

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



“DEGRADACION FOTOCATALITICA DE NICOTINA USANDO TiO_2/UV ”

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Elsa G. Rodríguez R.
para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Mayo 2011

Yo, Profesor Paulino Betancourt, Investigador de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor Oswaldo Núñez, Investigador del Laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Simón Bolívar.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“DEGRADACION FOTOCATALITICA DE NICOTINA USANDO TiO_2/UV ”

Que presenta la Br. Elsa G. Rodríguez R. para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Simón Bolívar bajo nuestra dirección, durante el año 2010 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2011

Prof. Paulino Betancourt

Prof. Oswaldo Núñez

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“DEGRADACION FOTOCATALITICA DE NICOTINA USANDO TiO₂/UV”** Presentado por la Br. Elsa G. Rodríguez R., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Prof. Paulino Betancourt y Prof. Oswaldo Núñez

Directores

Prof. Beatriz Mosquera

(Jurado)

Prof. Carlos Borrás

(Jurado)

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la fotocatalisis heterogénea de la nicotina empleando un simulador solar y TiO_2 comercial como catalizador, se evaluó el proceso variando el pH del medio y la concentración inicial del sustrato orgánico; donde se determinó la constante cinética de pseudo-primer orden de Langmuir-Hinshelwood, cuyo valor disminuye con el aumento de la concentración inicial del compuesto orgánico. Además, los datos experimentales se ajustaron a éste modelo cinético. La degradación sólo se llevó a cabo a la condición de pH ácido. A partir de estos resultados se realizó la degradación utilizando un reactor tubular operando en flujo continuo a fin de comparar con los resultados obtenidos en un reactor batch. Estos resultados arrojaron que el reactor tubular de flujo continuo es el más efectivo entre ambos reactores; habiendo ajustado los parámetros cinéticos de la degradación, se siguió la fotocatalisis midiendo la demanda química de oxígeno, a partir del cual se obtuvo la constante cinética de pseudo-primer orden de la mineralización (formación de CO_2 , H_2O y amoníaco), cuyo valor es menor que la correspondiente a la degradación (desaparición de la nicotina), lo que sugiere la formación de un intermediario estable en el proceso de mineralización, el cual no se logró identificar por cromatografía de gases debido a la baja solubilidad del posible intermediario en el solvente orgánico que se utilizó para la extracción. Para evaluar la toxicidad de las fracciones de nicotina obtenidas durante la degradación, se realizó una prueba de toxicidad empleando semillas de lechuga (*Lactuca Sativa L*), de la cual se obtuvo como resultado que estas fracciones no son tóxicas, dado que en uno de los parámetros estudiados (elongación de la radícula y del hipocotilo) se presentó un aumento en la longitud y en el otro una pequeña disminución, la cual no es indicativo de la toxicidad.

INDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Antecedentes	4
2.2 Procesos Avanzados de Oxidación	8
2.3 Fotocatálisis Heterogénea	9
2.3.1 Actividad Fotocatalítica del TiO ₂ y Mecanismos de Reacción	11
2.4 Dióxido de Titanio como Fotocatalizador	13
2.5 Modelo Cinético de Langmuir-Hinshelwood	16
2.6 Factores que influyen en el Proceso Fotocatalítico	18
2.6.1 pH	18
2.6.2 Adsorción Competitiva	19
2.6.3 Cinética de Degradación del Oxidante	19
2.6.4 Características del Catalizador	19
2.6.5 Temperatura de Reacción	20
2.6.6 Intensidad de Radiación	21
2.6.7 Agentes Oxidantes	22
2.6.8 Tipo de Reactor	22
2.6.9 Naturaleza y Concentración del Contaminante	24
2.7 Nicotina	26
2.8 Empleo de la Nicotina como Pesticida	29
2.9 Degradación de Plaguicidas mediante Fotocatálisis	31

III. OBJETIVOS	33
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
4.1 Reactivos Químicos, Equipos e Instrumentos de Análisis	34
4.2 Procedimientos de Análisis	35
4.2.1 Caracterización de la Nicotina por Espectroscopia UV-Vis.	36
4.2.2 Fotocatálisis de Soluciones de Nicotina	
4.2.2.1 Reactor Batch (por carga)	36
4.2.2.2 Reactor Tubular de Flujo Continuo a Escala de Laboratorio	38
4.2.3 Fotocatálisis de Nicotina siguiendo la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	39
4.2.4 Identificación de Intermediarios en la Reacción Fotocatalítica de la Nicotina	40
4.2.5 Fotocatálisis de la Nicotina Proveniente del Polvillo de Tabaco	40
4.2.6 Ensayo de Toxicidad empleando Semillas de Lechuga (<i>Lactuca Saliva L</i>)	41
V, RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1 Fotocatálisis de Nicotina empleando TiO ₂ y un Simulador Solar	43
5.1.1 Caracterización de Nicotina por Espectroscopia UV-Vis.	43
5.1.2 Fotocatálisis de Nicotina empleando un Reactor Batch	45
5.1.3 Fotocatálisis de la Nicotina en función de la Concentración Inicial del Sustrato Orgánico	46
5.1.4 Fotocatálisis de Nicotina empleando un Reactor Tubular operando a flujo continuo	53
5.2 Fotocatálisis de Nicotina siguiendo la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	57

5.3 Identificación de Intermediarios de la Reacción Fotocatalítica de la Nicotina	58
5.4 Fotocatálisis de la Nicotina Proveniente del Polvillo de Tabaco	63
5.5 Ensayo de Toxicidad empleando Semillas de Lechuga (<i>Lactuca Sativa L</i>)	67
VI. CONCLUSIONES	70
VII. BIBLIOGRAFÍA	71

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de los procesos que ocurren en la partícula de TiO ₂ durante la fotocatalisis heterogénea.	12
Figura 2. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	13
Figura 3. Formas cristalinas del TiO ₂ .	14
Figura 4. Gráfico que muestra la linealidad 1/r vs. 1/C.	17
Figura 5. Variación de la intensidad de radiación en función de la velocidad de reacción.	21
Figura 6. Estructura de la Nicotina (s)-3-(1-metilpirrolidin-2-il) piridina.	27
Figura 7. Estructura molecular de algunos pesticidas considerados suaves.	29
Figura 8. Imagen del Simulador Solar empleado en las degradaciones fotocatalíticas	37
Figura 9. Imagen del Simulador Solar utilizado en las degradaciones fotocatalíticas empleando el reactor tubular de flujo continuo.	38
Figura 10. Morfología de la semilla y la plántula de lechuga <i>Lactuca sativa</i> L.	42
Figura 11. Curvas de calibración de Nicotina a valores de pH 3, 7 y 10.	44
Figura 12. Perfil de concentración de Nicotina en función del tiempo para las tres condiciones de pH, [Nicotina] ₀ : 41,1mg/L, [TiO ₂]: 1000mg/L.	45
Figura 13. Perfil de concentración en función del tiempo a pH ácido variando las concentraciones iniciales de Nicotina, Intensidad de Radiación: 13,54mW/cm ² , [TiO ₂]: 1000mg/L.	46

- Figura 14. Perfil de porcentaje de degradación en función de la concentración inicial de Nicotina. 47
- Figura 15. Linealización del $\ln[\text{Nicotina}]$ en función del tiempo durante la degradación. Intensidad de Radiación promedio: $13,54 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L . 48
- Figura 16. Determinación de la velocidad de reacción inicial para la degradación de Nicotina. Intensidad de Radiación promedio: $13,54 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L . 51
- Figura 17. Linealización del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para la fotocatalisis heterogénea de la Nicotina. 52
- Figura 18. Perfil de concentración en función del tiempo variando los flujos durante la degradación fotocatalítica de Nicotina usando un reactor tubular de flujo continuo. $[\text{Nicotina}]_0$: $12,33 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L . 54
- Figura 19. Perfil de concentración en función del tiempo para un flujo de 6 mL/s durante la fotocatalisis de Nicotina. $[\text{Nicotina}]_0$: $12,33 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L . Intensidad de radiación: $28,57 \text{ mW/cm}^2$ 55
- Figura 20. Linealización del $\ln[\text{Nicotina}]$ en función del tiempo durante la degradación. Intensidad de Radiación: $28,57 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L . 56
- Figura 21. Representación del $\ln[\text{DQO}]$ en función del tiempo para la degradación de Nicotina a pH 3, $[\text{Nicotina}]_0$: $41,10 \text{ mg/L}$, Intensidad de radiación: $20,26 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L . 57
- Figura 22. Cromatogramas de la fotocatalisis de Nicotina a diferentes tiempos de reacción. $[\text{Nicotina}]_0$: $24,66 \text{ mg/L}$, Intensidad de radiación: $10,64 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L , pH neutro. 60

Figura 23. Identificación de la señal de Nicotina presente en las cuatro muestras.	61
Figura 24. Distribución de la relación masas/carga para la Nicotina.	61
Figura 25. Grafica que muestra la disminución de la concentración de Nicotina en función del área de los picos de las muestras de Nicotina.	62
Figura 26. Comparación de las curvas de degradación de Nicotina en una muestra real usando los dos tipos de reactores.	64
Figura 27. Representación del $\ln[\text{Nicotina}]$ en función del tiempo para la degradación de la Nicotina proveniente del polvillo de tabaco. $[\text{Nicotina}]_0$: 30,94 mg/L, pH ácido, Intensidad de radiación promedio: 20,84 mW/cm ² , $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L.	65
Figura 28. Gráfico C/C_0 en función del tiempo a pH ácido evaluando el reactor tubular de flujo continuo y el reactor batch.	67
Figura 29. Longitud de crecimiento de la radícula y el hipocotilo de las semillas de lechuga con soluciones de Nicotina de distinta concentración y patrones de crecimiento.	68

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Curvas de calibración de la Nicotina a diferentes pH.	44
Tabla 2.	Constantes de pseudo-primer orden determinadas para la fotocatalisis heterogénea de Nicotina en función de la concentración inicial del sustrato orgánico.	49
Tabla 3.	Velocidad de reacción inicial para cada concentración durante la fotocatalisis de la Nicotina.	51
Tabla 4.	Parámetros de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood para la fotocatalisis heterogénea de la Nicotina a pH 3.	53
Tabla 5.	Constante de velocidad de pseudo-primer orden observada durante la degradación, velocidad de reacción inicial, tiempo de vida media y porcentaje de degradación durante la degradación fotocatalítica de Nicotina a pH ácido.	56
Tabla 6.	Comparación entre las constantes de pseudo-primer orden medidas para la mineralización y para la fotocatalisis de Nicotina a pH 3.	58
Tabla 7.	Solución inicial extraída de Nicotina.	63
Tabla 8.	Concentración de Nicotina medidas por UV-Vis.	65
Tabla 9.	Resultados cinéticos de la degradación de la Nicotina extraída del polvillo de tabaco comparando los dos reactores.	66

I. INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista histórico, la sociedad y la industria en particular, se han desarrollado con escasa preocupación por las consecuencias ambientales. La conciencia del público sobre temas ambientales ha despertado interés recientemente y esto ha sucedido, fundamentalmente, como consecuencia de la aparición de problemas globales como la disminución de la capa de ozono, el cambio climático, la pérdida de diversidad biológica, la disminución de fuentes de energía no renovables o los elevados niveles de contaminación en la atmósfera y del agua. [1]

El agua fresca, limpia y potable es un recurso necesario pero limitado en el planeta. Los desechos industriales, agrícolas y domésticos pueden contribuir a la contaminación de este valioso recurso, y por ende, estos contaminantes pueden afectar a la salud humana y ambiental.

Los productos químicos tales como: Colorantes, Fenoles, Pesticidas y Detergentes son liberados al medio ambiente directamente, sin una estrategia efectiva de tratamiento [2]. En este contexto, está claro que la estrategia es continuar en la búsqueda de soluciones a este problema que crece de manera considerable cada día. Estas soluciones deben estar enfocadas en el desarrollo de tecnologías apropiadas para el tratamiento de aguas contaminadas y para el tratamiento de efluentes que contengan compuestos tóxicos y/o no biodegradables.

Los compuestos no biodegradables son aquellos materiales persistentes en el ambiente, gran parte de estos son generados en solución acuosa, y debido a su naturaleza no biodegradable, los procedimientos de tratamientos biológicos

(comúnmente usados) no son efectivos, y a menos que se aplique un tratamiento específico adicional, los mismos resultan liberados al ambiente.

La presencia de este tipo de contaminantes en solución acuosa es especialmente problemática, debido a que los desechos residuales no pueden ser almacenados indefinidamente (como en el caso de algunos desechos sólidos), y a la peculiaridad de que un pequeño volumen de agua tiene la capacidad de contaminar volúmenes mucho mayores.

Las tecnologías tradicionales que se emplean para la separación de sustancias orgánicas del agua tratada están basadas en procesos de adsorción con carbón activado o por arrastre con aire. Sin embargo, dichos procesos sólo transfieren los contaminantes de su fase acuosa a otra que resulta a su vez contaminada, por lo que el problema persiste.

En la actualidad existen un grupo de tecnologías basadas en procesos de destrucción de los contaminantes por medio de especies químicas conocidas como radicales hidroxilos, los cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes. En estas tecnologías llamadas “Procesos Avanzados de Oxidación” (PAO), los radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman, hasta alcanzar eventualmente su mineralización. Una de las tecnologías de este tipo que resulta atractiva para la descontaminación de aguas con sustancias orgánicas tóxicas, es la degradación oxidativa fotocatalítica.

Está basada en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación ultravioleta (UV) de baja energía y en el uso de dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador, con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. En este proceso la

oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor, siendo la radiación solar la única fuente de energía. [3-4]

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Antecedentes

La primera publicación sobre un proceso fotocatalítico de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976 [5]. Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para el tratamiento de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferentes.

En una primera etapa con escasas publicaciones, entre 1976 y 1985, sólo unos pocos grupos científicos trabajan en el tema; no se vislumbraba todavía una aplicación concreta. La segunda etapa, de mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, coincide con una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas ambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua. El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. En esta situación, a finales de los 80, como resultados de extrapolaciones muy optimistas de los resultados obtenidos hasta entonces, llegó a considerarse al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos.

En la tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antagonismo de la etapa anterior. Se registra una profusión de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para

producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global. Se obtienen resultados alentadores al estudiar sistemas reales, simultáneamente con otros resultados negativos o dudosos, y se genera así mucha confusión en la percepción del público no científico.

La cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocatalisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva. [5]

Trabajos recientes en el laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Simón Bolívar sobre la degradación fotocatalítica (UV/TiO₂) de pesticidas y de contaminantes modelos provenientes de la industria petrolera, han arrojado resultados satisfactorios como para considerar la aplicación de esta tecnología en efluentes contaminados con estos tipos de compuestos químicos:

➤ Barrios, N., Sivov, P., D'andrea, D. y Núñez, O. (2005): El naftaleno se degrada selectivamente utilizando soluciones del surfactante Tritón X-100, utilizando TiO₂ como catalizador y luz solar UVB simulada. Los valores de las constantes observadas de pseudo-primer orden para el naftaleno y el Tritón X-100 disminuyen con el aumento de la concentración de Tritón X-100. Los resultados se ajustan al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este resultado es muy importante para establecer las condiciones reales en el tratamiento de contaminación con hidrocarburos aromáticos policíclicos. [6]

➤ Núñez, O. y Kuher, I. (2007): Estudiaron la degradación fotoinducida con TiO_2 de compuestos nitrogenados (pirrol, imidazol y triazol) a $\text{pH}=8$, en los tres casos una dependencia de la constante cinética de pseudo-primer orden (k_{obs}) con la concentración inicial de cada heterociclo está de acuerdo con el modelo de L-H. En cualquier caso, el imidazol y el triazol pudieron ser degradados a $\text{pH} 8$ usando TiO_2 y radiación solar simulada. La mineralización de ambos también fue posible. [7]

➤ Vargas, R. y Núñez, O. (2008): La degradación con luz solar de soluciones acuosas de dibenzotiofeno (DBT) se produce fácilmente a pH neutro y ácido. En ambos medios el paso limitante de la mineralización es el mismo que para la degradación y corresponde a la formación de la sulfona DBT. Los resultados apoyan el modelo cinético de L-H. La solubilidad del DBT en agua se incrementa en un orden de magnitud cuando soluciones del surfactante Tritón X-100 se utilizan en concentraciones de Tritón X-100 mayores a la CMC (concentración micelar crítica). En estas condiciones el DBT se degrada fácilmente sin degradar el Tritón X-100. El método establecido en esta degradación puede ser utilizado para descontaminar suelo contaminado con petróleo pesado y rico en azufre a raíz de un pre-tratamiento que consiste en lavar el sólido con soluciones de Tritón X-100 antes de la fotólisis. [8]

