



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Aplicación de la tecnología de oxidación fotoquímica a la
descontaminación del agua de la dársena del puerto*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Lorenzo Rebollo Mateos

DIRECTORES: Santiago Urréjola Madriñán
Claudio Cameselle Fernández

CURSO ACADÉMICO: 2018-2019

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Aplicación de la tecnología de oxidación fotoquímica a la
descontaminación de agua de la dársena del puerto*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

Es común encontrar en el agua diversos componentes orgánicos complejos que resisten los tratamientos convencionales. Así, no es posible asegurar que las plantas potabilizadoras y las plantas de tratamiento de aguas residuales, que usan métodos convencionales, consigan una eliminación adecuada de los contaminantes del agua, generándose un riesgo para la salud humana y los ecosistemas.

En este trabajo, se va a estudiar la capacidad de un tratamiento fotoquímico para la destrucción de contaminantes complejos en el agua, tales como pesticidas, herbicidas y otras moléculas orgánicas. Estos compuestos son de difícil eliminación por los procesos físico-químicos y biológicos de tratamiento de aguas.

Por tanto, se han seleccionado diversos compuestos comúnmente usados como pesticidas y herbicidas, que una vez aplicados a los campos de cultivo, terminan contaminando aguas superficiales y subterráneas. También se podrán considerar otros posibles contaminantes presentes en la dársena del puerto.

Para ello, se ha empleado la tecnología de oxidación fotoquímica que consiste en la exposición del agua contaminada a una luz ultravioleta, con o sin el uso de catalizadores y agentes químicos oxidante que puedan potenciar la capacidad oxidativa de la luz UV.

PALABRAS CLAVE

Agua, Fotoquímica, Descontaminación, Luz, Ultravioleta, Concentración.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, dar las gracias a mis dos tutores D. Santiago Urréjola y D. Claudio Cameselle por guiarme desde el principio hasta el final en la elaboración y desarrollo del trabajo. A la Dra. Susana Gouveia por ayudar en el desarrollo experimental.

También, agradecer el apoyo de mi familia, especialmente de mis padres, durante estos cinco años a bordo de la Escuela Naval Militar, que siempre han estado ahí tanto en los momentos más duros cuando el curso no iba bien académicamente como en los buenos momentos.

Por último, reconocer el apoyo de los compañeros de promoción que directa e indirectamente es la ayuda más cercana que uno tiene.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	4
1 Introducción y objetivos.....	5
1.1 Contexto	5
1.2 Aguas contaminadas	5
1.2.1 Causas de la contaminación	5
1.2.2 Consecuencias de la contaminación	6
1.2.3 Contaminantes	6
1.2.4 Limpieza de aguas contaminadas	7
1.3 Objetivo.....	8
2 Estado del arte	9
2.1 Descripción	9
2.2 Métodos de descontaminación de agua.....	9
2.2.1 Desinfección	9
2.2.2 Intercambio iónico	10
2.2.3 Ozonización	10
2.2.4 Ósmosis inversa	11
2.2.5 Electrodialisis	12
2.2.6 Filtro de sedimentos.....	12
2.2.7 Coagulación química	12
2.2.8 Aeración.....	13
2.2.9 Luz ultravioleta	13
2.3 Tecnología de oxidación fotoquímica.....	13
2.3.1 Desinfección por UltraVioleta	13
2.3.2 Tamaño de aplicación	13
2.3.3 Validez de la radiación UV.....	14
2.3.4 Ventajas de UV.....	14
2.3.5 Inconvenientes de UV.....	14
3 Desarrollo del TFG.....	17
3.1 Metodología	17
3.1.1 Procedimiento seguido.....	17
3.1.2 Sustancias utilizadas	19

3.2 Desarrollo experimental.....	23
3.2.1 Selección de la longitud de onda	23
3.2.2 Cubetas de ensayo de cuarzo	23
3.2.3 Disoluciones empleadas.....	23
3.2.4 Aplicación de la técnica fotoquímica	24
3.2.5 Espectrofotometría.....	24
3.2.6 Análisis de la Demanda Química de Oxígeno	25
3.2.7 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia.....	25
4 Resultados	27
4.1 Resultados	27
4.1.1 Absorbancia	27
4.1.2 Demanda Química de Oxígeno.....	42
4.1.3 Cromatología Líquida de Alta Eficiencia	43
4.1.4 Visión general.....	45
5 Conclusiones y líneas futuras	47
5.1 Conclusiones	47
5.2 Líneas futuras	47
6 Bibliografía.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Esquema de intercambio iónico.....	10
Figura 2-2: Esquema de cómo se produce la Ozonización.....	11
Figura 2-3: Proceso de ósmosis inversa.	11
Figura 2-4: Filtro de disco AZUD automático.	12
Figura 3-1: Procedimiento fotoquímico experimental desarrollado.....	18
Figura 3-2: Estructura química del Tiatometoxam.....	20
Figura 3-3: Estructura química del Piriproxifen.....	20
Figura 3-4: Estructura química de Difenconazol.....	21
Figura 3-5: Estructura química del Fosmet.	22
Figura 3-6: Estructura química del Índigo Carmín.....	22
Figura 3-7: Estructura química del Verde de Malaquita de Oxalato.....	23
Figura 3-8: Experimentación fotoquímica.....	24
Figura 3-9: Espectrofotómetro donde se mide absorbancia.	25
Figura 4-1: Gráfica concentración en función del tiempo primeras dos horas.....	28
Figura 4-2: Gráfica de degradación del resto de horas.....	29
Figura 4-3: Gráfica de concentración en función del tiempo primeras dos horas.....	30
Figura 4-4: Gráfica del resto de horas de degradación.....	31
Figura 4-5: Gráfica de la concentración en función del tiempo primeras dos horas.....	32
Figura 4-6: Gráfica del resto de horas de degradación.....	33
Figura 4-7: Gráfica de la concentración en función del tiempo primeras dos horas.....	34
Figura 4-8: Gráfica del resto de horas de degradación.....	35
Figura 4-9: Gráfica comparación de pesticidas.	36
Figura 4-10: Gráfica de la concentración durante las dos primeras horas.	37
Figura 4-11: Gráfica del resto de horas de degradación:.....	38
Figura 4-12: Gráfica de la concentración durante las dos primeras horas.	39
Figura 4-13: Gráfica del resto del tiempo de medición.....	40
Figura 4-14: Gráfica de estudio de colorantes.....	41
Figura 4-15: Índigo Carmín y Verde de Malaquita antes y después de degradar.	41
Figura 4-16: Gráficas de análisis HPLC a lo largo del tiempo.....	44
Figura 4-17: Gráficas sustancias iniciales y sustancias degradadas.....	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Métodos descontaminación.....	8
Tabla 2-1: Particularidades del agua residual.....	15
Tabla 3-1: Sustancias empleadas.....	19
Tabla 4-1: Datos de Tiametoxam a lo largo del tiempo.	28
Tabla 4-2: Datos del Piriproxifen con respecto a tiempo y absorbancia.....	30
Tabla 4-3: Datos del Difenconazol con respecto al tiempo.....	32
Tabla 4-4: Datos del Fosmet con respecto al tiempo.	34
Tabla 4-5: Datos del Índigo Carmín con respecto al tiempo.....	37
Tabla 4-6: Datos del Oxalato de Verde de Malaquita con respecto al tiempo.	39
Tabla 4-7: Porcentaje descontaminado de cada sustancia.....	42
Tabla 4-8: Variación de compuestos a lo largo del tiempo.....	43

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Contexto

Hoy en día, la preocupación general de la sociedad por el medio ambiente es mucho mayor que lo que antiguamente se pensaba. Esto es considerado por gran parte de la población como uno de los mayores problemas que debemos afrontar.

Dentro de todo lo relacionado a nuestra preocupación con el entorno, un pilar fundamental es la mar. Este es un medio en el que el hombre siempre ha arrojado sus desechos a las aguas, tanto las empresas privadas como los servicios públicos usan este medio como el óptimo para deshacerse de aquellos excrementos que no son deseados por ellos. Normalmente, esta materia es arrastrada por los ríos hacia los océanos, es decir, se auto depuran. Sin embargo, en las zonas donde se encuentran puertos tanto comerciales como militares estos desechos se quedan en las dársenas de los puertos produciéndose así zonas en las que el agua alcanza unos niveles de contaminación impropios para el medio ambiente y para el desarrollo de distintas especies que viven y se nutren en el fondo marino.

Particularmente, la ría de Pontevedra tiene un tráfico mercante y de buques militares bastante denso. Todo este tránsito de diferentes barcos provoca la contaminación del agua que, junto con la generada por lo que viene de pueblos, ciudades e industrias, como Ence, que la rodean, puede provocar un impacto medioambiental considerable.

Por todo esto, es necesaria la aplicación de distintos métodos para la descontaminación del agua especialmente de los puertos donde las entradas y salidas son muy habituales, como la aplicación de tecnología de oxidación fotoquímica.

1.2 Aguas contaminadas

Se denomina contaminación a la cesión y expansión de sustancias tóxicas a medios como el agua, haciéndola impropia para el consumo humano y peligrosa para actividades recreativas o de agricultura [1]. La contaminación del agua es iniciada por el hombre desde el momento en el que se desarrolla la Revolución Industrial y comienza la aparición de fábricas a comienzos del siglo XIX.

1.2.1 Causas de la contaminación

Debido al desarrollo tecnológico y científico que se ha ido experimentado a lo largo de los tiempos, se ha observado que el ser humano ha ido deshaciéndose de todas las sustancias que no

deseaba de manera directa o indirecta, siendo la mayor parte de ellas arrojadas al agua. Además, puede afectar al ser humano produciendo efectos nocivos para la salud.

La contaminación del agua puede ser de manera natural o puede ser generada intencionalmente. En numerosas ocasiones, el factor generado por el ser humano no sólo puede ser dañino, sino que puede llegar a ser incluso irrecuperable [1].

La contaminación natural tiene su origen en dos causas:

- Lluvia ácida: Esto es generado por la gran cantidad de gases que echan al exterior las fábricas que son, la mayor parte de ellos, tóxicos y provocan lluvia ácida. De esta manera, se ve alterado el balance entre microbios quedándose el agua sin oxígeno y contaminando el agua de nitrato.
- Contaminación del aire: Es producido por la mezcla de varios gases, como son, el dióxido de carbono, el dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno.

1.2.2 Consecuencias de la contaminación

Los efectos de la contaminación del agua son los que afectan directamente a la salud humana. Pueden traer consecuencias como enfermedades, malformaciones o esterilidad.

Algunas de las enfermedades, producidas por contaminación, pueden ser recuperables mediante la ingesta de diferentes antibióticos para reducir los síntomas y curar las enfermedades, siendo la mayor parte de ellos causas por beber agua contaminada, mientras otros son incurables, provocados por metales pesados que se encuentran en pequeñas dosis en el agua y que si uno no para de ingerir estas dosis finalmente le podrá provocar cáncer. Además, la contaminación de dichos metales pesados puede provocar alteraciones en las hormonas sexuales que pueden desencadenar en mutación genética o esterilidad. Debido a esto, también podrá verse reflejado en determinadas deformaciones tanto físicas como intelectuales que pueden alterar la descendencia [2].

1.2.3 Contaminantes

Como ya se ha visto en los apartados anteriores, hay diversas causas de contaminación de agua. Dentro de todas ellas, estos son los principales factores de contaminación. Algunos de ellos están regulados por diferentes normativas dentro de cada país, mientras otros son complicados de controlar sus parámetros por lo que no están regulados.

- Pesticidas: Los pesticidas son sustancias que se usan principalmente en ambientes de campo, es decir, se utilizan en sectores relacionados con la agricultura y con la cosecha. Su uso es nutrir al mundo vegetal para su crecimiento y desarrollo de las plantas. Sin embargo, cuando se arrojan al agua hace que se altere la vegetación acuática y, por consiguiente, se ve afectado el mundo marino.
Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América se encuentran registrados ochocientos sesenta y cinco pesticidas actualmente [3].
Por otro lado, la sociedad no es consciente del uso doméstico de pesticidas. Hay gran cantidad de alimentos que los poseen, pero no se sabe con certeza cuáles son los que de verdad llevan. Por eso hay que tener especial cuidado en esto.
- Fertilizantes: La mayor parte de los fertilizantes se usan para abonar el cultivo. Estos contaminan cuando se utilizan en cantidades mayores de las que pueden absorber los cultivos o cuando el agua los elimina antes de que sean absorbidos. Esto produce excesos

en determinados nutrientes que son arrastrados hacia aguas subterráneas que posteriormente desembocarán en ríos, rías e incluso lagos [2].

La mayor parte de esta contaminación es producida por el Nitrógeno aportado en el abono. La mitad de dicho componente utilizado se pierde a través de las aguas mencionadas anteriormente.

- **Petróleo:** Es uno de los contaminantes más importantes del agua, ya que, una pérdida del petróleo de los buques mercantes que lo transportan puede suponer una catástrofe natural para el ecosistema marino. Además, un derrame considerable de dichos barcos puede suponer también la entrada de petróleo en diversos puertos contaminando notablemente las dársenas. Aparte de lo que supondría un accidente de este calibre, el derramar parte de este crudo en tierra supone que sea arrastrado por la lluvia hacia las aguas.
- **Explotación minera:** El sector de la minería deja determinados compuestos en el suelo, que en un principio no son tocados, pero son arrojados al agua más tarde por el agua. El fondo marino puede ser explotado por minería que en un futuro próximo será utilizado debido a la escasez de recursos que hay en tierra. Esto supone un desafío ingenieril en el mundo de la robótica debido a la maquinaria a utilizar. Sin embargo, las agencias internacionales siguen estudiando el impacto medioambiental que esto puede provocar en la fauna marina. Se relacionan con un número elevado de sedimentos desechados y que afectan también a la penetración de la luz que son perjudiciales para un gran número de especies.
- **Productos químicos:** Existen numerosos productos químicos que alteran las características del medio ambiente. Estos pueden ser de distinta naturaleza, que, tendrán diferentes maneras de afectar al medio ambiente.
 - **Orgánicos:** Están compuestos principalmente por el carbono, aunque también pueden ser sintetizados con otras células que existen en los organismos vivos. También hay productos químicos que son sintetizados en laboratorios. Son importantes, ya que consumen el oxígeno que tiene el agua y provocan un impacto serio en la vida acuática [4].
 - **Inorgánicos:** Se trata de aquellos compuestos que no están formados principalmente por el carbono, sino que tienen distintos elementos en sus componentes. Se forman de manera natural por distintas fuerzas físicas y químicas. El impacto que genera en la mar es principalmente el óxido de azufre que se produce en las industrias, se mezcla con el vapor y precipita en forma de lluvia ácida dañando el medio marino.

1.2.4 Limpieza de aguas contaminadas

Como era de esperar, el ser humano tiene un afán por proteger el medio ambiente y el entorno que nos rodea. Por ello, en los departamentos de distintas universidades se han desarrollado estudios sobre tratamientos de las aguas habladas anteriormente.

