Palanichamy M, Murugesan V. Sol–gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J Mol Catal A Chem.* Elsevier;

- 2007;273(1):177–85.
67. Malato S, Blanco J, Campos A, Cáceres J, Guillard C, Herrmann JM, et al. Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. *Appl Catal B Environ*. Elsevier; 2003;42(4):349–57.
 68. Selvam K, Muruganandham M, Muthuvel I, Swaminathan M. The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. *Chem Eng J*. Elsevier; 2007;128(1):51–7.
 69. Singh HK, Saquib M, Haque MM, Muneer M. Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions. *J Hazard Mater*. Elsevier; 2007;142(1):374–80.
 70. Wei L, Shifu C, Wei Z, Sujuan Z. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *J Hazard Mater*. 2009;164(1):154–60.
 71. Quattrocchi OA, de Andrizzi SIA, Laba RF. Introducción a la HPLC: aplicación y práctica [Internet]. Artes Gráficas Farro; 1992. Available from: <https://books.google.com.ar/books?id=fuQttwAACAAJ>
 72. Tuzimski T, Sherma J. High Performance Liquid Chromatography in Pesticide Residue Analysis. Vol. 109. Crc Press; 2015.
 73. Zhang L, Yan F, Wang Y, Guo X, Zhang P. Photocatalytic degradation of methamidophos by UV irradiation in the presence of nano-TiO₂. *Inorg Mater*. 2006;42(12):1379–87.
 74. Zhang L, Yan F, Shu M, Li Q, Zhao ZY. Investigation of the degradation behaviour of Methamidophos under microwave irradiation. *Desalination* [Internet]. Elsevier B.V.; 2009;247(1-3):396–402. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.037>
 75. Dai K, Peng T, Chen H, Zhang R, Zhang Y. Photocatalytic degradation and mineralization of commercial methamidophos in aqueous titania suspension. *Environ Sci Technol*. 2008;42(5):1505–10.

76. Cruz M, Gomez C, Duran-Valle CJ, Pastrana-Martínez LM, Faria JL, Silva AMT, et al. Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. *Applied Surface Science*. 2015;
77. Han S, Li J, Xi H, Xu D, Zuo Y, Zhang J. Photocatalytic decomposition of acephate in irradiated TiO₂ suspensions. *J Hazard Mater*. 2009;163(2-3):1165–72.
78. Ahmed S, Rasul MG, Brown R, Hashib MA. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J Environ Manage* [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;92(3):311–30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
79. Gmbh SL. Article / Product : 33395 Methamidophos PESTANAL ® Reference Material (RM) Batch : SZBD011XV Formula : C₂H₈NO₂PS Usage : Acaricide / Insecticide Molar mass : 141 . 13 g / Mole Recomm . storage temp . : -20 ° C The estimated uncertainty of a single measur. 2016;
80. Skoog D, Holler FJ, Stanley R. Crocuh. *Principios de análisis instrumental*. Vol. 6, Cengage learning. 2008. 1064 p.
81. Singh AK, White T, Spassova D, Jiang Y. Physicochemical, molecular-orbital and electronic properties of acephate and methamidophos. *Comp Biochem Physiol - C Pharmacol Toxicol Endocrinol*. 1998;119(1):107–17.
82. AOAC. Guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals. *AOAC Int*. 2002;1–38.
83. Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*. 2008;9(1):1–12.
84. Garriga i Cabo C. Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuáticos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea. ULPGC. Biblioteca Universitaria; 2007.

85. Manahan SE, Leyva IM. Introducción a la química ambiental [Internet]. Reverté; 2006. (Introducción a la química ambiental). Available from: <https://books.google.com.pe/books?id=5NR8DIk1n68C>
86. Machado AEH, de Miranda JA, de Freitas RF, Duarte ETFM, Ferreira LF, Albuquerque YDT, et al. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem.* Elsevier; 2003;155(1):231–41.
87. Rauf MA, Ashraf SS. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem Eng J.* 2009;151(1-3):10–8.

ANEXO N° 1
CROMATOGRAMAS PARA LA VALIDACIÓN DEL METODO HPLC

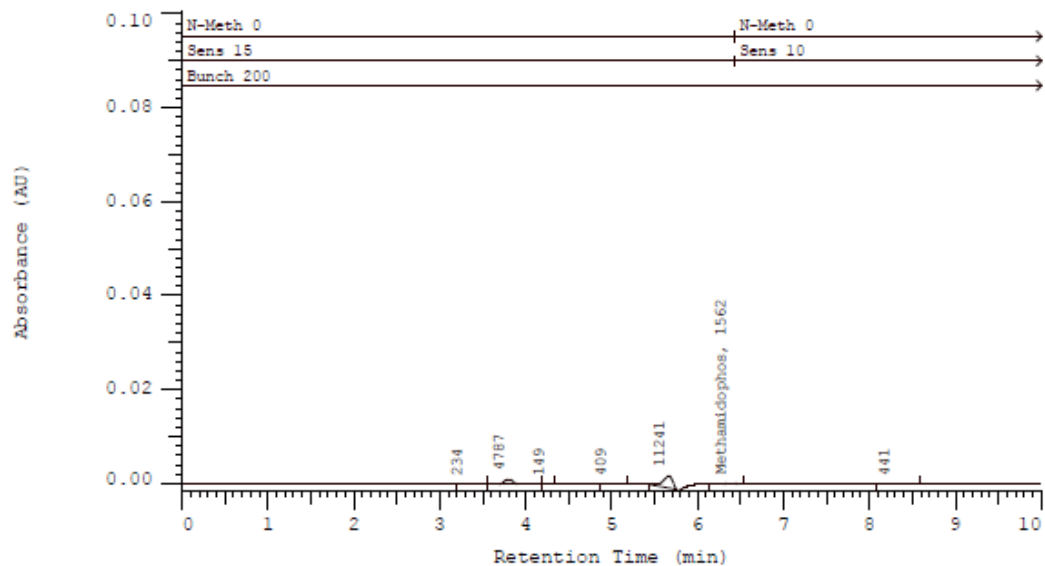
Área 1 – 1.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0788

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



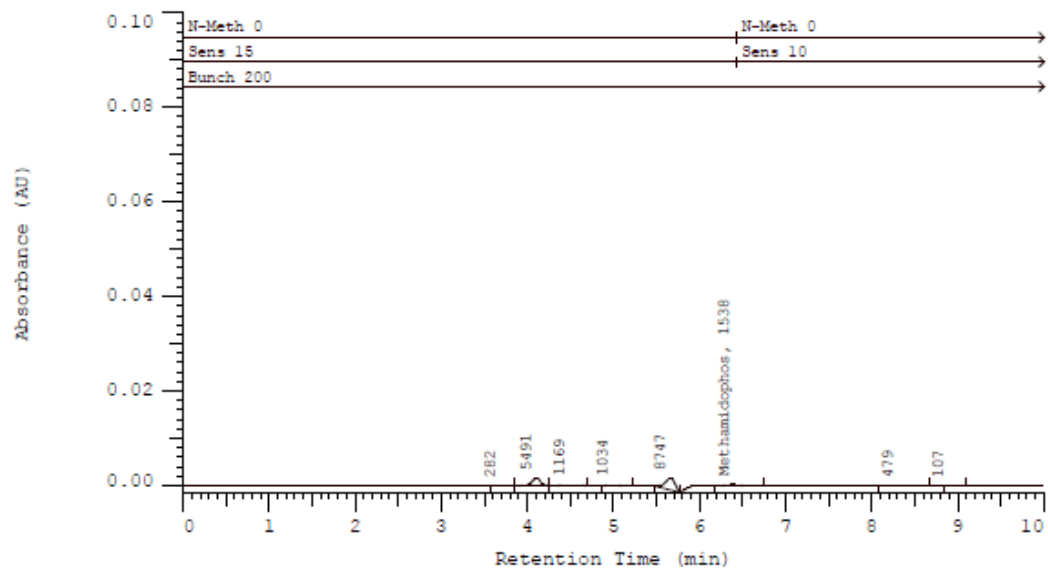
Área 2 – 1.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0782

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



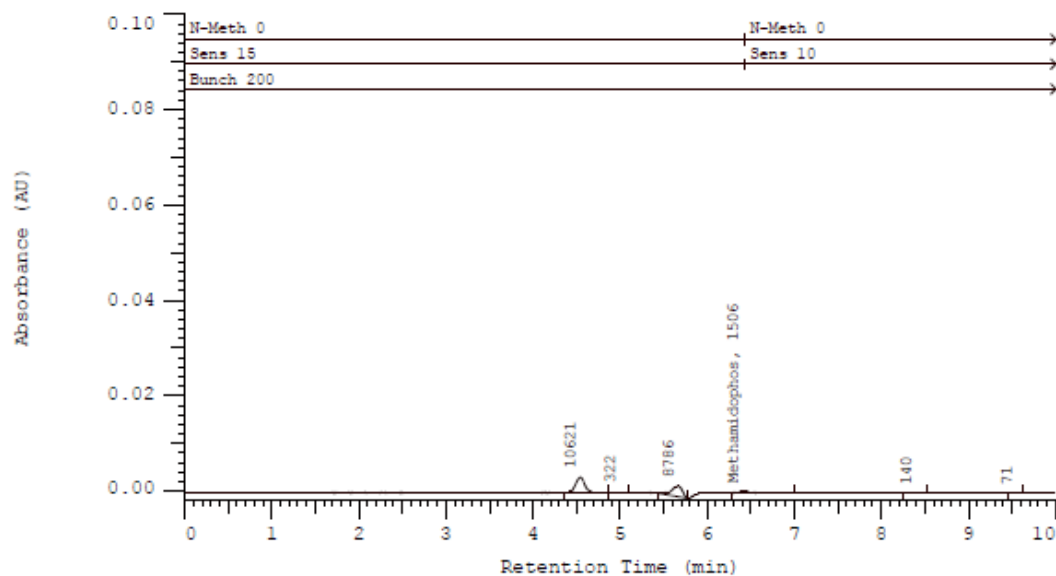
Área 3 – 1.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0790

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



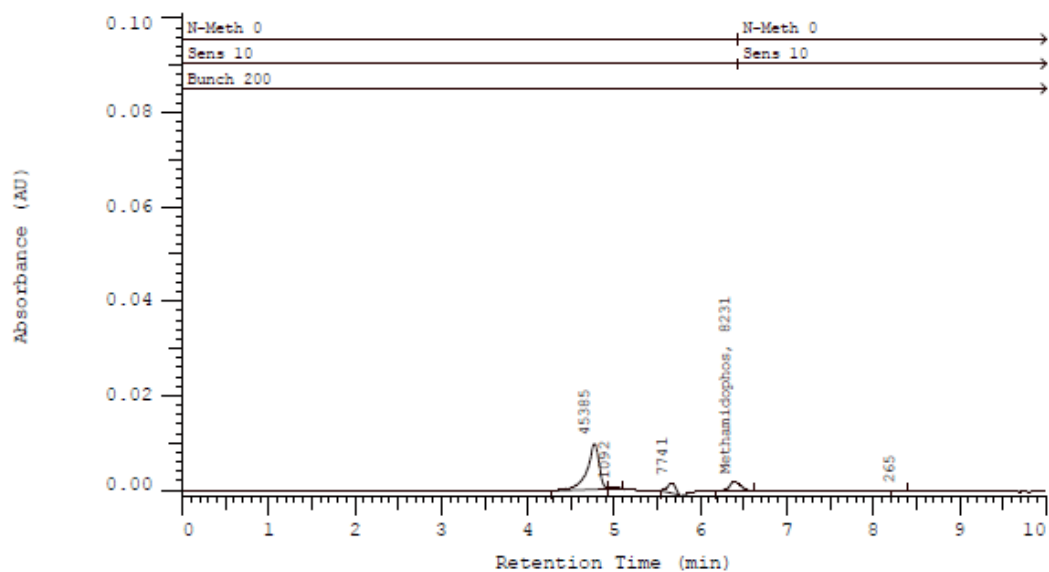
Área 1 – 5.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0776

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



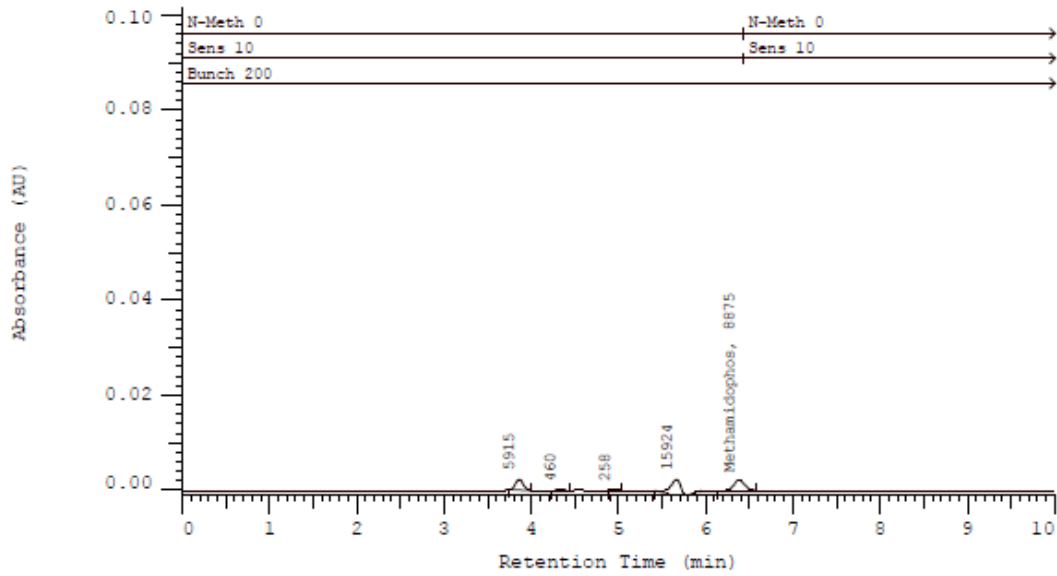
Área 2 – 5.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0787

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



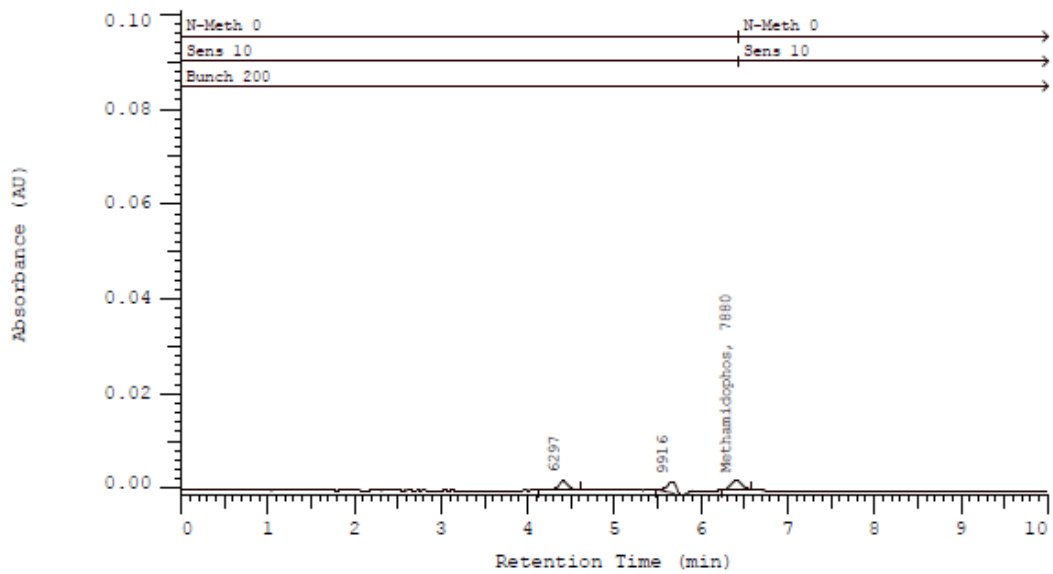
Área 3 – 5.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0791