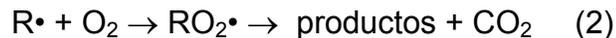
➤ Pardo, G., Vargas, R. y Núñez, O. (2008): Una disminución en la constante de velocidad aparente de pseudo-primer orden se observa en la degradación fotocatalizada con el catalizador TiO_2 a medida que aumenta la concentración del surfactante Tritón X-100. Esta disminución en la constante del reactivo puede limitar su uso cuando se comparan las constantes de velocidad para evaluar la eficiencia de la degradación o cuando se utiliza para mostrar el resultado de la inhibición de la reacción. [9]

➤ Vargas, R. y Núñez, O. (2009): Mediante la medición de las constantes de equilibrio de adsorción de p-nitrofenol (PNP) en la superficie de TiO_2 a diferentes valores de pH se obtuvieron los valores del pKa. Estos valores han sido obtenidos a partir de las Isotermas de Langmuir durante la degradación fotocatalítica de PNP con TiO_2 . A partir de estos valores de pKa se obtiene información útil sobre la interacción PNP- TiO_2 . Cuanto más débiles son los enlaces donadores del Hidrogeno más fuerte es la basicidad del Oxigeno del grupo Nitro. [10]

➤ Núñez, O. y Vargas, R. (2010): Estudiaron la degradación fotocatalítica de p-nitrofenol (PNP), naftaleno (NP) y dibenzotiofeno (DBT) en tres reactores diferentes: banco de reactores de proceso por lotes (BBR), reactor tubular de flujo continuo (TBR) y planta piloto tubular de flujo continuo (TPP); realizándose un seguimiento cinético a pH 3, 6 y 10, los resultados se compararon utilizando tiempos de exposición normalizados con luz UV. Estos se ajustan al modelo de L-H. El BBR es el reactor más selectivo hacia los compuestos y los cambios en los valores de pH. El orden de reactividad es el siguiente: NP > DBT > PNP. La TPP es la más eficiente de los tres reactores de prueba. El DBT y el NP alcanzan la mineralización en un 90% al pH utilizado, por su parte, el PNP sólo alcanza el 40%. El tiempo real, en el que ocurre la mineralización es: 180 minutos para el PNP y 60 minutos para el NP y el DBT. Los resultados de la mineralización en la TPP indican que para los tres compuestos, el paso limitante es el mismo que el de su degradación. Así que, no hay ningún intermediario estable que se pueda acumular durante el tratamiento fotocatalítico. [11]

2.2 Procesos Avanzados de Oxidación

Estos procesos constituyen un grupo de tecnologías de última generación para el tratamiento de efluentes. Los radicales reaccionan con el contaminante con la finalidad de transformarlos en compuestos de menor toxicidad al medio ambiente [3]. Estos procesos involucran la generación y uso de especies oxidantes poderosas, como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) altamente reactivo, ya que presenta un elevado potencial de reducción ($E^\circ = 2.8\text{V}$), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres (1), los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales (2). Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos. [5]



Ventajas de los PAO

1. Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono e iones inorgánicos (cloruros, nitratos, sulfatos).
2. Reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.

3. Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos. [3]
4. Sirven para tratar contaminantes a relativamente bajas concentraciones (por ejemplo, ppb).
5. En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración). [12]

2.3 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea permite la degradación e incluso la mineralización ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) de materiales orgánicos persistentes presentes en el agua, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción. Es un proceso de oxidación avanzada de alto rendimiento con varias ventajas sobre otros métodos de degradación. [1-11]

El proceso de Detoxificación Solar mediante Fotocatálisis, consiste en la utilización de la parte más energética del espectro solar ($\lambda < 400 \text{ nm}$) para provocar una reacción de oxidación muy energética, esto tiene lugar cuando dicha radiación ultravioleta activa un semiconductor en presencia de oxígeno. En estas circunstancias cualquier otra sustancia (tóxica o no) que se encuentre en el mismo medio es sometida a un proceso de oxidación. [13]

La fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la catálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatálisis puede ser definida como un proceso catalítico inducido por fotones

mediante un catalizador. Un sistema fotocatalítico solar consiste en partículas de semiconductor que, suspendidas en un disolvente se encuentran iluminadas por radiación solar. Normalmente este disolvente es agua, existen múltiples de estos fotocatalizadores, como son: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio, como se explicará más adelante. [3]

Ventajas del Proceso Fotocatalítico

1. Es posible convertir sustancias tóxicas en compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas los subproductos que se obtienen son agua, CO_2 y ácidos inorgánicos simples. Otros procesos como el arrastre mediante aire o el carbón activo granular, tecnologías ambas bastante usadas, no constituyen ningún tipo de tratamiento real en sí, dado que su objeto es eliminar los contaminantes presentes en un determinado medio para transferirlos a otro.
2. El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difíciles o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de las dioxinas, bifenilos policlorados (PCB's), disolventes, pesticidas, y otros.
3. La reacción también funciona en el caso de metales pesados, siendo posible reducir metales como cromo, mercurio, y otros, a un estado en el cual su toxicidad se vea sustancialmente reducida.
4. Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en el que se encuentran disueltas.

5. El aporte de energía necesario proviene de una fuente limpia y abundante como es el sol, y el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30°C y 80°C sin que su variación apenas le afecte.
 6. El proceso puede realizarse en combinación con cualquier otro como la biodegradación. Existen algunos compuestos que no son susceptibles de ser degradados por bacterias y el tratamiento fotoquímico podría degradar el compuesto original hacia otro susceptible de ser atacado por microorganismos.
- [14]

2.3.1 Actividad Fotocatalítica del TiO₂ y Mecanismos de Reacción

Un semiconductor contiene una banda de valencia completa de electrones, y una banda de conducción con estados energéticos que se encuentran vacíos. El salto energético entre ambas bandas se denomina Energía de Banda Prohibida y precisamente es la radiación ultravioleta dentro del espectro solar la que posee la suficiente energía, para provocar pares electrón-hueco. En la Figura 1, se muestra en qué consiste este tratamiento. El proceso de fotocatalisis comienza con la absorción de un fotón de energía adecuada, por un material semiconductor como el TiO₂, en el cual un electrón de la banda de valencia (bv) es promovido a la banda de conducción (bc), generándose en consecuencia una vacancia electrónica o "hueco" en la banda de valencia. En el caso del TiO₂, la energía necesaria para el salto de banda del electrón es de 3.2 eV, lo cual equivale a fotones de $\lambda \leq 387$ nm. [13]

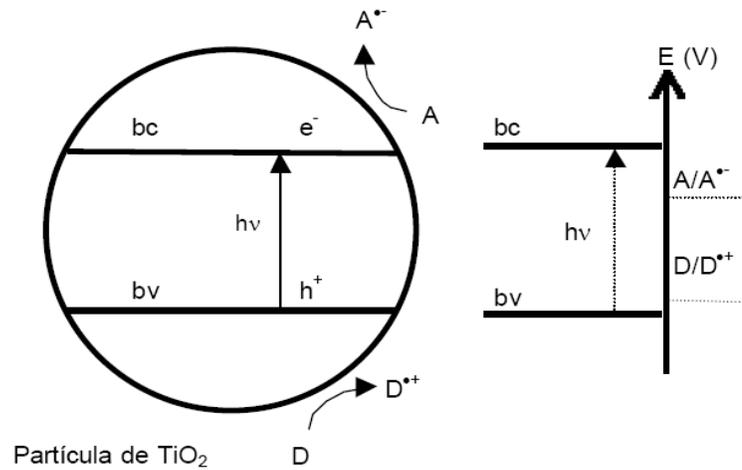


Figura 1. Diagrama de los procesos que ocurren en la partícula de TiO₂ durante la fotocatalisis heterogénea. [15]

La idea clásica de un “hueco” es una alta localización de vacío de electrones en la superficie del catalizador irradiado. Este “hueco” puede ser asociado en su comportamiento con una entidad química, ya que puede iniciar otra transferencia electrónica interfacial dando como resultado otra reacción química con un donador (D) para dar un radical catión (D⁺). Por otra parte, el electrón promovido puede ser captado por un aceptor (A) para dar un radical anión (A⁻). [16]

Una ampliación del proceso de oxido-reducción que ocurre en la interfaz semiconductor-electrolito se observa en la siguiente Figura.

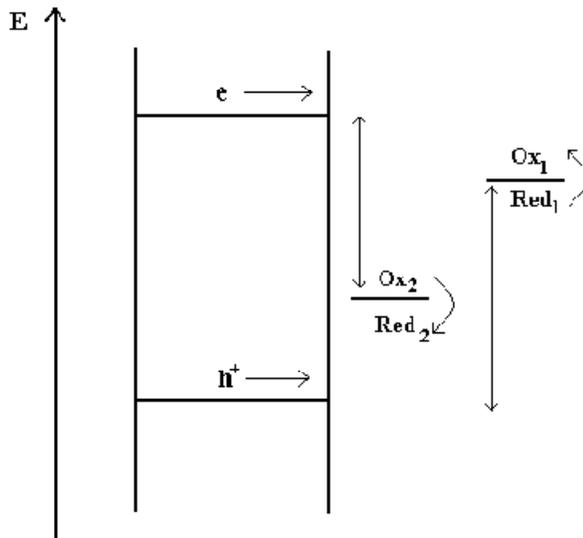


Figura 2. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación. [17]

Los solventes pueden tener fotoactividad, y pueden ser capaces de competir efectivamente con el sustrato disuelto, por el “hueco” fotogenerado. En particular, cuando el agua es el solvente, la captura oxidativa del hueco forma especies del tipo $\text{H-HO}\cdot^+$, las cuales se fragmentan rápidamente. Evidencias cinéticas indican que en agua, un soluto polar de estructura plana ocupa sólo una fracción de la monocapa formada en la superficie del catalizador, y por lo tanto el resto de la monocapa formada está ocupada por moléculas de solvente. Bajo condiciones de altas concentraciones de soluto, es posible la adsorción en multicapas. Otra especie fotoactiva es el ion hidroxilo en soluciones acuosas a pH altos. [16]

2.4 Dióxido de Titanio como Fotocatalizador

El dióxido de titanio es un compuesto cuya fórmula es TiO_2 . Es utilizado en los procesos de oxidación avanzada fotocatalizada y se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal distorsionada) y anatasa (estructura tetragonal),

estas formas cristalinas se observan en la Figura 3. Las formas rutilo y anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades, se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

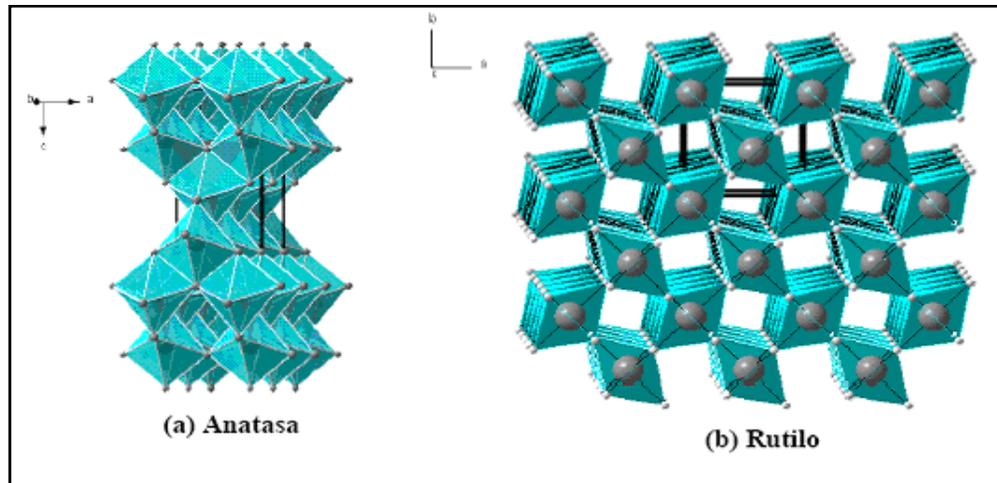


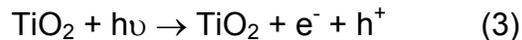
Figura 3. Formas cristalinas del TiO_2 . [17]

Propiedades

- Es una de las sustancias químicas más blancas que existe y refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega, por lo tanto no se altera su estructura frente a la radiación.
- Es una de las sustancias con más alto índice de refracción ($\Delta = 2.4$). Por esta razón, es muy opaco. Esta propiedad sirve para proteger de la luz del sol ya que la refleja prácticamente toda, incluso la ultravioleta, y la que no refleja la absorbe.
- Es un fotocatalizador muy eficaz, dado que su actividad catalítica se activa por la luz de manera eficiente.

- El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV, este compuesto es anfótero, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico.

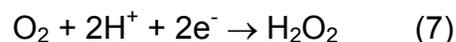
El TiO_2 en forma anatasa, se somete a irradiación con una longitud de onda inferior a 400 nm, generándose un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia (3).



En la superficie del TiO_2 , los huecos son capturados por el H_2O (4) o por grupos OH^- superficiales (5) formando radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) adsorbidos en la superficie del catalizador.



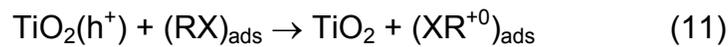
Al mismo tiempo, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (6) y peróxido de hidrógeno (7):



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:



El último término, el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción-desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa (11). [3]



2.5 Modelo Cinético de Langmuir-Hinshelwood

La velocidad de degradación sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (12)$$

donde r es la velocidad de reacción, C es la concentración del contaminante, k es la constante cinética de degradación aparente en unidades de concentración $\times t^{-1}$ y K es la constante de equilibrio de adsorción-desorción del contaminante en la superficie del catalizador en unidades de C^{-1} .

Cuando se realiza un diagrama lineal de $1/r$ en función de $1/C$ se obtiene una línea recta de la forma $y = ax + b$, como se muestra en la siguiente figura:

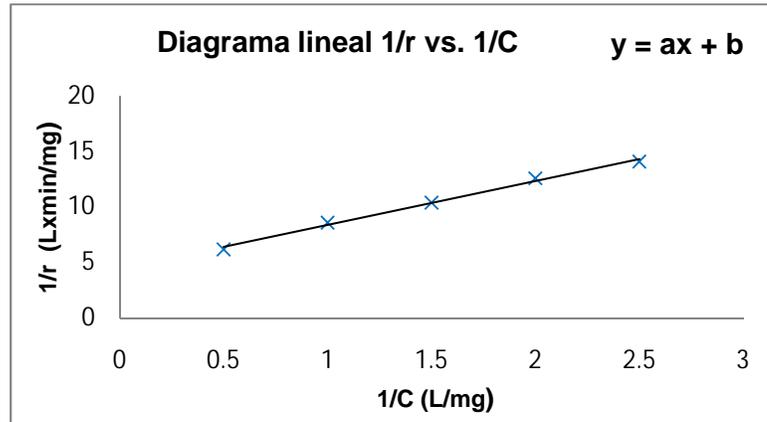


Figura 4. Gráfico que muestra la linealidad de $1/r$ vs. $1/C$

Mediante este gráfico se permite la obtención de la intersección ($1/k$), que es la constante de velocidad aparente de Langmuir-Hinshelwood (r_{LH}) y, a partir de la pendiente ($1/kK$) se obtiene la constante de equilibrio adsorción-desorción:

$$\frac{1}{r_{LH}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC} \quad (13)$$

La reacción fotocatalítica puede volverse más compleja cuando ocurre competencia por el sitio activo en la superficie del TiO_2 . Especies tales como productos intermedios de reacción u otros reactivos pueden competir con el sitio activo. En estos casos, la expresión de velocidad se transforma en la siguiente:

$$r_{LH} = \frac{kKC}{1+KC+\sum K_i C_i} \quad (14)$$

Donde el término de suma en el denominador corresponde a la constante de equilibrio de adsorción-desorción (K_i) en la superficie del catalizador y C_i las

concentraciones de los reactivos o productos intermediarios que compiten con el reactivo general o con el contaminante.

Los valores de la constante de velocidad (k) y de la constante de equilibrio adsorción-desorción (K) del modelo Langmuir-Hinshelwood en diferentes condiciones experimentales son muy importantes para la optimización de la degradación fotocatalítica. [7]

2.6 Factores que influyen en el Proceso Fotocatalítico

Existe un número de parámetros que influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se enumeran los más importantes:

2.6.1 pH

Normalmente, el proceso de fotocatálisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). Los valores del pH afectan las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar, ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El control del pH es de mucha importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados. [18]

2.6.2 Adsorción Competitiva

Además del reactivo que se esté tratando, existe la posibilidad de que otras moléculas sean adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Podría ser el caso del disolvente, productos intermedios de la reacción, productos finales o cualquier otro reactivo que se encuentre en el medio. El efecto de esta adsorción competitiva ha sido probado en el caso de aniones inorgánicos, habiéndose observado que especies como cloruros, sulfatos y fosfatos producen una inhibición del proceso.