Dentro del campo de química, hay diferentes métodos que se utilizan para quitar estos contaminantes de aguas residuales y de los puertos. Dentro de ellos, se encuentran los procesos físicos y biológicos, que son los más comunes que se emplean debido a la simplicidad que implica llevarlos a cabo. Por otro lado, se encuentra la aplicación de la tecnología fotoquímica, que se usa para eliminar

las sustancias más tóxicas que no son capaces de ser eliminadas por los otros métodos. Debido a su complejidad, estas técnicas no son tan populares.

A continuación, se relacionan diferentes métodos de descontaminación que serán explicados en 2.2.

Métodos de descontaminación del agua

Desinfección

Intercambio iónico

Ozonización

Ósmosis inversa

Electrodiálisis

Filtro de sedimentos

Coagulación química

Fotoquímico

Tabla 1-1: Métodos descontaminación.

1.3 Objetivo

Teniendo en cuenta todo el contexto expuesto en los apartados anteriores, y viendo que la contaminación de las aguas que nos rodean debe ser objeto de un estudio detallado por el impacto que tiene sobre la salud humana, especialmente aquéllos cuyo ámbito de trabajo está vinculado al mar, se han establecido los objetivos del trabajo.

El objetivo principal es el estudio de la capacidad de un tratamiento fotoquímico para la destrucción de contaminantes complejos del agua, mediante el seguimiento de la disminución de la concentración de dicha sustancia a lo largo del tiempo.

Para ello, se seleccionarán varios compuestos que son usados, y normalmente acaban tirándose al agua a través de aguas subterráneas. También se considerarán compuestos presentes en la dársena del puerto. Un ejemplo de estas sustancias son los pesticidas, difíciles de eliminar por procesos habituales de tratamiento de agua.

También, se realizarán diferentes pruebas para estudiar qué sucede durante el proceso de descomposición fotoquímico.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Descripción

El agua es una fuente natural vital para el desarrollo de los seres vivos en general, y de los seres humanos en particular. En numerosas ocasiones, no se sabe la procedencia del agua por diferentes motivos, por lo que, puede darse el caso que estemos utilizando agua contaminada. Aunque sea un recurso natural no significa que sea un recurso ilimitado para poder malgastarla debido a que en determinadas zonas las condiciones climatológicas para obtener agua no son tan favorables como en otras. También hay que tener en cuenta que un tanto por ciento del agua de ríos, etc., es contaminada por distintas actividades, por ejemplo, industriales.

Por esto, es necesario poder establecer distintos procesos de descontaminación de agua para poder aprovechar los recursos al máximo. A continuación, quedan expuestos los distintos métodos para la descontaminación de agua.

2.2 Métodos de descontaminación de agua

La descontaminación son los distintos procedimientos que se utilizan para remover físicamente los contaminantes o transformarlos en sustancias inocuas.

Se pueden usar distintos procesos a la hora de descontaminar el agua. Sin embargo, la selección de uno u otro dependerá principalmente del conocimiento de la composición de agua que se recibe y si es aplicable para la solución que se esté buscando. Es posible utilizar un único método o la combinación de ellos. Particularmente para el agua se diferencian distintos procesos.

2.2.1 Desinfección

También es llamado cloración. Utiliza el cloro como desinfectante más usado por las distintas empresas para reducir o eliminar los microorganismos concurrentes en los avituallamientos de agua. A pesar de que ha disminuido el riesgo en los seres humanos de poseer enfermedades como el cólera, sigue sin poder destruir distintos parámetros para conseguir purificar el agua por completo. Por lo tanto, como el propio nombre indica, la cloración desinfecta, pero no sana por completo el agua.

Las principales ventajas de este método son que a la vez que es fácil de controlar es mezquino a la hora de aplicarlo. Los inconvenientes que presentan son que irrita a la hora de respirar, se activa si el pH aumenta, reacciona con otras sustancias presentes en el agua y puede crear sustancias tóxicas.

2.2.2 Intercambio iónico

Se basa en refinar aquellos elementos cuya resistencia es elevada. Cuando uno se refiere a que el agua es “dura”, quiere decir que los niveles de calcio y magnesio son grandes. Para realizar la desmineralización, otra forma de nombrar al intercambio iónico, se necesita un tanque cargado con resina negativamente usando perlas sintéticas como base.

A la hora de llevar a cabo esta acción, por un sistema de cargas electromagnéticas positivas y negativas, los iones de calcio y magnesio serían atrapados en la resina. Los lechos se regeneran de forma automática. Este proceso no requiere de mucho gasto de energía y elimina material inorgánico disuelto en el agua. Sin embargo, hay que regenerar con frecuencia las resinas del intercambio iónico.

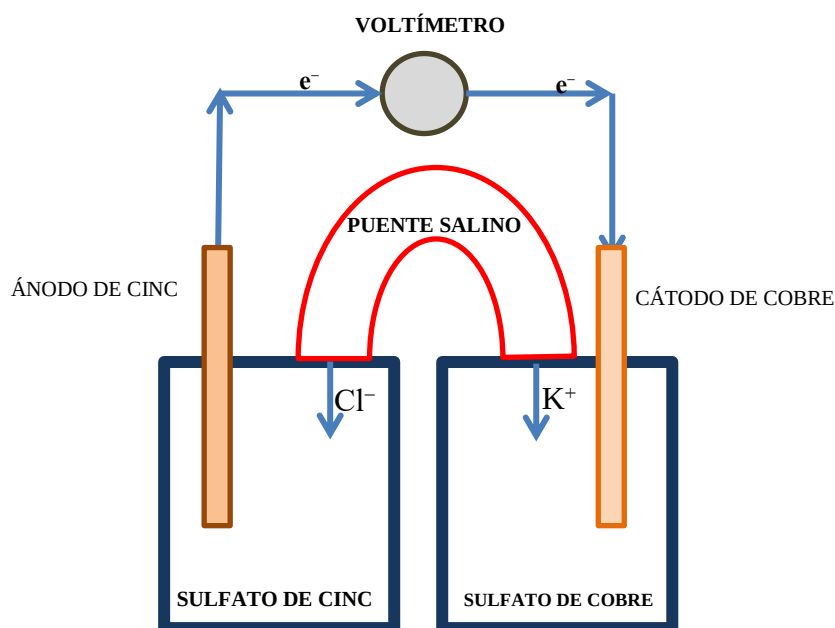


Figura 2-1: Esquema de intercambio iónico.

2.2.3 Ozonización

Este método de desinfección se basa en dejar un sobrante del agua ya purificada para que ésta permanezca libre de contaminación microbiológica durante un tiempo más, si va a permanecer almacenada durante poco tiempo o va a ir a condiciones estériles de almacenamiento antes de que se vendan para su consumo.

Genera ozono a través de una descarga de corona. Esto consiste en tomar oxígeno molecular, y, por medio de una cámara especial donde se le expone una carga de electricidad con un elevado voltaje. Dicha carga eléctrica divide y combina el oxígeno para convertir ozono. Es un proceso de bajo coste, reduce la carga orgánica y elimina diferentes virus y bacterias, pero, no puede ser empleado en aguas con un contenido en manganeso superior a 0.5 ppm y tiene efecto corrosivo. En la figura de abajo se muestra un esquema del proceso [1].

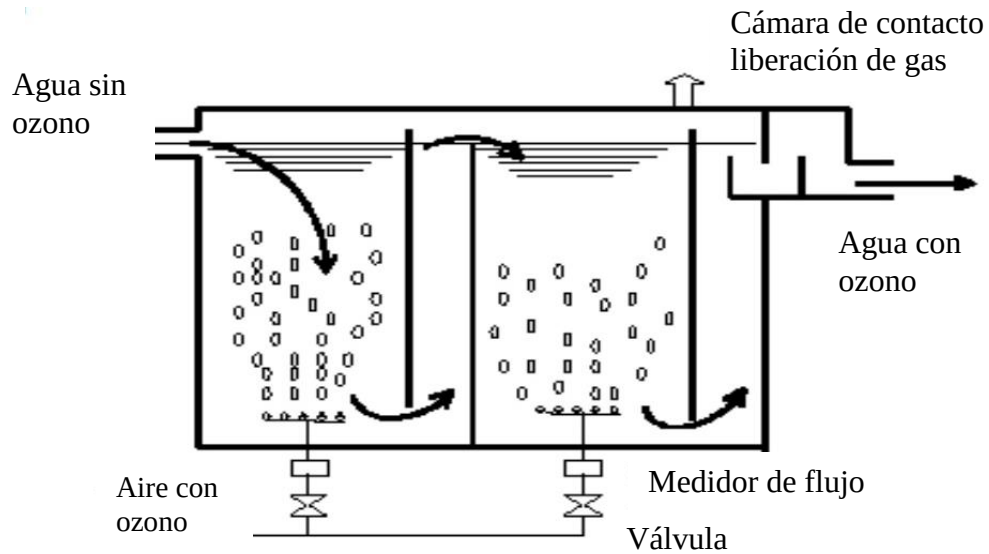


Figura 2-2: Esquema de cómo se produce la Ozonización.

2.2.4 Ósmosis inversa

Es una tecnología que se ha vuelto muy conocida por la sociedad de hoy en día debido a que ayuda a mejorar sobresalientemente el sabor del agua. Es un proceso natural en el que el agua se clarifica por una diferencia de presiones entre una membrana y otra.

Durante el proceso, se utiliza alta presión para hacer pasar el agua mientras las impurezas son retenidas por la membrana. Retiene incluso las sales y minerales disueltos que no se eliminan por filtración. La principal ventaja que posee es que es capaz de eliminar el 99,5% de las impurezas. Además, su coste se mantiene independientemente de la suciedad que tenga el agua y no representa riesgo para el cuerpo humano. Por otro lado, es un método en el que no se deben emplear presiones demasiado elevadas ya que puede provocar que la membrana se rompa.

La ósmosis inversa se utiliza en numerosos buques tanto militares como civiles para filtrar el agua del mar y convertirla en agua potable durante el transcurso de navegaciones trasatlánticas. Se muestra una imagen del proceso [5].

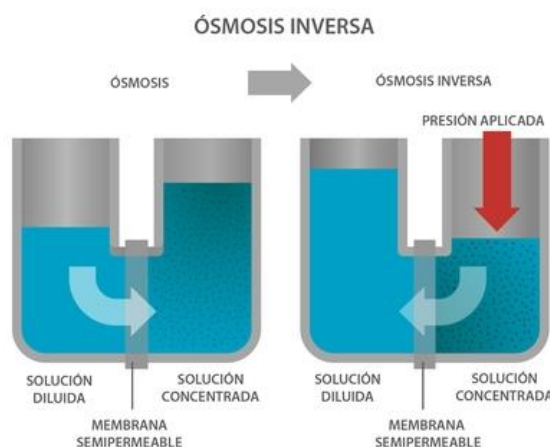


Figura 2-3: Proceso de ósmosis inversa.

2.2.5 Electrodialisis

Es una técnica muy parecida a la ósmosis inversa. Está basada en una serie de membranas semipermeables en las que se colocan electrodos en el lado contrario donde están situadas dichas membranas de tal forma que se genere una diferencia de potencial. Así, los iones con carga negativa se desplazan hacia el cátodo, y, los iones de carga positivo hacia el ánodo. De este modo, al atravesar las membranas se retira el agua que no necesita, es decir, las impurezas. El resultado en cuanto a pureza que tendría el agua al final de este proceso es menos pura que si se usase el proceso anterior.

2.2.6 Filtro de sedimentos

Se basa en un proceso de refinación del agua que consiste en la eliminación de los sedimentos sólidos que están alrededor del agua. El método utilizado es un filtro que agarra partículas cuyo tamaño es mayúsculo para estar disueltas en el agua. Normalmente, es el primer paso en el proceso de filtración ya que se encarga de eliminar las partículas grandes que pueden obstruir el paso en etapas posteriores.

Los filtros se clasifican en nominales o absolutos. Se diferencian el uno del otro en el número de partículas que son capaces de retener. Uno nominal, es suficiente para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo, si se requiere de la retención de un número muy alto será necesario utilizar el absoluto. Actualmente, se usan filtros de plástico que son capaces de ser lavados manual o automáticamente. Se muestra un tipo de filtro de sedimentos [6].



Figura 2-4: Filtro de disco AZUD automático.

2.2.7 Coagulación química

Implica varias reacciones de intercambio de masa. Consta de diferentes pasos. Es un proceso que ayuda a aumentar que las partículas se unan entre ellas para ser capaces de precipitar de forma más rápida. Algunas de las partículas dichas son tan pequeñas que no sedimentan durante un tiempo y además no se eliminan por filtración.

Es uno de los tratamientos más populares a la hora de utilizar aguas superficiales. Su calidad dependerá de distintos factores como las dosis de coagulación, entre otros. También, beneficia la agrupación de partículas, lo que posteriormente permitirá la floculación. [4].

2.2.8 Aeración

Se trata de un proceso que es necesario cuando el agua presenta exceso de gases, o cuando el agua posee un defecto de oxígeno [4]. En el primer caso, los sulfuros de hidrógeno, dan un mal sabor del agua y es relativamente fácil eliminarlo. El oxígeno se encuentra cuando el agua está sobresaturada y pueden crear problemas en los decantadores. El dióxido de carbono (CO_2) que depende de la cantidad de minerales que tenga el agua. En el segundo caso, con la aeración conseguiremos oxidar los iones de hierro y de manganeso, seremos capaces de aumentar el contenido de oxígeno con el objetivo de que el sabor del agua sea mucho más agradable y, por último, conseguiremos, a veces, vitrificar el amoníaco.

2.2.9 Luz ultravioleta

La luz ultravioleta es una luz invisible para el ojo que trabaja entre las longitudes de onda son una millonésima parte de un metro [2]. Se encuentra entre la luz visible y los rayos y es uno de los métodos más complejos que se utilizan a la hora de la descontaminación de agua. Por ser el proceso utilizado experimentalmente en el trabajo, será desarrollado con más importancia más adelante.

2.3 Tecnología de oxidación fotoquímica

La tecnología de oxidación fotoquímica consiste en la exposición del agua contaminada a una luz ultravioleta (UV), mediante el uso o sin él de catalizadores y agentes químicos oxidantes que puedan potenciar la capacidad oxidativa de la luz UV [2]. A pesar de que esta luz es incapaz de ser visible para el ojo humano, tiene la capacidad de emplear para la desinfección de microorganismos, incluidos protozoos que son resistentes al cloro (Cl). Por otro lado, se trata de un proceso que es considerablemente respetuoso con el medio ambiente ya que no posee sustancias químicas y protege al agua frente a microorganismos perjudiciales [6].

2.3.1 Desinfección por Ultravioleta

Se trata de un proceso mayormente físico que proporciona una inactivación rápida de los agentes cuando los microorganismos pasan a través de las lámparas ultravioletas. Es un proceso muy eficiente debido a que no añade ningún tipo de compuesto químico al agua, simplemente la luz utilizada en el proceso. Tampoco suma más oxígeno por lo que se podría calificar como un proceso bastante limpio [2].

Otra razón por la que es un método satisfactorio es que los virus que se encuentran en el agua no son capaces de reproducirse al pasar por la luz UV, por lo que nos da la seguridad de que el agua no se va a contaminar más de lo que está. Se utiliza para eliminar contaminantes químicos, como por ejemplo, pesticidas, entre otros muchos.