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



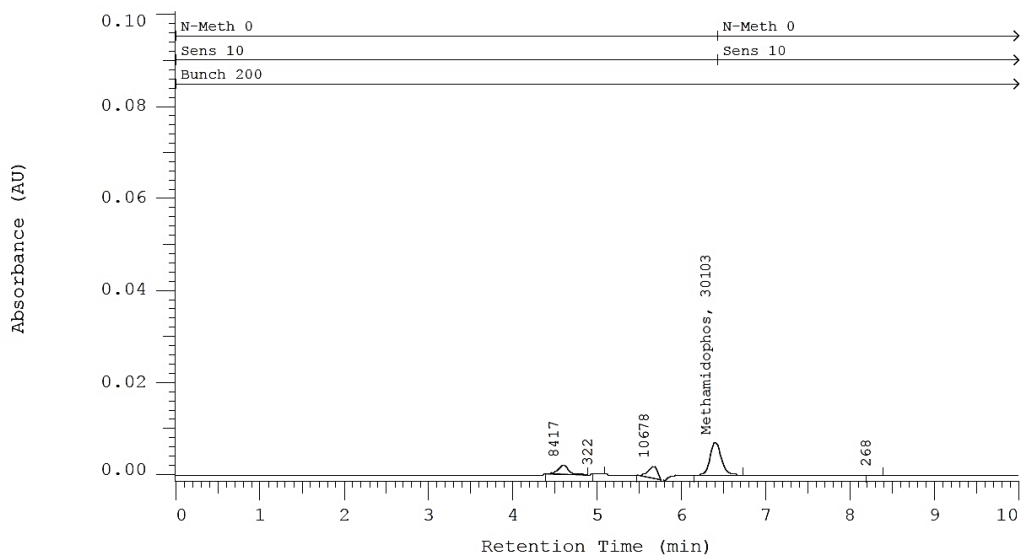
Área 1 – 20.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0777

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



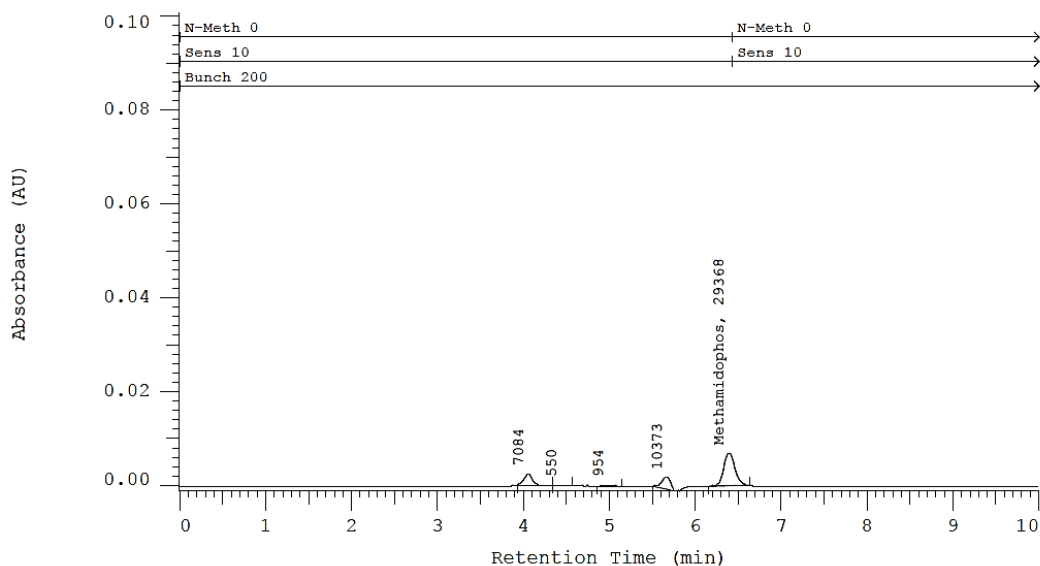
Área 2 – 20.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0783

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



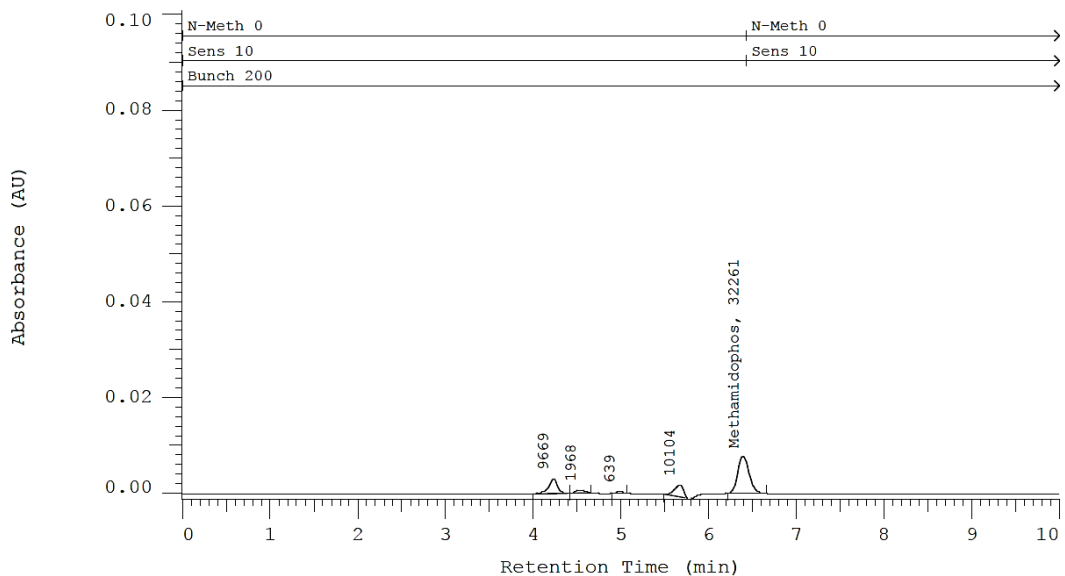
Área 3 – 20.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0796

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



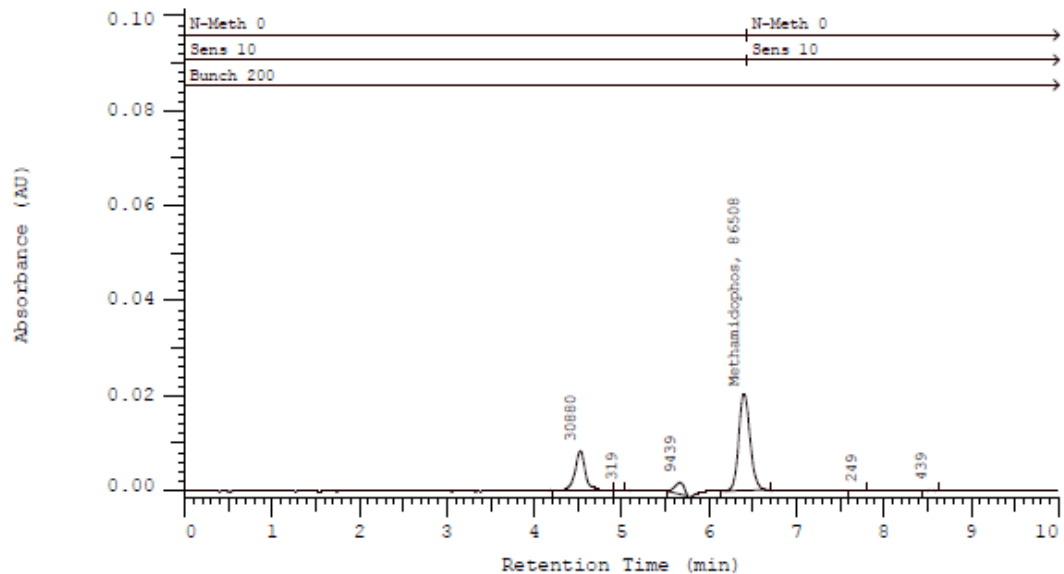
Área 1 – 50.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0778

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



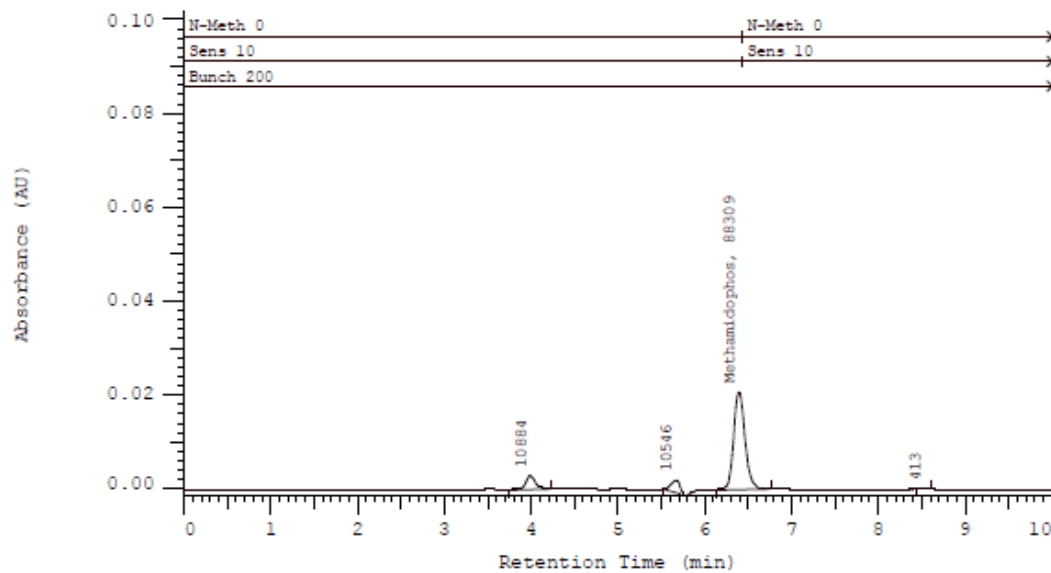
Área 2 – 50.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0784

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



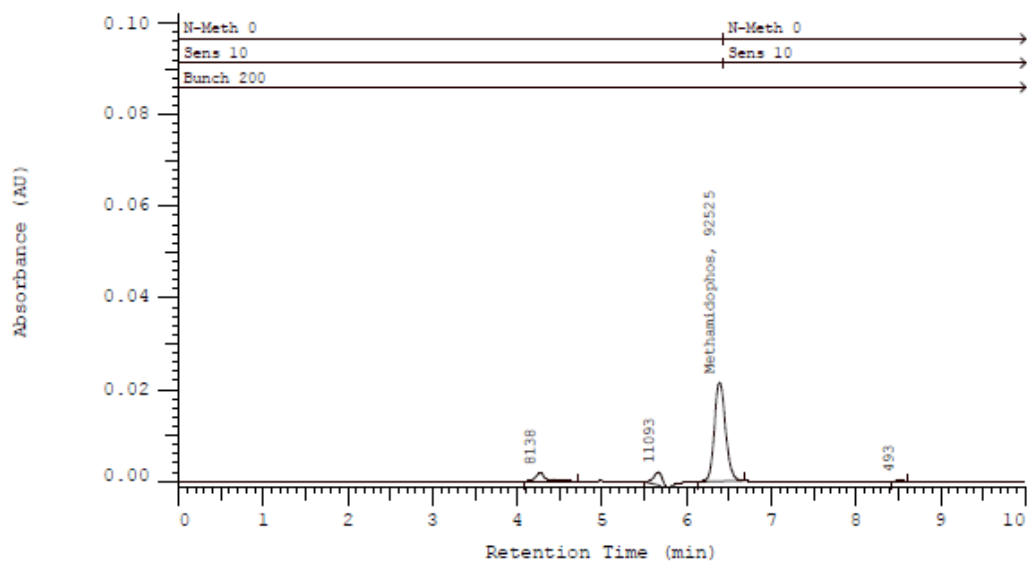
Área 3 – 50.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0793

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



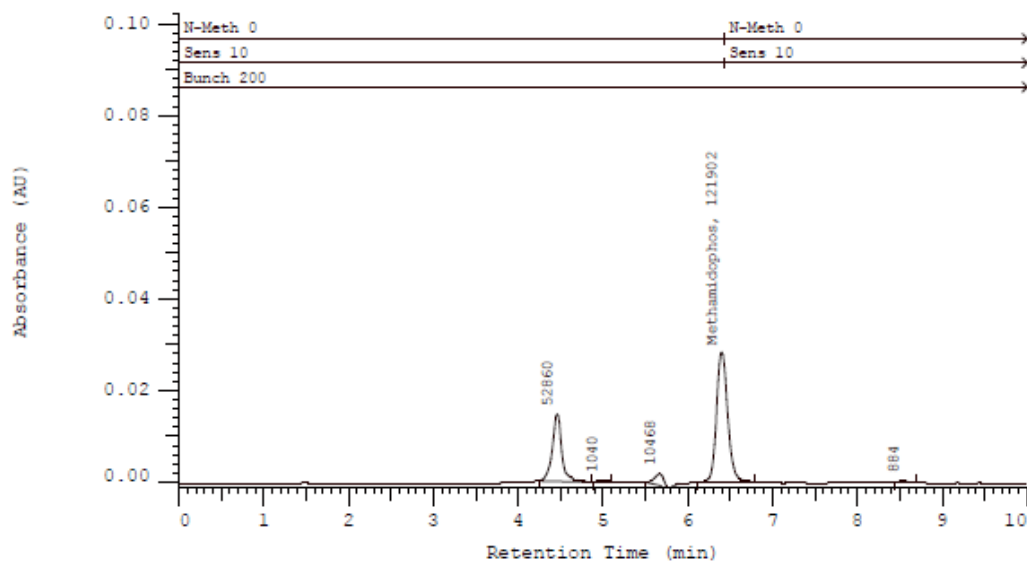
Área 1 – 70.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0779

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



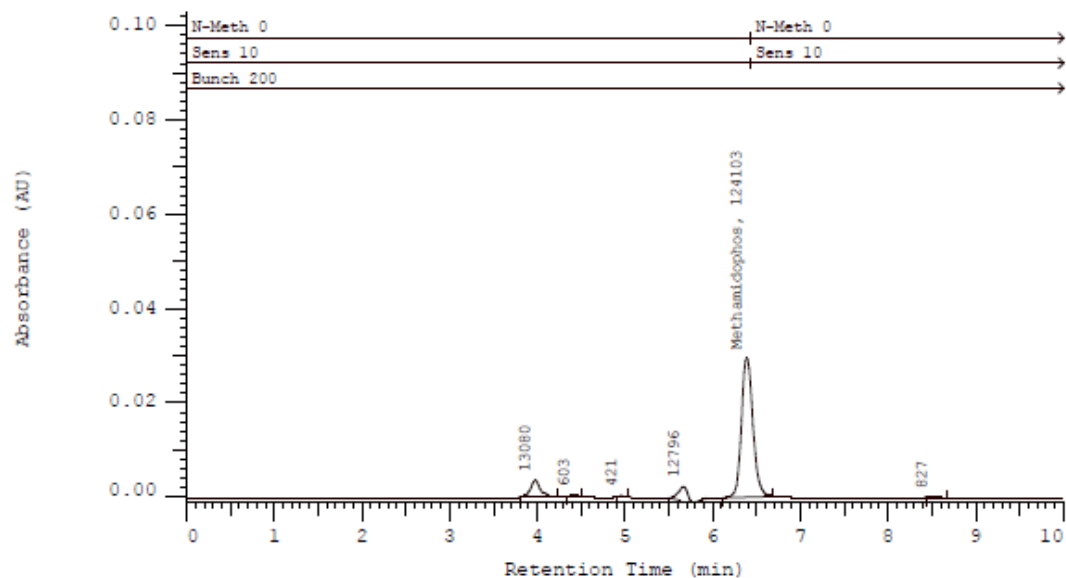
Área 2 – 70.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0785

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



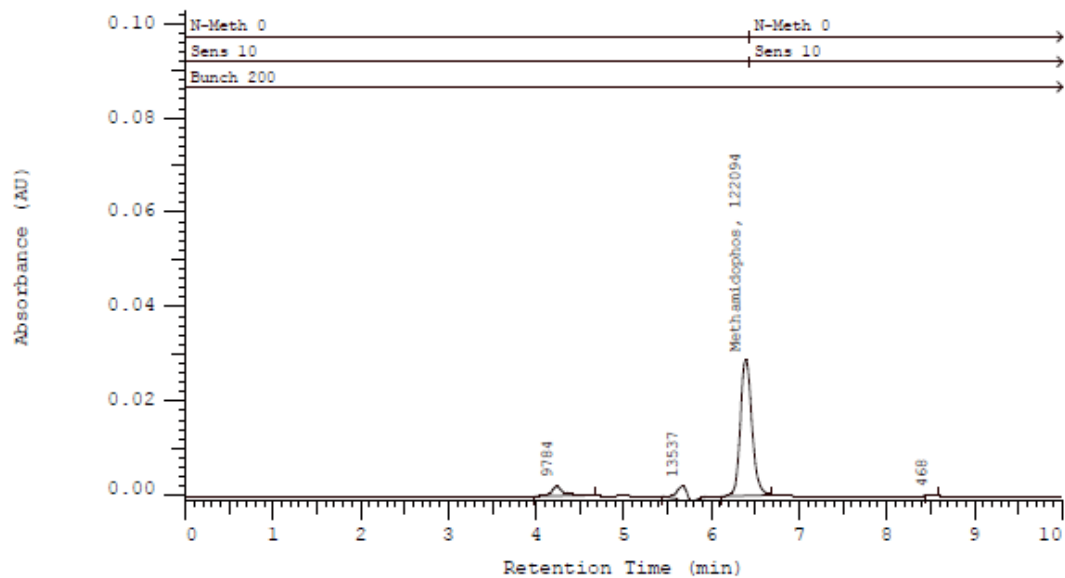
Área 3 – 70.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0794

