



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales

**“DEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS PROPICONAZOL Y
DIFENOCONAZOL DE LAS AGUAS DE DESECHO DE LOS CULTIVOS DE
BANANO MEDIANTE PROCESOS FOTOQUÍMICOS”**

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

DAVID ENRIQUE BRIONES TORRES

CARLOS ANDRÉS TINOCO BLACIO

GUAYAQUIL-ECUADOR

AÑO

2012

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sobre todo a Dios por permitirme culminar este proyecto, a mi directora de tesis la Ing. Olga González por la confianza depositada en la ejecución de la tesis y permitirme colaborar en su trabajo de investigación.

A mi familia por su ayuda, paciencia y amor incondicional.

A quienes pertenecen al Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales, por los conocimientos adquiridos a lo largo de estos años de formación profesional.

David Enrique Briones Torres

AGRADECIMIENTOS

A Dios sobre todas las cosas.

A mi madre, a mi padre y a mis hermanos por todo su amor incondicional y por ser el motor que me impulsa siempre.

A la Ing. Olga González por darme la oportunidad de participar en su grupo de investigación, por toda su confianza y su guía a lo largo de este proyecto.

A Andrea por todo su apoyo y por darme fuerza en cada momento.

A todos mis profesores y amigos quienes me ayudaron a crecer y formarme como profesional y como persona.

Carlos Andrés Tinoco Blacio

DEDICATORIA

A Dios
A mi familia

David Enrique Briones Torres

DEDICATORIA

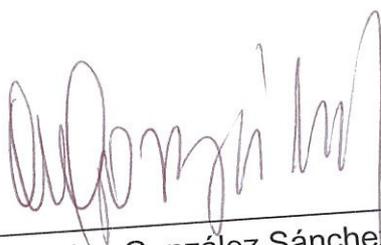
A Dios,
A mi familia

Carlos Andrés Tinoco Blacio

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Ph.D David Matamoros Camposano.
DIRECTOR ICQA



M.Sc. Olga González Sánchez.
DIRECTORA DE TESIS



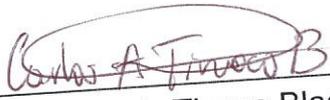
M.Sc. Francisco Torres Andrade.
VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Tesis de Grado, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”
(Reglamento de Graduación de la ESPOL)



David E. Briones Torres



Carlos A. Tinoco Blacio



CIB-ESPOL

RESUMEN

La Tesis: “Degradación de los pesticidas propiconazol y difenoconazol de las aguas de desecho de los cultivos de banano mediante procesos fotoquímicos”, se llevó a cabo en el Laboratorio de Espectrometría y en el Laboratorio de Aguas del Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), campus Gustavo Galindo.

El presente proyecto de tesis corresponde a un trabajo de carácter investigativo con el cual se pretende lograr la degradación de dos fungicidas de amplio uso en los cultivos de banano, Propiconazol y Difenoconazol mediante la aplicación de técnicas avanzadas de oxidación y demostrar su eficacia en la eliminación de estos contaminantes en las aguas de desecho, producto del lavado del banano.

La aplicación de pesticidas en los cultivos del Ecuador es una práctica rutinaria en los últimos 50 años, de acuerdo a la asociación de exportadores de banano del Ecuador es el producto del sector agrícola que más aporta al PIB del país. Es evidente que desde el proceso de siembra hasta la comercialización es necesaria la aplicación de pesticidas y fungicidas en el banano para mantener la integridad del producto y que éste cumpla con las normas vigentes nacionales e internacionales de seguridad alimentaria.

Considerando también la problemática y el impacto que se genera por la contaminación del agua utilizada para el lavado del banano, es necesario el desarrollo de una alternativa de tratamiento o purificación que permita remover este tipo de contaminantes. Una de ellas es la aplicación de procesos de fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio y el proceso Fenton, en razón de que estas técnicas son muy versátiles para tratar aguas contaminadas con pesticidas.

Las TAO`s constituyen un tipo de tecnología sostenible ya que su principal ventaja reside en que no presentan selectividad, por lo tanto pueden aplicarse a muchos compuestos y mezclas; además es posible utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía para catalizar las reacciones de degradación.

Por las ventajas antes mencionadas este proyecto de investigación constituye una base para el desarrollo de futuras investigaciones en el área de tratamiento de aguas para descontaminación de pesticidas y otros compuestos similares suspendidos, cuyas aplicaciones a nivel nacional resultan sustanciales, en vista de que el Ecuador es un país cuyo desarrollo es hasta ahora mayoritariamente agrícola.

ABREVIATURAS

AD	Aguas de desecho
°C	Grados Centígrados
cm	Centímetro
DCZ	Difenoconazol
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
F	Fenton
FeSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de Hierro heptahidratado
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FF	Fotofenton
g	Gramos
g/L	Gramo por litro
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
H ₂ SO ₄ .	Ácido Sulfúrico
Ha	Hectáreas
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICQA	Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales
Kg	Kilogramo
Km	Kilómetro

LMR	Límite máximo de residuos
Mmol/L	Milimol por litro
MAGAP	Ministerio de Agricultura y Ganadería del Ecuador
mg	Miligramo
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mg/kg	Miligramo por kilogramo
ml/min	Mililitro por minuto
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetro
OMS	Organización Mundial de la salud
PCZ	Propiconazol
pH	Potencial de hidrógeno
PIB	Producto Interno Bruto
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
SIGAGRO	Sistema de Información Geográfica y Agropecuaria
TiO ₂	Dióxido de titanio
TOC	Total Organic Carbon (Carbón Orgánico Total)
TULAS	Texto Unificado de la Legislación Ambiental Secundaria
µm	Micrómetro
µl	Microlitro
µS/cm	Microsiemens por centímetro
USD	United States Dollars
UV	Ultravioleta

SIMBOLOGÍA

%	Porcentaje
°C	Grados Centígrados

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	II
DEDICATORIA	IV
ABREVIATURAS	X
SIMBOLOGÍA.....	XII
ÍNDICE GENERAL	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVIII
ÍNDICE DE GRÁFICOS	XX
ÍNDICE DE TABLAS	XXIV
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades	2
1.2 Características del sector bananero	3
1.2.1 Producción	3
1.2.2 Superficie bananera en el Ecuador	4
1.3 Plaguicidas en los cultivos de banano	7
1.4 Definición del Problema.....	10
1.5 Objetivos	11

1.6	Metodología General.....	12
CAPÍTULO 2.....		16
MARCO TEÓRICO		16
2.1	Generalidades de los plaguicidas	17
2.2	Normativa Nacional sobre el uso de los pesticidas.....	17
2.3	Pesticidas de interés	20
2.3.1	Los Fungicidas Triazoles.....	20
2.3.2	Propiconazol.....	22
2.3.3	Difenoconazol.....	27
2.4	Fotocatálisis Heterogénea.....	31
2.4.1	Mecanismos de reacción.....	34
2.5	Catalizadores.....	38
2.6	Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis con TiO ₂ ...	40
2.6.1	Temperatura.....	40
2.6.2	pH.....	41
2.6.3	Influencia del Oxígeno.....	43
2.6.4	Intensidad de la radiación	43
2.6.5	Masa del catalizador	45
2.6.6	Concentración inicial del contaminante	46

2.6.7	Adición de H ₂ O ₂	49
2.6.8	Adsorción	50
2.7	Fenton y Fotofenton (Fotocatálisis Homogénea)	52
2.7.1	Fotofenton	55
CAPÍTULO 3.....		57
PROCEDIMIENTO.....		57
3.1	Ubicación	58
3.2	Materiales y Métodos	58
3.2.1	Equipos de Laboratorio	58
3.2.2	Materiales.....	62
3.2.3	Reactivos y catalizadores.....	63
3.3	Condiciones Experimentales	64
3.3.1	Elección de la fase móvil.....	64
3.3.2	Elección de la longitud de onda	65
3.3.3	Flujo y volumen de inyección	65
3.3.4	Condiciones de las reacciones de degradación	66
3.3.5	Reacciones fotocatalíticas heterogéneas.....	66
3.3.6	Reacciones Fenton y Foto Fenton	67
3.4	Procesos de preparación y reacciones de degradación	68

3.4.1	Preparación de las soluciones de pesticidas.....	69
3.4.2	Método para las reacciones de degradación fotocatalíticas heterogéneas	70
3.4.3	Método para las reacciones Fenton y Fotofenton	74
3.4.4	Curvas de calibración.....	77
3.4.5	Cuantificación mediante HPLC Y TOC.....	79
3.4.6	Ensayos en aguas de desecho del cultivo de banano.....	81
CAPÍTULO 4.....		84
RESULTADOS		84
4.1	Condiciones cromatográficas	85
4.2	Curvas para el Propiconazol y Difenconazol usando Fotocatálisis Heterogénea y reacción Fenton	87
4.2.1	Reacciones de degradación fotocatalíticas para Propiconazol	87
4.2.2	Reacciones de degradación con Reactivo Fenton para Propiconazol.....	99
4.2.3	Reacciones de degradación fotocatalíticas para Difenconazol	104
4.2.4	Reacciones con Reactivo Fenton para Difenconazol	113
4.3	Cinética de Degradación de los dos pesticidas	117
4.3.1	Cinética del Propiconazol.....	118

4.3.2	Cinética del Difenoconazol.....	125
4.4	Resumen de las reacciones de degradación fotocatalíticas	127
4.5	Experimentación en aguas reales de desecho de los cultivos de banano.....	131
CAPÍTULO 5.....		138
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		138
5.1	Conclusiones	139
5.2	Recomendaciones	143
BIBLIOGRAFÍA.....		149

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Mapa del Censo Nacional Bananero del Ecuador	6
Figura 1.2 Superficie bananera del Ecuador	7
Figura 1. 3 Metodología general del proyecto	13
Figura 2.1 Isómeros del fungicida triazol.....	21
Figura 2.2 Estructura química del Propiconazol.....	24
Figura 2.3 Estructura química del Difenoconazol.....	29
Figura 2.4 Activación de un semiconductor por absorción fotónica	33
Figura 2.5 Mecanismos de reacción por oxidación fotocatalítica para el Tolueno.....	36
Figura 2.6 Proceso de recombinación en la superficie e interior del catalizador	37
Figura 2.7 Influencia de la temperatura en la velocidad de reacción	41
Figura 2.8 Influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción	44
Figura 2.9 Influencia de la masa óptima de catalizador en la velocidad de reacción	46
Figura 2.10 Influencia de la concentración inicial de contaminante en la velocidad de reacción	48
Figura 3.1 Sistema para Cromatografía Líquida de Alta Eficacia HPLC	59
Figura 3.2 Equipo para medición de Carbono Orgánico Total	60
Figura 3.3 Balanza analítica.....	60
Figura 3.4 Baño de ultrasonido	61
Figura 3.5 Lámpara fluorescente	61
Figura 3.6 Medidor de pH	62
Figura 3.7 Reactor batch con agitador magnético y equipo de aireación.....	62

Figura 3.8 Preparación de las soluciones	69
Figura 3.9 Ajuste del pH de la solución	71
Figura 3.10 Sistema para efectuar las reacciones de degradación.....	72
Figura 3.11 Muestras filtradas de la reacción fotocatalítica	73
Figura 3.12 Cromatograma de Difenoconazol y estándar interno de Propanil	80
Figura 3.13 Localización de los puntos de muestreo	82
Figura 4.1 Cromatograma para 12 ppm de Difenoconazol	87
Figura 4.2 Cromatograma para 100 ppm Propiconazol	87
Figura 4.3 Cromatograma de Propiconazol y Difenoconazol en aguas de desecho	132

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1 Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial:(♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.....	88
Gráfico 4. 2 Adsorción de Propiconazol con catalizador Degussa P25 en función del pH.....	89
Gráfico 4.3 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.....	90
Gráfico 4.4 Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ Degussa P25 a pH5 (×) con diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ :(♦)250 μL/L, (■) 500 μL/L, (▲) 1000 μL/L.	91
Gráfico 4.5 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ Degussa P25 a pH5 (×) con diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ :(♦)250 μL/L, (■) 500 μL/L, (▲) 1000 μL/L.	92
Gráfico 4.6 Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial:(♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.....	93
Gráfico 4. 7 Adsorción de Propiconazol con catalizador Degussa ECT-1023t en función del pH.....	94
Gráfico 4.8 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial:(♦)pH3, (■) pH5, (▲) pH7.....	95