2.3.2 Tamaño de aplicación

Es evidente que la luz UV provoca determinados daños fotoquímicos, sin embargo, éstos son reparados mediante fotorreactivación o reparación oscura, siempre y cuando sus porciones sean lo suficientemente pequeñas para poder albergarlo. Es vital que las dosis usadas para estos mecanismos sean realmente pequeñas, del orden de milijulios por centímetro cuadrado [2]. De hecho, se ha mostrado que para algunos microorganismos es prácticamente imposible este arreglo tras la exposición a una lámpara de baja o media presión ultravioleta irradiando dosis incluso más pequeñas que las citadas anteriormente.

Por lo tanto, es necesario que los sistemas que utilizan este método para desinfectar sean conscientes de que tienen que usar dosis cuyo tamaño no sea suficiente para garantizar que el daño celular provocado no pueda ser reparado. Para ello, necesita de la realización de pruebas de campo para ratificar una desinfección óptima.

2.3.3 Validez de la radiación UV

Después de haber realizado un importante número de investigaciones científicas, se ha demostrado la eficacia de la luz ultravioleta para no activar una numerosa lista de virus, agentes malignos y protozoos. Esta luz ofrece una asombrosa ventaja frente a la desinfección con cloro y es que se pueden inactivar protozoos nocivos para la salud de los habitantes.

Aquellos microorganismos que son liberados debido a la utilización del cloro como medio principal para la desinfección aumenta la probabilidad de poseer enfermedades para aquellas poblaciones en la que usa el mismo tipo de agua tanto en su uso como si fuese agua potable y en su uso para actividades del día a día [4].

Por lo anterior, la eficiencia de la luz ultravioleta depende de las características microbiológicas, físicas y químicas. Puede ser mejorada si se sabe de qué manera están asociados a las partículas.

2.3.4 Ventajas de UV

Hoy en día, más del veinte por ciento de las plantas de tratamiento de aguas residuales utilizadas en Norte América emplean esta tecnología [6]. Adicionalmente, no sólo en América ha crecido este método, sino que también ha aumentado notablemente en los últimos lustros. Posee numerosas ventajas en cuanto a la seguridad de sus municipios, lo que conlleva que hayan pasado de utilizar técnicas como en las que se utiliza cloro gas a esta fantástica tecnología.

La principal ventaja que nos presenta este método en relación al trabajo realizado es la no existencia de ningún efecto residual que afecte a cualquier organismo acuático y, por consiguiente, que eso permita el desarrollo de la flora y fauna en ambientes más cerrados como las dársenas de los puertos.

La desinfección es de uso fácil para los operadores. Al ser un proceso meramente físico, elimina el generar y manejar diferentes compuestos químicos que puedan ser tóxicos [2]. Por último, el equipo necesario para llevar a cabo este proceso requiere menos espacio que el utilizado en otros métodos.

2.3.5 Inconvenientes de UV

Debido a la escasa porción de los microorganismos puede dejar activados algunos virus, esporas y quistes [2].

La intensidad de la luz ultravioleta es un factor esencial a la hora de determinar los inconvenientes debido a que dependiendo del tiempo que tengan las lámparas, la colocación a la hora de hacer el experimento, la configuración de éstas y el lugar donde se han colocado, van a permitir que la radiación UV que nos afecte directamente a la persona que lo esté desarrollando sea mayor o menor. La exposición de un ser humano a radiaciones ultravioleta es uno de los principales factores de riesgo en los que se desarrolla cáncer de piel.

Por último, otras de las desventajas son las características del agua residual. Dentro de estas se incluyen la abundancia, los sólidos en suspensión y coloidales, parámetros que dependen de la física y de la química y de la densidad bacteriana que encontramos al principio. Dependiendo de la concentración de síndrome de shock tóxico y de los microorganismos se sabrá la cantidad de radiación

que llegará al organismo a desactivar. Por otra parte, las particularidades del agua residual se precisan en la tabla que se muestra a continuación [7].

Peculiaridades del agua residual	Efectos en la desinfección UV
Amoníaco, Nitritos y Nitratos	Efectos minúsculos
DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno)	Compuesto saturado, transmisión de radiación UV será reducida
Dureza	Afecta a la solubilidad de metales generando precipitaciones de carbonatos
Materiales húmicos	Alta absorbancia de radiación UV
PH	Afecta a la solubilidad de metales y carbonatos
SST	Absorbe radiación UV y protege a las bacterias de los sólidos

Tabla 2-1: Particularidades del agua residual.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Metodología

3.1.1 Procedimiento seguido

El procedimiento desarrollado se basa en la aplicación de una luz UV-C sobre las sustancias contaminantes como se explica en el apartado 3.1.2 de este trabajo, con el objetivo de degradarlas u oxidarlas. Esta degradación se medirá por absorbancia en un espectrofotómetro. La degradación de las sustancias se observa con una absorbancia que disminuye con el tiempo, y en última instancia llegando a cero para una degradación total. Antes de esto, se ha realizado un estudio sobre la longitud de onda óptima para medir cada una de las sustancias ensayadas. Una vez que se sabe cuál es la LO con la que trabajar, se comprobará en el espectrofotómetro cuál es la concentración máxima que el espectrofotómetro permite medir. Si la concentración inicial de nuestra muestra está por encima de la absorbancia máxima que el aparato puede medir, se diluirá la muestra para permitir una medida directa en el espectrofotómetro. Durante los experimentos de degradación con UV-C, se toman muestras periódicas del vaso de reacción, y se observa que la absorbancia disminuye a lo largo del tiempo. En caso de ser afirmativo, se anota la medida y se continúa con el experimento. En caso negativo, la absorbancia se quedará en torno al mismo valor que el inicial, indicando que no hay una degradación efectiva. El procedimiento termina cuando el valor de la absorbancia tiene un valor cerca de 0, o en su defecto, tiene un valor constante. Si la sustancia se degrada, el método se puede considerar satisfactorio. Posteriormente, se hará un estudio de la demanda química de oxígeno (DQO) para determinar si el proceso fotoquímico con UV-C es capaz, no solo de degradar moléculas grandes, si no también mineralizar tales contaminantes a CO₂ y agua (H₂O). Particularmente, para el tiametoxam se realizará un estudio de cromatología líquida de alta eficiencia (HPLC) para identificar de forma precisa su degradación en el sistema fotoquímico.

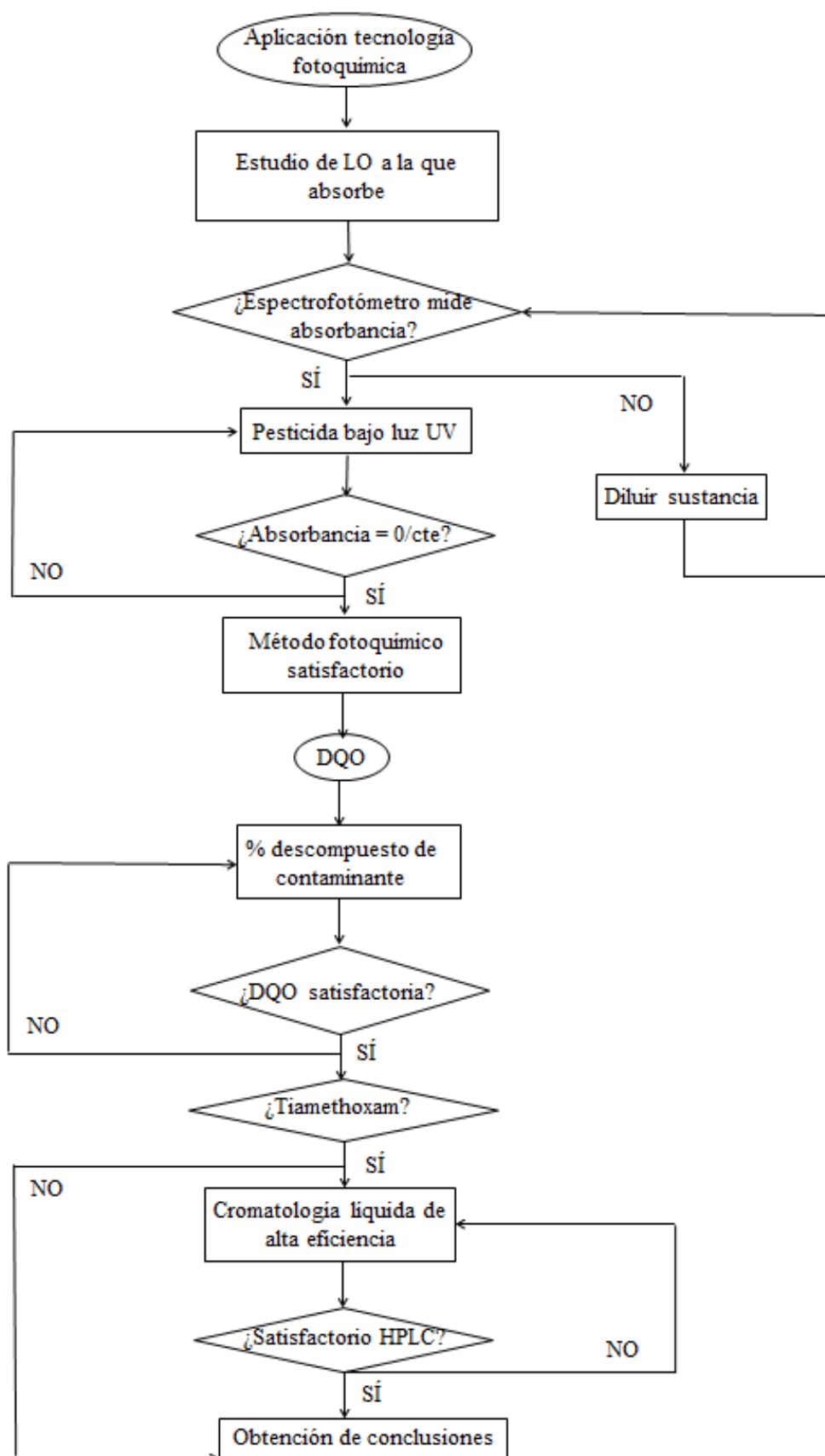


Figura 3-1: Procedimiento fotoquímico experimental desarrollado.

3.1.2 Sustancias utilizadas

Para la aplicación del método se han utilizado las sustancias relacionadas a continuación.

Pesticidas	Colorantes
Tiametoxam	Índigo Carmín
Piriproxifen	Oxalato de Verde de Malaquita
Difenoconazol	
Fosmet	

Tabla 3-1: Sustancias empleadas

3.1.2.1 Tiametoxam

El Tiametoxam es un pesticida utilizado a nivel doméstico e industrial en distintos campos de cultivo, plantas ornamentales, y césped. Esta sustancia ha sido detectada en aguas tanto superficiales como subterráneas por debajo de los niveles de valor guía [8]. Las personas pueden estar expuestas a este pesticida ingiriendo de manera líquida o sólida productos contaminados expuestos a este pesticida. La presencia de tiametoxam en cantidades elevadas durante un período de tiempo se ha demostrado que provoca adversidades en el sistema reproductor de hombres y mujeres.

Es una sustancia neonicotinoide que ayuda a proteger contra los pulgones chupadores y masticadores y escarabajos, entre otros. Se usa en una gran variedad de cultivos, incluyendo maíz y soja. También se utiliza para proteger corrales de ganado, gallineros, granjas de césped, céspedes de distintos campos de actividades deportivas, como fútbol y golf, plantas domésticas, e incluso árboles de Navidad. Aparte de estos usos del día a día, se utiliza para preservar la madera y tratar con semillas. En la última década, su uso ha incrementado notablemente.

Para comprobar los efectos negativos que puede tener esta sustancia sobre la salud del cuerpo humano, se han realizado estudios con animales exponiéndoles a dosis elevadas del pesticida durante un corto período de tiempo, causando en ellos una serie de efectos adversos en el hígado y en los órganos reproductivos de las hembras. El tiametoxam se encuentra a un valor de doscientas partes por billón en el agua [8], por lo que, una persona tendrá un riesgo muy pequeño.

Por lo dicho anteriormente, es necesario llevar a cabo unas normas de seguridad con el objetivo del manejo óptimo del producto. Es obligatorio seguir rigurosamente las medidas escritas en la etiqueta. Una de las principales es la obligatoriedad de lavarse las manos antes y después de su uso.

Su fórmula química es $C_8H_{10}ClN_5O_3S$. Se mide en una longitud de onda de 245 nm y la concentración empleada en este estudio de degradación fotoquímica fue de 25 mg/L.



Figura 3-2: Estructura química del Tiatometoxam.

3.1.2.2 Piriproxifen

Se trata de un insecticida que regula el crecimiento de los insectos, que actúa sobre los diferentes estados de desarrollo de éstos. Su nombre comercial es “PITCH”. Posee actividad por ingestión y contacto. Contiene 10% p/v de Piriproxifen. Se trata de un compuesto que se encuentra concentrado emulsionablemente, es decir, posee una alta cantidad relativa al ingrediente activo, disuelto en un disolvente. [9].

Afecta a la fisiología de la morfogénesis y reproducción de los insectos, por lo tanto, las hembras que pongan huevos con contenidos de hormonas juveniles, sus embriones no serán capaces de desarrollarse. En larvas y pupas, los adultos se ven afectados en términos relacionados con la reproducción, ya que producen malformaciones de órganos genitales y fallos del apareamiento, mientras que en otros disminuye la viabilidad de los huevos que ponen. Posee elevada persistencia lo que aumenta la probabilidad de que entre en contacto con el insecto, o, que sea ingerido por él [10].

Está autorizado a usarse en tratamientos insecticidas en cultivos cítricos y semilleros hortícolas. Tiene aplicación en pulverización normal. En función del cultivo o insecto donde se desee aplicar, se deberá aplicar en diferente medida. Asimismo, es necesario que se lleven a cabo una serie de medidas de seguridad, entre las que es necesario que haya un intervalo de tiempo entre la última aplicación y la recolección de plantas o frutos que sean para el consumo humano o para la entrada de ganaderos.

Su fórmula química es $C_{20}H_{19}NO_3$. Se mide en una longitud de onda de 254 nm y la concentración de la disolución usada en este estudio fue de 0.19 mg/L.

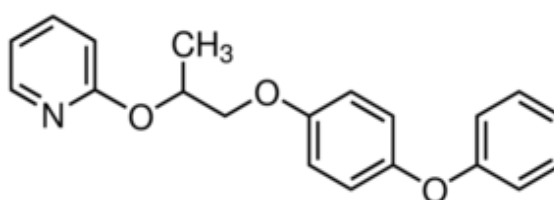


Figura 3-3: Estructura química del Piriproxifen.

3.1.2.3 Difenoconazol

Esta sustancia se trata de un fungicida sistémico, se encuentra dentro del grupo de los triazoles, se aplica de manera preventiva y curativa. Su nombre comercial es “ARTIC”. Penetra rápidamente en la planta mostrando un movimiento traslaminar y presentando un sistema local. Tiene un uso foliar de aplicación. Se encuentra también concentrado emulsionablemente conteniendo nafta disolvente de petróleo y 25% p/v de Difenoconazol. Se aplica mediante pulverización manual.