2.6.3 Cinética de Degradación del Oxidante

Estudios llevados a cabo sobre este tema han demostrado que el proceso fotocatalítico es potenciado con la adición de peróxido de hidrógeno; en el sentido que la presencia de H_2O_2 acelera la mineralización con respecto al oxígeno. El papel del H_2O_2 podría ser múltiple; por un lado podría participar en la formación de las trampas superficiales inhibiendo la recombinación de electrones y huecos, y por otro directamente en la oxidación. Además, parece ser que el H_2O_2 es muy sensible a las longitudes de onda UV más cortas (290-320 nm) generando radicales hidroxilo directamente y podría potenciar la acción fotocatalítica en ésta parte de la radiación. [18]

2.6.4 Características del Catalizador

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador poseer una alta área específica, distribución de tamaño de partícula uniforme y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de

fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas, y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares electrón-hueco. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química.

1. Estructura: Puede ser amorfa o cristalina, en el caso del TiO_2 la cristalina recibe los nombres de rutilo y anatasa, las cuales se observan en la Figura 3.

2. Diámetro de la Partícula: Una variación del diámetro de la partícula semiconductora puede dar lugar a cambios importantes en los procesos de adsorción y la generación de los pares electrón-hueco por recibir la radiación UV en forma diferente.

3. Características Superficiales: La alteración de las propiedades superficiales del catalizador altera la densidad de producción superficial de radicales libres hidroxilo durante el proceso, así como la de otros radicales oxidantes [18]. El TiO_2 en forma Degussa (70% Anatasa, 30% Rutilo) aumenta la velocidad de degradación respecto a la forma Anatasa pura.

2.6.5 Temperatura de Reacción

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón. [5]

2.6.6 Intensidad de Radiación

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de fotocatalisis utiliza la parte más energética del espectro solar para activar al semiconductor TiO_2 provocando el desarrollo de una serie de reacciones oxido-reducción capaces de destruir compuestos altamente tóxicos. Por esta razón, la intensidad de radiación es un parámetro determinante en la eficiencia del proceso fotocatalítico.

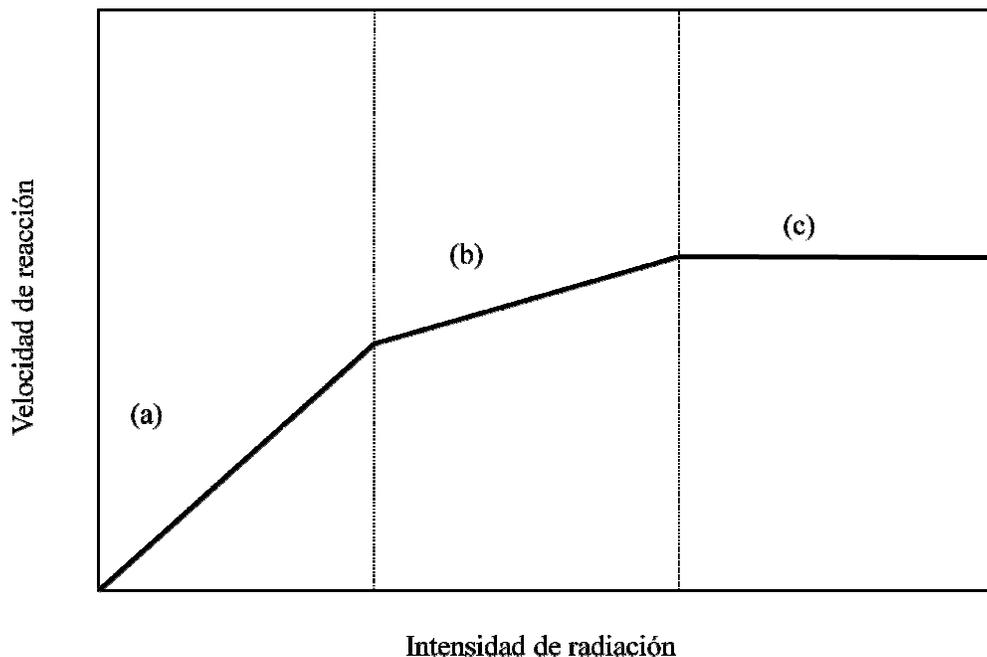


Figura 5. Variación de la intensidad de radiación en función de la velocidad de reacción

Al respecto Blanco, señala que la intensidad de radiación afecta la cinética de las reacciones fotocatalíticas. En la Figura 5 se ilustra la influencia de la intensidad de radiación sobre la velocidad de reacción, donde se pueden observar tres zonas representadas por cinéticas de órdenes que disminuyen de 1 (a), 0,5 (b) hasta 0 (c).

En la zona (a), representada por baja intensidad de radiación, domina el proceso de reacción superficial. Para la zona (b), domina la formación y recombinación del par electrón-hueco, por lo que se limita el aprovechamiento de los fotones disponibles, mientras que en la zona (c) domina la transferencia de materia entre reactivos y productos en la superficie del semiconductor, debido a que el sustrato no puede generar más pares aún en condiciones de elevada intensidad. [19]

2.6.7 Agentes Oxidantes

Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo en la interface del semiconductor con el agua. Los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos. La presencia de oxígeno, es por tanto, esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea.

El oxígeno es el oxidante más empleado, dado que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. [3]

2.6.8 Tipo de Reactor

Los reactores fotocatalíticos pueden ser operados principalmente de las siguientes formas:

1. El fotocatalizador puede estar inmovilizado, sobre un soporte fijo tal como fibra de vidrio, o en la pared del reactor.

2. Estar disperso en la fase acuosa. Los fotoreactores son generalmente tubulares con la lámpara coaxialmente ubicada en el centro o, de placas planas con la lámpara ubicada a una distancia fija sobre la superficie.

Los reactores fotocatalíticos pueden manejar relativamente altos caudales de flujo, lo cual permite un mejor contacto contaminante-partículas de fotocatalizador.

Algunos requisitos para los fotoreactores con el catalizador disperso en el agua residual son:

- Apropiaada fuente de fotones.
- Óptima geometría y configuración del reactor para la eficiente interacción de los fotones con las partículas de fotocatalizador.
- La hidrodinámica del reactor debe ser compatible con la potencia y re-utilización del fotocatalizador.
- Si se introduce oxígeno o aire dentro del reactor, la fase gas debe estar bien dispersa para permitir una transferencia de masa eficiente.

En principio, la constante cinética de la reacción k , debería ser la misma independientemente de donde se lleve a cabo la reacción fotocatalítica. No sucede lo mismo con la concentración de cargas en el semiconductor, que dependerá del flujo de fotones absorbidos por el catalizador. Este flujo fotónico dependerá de múltiples

factores, pero principalmente de la naturaleza de la fuente de radiación, la geometría del sistema, la fuente de radiación-reactor y, las características ópticas del medio de reacción. [18]

2.6.9 Naturaleza y Concentración del Contaminante

La naturaleza del contaminante a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que éste sigue. La determinación de los posibles intermediarios y su cinética de degradación adquiere importancia, ya que un proceso fotocatalítico realmente eficiente debe remover tanto el contaminante original como los intermediarios formados.

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood (L-H), la cual se presenta en este texto en la ecuación número 12 de la página 16.

Esta ecuación modela un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta, aunque en la práctica, se ha demostrado que su utilización puede extenderse a otros mecanismos.

Puede verse que es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración. Factores como el pH, la temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación y la naturaleza del contaminante, entre otros, influyen sobre los valores de las constantes k y K .

Se debe resaltar entonces, la importancia del tiempo que transcurre para alcanzar el equilibrio de adsorción de los compuestos orgánicos y del oxígeno disuelto sobre la superficie del catalizador, en ausencia total de iluminación, especialmente para la determinación de la velocidad de degradación inicial. Considerando lo anterior, es común que en las experimentaciones se proceda a iluminar solamente una vez que este equilibrio haya sido establecido.

En fotocatalisis, a diferencia de otros sistemas de reactivos, la velocidad de degradación observada exhibe un comportamiento de saturación respecto a la concentración del contaminante, por lo que incrementos en la concentración por encima del valor de saturación, disminuirán la velocidad de remoción del contaminante.

Se han propuesto tres posibles factores que pueden ser los responsables de este comportamiento:

- Si la adsorción se ajusta al modelo de L-H a altas concentraciones iniciales del contaminante, todos los sitios catalíticos de la superficie del catalizador estarán ocupados, por lo que un incremento posterior en la concentración del contaminante no afectará la concentración en la superficie del catalizador, lo que resulta en una disminución del coeficiente cinético de primer orden observado.
- La generación y migración del par electrón-hueco y la reacción entre el hueco fotogenerado (o el radical $\bullet\text{OH}$) con el compuesto orgánico, son dos procesos que ocurren en serie. Cuando se tienen altas concentraciones, el primero se vuelve la etapa controlante y la velocidad de degradación se incrementa lentamente con la concentración, hasta llegar a un punto donde esta permanece constante con incrementos posteriores de la concentración.

- Los intermediarios formados durante la degradación, compiten por los sitios disponibles en el catalizador por lo que a una concentración dada del compuesto orgánico base, la velocidad de reacción será menor en tanto mayor sea la presencia de intermediarios en el medio de reacción.

2.7 Nicotina

La nicotina es un alcaloide, una clase química de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno y tienen prominentes propiedades fisiológicas, está contenida en las hojas y tallos de la *Nicotiana Tabacum*, planta solanácea cultivada por su elevado valor comercial. Común en todas las formas de consumo de tabaco, atraviesa con facilidad las membranas celulares dada su propiedad de amina terciaria y de base débil, esta es hidrosoluble y liposoluble con un índice de ionización de 8,0. La absorción va a depender del pH; así la nicotina presente en el humo de los cigarrillos con un pH de 5,5 se va a absorber mejor en el pulmón que en la boca, mientras que la nicotina presente en el humo proveniente de pipas, en el tabaco de mascar y rapé con un pH de 8,5 se va a absorber en las mucosas nasal y oral [20]. Está compuesta por una piridina que es un líquido incoloro de olor similar al pescado que pertenece a la familia de los compuestos aromáticos heterocíclicos y está estructuralmente relacionada al benceno siendo la única diferencia entre ellos el reemplazo de un grupo CH del anillo bencénico por un átomo de nitrógeno, y un pirrol que es un compuesto químico orgánico aromático y heterocíclico que tiene una basicidad muy baja, experimenta la sustitución electrofílica predominante en la 2^{da} y 5^{ta} posición, aunque el producto de la sustitución en las posiciones 3 y 4 se obtiene en producciones bajas. Tiene un punto de fusión de -7,9°C y un punto de ebullición de 247°C, es miscible en alcohol y en agua. La nicotina es un producto químico peligroso, ya que se descompone al calentarla intensamente, produciendo humos tóxicos. Esta reacciona violentamente con oxidantes fuertes por lo cual es ventajoso su estudio fotocatalítico. [21]

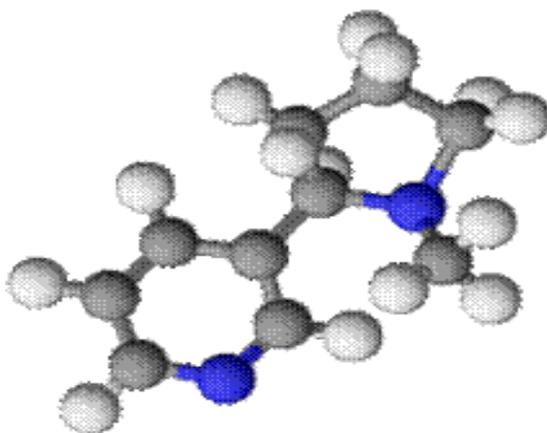


Figura 6. Estructura de la Nicotina (s)-3-(1-metilpirrolidin-2-il) piridina. [22]

La nicotina ha sido identificada como la sustancia presente en el humo del tabaco que causa adicción. [23]

El efecto perjudicial del tabaco no se debe exclusivamente a la nicotina, en el humo del tabaco viajan en forma de gas, vapor o partículas más de 4000 sustancias diferentes que incluyen monóxido de carbono, fenoles, alquitranes y radicales libres con potente acción oxidante.

La cotinina (1-metil-3-(2-piridinil)-2-pirrolidinona, $C_{10}H_{12}N_2O$) es un metabolito de la nicotina (es decir, un producto de su transformación en el organismo), y se utiliza para medir la exposición al humo activo y, sobre todo, al pasivo.

Presencia en el Tabaco

La nicotina se extrae del tabaco por diferentes métodos y es efectiva contra la mayoría de los tipos de insectos, pero se usa particularmente contra áfidos y orugas.

Otros alcaloides bien conocidos, que no son insecticidas son cafeína (café, té), quinina (de corteza de *Cinchona*), morfina (de los botones del opio), cocaína (de las hojas de la coca), ricinina (un veneno en las semillas del aceite de ricino), estricnina (de *Strychnos nux vómica*), coniína (en la cicuta manchada, el veneno usado por Sócrates) y finalmente el LSD (un alucinógeno del hongo del cornezuelo que ataca los cereales). Las drogas que actúan de manera similar a la nicotina se dice que provocan una respuesta nicotínica. En los mamíferos, la nicotina imita la acción de la acetilcolina en la unión neuromuscular (nervio/músculo) y resulta en contracciones, convulsiones y muerte, todo de una manera muy rápida. En los insectos se observa el mismo modo de acción, pero solo en los ganglios del sistema nervioso central. [24]

La absorción de los componentes va a depender del pH y de la solubilidad, así los elementos más solubles se absorberán en vías aéreas superiores y los de baja solubilidad a nivel alveolar, una vez absorbidos pasan a circulación ejerciendo su efecto en el cerebro y en tejidos periféricos. Muchas de estas sustancias no permanecerán como tales en el organismo, sino que forman metabolitos o sustancias intermedias que reaccionan con otros componentes del propio organismo o componentes externos.

Algunos de los componentes identificados en la fase gaseosa de la combustión del tabaco son los siguientes: CO, CO₂, acetona, acetonitrilo, acetileno, NH₃, dimetilnitrosamina, HCN, metano, propano, piridina, metil clorhidrato, metil-furano, NO_x, nitropirrolidina, propionaldehido, 2-butano, 3-picolina, 3-vinilpiridina, entre otros. De la fase de partículas se han aislado: nicotina, alanina, benzopireno, catecol, hidracina, naftalina, metil naftalina, metil quinolina, nitrosamina cetona nicotina, fenol, pireno, quinolona, estigmasterol, tolueno, brea, 2-naftilamina, 4-aminobifenilo, entre otros. [25-26]

2.8 Empleo de la Nicotina como Pesticida

Según la U.S. Environmental Protection Agency (EPA):

“un pesticida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias empleada para prevenir, destruir, repeler o mitigar una plaga.” [27]

Los pesticidas suaves pueden ser definidos como aquellos que tienen un corto tiempo de vida y son descompuestos a productos inofensivos. Entre los más comunes están el carbarilo, paratión, malatión, diclorvos, nicotina y las piretrinas, mostrados en la siguiente Figura.

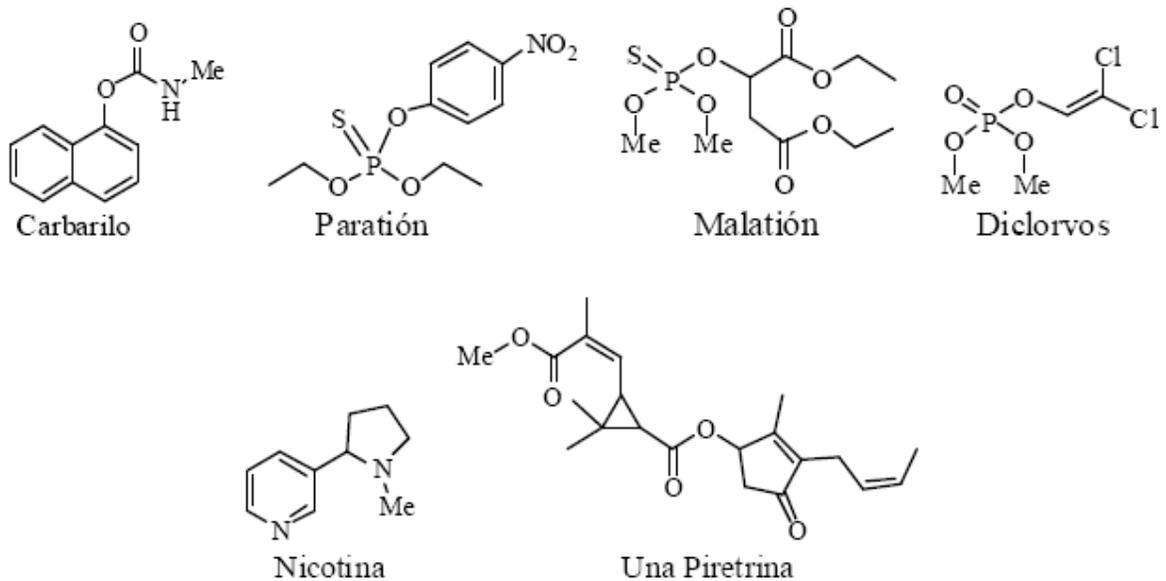


Figura 7. Estructura molecular de algunos pesticidas considerados suaves. [24]

Los insecticidas botánicos son de gran interés para muchos por cuanto son insecticidas naturales, productos tóxicos derivados de las plantas.