Gráfico 4.9 Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ ECT-1023t a pH5 (×) con diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ :(♦)250 μL/L, (■) 500 μL/L, (▲) 1000 μL/L.	97
Gráfico 4.10 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ ECT-1023t a pH5 (×) con diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ :(♦)250 μL/L, (■) 500 μL/L, (▲) 1000 μL/L.	98
Gráfico 4.11 Degradación de 100 ppm de propiconazol con el reactivo Fenton con 250 μL/L de H ₂ O ₂ y diferentes concentraciones de Fe ²⁺ :(♦) 25 mg/L, (■) 30 mg/L, (▲) 40 mg/L.....	100
Gráfico 4.12 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con el reactivo Fenton con y diferentes concentraciones de Fe ²⁺ y H ₂ O ₂ respectivamente :(♦) 25 mg/L y 250 μL/L, (■) 30 mg/L y 250 μL/L, (▲) 40 mg/L y 250 μL/L.	101
Gráfico 4.13 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con el reactivo Fenton y concentraciones de Fe ²⁺ y peróxido de hidrógeno: (■) 40 mg/L y 500 μL/L, (▲) 40 mg/L y 1000 μL/L, (♦) 40 mg/L y 1000 μL/L de H ₂ O ₂ más radiación UV.	103
Gráfico 4.14 Degradación de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial:(♦)pH3, (■) pH5, (▲) pH7.....	105
Gráfico 4.15 Adsorción de Difenoconazol con catalizador Degussa P25 en función del pH.....	107
Gráfico 4.16 Mineralización de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.....	108
Gráfico 4.17 Degradación de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.....	110
Gráfico 4.18 Adsorción de Difenoconazol con catalizador ECT-1023t en función del pH.....	111

Gráfico 4.19 Mineralización de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.....	112
Gráfico 4.20 Degradación de 12 ppm de difenoconazol con el reactivo Fenton con diferentes concentraciones de Fe ²⁺ y H ₂ O ₂ :(♦) 25 mg/L y 250 μL/L, (■) 30 mg/L y 250 μL/L, (▲) 25 mg/L y 500 μL/L, (×) 30 mg/L y 500 μL/L.....	114
Gráfico 4.21 Degradación de 12 ppm de difenoconazol con el reactivo Fenton y radiación UV con Fe ²⁺ y H ₂ O ₂ :(♦) 25 mg/L y 250 μL/L.	116
Gráfico 4.22 Cinética de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.	118
Gráfico 4.23 Cinética Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ Degussa P25 a pH5 con diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ :(♦) 250 μL/L, (■) 500 μL/L, (▲) 1000 μL/L.	120
Gráfico 4.24 Cinética de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.	121
Gráfico 4.25 Cinética Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ ECT-1023t a pH5 con diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ : (♦) 250 μL/L, (■) 500 μL/L, (▲) 1000 μL/L.	123
Gráfico 4.26 Cinética de 100 ppm de propiconazol con el reactivo Fenton con 250 μL/L de H ₂ O ₂ y diferentes concentraciones de Fe ²⁺ :(●) 25 mg/L, (●) 30 mg/L, (●) 40 mg/L.	124
Gráfico 4.27 Cinética de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.	125
Gráfico 4.28 Cinética de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO ₂ ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.	126

Gráfico 4.29 Degradación del Propiconazol en aguas de desecho del cultivo de banano	133
Gráfico 4.30 Degradación del Difenoconazol en aguas de desecho del cultivo de banano.....	133
Gráfico 4.31 Mineralización de Propiconazol y Difenoconazol en las aguas de desecho del cultivo de banano.....	134

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Áreas sembradas de banano en el Ecuador.....	4
Tabla II. Lista de pesticidas usados en el banano en Ecuador y clase toxicológica	9
Tabla III. Límites máximos residuales de pesticidas en el banano	19
Tabla IV. Estado general del Propiconazol.....	25
Tabla V. Formulaciones de Propiconazol	25
Tabla VI. Propiedades físico-químicas del Propiconazol.....	26
Tabla VII. Estado general del Difenconazol.....	29
Tabla VIII. Formulaciones de Difenconazol	30
Tabla IX. Propiedades físico-químicas del Difenconazol.....	30
Tabla X. Potencial de reducción (referido al electrodo de H ⁺) de los agentes oxidantes más conocidos.....	49
Tabla XI. Reacciones fotocatalíticas para Propiconazol.....	73
Tabla XII. Reacciones fotocatalíticas para Difenconazol.....	74
Tabla XIII. Reacciones Fenton para Propiconazol.....	76
Tabla XIV. Reacciones Fenton para Difenconazol	77
Tabla XV. Coordenadas de los puntos de muestreo	82
Tabla XVI. Condiciones cromatográficas establecidas para determinación de Propiconazol y Difenconazol por HPLC	85
Tabla XVII. Tiempos de retención de los pesticidas determinados por HPLC	86
Tabla XVIII. Porcentajes de degradación y mineralización para Propiconazol con catalizador P25	91
Tabla XIX. Porcentajes de degradación y mineralización para Propiconazol con catalizador P25+H ₂ O ₂	92

Tabla XX. Porcentajes de degradación y mineralización para Propiconazol con catalizador ECT-1023t	96
Tabla XXI. Porcentajes de degradación y mineralización para Propiconazol con TiO_2 - ECT-1023t+ H_2O_2	99
Tabla XXII. Porcentajes de degradación de Propiconazol con reactivo Fenton.....	100
Tabla XXIII. Porcentajes de mineralización para Propiconazol con reactivo Fenton.....	102
Tabla XXIV. Porcentajes de mineralización para Propiconazol mediante Foto Fenton.....	103
Tabla XXV. Porcentajes de degradación y mineralización para Difenoconazol con catalizador P25	109
Tabla XXVI. Porcentajes de degradación y mineralización para Difenoconazol con catalizador ECT-1023T.....	113
Tabla XXVII. Porcentajes de mineralización para Difenoconazol mediante Fenton.....	114
Tabla XXVIII. Porcentajes de mineralización para Difenoconazol mediante foto-Fenton.....	116
Tabla XXIX. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador P25.....	119
Tabla XXX. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador P25+ H_2O_2	120
Tabla XXXI. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador ECT-1023t.....	122
Tabla XXXII. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador ECT-1023t.....	124
Tabla XXXIII. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador P25.....	126
Tabla XXXIV. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador P25.....	127

Tabla XXXV. Resumen de las reacciones fotocatalíticas para Propiconazol	128
Tabla XXXVI. Resumen de la reacción Fenton para Propiconazol	129
Tabla XXXVII. Resumen de la reacción Foto Fenton para Propiconazol ...	129
Tabla XXXVIII. Resumen de las reacciones fotocatalíticas para Difenoconazol	130
Tabla XXXIX. Resumen de la reacción Fenton para Difenoconazol.....	130
Tabla XL. Resumen de la reacción Fotofenton para Difenoconazol.....	131
Tabla XLI. Porcentajes de degradación y mineralización en aguas de desecho	134
Tabla XLII. Comparación de resultados con límites establecidos.	136

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El cultivo del banano constituye una fuente primordial de ingresos económicos y generación de empleo y aún más importante una fuente de alimentación esencial para la población por sus propiedades nutritivas, sabor y contenido energético.

El banano puede ser afectado por múltiples enfermedades que pueden causar un impacto un significativo en su calidad y crecimiento. Entre los problemas fitopatológicos más importantes se encuentran:

La sigatoka negra (*Mycosphaerella fijiensis* Morelet), nematodo barrenador (*Radopholus similis* (Cobb) Thorne), mal de Panamá (*Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*), moko del plátano (*Ralstonia solanacearum*), pudrición del cormo (*Erwinia* sp.) y mancha café por *Cordana* (*Cordana musae* A. Zimmerm.).

Para la prevención y el control de estas enfermedades es necesario el uso de diversas clases de plaguicidas con el fin de proteger los cultivos y asegurar la calidad del producto.

1.2 Características del sector bananero

1.2.1 Producción

En el 2010, el sector bananero ecuatoriano exportó 265 millones 587 mil 828 cajas, que representa un ingreso de aproximado de USD 1.900 millones de dólares por concepto de divisas y de alrededor de USD 90 millones de dólares por concepto de impuestos al Estado. Posicionándose como el primer producto de exportación del sector privado del país y uno de los principales contribuyentes al erario nacional. Las exportaciones de banano representan el 32% del Comercio Mundial del Banano, el 3.84 del PIB total; el 50% del producto interno bruto (PIB) Agrícola y el 20% de las exportaciones privadas del país.

Las inversiones en el área de producción alcanzan un estimado de \$4.000 millones de dólares entre plantaciones cultivadas de banano, infraestructura, empacadoras, puertos, constituyéndose en una de las áreas más importantes dado el monto y el alcance que tiene en la economía nacional. A esto hay que sumar alrededor de USD 800'000.000 millones de dólares en industrias colaterales (cartoneras, plásticos, insumos, fumigación aérea); que sumando totalizan más de cuatro mil ochocientos millones de dólares. [1]

1.2.2 Superficie bananera en el Ecuador

Nuestro país posee excelentes condiciones climatológicas y ecológicas para el cultivo de banano, esto ha permitido que pequeños, medianos y grandes productores desarrollen su explotación.

Según datos oficiales del Ministerio de Agricultura y Ganadería del Ecuador, tomado a agosto 31 del 2009, las áreas sembradas inscritas en El Oro, Guayas y Los Ríos (las principales del país) y de otras provincias en dicha dependencia, ascienden a 170.897 hectáreas, desglosadas de la siguiente manera:

Tabla I. Áreas sembradas de banano en el Ecuador

Áreas Sembradas Inscritas (Has.)				
EL ORO (Has.)	GUAYAS (Has.)	LOS RÍOS (Has.)	OTRAS (Has.)	TOTAL (Has.)
49.129,50	50.719,04	56.045,98	15.002,02	170.896,54

Fuentes: MAGAP/SIGAGRO-Agosto del 2009

Adicionalmente, según datos de la Subsecretaría de Agricultura, en el país existen alrededor de 230.000 hectáreas sembradas de banano, de las cuales solamente están inscritas un 75% es decir 170.896,34 hectáreas y un 25% no inscritas.[1]

En la figura 1.1 se pueden identificar las áreas en donde se encuentran ubicadas las plantaciones de banano en todo el país, el mapa fue realizado en el censo bananero que se llevó a cabo en el año 2005. Las áreas verdes indican las plantaciones bananeras.