Posee numerosas aplicaciones autorizadas en distintos productos, como por ejemplo, en alcachofas, donde se aplican dosis de unos 8 mL de pesticida cada 15 L de agua. En dicho producto, es

necesario realizar las aplicaciones con un intervalo de tiempo entre ellas y estableciendo un plazo de seguridad [11].

Debido a su amplio campo de actividad se hace óptimo su uso en el control de enfermedades producidas por complejos fúngicos. Sus aplicaciones foliares pueden producir manchas cloróticas en las hojas pero sin tener efecto en el rendimiento. La máxima absorción de este producto se desarrolla a las dos horas, asegurando un efecto curativo durante el proceso de implantación de la enfermedad [12].

Su fórmula química es $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$. Se mide en una longitud de onda de 220 nm y la concentración de la disolución empleada en este estudio fue de 0.38 mg/L.

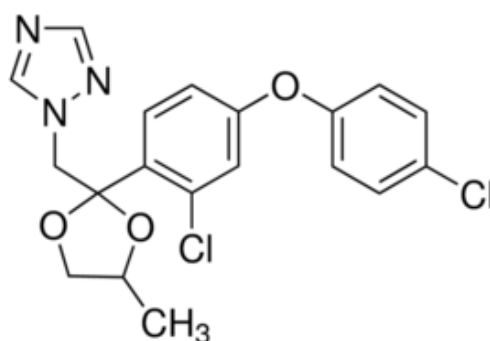


Figura 3-4: Estructura química de Difenoconazol.

3.1.2.4 Fosmet

Es un insecticida organofosforado que tiene un enorme rango de acción contra plagas de cultivos. Su nombre comercial es “ASPID 50 WP”. Principalmente, contra la mosca de la fruta, grafolita anarsia, carposcapsa, pila del peral, prays, entre otros. Por ello, tiene numerosas aplicaciones, entre ellas, su aplicación en naranjas, usada para el control de la ceratitis en la naranja, donde es recomendable realizar una única aplicación foliar cuando el fruto comienza a colorear toda la superficie. Se emplea con una relación de 100 g/100 L de agua. Para su aplicación, generalmente, se trata de una dosis de tamaño como el mencionado anteriormente, siendo necesario agitarla hasta conseguir que el producto se suspenda homogéneamente.

Como todos los pesticidas explicados anteriormente, hay un plazo de seguridad en cuanto a la aplicación del producto se refiere, siendo en la mayoría de ellos de treinta días.

Por último, hay que llevar a cabo una serie de precauciones a la hora de utilizar este pesticida. Es recomendable corregir el pH mediante un acidificador. La actividad de dicho insecticida puede verse afectada cuando el agua empleada en la preparación del caldo de tratamiento tiene un pH por encima a 7. Debido a lo tóxico que puede llegar a ser este producto, es vital no aplicarlo en la época de floración de las abejas [13].

Su fórmula química es $C_{11}H_{12}NO_4PS_2$. Se mide en una longitud de onda de 224 nm y la concentración de la disolución usada en este estudio fue de 7.6 mg/L.

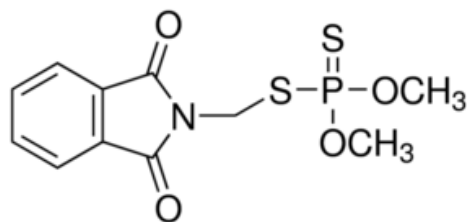


Figura 3-5: Estructura química del Fosmet.

3.1.2.5 Índigo Carmín

Se trata de un colorante sintético de color azul que está relacionado con el índigo natural. Se fabrica a partir de organismos modificados genéticamente, en combinaciones de colorante o se sintetiza a partir de la fenilglicina. También, se puede producir de forma natural en la savia del arbusto, pero no es muy común. Normalmente, se suele emplear en el sector alimentario en pastelerías, algunas bebidas, galletas, entre otros. Asimismo, se utiliza en medicamentos y cosméticos, y también puede ser utilizado como tinte de los pantalones vaqueros, popularmente conocidos como “jeans”.

En cuanto a los efectos que se pueden asociar a este colorante hay tanto primarios como secundarios. Relacionado con los secundarios hay informes contradictorios. Sin embargo, en grandes dosis puede provocar hiperactividad, náuseas, hipertensión, problemas respiratorios, reacciones cutáneas, e incluso puede actuar como un liberador de histamina, que es una sustancia utilizada como mensajera entre la hormona y neurotransmisor en varios procesos del organismo. Su uso habitual en alimentos nunca ha provocado la existencia de efectos adversos.

Su fórmula química es $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$. Se mide en una longitud de onda de 611 nm y la concentración de la disolución usada en este estudio fue de 50 mg/L.

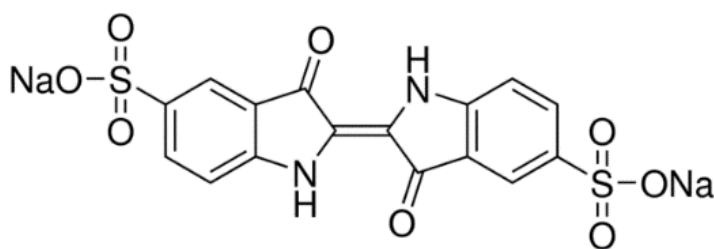


Figura 3-6: Estructura química del Índigo Carmín.

3.1.2.6 Oxalato de Verde de Malaquita

Es un colorante verde activo frente a una diversa variedad de parásitos externos y agentes patógenos como bacterias u hongos. Posee múltiples aplicaciones para el tratamiento entre las que destacan contra parásitos protozoos de agua dulce.

Tiene diferentes usos principalmente en piscicultura, microbiología y odontología. El primero de ellos se utiliza para luchar contra la enfermedad del punto blanco. Algunos animales como los peces o los gatos no toleran este producto. En cuanto al segundo de sus usos, se utiliza como tinción de esporas. También como contra tinción con colorantes rojos. En odontología, se emplea como enjuagatorio para la detección de la placa bacteriana antigua.

Puede poseer distintos efectos nocivos para el cuerpo humano en caso de ingestión. Puede provocar lesiones oculares graves. Este colorante también muy nocivo para organismos acuáticos, con efectos durante un tiempo considerable.

Su fórmula química es $C_{23}H_{25}N_2 \cdot C_2HO_4 \cdot 0.5 \cdot C_2H_2O_4$. Se mide en una longitud de onda de 620 nm y la concentración de la disolución usada en este estudio fue de 8.5 mg/L.

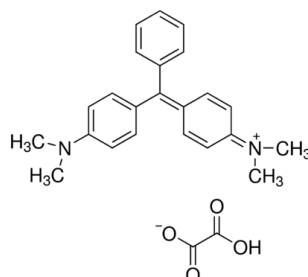


Figura 3-7: Estructura química del Verde de Malaquita de Oxalato.

3.2 Desarrollo experimental

3.2.1 Selección de la longitud de onda

El primer paso del desarrollo se trata de identificar la longitud de onda (LO) a la que la muestra de la sustancia produce cambios de la absorbancia. Para ello, se toma del pesticida una muestra y se mide la absorbancia en relación a la longitud de onda en el espectrofotómetro. Mide la absorbancia en un rango de LO bastante amplio para poder determinar exactamente la medida con la que trabajar posteriormente. Es necesario realizar un ensayo exhaustivo y preciso sobre la longitud de onda para que luego el experimento fotoquímico funcione.

Durante esta primera fase, el primer problema se encontró debido a los límites del aparato con el que medir la longitud de onda. Resultó ser que el límite superior de absorbancia tenía un valor muy elevado en las muestras empleadas por lo que, en determinados casos, ha sido necesario diluir las sustancias contaminantes.

3.2.2 Cubetas de ensayo de cuarzo

Para poder realizar la medida del espectrofotómetro de manera satisfactoria es necesario tomar las muestras en cubetas de cristal de cuarzo, también llamado cristal de roca, se utilizan en la región UV y el rango de longitud de onda está dentro del necesario para poder medir. Se sabe información de que las cubetas son de cuarzo debido que en el lateral se encuentra dibujado un “Q”.

La otra opción que en un principio se barajó fue la de utilizar cubetas de vidrio. Sin embargo, este material no cumple con las especificaciones necesarias para poder realizar las mediciones en el espectrofotómetro debido a que no es capaz de absorber por los laterales el haz de luz que se genera a la hora de obtener los resultados de la absorbancia.

3.2.3 Disoluciones empleadas

Debido a las limitaciones del espectrofotómetro, ha sido necesario realizar determinadas disoluciones de las sustancias que en un principio se iban a realizar. Sin embargo, estas disoluciones no han supuesto ningún impedimento, más que el estudio de cada sustancia para determinar si estaba dentro de los parámetros, en el desarrollo del trabajo debido a que las mediciones se realizaron con una concentración menor de la que tenía inicialmente.

Por ello, se ha ido probando experimentalmente cómo de concentrado había que tener la sustancia con el objetivo de que estuviese dentro de los parámetros establecidos para poder tener el resultado más cercano al límite superior. De esta manera, se facilita la lectura de la cinemática de los compuestos químicos y es más visible la degradación de estos.

Las sustancias empleadas, tanto las que han tenido que ser diluidas como las que no, se encuentran explicadas en 3.1.2.

3.2.4 Aplicación de la técnica fotoquímica

El método a desarrollar, se trata de una de las técnicas más complejas de tratamiento de aguas, como está referenciado en el apartado 2.3. Una vez realizadas las disoluciones oportunas en cada una de las sustancias a analizar y sabiendo la longitud de onda exacta, se toma una muestra inicial antes de que se ponga bajo la influencia de la luz UV-C. Una vez medida la absorbancia en el espectrofotómetro, se mete en un lugar oscuro la muestra y se deja bajo la influencia de la luz UV durante diez minutos. Cada período de tiempo se toma una muestra con el objetivo de analizar si realmente el método es óptimo. En el caso de que la medida después de los primeros diez minutos de tratamiento, se vuelve a coger una muestra y a medirla. Si dicha muestra es menor, resultará ser que el método es eficiente y se seguirá analizando para comprobar cuál es la velocidad de degradación de la muestra.

A medida que el tiempo de medida va avanzando, hay que tener en cuenta que la sustancia en cuestión cada vez va a tardar más tiempo en degradarse, por lo que, en función de qué muestra empieza a obtener valores de absorbancia cada vez más constantes y cuánto tiempo se encuentren bajo la influencia del método se obtendrán diversas y diferentes conclusiones. A continuación, se muestra cómo se ha aplicado en el laboratorio el método explicado.



Figura 3-8: Experimentación fotoquímica.

3.2.5 Espectrofotometría

Técnica utilizada dentro de la aplicación fotoquímica del método experimental que se basa en la utilización de un espectrofotómetro, mostrado en la imagen que se muestra, que es capaz de medir la

absorbancia de cada una de las muestras que se toman de las sustancias con el fin de poder tomar los diferentes datos para el análisis de resultados.

Su funcionamiento consiste en la absorción de una luz que mide la absorbancia que se refleja a través de las cubetas de cuarzo que son las utilizadas en el desarrollo experimental de este trabajo. A continuación, se muestra una imagen del espectrofotómetro utilizado en la medición de la absorbancia.

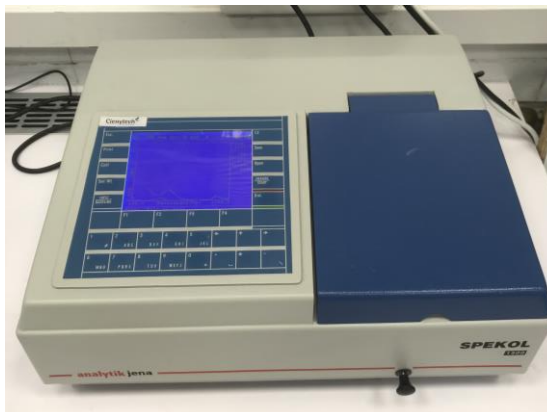


Figura 3-9: Espectrofotómetro donde se mide absorbancia.

3.2.6 Análisis de la Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) nos permite conocer la cantidad de materia orgánica que posee el agua. Se refiere a la cantidad de oxígeno necesario para degradar por medio de un proceso de oxidación, el total de dicha carga orgánica. Se realiza bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.

Por tanto, su objetivo es realizar un estudio sobre la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica por medios químicos y así convertirla en dióxido de carbono y agua. Cuanto mayor es la DQO más contaminante será la sustancia que se esté analizando.

Es una técnica que permite ver cuánta concentración tiene la sustancia que se está estudiando, pero no significa que este descompuesta del todo, sino que de la sustancia inicial se hayan creado otras moléculas diferentes, y, en su conjunto, la sustancia siga estando descontaminada. Por lo que, este análisis es óptimo para demostrar qué porcentaje de las sustancias utilizadas ha sido descompuesto.

3.2.7 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia

La Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) es una técnica que se utiliza para separar los distintos componentes que posee una sustancia a través de diversas iteraciones químicas entre lo analizado y la columna cromatográfica [14].

Particularmente, durante este trabajo, una vez realizado todo lo anterior y teniendo la curiosidad de si realmente el compuesto principal de las sustancias a analizar se eliminaba, se ha realizado este análisis de un solo pesticida, debido a la falta de tiempo, de cómo evolucionan los compuestos a medida que el tiempo de degradación va avanzando. Es decir, se tomó la muestra inicial viendo qué cantidad de sustancia había inicialmente y se fue analizando comprobando cómo cambiaban las moléculas.

4 RESULTADOS

El experimento se ha llevado a cabo a través de determinados períodos de tiempo en función de cómo respondían las sustancias a tratar con respecto a lo que se estaba midiendo. Por ello, se ha realizado un estudio de cómo varían cada uno de los componentes medidos durante la primera fase de medición y, en función de la tendencia que tienen estos, se ha realizado un estudio de cómo degradan finalmente dichos componentes viendo si los que tenían mayor rapidez tienden a degradarse completamente con el tiempo, el cual se necesitaba bastante, se degrada la sustancia completamente hasta cero.

Por todo lo explicado en el párrafo anterior, se demuestran los resultados de cada una de las sustancias que se han tratado. Para ello, se ha tenido a bien dividir las sustancias en dos bloques principales, siendo estas los pesticidas y los colorantes.

4.1 Resultados

4.1.1 Absorbancia

4.1.1.1 Pesticidas

Se ha llevado a cabo un total de cuatro mediciones.

- Tiatometoxam:

Fue el primer pesticida que se midió. Fue necesario realizar la experimentación dos veces para comprobar que se estaba realizando de manera satisfactoria y que el método empleado era el adecuado.

Aunque la medición de la sustancia fue continua, quedan dividido en dos los resultados obtenidos como se explicó anteriormente.

En la tabla de absorbancia, se representa el tiempo que pasa con respecto a la primera medición y el tiempo en el que se toma la muestra final.

Los datos de la gráficas que se encuentran a continuación, están referenciados con el valor de concentración, medida a través de la absorbancia, que se midió la muestra y, a partir de ella, se empezó a contar el tiempo teniendo en cuenta la hora en la que se tomó.