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



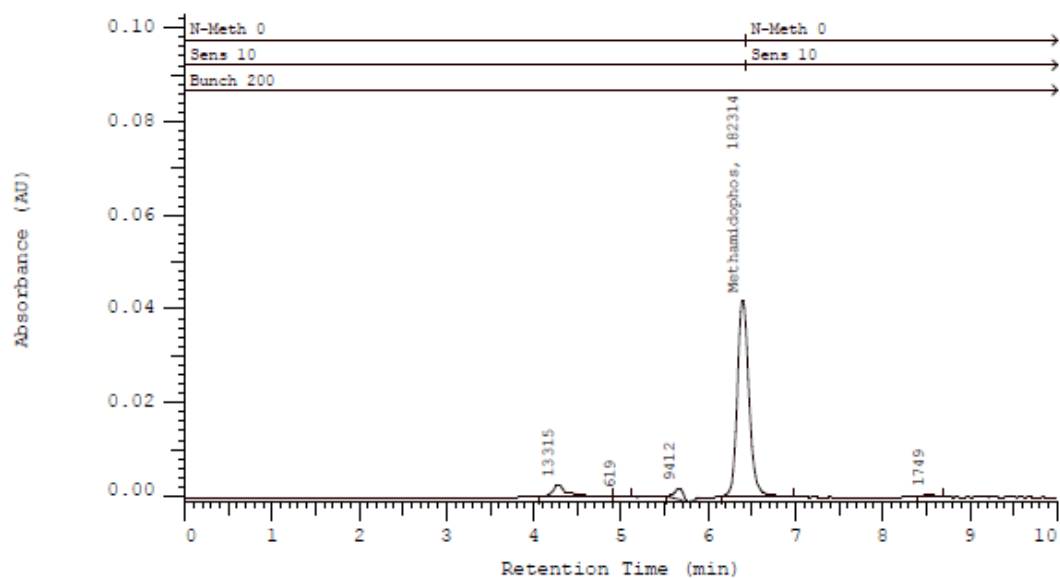
Área 1 – 100.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0780

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



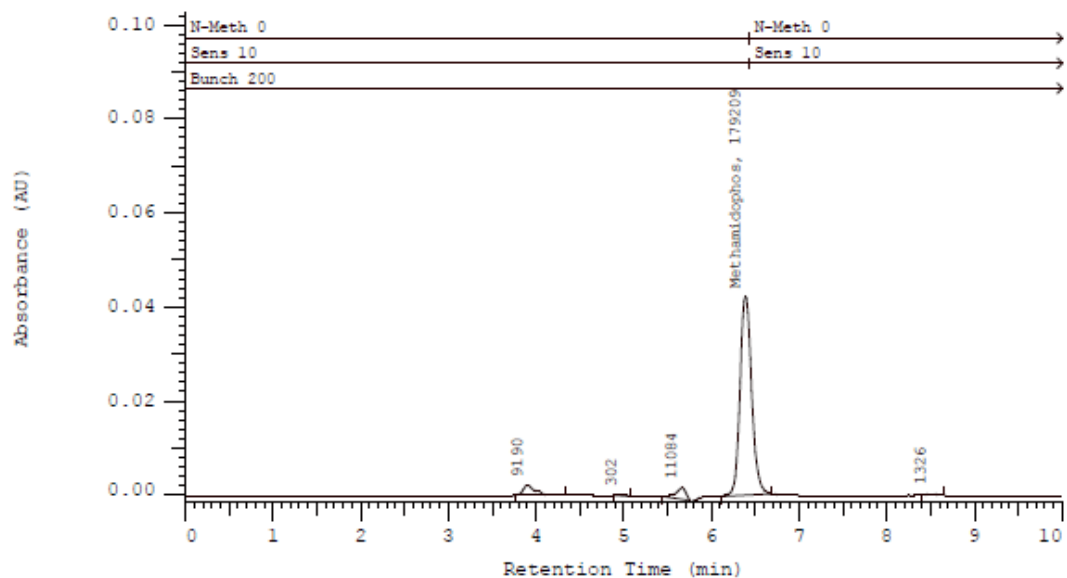
Área 2 – 100.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0786

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



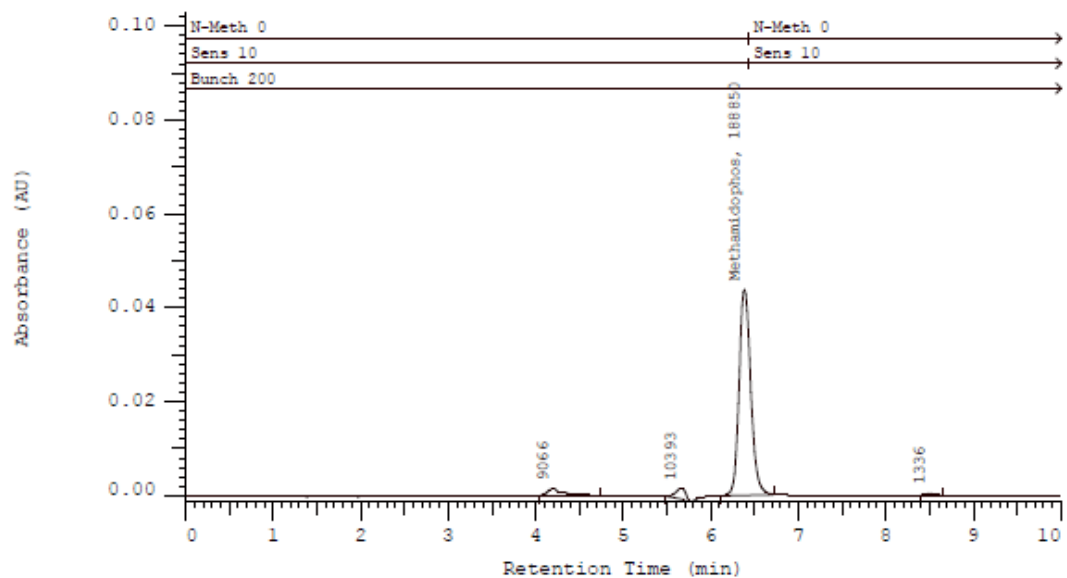
Área 3 – 100.0 ppm

METHAMIDOPHO - Vial 1 Inj 1 UNKNOWN001 - Fixed 215 nm

Current Data Path: C:\Win32app\Primaide\samples\DATA\0795

Data Desc.: DAD 3-D Data

Vial Number: 1 Inj Number: 1 Sample Name: UNKNOWN001



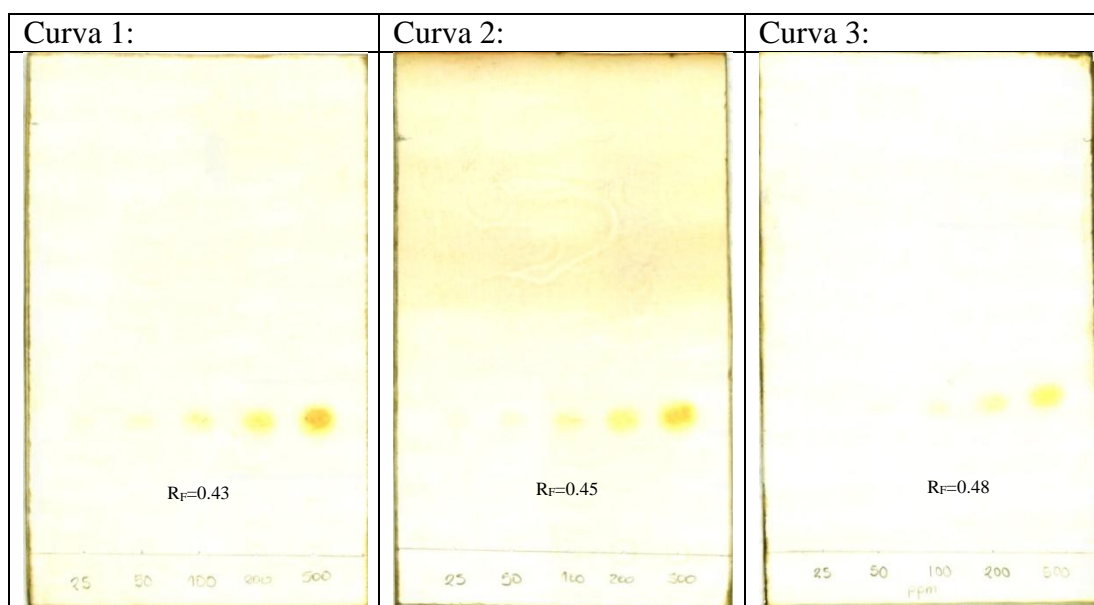
ANEXO N° 2
DETERMINACION Y CUANTIFICACIÓN DE METAMIDOFOS POR TLC
SEMICUANTITATIVO

Procedimiento de determinación semi-cuantitativa de metamidofos por TLC

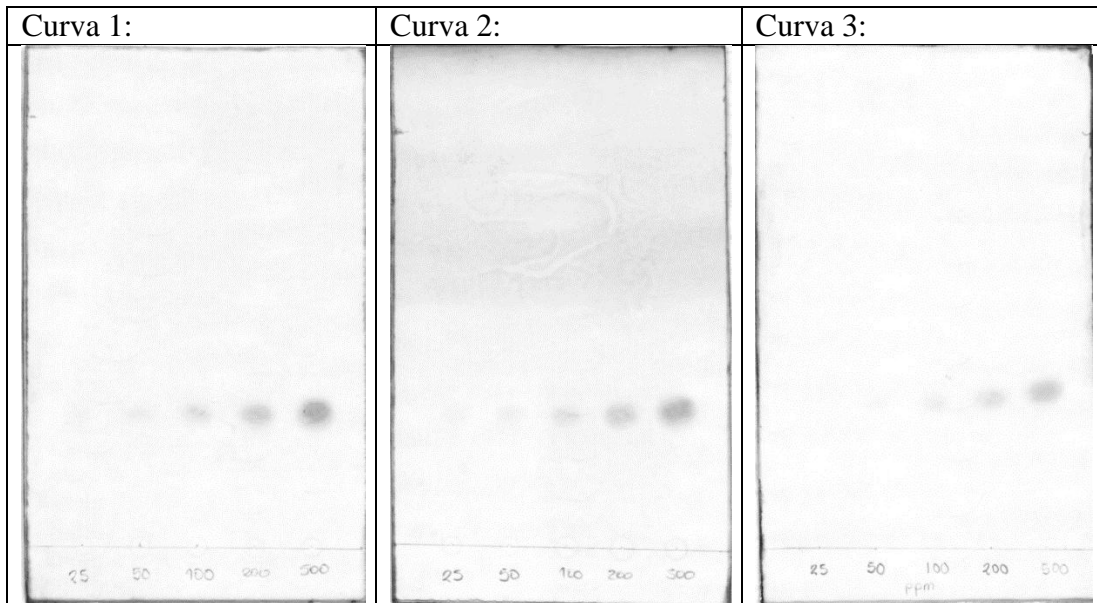


Elaboración de la curva de calibración semi-cuantitativa mediante análisis de imágenes computacional utilizando el software imageJ.

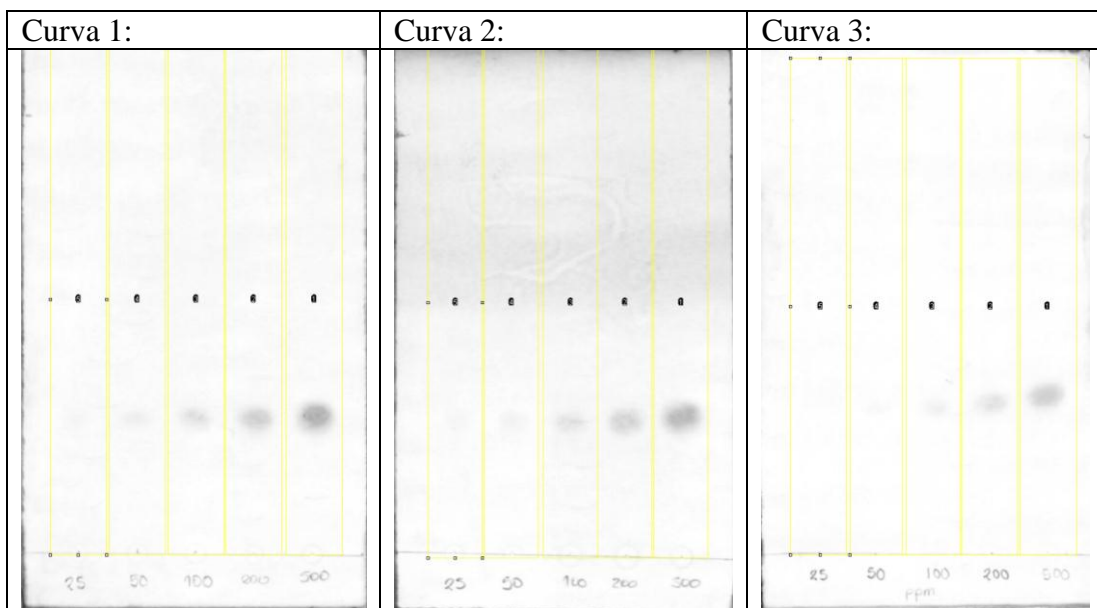
Se realizó la curva de calibración por triplicado y se escaneo las placas cromatográficas utilizando el mouse Iriscan.



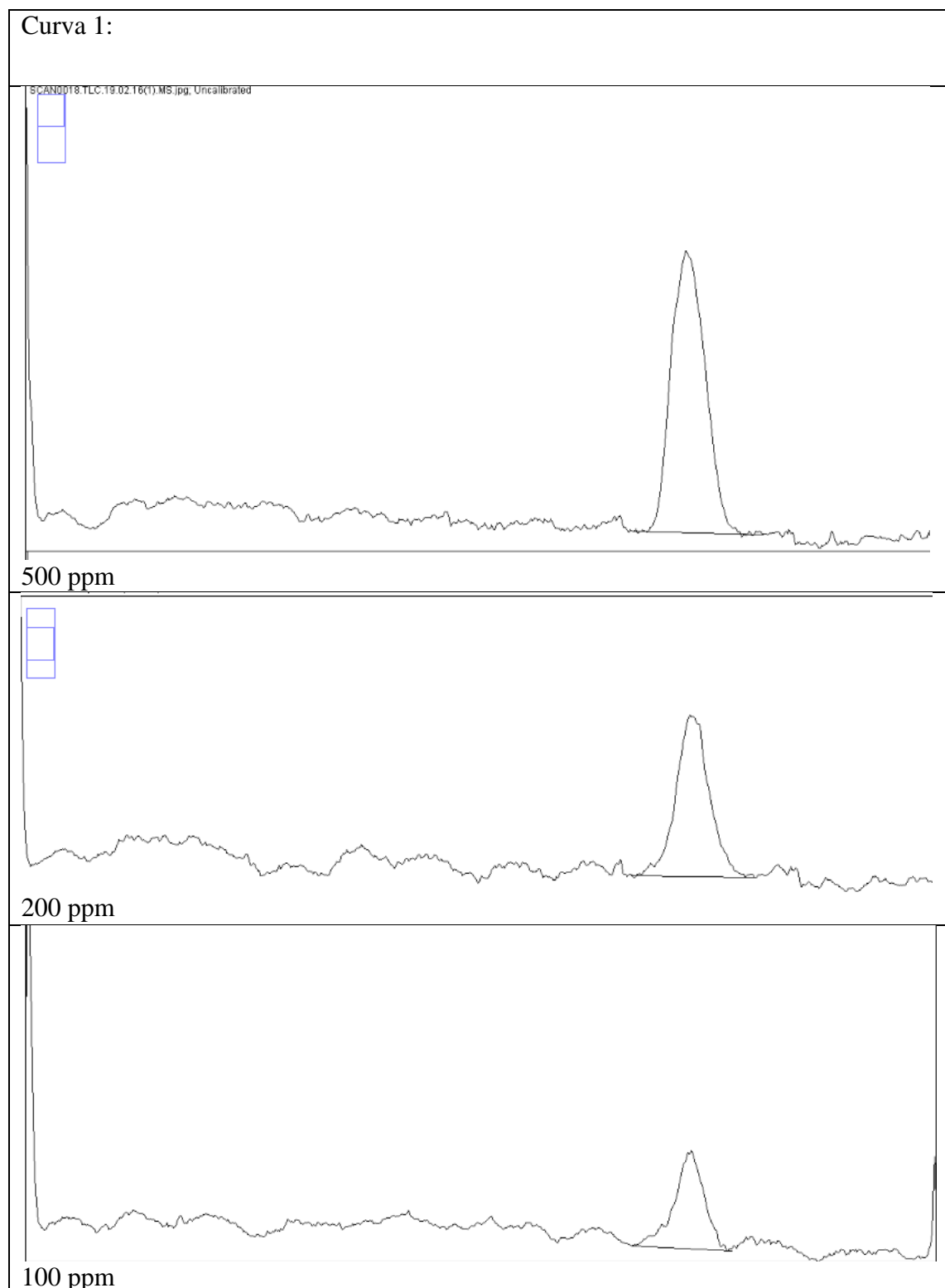
A continuación, con ayuda del software *imageJ*, se transformó las imágenes al formato de escala de grises de 8 bits.