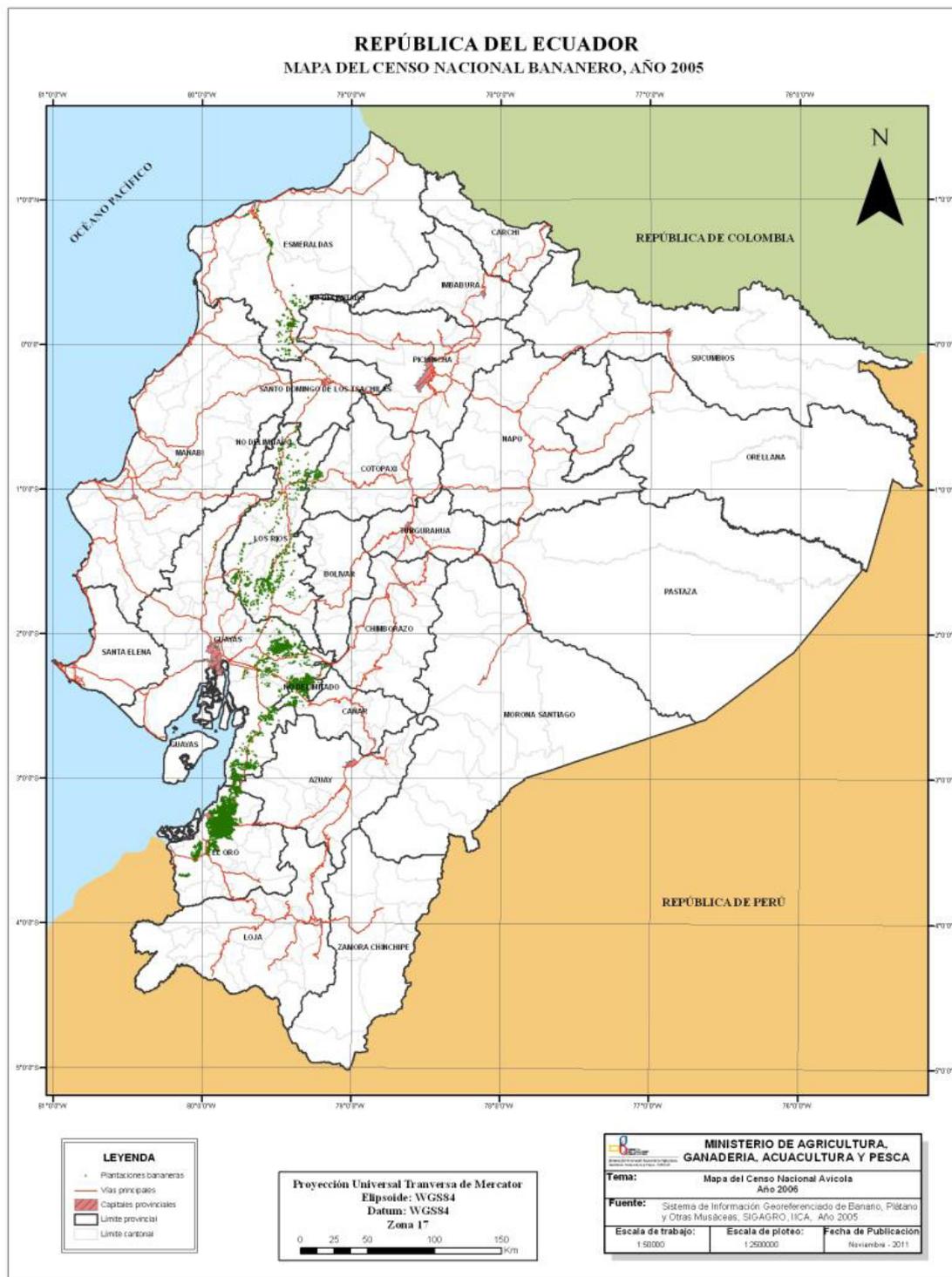


Figura 1.1 Mapa del Censo Nacional Bananero del Ecuador
Fuente: MAGAP-2005

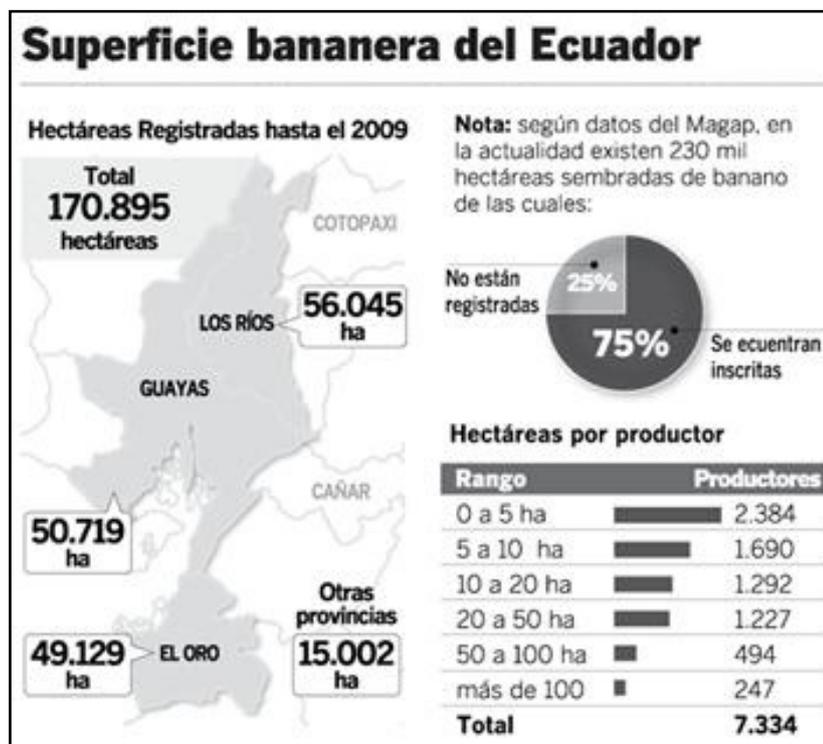


Figura 1.2 Superficie bananera del Ecuador

Fuente: MAGAP

1.3 Plaguicidas en los cultivos de banano

Todos los cultivos y plantaciones del país producen frutas a partir de plantas genéticamente homogéneas, por lo que son particularmente vulnerables a enfermedades y plagas. Para poder controlar los brotes de plagas y enfermedades en la producción del banano a gran escala es indispensable el uso de plaguicidas.

En el caso del banano los plaguicidas se aplican continuamente durante los diez meses de la estación de crecimiento. Las plantaciones son rociadas por vía aérea con fungicidas en ciclos de hasta 40-60

aplicaciones por temporada. Los trabajadores utilizan rociadores de mochila para aplicar nematocidas entre dos y cuatro veces por año, y herbicidas como paraquat y glifosato de ocho a doce veces por año. Se aplican fertilizantes continuamente durante toda la estación de crecimiento. Los trabajadores también colocan y retiran bolsas plásticas impregnadas con el insecticida organofosforado (clorpirifos) sobre los cachos de banano en proceso de maduración.

En la planta de empaque, los trabajadores lavan los bananos con agua cargada de plaguicida, y aplican más plaguicida para impedir la “pudrición de la corona” (crown rot) durante el transporte. Finalmente, los trabajadores empacan los bananos en cajas. [2]

El rociado aéreo y la escurrentía de los plaguicidas que se aplican a los frutos del banano contaminan el agua que luego es consumida por las comunidades cercanas.

La utilización de plaguicidas ocasiona la muerte de peces en grandes cantidades, además en algunas zonas la cantidad de plaguicida absorbida por el suelo lo ha vuelto no apto para la agricultura.

En la Tabla II se muestran los plaguicidas utilizados en los cultivos de banano en el Ecuador:

Tabla II. Lista de pesticidas usados en el banano en Ecuador y clase toxicológica

PLAGUICIDA NOMBRE COMERCIAL	PLAGUICIDA NOMBRE COMUN	TOXICOLOGIA
Ranger	Glifosato	Altamente Peligroso
Calixin	Tridemorf	Altamente Peligroso
Tilt, Bumper	Propiconazole	Moderadamente Peligroso
Gramaxone	Paraquat	Extremadamente Peligros
Triziman, Dithane	Mancozeb	Levemente Peligroso
Benlate	Benomyl	Levemente Peligroso
Sico	Difenoconazole	Moderadamente Peligroso
Basudin	Diazinon	Moderadamente Peligroso
Baycor	Bitertanol	Moderadamente Peligroso
Bankit	Azoxystrobin	Levemente Peligroso
Mertect	Thiabendazole	Moderadamente Peligroso
Imazalil	Imazalil	Altamente Peligroso
Dursban	Chlorpiryfos	Altamente Peligroso
Furadan	Carbofuran	Extremadamente Peligroso
Vydate	Oxamyl	Extremadamente Peligroso
Indar	Fenbucozanole	Moderadamente Peligroso
Mocap	Ethoprophos	Extremadamente Peligroso
Roundup Original	Glifosato-isopropilamonio	Altamente Peligroso
Counter	Terbufos	Extremadamente Peligroso
Dipel	Bacillus thuringiensis spp. Kurstaki	Moderadamente Peligroso

Fuente: MAGAP

1.4 Definición del Problema

La creciente actividad agropecuaria en el Ecuador en los últimos años ha causado un incremento en la producción y el uso de compuestos químicos indispensables para la producción agrícola que tienen un efecto negativo sobre los ecosistemas terrestre y acuático.

La aplicación de plaguicidas en los cultivos del país ha causado que estos compuestos constituyan una importante fuente de contaminación del agua, provocando enfermedades en los seres humanos y otras reacciones adversas en los ecosistemas.

Toda una mezcla de pesticidas es aplicada directamente en el banano y el exceso cae en los canales que desembocan en los ríos contaminándolos. Las poblaciones rurales son las más afectadas ya que por su cercanía a las fuentes contaminadas de agua están más propensas a adquirir enfermedades al consumir el agua o a las especies de peces que habitan en las mismas. Por eso es indispensable la implementación de una solución para el tratamiento químico de las aguas contaminadas por estas sustancias.

La mayoría de los sistemas de tratamiento están basados en procesos mecánicos, fisicoquímicos y biológicos pero ninguno de estos son efectivos en la degradación de los plaguicidas ya que debido a sus

propiedades físicas y químicas estos pueden permanecer por años en el agua.

Por ello se propone la utilización de las Técnicas avanzadas de oxidación, (TAO's) que actualmente son consideradas como las más eficientes para el tratamiento de aguas residuales.

Estas técnicas están caracterizadas por la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que son generados por medios fotoquímicos (radiación UV) o la luz solar y posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica.

1.5 Objetivos

Objetivo General

Aplicar tecnologías avanzadas de oxidación con catalizadores de óxido de titanio Degussa P25 y ECT-1023t para degradar los pesticidas Propiconazol y Difenconazol usuales en las aguas de descarga de los cultivos de banano y comparar su eficiencia con las técnicas Fenton y Fotofenton.

Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones de análisis mediante HPLC para los pesticidas Propiconazol y Difenconazol.

2. Determinar las mejores condiciones de reacción (pH y tiempos de reacción) para la degradación de los pesticidas a nivel de laboratorio.
3. Comprobar el avance de la mineralización de los pesticidas mediante el análisis de carbono orgánico total.
4. Determinar las constantes de velocidad aparente de las reacciones fotocatalíticas de la degradación de los dos pesticidas.
5. Establecer la comparación entre las técnicas aplicadas de fotocatalisis heterogénea y homogénea.

1.6 Metodología General

La metodología que se estableció para el proyecto está dividida en 5 etapas representadas en la figura 1.3:

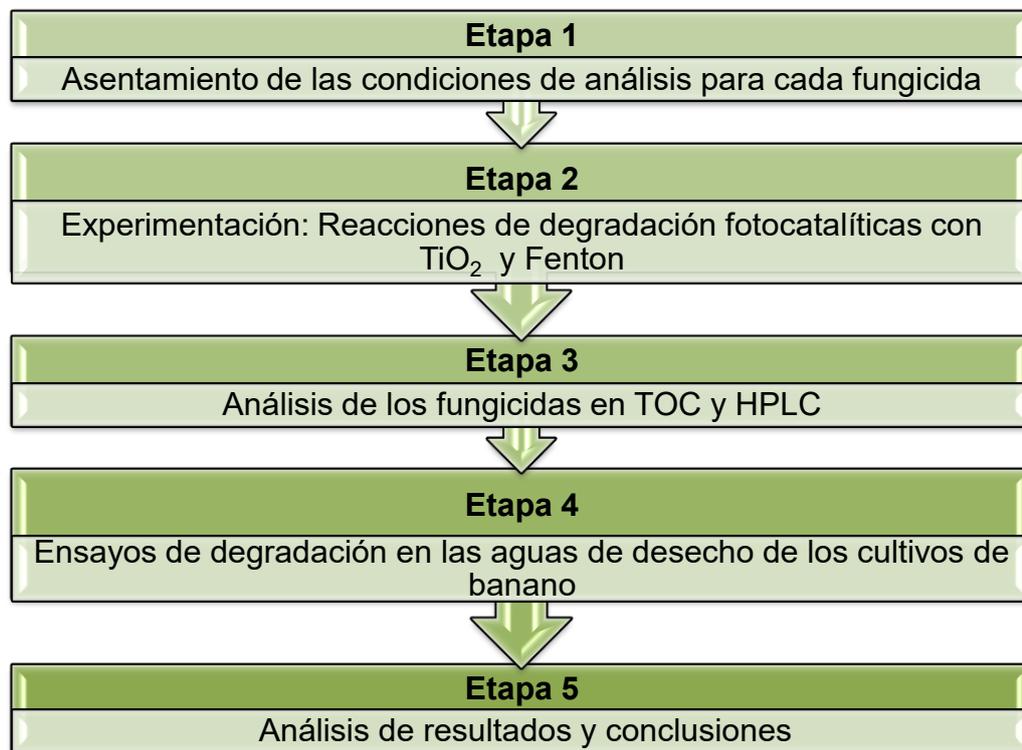


Figura 1. 3 Metodología general del proyecto

- **Etapa 1:** Esta fase consiste en la recolección de la información necesaria para analizar cada fungicida, consultando documentos y trabajos previos en donde se hayan realizado proyectos de degradación mediante fotocatalisis. Entre las condiciones analíticas a establecer están: el tipo de columna, volumen de muestra, cantidades de catalizador y concentración de las soluciones, a partir de la información recopilada se realizarán pruebas para obtener las mejores condiciones para cada reacción.