Hora (h)	Hora (min)	ABS @ 245 nm	C/C ₀
0	0	1,514	1
0,17	10	1,195	0,789
0,33	20	0,918	0,606
0,50	30	0,756	0,499
0,67	40	0,669	0,442
0,83	50	0,667	0,441
1,00	60	0,666	0,440
1,50	90	0,652	0,431
2,00	120	0,635	0,419
5,75	345	0,514	0,339
6,00	360	0,511	0,338
7,28	437	0,485	0,320

Tabla 4-1: Datos de Tiametoxam a lo largo del tiempo.

En los resultados generados en la tabla de arriba se muestra el tiempo en minutos realizando una experimentación de siete horas y casi veinte minutos donde se muestra la degradación de la sustancia.

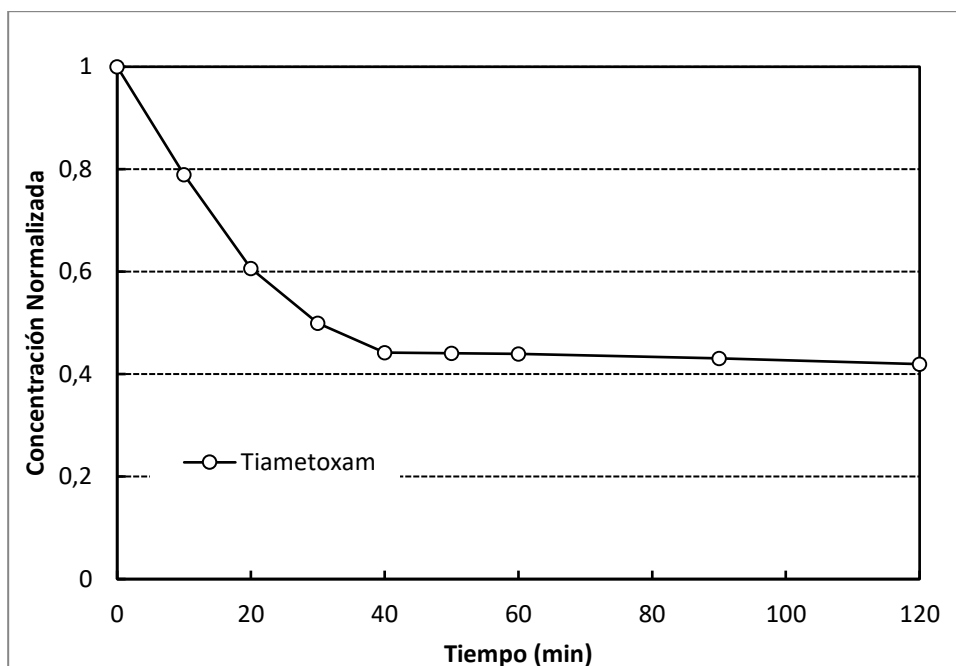


Figura 4-1: Gráfica concentración en función del tiempo primeras dos horas.

En la gráfica se muestran los resultados de las dos primeras horas de muestreo de la sustancia. Se ve reflejado en ella, como el pesticida en los primeros veinte minutos de experimentación degrada bastante rápido debido a que tiene bastante contenido contaminante en él. Más tarde, se ve cómo empieza a estabilizarse la medida, siendo una degradación principalmente exponencial.

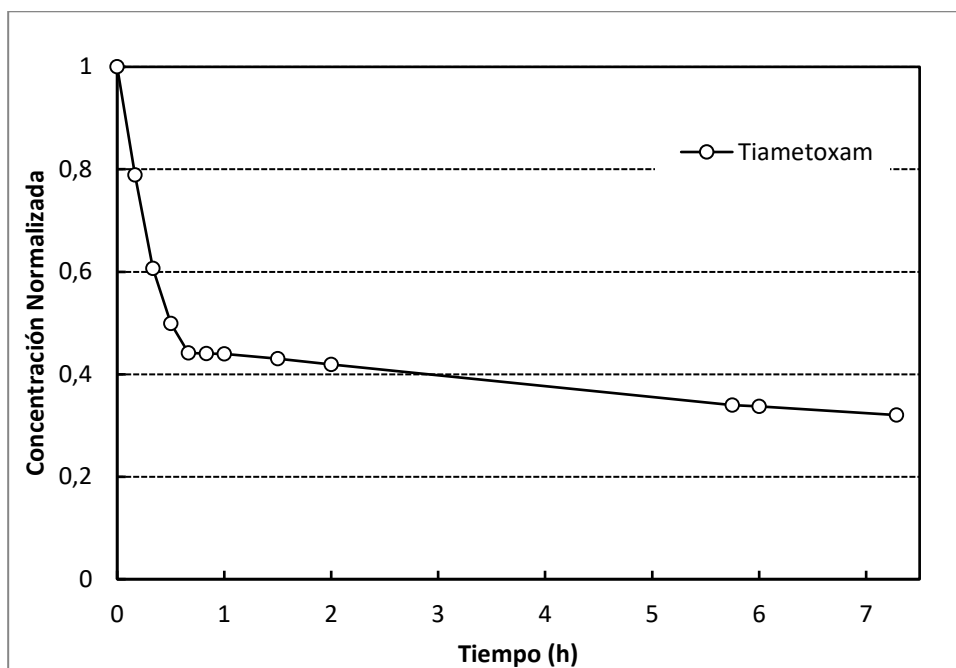


Figura 4-2: Gráfica de degradación del resto de horas.

Una vez que la sustancia empezó a tener una tendencia muy constante a lo largo del tiempo, se empezó a medir cada intervalo de tiempo más grande con el fin de que se pudiese ver si realmente degradaba totalmente o no.

Como bien se refleja en la gráfica, después de más de siete horas de aplicación de la tecnología fotoquímica en la sustancia, se encuentra prácticamente constante la concentración, por lo que, el método es efectivo, pero no lo degrada totalmente. Para ser más preciso, el cociente entre la concentración inicial y la concentración de la muestra final es superior a 0.3, siendo 0.4 cuando llevaba por encima de dos horas. Por lo tanto, en más de cinco horas solo degradó 0.1.

- Piriproxifen:

Fue el segundo elemento que se realizó. También se realizaron dos mediciones de la sustancia con el objetivo de comprobar si degradaba completamente debido a que en un principio se cometió un error de principiante creyendo que con dos horas de medición iba a ser suficiente sacar conclusiones.

El fluorescente violeta estuvo encendido durante todo el tiempo de la experimentación tomando las muestras cada cierto tiempo en función de los datos que se iban obteniendo de la sustancia.

Hora (h)	Hora (min)	ABS @ 254 nm	C/C ₀
0	0	1,058	1
0,17	10	0,994	0,940
0,33	20	0,905	0,855
0,50	30	0,856	0,809
0,67	40	0,791	0,748
0,83	50	0,705	0,666
1,00	60	0,684	0,647
1,50	90	0,601	0,568
2,00	120	0,522	0,493
2,67	160	0,499	0,472
3,22	193	0,491	0,464
4,00	240	0,482	0,456
5,00	300	0,474	0,448
6,00	360	0,468	0,442

Tabla 4-2: Datos del Piriproxifen con respecto a tiempo y absorbancia.

La experimentación de la tabla que se muestra arriba, los datos están referenciados con respecto al valor de la muestra inicial tomada.

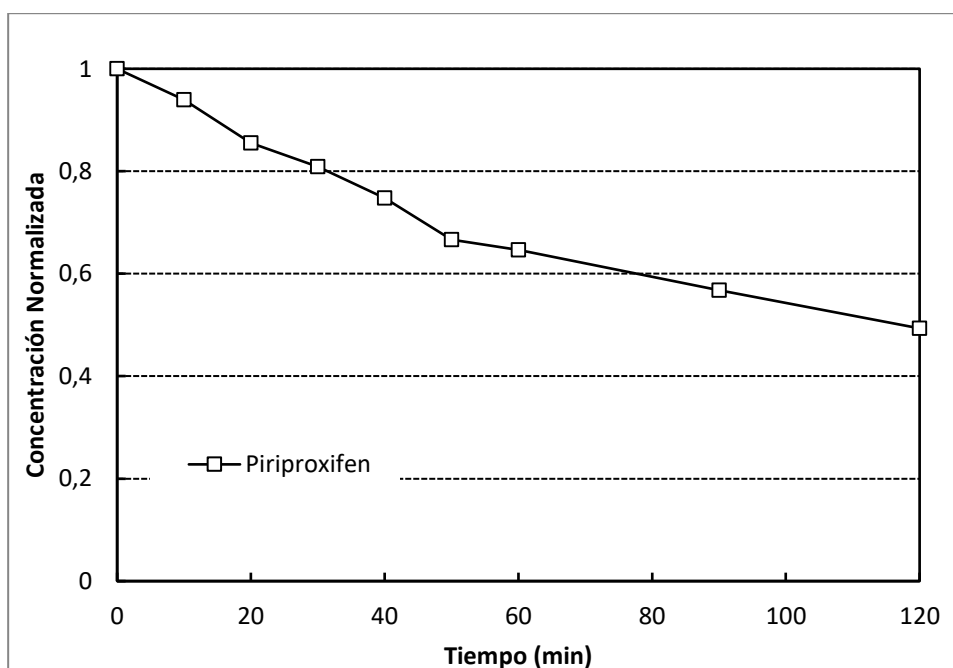


Figura 4-3: Gráfica de concentración en función del tiempo primeras dos horas.

Se representan los datos de las mediciones durante las dos primeras horas de experimento de este elemento. Se muestra como la sustancia degrada con respecto a la medida inicial. Sin embargo, no lo hace a un ritmo tan rápido. Durante las dos primeras horas, todavía no se representa una clara estabilización de la muestra, por lo que se sigue midiendo para ver cómo se va degradando en función del tiempo.

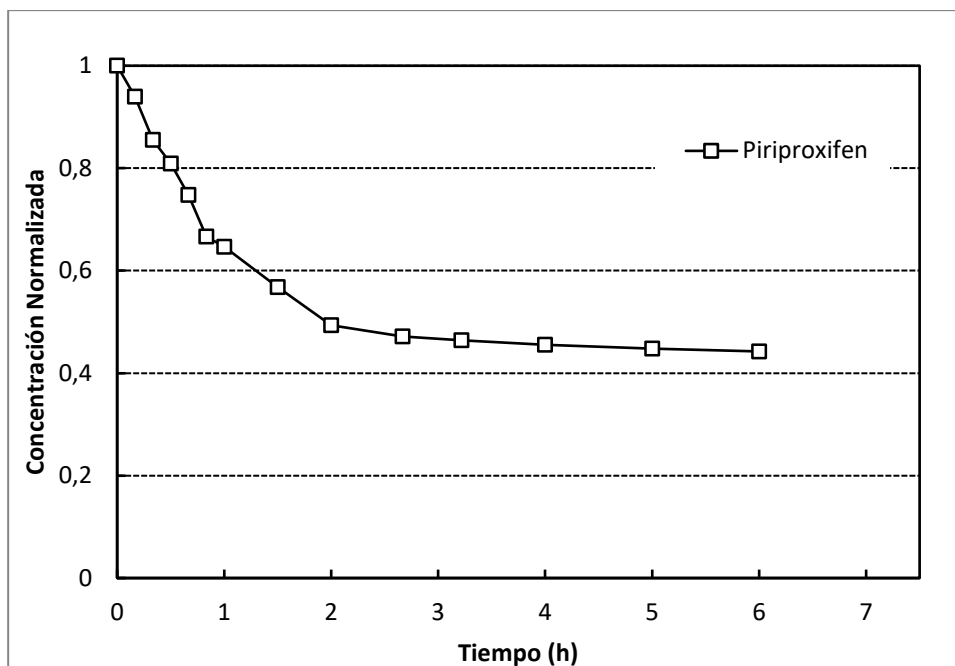


Figura 4-4: Gráfica del resto de horas de degradación.

Como se muestra en la gráfica, lo que en un principio parecía que iba a tardar mucho tiempo en estabilizarse la medida, se ve como la medida después de las dos primeras horas se empieza a estabilizar bastante rápida siendo su variación de la degradación muy pequeña después de los primeros ciento veinte minutos. Se continúa con la medida durante las siguientes cuatro llegando a un total de seis y viendo que, efectivamente, en esas cuatro horas de más experimentación la sustancia no llega a degradar ni 0.05 de una concentración a otra.

Durante la toma de datos del “Piriproxifen”, también se empezaron a dejar espacios de tiempo mayores cuando se empezó a observar que empezaba a estabilizarse cada una de las medidas tomadas en el espectrofotómetro.

- Difenoconazol:

El Difenoconazol fue el tercer elemento que se realizó en la experimentación. Al igual que en las otras dos evaluaciones realizadas anteriormente, también se expuso la disolución de la sustancia durante todo el tiempo bajo la presencia de la luz ultravioleta.

Hora (h)	Hora (min)	ABS @ 220 nm	C/C ₀
0	0	1,31	1
0,17	10	1,129	0,862
0,33	20	1,037	0,792
0,50	30	0,942	0,719
0,67	40	0,865	0,660
0,83	50	0,782	0,597
1,00	60	0,735	0,561
1,17	70	0,655	0,500
1,33	80	0,575	0,439
1,50	90	0,54	0,412
1,67	100	0,512	0,391
1,83	110	0,465	0,355
2,00	120	0,446	0,340
5,50	330	0,224	0,171

Tabla 4-3: Datos del Difenoconazol con respecto al tiempo.

Los datos tomados durante la experimentación, que se muestran en la tabla, son aproximadamente de seis horas bajo la influencia de la sustancia con la luz UV.

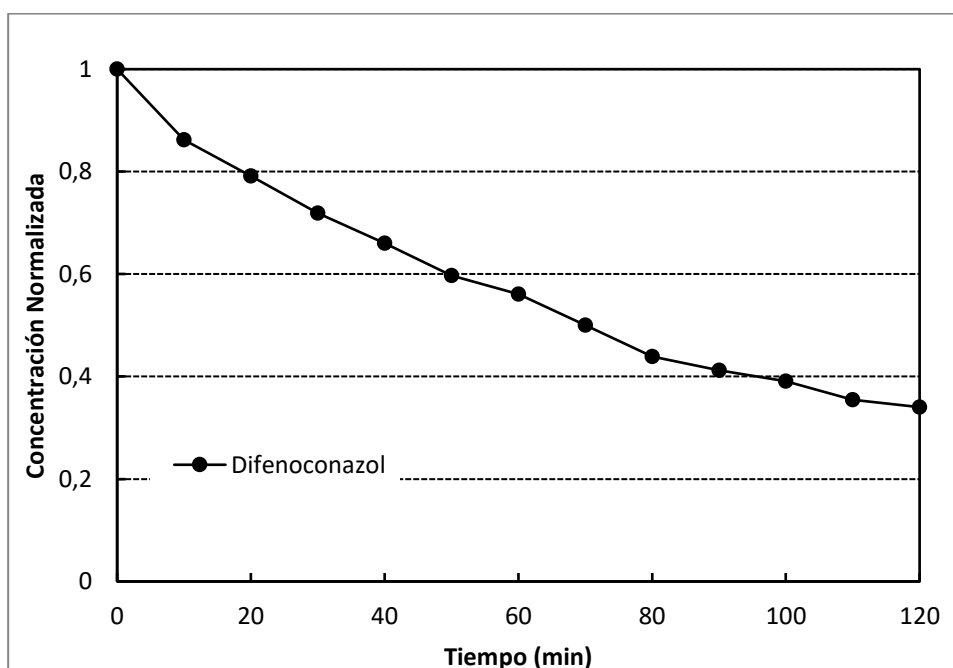


Figura 4-5: Gráfica de la concentración en función del tiempo primeras dos horas.