La nicotina es altamente tóxica, la dosis letal media varía entre 50-60mg/Kg de peso corporal, aporta derivados para controlar plagas de insectos, sin embargo desde 1690 fue empleada sobre plantas como insecticida al realizar una extracción acuosa del tabaco.

La nicotina sobreexcita, convulsiona, paraliza y mata pulgones de la huerta, pero al tiempo, elimina las abejas y otros polinizadores necesarios en la agricultura. Este problema se denunció en España, aunque la guerra con la industria química en torno a los plaguicidas estalló hace algunos años en Francia. Tras un balance de 90.000 millones de abejas muertas en diez años, al parecer por culpa de los pesticidas, por tanto en Francia se procesó legalmente a las multinacionales Bayer y BASF por vender productos agrícolas tóxicos dañinos para la salud del hombre o de los animales, prohibiendo cautelarmente para determinados usos dos de sus productos. Uno de ellos, el Imidacloprid, el cual es un derivado de la nicotina que actúa sobre el sistema nervioso central de los insectos, bloqueándolos de tal forma que las abejas al ingerir néctar contaminado pierden la memoria, no son capaces de volver a la colmena y mueren. El Imidacloprid, es unas 10.000 veces más potente que la propia nicotina y principio activo del pesticida Gaucho, se utilizaba para acabar con el pulgón y la mosca blanca, o para tratar simientes de patatas, maíz y legumbres. Otro neonicotinoide con base en el Imidacloprid, es el Confidor, el cual llegó a España para fumigar los eucaliptos frente a la plaga del gonióptero. Apicultores ferrolanos, en zonas de eucaliptales del litoral, denunciaron la masiva muerte de colmenas y creen que la causa es la toxicidad del polen. [28]

La toxicidad aguda de la nicotina afecta los ganglios simpáticos y se presentan efectos autonómicos que aparecen rápidamente. Esos efectos incluyen náusea, vómito, excesiva salivación, dolor abdominal, diarrea, dolor de cabeza, vértigo, perturbaciones

en audición y visión, confusión mental y excesiva debilidad. Se sigue una baja significativa de la presión arterial, dificultad para respirar, pulso débil que se vuelve irregular y colapso. El resultado final son convulsiones y la muerte en uno o dos minutos por depresión respiratoria. El tratamiento incluye la inducción del vómito, la ubicación de carbones absorbentes en el estómago, respiración artificial y tratamiento para el shock. [29]

2.9 Degradación de Plaguicidas mediante Fotocatálisis

La descontaminación fotocatalítica solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar. Corroborar este hecho la variedad de instalaciones y proyectos que están actualmente en operación.

El grupo de los plaguicidas, comprende una gran gama de sustancias químicas. Algunos de ellos son solubles en agua, otros se usan en suspensión, disueltos en compuestos orgánicos, en polvo, y otros. No obstante, la mayoría de ellos se disuelven, suspenden o emulsifican en agua antes de ser aplicado y la cantidad de agua residual que producen varía mucho dependiendo de la naturaleza y el manipulado que se hace en los diferentes procesos, como el enjuagado y limpieza de los tanques de los equipos de pulverización, vertido de los sobrantes de las aplicaciones, reciclado de los envases, y otros. La destrucción de plaguicidas residuales se ha mostrado como uno de los mejores campos de aplicación de la tecnología de descontaminación solar. Esta técnica puede calificarse de “omnívora”; ya que puede tratar disoluciones de baja concentración de compuestos puros o suspensiones de formulaciones comerciales de multicomponentes.

Además de la gran cantidad de residuos de plaguicidas generados en la agricultura, existe también una enorme cantidad de residuos provenientes de las fábricas que producen los ingredientes activos y, especialmente de las fábricas donde los componentes activos y otros compuestos del formulado son almacenados, mezclados y envasados. Se ha ensayado ya la degradación mediante fotocatalisis con TiO_2 de más de un centenar de plaguicidas. Entre ellos, los más ampliamente estudiados son los organoclorados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triazinas, entre otros. [30]

III. OBJETIVOS

Objetivo General

- Estudiar la degradación de la nicotina vía oxidación avanzada empleando luz ultravioleta (UV) y dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador.

Objetivos Específicos

- Evaluar la degradación de nicotina a tres condiciones de pH y determinar sus respectivas constantes de velocidad.
- Identificar los intermediarios de degradación para explorar la viabilidad de sus usos realizando las respectivas pruebas de toxicidad.
- Determinar los valores de la constante (K) de adsorción y la constante de velocidad intrínseca (k) de degradación de la nicotina sobre el catalizador (TiO_2), a tres valores de pH.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos Químicos, Equipos e Instrumentos de Análisis

A continuación se presenta la lista de los reactivos químicos que se utilizaron en el trabajo experimental

- Nicotina grado reactivo suministrado por empresa tabacalera
- Dióxido de Titanio (TiO_2 99.9%; Aldrich, forma cristalina anatasa)
- Acido Clorhídrico (HCl 37%; P.A. RDH)
- Hidróxido de Sodio (NaOH 99%; RDH)
- Acido Fosfórico (H_3PO_4 87%; RDH)
- Fosfato ácido de Potasio (KH_2PO_4 99%; RDH)
- Fosfato diácido de Potasio (K_2HPO_4 98%; RDH)
- Fosfato de Potasio monohidratado ($\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 95%; RDH)
- Dicromato de Potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 99,5%; RDH)
- Sulfato de Mercurio (HgSO_4 99,5%; RDH)
- Sulfato de Plata (Ag_2SO_4 99%; SHARLAU)
- Acido Sulfúrico (H_2SO_4 99,9%; RDH)
- Ftalato ácido de Potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ 99,9%; RDH)
- Diclorometano (Cl_2CH_2 grado HPLC; BURDICK & JACKSON)
- Semillas de Lechuga (*Lactuca Saliva L*)
- Agua Destilada (H_2O , tipo II)

A continuación se presenta la lista de los equipos e instrumentos de análisis que se emplearon durante el trabajo experimental

- Simulador Solar, SOLAR LIGHT Modelo LS 1000 UV. Equipado con lámpara de Xenón de 1000 W que proporciona luz UVB UVA entre 290 y 400 nm.
- Radiómetro Solar Light Co modelo PMA 2100.
- Espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard (HP), MODELO 8452A.
- Filtro Millipore de 0,2 μm .
- Medidor de pH digital modelo P211, HANNA INSTRUMENTS
- Reactor cilíndrico de vidrio pírex de 500 mL de capacidad
- Balanza analítica digital, precisión $\pm 0,0001$ g, OHAUS
- Cromatógrafo de gases HP6890 con detector de masas HP5973
- Reactor cilíndrico de vidrio pírex de 1000 mL de capacidad
- Reactor tubular de vidrio pírex de 265 mL de capacidad

4.2 Procedimientos de Análisis

A continuación se describe el procedimiento realizado para lograr cumplir los objetivos planteados. Todas las determinaciones analíticas se realizaron al menos tres veces.

4.2.1 Caracterización de la Nicotina por Espectroscopia UV-Vis.

Se prepararon soluciones de nicotina de concentración conocida y se le registró el espectro de absorción UV-Vis. Las señales del espectro fueron identificadas y se seleccionó la longitud de onda a la cual la absorbancia de la solución fuera máxima, a fin de construir las respectivas curvas de calibración. El pH de las soluciones fue fijado con soluciones amortiguadoras de sales de fosfatos.

4.2.2 Fotocatálisis de Soluciones de Nicotina

4.2.2.1 Reactor Batch (Por Carga)

Se realizó la degradación de soluciones de nicotina de concentración conocida a diferentes condiciones de pH (ácido, básico y neutro) en un volumen de 250 mL, empleándose 0,250 g [1000mg/L] de TiO_2 y utilizando un beaker de 500 mL como reactor fotocatalítico. Esta suspensión fue previamente agitada magnéticamente en la oscuridad durante 30 minutos para llevar a cabo los estudios de degradación.

Las irradiaciones se llevaron a cabo usando un simulador de luz solar equipado con una lámpara de Xe de 1000 vatios y filtros solares que simulan la intensidad de la luz en el UVB y UVA (290-400 nm). La intensidad de radiación promedio fue de 20 mW/cm^2 medidos con un radiómetro solar.

Durante la reacción se tomaron muestras del reactor a diferentes tiempos a fin de medir la absorbancia de la solución y así monitorear el proceso de degradación durante 180 minutos. La cinética de degradación se siguió usando un espectrofotómetro de

arreglo de diodos. El TiO_2 fue separado de la suspensión utilizando membranas Millipore de $0,2 \mu\text{m}$.

Habiendo obtenido una mejor degradación a pH ácido (pH 3) se procedió a hacer el estudio cinético a ésta condición de pH, variando las concentraciones iniciales desde 12 mg/L hasta 57 mg/L , para así realizar el análisis cinético de la degradación.

Los valores de k_{obs} fueron obtenidos del cálculo de la pendiente de la recta resultante al graficar el Ln de la concentración de nicotina en función del tiempo y los valores de k y K de Langmuir-Hinshelwood se obtuvieron del grafico $1/r$ en función de $1/C$. Las velocidades iniciales de reacción a cada concentración fueron obtenidas directamente de la pendiente del gráfico de concentración de nicotina en función del tiempo.



Figura 8. Imagen del Simulador Solar empleado en las degradaciones fotocatalíticas.

4.2.2.2 Reactor Tubular de Flujo Continuo a Escala de Laboratorio

Se preparó una solución de nicotina en un volumen de 1000 mL, de concentración inicial 12,33 mg/L a la cual se le añadieron 1000 mg de TiO_2 y buffer ácido. Esta suspensión se mantuvo 30 minutos en recirculación en la oscuridad con el fin de establecer un flujo estable y permitir el equilibrio adsorción-desorción/nicotina- TiO_2 . La suspensión es impulsada mediante una bomba peristáltica a un flujo determinado para llegar al reactor tubular, el cual tiene una capacidad de 265 mL, éste está integrado por cinco tubos de cuarzo en forma de bobina, y se encuentra conectado al reservorio con agitación magnética. Mediante el simulador solar se permitió la incidencia de la radiación sobre el reactor tubular.

La reacción fue monitoreada tomándose alícuotas de 4 mL del reactor a diferentes tiempos, estas se filtraron utilizando membranas Millipore y se registró el espectro UV-Vis. Los valores típicos de radiación fueron de aproximadamente 30 mW/cm^2 y la temperatura del reactor se mantuvo constante a $(19 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 9. Imagen del Simulador Solar utilizado en las degradaciones fotocatalíticas empleando el reactor tubular de flujo continuo.

4.2.3 Fotocatálisis de Nicotina siguiendo la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Se estudió la mineralización siguiendo la demanda química de oxígeno para diferentes muestras provenientes de la degradación fotocatalítica de una solución ácida de nicotina de concentración inicial 41,1 mg/L en un volumen de 250 mL, empleando 0,250 mg del catalizador (TiO_2), el cual se filtró con membranas Millipore. La DQO fue determinada por el método colorimétrico; éste consiste en oxidar la materia orgánica con una mezcla en ebullición de ácido sulfúrico y dicromato de potasio por 2 horas a 150 °C.

Los reactivos usados en la determinación de la demanda química de oxígeno fueron los siguientes:

- *Solución digestora de Dicromato de Potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$* : A 300 mL de agua destilada se le añadieron 0,511 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ previamente secado a 150°C durante 2 horas; 83,5 mL de H_2SO_4 concentrado y 16,65 g de HgSO_4 . Se disolvieron los sólidos y se enfrió la solución a temperatura ambiente, para luego diluirse hasta 500 mL.

- *Ácido Sulfúrico reactivo, H_2SO_4* : Se disolvieron 2,75 g de Ag_2SO_4 en 272,5 mL de H_2SO_4 concentrado, la cual se mantuvo en agitación por 48 horas para que se disolviera el sólido.

- *Ftalato ácido de Potasio, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$* : Se trituroó y secó $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ a 110 °C hasta encontrarse en peso constante. Luego se disolvieron 42,5 mg de éste en agua destilada y se diluyó la solución hasta un volumen de 100 mL. Esta solución se usa para preparar

la curva de calibración y tiene una demanda química de oxígeno teórica de 500 $\mu\text{gO}_2/\text{mL}$.

En cada muestra se siguió este procedimiento: En una ampolla estándar de 10 mL se colocaron 2,5 mL de muestra, 1,5 mL de la solución digestora de dicromato de potasio y 3,5 mL de ácido sulfúrico reactivo, se cerraron las ampollas y se mezcló la solución con mucho cuidado, luego las ampollas fueron colocadas en un reactor de digestión tipo bloque, precalentado a 150°C durante 2 horas. La absorbancia de las soluciones fue medida a 420 nm, ya que a esta longitud de onda se observan concentraciones de DQO inferiores a 90 mg/L y se determinó la DQO por comparación con una curva de calibración preparada a partir de soluciones de ftalato ácido de potasio.

4.2.4 Identificación de Intermediarios en la Reacción Fotocatalítica de la Nicotina

Esta prueba se realizó mediante Cromatografía de Gases acoplada a un Espectrómetro de Masas (GCMS). Se llevo a cabo la degradación de Nicotina a pH 3 con 250 mg de TiO_2 , deteniendo la reacción a los 30, 60 y 300 minutos, se filtró todo el volumen de solución, se neutralizó el pH de las alícuotas tomadas y se realizó la extracción líquido-líquido con 10 mL de diclorometano (Cl_2CH_2). Finalmente, el extracto orgánico se evaporó hasta 1 mL y se analizó en un cromatógrafo de gases.

4.2.5 Fotocatálisis de la Nicotina Proveniente de Polvillo de Tabaco

Se realizó la extracción de la nicotina a partir del polvillo de tabaco en la siguiente proporción: 35,1 g de polvillo en 1500 mL de H_2O . Se filtró la muestra y la nicotina disuelta fue determinada por UV-Vis comparando con la curva de calibración

preparada con el patrón, se utilizó el reactor batch y el reactor tubular con el mismo procedimiento realizado anteriormente para el patrón de nicotina en cada tipo de reactor. Posteriormente, se compararon las graficas de degradación en cada reactor (graficas de concentración en función del tiempo), y a partir de allí se realizó la grafica de Ln de la concentración de nicotina en función del tiempo, determinando las k_{obs} como la pendiente de las rectas.

4.2.6 Ensayo de Toxicidad empleando Semillas de Lechuga (*Lactuca sativa* L)

Se colocó en distintas capsulas de petri un disco de papel de filtro por capsula, marcando correctamente cada caja con la muestra correspondiente, así como la fecha y hora de inicio y término del bioensayo. Las muestras fueron determinadas por triplicado y se evaluaron 5 soluciones de nicotina de diferente concentración, obtenidas durante la fotocatalisis, a las cuales se le neutralizó el pH con solución de Hidróxido de Sodio; como control se usó agua potable, agua destilada y solución buffer de pH neutro. Se saturó el papel de filtro con 5 mL de solución evitando que se formaran bolsas de aire y con la ayuda de una pipeta Pasteur se colocaron cuidadosamente veinte semillas de lechuga en cada capsula, dejando espacio suficiente entre ellas para permitir la elongación de las raíces, las capsulas fueron tapadas y se colocaron en bolsas plásticas para evitar la pérdida de humedad. Dado que algunas variedades de semillas de lechuga requieren oscuridad para que se produzca la germinación, las cajas de petri se cubrieron de la luz inmediatamente después de colocar las semillas y durante el periodo de ensayo. Se incubaron durante 120 horas a una temperatura de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Terminado el periodo de exposición, se procedió a cuantificar el efecto en la germinación y en la elongación de la radícula y del hipocotílo.

Efecto en la germinación: Se registró el número de semillas que germinaron normalmente, considerando como criterio de germinación la aparición visible de la radícula.

Efecto en la elongación de la radícula e hipocotilo: Utilizando un papel milimetrado, se midió cuidadosamente la longitud de la radícula y del hipocotilo de cada una de las plántulas correspondientes a cada solución de nicotina. La medida de elongación de la radícula se considera desde el nudo (región más engrosada de transición entre la radícula y el hipocotilo) hasta el ápice radicular. La medida de elongación del hipocotilo se considera desde el nudo hasta el sitio de inserción de los dos cotiledones (Figura 10).