- **Etapa 2:** Consiste en aplicar las mejores condiciones con la información obtenida a partir de la investigación y realizar reacciones de degradación fotocatalíticas con TiO_2 y reacción Fenton para cada uno de los dos fungicidas, con los dos tipos de catalizadores Degussa P25 y ECT-1023t.
- **Etapa 3:** Con el fin de cuantificar la degradación y la mineralización de los fungicidas Propiconazol y Difenconazol se analizarán los productos de las reacciones mediante el uso de cromatografía líquida de alta eficacia y el carbono orgánico total.
- **Etapa 4:** Con base a los resultados de los diferentes análisis de degradación y TOC es posible establecer las mejores condiciones y parámetros que influyen en la reacción de cada pesticida y seleccionar el mejor método para la degradación y mineralización de cada uno de ellos.

Finalmente se tomarán muestras de aguas de desecho de los cultivos de banano y se aplicarán las reacciones de degradación con las mejores condiciones establecidas.
- **Etapa 5:** De acuerdo a los resultados obtenidos de la degradación y mineralización en aguas reales se podrá concluir acerca de la

eficiencia y eficacia de los procesos fotoquímicos para estos pesticidas, además también compararán los resultados conseguidos en el laboratorio en las condiciones finales con los límites permisibles de acuerdo a la normativa ambiental.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Generalidades de los plaguicidas

De acuerdo a la definición propuesta por la FAO en 1986 (OMS, 1992), incluyendo a organismos causantes de enfermedades humanas o de animales, especies no deseadas de plantas o animales que causen perjuicio o interfieran de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera, productos de ésta o alimentos para animales.

La definición abarca las sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de las frutas o agentes para evitar la caída prematura de la misma y sustancias utilizadas antes o después de la cosecha, con el propósito de proteger el producto.

2.2 Normativa Nacional sobre el uso de los pesticidas

Actualmente el Ecuador no posee normativas para regular el uso, aplicación y niveles permisibles de residuos de pesticidas en los alimentos y aun menos en las aguas producto del lavado de los mismos, que desembocan en los cuerpos de agua o en el suelo por infiltración y escorrentía.

En el TULAS existen límites de control de pesticidas para aguas de uso agrícola donde se pueden comprobar que existen límites máximos de concentración para grupos generales de pesticidas como lo son los carbamatos, pesticidas organoclorados y organofosforados, sin embargo no existen límites para muchas sustancias nocivas que son aplicadas a los cultivos, entre ellas el Propiconazol y Difenconazol.

Es por este motivo que para establecer conclusiones sobre los resultados obtenidos se ha escogido también como referencia las Normas de la Comisión del Código de Alimentos, llamado también Codex Alimentarius, creada en 1963 por la FAO y la OMS para el desarrollo de normas alimentarias, reglamentos y otros textos relacionados.

En la tabla IV se encuentran establecidos los límites máximos residuales (LMR) permisibles de pesticidas en el banano, estos provienen de estudios realizados por el organismo del Codex Alimentarius.

Tabla III. Límites máximos residuales de pesticidas en el banano

Banano		
Plaguicida	Valor	
Bitertanol	LMR (mg/kg)	0.5
Boscalid	LMR (mg/kg)	0.2
Cadusafos	LMR (mg/kg)	0.01
Carbendazim	LMR (mg/kg)	0.2
Carbofuran	LMR (undef)	0.1
Clorotalonilo	LMR (mg/kg)	0.01
Clorpirifos	LMR (undef)	2
Difenoconazol	LMR (mg/kg)	0.1
Ditiocarbamatos	LMR (undef)	2
Etoprofos	LMR (undef)	0.02
Fenamifos	LMR (mg/kg)	0.05
Fenarimol	LMR (mg/kg)	0.2
Fenbuconazol	LMR (mg/kg)	0.05
Fenbutatin Óxido	LMR (mg/kg)	10
Fenpropimorf	LMR (undef)	2
Fipronil	LMR (mg/kg)	0.005
Flusilazol	LMR (mg/kg)	0.03
Glifosato	LMR (undef)	0.05
Glufosinato-Amonio	LMR (mg/kg)	0.2
Haloxifop	LMR (mg/kg)	0.05
Imazalil	LMR (mg/kg)	2
Imidacloprid	LMR (mg/kg)	0.05
Miclobutanilo	LMR (mg/kg)	2
Piraclostrobin	LMR (undef)	0.02
Primetanil	LMR (mg/kg)	0.1
Propiconazol	LMR (undef)	0.1
Tebuconazol	LMR (mg/kg)	0.05
Terbufos	LMR (undef)	0.05
Tiabendazol	LMR (mg/kg)	5
Triadimenol	LMR (undef)	0.2
Trifloxistrobin	LMR (undef)	0.05

Fuente: Codex Alimentarius

2.3 Pesticidas de interés

2.3.1 Los Fungicidas Triazoles

Dentro del control químico de la Sigatoka Negra y el monitoreo continuo de las plantaciones, los fungicidas Triazoles, Morfolinas y Estrobirulinas son los que han demostrado mayor efectividad en el control de la enfermedad; sin embargo los fungicidas Triazoles han sido los más utilizados para controlar la enfermedad en nuestro medio.

Los fungicidas Triazoles pertenecen a la Clase I de los fungicidas Inhibidores de la Biosíntesis del Esterol (Sterol Biosynthesis Inhibitors, *SBI's*), al grupo de los Inhibidores de la desmetilación del carbono en posición 14 de un intermedio del ergosterol (DMI's) (Código FRAC: 3) (13).

Es uno de los grupos fungicidas más ampliamente utilizados en todo el mundo para el control de enfermedades en numerosos cultivos; así como también, en el tratamiento de enfermedades fungosas en animales y humanos. [3]

La mayor demanda por este tipo de fungicidas en nuestro país la tienen los sectores bananeros y florícolas, mientras que, a nivel internacional su uso se reparte en muchos más cultivos.

Estructura química

Los Triazoles deben su nombre al anillo aromático que poseen en su estructura molecular, el cual representa el sitio activo del fungicida. Además del anillo Triazol, estos fungicidas presentan otros grupos funcionales que potencian la actividad del Triazol (e.g. Fenil), y en algunos casos tienen efectos reguladores en el crecimiento de los vegetales (e.g. hidroxilos).

También es importante notar, que las características estereoquímicas de estos compuestos pueden incrementar su efecto, debido a la forma en la que estos fungicidas interactúan con el sitio de acción en el hongo.

Los dos isómeros son:

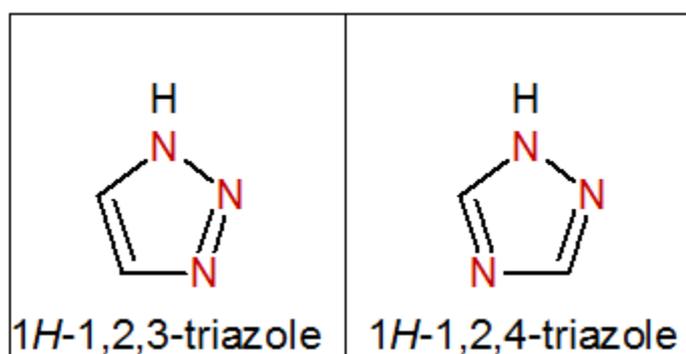


Figura 2.1 Isómeros del fungicida triazol
Fuente: Los autores-Programa ChemSketch

2.3.2 Propiconazol

Es un fungicida de uso agrícola, de tipo sistémico, formulado como concentrado emulsionable, es apto para el control de un amplio número de enfermedades criptogámicas en numerosos cultivos.

Tiene acción preventiva y curativa, controlando a los hongos patógenos antes de su penetración en las plantas, o cuando la infección se ha producido.

Modo de acción:

Detiene el desarrollo de los hongos interfiriendo con la síntesis del ergosterol en la membrana celular del patógeno, más exactamente inhibiendo la desmetilación.

Actúa en el momento de la penetración y principalmente en la formación de haustorios secundarios del hongo dentro de los tejidos de la planta.

Persistencia: Ligeramente persistente

Destino en el ambiente: En el aire está presente como vapor y como partículas. El vapor se degrada en la atmósfera mediante

reacciones con radicales hidroxilo, con un tiempo de vida media igual a 14 horas.

Las partículas, por su parte, son eliminadas de la atmósfera por precipitación húmeda y seca.

En el suelo tiene movilidad muy baja y no se volatiliza fácilmente. En este medio se biodegrada con una vida media de 40 a 70 días bajo condiciones aeróbicas [17].

En el agua también es degradado por la acción de microorganismos aerobios, con una vida media de 25 a 85 días.

En los sistemas acuáticos se adsorbe a los sólidos suspendidos y sedimentos. Tiene un alto potencial de bioconcentración en organismos acuáticos.

Antecedentes

No existe mucha información bibliografía acerca de trabajos propuestos donde se investigue la degradación de Propiconazol mediante fotocátalisis heterogénea, específicamente con catalizadores de TiO_2 .

También se han realizado trabajos de fotodegradación de Propiconazol en agua pura, en agua que contiene sustancias húmicas y en agua natural, se determinaron las tasas de

reacción y los productos de la degradación mediante HPLC y espectrometría de masas. [10]

Martínez Omar, logró identificar los fotoproductos de la degradación de propiconazol por radiación ultravioleta. [15]

Santiago D y colaboradores investigan en la Universidad de Las Palmas Gran Canaria la fotocatalisis heterogénea para degradar Tiabendazole e Imazalil sulfato con catalizador TiO_2 - Degussa P25 así como la catálisis homogénea con reactivos Fenton y con iluminación UV. La mineralización y la toxicidad es parte del trabajo realizado en aguas de desecho de los cultivos de banano, por lo que fue tomada como una referencia para esta investigación.

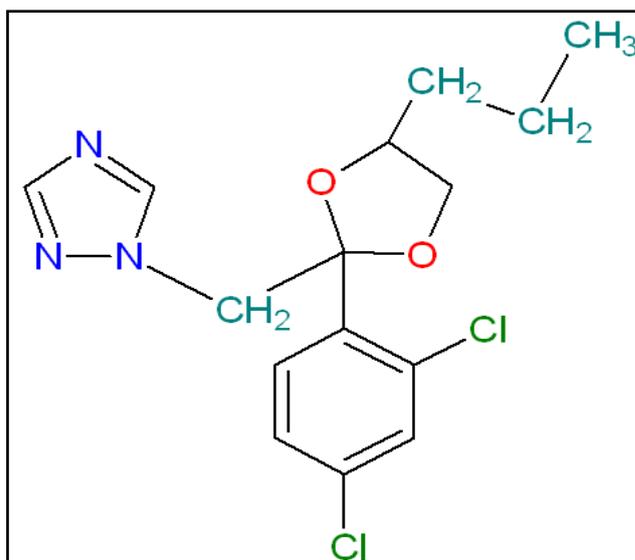


Figura 2.2 Estructura química del Propiconazol
Fuente: Los autores-Programa ChemSketch

Tabla IV. Estado general del Propiconazol

Tipo de pesticida	Fungicida
Grupo químico	Triazol
Sustancias de origen	Sintéticas
Formula química	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂
Masa molecular (g.mol ⁻¹)	342.22038
Nombre IUPAC	(2RS,4RS;2RS,4SR)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole
Nombre CAS	1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazole
Estado Físico	Líquido amarillo viscoso
Sustancias relacionadas	-Ciproconazol -Procloraz -Clorotalonil

Fuente: Pesticides Properties Database (AERU)

Tabla V. Formulaciones de Propiconazol

Ejemplo de productores de pesticidas usando Propiconazol como ingrediente activo	Laquinsa S.A.
	Interoc S.A.
	Arilec S.A.
Algunos productos con Propiconazol como ingrediente activo	Bumper 250 EC
	Propilac 25 EC
	Tilt 250 EC

Fuente: Pesticides Properties Database (AERU)

Tabla VI. Propiedades físico-químicas del Propiconazol

Propiedad	Valor
Solubilidad en agua a 20°C (mg.L-1)	100
Solubilidad en n-Heptano	1585
Solubilidad en Acetona	Miscible
Solubilidad en Metanol	Miscible
Solubilidad en Xileno	Miscible
Punto de fusión (°C)	-23
Punto de ebullición (°C)	>170°C
Punto de inflamación (°C)	Prácticamente no inflamable
Peso específico	1.32
Constante de disociación (pKa) a 25 °C	1.09 (Base muy débil)
Presión de vapor en 25 °C (mPa)	0.056
Constante de Henry a 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	9.2 x10 ⁻⁵
Constante de Henry adimensional	1.7 x 10 ⁻⁷
Máxima absorción UV-vis L.mol ⁻¹ cm ⁻¹	220nm=11666

Fuente: Pesticides Properties Database (AERU)

2.3.3 Difenconazol

El Difenconazol es un fungicida del grupo de los triazoles, es rápidamente absorbido por la planta y actúa sobre el crecimiento subcuticular de las hifas en los tejidos afectados, se usa para el control de enfermedades producidas por Ascomicetos, Basidiomicetos y Deuteromicetos en varios cultivos.