En la figura de arriba se pueden observar los datos de la muestra representados en una gráfica, al igual que las anteriores, donde se ve cómo la sustancia se va degradando en función del tiempo con respecto a la concentración que se tenía inicialmente. Se observa que es una degradación prácticamente constante donde no se produce en ningún momento en este tiempo algún cambio extraño durante las medidas.

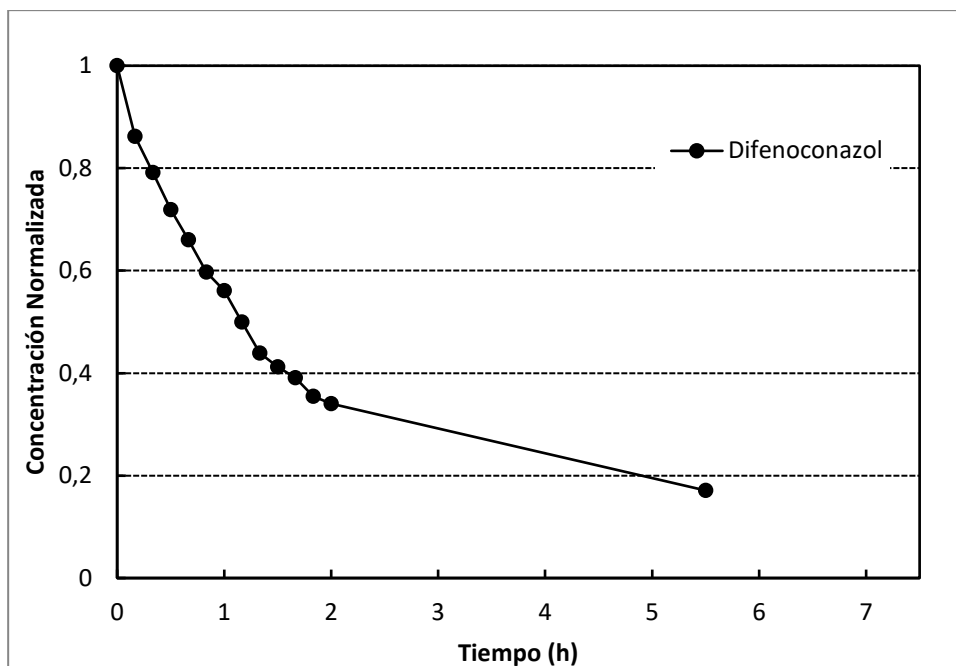


Figura 4-6: Gráfica del resto de horas de degradación.

Durante las siguientes horas de cálculos, se observa cómo el pesticida empieza a degradarse con forme el tiempo empieza a aumentar, siempre teniendo la luz ultravioleta encendida bajo la influencia de la disolución de la sustancia. Es cuando el tiempo de la medición empieza a llegar a las dos horas de experimento cuando la gráfica empieza a coger la habitual forma de exponencial debido a que a medida que el tiempo avanza hay cada vez menos sustancia que degradar.

Se ve que el pesticida empieza a ser más constante después de las dos horas de influencia, realizando diferentes medidas hasta que completa casi las seis horas donde se muestra que su concentración se encuentra bastante por debajo que la que se tomó inicialmente.

- Fosmet:

Se trata del último pesticida del que se ha realizado la experimentación. Para tomar medidas de este, se realizó una única prueba con el objetivo de volver a comprobar que la sustancia degradaba similar a cómo lo han hecho el resto de sustancias. Al igual que para el resto de sustancias se ha realizado toma de datos durante las dos primeras de manera más exhaustiva para luego completar el experimento viendo cómo termina de degradar la sustancia en sí y ver cómo afecta el tiempo.

Hora (h)	Hora (min)	ABS @ 224 nm	C/C ₀
0	0	1,294	1
0,17	10	1,272	0,983
0,33	20	1,228	0,949
0,50	30	1,183	0,914
0,67	40	1,149	0,888
0,83	50	1,124	0,869
1,00	60	1,079	0,834
1,17	70	1,047	0,809
1,33	80	1,029	0,795
1,50	90	0,995	0,769
5,83	350	0,782	0,604
7,00	420	0,714	0,552

Tabla 4-4: Datos del Fosmet con respecto al tiempo.

Los datos de la tabla anterior se relacionan con el pesticida a medir. Se han completado hasta un total de siete horas realizando distintas tomas de datos sin apartar la sustancia bajo la influencia de la bombilla de luz ultravioleta.

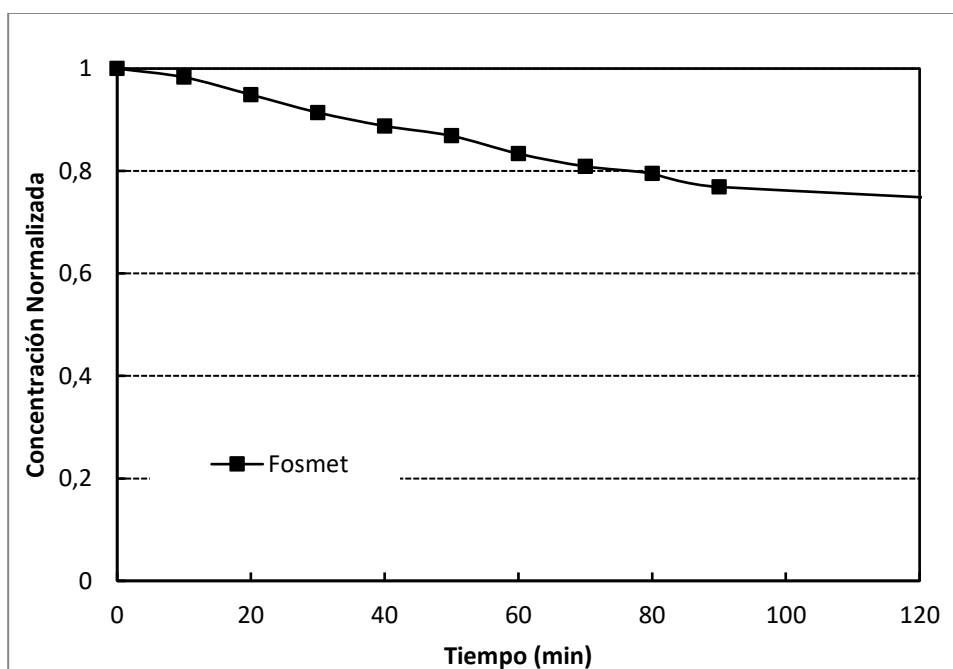


Figura 4-7: Gráfica de la concentración en función del tiempo primeras dos horas.

Durante las dos primeras horas de medidas, se observa cómo la sustancia se va degradando de manera casi constante y también se ve cómo le cuesta degradar, es decir, su velocidad de disminución de la concentración es más lenta en comparación con los otros tres pesticidas experimentados. No obstante, al acercarse a las dos horas de influencia del método, se observa como empieza a estabilizarse un poco la degradación.

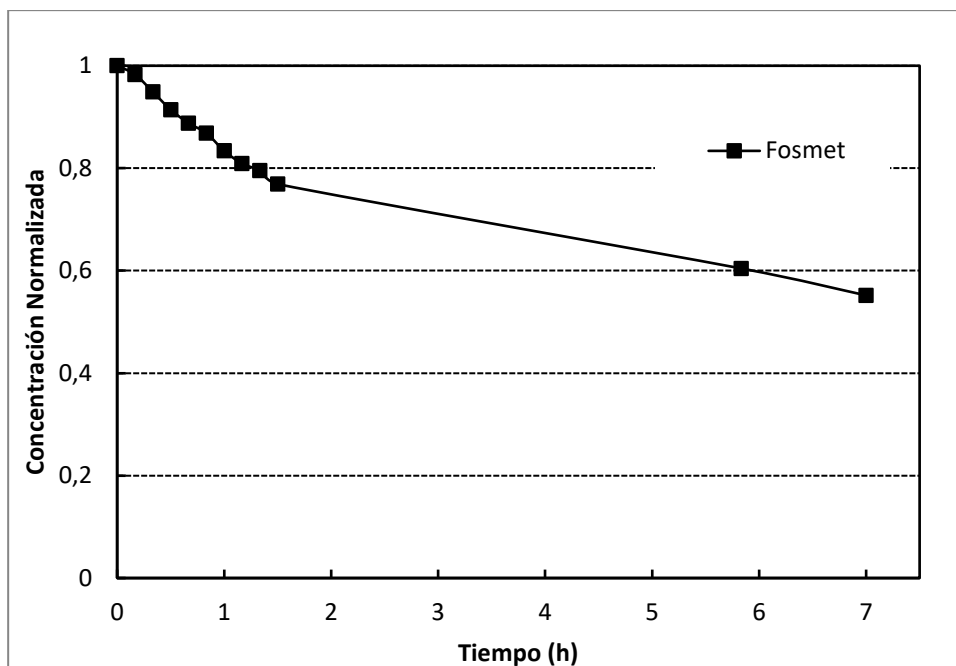


Figura 4-8: Gráfica del resto de horas de degradación.

Después de las dos primeras horas de muestreo, lo que parecía ser el principio de una estabilización al final de dicho tiempo, se ve que sigue degradando sin llegar a un punto en el que se pueda decir que está completamente estable. No obstante, se observa perfectamente que la sustancia tiende a disminuir su concentración con respecto a la inicial, pero no de una manera exponencial tan pronunciada como le sucede al resto del pesticida. Se muestra cómo después de siete horas de experimentación, la disolución no es capaz de llegar a disminuir su concentración a la mitad como en el resto de casos, degrada por debajo de la mitad en la mayoría de ellos.

- Comparativa pesticidas:

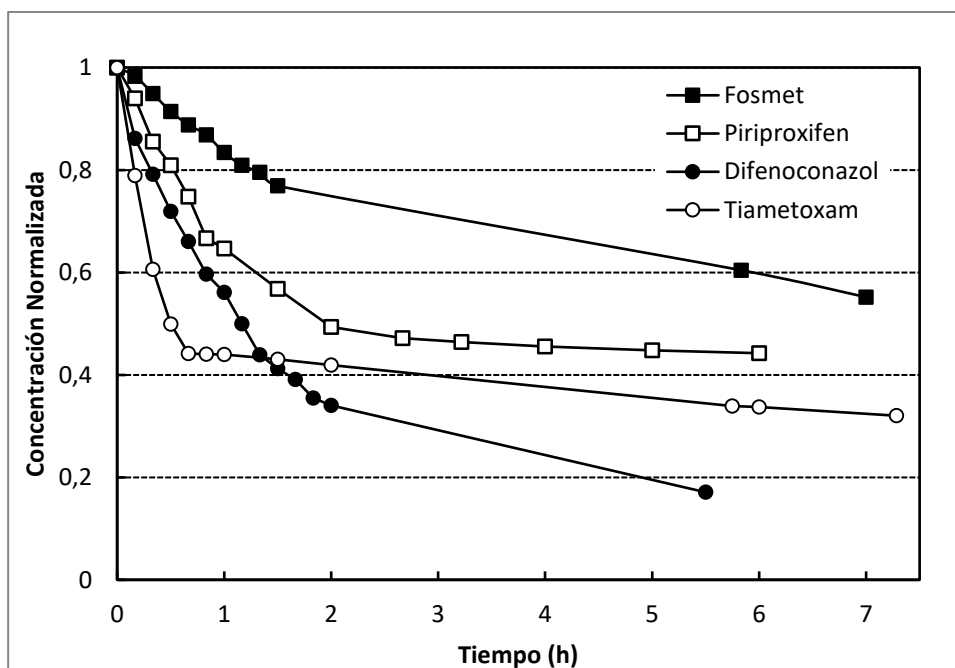


Figura 4-9: Gráfica comparación de pesticidas.

Como se muestra en la imagen de arriba, se muestra la degradación de los cuatro pesticidas puestos en común durante todo el tiempo que estuvieron expuestos bajo la influencia de la técnica fotoquímica.

Se refleja cuál de ellos degradó, en un principio, más rápido que el resto, y cuál fue el que consiguió eliminar mayores moléculas químicas. El “Tiametoxam” fue el que consiguió eliminar de forma más rápida su presencia de sustancia, mientras que el “Difenonazol” resultó ser el que eliminó más sustancia.

Una vez obtenidos los resultados de los cuatro pesticidas sobre los que se ha realizado el experimento, se pasará a exponer los resultados que se han tomado de los dos colorantes también medidos. Las conclusiones que se sacan de lo visto anteriormente se encuentran explicadas en 5.1.

4.1.1.2 Colorantes

Se han realizado experimentos con dos colorantes:

- Índigo Carmín:

Se trata de la penúltima sustancia de la que se tomaron medidas sobre cómo degrada con el paso del tiempo por el efecto de la lámpara ultravioleta. Se realizó una vez la medida del experimento sin apagar la bombilla ni tampoco el agitador durante el experimento.

Al igual que con los pesticidas, en la tabla de datos se muestran cada cuánto tiempo se tomaron las muestras al igual que el valor de la concentración que se obtuvo con respecto a la inicial.

Hora (h)	Hora (min)	ABS @ 611 nm	C/C ₀
0	0	1,559	1
0,17	10	1,536	0,985
0,33	20	1,516	0,972
0,50	30	1,457	0,935
0,67	40	1,397	0,896
0,83	50	1,351	0,867
1,00	60	1,287	0,826
1,17	70	1,239	0,795
3,00	180	0,614	0,394
5,00	300	0,423	0,271
6,00	360	0,354	0,227
16,17	970	0,007	0,004

Tabla 4-5: Datos del Índigo Carmín con respecto al tiempo.

En la tabla de arriba, se representan todos los datos de la medición realizada. Como se puede observar, se realizó hasta un total de más de dieciséis horas de experimento del que se sacaron diferentes conclusiones que con la experimentación de los pesticidas.