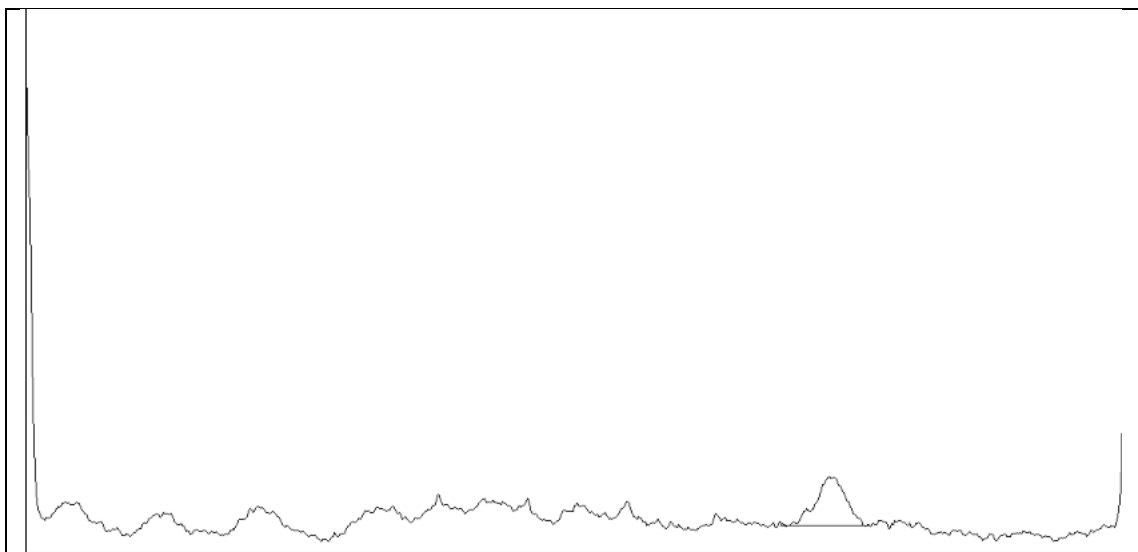


Se seleccionaron las bandas referidas a cada concentración para determinar la densidad de cada mancha.

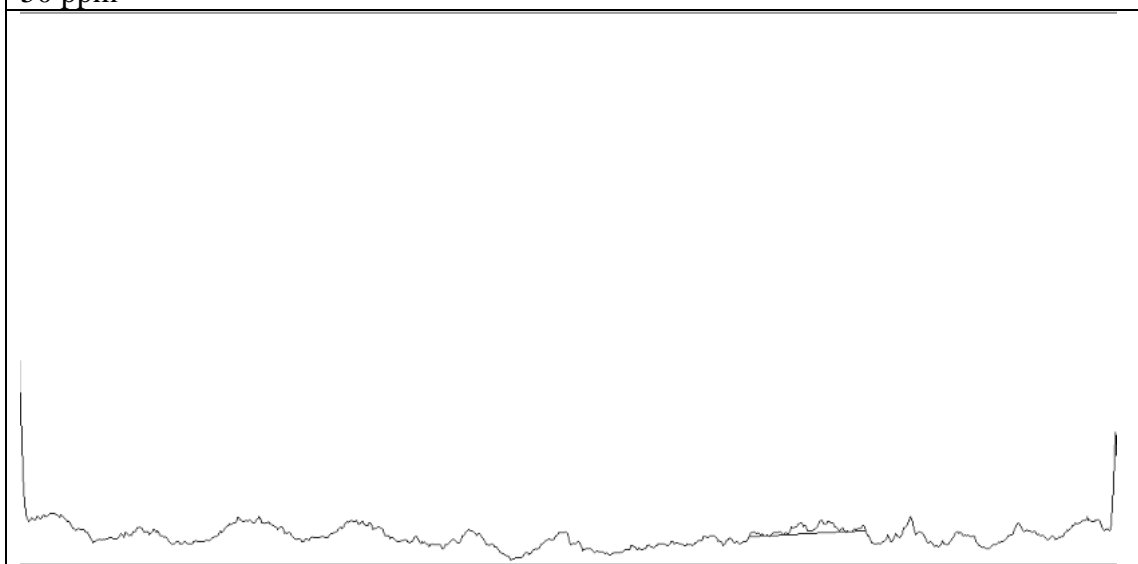


Gráficas de la densidad de escala de grises.





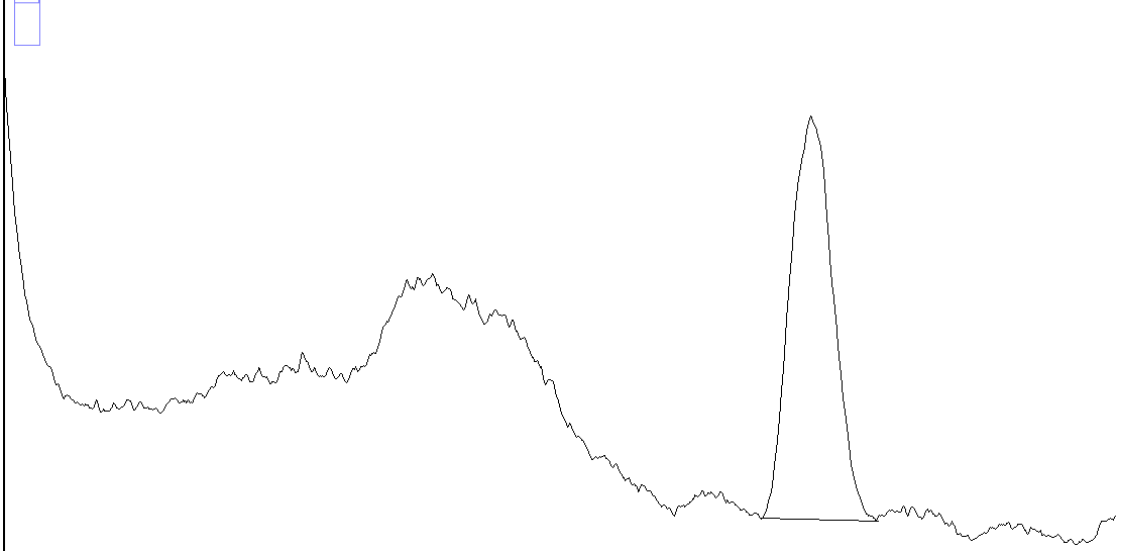
50 ppm



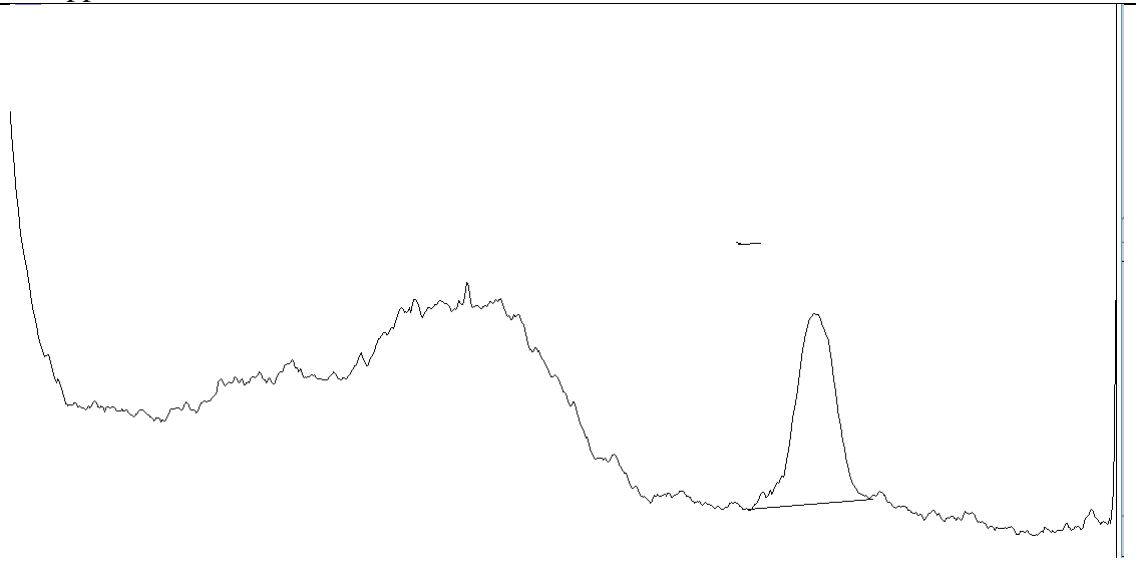
25 ppm

Curva 2:

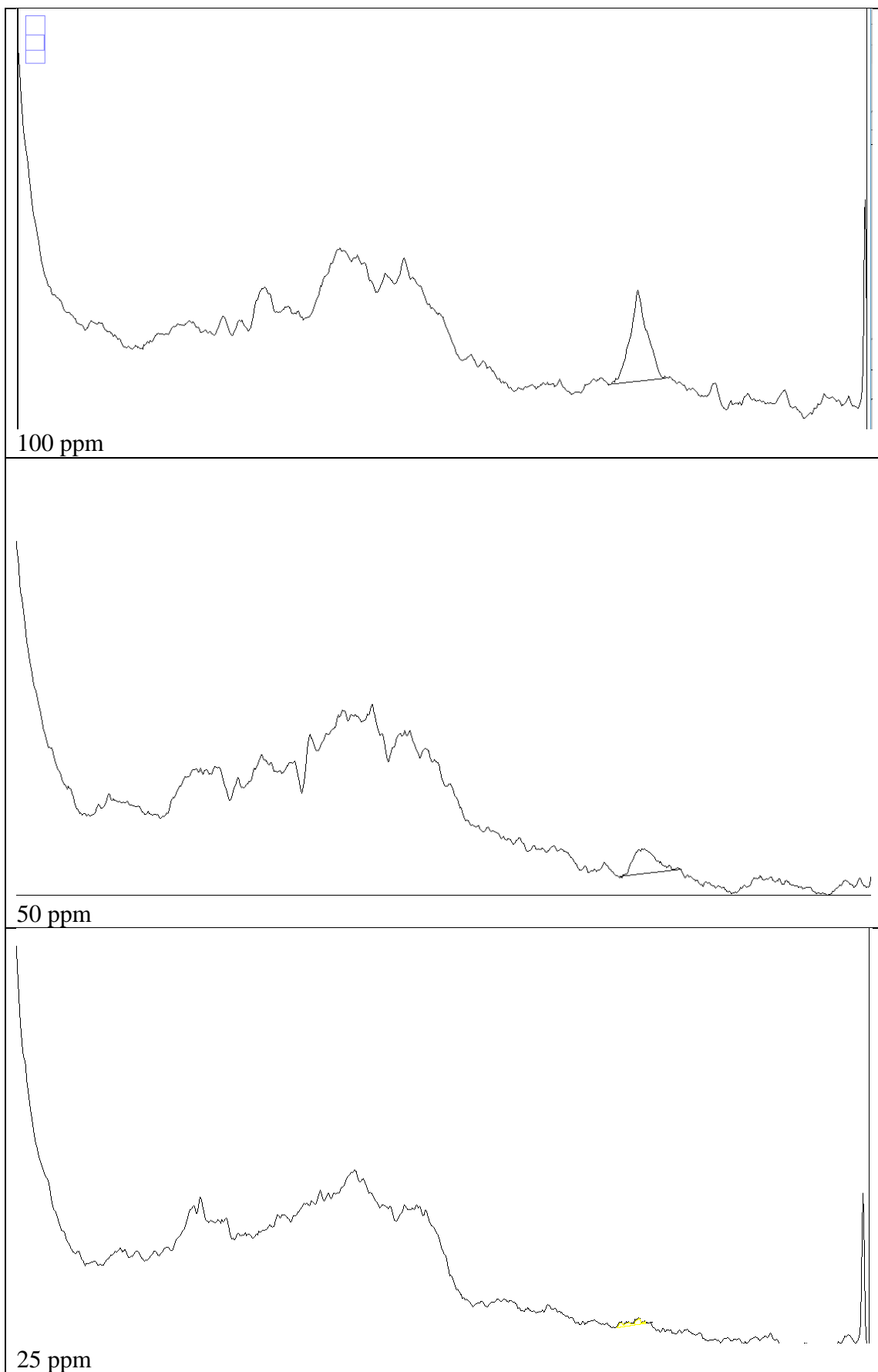
SCAN0018.TLC:19.02.16(2).MS.jpg; Uncalibrated



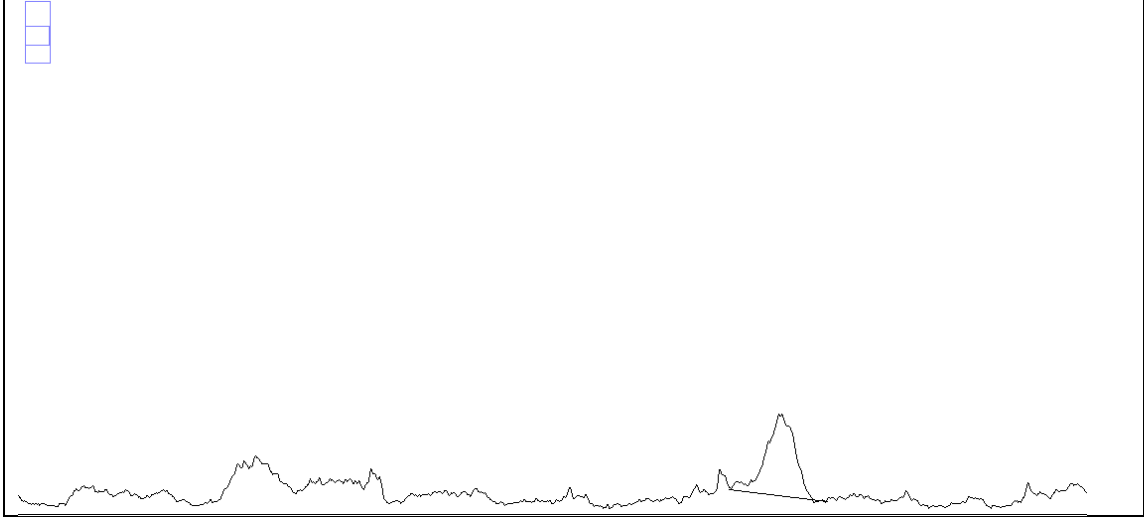
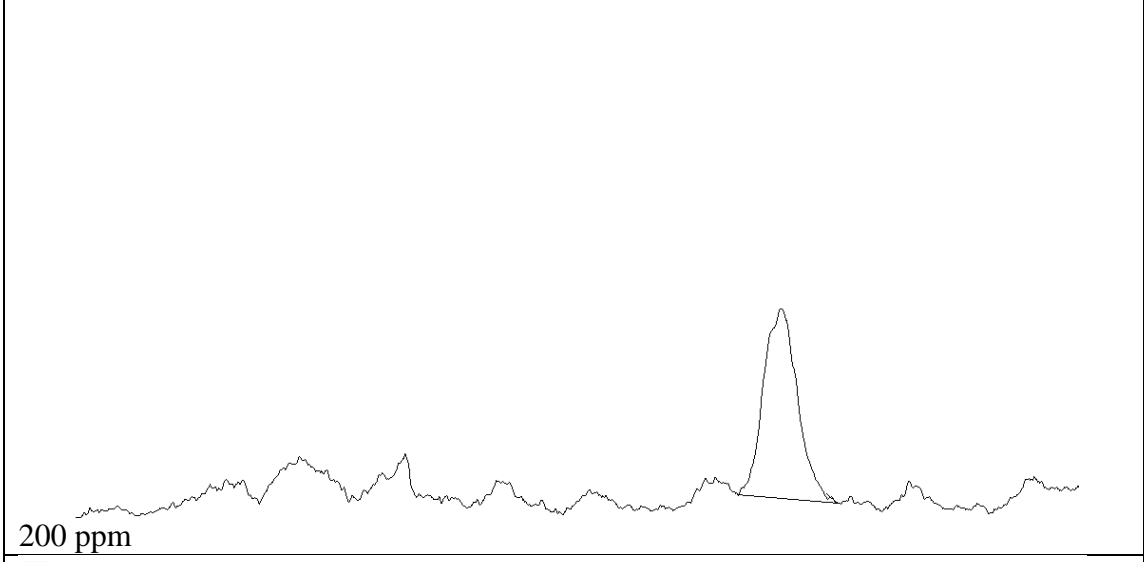
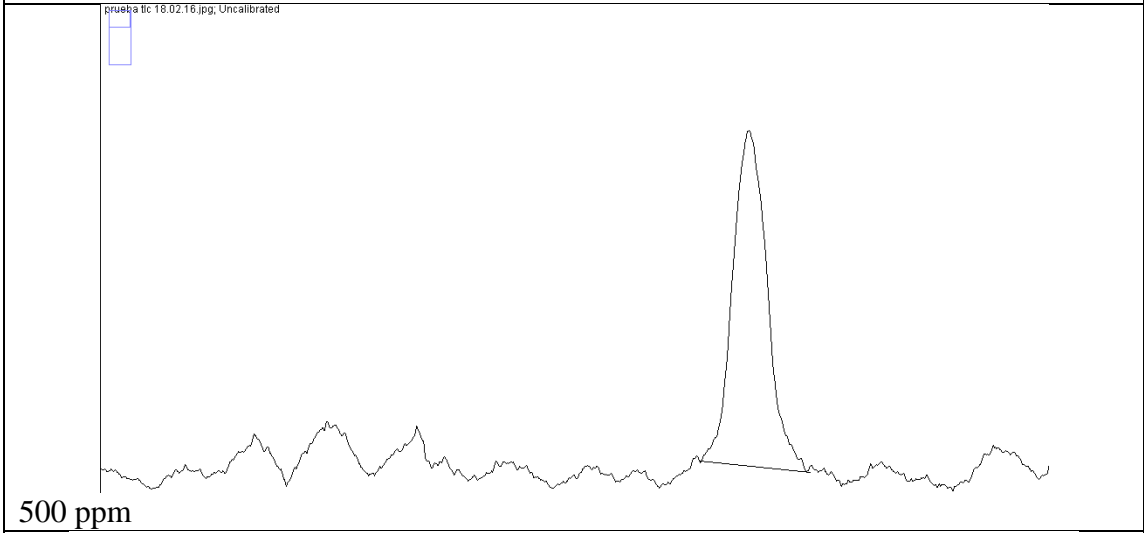
500 ppm