Modo de acción:

Inhibe la biosíntesis del ergosterol de las membranas celulares, deteniendo el desarrollo de los patógenos. Actúa primordialmente en el desarrollo de las hifas secundarias del patógeno, dentro de los tejidos de la planta, pero también lo hace en menor escala, sobre el desarrollo y la virulencia de las conidias de los hongos.

Persistencia: Persistente

Usos: Proporciona la actividad preventiva y curativa a largo plazo contra: Ascomycetes, Basidiomycetes y Deuteromycetes incluyendo *Alternaria*, *Ascochyta*, *Cercospora*, *Cercosporidium*, *Colletotrichum*, *Guignardia*, *Mycosphaerella*, *Phoma*, *Ramularia*, *Rhizoctonia*, *Septoria*, *Uncinula*, *Venturia* spp., *Erysiphaceae*,

Uredinales y varios agentes patógenos transmitidos por la semilla.

Se usa contra enfermedades complejas en las uvas, frutas de pepita, frutas de hueso, patatas, remolacha azucarera, las semillas oleaginosas, plátano, cereales, arroz, habas de soja, plantas ornamentales y cultivos de diversos vegetales, en aplicaciones de 30-125 g/ha.

También puede ser utilizado como tratamiento de semillas contra una variedad de agentes patógenos en el trigo y la cebada, a 24.3 g/100 kg de semilla.

Antecedentes

La degradación del difenoconazol por medio de ozono y radicales hidroxilo sobre una superficie de cuarzo ha sido estudiada y sus resultados interpretados por medio de los modelos de Langmuir-Hinshelwood y Langmuir-Rideal. [16]

No se han publicado trabajos de degradación del difenoconazol en un medio acuoso mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .

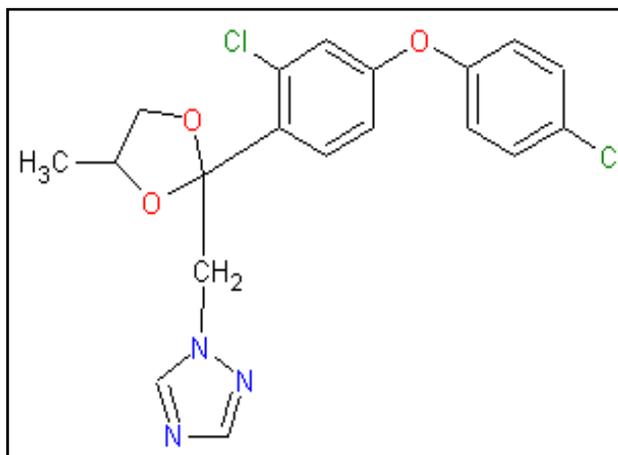


Figura 2.3 Estructura química del Difenoconazol

Fuente: Los autores-Programa ChemSketch

Tabla VII. Estado general del Difenoconazol

Tipo de pesticida	Fungicida
Grupo químico	Triazol
Sustancias de origen	Sintéticas
Formula química	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$
Masa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	406.26
Nombre IUPAC	3-chloro-4-[(2RS,4RS;2RS,4SR)-4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]phenyl 4-chlorophenyl ether
Nombre CAS	1-[2-[2-chloro-4-(4-chlorophenoxy)phenyl]-4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole
Estado Físico	Sólido, cristales blancos
Sustancias relacionadas	-Azoxiostrobin -Fenpropidin

Fuente: Pesticides Properties Database (AERU)

Tabla VIII. Formulaciones de Difenoconazol

Ejemplo de productores de pesticidas usando Difenoconazol como ingrediente activo	Laquinsa S.A.
	Afecor S.A.
	Interoc S.A.
Algunos productos con Difenoconazol como ingrediente activo	Score 250 EC
	Difecor 250 EC
	Helcore

Fuente: Pesticides Properties Database (AERU)

Tabla IX. Propiedades físico-químicas del Difenoconazol

Propiedad	Valor
Solubilidad en agua a 20°C (mg.L ⁻¹)	12
Solubilidad en Etanol	330000
Solubilidad en Acetona	610000
Solubilidad en Tolueno	500000
Solubilidad en n-Hexano	3400
Punto de fusión (°C)	82.5
Punto de ebullición (°C)	101
Punto de inflamación (°C)	285
Peso específico	1.37
Constante de disociación (pKa) a 25 °C	1.07 (Ácido fuerte)
Presión de vapor en 25 °C (mPa)	3.33 x 10 ⁻⁵
Constante de Henry a 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	9.0 x10 ⁻⁷
Constante de Henry adimensional	7.31 x 10 ⁻¹⁰
Máxima absorción UV-vis L.mol ⁻¹ cm ⁻¹	Ácido: 215nm = 29306, 235nm = 17556, 275nm = 1743; [Neutral: 215nm = 28658, 235nm = 17392, 275nm = 1680; [Alcalino: 220nm = 21210, 235nm = 17176, 275nm = 1542

Fuente: Pesticides Properties Database (AERU)

2.4 Fotocatálisis Heterogénea

Se puede definir a la fotocatalisis heterogénea como una técnica de oxidación avanzada cuya principal diferencia con la catálisis convencional es que reemplaza la activación térmica del catalizador por activación del tipo fotónica. Las reacciones de fotodegradación se realizan en la superficie del catalizador, es decir en la interfase entre éste y la solución; dándole su carácter de heterogeneidad. [12]

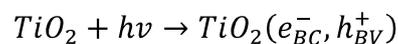
Esta técnica de oxidación tiene una amplia utilidad y es poseedora de una alta eficiencia y eficacia en los procesos de degradación y mineralización de los componentes orgánicos nocivos presentes tanto en medios acuosos como gaseosos. [13]

Mirando internamente al semiconductor se puede considerar que la red electrónica en sus átomos se encuentra repartida en estados electrónicos ocupados y en estados vacíos. Los diferentes estados se agrupan de acuerdo a su clase en forma de bandas independientes separadas una de otra por una magnitud de energía la cual no permite que electrón alguno pueda existir en ese espacio. Las bandas que acaparan los estados electrónicos llenos se denominan Bandas de conducción, mientras que las bandas con estados electrónicos vacíos se denominan bandas de Valencia. Al espacio libre de estados de

energía que separa a las bandas se lo conoce como Banda de Gap o “Banda Prohibida”.

La absorción de un fotón de energía radiante $h\nu$ por parte de un átomo del catalizador igual o mayor a su Energía de Gap (<400 nm de longitud de onda), provoca que un electrón se promueva desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando con esto un *par electrón-hueco* (e_{BC}^- , h_{BV}^+) cuya vida media está en el rango de los nanosegundos. Además, el movimiento del electrón entre las bandas genera una inmediata separación de cargas en los dos estados electrónicos afectados.

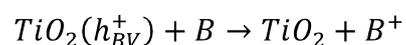
El foto-hueco positivo formado en la banda de valencia es fuertemente oxidante mientras que el electrón en la banda de conducción se considera moderadamente reductor. Tanto electrón como foto-hueco tienen la capacidad de moverse a través de la superficie o del interior del catalizador pudiendo interactuar con las sustancias adsorbidas, o en caso contrario vuelven a combinarse. [12, 13]



Reacción de Reducción en la banda de Conducción



Reacción de Oxidación en la banda de Valencia.



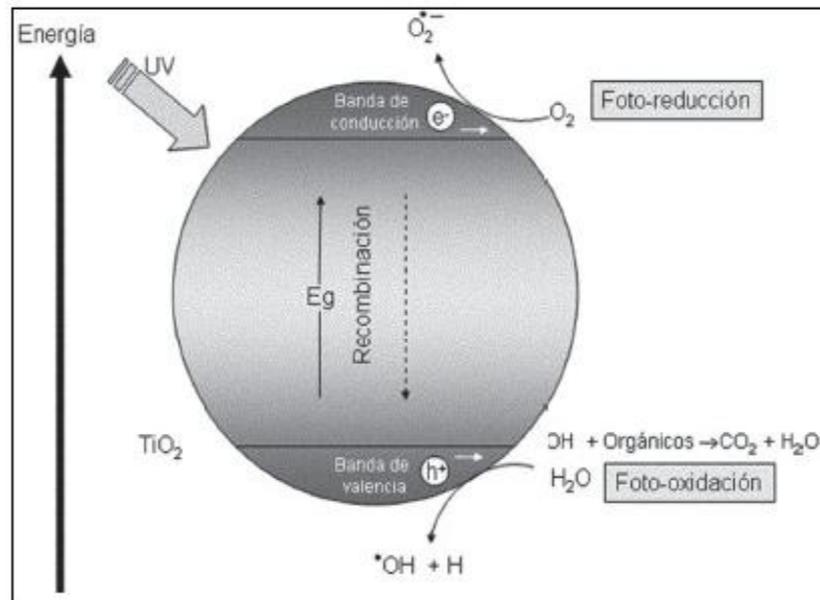


Figura 2.4 Activación de un semiconductor por absorción fotónica

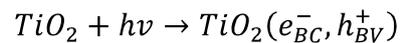
Fuente: La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales

En el medio acuoso los elementos de mayor relevancia son el agua, el oxígeno molecular y otras especies disueltas, generalmente consideradas como contaminantes. Los foto-huecos formados son capturados mayoritariamente por el agua (Figura 2.4) o grupos OH^- superficiales formando radicales hidroxilo con gran capacidad oxidante, cuya presencia es fundamental en la degradación de muchas sustancias orgánicas presentes en el medio acuoso. En la fase adsorbida no hay fotoquímica. [6]

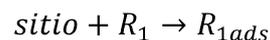
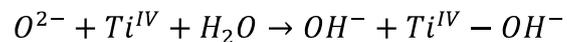
2.4.1 Mecanismos de reacción

Un esquema para describir la degradación de contaminantes orgánicos en agua fue descrito por Turchi y Ollis(1990). Se sugieren cuatro posibles mecanismos todos basados en el ataque del radical OH^\bullet . [4] La secuencia de pasos que describe el mecanismo es el siguiente:

1. Excitación del catalizador por medio de la energía de un fotón mayor al ancho de banda, generando el par electrón-hueco.

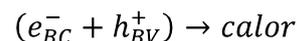


2. Adsorción del oxígeno sobre la superficie del catalizador.

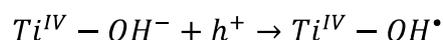


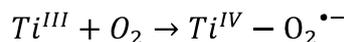
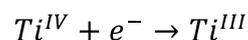
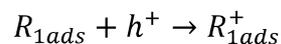
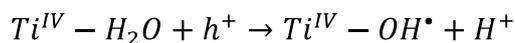
Donde R_1 representa una molécula orgánica, R_{1ads} representa una molécula orgánica adsorbida.

3. Recombinación del par electrón-hueco, produciendo energía térmica.



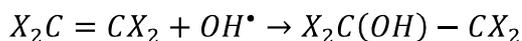
4. Captura del hueco y el electrón.



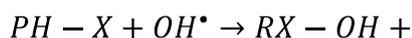


Los principales mecanismos de destrucción de los contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea son los siguientes:

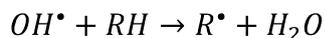
- Adición del radical hidroxilo a los dobles enlaces de las moléculas.



- Adición del radical hidroxilo a los anillos aromáticos



- Deshidrogenación de las moléculas orgánicas.