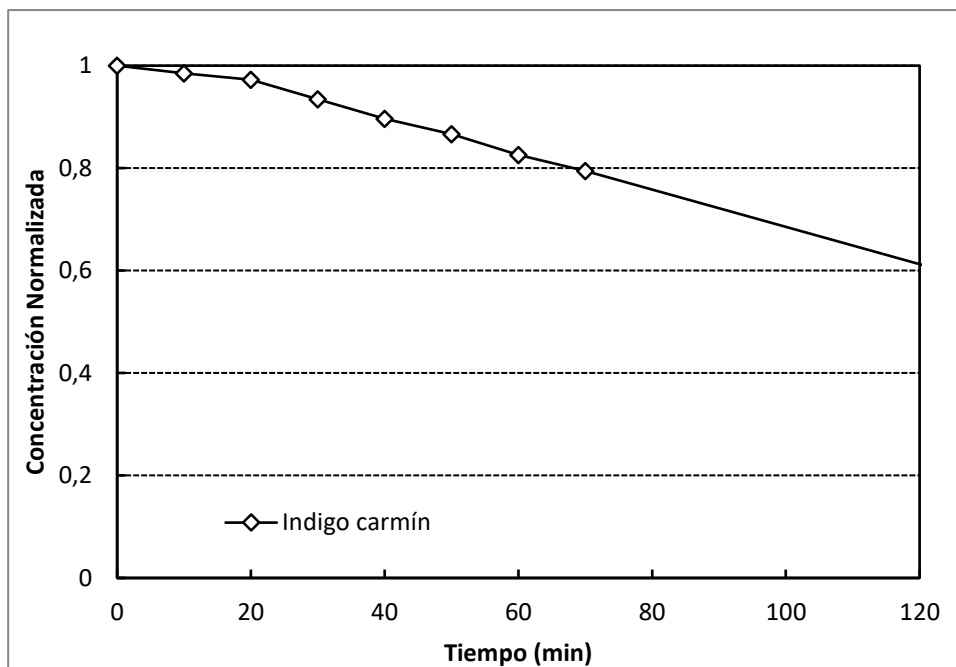


Figura 4-10: Gráfica de la concentración durante las dos primeras horas.

Se puede ver perfectamente que la sustancia empieza a degradar muy lentamente a la vez que constante. Al principio, esto causó un poco de incertidumbre debido a que al cambiar de compuesto las propiedades eran completamente diferentes. Por ello, al obtener resultados un tanto diferentes en este tiempo de experimento se continuó calculando para certificar de qué manera degradaba el colorante.

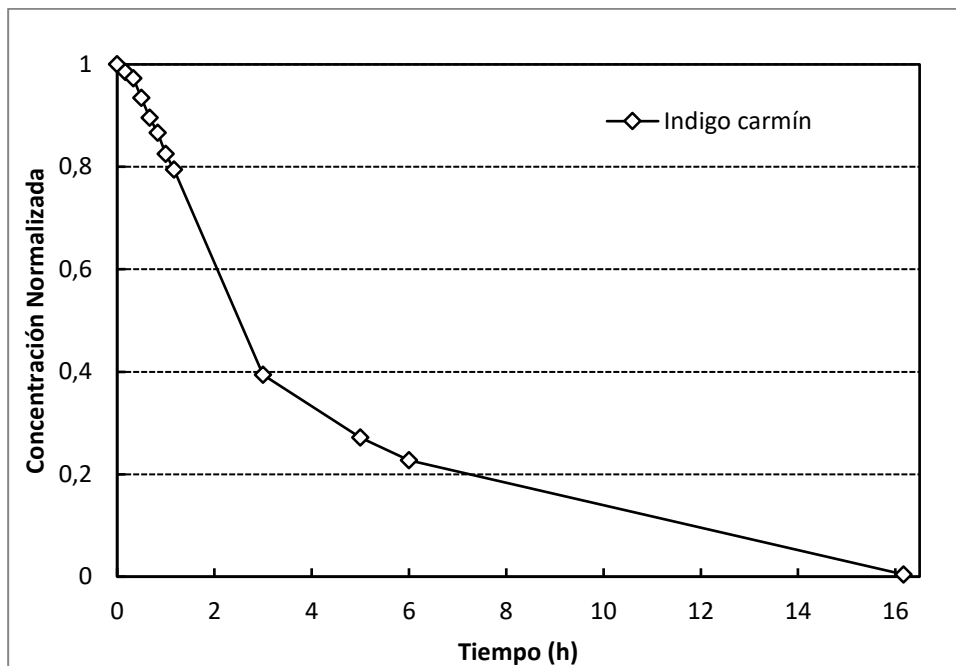


Figura 4-11: Gráfica del resto de horas de degradación:

Después de los ciento veinte primeros minutos de medida se observa como el colorante degrada constantemente a un ritmo bastante elevado del que se pensaba inicialmente que iba a degradar. Sin embargo, no es hasta después de casi tres horas de medida cuando la degradación empieza a estabilizarse, pero no del todo teniendo una tendencia considerable a limpiar la sustancia por completo.

Debido a esto, se dejó la muestra durante el tiempo necesario para comprobar que, efectivamente, el colorante fue capaz de degradar por completo llegando a prácticamente cero, como se puede ver en la tabla de datos.

- Oxalato de Verde de Malaquita:

Fue la última sustancia de la que se realizó mediciones en el trabajo. Al igual que el resto de elementos se realizó un análisis íntegro de lo medido.

Hora (h)	Hora (min)	ABS @ 620 nm	C/C ₀
0	0	1,492	1
0,17	10	1,491	0,999
0,33	20	1,464	0,981
1,03	62	1,265	0,848
1,50	90	1,14	0,764
7,37	442	0,317	0,212
8,00	480	0,284	0,190
8,67	520	0,259	0,174
10,00	600	0,191	0,128
12,00	720	0,113	0,076
12,67	760	0,09	0,060
13,67	820	0,063	0,042
14,67	880	0,041	0,027
15,67	940	0,02	0,013

Tabla 4-6: Datos del Oxalato de Verde de Malaquita con respecto al tiempo.

Para este colorante, se llevó a cabo más de quince horas y media de experimento. No fue necesario realizar más de una medida debido al riguroso procedimiento que se siguió.

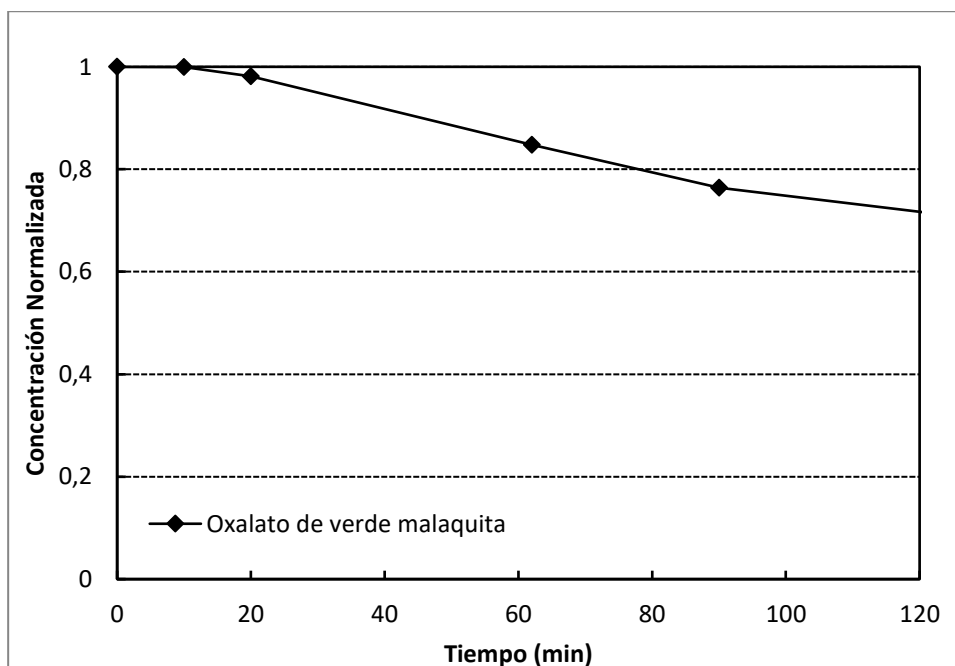


Figura 4-12: Gráfica de la concentración durante las dos primeras horas.

Al inicio de este colorante, la incertidumbre fue mucho mayor que en el resto de sustancias debido a que parecía que no iba a degradar prácticamente nada durante la primera media hora de observación.

Más tarde, dejando la muestra bajo la influencia de la luz, la sustancia empezó a degradar, aún así, seguía mostrando un comportamiento un tanto extraño.

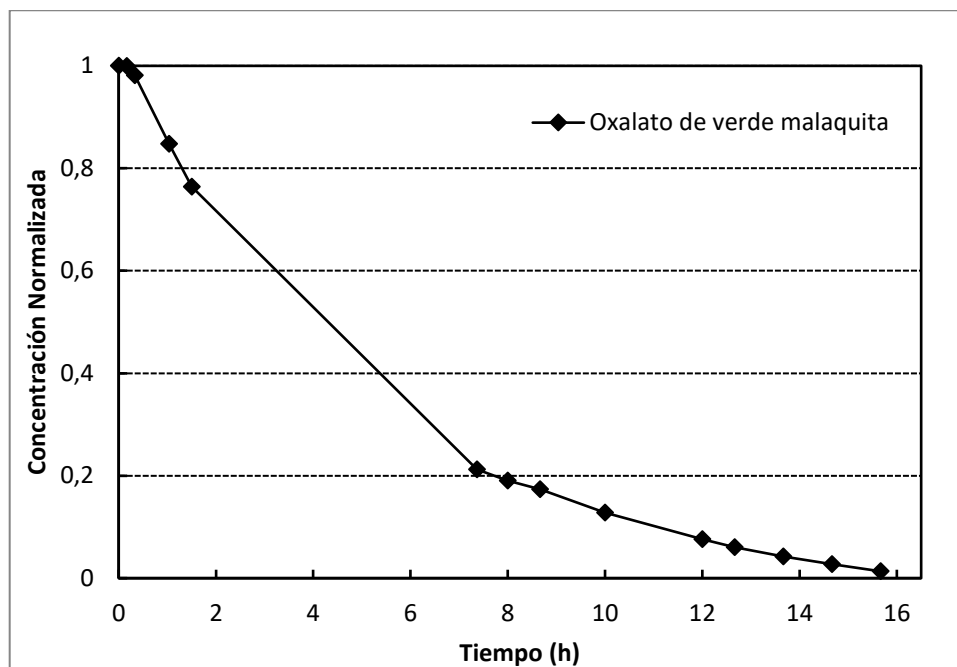


Figura 4-13: Gráfica del resto del tiempo de medición.

Lo que parecía que iba a ser una medida no válida de la sustancia durante la primera media hora de experimento por la tendencia que tenía, resultó que a lo largo de casi las dieciséis horas bajo la influencia de la lámpara ultravioleta, el colorante fue degradando casi constantemente, estabilizándose algo después de las seis horas de medición. Sin embargo, lo que era normal en los pesticidas que se normalizaba, en este tipo de sustancias seguía esta tendencia hasta que llegaba prácticamente a cero. Como se puede observar en la gráfica de arriba, el colorante acaba degradando casi en su totalidad.

- Comparativa colorantes:

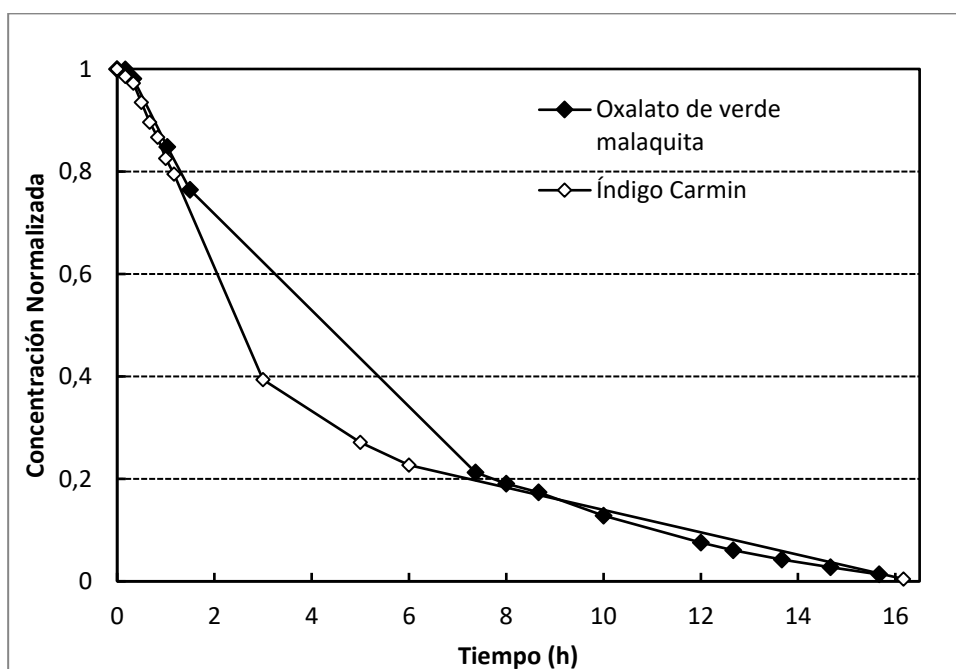


Figura 4-14: Gráfica de estudio de colorantes.

En la gráfica representada arriba se muestra una comparativa de cómo han ido evolucionando los dos colorantes que se han estudiado a lo largo del tiempo. Como se ve reflejado, la degradación que han sufrido ambas sustancias ha sido prácticamente paralela en casi todo su estudio. Sin embargo, al llegar a la toma de los últimos datos medidos, se observa, en la tabla de datos expuesta anteriormente, que el “índigo carmín” es capaz de degradar ligeramente más que el otro colorante.

Para finalizar los colorantes, en la imagen de abajo se muestran el “Índigo Carmín” y el “Verde de Malaquita Degradado” inicialmente, antes de poner cada una de las sustancias bajo la influencia de la lámpara ultravioleta y la última muestra cogida en la experimentación.

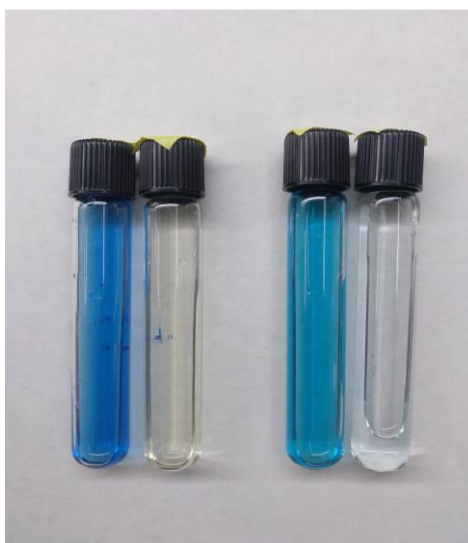


Figura 4-15: Índigo Carmín y Verde de Malaquita antes y después de degradar.

4.1.2 Demanda Química de Oxígeno

En el análisis de la demanda química de oxígeno se han obtenido diferentes resultados que se muestran debajo.

SUSTANCIA	Eliminación de DQO (%)
Verde de Malaquita	0%
Índigo Carmín	0%
Tiametoxam	58.5%
Piriproxifen	16.4%
Difenoconazol	30.2%
Fosmet	19.2%

Tabla 4-7: Porcentaje descontaminado de cada sustancia.

En la tabla se muestran los resultados obtenidos de la DQO en porcentaje para que quede reflejado de forma más visual cómo se ha degradado cada sustancia. Para ello, se estudió cuánta concentración de la materia orgánica había presente en el oxígeno y se han obtenido estos resultados.

De los dos colorantes se observa que ninguno de los dos ha descontaminado nada. Sin embargo, los pesticidas han descontaminado unos más que otros. En el caso del “Tiametoxam” más de la mitad de la sustancia fue descontaminada, mientras que en el resto el “Piriproxifen” fue la que menos descontaminada quedó teniendo casi una sexta parte del compuesto descompuesto.