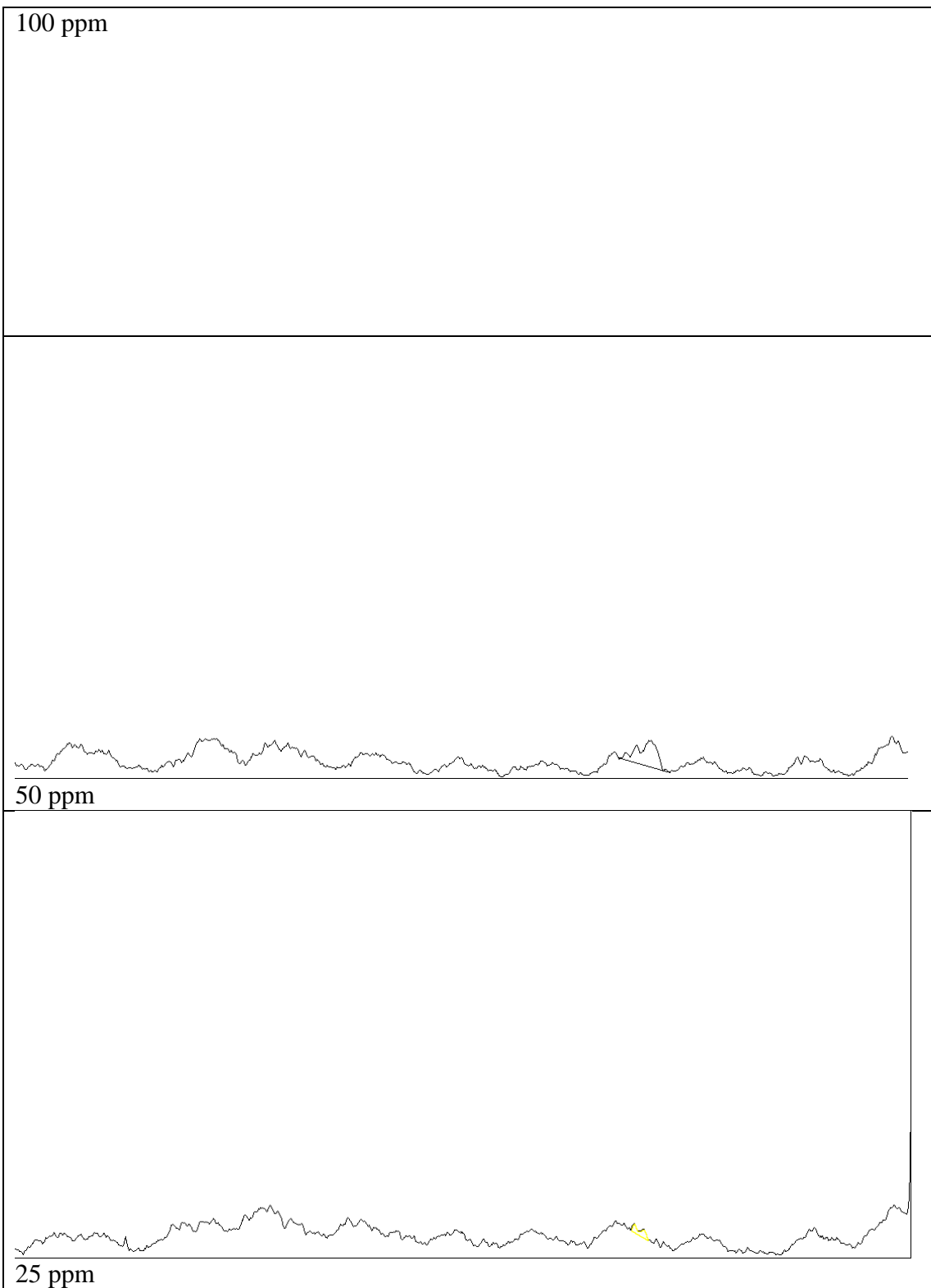


200 ppm



Curva 3:





ANEXO N° 3
MODELAMIENTO MATEMATICO

Modelo matemático de Asociación exponencial de dos fases

Con ayuda del programa de análisis de datos OriginPro 9.0, se evaluaron distintos modelos matemáticos, eligiendo el modelo de asociación exponencial debido a que este presenta una mejor correlación y ajuste a los datos experimentales.

La ecuación del modelo es la siguiente:

$$y = y_0 + A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x}) \dots (1)$$

Donde:

y es la proporción entre la concentración residual y la concentración inicial de metamidofos $\left(\frac{c}{c_0}\right)$ respecto al tiempo, y_0 es la proporción $\left(\frac{c}{c_0}\right)$ en un tiempo cero este valor es igual a la unidad, A_1 y A_2 son las proporciones de metamidofos que han sido degradadas en una fase lenta y en una fase rápida, respectivamente, todas las variables antes descritas son adimensionales, mientras que k_1 y k_2 son constantes de velocidad (min^{-1}) para un periodo lento y un periodo rápido, respectivamente y x representa al tiempo de degradación en min.

La ecuación (1) puede ser simplificada a la siguiente expresión.

$$y = \overbrace{(y_0 + A_1 + A_2)}^{y_{min}} - A_1e^{-k_1x} - A_2e^{-k_2x} \dots (2)$$

Donde:

y_{min} es la proporción $\left(\frac{c}{c_0}\right)$ en un tiempo infinito, para la presente investigación esta variable representa la proporción residual de metamidofos en el equilibrio, es adimensional.

Tanto A_1 y A_2 , pueden ser expresados de la siguiente forma:

$$A_1 = (y_0 - y_{min}) \times (100 - \% \text{ periodo rápido}) \times 0.01 \dots (3)$$

$$A_2 = (y_0 - y_{min}) \times \% \text{ periodo rápido} \times 0.01 \dots (4)$$

Para calcular el tiempo de vida media (min) tanto en el periodo lento como en el rápido, se puede utilizar las siguientes formulas:

Para un periodo lento:

$$t_{1/2} = \frac{\ln\left(\frac{0.5}{A_1} + \frac{A_2}{A_1} + 1\right)}{-k_1} \dots (5)$$

Para un periodo rápido:

$$t_{1/2} = \frac{\ln\left(\frac{0.5}{A_2} + \frac{A_1}{A_2} + 1\right)}{-k_2} \dots (6)$$

Para determinar la velocidad y aceleración de degradación se calculó la primera derivada y la segunda derivada, respectivamente, de la ecuación del modelo de Asociación exponencial, para ello se recurrió a uso del programa de álgebra computacional Wolfram Mathematica, siendo las ecuaciones derivadas de la siguiente forma:

$$r = y' = \frac{dy}{dx} = C_0 A_1 k_1 e^{-k_1 x} + C_0 A_2 k_2 e^{-k_2 x} \dots (7)$$

$$B_1 = A_1 k_1$$

$$B_2 = A_2 k_2$$

Donde B_1 y B_2 representan las velocidades iniciales (1/min) tanto en un periodo lento y un periodo rápido, respectivamente.

$$a = y'' = \frac{d^2 y}{dx^2} = -C_0 A_1 k_1^2 e^{-k_1 x} - C_0 A_2 k_2^2 e^{-k_2 x} \dots (8)$$

$$C_1 = -A_1 k_1^2$$

$$C_2 = -A_2 k_2^2$$

Donde C_1 y C_2 son las aceleraciones o desaceleraciones iniciales (1/min²) en un periodo lento y un periodo rápido respectivamente.

Modelo matemático de Pseudo primer orden

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} \cdot C \dots (9)$$

Donde:

C es la concentración de metamidofos para un tiempo de iluminación determinado (ppm), t es el tiempo de reacción (min) y k_{app} es la constante cinética de pseudo-primer orden (1/min).

Integrando la ecuación de Pseudo-primer orden obtenemos.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app} \cdot t \dots (10)$$

$$C = C_0 e^{-k_{app}t} \dots (11)$$

Donde:

C=Concentración de metamidofos para un tiempo dado (ppm), C_0 es la concentración inicial de contaminante (ppm), t es el tiempo de reacción (min) y k_{app} es la constante del modelo de pseudo-primer orden (1/min).

Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

La expresión de Langmuir-Hinshelwood (L-H) en su forma más simple está dado por:(86)

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_{ads}KC}{1 + K_{ads}C} \dots (12)$$

Donde k_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción del sustrato metamidofos), en la superficie del ZnO (1/ppm), K es la constante cinetica (ppm/min) y C es la concentración del contaminante (ppm).

Aproximando el modelo a Pseudo-primer orden, partiendo de la hipótesis de que la expresión de Langmuir-Hinshelwood se puede aproximar a una cinética de pseudo-

primer orden, cuando la concentración de contaminante es menor a 1 mM ($KC \ll 1$) la ecuación se puede simplificar de la siguiente forma.

$$\frac{k_{ads}KC}{1 + k_{ads}C_{ads}} = k_{app}C \dots (13)$$

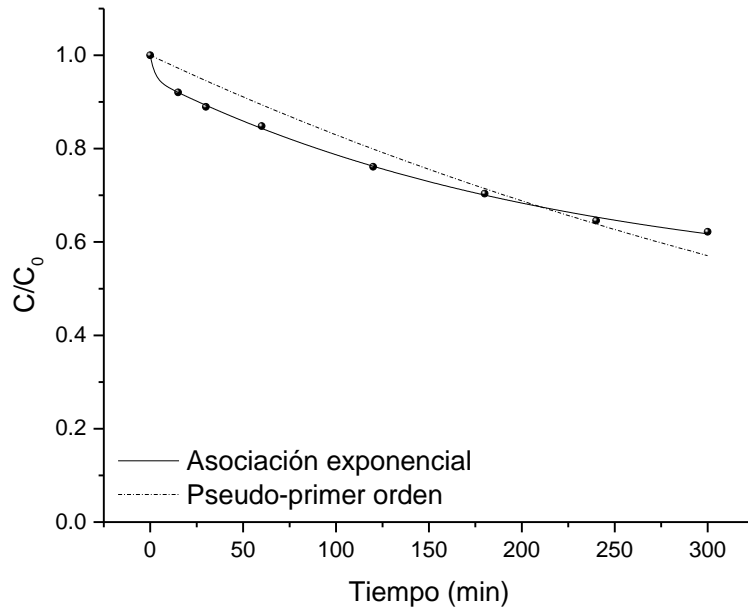
$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{ads}K} + \frac{1}{K}C_{ads} \dots (14)$$

Donde k_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción del sustrato metamidofos), en la superficie del ZnO (1/ppm), K es la constante cinética (ppm/min), C es la concentración de contaminante (ppm), C_{ads} es la concentración inicial del contaminante (ppm) y k_{app} es la constante cinética aparente (min^{-1}).

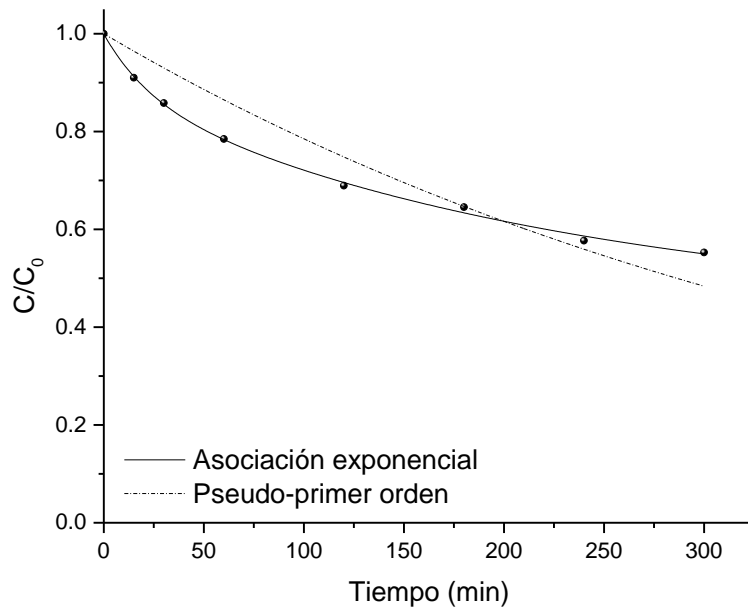
Para concentraciones $> 5 \times 10^{-3}$ M, ($K \gg 1$), la velocidad de reacción es máxima y es de orden aparente. Generalmente cinética de primer orden es apropiada para estudios con contaminantes de poca ppm.(87)

ANEXO N° 4
GRAFICAS DEL MODELAMIENTO CINETICO DE LOS DATOS
EXPERIMENTALES

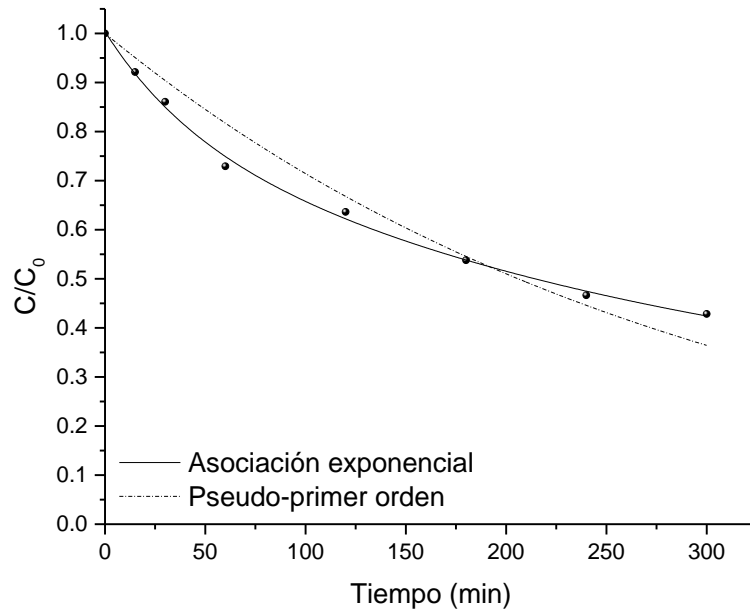
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (15 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (0.5 g/L).