A continuación se muestra las dos vías de reacción que puede tomar el tolueno, la abstracción de un átomo de hidrógeno por el radical hidroxilo y la adición del radical hidroxilo al anillo aromático:

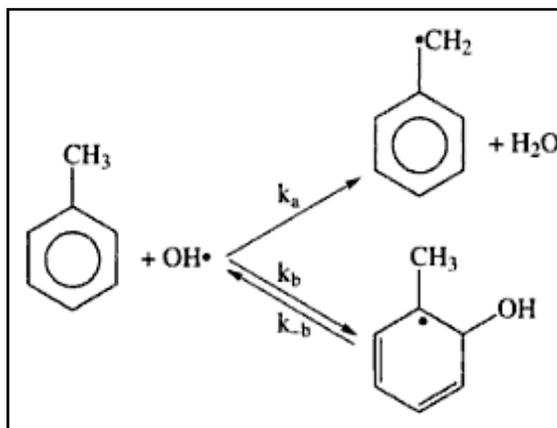
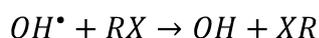


Figura 2.5 Mecanismos de reacción por oxidación fotocatalítica para el Tolueno

Fuente: Química Física de los procesos Medioambientales

El proceso mayoritario es la adición del radical hidroxilo al anillo aromático. La remoción del hidrógeno es minoritario, menos del 10% (Atkinson, 1994) y (Le Bras 1997), con la formación de radicales bencilo.

- Transferencia de electrones



Es conocido que en soluciones acuosas diluidas el fenol es preferencialmente oxidado a través de reacciones homogéneas con radicales hidroxilo, mientras que en soluciones concentradas la oxidación es iniciada por los huecos. [5]

Los radicales orgánicos libres son el principal producto de la degradación de los contaminantes, que al reaccionar con el

oxígeno disuelto se transforman en radicales orgánicos más simples hasta finalmente descomponerse en dióxido de carbono, agua y ácidos orgánicos (mineralización). [13]

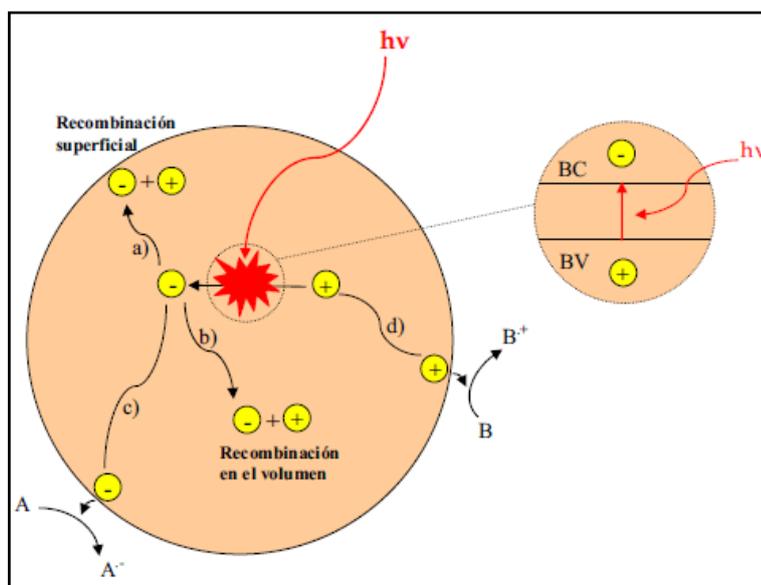


Figura 2.6 Proceso de recombinación en la superficie e interior del catalizador

Fuente: E. Pulido- CIDIA-Dpto. de Química-ULPGC.

Cabe indicar que no todas las reacciones de degradación se producen en la banda de valencia del catalizador, otro importante agente oxidante es el radical superóxido $O_2^{\bullet-}$, formado por la reducción del oxígeno molecular en la banda de conducción. Este radical reduce la probabilidad de recombinación de los pares hueco-electrón al capturar los electrones libres en la banda de conducción. Adicionalmente, puede reaccionar con diversas especies o generar radicales hidroxilo en forma indirecta. [6]

2.5 Catalizadores

De todos los catalizadores conocidos, el dióxido de titanio es el semiconductor más usado en los procesos de fotocatalisis. Su grado de toxicidad es casi nulo, es abundante y económico. Debido a su amplio rango de energía band-gap, al activarse, puede generar reacciones tanto de oxidación como de reducción. La energía requerida para su activación puede bien ser suministrada por radiación solar (< 320 nm de longitud de onda). [13]

En la naturaleza se lo puede hallar formando tres estructuras cristalinas diferentes: anatasa, rutilo y brookita; de los cuales sólo la anatasa y el rutilo presentan actividad fotocatalítica.

La anatasa es la forma más utilizada en fotocatalisis, aunque comercialmente se la encuentra formando combinaciones con el rutilo.

Catalizador Degussa P25

A través de extensas investigaciones y pruebas se encontró una forma de TiO_2 que sobresale por sus grandes capacidades oxidantes y de adsorción, esta forma de TiO_2 se conoce como Dióxido de titanio Degussa P-25, el material más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales.

Esta variante del dióxido de titanio nace de una mezcla de sus dos fases cristalinas mejor conocidas, la anatasa y el rutilo en una proporción 80:20 y alcanza un 99.5 % de pureza. Este material posee un área superficial específica de $52\text{m}^2/\text{g}$ y un tamaño promedio de partícula de 27 nm. En solución se encuentra típicamente en agregados primarios de $0.1\ \mu\text{m}$ de diámetro. Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y $-0.3\ \text{eV}$, respectivamente, a pH 0. [7]

Catalizador ECT-1023t

Una nueva forma de catalizadores de TiO_2 es el ECT-1023t, desarrollado en el área de investigación del Departamento de Química de La Universidad de Las Palmas Gran Canaria. Este catalizador se ha sintetizado por medio de un método sol-gel en el que los agregados han sido seleccionados antes del tratamiento térmico donde es calcinado a 1023K.

El ECT-1023t posee la siguiente composición: 89-94% anatasa y 20% rutilo con un área superficial de $18,3\text{m}^2/\text{g}$, con un ancho de banda de $2.97\ \text{eV}$ y un tamaño promedio de partícula de 71 nm. [7]

2.6 Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis con TiO₂

Existen varios parámetros que influyen en el proceso de oxidoreducción fotocatalítico, modificando la velocidad y la selectividad de la degradación. Entre los más importantes:

2.6.1 Temperatura

Generalmente la temperatura no afecta la velocidad de reacción en condiciones normales (20°C - 80°C), debido a que las reacciones de degradación no necesitan de calor para iniciarse. Aunque si cabe indicar que a bajas temperaturas, aproximadamente desde los 0°C hasta los -40°C, la actividad disminuye y la adsorción de los sustratos se ve favorecida. Contrariamente, en temperaturas superiores a 80°C la adsorción de los sustratos se reduce considerablemente provocando la desorción de los mismos finalizando la degradación. [12]

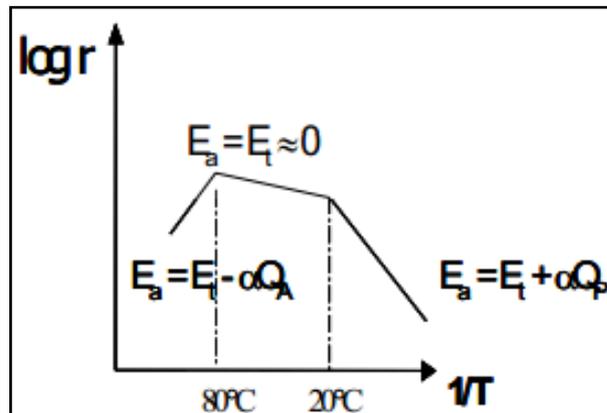


Figura 2.7 Influencia de la temperatura en la velocidad de reacción

Fuente: Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea, libro Solar Safe Water.

2.6.2 pH

El pH tiene una gran influencia en las reacciones fotocatalíticas debido a que es capaz de modificar la superficie del catalizador. El nivel de pH de la solución interviene en la carga superficial de las partículas y determina el tamaño de los agregados, para entender mejor la influencia del pH es necesario conocer que cada semiconductor tiene un punto isoeléctrico en el cual las cargas se encuentran en equilibrio, y que por lo tanto la dimensión de los agregados es mucho más grande. El punto isoeléctrico del TiO_2 es aproximadamente $[\text{TiO}_2]_{\text{pH}_{\text{pie}}} = 6.25$. [6] y de 7.1 para el ECT 1023t. [8]

Es posible modificar el pH para poder mejorar la degradación hasta encontrar el valor más adecuado que permita aumentar la

velocidad de la reacción, basándose tanto en las características de los contaminantes principales como en la de sus posteriores intermedios; por ejemplo, de acuerdo a numerosos estudios se puede establecer que los compuestos fenólicos se degradan mucho mejor cuando la carga del semiconductor es predominantemente positiva, es decir en valores de pH ácidos (< 3).

En valores de pH por encima de 9 la degradación y mineralización de los contaminantes decrece, la carga del semiconductor es mayoritariamente negativa y por lo tanto se dificulta la adsorción de compuestos aromáticos hidroxilados, además en valores de pH alcalinos los aniones carbonato y bicarbonato presentes en la solución compiten por la captación de los radicales $\text{OH}\cdot$ limitando aún más la degradación. [6]

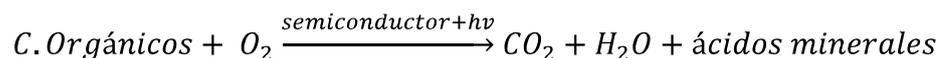
Cuando se trabaja en pH cercanos al punto isoeléctrico se produce la acumulación de agregados de gran tamaño en la superficie del catalizador afectando la capacidad de la solución de absorber y transmitir luz y produciendo un factor limitante en la reacción. [12]

No se debe utilizar sustancias tóxicas como reguladoras ni tampoco soluciones tamponadas para modificar el pH, ya que estas tienden a atrapar los radicales $\text{OH}\cdot$. Se deben usar

soluciones que contengan contraiones que no causen interferencia y que no afecten a otros factores de la reacción, los reguladores más usados son el hidróxido de sodio, el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico.

2.6.3 Influencia del Oxígeno

El oxígeno es fundamental en el proceso de mineralización completa del contaminante. Esto se puede comprobar en la siguiente ecuación:



Como el oxígeno se reduce en la superficie del catalizador no compite con las otras especies que se oxidan durante la adsorción sobre los focos activos del catalizador. El oxígeno disminuye la recombinación del electrón–hueco generado y además forma radicales muy reactivos del tipo $O_2^{\bullet-}$. La concentración de oxígeno afecta directamente velocidad de reacción la cual aumenta con la presión parcial del oxígeno en el agua. [14]

2.6.4 Intensidad de la radiación

El flujo de radiación ultravioleta afecta directamente al orden de velocidad de la reacción, mientras más intenso es el flujo de

radiación más son los fotones generados y más los átomos de catalizador activados. Aunque por alrededor de los 25 mW/cm^2 la velocidad de reacción se vuelve proporcional a la raíz cuadrada del flujo.

Autores [6-12] explican que esto se debe a que en flujos mayores de radiación la recombinación del par electrón-hueco es mucho más rápida que la velocidad de degradación, esta condición desencadena un exceso de especies fotogeneradas que a falta de oxígeno u otros aceptores de electrones genera la recombinación del par electrón-hueco y por ende la interrupción del proceso de fotodegradación. [14]

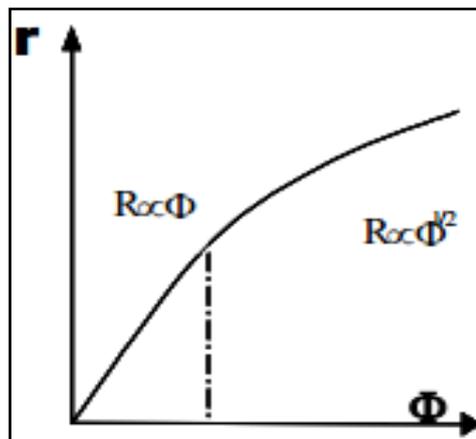


Figura 2.8 Influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción

Fuente: Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea, libro Solar Safe Water.

Además, la degradación también se ve afectada por un exceso de productos intermedios en los centros activos del catalizador. Por lo tanto se debe tener en cuenta que el flujo se mantenga en un nivel donde su relación con la velocidad de reacción sea siempre proporcional.