4.1.3 Cromatología Líquida de Alta Eficiencia

Como se dijo anteriormente, se realizó un análisis del “tiametoxam” en las instalaciones de la Universidad de Vigo.

Tiempo de tratamiento (h)	Área del pico	% eliminación
0,00	3714,210	99,54%
0,25	17,252	
1,00	n.d.	
4,00	n.d.	
8,00	n.d.	

Tabla 4-8: Variación de compuestos a lo largo del tiempo.

Tabla de experimentación durante ocho horas de medida para comprobar si el “tiametoxam” se elimina por efecto del método fotoquímico empleado.

Sorprendentemente, el porcentaje de sustancia principal que se eliminó después del primer cuarto de hora de medida se representa en negrita que se elimina casi en su totalidad la cantidad materia que hay en ella. Sin embargo, como se demuestra y se explica en los siguientes párrafos, se forman otros compuestos que hacen que siga habiendo materia orgánica en presencia de oxígeno.

Cada una de las gráficas que se muestran abajo son los resultados obtenidos de la cromatografía líquida de alta eficiencia representando cada una de ellas a los tiempos que se muestran en la tabla de arriba. Se midió el área de aquellas que eran de mayor interés, es decir, en las que podía existir la presencia de la sustancia a tratar. Inicialmente el área inicial es mucho mayor que la que se tiene después de quince minutos.

En la primera de ellas, se muestra el análisis realizado antes de poner el pesticida bajo la presencia de la lámpara ultravioleta. Después de los quince primeros minutos, en la segunda gráfica, se muestra cómo el pesticida se ha descompuesto prácticamente en su totalidad, como se ve en la tabla de resultados de arriba.

Por otro lado, como era de esperar, la sustancia no es capaz de descontaminarse totalmente, ya que como se observa en las diferentes gráficas, a medida que el tiempo va avanzando se van formando diferentes compuestos químicos, los cuales no se han estudiado debido a que el objetivo de este apartado de experimentación era ver si el pesticida a tratar había sido capaz de eliminarse.

Cada uno de los picos que se ven, por muy pequeños que parezcan, muestran cada una de las moléculas que se forman al degradarse la sustancia inicial que se está tratando.

Por último, en la imagen que se muestra a continuación, cada una de las gráficas que representa el análisis de la cromatología se corresponden con los tiempos en los que se han obtenido los datos que se encuentran representados en la tabla 4.8.

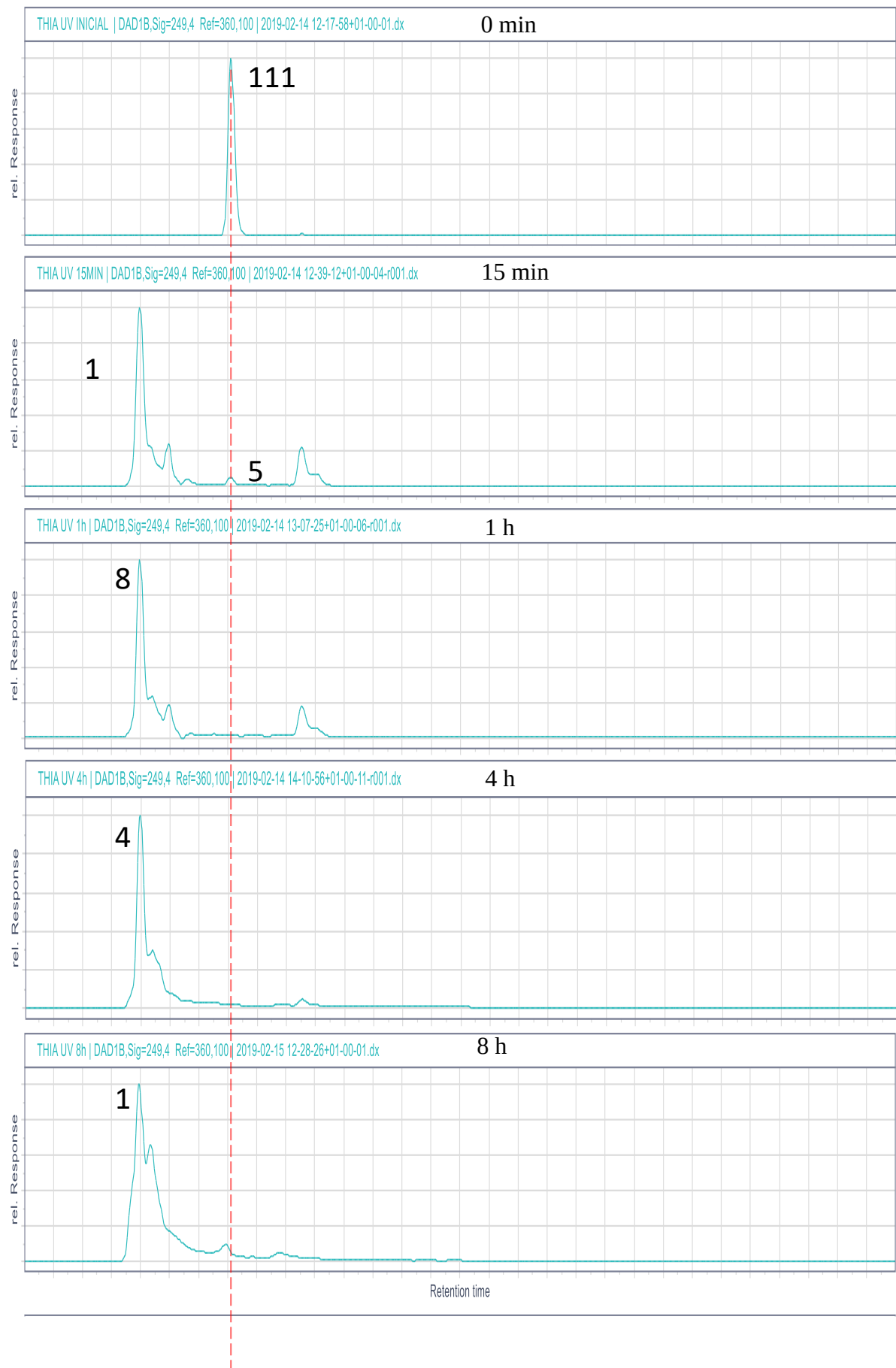


Figura 4-16: Gráficas de análisis HPLC a lo largo del tiempo.

4.1.4 Visión general

En las gráficas que se representan abajo se muestra que el método fotoquímico aplicado en el desarrollo experimental del trabajo es óptimo. Se muestra qué grado de absorción tienen las diferentes sustancias en un rango de longitud de onda considerablemente amplio medido a través de la absorbancia de cada uno de los componentes.

La línea azul representa la sustancia original mientras que la línea naranja muestra la sustancia una vez degradada. Como se obtuvieron de los resultados en el apartado anterior. Los picos muestran las zonas donde el espectrofotómetro es capaz de absorber la luz a las longitudes de onda reflejadas en las gráficas, que fue a las longitudes de onda donde se midió individualmente cada pesticida y colorante.

Por lo tanto, se muestra cómo en el análisis de antes y después las sustancias degradan lo suficiente para demostrar que se puede dar por válida la técnica. También refleja los pesticidas que pudieron degradar el elemento principal, pero se acabaron descomponiendo en otras moléculas.

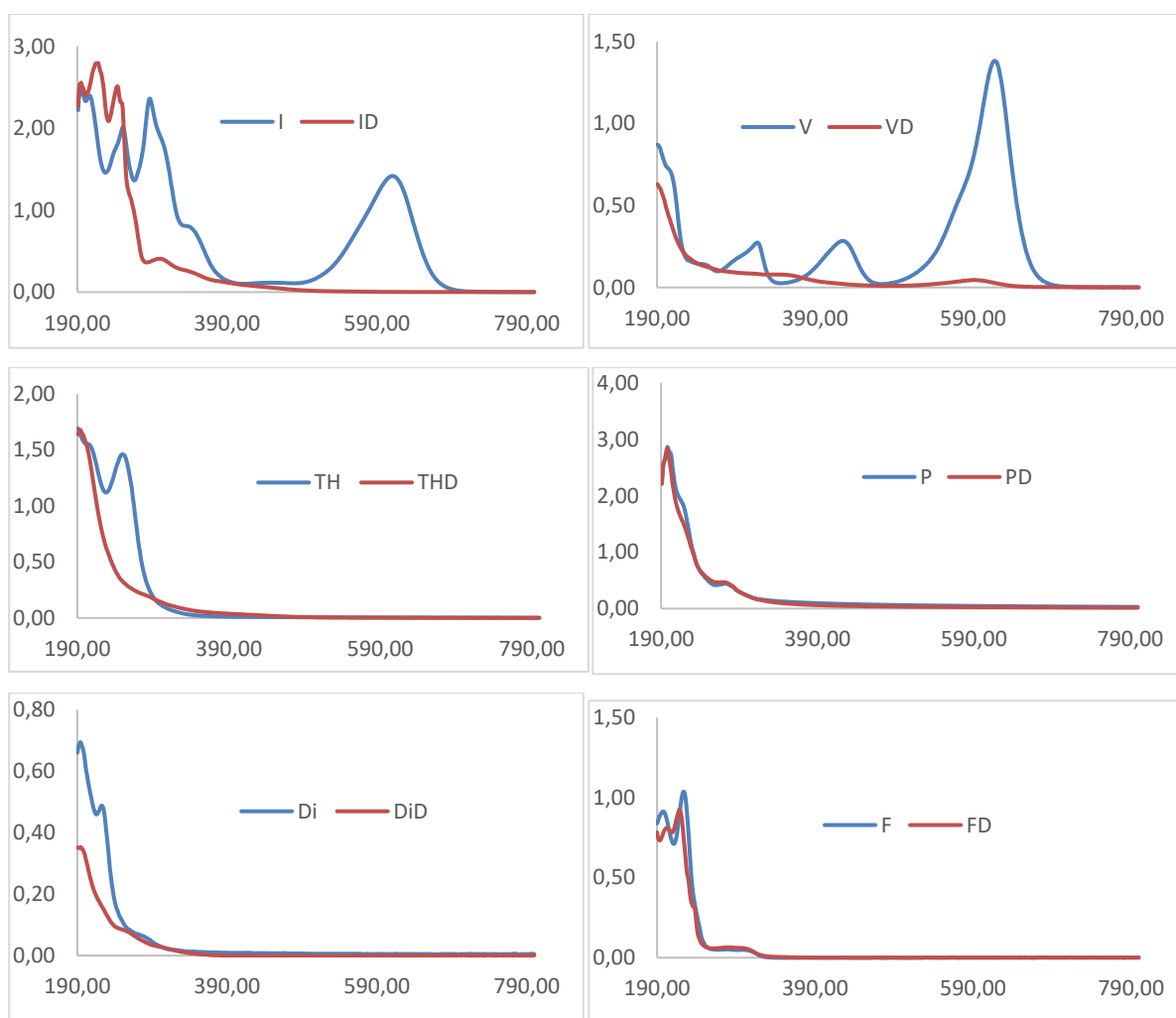


Figura 4-17: Gráficas sustancias iniciales y sustancias degradadas.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

En relación a los resultados obtenidos durante la experimentación, se han podido alcanzar las siguientes conclusiones.

- El método fotoquímico empleado presenta resultados satisfactorios, porque lo que es adecuado para degradar compuestos orgánicos complejos como tintes industriales y pesticidas.
- Los pesticidas, tal y como se ha demostrado para “tiametoxam”, se degradan y dan lugar a un conjunto de moléculas más sencillas que también es posible degradar con el método fotoquímico, aunque estas se degradan a una velocidad menor que la molécula original de tiametoxam.
- En cuanto a los colorantes, es posible degradar la molécula dando lugar a otros compuestos más sencillos que no presentan color. Se consigue así la decoloración de la disolución, pero no la eliminación de la materia orgánica del agua, a la vista de los resultados de DQO.
- El uso de la técnica HPLC permite identificar cada compuesto presente en el agua de forma individual. Así, el uso de HPLC permite conocer la degradación de las moléculas estudiadas y detectar la formación de otras moléculas más sencillas como producto de degradación.

5.2 Líneas futuras

La aplicación fotoquímica utilizada durante el desarrollo de este trabajo ya está siendo utilizada en algunas empresas, y el estudio y optimización de las condiciones de operación permitirán en el futuro ampliar su rango de aplicaciones. Así, se conseguirá eliminar sustancias tóxicas sin el uso de reactivos químicos y la generación de otros residuos.

En cuanto al estudio de la materia orgánica que no se suprime por acción de la luz ultravioleta, queda abierto un futuro trabajo para comprobar qué mejoras se pueden hacer al tratamiento fotoquímico para ampliar su campo de aplicación. El uso de catalizadores o el uso combinado de oxidantes químicos y radiación UV son las líneas más prometedoras para eliminar aquellas sustancias que soportan el tratamiento fotoquímico.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Universidad de Granada, «Contaminación del agua,» Granada, 2014.
- [2] M. Stefan, Advanced Oxidation Process for Water Treatment, IWA Publishing, 2018.
- [3] J. L. Heller, «medlineplus,» 4 Enero 2017. [En línea]. Available: <https://medlineplus.gov/spanish/ency/article/002430.htm>.
- [4] J. A. Orellana, «Universidad Tecnológica Nacional,» [En línea]. Available: <https://www.frro.utn.edu.ar/>.
- [5] K. Hernández, Métodos de tratamiento para aguas contaminadas, Caracas: Universidad Católica Andres Bellado, 2015.
- [6] TrojanUV, «TrojanUV,» [En línea]. Available: <https://www.trojanuv.com/>.
- [7] N. A. Díaz, «Universidad de Córdoba,» 2017. [En línea]. Available: http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf.
- [8] E. d. riesgos, «Departamento de salud de Minesota,» 2016. [En línea]. Available: <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/risk/guidance/gw/thiamethinfo.pdf>.
- [9] M. Agro. [En línea]. Available: <http://www.massoagro.com/en/news/productos-destacados/11-es/productos/insecticidas-acaricidas/21584-pitch>.
- [10] PROPLAN, «Terralia Información Agrícola,» 2015. [En línea]. Available: https://www.terralia.com/vademecum_de_productos_fitosanitarios_y_nutricionales/view_composition?book_id=1&composition_id=17105.
- [11] C. Mida, 2014. [En línea]. Available: <https://www.comercialmida.es/products/antioidio-artic-fungicida-de-amplio-espectro-contr-oidios-alternarias-royas-y-moteados-entre-otros>.
- [12] T. I. Agrícola, «Terralia,» [En línea]. Available: https://www.terralia.com/vademecum_de_productos_fitosanitarios_y_nutricionales/view_composition?composition_id=504.

- [13] ManoMano, «Manomano,» 2013. [En línea]. Available: https://www.manomano.es/insecticidas-y-tratamientos-para-plantas/insecticida-aspid-50-wp-masso-35-g-6291422?model_id=6291422.
- [14] T. Diez, «quimica.es,» 2013. [En línea]. Available: http://www.quimica.es/enciclopedia/Cromatografía_líquida_de_alta_eficacia.html.