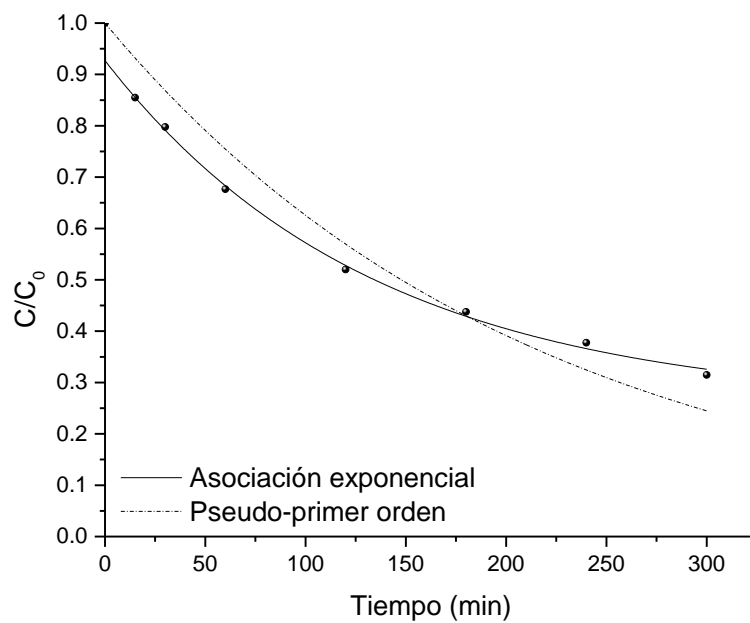
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (15 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (1.0 g/L).



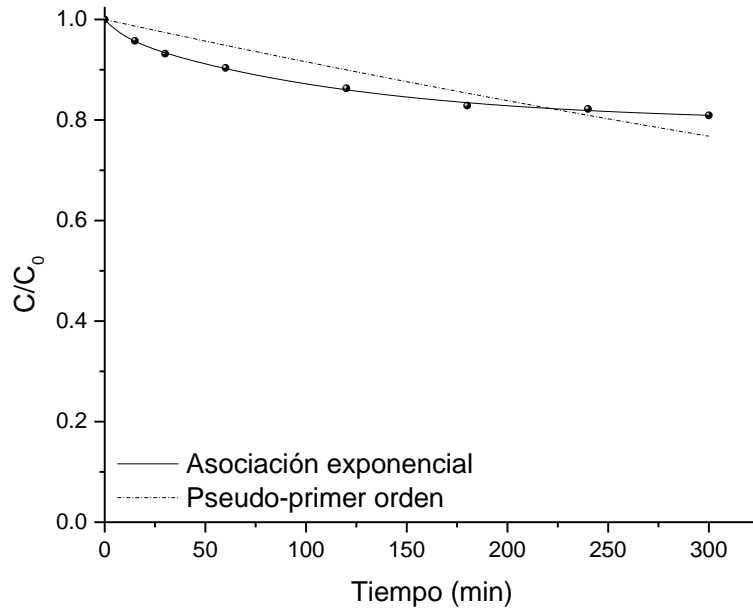
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (15 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (2.0 g/L).



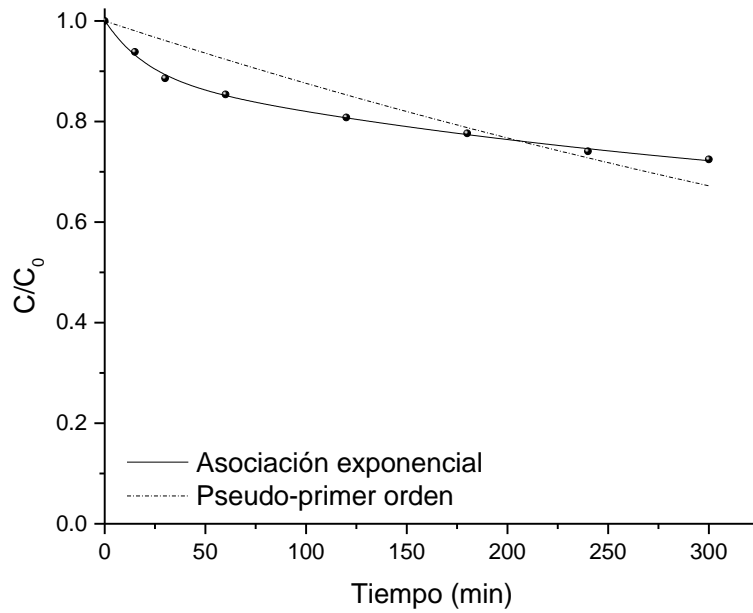
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (15 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (3.0 g/L).



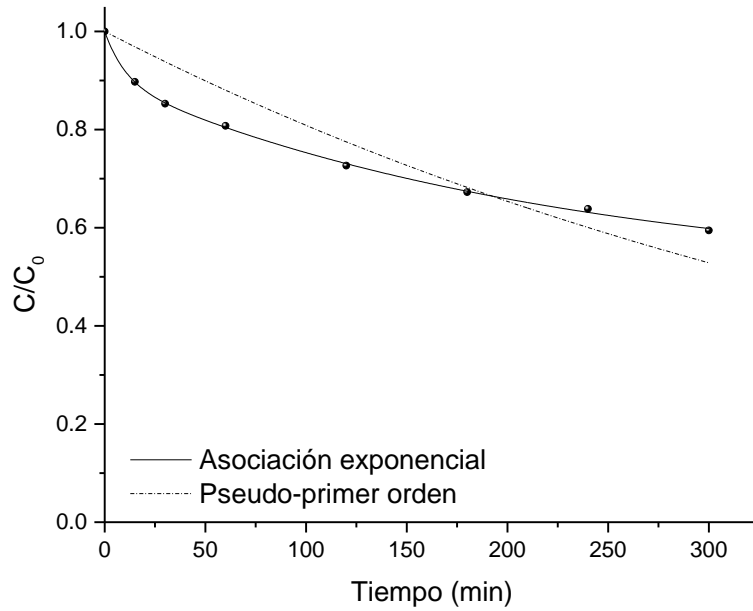
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (25 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (0.5 g/L).



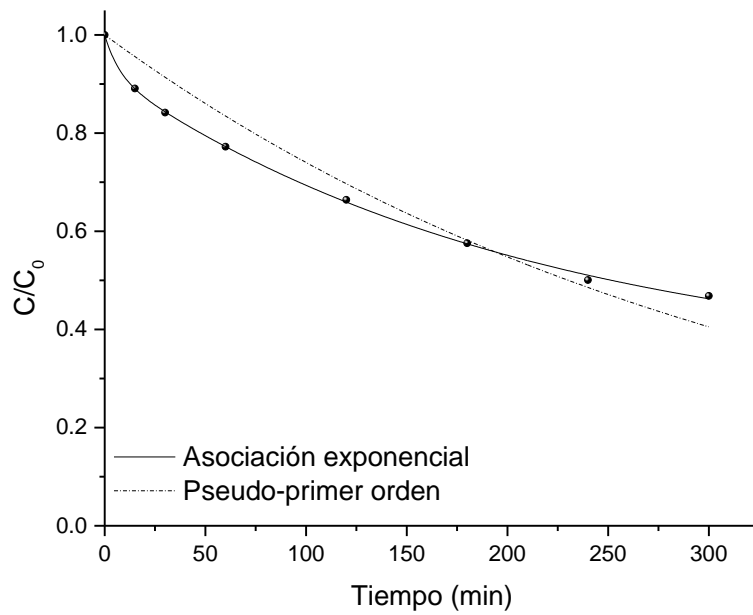
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (25 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (1.0 g/L).



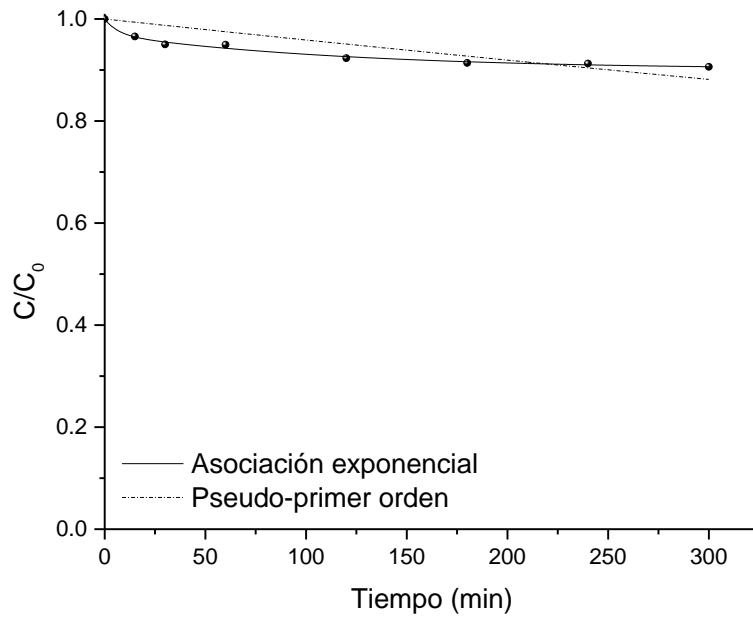
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (25 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (2.0 g/L).



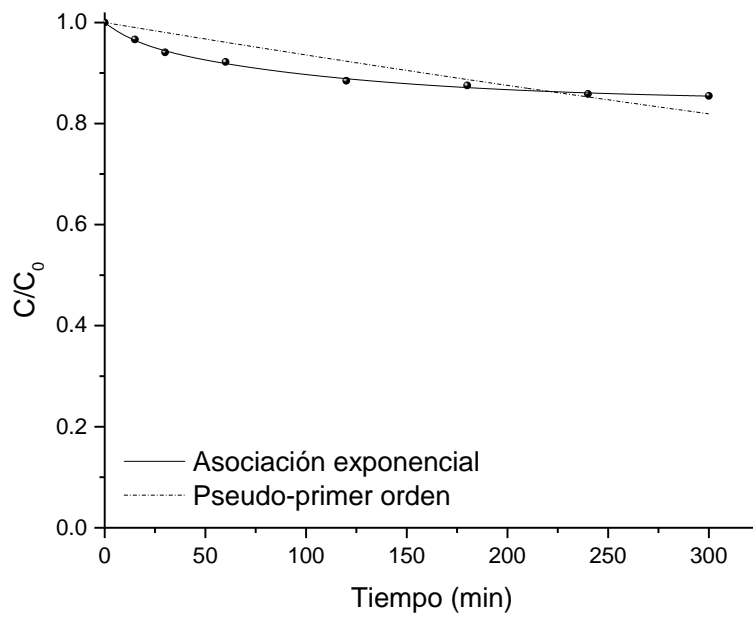
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (25 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (3.0 g/L).



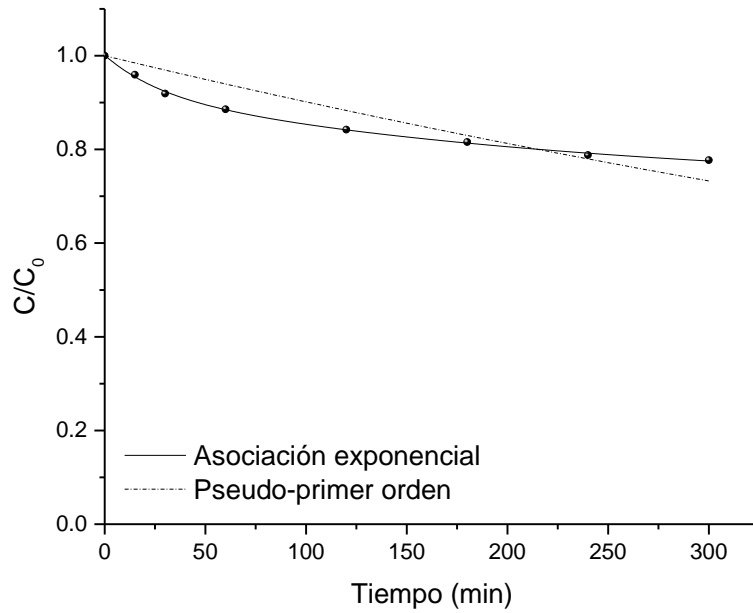
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (50 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (0.5 g/L).



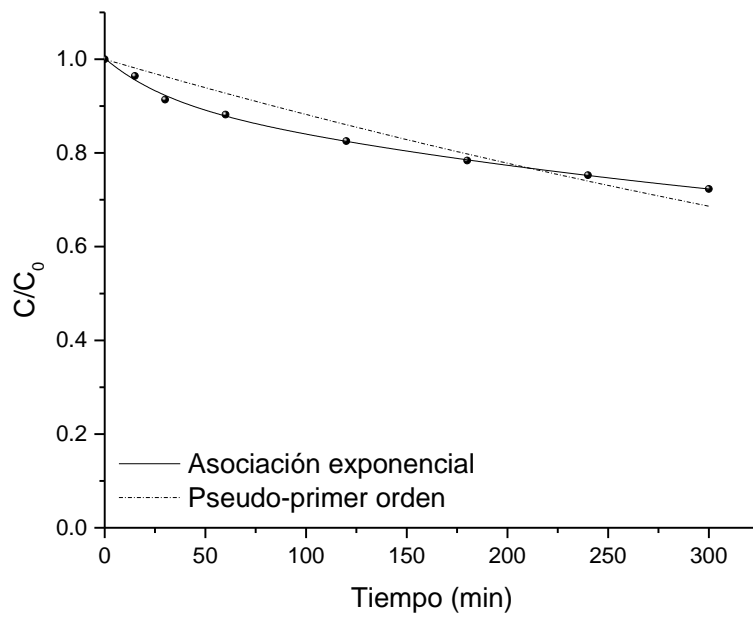
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (50 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (1.0 g/L).



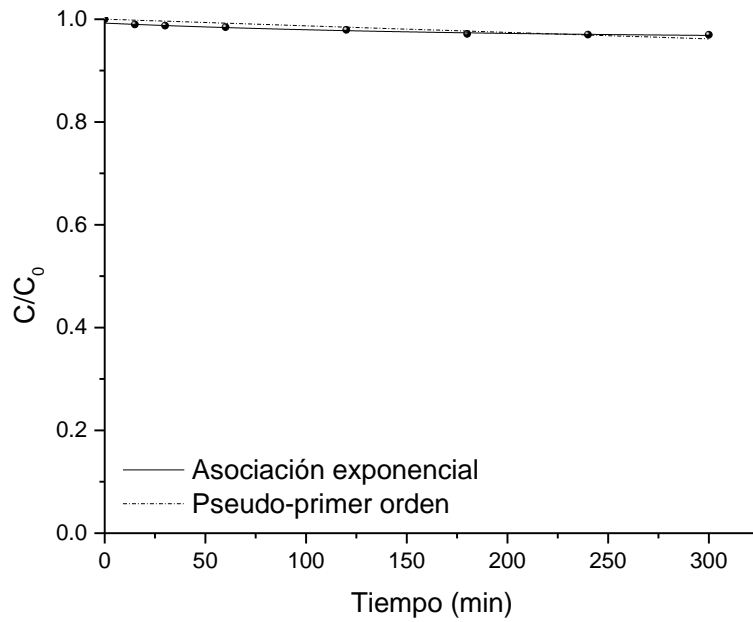
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (50 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (2.0 g/L).



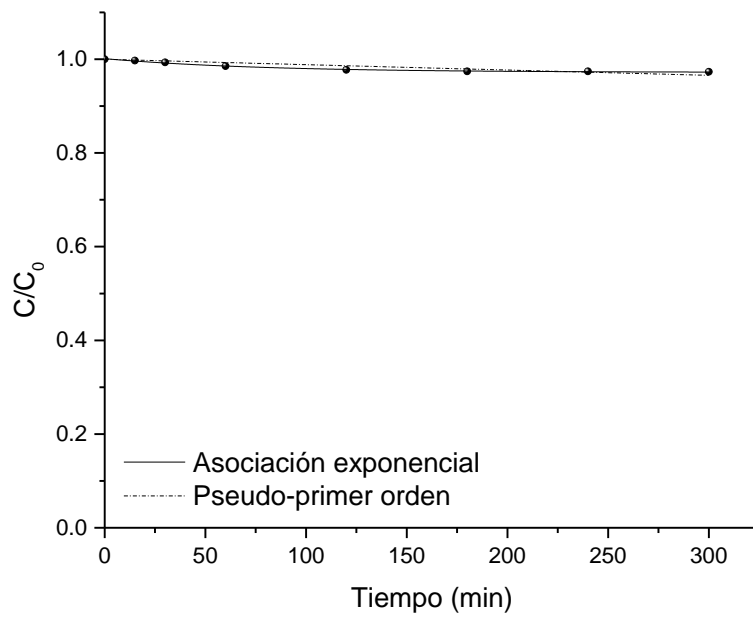
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (50 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (3.0 g/L).