2.6.5 Masa del catalizador

En estudios previos se ha verificado que la velocidad inicial de la reacción fotocatalítica es directamente proporcional a la cantidad de catalizador utilizada. La concentración óptima de catalizador está estrechamente relacionada con la radiación incidente sobre las partículas. Si existe un exceso de catalizador, la radiación será ineficiente y provocará una disminución en el rendimiento debido a la opacidad provocada; la velocidad de degradación se mantendrá constante incluso si se agrega más catalizador. [12]

Para que una reacción fotocatalítica sea eficiente es necesario que todas las partículas del catalizador se encuentren completamente iluminadas; por consiguiente, la radiación incidente y la longitud del camino óptico son dos factores primordiales a la hora de establecer la concentración óptima del catalizador. Si la fuente de radiación está dentro del reactor, la concentración del catalizador será relativamente alta (> 2 g/L).

En caso de que la lámpara esté fuera del reactor pero el camino óptico sea muy corto, la concentración óptima estará en el rango de 1-2 g/L. Finalmente si la lámpara está fuera y a varios centímetros del reactor la concentración óptima del catalizador estará en el rango de varios cientos de miligramos por litro de solución. [14]

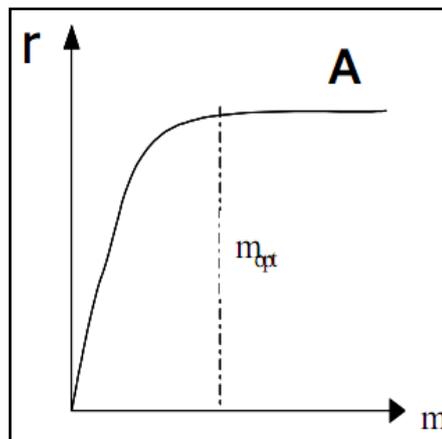


Figura 2.9 Influencia de la masa óptima de catalizador en la velocidad de reacción

Fuente: Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea, libro Solar Safe Water.

2.6.6 Concentración inicial del contaminante

De acuerdo a numerosas fuentes bibliográficas [6,14], la cinética de degradación en las reacciones fotocatalíticas sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood:

$$r = k = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right)$$

Donde:

- k es la constante de velocidad de la reacción de degradación superficial.
- K es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir-Hinshelwood (1/M).
- C es la concentración del sustrato a un tiempo determinado.

Como se puede deducir de la ecuación, la velocidad de la reacción depende directamente de la fracción de la superficie del catalizador cubierta por el sustrato (é) lo que representa claramente el carácter heterogéneo de la reacción.

De acuerdo a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, el orden de la degradación puede tomar dos rutas distintas. En el primer caso, si la concentración inicial del contaminante es muy baja (1×10^{-3} M) el valor de KC será mucho menor a uno, por lo cual la reacción de degradación sería de primer orden. [12]

$$-r = -\frac{dC}{dt} = kKC$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kKt$$

$$\ln C = -kKt + \ln C_0$$

Mientras que para concentraciones por encima de 5×10^{-3} M la velocidad de la reacción alcanza su valor más alto y el orden de

reacción aparente es igual a cero. No hay que dejar de tener en cuenta que si la concentración del contaminante es demasiado alta, los focos activos del catalizador se saturan y provocan que la velocidad de reacción permanezca constante.

$$-r = -\frac{dC}{dt} = kKC^0$$

$$C = -kKt + C_0$$

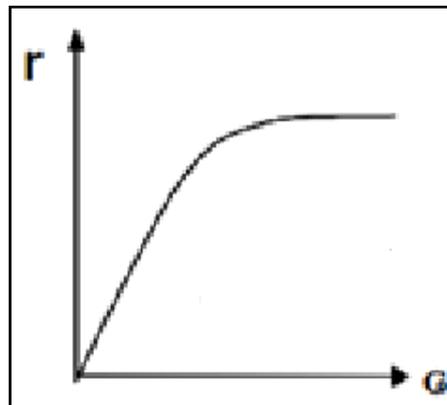


Figura 2.10 Influencia de la concentración inicial de contaminante en la velocidad de reacción

Fuente: Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea, libro Solar Safe Water.

A pesar de que la isoterma de L-H es útil para modelar el proceso, no puede asegurar que la reacción sólo ocurra en la superficie, por lo tanto los parámetros calculados a partir de la ecuación son sólo aparentes.

2.6.7 Adición de H₂O₂

Es usual adicionar agentes oxidantes a las reacciones fotocatalíticas para mejorar su rendimiento en caso de ser necesario. El agente oxidante más usado para fines de degradación UV es el peróxido de hidrógeno cuyo poder oxidante es solamente superado por el del flúor. [6]

Tabla X. Potencial de reducción (referido al electrodo de H⁺) de los agentes oxidantes más conocidos.

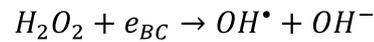
Especie	E⁰ (V)
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno Molecular	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical Perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68

Fuente: Proyecto SolarSafeWater

El peróxido de hidrógeno es un reactivo químico de uso común y por tanto muy accesible y barato. Se descompone en agua y oxígeno, y no es biocida permitiendo un tratamiento biológico posterior. Además, es térmicamente estable y puede almacenarse sin mayor inconveniente. Como posee una solubilidad infinita en agua, no existen problemas de

transferencia de masa asociados a gases, como el caso de otros agentes oxidantes gaseosos.

Al ser un aceptor de electrones, más eficiente que el oxígeno, reacciona con los electrones de la banda de conducción y genera radicales hidroxilos, que son necesarios para la fotomineralización de los contaminantes orgánicos, de acuerdo con la reacción:



2.6.8 Adsorción

La adsorción es un proceso exotérmico y se produce generalmente de forma espontánea siempre y cuando el adsorbente no se encuentre saturado. Los contaminantes orgánicos tienden a formar enlaces fuertes en los centros activos del catalizador, mediante este proceso el semiconductor catalítico es capaz de retener las nanopartículas de contaminante tanto en su superficie como en su interior. [14]

Este fenómeno influye en gran medida en la degradación y puede ser predicho o controlado mediante el uso de isothermas de adsorción. Dos de los modelos de matemáticos de adsorción con más aplicación en el campo de la adsorción de

contaminantes son el modelo desarrollado por Langmuir y el modelo desarrollado por Freundlich.

En su modelo, Langmuir asume que la energía de adsorción en la superficie del catalizador es uniforme y que las especies adsorbidas no interactúan entre ellas, por lo que la adsorción se realiza solamente en la interfase y se limita a la formación de una monocapa. Este comportamiento se resume en la ecuación que representa la curva isoterma de adsorción del modelo de Langmuir.

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

q_e es la cantidad de masa de sustrato adsorbido por gramos de catalizador

b es la constante de equilibrio de Langmuir

Q_0 es la capacidad máxima de adsorción

C_e es la concentración del sustrato en condiciones de equilibrio.

Freundlich en su modelo elimina la suposición de que la energía de adsorción es uniforme en toda la superficie del catalizador, obteniendo así una relación logarítmica entre la concentración

en equilibrio y la cantidad de contaminante adsorbido por gramo de catalizador.

$$q_e = K_F C_e^n$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

q_e es la cantidad de masa de sustrato adsorbido por gramos de catalizador

C_e es la concentración del sustrato en condiciones de equilibrio.

K_F es la capacidad de adsorción del catalizador.

n es la intensidad de adsorción del catalizador.

2.7 Fenton y Fotofenton (Fotocatálisis Homogénea)

Como se pudo observar en el proceso de catálisis heterogénea la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ es primordial para la degradación de materia orgánica. Una forma alternativa para la obtención de radicales $\bullet\text{OH}$, es el proceso Fenton. Este proceso consiste en la aplicación de una solución de peróxido de hidrógeno y sales de metales de transición, generalmente hierro a una fase con contaminantes orgánicos. La característica principal de este tipo de oxidación es que el catalizador se encuentra disuelto en el medio.

El proceso Fenton comprende un número de reacciones sucesivas que van desde la formación del radical $\bullet\text{OH}$ y el catión de hierro (III) Fe^{3+} hasta la degradación total del contaminante.

En la reacción el Fe^{2+} junto con el H_2O_2 dan lugar a la formación del radical $\bullet\text{OH}$, como resultado de esta reacción los iones Fe^{3+} se van acumulando a medida que los Fe^{2+} se consumen y finalmente la reacción se detiene.

Entre las ventajas del método Fenton se pueden citar: el Fe^{2+} es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.

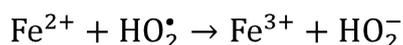
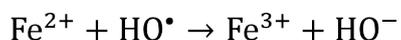
A continuación se detallan las principales reacciones que ocurren en el proceso fenton:

Producción de radicales $\bullet\text{OH}$ (reacciones de iniciación)

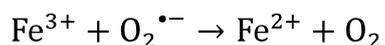
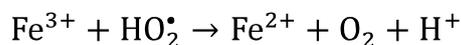


Un exceso de Fe^{2+} provoca que éste atrape los radicales $\bullet\text{OH}$ y otras especies oxidantes, inhibiendo la degradación del contaminante y

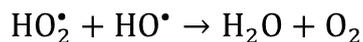
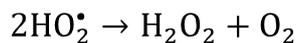
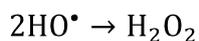
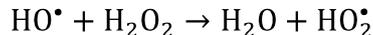
haciendo que las reacciones de oxidación del Fe^{2+} sean consideradas como reacciones improductivas:



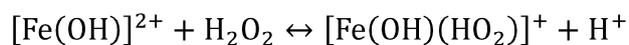
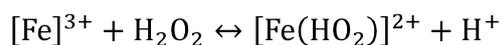
Existen otras reacciones que se consideran perjudiciales debido a que el Fe^{3+} atrapa las especies oxidantes:



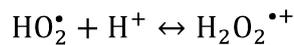
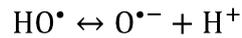
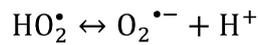
Un exceso de peróxido de hidrógeno también ocasiona la captación de los radicales hidroxilos perjudicando el proceso de oxidación.



Un exceso de hierro conduce a la formación de complejos ferrosos los cuales son perjudiciales en la degradación debido a que compiten por el consumo de peróxido de la solución.



Finalmente en las siguientes ecuaciones se puede observar como las especies oxidantes que no han reaccionado interactúan entre ellas hasta descomponerse en radicales de oxígeno e hidrógeno.

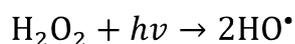
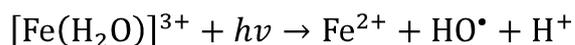
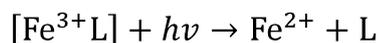


El pH de la solución del contaminante es un factor muy importante ya que en valores de pH > 5 se generan Fe^{3+} particulado y compuestos hidroxilados de Fe (II) y Fe (III) los cuales al formarse, aíslan el hierro y detienen el proceso de degradación. Es usual elevar el pH de la solución al final del proceso cuando ya todos los contaminantes han sido degradados con el fin de precipitar todo el hierro sobrante en forma de hidróxidos y retirarlo como lodos sedimentados.

2.7.1 Fotofenton

En ocasiones la generación de complejos ferrosos y el agotamiento de las especies oxidantes como los radicales hidroxilo durante el proceso de Fenton provocan que no se alcance la mineralización completa del contaminante, por lo tanto se torna necesario implementar radiación en forma de luz ultravioleta para mejorar el rendimiento del proceso.

La función principal de la luz ultravioleta es descomponer los hidroxocomplejos de Fe^{3+} en Fe^{2+} y en compuestos más simples, iniciando de nuevo la cadena de descomposición. El proceso Fotofenton permite el uso de longitudes de onda desde los 300 nm hasta el rango de luz visible, aunque en longitudes de onda menores o iguales a 360 nm se produce la generación de radicales hidroxilo tras la división del peróxido de hidrógeno, lo cual también beneficia la degradación.



CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO

3.1 Ubicación

El trabajo de investigación de la presente tesis se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Espectrofotometría y el Laboratorio de Aguas del Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), ubicada en el km 30.5 Vía Perimetral, Campus Gustavo Galindo en la ciudad de Guayaquil.

Estos laboratorios cuentan con la infraestructura necesaria para la ejecución de la investigación, que incluye equipos y materiales de alta calidad que aseguran la pulcritud de los ensayos y de los análisis que se deban realizar.