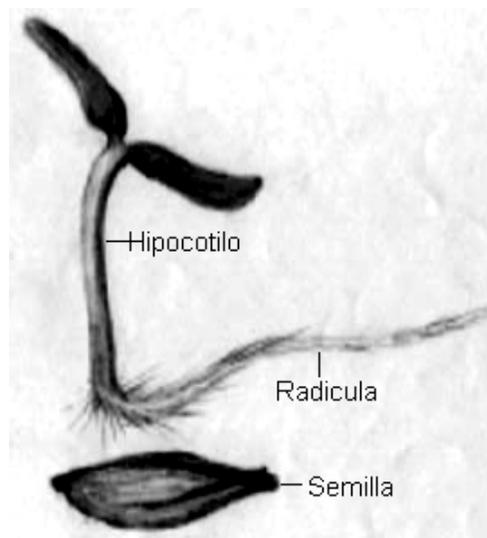


Figura 10. Morfología de la semilla y la plántula de lechuga *Lactuca sativa* L.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en la fotocatalisis heterogénea de la Nicotina se presentan a continuación de manera consecutiva.

5.1 Fotocatálisis de Nicotina empleando TiO₂ y un Simulador Solar

A continuación se presentan los resultados del estudio de la degradación fotocatalítica de Nicotina con TiO₂ y luz UV. La degradación se realizó por un periodo de 3 horas a valores de pH 3, 7 y 10, en un reactor batch y a pH 3 en un reactor tubular operando a flujo continuo. La determinación de la concentración de nicotina en función del tiempo se realizó mediante espectroscopia UV-Vis registrando la absorbancia a 260 nm y su posterior comparación con las curvas de calibración preparadas a dichos valores de pH.

5.1.1 Caracterización de Nicotina por Espectroscopia UV-Vis.

El espectro de absorción UV-Vis se registró para cada una de las soluciones preparadas, en la Figura 11 se muestran estas curvas para valores de pH de 3, 7 y 10.

Las curvas de calibración correspondientes (Figura 11) se obtuvieron al graficar la absorbancia a 260 nm para cada condición de pH en función de la concentración de nicotina. Se debe resaltar que la linealidad observada en las correlaciones confirma el cumplimiento de la Ley de Beer Lambert en el rango de concentraciones empleado en los estudios.

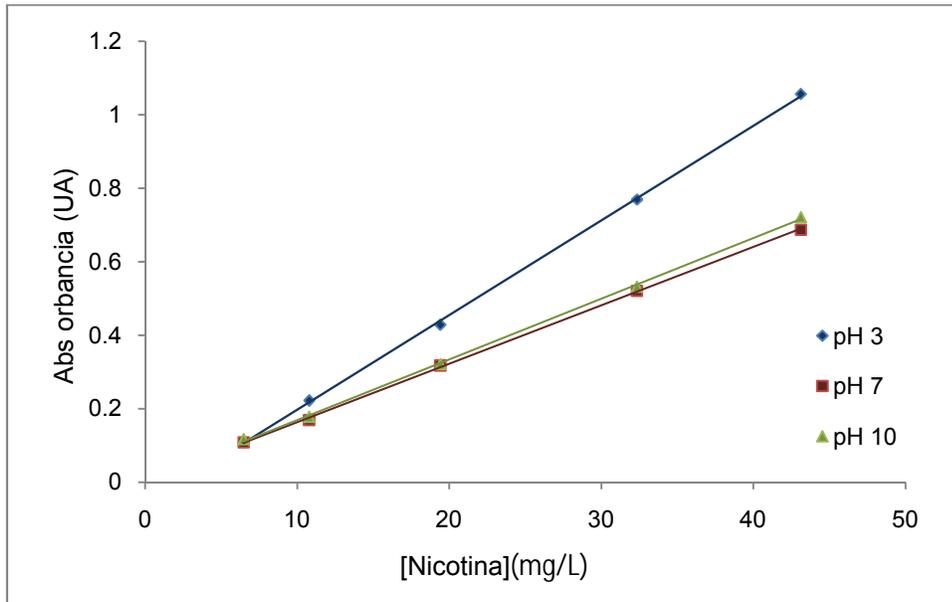


Figura 11. Curvas de calibración de nicotina a valores de pH 3, 7 y 10.

En la siguiente Tabla se muestran las curvas de calibración obtenidas junto con el coeficiente de correlación del ajuste.

Tabla 1. Curvas de calibración de la Nicotina a diferentes pH

pH	Curva de Calibración ($A=mC+b$)*	Coefficiente de correlación R^2
3,00	$A = 0,026C - 0,061$	0,9997
7,00	$A = 0,016C - 0,004$	0,9996
10,00	$A = 0,016C - 0,004$	0,9995

* $A=mC+b$, donde A es la absorbancia, m la pendiente, C la concentración de nicotina y b el punto de corte

5.1.2 Fotocatálisis de Nicotina empleando un Reactor Batch

La degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de nicotina se llevó a cabo partiendo de una solución de concentración 41,10 mg/L y variando el pH de la solución en tres rangos diferentes: 3, 7 y 10.

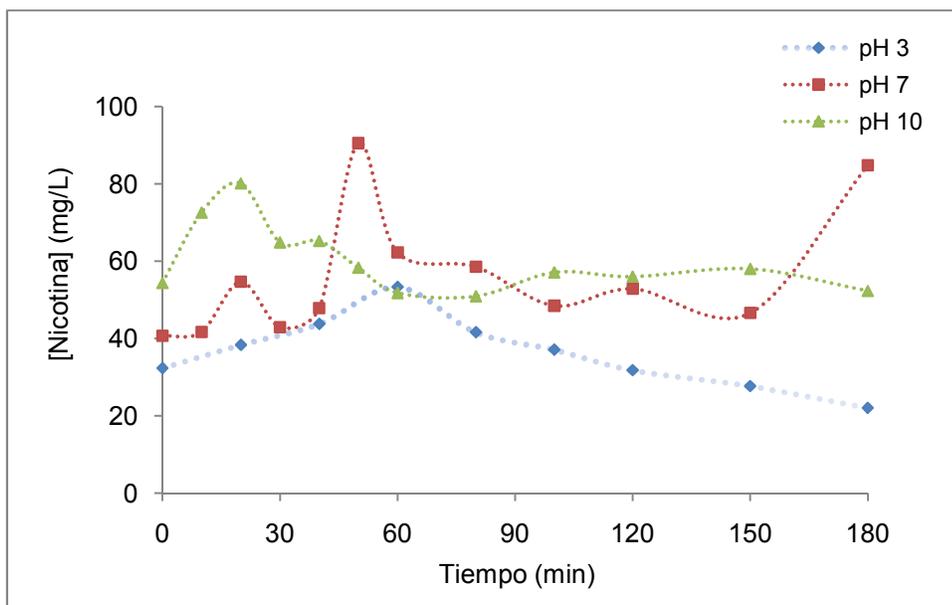


Figura 12. Perfil de concentración de Nicotina en función del tiempo para las tres condiciones de pH. $[Nicotina]_0: 41,1 \text{ mg/L}$, $[TiO_2]: 1000 \text{ mg/L}$

A partir de las curvas de calibración y con los resultados de absorbancia obtenidos durante la degradación se construyó el perfil de concentraciones de nicotina en función del tiempo, observándose mejor degradación para la solución que se encontraba a pH ácido. Las otras dos degradaciones no ocurrieron o fueron muy lentas durante el período de tiempo medido.

Luego de estudiar la degradación a las tres condiciones de pH se escogió la condición ácida porque en esta se observó mejor degradación, luego se procedió a realizar el estudio cinético de la degradación de nicotina variando la concentración inicial del sustrato orgánico.

5.1.3 Fotocatálisis de la Nicotina en función de la Concentración Inicial del Sustrato Orgánico

El efecto de la concentración inicial de la nicotina sobre la velocidad de fotodegradación se evaluó a pH ácido. La concentración inicial se escogió en el rango de 12,33 a 57,54 mg/L, confirmándose en dicho rango la Ley de Beer Lambert para la curva de calibración.

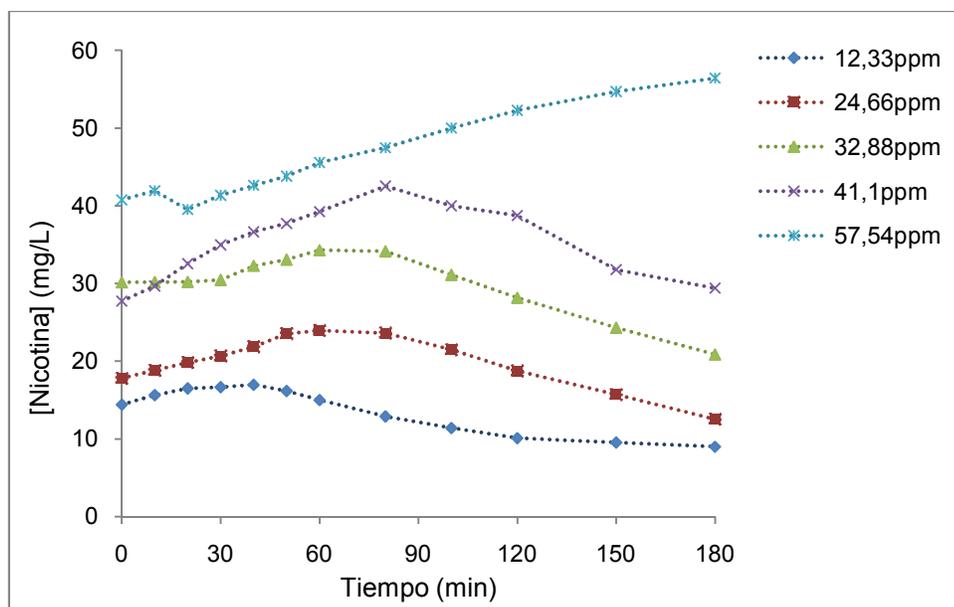


Figura 13. Perfil de concentración en función del tiempo a pH ácido variando las concentraciones iniciales de Nicotina. Intensidad de Radiación: $13,54\text{mW/cm}^2$, $[\text{TiO}_2]$: 1000mg/L

El gráfico representa el estudio cinético de la degradación de nicotina, en el cual se observa que las soluciones de nicotina al mantenerse 30 minutos en recirculación en la oscuridad de manera que ocurra el equilibrio adsorción-desorción parte del sustrato orgánico se adsorbe sobre los sitios activos del catalizador observándose que las concentraciones iniciales luego de la recirculación son inferiores a las concentraciones reales de nicotina, en dichas degradaciones se observa que inicialmente ocurre un equilibrio en el cual se llega a una concentración máxima y luego que este se alcanza, es que se inicia el proceso de degradación, disminuyéndose la concentración, excepto para la condición de máxima concentración en la que esta no disminuye con el tiempo. En la medida que aumenta la concentración inicial el equilibrio que se establece ocurre en un mayor tiempo, es por esto que realizándose todas las degradaciones en 180 minutos no se observa el momento en el cual la solución de mayor concentración (57,54 mg/L) comienza a degradarse.

Los porcentajes de degradación de las soluciones de nicotina en función de la concentración de partida son mostrados en el siguiente gráfico.

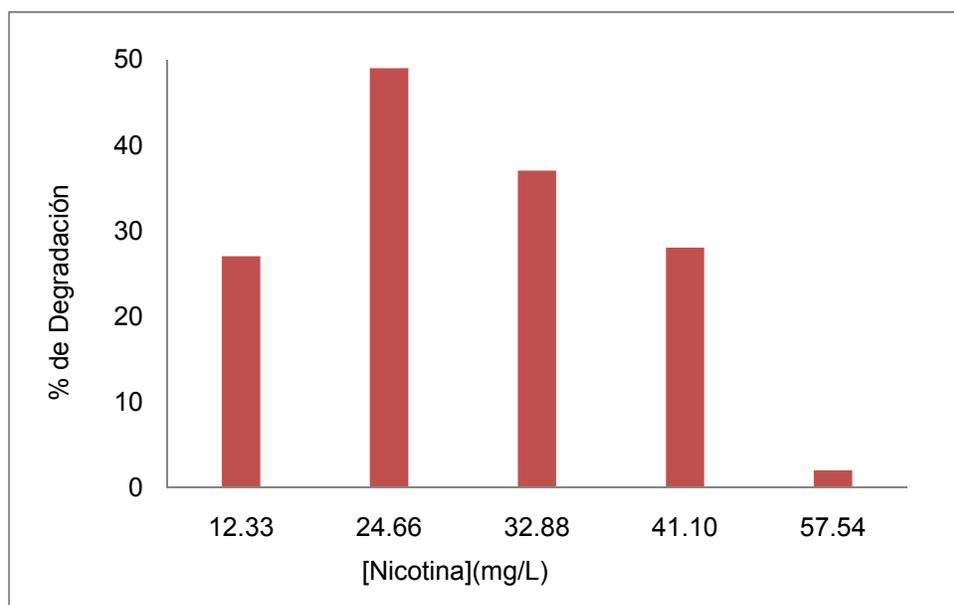


Figura 14. Perfil de porcentaje de degradación en función de la concentración inicial de Nicotina

Mediante la grafica se observa que la solución de concentración inicial de nicotina 24,66 mg/L presenta mayor porcentaje de degradación al compararla con las otras soluciones, mientras que la solución de mayor concentración presenta un porcentaje de degradación muy pequeño.

En la Figura 15 se representa el $\text{Ln}[\text{Nicotina}]$ en función del tiempo a pH 3. Se muestran cuatro degradaciones fotocatalíticas junto con su ajuste cinético de pseudo-primer orden. Cada recta corresponde a una degradación a distintas concentraciones iniciales de nicotina.

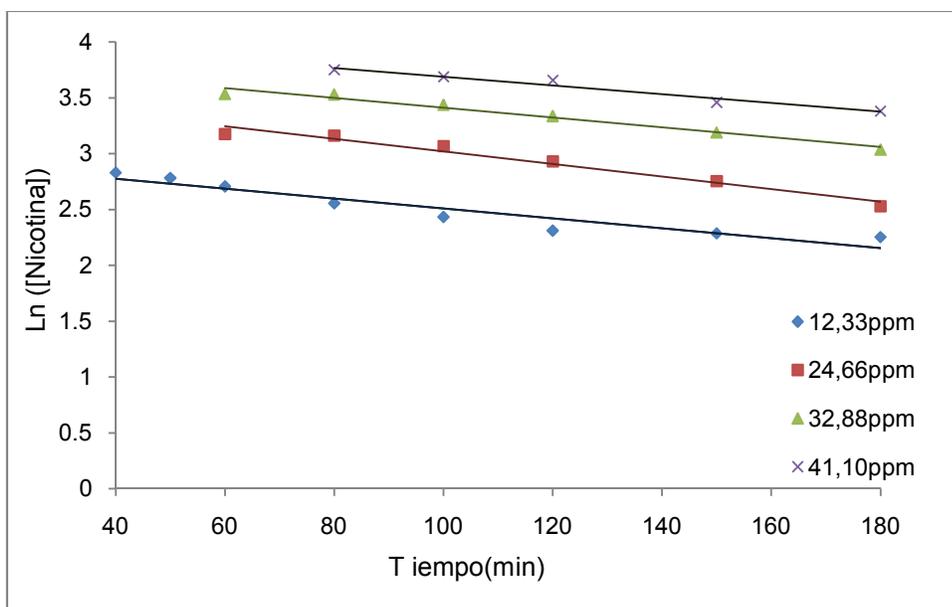


Figura 15. Linealización del $\text{Ln}[\text{Nicotina}]$ en función del tiempo durante la degradación. Intensidad de Radiación promedio: 13,54 mW/cm^2 , $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L

El ajuste de pseudo-primer orden se realizó a partir del momento en el cual comienza a disminuir la concentración de Nicotina, es por esto que los ajustes no se realizaron a partir del mismo tiempo a las diferentes concentraciones de Nicotina.

A continuación se presentan las constantes de pseudo-primer orden obtenidas de la pendiente de la recta de la grafica de Ln[Nicotina] en función del tiempo.

Tabla 2. Constantes de pseudo-primer orden determinadas para la fotocátalisis heterogénea de Nicotina en función de la concentración inicial del sustrato orgánico

pH	[Nicotina] (mg/L)	k_{obs} (10^{-2} min^{-1})	R^2
3,00	12,33	0,66	0,9976
	24,66	0,56	0,9686
	32,88	0,44	0,9741
	41,10	0,39	0,9640

Se observa que las constantes de velocidad disminuyen con el incremento de la concentración inicial de nicotina, indicando así, que la constante de reacción observada obedece a una expresión matemática que depende inversamente de la concentración inicial del sustrato orgánico.