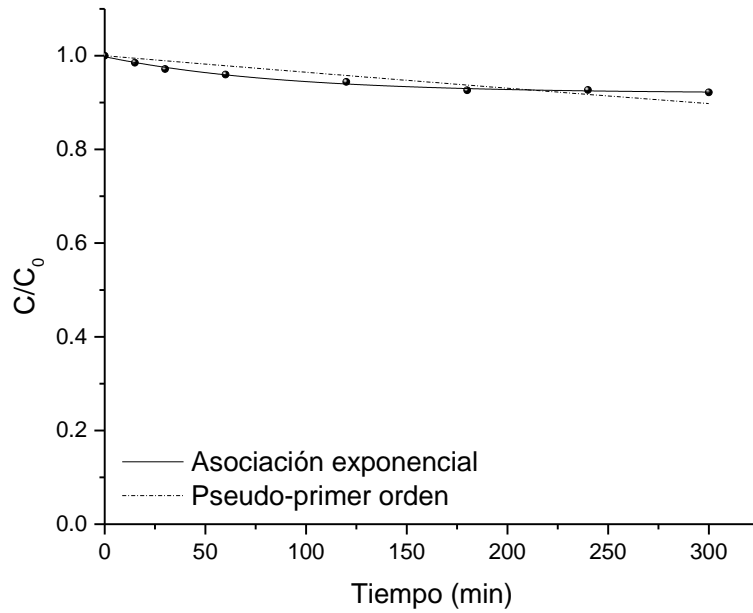
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (100 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (0.5 g/L).



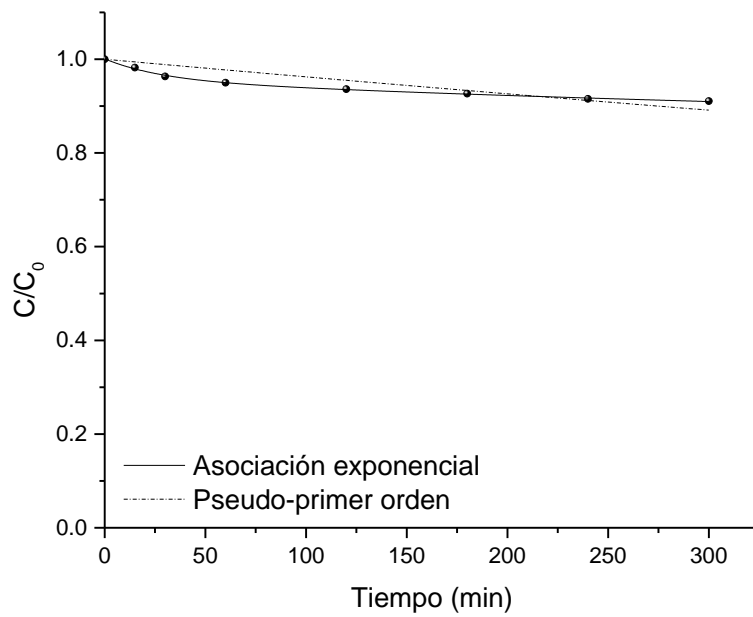
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (100 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (1.0 g/L).



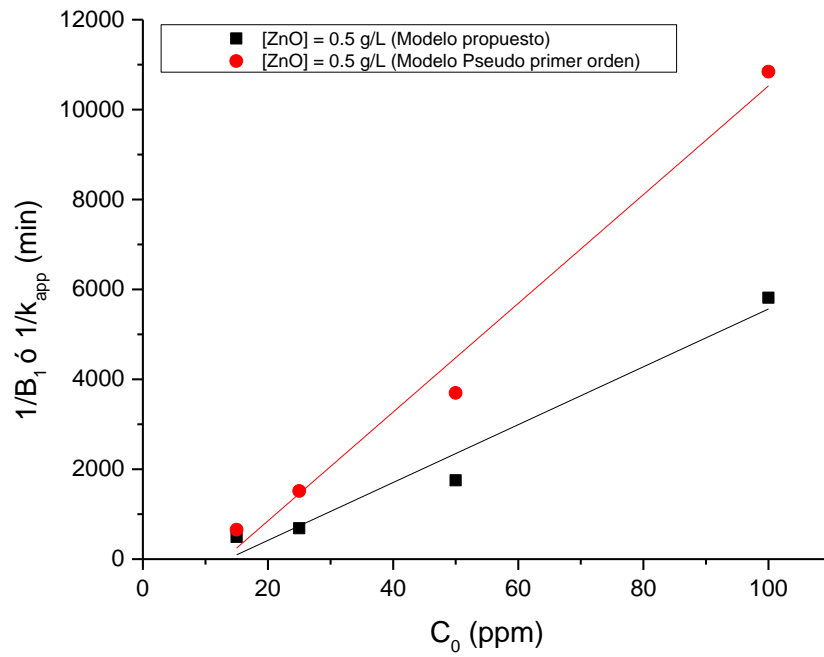
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (100 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (2.0 g/L).



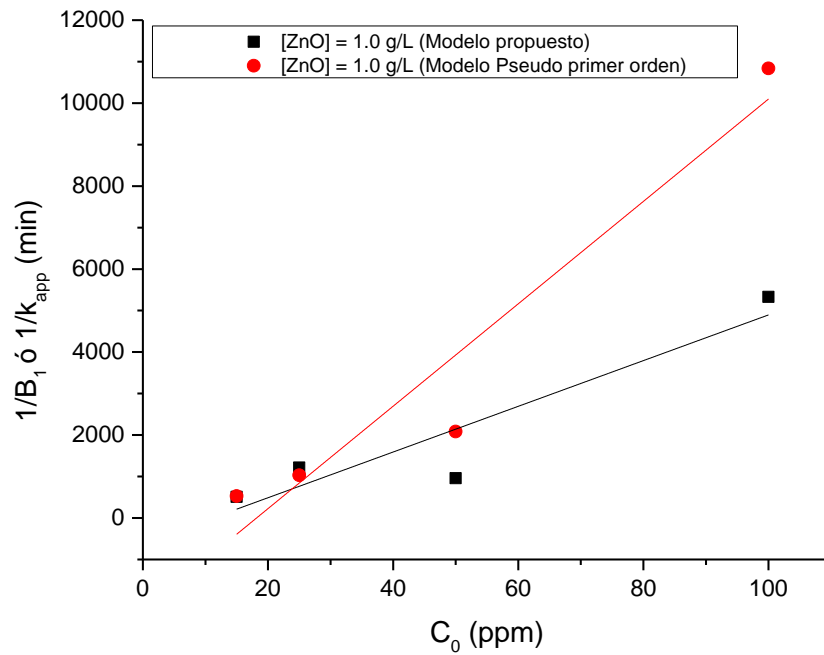
Modelamiento cinético de degradación de metamidofos (100 ppm), utilizando ZnO como fotocatalizador (3.0 g/L).



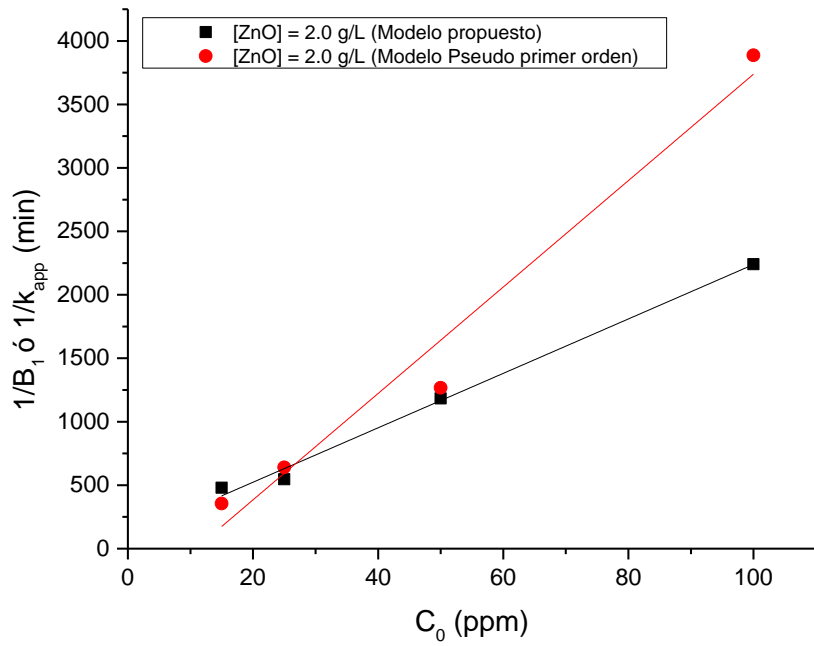
Grafica de la inversa de k_{app} versus la concentración, 0.5 g/L de ZnO



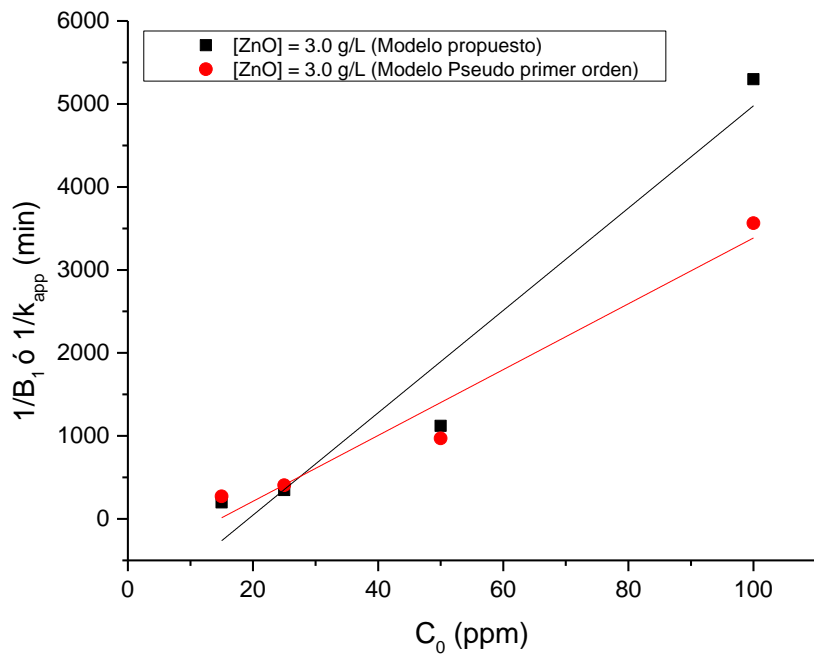
Grafica de la inversa de k_{app} versus la concentración, 1.0 g/L de ZnO



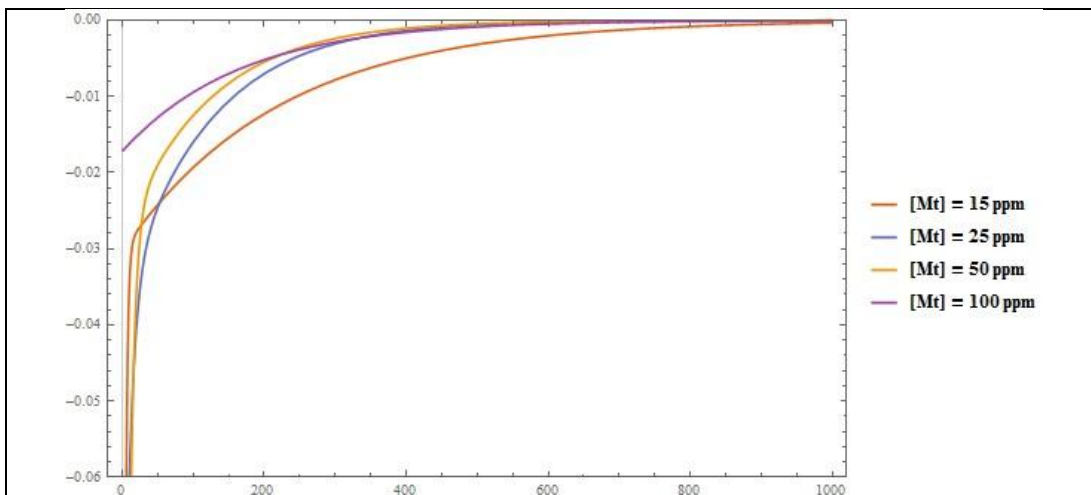
Grafica de la inversa de k_{app} versus la concentración, 2.0 g/L de ZnO



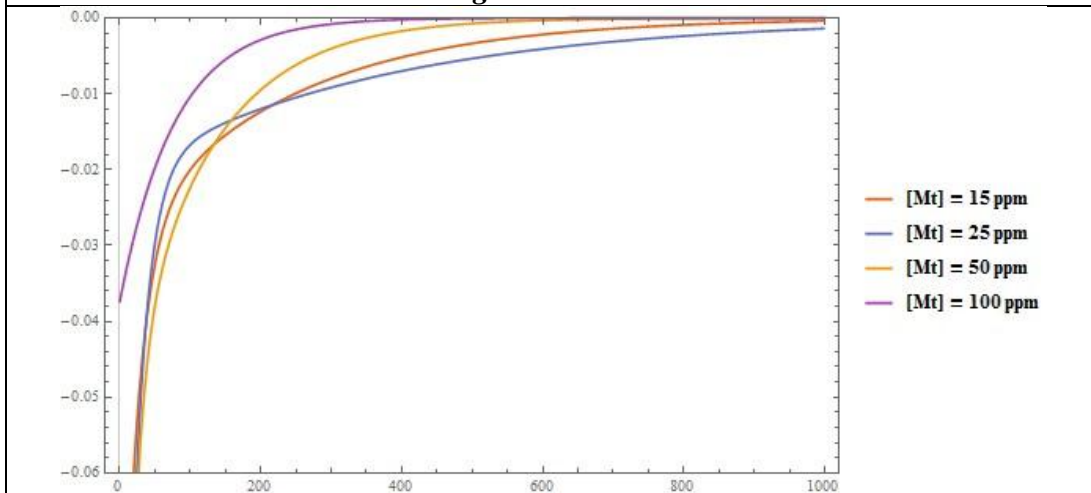
Grafica de la inversa de k_{app} versus la concentración, 3.0 g/L de ZnO



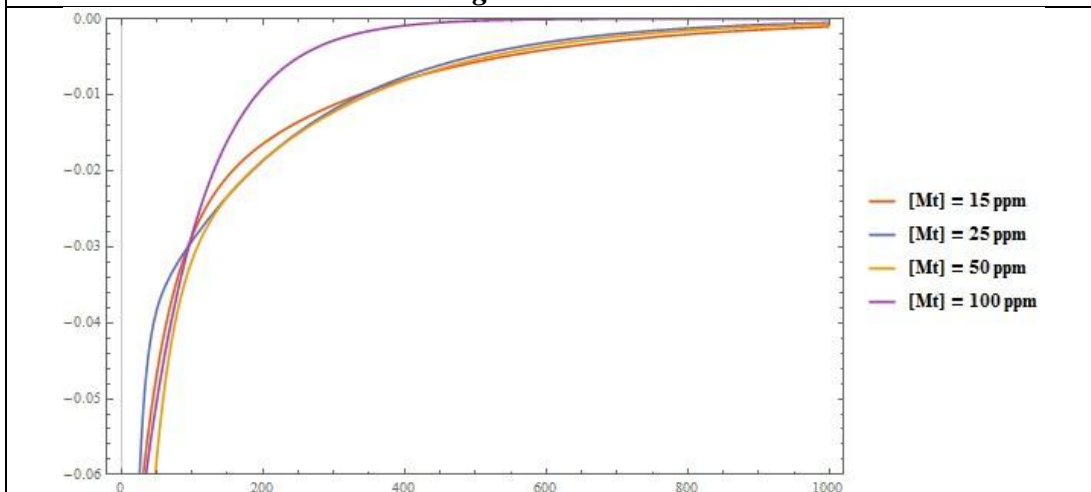
ANEXO N° 5
Graficas de la velocidad



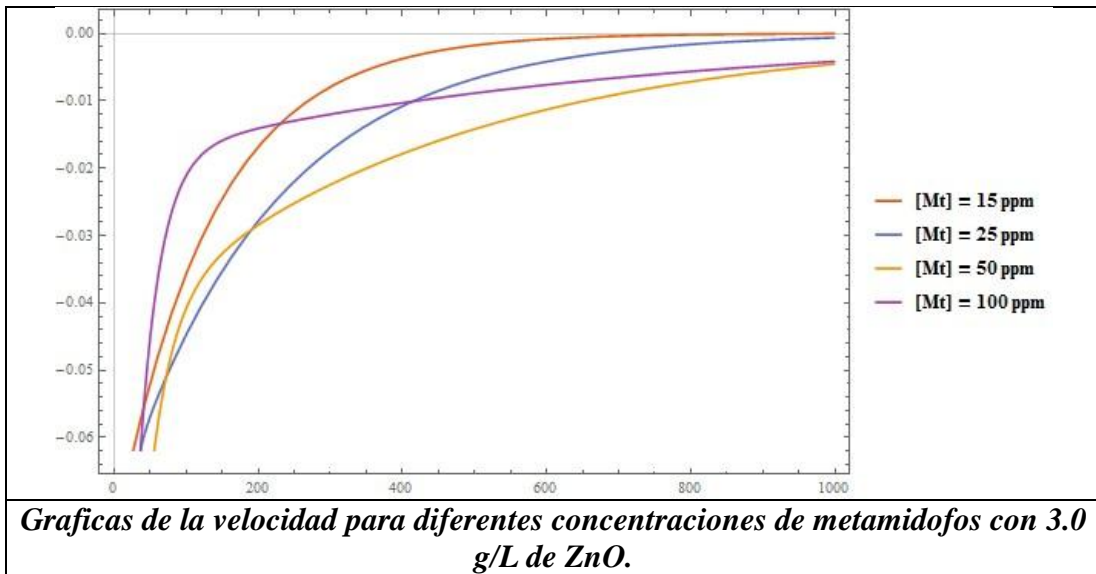
Graficas de la velocidad para diferentes concentraciones de metamidofos con 0.5 g/L de ZnO.



Graficas de la velocidad para diferentes concentraciones de metamidofos con 1.0 g/L de ZnO.



Graficas de la velocidad para diferentes concentraciones de metamidofos con 2.0 g/L de ZnO.



ANEXO N° 6
CERTIFICADOS DE ANALISIS DEL ESTANDAR DE METAMIDOFOS

Certificate of Analysis

SIGMA-ALDRICH

Product Name	Methamidophos, PESTANAL [®] , analytical standard
Product Number	33395
Product Brand	SIAL
CAS Number	10265-92-6
Molecular Formula	C ₂ H ₈ NO ₂ PS
Molecular Weight	141.13

TEST**LOT SZBD011XV RESULTS**

PDF Format

Please [click here](#) to obtain the Certificate of Analysis in a PDF format.

Katja Vogler
Quality Management
Seelze, Germany

ANEXO N° 7
DATOS EXPERIMENTALES

Anexo 7. 1 Resultados del ensayo de degradación fotocatalítica para diferentes concentraciones de metamidofos con 0.0 g/L de ZnO (Blanco).

<i>tiempo,</i> <i>min</i>	[Mt]	CV	[Mt]	CV	[Mt]	CV	[Mt]	CV
	15 ppm		25 ppm		50 ppm		100 ppm	
0	17.2036	0.54	24.4569	0.09	50.0742	1.04	95.4933	0.86
15	17.0090	0.84	24.1059	0.53	50.2131	2.58	94.5559	0.26
30	16.9572	3.10	24.0123	0.66	50.1042	0.42	95.1893	0.38
60	17.0554	1.84	23.9930	0.83	50.0103	0.06	96.0984	0.01
120	16.5200	0.08	24.2642	2.46	50.9155	1.74	95.4666	0.57
180	17.0641	0.17	24.6837	0.84	50.2927	0.63	96.9522	0.05
240	17.0428	0.91	24.3898	0.63	50.9793	1.74	95.9046	1.23
300	16.7487	0.28	24.4809	0.63	50.6612	0.04	95.8642	1.82

Anexo 7. 2 Resultados del ensayo de degradación fotocatalítica para diferentes concentraciones de metamidofos con 0.5 g/L de ZnO.

<i>tiempo,</i> <i>min</i>	[Mt]	CV	[Mt]	CV	[Mt]	CV	[Mt]	CV
	15 ppm		25 ppm		50 ppm		100 ppm	
0	15.6928	1.08	24.1567	0.14	49.5671	0.92	100.7188	0.05
15	14.4443	0.50	23.1303	0.25	47.8722	1.05	99.6676	0.08
30	13.9602	1.11	22.5098	2.37	47.0969	0.59	99.4331	0.33
60	13.3115	0.63	21.8267	0.36	47.0683	0.13	99.1632	0.78
120	11.943	1.29	20.8495	1.34	45.757	0.08	98.6139	2.46
180	11.0397	0.71	20.015	0.40	45.2977	3.22	97.8408	0.25
240	10.1364	0.76	19.8575	2.35	45.2436	1.07	97.6809	0.16
300	9.7571	1.37	19.5475	1.12	44.9177	1.44	97.653	0.08

Anexo 7. 3 Resultados del ensayo de degradación fotocatalítica para diferentes concentraciones de metamidofos con 1.0 g/L de ZnO.

<i>tiempo, min</i>	<i>[Mt]</i>		<i>[Mt]</i>		<i>[Mt]</i>		<i>[Mt]</i>	
	<i>15 ppm</i>	<i>CV</i>	<i>25 ppm</i>	<i>CV</i>	<i>50 ppm</i>	<i>CV</i>	<i>100 ppm</i>	<i>CV</i>
0	15.8391	1.40	26.9588	1.25	48.3639	0.06	100.4513	0.08
15	14.4151	3.83	25.3004	3.17	46.7334	0.17	100.1637	0.08
30	13.5923	2.34	23.883	1.26	45.5135	1.70	99.7677	0.58
60	12.4309	0.34	23.0228	4.50	44.5933	0.02	98.9684	1.54
120	10.9177	5.36	21.7871	3.56	42.7868	0.36	98.1767	1.19
180	10.221	4.22	20.9324	3.17	42.3436	0.18	97.8424	0.49
240	9.1365	4.67	19.968	3.16	41.5227	0.04	97.8528	0.79
300	8.7566	1.34	19.5347	0.96	41.333	0.45	97.7436	0.08

Anexo 7. 4 Resultados del ensayo de degradación fotocatalítica para diferentes concentraciones de metamidofos con 2.0 g/L de ZnO.

<i>tiempo, min</i>	<i>[Mt]</i>		<i>[Mt]</i>		<i>[Mt]</i>		<i>[Mt]</i>	
	<i>15 ppm</i>	<i>CV</i>	<i>25 ppm</i>	<i>CV</i>	<i>50 ppm</i>	<i>CV</i>	<i>100 ppm</i>	<i>CV</i>
0	15.8391	1.40	26.7691	2.56	48.3639	0.06	104.9978	1.18
15	14.5955	0.98	24.0219	1.93	46.3999	1.00	103.4352	0.15
30	13.6336	2.04	22.8285	0.96	44.4623	0.17	102.0251	0.03
60	11.553	1.65	21.6199	3.82	42.8364	0.36	100.7889	0.11
120	10.0783	0.29	19.452	1.19	40.7286	0.57	99.1229	0.16
180	8.5176	2.96	18.0059	2.50	39.4591	0.39	97.2423	0.35
240	7.3867	0.65	17.0939	2.51	38.1126	1.42	97.3136	1.20
300	6.785	0.02	15.9171	0.50	37.5832	0.04	96.7689	2.04

Anexo 7. 5 Resultados del ensayo de degradación fotocatalítica para diferentes concentraciones de metamidofos con 3.0 g/L de ZnO.

<i>tiempo, min</i>	<i>[Mt]</i>		<i>[Mt]</i>		<i>[Mt]</i>		<i>[Mt]</i>	
	<i>15 ppm</i>	<i>CV</i>	<i>25 ppm</i>	<i>CV</i>	<i>50 ppm</i>	<i>CV</i>	<i>100 ppm</i>	<i>CV</i>
0	16.6114	0.83	24.1567	0.14	49.5671	0.92	100.7188	0.05
15	14.1998	1.80	21.5175	2.25	47.7884	0.10	98.9307	0.15
30	13.2518	2.02	20.3332	0.71	45.3015	0.08	97.0352	0.03
60	11.2378	1.12	18.6565	2.67	43.7138	0.58	95.6664	0.03
120	8.6382	4.18	16.0397	2.30	40.9166	2.10	94.2779	0.10
180	7.2672	4.20	13.9034	4.10	38.8571	0.62	93.3099	0.43
240	6.2681	9.92	12.0952	2.25	37.3046	0.81	92.1946	0.14
300	5.2305	2.22	11.3093	0.30	35.8405	1.48	91.7075	0.72

Anexo 7. 6 Resultados del ensayo de degradación fotocatalítica para una muestra real contaminada con 15 ppm de metamidofos y tratada con 2.0 g/L de ZnO.

<i>tiempo, min</i>	<i>[Mt] ppm</i>	<i>CV</i>
0	13.2158	1.17
15	11.8027	1.96
30	10.9092	0.71
60	10.2892	0.23
120	9.5699	1.61
180	8.7206	1.77
240	8.4390	2.74
300	8.0362	2.69

ANEXO N° 8
FOTOS



Anexo 8. 7 Lámpara UV-A de trabajo (emisión 365 nm).



Anexo 8. 8 Disoluciones de ZnO en las soluciones de contaminante antes y después del tratamiento.



Anexo 8. 9 Estándar de metamidofos Fluka



Anexo 8. 10 Metamidofos comercial (TQC)

ANEXO N° 9
PRUEBA ANOVA

ANOVA Multifactorial - Degradación, %

Variable dependiente: Degradación, %

Factores:

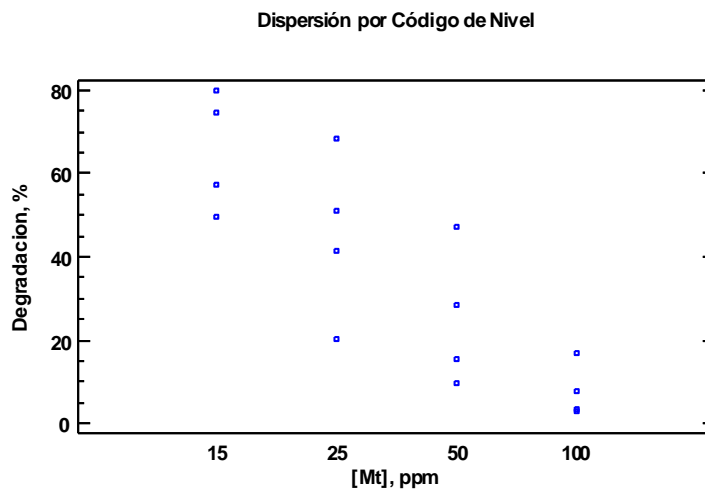
[Mt], ppm

[ZnO], g/L

Número de casos completos: 16

El StatAdvisor

Este procedimiento ejecuta un análisis de varianza de varios factores para Degradación, %. Realiza varias pruebas y gráficas para determinar que factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre Degradación, %. También evalúa la significancia de las interacciones entre los factores, si es que hay suficientes datos. Las pruebas-F en la tabla ANOVA le permitirán identificar los factores significativos. Para cada factor significativo, las Pruebas de Rangos Múltiples le dirán cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La Gráfica de Medias y la Gráfica de Interacciones le ayudarán a interpretar los efectos significativos. Las Gráficas de Residuos le ayudarán a juzgar si los datos han violado los supuestos subyacentes al análisis de varianza.



Análisis de Varianza para Degradacion, % - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	de Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:[Mt], ppm	7411.24	3	2470.41	41.77	0.0000
B:[ZnO], g/L	2217.06	3	739.019	12.50	0.0015
RESIDUOS	532.269	9	59.141		
TOTAL (CORREGIDO)	10160.6	15			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

El StatAdvisor

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de Degradación, % en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 2 valores-P son menores que 0.05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre Degradación, % con un 95.0% de nivel de confianza.

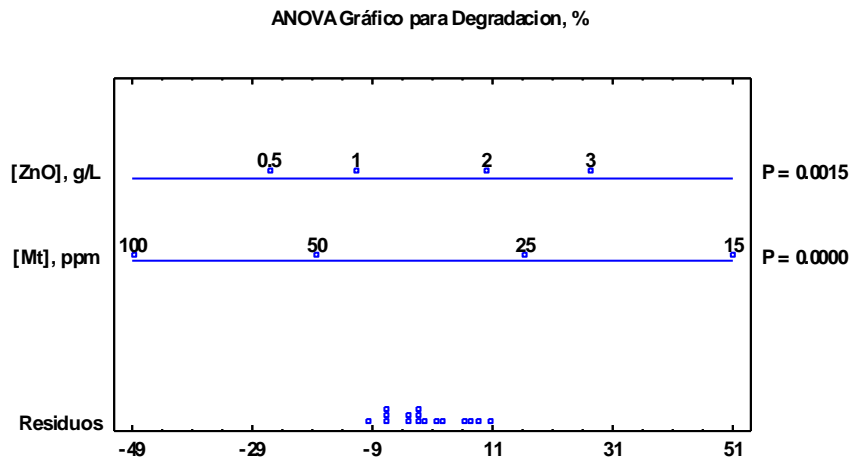
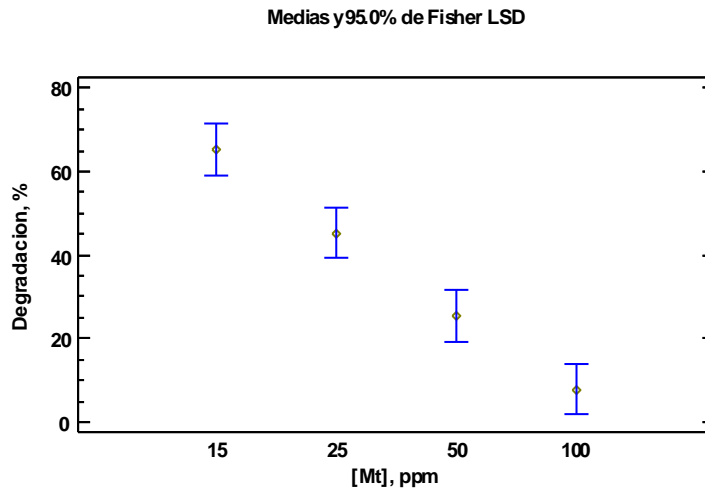


Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para Degradación, % con intervalos de confianza del 95.0%

			<i>Error</i>	<i>Límite</i>	<i>Límite</i>
<i>Nivel</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Est.</i>	<i>Inferior</i>	<i>Superior</i>
MEDIA GLOBAL	16	35.9606			
[Mt], ppm					
15	4	65.33	3.84516	56.6316	74.0284
25	4	45.3125	3.84516	36.6141	54.0109
50	4	25.35	3.84516	16.6516	34.0484
100	4	7.85	3.84516	-0.848378	16.5484
[ZnO], g/L					
0.5	4	20.975	3.84516	12.2766	29.6734
1	4	29.285	3.84516	20.5866	37.9834
2	4	41.765	3.84516	33.0666	50.4634
3	4	51.8175	3.84516	43.1191	60.5159

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la media de Degradación, % para cada uno de los niveles de los factores. También muestra los errores estándar de cada media, los cuales son una medida de la variabilidad en su muestreo. Las dos columnas de la extrema derecha muestran intervalos de confianza del 95.0% para cada una de las medias. Pueden desplegarse estas medias e intervalos seleccionando Gráfica de Medias de la lista de Opciones Gráficas.



Pruebas de Múltiple Rangos para Degradacion, % por [ZnO], g/L

Método: 95.0 porcentaje Tukey HSD

[ZnO], g/L	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
0.5	4	20.975	3.84516	X
1	4	29.285	3.84516	XX
2	4	41.765	3.84516	XX
3	4	51.8175	3.84516	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
0.5 - 1		-8.31	16.9881
0.5 - 2	*	-20.79	16.9881
0.5 - 3	*	-30.8425	16.9881
1 - 2		-12.48	16.9881
1 - 3	*	-22.5325	16.9881
2 - 3		-10.0525	16.9881

* indica una diferencia significativa.

El StatAdvisor

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se

encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 3 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia honestamente significativa (HSD) de Tukey. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que uno o más pares son significativamente diferentes, cuando la diferencia real es igual a 0.

Pruebas de Múltiple Rangos para Degradacion, % por [Mt], ppm

Método: 95.0 porcentaje Tukey HSD

[Mt], ppm	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
100	4	7.85	3.84516	X
50	4	25.35	3.84516	X
25	4	45.3125	3.84516	X
15	4	65.33	3.84516	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
15 - 25	*	20.0175	16.9881
15 - 50	*	39.98	16.9881
15 - 100	*	57.48	16.9881
25 - 50	*	19.9625	16.9881
25 - 100	*	37.4625	16.9881
50 - 100	*	17.5	16.9881

* indica una diferencia significativa.

El StatAdvisor

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 6 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 4 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia honestamente significativa (HSD) de Tukey. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que uno o más pares son significativamente diferentes, cuando la diferencia real es igual a 0.