El mecanismo asociado con la fotocátalisis heterogénea corresponde al modelo propuesto por Langmuir-Hinshelwood (ecuación 15), en el cual se supone que el sustrato participa en un equilibrio de adsorción-desorción en la superficie del catalizador para luego ser oxidado por el o por los radicales $\cdot\text{OH}$.

$$-r_{LH} = \frac{-d[\text{Nicotina}]}{dt} = \frac{kK[\text{Nicotina}]}{1+K[\text{Nicotina}]} \quad (15)$$

La ecuación de Langmuir-Hinshelwood se puede entender como un modelo cinético de pseudo-primer orden del cual se genera una constante observada de velocidad que depende de la concentración del sustrato (ecuación 17).

$$-\frac{d[\text{Nicotina}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Nicotina}] \quad (16)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{kK}{1+K[\text{Nicotina}]} \quad (17)$$

La ecuación anterior indica que la constante de velocidad observada depende inversamente de la concentración del sustrato; este fenómeno se acopla con las tendencias observadas experimentalmente y sugiere que la fotocatalisis heterogénea de nicotina sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

La validación del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood junto con la determinación de sus parámetros se realizó ajustando los datos experimentales a la forma lineal del modelo como el inverso de la velocidad en función del inverso de la concentración inicial (ecuación 18).

$$-\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \left(\frac{1}{[\text{Nicotina}]} \right) \quad (18)$$

La realización del ajuste de mínimos cuadrados implicó la determinación de la velocidad de reacción inicial como la pendiente en los primeros instantes de reacción de un gráfico de [Nicotina] en función del tiempo. La Figura 16 ejemplifica este método para las fotodegradaciones realizadas.

Las velocidades de reacción inicial para los primeros 30 minutos de degradación durante el proceso fotocatalítico son obtenidas mediante el siguiente gráfico.

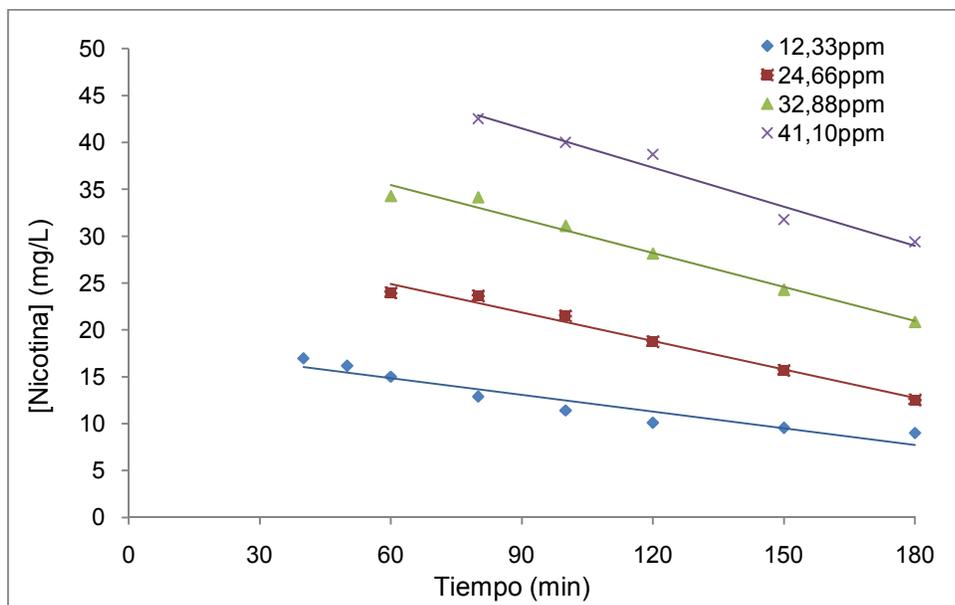


Figura 16. Determinación de la velocidad de reacción inicial para la degradación de Nicotina. Intensidad de Radiación promedio: $13,54 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L

En la Tabla 3 se presentan los valores de velocidad de reacción inicial para los primeros 30 minutos de degradación en cada una de las fotodegradaciones realizadas, los cuales se obtuvieron directamente de la pendiente del gráfico de concentración de nicotina en función del tiempo, considerando solamente las soluciones de nicotina donde se observó degradación.

Tabla 3. Velocidad de reacción inicial para cada concentración durante la fotocatalisis de la Nicotina

pH	[Nicotina] (mg/L)	$-r_0$ (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
3,00	12,33	0,0956	0,9942
	24,66	0,1112	0,9979
	32,88	0,1328	0,9966
	41,10	0,1390	0,9668

Se observa un aumento en la velocidad de reacción inicial a medida que aumenta la concentración inicial de nicotina, esto es esperado debido a la ecuación de L-H donde la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del sustrato (ecuación 15).

En la siguiente Figura se presenta la linealización de los datos experimentales de acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood para el pH estudiado.

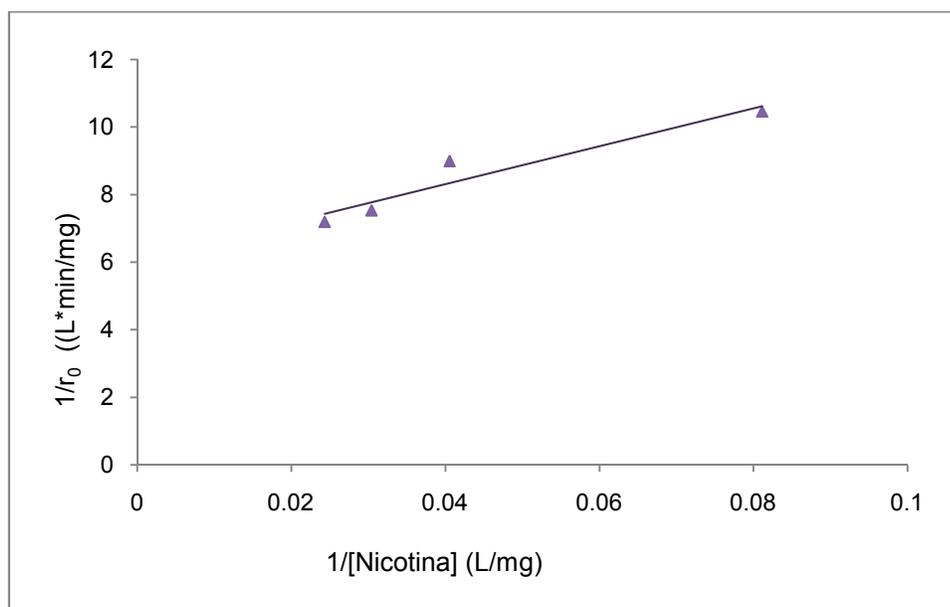


Figura 17. Linealización del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para la fotocatalisis heterogénea de la Nicotina.

A continuación se presentan las constantes del modelo de Langmuir-Hinshelwood para la fotocatalisis heterogénea de la Nicotina.

Los valores de las constantes son obtenidos de la recta de ajuste obtenida al graficar $1/r_0$ en función de $1/[\text{Nicotina}]$, el punto de corte de la recta se iguala a $1/k$ y la pendiente de la recta a $1/kK$.

Tabla 4. Parámetros de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood para la fotocatalisis heterogénea de la Nicotina a pH 3.

pH	K (L/mg)	k (mg.min ⁻¹ .L ⁻¹)	kK(min ⁻¹)
3,00	0,1083	0,1647	0,0178

5.1.4 Fotocatalisis de Nicotina empleando un Reactor Tubular operando a flujo continuo

Como criterio de comparación con el reactor batch, igualmente a escala de laboratorio se estudió la degradación de soluciones ácidas de nicotina de concentración inicial 12,33 mg/L.

El tiempo presentado en la Figura 18 es corregido, debido a que las irradiaciones solo inciden sobre el serpentín de volumen 265 mL y el volumen total de la solución es de 1 L, el cual se encuentra externo al simulador solar; la corrección del volumen se realiza con la siguiente fórmula:

$$t_{30w,n} = t_{30w,n-1} + (t_n - t_{n-1}) \frac{V_i}{V_t} \quad (19)$$

En la siguiente grafica se presenta la degradación de la solución al variar los flujos de la bomba peristáltica entre 2, 6 y 10 mL/s.

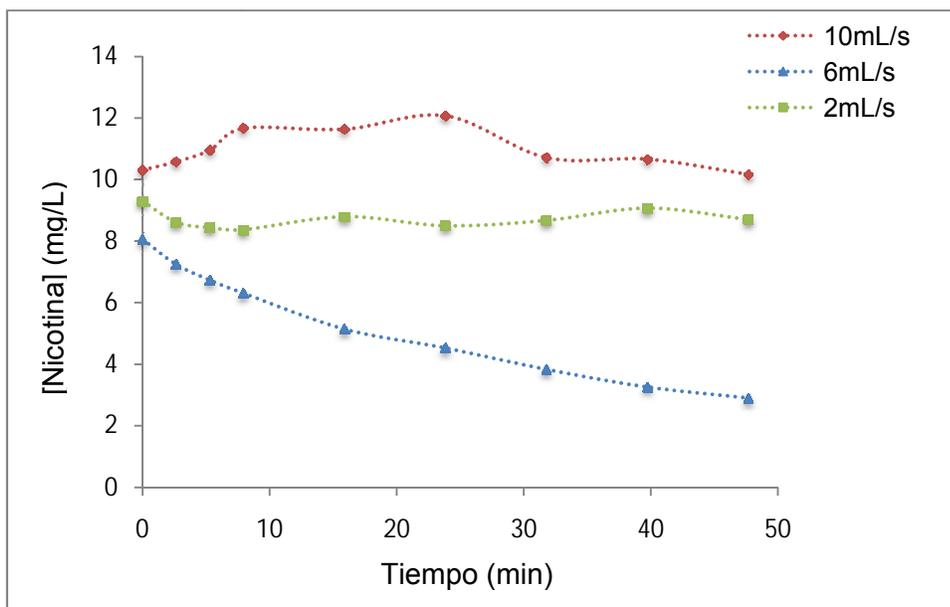


Figura 18. Perfil de concentración en función del tiempo variando los flujos durante la degradación fotocatalítica de Nicotina usando un reactor tubular de flujo continuo.

[Nicotina]₀: 12,33 mg/L, [TiO₂]: 1000 mg/L

En el transcurso de la reacción fotocatalítica se observa mejor degradación al flujo de 6 mL/s, por lo cual se procedió a realizar un estudio más detallado a esta condición de flujo para comparar los resultados con los presentados para el reactor batch.

En la siguiente Figura se muestra la variación de la concentración de nicotina en función del tiempo para una degradación en un tiempo mayor.

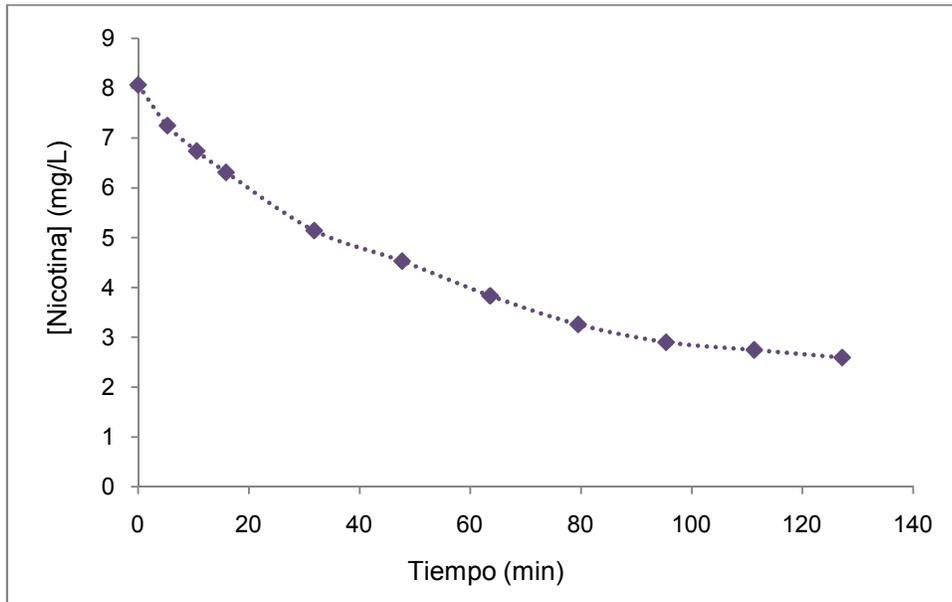


Figura 19. Perfil de concentración en función del tiempo para un flujo de 6 mL/s, durante la fotocatalisis de Nicotina. [Nicotina]₀: 12,33 mg/L, [TiO₂]: 1000 mg/L. Intensidad de radiación: 28,57 mW/cm²

Se observa buena degradación de la solución de nicotina en el transcurso del tiempo de la degradación sin presentar equilibrio previo como es el caso del reactor batch, esta degradación resultó constante y mediante la Figura 20 se obtuvo el valor de la constante cinética observada: $k_{obs} = 0,138 \cdot 10^{-1} \text{min}^{-1}$ y el porcentaje de degradación durante la reacción de 68%.

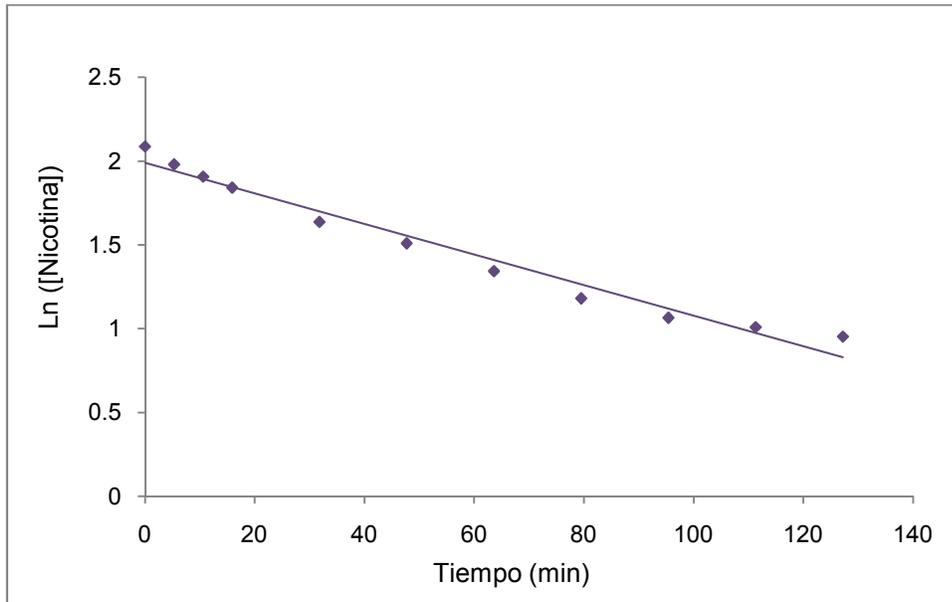


Figura 20. Linealización del Ln[Nicotina] en función del tiempo durante la degradación.
 Intensidad de Radiación: 28,57 mW/cm², [TiO₂]: 1000 mg/L

En la siguiente Tabla se muestran los valores de la constante de velocidad observada durante la degradación, la velocidad inicial de reacción, el tiempo de vida media y el porcentaje de degradación durante la reacción fotocatalítica.

Tabla 5. Constante de velocidad de pseudo-primer orden observada durante la degradación, velocidad de reacción inicial, tiempo de vida media y porcentaje de degradación durante la degradación fotocatalítica de Nicotina a pH ácido.

$k_{obs}(10^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$-r_0 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	% de Degradación
0,138	0,109	64	68%

5.2 Fotocatálisis de Nicotina siguiendo la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Se determinó la demanda química de oxígeno (DQO) como parámetro asociado al grado de avance de la oxidación de Nicotina en medio acuoso a pH ácido. La mineralización de éste compuesto se llevó a cabo debido a su oxidación a CO_2 y H_2O en un medio fuertemente ácido con una solución de dicromato de potasio. La cuantificación de la velocidad de mineralización se llevó a cabo mediante el ajuste de los datos experimentales de DQO a un modelo cinético de pseudo-primer orden; es decir, se evaluó la constante de reacción de pseudo-primer orden determinando la pendiente de un gráfico $\text{Ln}[\text{DQO}]$ en función del tiempo. En la Figura 21 se muestra este ajuste para el pH estudiado.

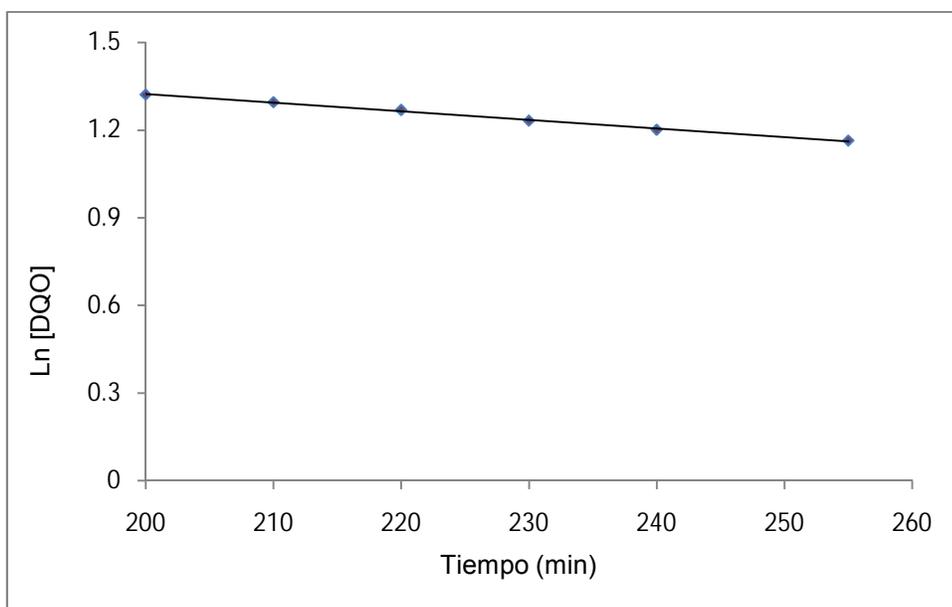


Figura 21. Representación $\text{Ln}[\text{DQO}]$ en función del tiempo para la degradación de Nicotina a pH 3, $[\text{Nicotina}]_0$: 41,10 mg/L, Intensidad de radiación: 20,26 mW/cm^2 , $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L

En la Tabla 6 se muestran las constantes de pseudo-primer orden observadas mediante la mineralización y la fotocatalisis de Nicotina a pH 3.

Tabla 6. Comparación entre las constantes de pseudo-primer orden medidas para la mineralización y para la fotocatalisis de Nicotina a pH 3.

pH	k_{obs} ($10^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) Mineralización	k_{obs} ($10^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) Fotocatalisis	% Diferencia entre las constantes
3,00	0,030	0,039	23%

Se observó que la constante determinada para la fotocatalisis es superior que la medida para la mineralización, esto indica que en el proceso fotocatalítico la molécula de Nicotina se transforma de manera más rápida hacia la formación, de al menos un intermediario estable, que a CO_2 y H_2O .

5.3 Identificación de Intermediarios de la Reacción Fotocatalítica de la Nicotina

A fin de observar el tipo de intermediarios que se forman en la degradación fotocatalítica de la Nicotina, se realizó un estudio preliminar de cromatografía de gases y espectroscopia de masas (GCMS) para diferentes soluciones de nicotina a diferentes tiempos de reacción.

En el sistema estudiado se usaron 250 mg de catalizador y una solución de concentración 24,66 mg/L de nicotina en medio neutro; los tiempos a los cuales se detuvo la reacción y se llevó a cabo el análisis de GCMS fueron 30, 60 y 300 min, adicionalmente se analizó una solución que sirvió como blanco, es decir, una solución de nicotina que no se sometió a fotocatalisis.

En la Figura 22 se pueden observar los cromatogramas correspondientes a cada muestra analizada, se observa la desaparición de diferentes señales con la evolución de la reacción.

A cada señal se le comparó el espectro de masa experimental con el teórico utilizando la librería del espectrómetro de masa HP5973; observándose en la Figura 23 el pico identificado para la nicotina en la cual se presentan las cuatro muestras.

Para las cuatro muestras estudiadas se identificó la nicotina en la señal que aparece en el cromatograma a los 12 minutos, el intervalo de confianza resultó igual al 95%. En la Figura 24 es mostrada la distribución de la relación masas/carga teórico para la nicotina.

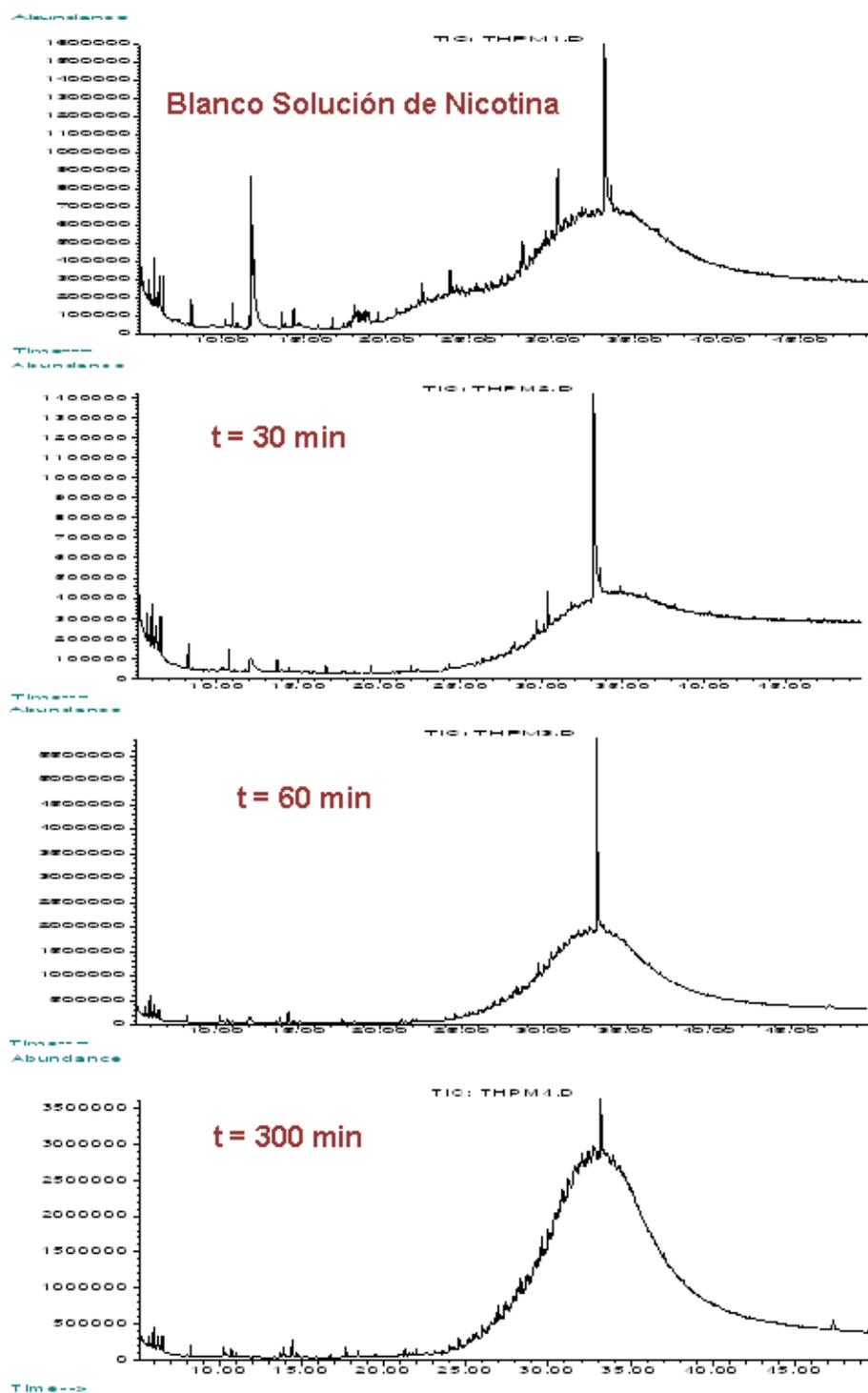


Figura 22. Cromatogramas de la fotocatalisis de Nicotina a diferentes tiempos de reacción. [Nicotina]₀: 24,66 mg/L, Intensidad de radiación: 10,64 mW/cm², [TiO₂]: 1000 mg/L, pH neutro

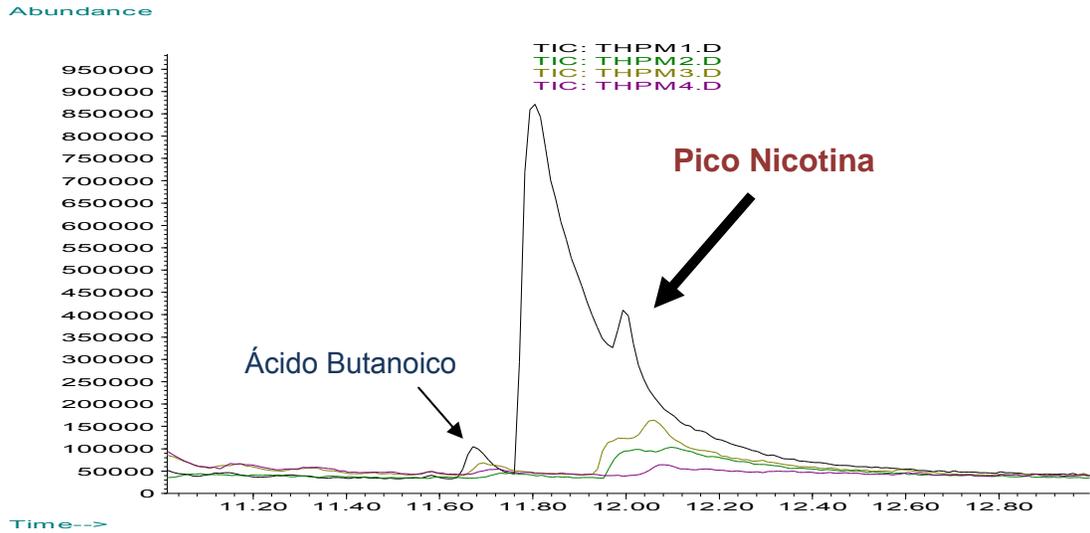


Figura 23. Identificación de la señal de Nicotina presente en las cuatro muestras.

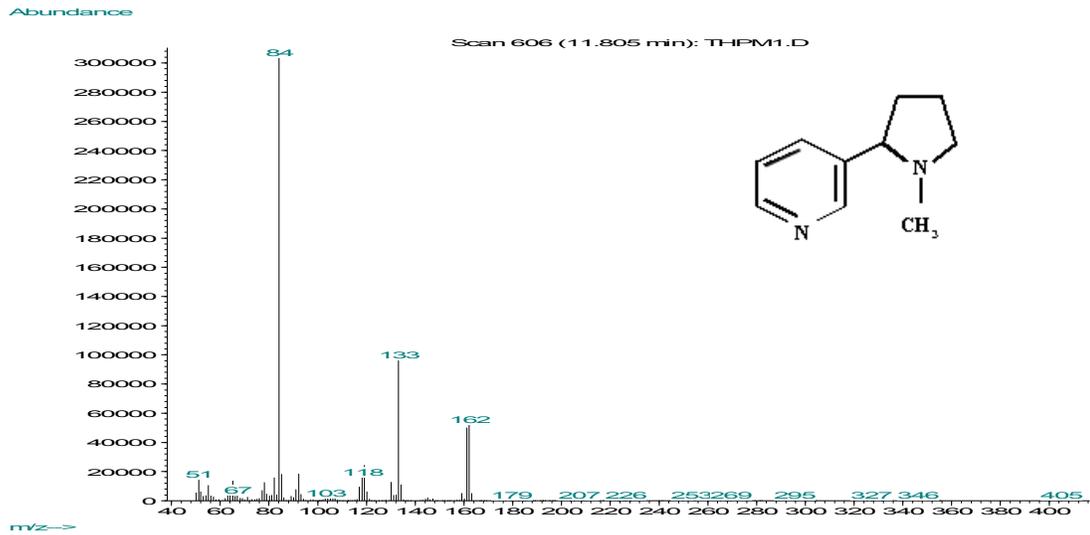


Figura 24. Distribución de la relación masas/carga para la Nicotina.

Como se observa en los diferentes cromatogramas, no se observó intermediario alguno. Como es de esperarse de los resultados de mineralización en los que se obtuvo una constante de velocidad más lenta que la de degradación, sugiriendo la existencia de ese intermediario estable. Sin embargo, el intermediario no pudo ser detectado debido a su carácter polar que lo hace insoluble en el solvente de extracción utilizado para obtener la muestra a inyectar en el cromatógrafo.

En la siguiente grafica se muestra la disminución de la concentración de nicotina mediante el estudio de cromatografía de gases comparándola con el área de la señal de nicotina en los cromatogramas presentados en la Figura 22.

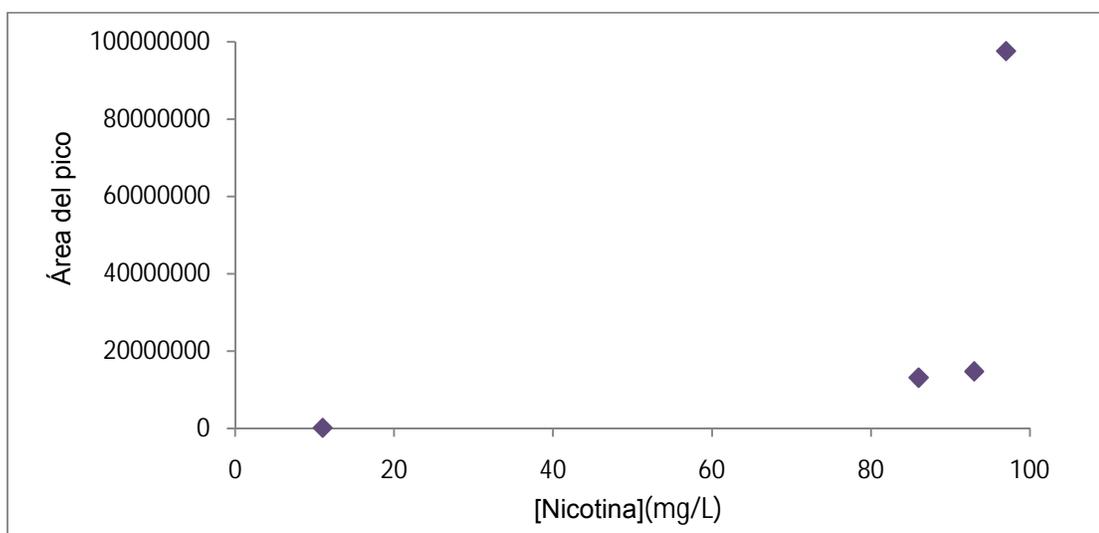


Figura 25. Grafica que muestra la disminución de la concentración de Nicotina en función del área de los picos de las muestras de Nicotina.

Se observa que a medida que disminuye la concentración de Nicotina disminuye el área del pico de la Nicotina indicando esto que hubo degradación mediante la fotocátalisis realizada previamente al estudio de cromatografía de gases.

5.4 Fotocatálisis de la Nicotina Proveniente del Polvillo de Tabaco

La fotocatálisis de nicotina se llevó a cabo realizando una extracción de nicotina a partir del polvillo de tabaco en la proporción 35,1 g de polvillo de tabaco en 1500 mL de H₂O.

Tabla 7. Solución inicial extraída de Nicotina

g pesados	Vol. Final (L)	Concentración (mg/L) medido por UV-Vis
35,1	1,5	1500

Para la fotodegradación en el reactor batch se realizó una dilución a partir de la concentración inicial de 1500 ppm (5 mL en 250 mL de agua), y la concentración determinada por UV-Vis de esta dilución fue de 30 ppm con un pH resultante de 6,884 unidades, al utilizar el reactor tubular de flujo continuo se realizó la dilución a partir de la concentración inicial de 1500 mg/L (20 mL en 1 L de agua), y la concentración determinada por UV-Vis de esta dilución fue de 30 mg/L con un pH resultante de 6,673 unidades.

En la siguiente grafica se muestra la degradación usando los dos tipos de reactores estudiándose la disminución de la concentración de nicotina en función del tiempo.

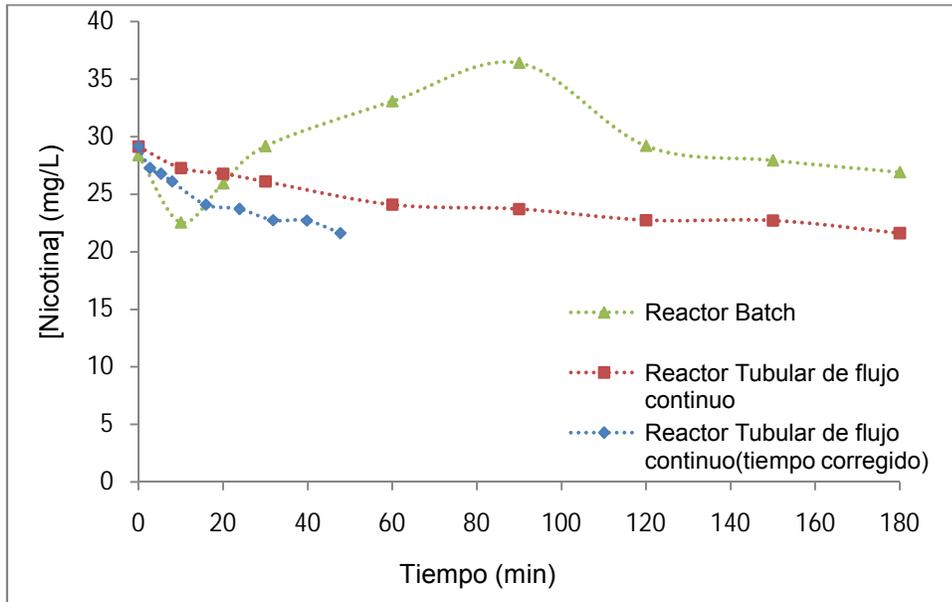


Figura 26. Comparación de las curvas de degradación de Nicotina en una muestra real usando los dos tipos de reactores.

En la grafica se observa mejor degradación con el reactor tubular de flujo continuo, dado que utilizando éste la reacción no pasa por un equilibrio previo a la degradación, sino que esta se lleva a cabo directamente, por su parte en el reactor batch se observa el mismo comportamiento presentado anteriormente en el cual inicialmente ocurre un equilibrio para que luego se lleve a cabo la degradación.

La concentración final de nicotina luego de 3 horas de fotodegradación utilizando el reactor batch fue de 26,9 mg/L y utilizando el reactor tubular de flujo continuo fue de 21,6 mg/L. La concentración de nicotina se resume en la siguiente tabla.

Tabla 8. Concentración de Nicotina medidas por UV-Vis.

	Concentración (mg/L)
Extracción inicial de polvillo	1500
Inicial fotodegradación	30
Final fotodegradación – Reactor batch	26,9
Final fotodegradación – Reactor tubular de flujo continuo	21,6

En la siguiente grafica se representa el $\ln[\text{Nicotina}]$ en función del tiempo en ambos reactores para así determinar la constante cinética de velocidad observada y comparar entre ambos reactores.

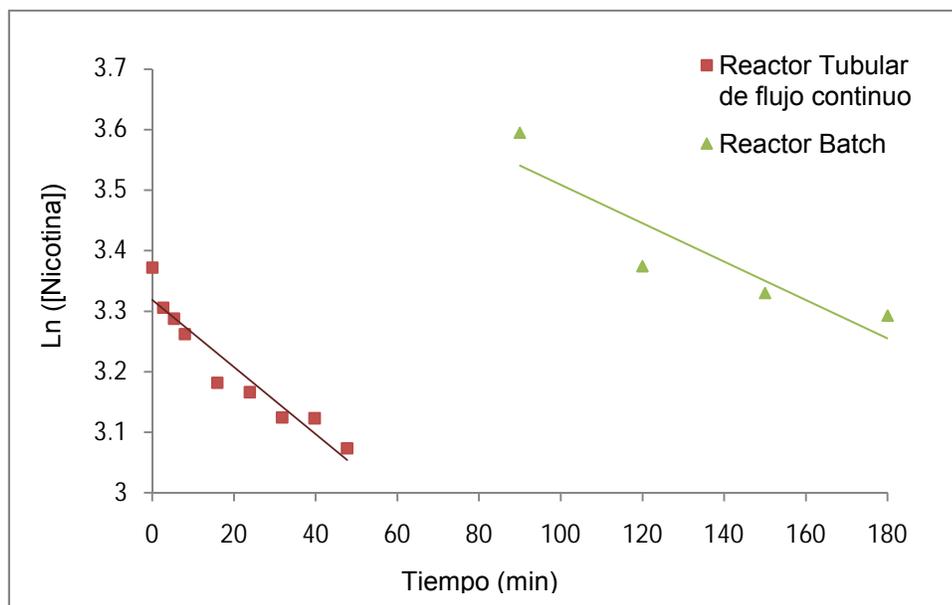


Figura 27. Representación del $\ln[\text{Nicotina}]$ en función del tiempo para la degradación de Nicotina proveniente del polvillo de tabaco, $[\text{Nicotina}]_0$: 30,94 mg/L, pH ácido, Intensidad de radiación promedio: 20,84 mW/cm², $[\text{TiO}_2]$: 1000 mg/L.

A partir de las pendientes de las rectas de degradación se obtienen los valores mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 9. Resultados cinéticos de la degradación de la Nicotina extraída del polvillo de tabaco comparando los dos reactores.

Tipo de Reactor	$k_{obs}(10^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$-r_0 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	% de Degradación
Batch	0,044	0,1412	12%
Tubular	0,111	0,2927	30%

Como se muestra en la Tabla 9, se observa mayor valor en la constante cinética (k_{obs}) en el reactor tubular operado a flujo continuo que en el reactor batch, lo mismo sucede con la velocidad de reacción inicial y el porcentaje de degradación, considerando que ambas reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en el mismo tiempo; esta diferencia tiene que ver con la incidencia de la luz UV proveniente del simulador solar sobre la solución, en el reactor batch hay mayor volumen de solución y por difusión es más difícil la incidencia de la luz sobre toda la solución así esta se mantenga en continua agitación, mientras en el reactor tubular la luz incide fuertemente sobre los tubos cilíndricos del serpentín pudiéndose degradar más rápido.

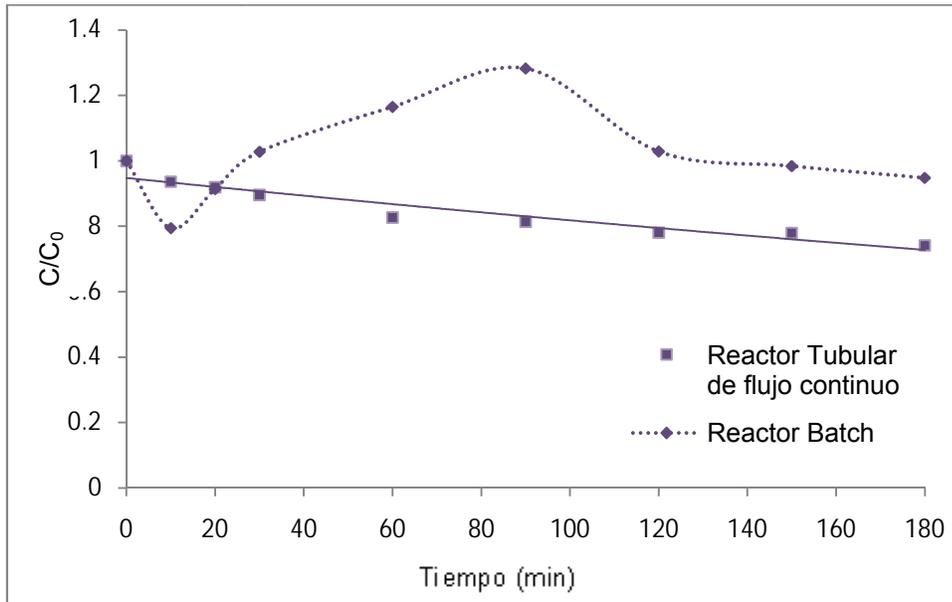


Figura 28. Gráfico C/C_0 en función del tiempo a pH ácido evaluando el reactor tubular de flujo continuo y el reactor batch.

En el reactor batch se puede degradar solo el intermediario formado que se encuentre en la superficie de la solución, mientras que en el reactor tubular de flujo continuo al incidir la luz directamente en un volumen menor puede degradarse el intermediario formado en un intervalo de tiempo menor sin haber acumulación de éste.

5.5 Ensayo de Toxicidad empleando Semillas de Lechuga (*Lactuca Sativa L*)

En el siguiente gráfico se observan los centímetros de la elongación de la radícula y del hipocotílo terminado el periodo de exposición tanto en las muestras como en los controles.

Las muestras fueron evaluadas por triplicado y los resultados fueron analizados mediante el programa Statgraphics realizando estadística de ellos a fin de garantizar que no existiera diferencia estadísticamente significativa entre sí.

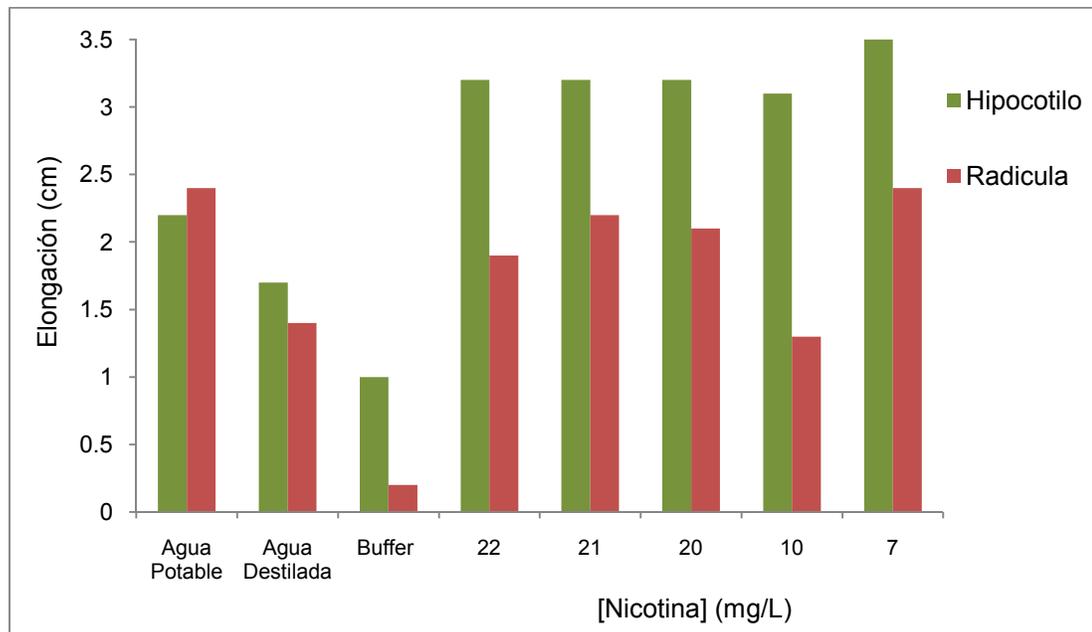


Figura 29. Longitud de crecimiento de la radícula y el hipocotilo de las semillas de lechuga con soluciones de Nicotina de distinta concentración y patrones de crecimiento.

Existe mayor longitud del hipocotilo en las muestras de nicotina que en los controles, lo cual indica que la nicotina ayudó al crecimiento de las plántulas de lechuga, esta afirmación pudo confirmarse ya que las soluciones de nicotina extraídas de la degradación contenían solución buffer y la elongación del hipocotilo, conteniendo sólo solución buffer, fue menor que en todas las pruebas, por lo tanto la nicotina fue la que ayudo al crecimiento de las plántulas.

La elongación del hipocotilo es similar o en unos casos igual en las soluciones de nicotina entre 22 mg/L y 10 mg/L; mientras que la solución de menor concentración la

elongación de este fue mayor, sin haber diferencia significativa en las medianas de estas medidas.

Se observó menor crecimiento de la radícula en las muestras que en los controles; se encuentra reportado que una disminución del 50% en la longitud de la radícula o del hipocotílo con respecto a las longitudes respectivas de estas utilizando como control agua potable indica toxicidad, por lo cual a partir de estos resultados no se evidencia que las muestras de soluciones de nicotina en el rango de concentración estudiado sean tóxicas.

VI. CONCLUSIONES

Los estudios de fotocatalisis heterogénea utilizando simulación solar y TiO_2 como catalizador para degradar Nicotina permiten concluir:

- La degradación fotocatalítica de la Nicotina en medio acuoso sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood a pH ácido.
- Las constantes cinéticas de pseudo-primer orden de la degradación de Nicotina disminuyen en función de un aumento de la concentración inicial del sustrato orgánico.
- La constante cinética de pseudo-primer orden para la fotocatalisis es mayor que dicha constante para la mineralización, indicando la formación de un intermediario estable en el proceso de mineralización.
- La degradación fotocatalítica ocurre con mayor porcentaje de degradación y mayor constante cinética de pseudo-primer orden utilizando un reactor tubular operando a flujo continuo que en el caso de usar un reactor batch.
- Las soluciones de nicotina en el rango de concentración estudiadas no resultaron ser tóxicas estudiándose en las plántulas de semillas de lechuga.
- No se observaron intermediarios mediante el estudio por cromatografía de gases, asociándose esto a la solubilidad del compuesto en el solvente empleado.
- La fotodegradación de nicotina proveniente del polvillo de tabaco siguió el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Peiró, A. "Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde". Departamento de Química. Universidad Autónoma de Barcelona, Marzo 2003. Barcelona, España
- [2] Sheoran, M. "Advanced oxidation processes for the degradation of pesticides". Departamento de Biotecnología y Ciencias Ambientales, Universidad Thapar, Junio 2008. Patiala, India.
- [3] Garcés, L., Mejía, E. y Santamaría, J. "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales". Los Sallistas de la Investigación 2004, Vol. 1 N°1, pp. 83-92.
- [4] Hernández, I. "Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales utilizando TiO_2 como catalizador". Veracruz, México. Septiembre 2003.
- [5] Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S. y Leal, T. "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea". Cap. 3 Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. Madrid, España. 2004. Editorial CIEMAT.
- [6] Barrios, N., Sivov, P., D'andrea, D. y Núñez, O. "Conditions for selective photocatalytic degradation of naphthalene in triton X-100 water solutions". International Journal of Chemical Kinetics. 2005, Sc. 37, pp. 414-419.
- [7] Kuehr, I. y Núñez, O. "Titanium dioxide photoinduced degradation of some pesticide/fungicide precursors". Pest. Manag. 2007, Sc. 63,5, pp. 491-494.
- [8] Vargas, R. y Núñez, O. "The Photocatalytic Oxidation of Dibenzothiophene (DBT)". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2008, Sc. 294, pp. 74-81.

- [9] Pardo, G., Vargas, R. y Núñez, O. "Photocatalytic TiO₂-assisted Decomposition of Triton X-100: Inhibition of p-nitrophenol Degradation". J. Phys. Org. Chem. 2008, Sc. 21, 12, pp. 1072-1078.
- [10] Vargas, R. y Núñez, O. "Hydrogen bond Interactions at the TiO₂ Surface: their contribution to the pH dependent photocatalytic degradation of p-nitrophenol". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2009, N° 300, pp. 65-7
- [11] Vargas, R. y Núñez, O. "Photocatalytic degradation of oil industry hydrocarbons models at laboratory and at pilot-plant scale". Solar Energy 2010, N° 84, pp. 345-351.
- [12] Scott, J. y Ollis, D. "Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendation". Environ. Prog. 1995., pp. 88-103.
- [13] Núñez, O. "Uso y/o tratamiento del polvillo del tabaco". Proyecto LOCTI N° 37-02106.5128-07. 2008
- [14] Blanco, J. "Detoxificación fotocatalítica de efluentes industriales". Actas del I y II seminario del agua 1997; pp. 227-240.
- [15] Litter, M., Chocrón, M., Repetto, P., Pardo, M. y Blesa, M. "Tratamiento de residuos nucleares líquidos por fotocatalisis heterogénea". AIDIS 2000, pp. 1-11.
- [16] Martínez, M., Núñez, A., López, R., Morales, F. y Núñez, O. "Degradación de Fenoles usando TiO₂ y luz UV. Seguimiento de la reacción en un amplio rango de pH". Acta Científica Venezolana 50. 1999, pp. 81-86.
- [17] Domenech, X., Jardim, W. y Litter, M. "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea". Cap. 1 Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Madrid, España. 2004. Editorial CIEMAT.

- [18] Rubiano, C. y Laguna, W. "Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso". Universidad Nacional de Colombia, 2004. Medellín, Colombia. Disponible en www.monografias.com [Última revisión 26/03/10]
- [19] Blanco, J. y Malato, S. "Tecnologías de Fotocatalisis Solar". Cuadernos monográficos 31. 1996.
- [20] Fernández, L. "La Nicotina como factor de riesgo en patología vascular". Anales de cirugía cardíaca y vascular 2003, pp. 18-47.
- [21] Garzón, L. "Nicotina un asesino silencioso". 2008. Disponible en <http://geometriamolecularnicotina.blogspot.com>. [Última revisión 15/03/10]
- [22] Alvarado, S. "Tabaquismo: Adicción a la nicotina". Adicciones. 1991
- [23] Whitten, L. "Nicotine Addiction". NIDA Notes 2009. Vol. 22, N° 6, pp. 1-14.
- [24] Mondragon A. "Los Insecticidas: Lectura Avanzada". Mexico. 2002. Disponible en www.csr.servicios.es [Última revisión 26/03/10]
- [25] Smith, C., Livingston S. y Doolittle D. An international literature survey of "IARC Group I carcinogens". Food and Chemical Toxicology 1997. Vol. 35, pp. 1107-1130.
- [26] Cai, J., Liu, B., Zhu, X. y Su, Q. "Determination of pyrethroid residues in tobacco and cigarette smoke by capillary gas chromatography". Journal of Chromatography A. 2002. Vol. 964, pp. 205-211
- [27] EPA. About Pesticides. Disponible en www.epa.gov/pesticides [Última revisión 10/06/10]
- [28] Lombardero, X. "La Nicotina Insecticida". La voz de Galicia. Febrero 2002.

[29] Malato, S., Blanco, J., Estrada, C. y Bandala, R. “Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea”. Cap. 12 Degradación de Plaguicidas. Madrid, España. 2004. Editorial CIEMAT.

[30] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION WORLD HEALTH ORGANIZATION. HEALTH EFFECTS OF INTERACTIONS BETWEEN TOBACCO USE AND EXPOSURE TO OTHER AGENTS. Ginebra, Suiza. Disponible en www.inchem.org [Última revisión 26/03/10]