3.2 Materiales y Métodos

3.2.1 Equipos de Laboratorio

- Equipo de Cromatografía Líquida de alta eficiencia (HPLC) compuesto por:
 1. Bomba cuaternaria con programador de gradiente (Spectra System p4000)
 2. Desgasificador de solventes (Spectra System SCM 1000)
 3. Inyector con loop de 50 μ L
 4. Detector UV-Visible (Spectra System UV6000 LP)
 5. Interfaz de comunicación (Spectra System SN4000)

6. PC con software Chromquest para adquisición y manejo de datos
7. Columna de fase reversa DISCOVERY C18 marca Thermo Finnigan:
Dimensiones: 25cmx4,6mm
Tamaño de partícula: 5 μ m
Empaque: Sílica
8. Jeringa SGE de 50 μ L



Figura 3.1 Sistema para Cromatografía Líquida de Alta Eficacia HPLC

Fuente: Los autores

- **Equipo de Carbono Orgánico Total.-** Total Organic Carbon Analyzer (TOC VCSN), marca Shimadzu

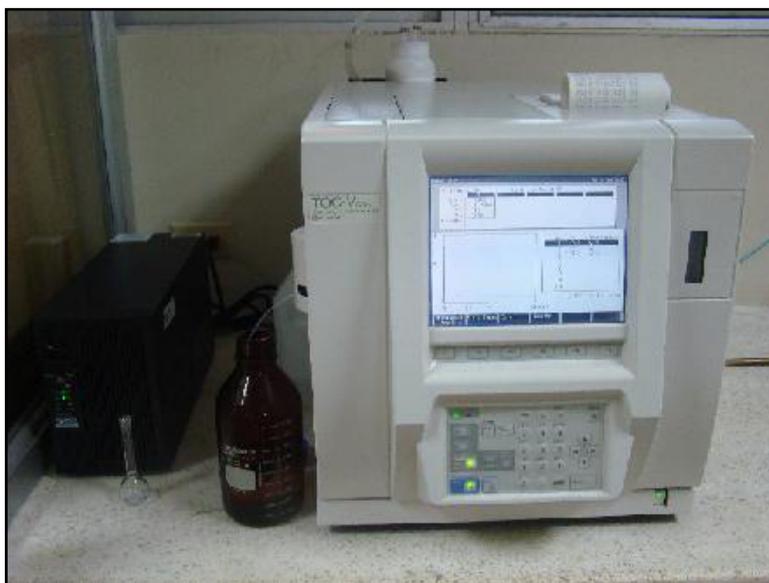


Figura 3.2 Equipo para medición de Carbono Orgánico Total

Fuente: Los autores

- **Balanza analítica digital marca OHAUS.-** Con capacidad de carga máxima de 110g y precisión de 0,0001 g

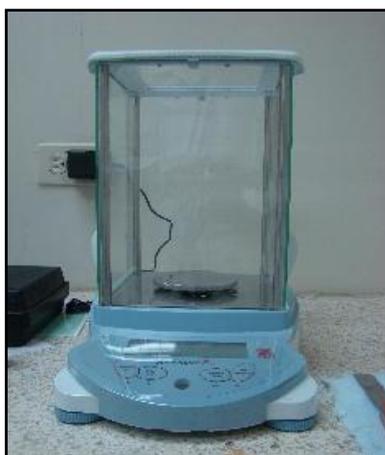


Figura 3.3 Balanza analítica

Fuente: Los autores

- **Baño de ultrasonido Fisher Scientific.-** Para limpieza de materiales y desgasificación de solventes



Figura 3.4 Baño de ultrasonido
Fuente: Los autores

- **Lámpara UV marca Philips.-** Modelo HB 175 de 75 w equipada con cuatro tubos fluorescentes marca Philips con emisión de espectro de 300 a 400 nm.



Figura 3.5 Lámpara fluorescente
Fuente: Los autores

- **Phmetro marca OAKTON.-** Equipo utilizado para ajustar el pH de las soluciones antes de ejecutar las reacciones.



Figura 3.6 Medidor de pH
Fuente: Los autores

3.2.2 Materiales

- Reactores batch de vidrio de 250 ml
- Equipo de aireación modelo AIRTECH 2K2, de 3,3w, 110V, 60Hz
- Agitador magnético modelo IKA Color Squid
- Núcleos de agitación



Figura 3.7 Reactor batch
con agitador magnético y
equipo de aireación
Fuente: Los autores

- Temporizador
- Filtros de 0,45 μm
- Jeringas de 20ml
- Mangueras
- Pipetas Pasteur
- Materiales de vidrio (Tubos de ensayo, vasos de precipitación, probetas, matraces).
- Pipetas automáticas

3.2.3 Reactivos y catalizadores

- Propiconazol- Laquinsa-Andina S.A. al 95% de pureza.
- Difenconazol –Interoc-Custer al 95,66% de pureza.
- Acetonitrilo-Chromasolv, Sigma Aldrich, grado HPLC
- Agua miliQ
- Sulfato de sodio heptahidratado $\text{NaSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Peróxido de hidrógeno H_2O_2 al 30% wt. Sigma Aldrich.
- Dióxido de Titanio TiO_2 (Degussa P25).
- Dióxido de Titanio TiO_2 ECT-1023t.
- Ácido Sulfúrico H_2SO_4 a 0,1 N. (A partir de H_2SO_4 98% J.T Baker)
- Hidróxido de sodio NaOH a 0,1 N

3.3 Condiciones Experimentales

3.3.1 Elección de la fase móvil

Las concentraciones remanentes de Propiconazol y Difenconazol a diferentes tiempos de reacción fueron determinadas mediante cromatografía líquida de alta eficiencia o HPLC (por sus siglas en inglés). Se trabajó con una columna de fase reversa DISCOVERY C18 (25cm w 4,6mm DI, partículas de 5 μ m).

La elección de la fase móvil es una de las partes más importantes en la cromatografía líquida de alta eficiencia ya que la composición de la misma afecta directamente a los resultados obtenidos de los cromatogramas.

Normalmente se utilizan mezclas de agua con solventes orgánicos, para la fase orgánica, se escogió acetonitrilo, uno de los solventes más utilizados por su capacidad para eluir la mayoría de las sustancias orgánicas.

Para lograr la separación y la identificación de los dos fungicidas se probaron distintas composiciones de acetonitrilo-agua de las cuales se obtuvieron mejores resultados al utilizar una solución de 60:40 de acetonitrilo-agua.

3.3.2 Elección de la longitud de onda

Para seleccionar la longitud de onda adecuada para cada pesticida se inyectaron muestras de concentración conocida para cada uno y se analizó la muestra con un escaneo de todas las posibles longitudes de onda de 200nm a 350nm.

En el cromatograma resultante del análisis se pueden observar la absorbancia de cada pesticida para cada una de las longitudes de onda analizadas permitiendo escoger la longitud de onda en donde el Propiconazol y Difenconazol tienen mayor absorbancia.

En el análisis se seleccionó para ambos pesticidas una longitud de onda de 210 nm como la más adecuada para lograr una mejor identificación de los picos.

3.3.3 Flujo y volumen de inyección

El flujo de fase móvil se escogió de acuerdo a los tiempos de retención a los que eluyen ambos pesticidas, con un flujo menor a 1 ml/min la sustancia objetivo eluye a menores tiempos de retención lo que puede inferir en el resultado del cromatograma ya que los picos se muestran amontonados y dificulta su identificación e interpretación.

Para analizar las muestras de Propiconazol se estableció un flujo constante de 1 ml/min y de 1.2 ml/min para el Difenconazol ya que bajo estas condiciones la degradación de ambos es identificable a través de los picos que se forman.

Para cada análisis se inyectaron 50 μ L de muestra a la columna.

3.3.4 Condiciones de las reacciones de degradación

Las reacciones de degradación de los fungicidas Propiconazol y Difenconazol se llevaron a cabo en las instalaciones del laboratorio de Espectrometría del ICQA.

Las reacciones se realizaron a temperatura ambiente (25°C) con una concentración de los pesticidas de acuerdo a su solubilidad máxima en agua:

Solución de Propiconazol al 95% de 100 ppm.

Solución de Difenconazol al 95,66% de 12 ppm.

3.3.5 Reacciones fotocatalíticas heterogéneas

Las reacciones de fotocatalisis heterogénea se efectuaron en los reactores de 200 ml con concentraciones de los catalizadores Degussa P25 y ECT-1023t de 1g/L.

Se debe mantener una aireación continua durante toda la reacción para asegurar el ingreso de oxígeno y una agitación establecida en 700 rpm.

La fuente de luz UV es la lámpara UV marca Philips y debe posicionarse frente al reactor siempre a la misma distancia, contenida en una cámara reflectora de aluminio.

Las reacciones fueron efectuadas a diferentes valores de pH (3,5 y 7) y con diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno: 3,09 mmol/L, 6,1 mmol/L y 12,35 mmol/L ó 250, 500 y 1000 $\mu\text{L/L}$ respectivamente para determinar el pH óptimo y la cantidad de peróxido necesaria con las cuales se logra una mayor degradación de los fungicidas en menor tiempo.

3.3.6 Reacciones Fenton y Foto Fenton

El reactivo de las reacciones Fenton y foto Fenton es el Sulfato de hierro heptahidratado que reacciona con exceso de peróxido de hidrógeno.

Para establecer la concentración más eficiente de sulfato de hierro para cada fungicida se realizaron diferentes ensayos con 25, 30 y 40 mg de sulfato de hierro heptahidratado en una solución de 200 ml, que corresponden a 0,45 mmol/L, 0,54 mmol/L y 0,72 mmol/L de Fe^{2+} respectivamente.

El segundo reactivo necesario para efectuar la reacción Fenton es el peróxido de hidrógeno cuya cantidad también es determinante para lograr una buena degradación de los pesticidas.

Si existe un exceso de peróxido de hidrógeno se forman reacciones indeseables que inhiben la velocidad de reacción.

El pH de trabajo para las reacciones Fenton va aproximadamente de 3 a 4 que se auto ajusta al mezclar los reactivos en el reactor.

3.4 Procesos de preparación y reacciones de degradación

El procedimiento analítico para realizar las reacciones de degradación de los fungicidas Propiconazol y Difenconazol sigue las siguientes fases o etapas:

1. Preparación de las soluciones de los fungicidas.
2. Proceso de reacción de degradación (Fotocatálisis o Fenton)
3. Curvas de calibración.
4. Cuantificación mediante HPLC
5. Ensayos en aguas de desecho del cultivo de banano.

3.4.1 Preparación de las soluciones de pesticidas

La preparación de las soluciones madre se realizó de acuerdo a la solubilidad en agua de cada uno de los dos fungicidas en agua ya que esta es la máxima concentración a la que estos compuestos pueden encontrarse en el agua.

De acuerdo a la ficha técnica para el Propiconazol su solubilidad máxima es de 100 ppm y para el Difenconazol es de 12 a 15 ppm.

El proceso consiste en pesar los 100 mg para el Propiconazol y 12 mg para el Difenconazol y disolverlos en 1L de agua sometiendo la solución a calentamiento y agitación constante ya que a temperatura ambiente los pesticidas no se disuelven en agua por su carácter no polar.



Figura 3.8 Preparación de las soluciones
Fuente: Los autores

Las soluciones de fungicida deben ser filtradas previamente a cualquier prueba de degradación eliminando impurezas que puedan causar interferencias en las determinaciones analíticas.

3.4.2 Método para las reacciones de degradación fotocatalíticas heterogéneas

Las reacciones de degradación fotocatalíticas se realizan en reactores Batch mezclando 200 ml de la solución de fungicida y el catalizador de TiO_2 .

Se efectúan reacciones a valores de pH de 3, 5 y 7 con el fin de determinar aquel en la cual se alcanza una mayor degradación y mineralización.

A partir de la mejor degradación se realizan pruebas con distintas cantidades de peróxido de hidrógeno.

Para efectuar la reacción fotocatalítica se siguió el siguiente procedimiento:

- Se pesan 200 mg de catalizador TiO_2 Degussa P25 o catalizador ECT-1023t según la prueba que se realice.
- Se mezclan 200 ml de solución de pesticida (PCZ ó DCZ) con el catalizador en el reactor que debe estar bajo constante agitación con una revolución de 700 rpm en el agitador magnético.

- El pH se debe ajustar de acuerdo al tipo de reacción que se esté efectuando, normalmente el pH de la solución de pesticida con catalizador se encuentra entre 3,8 a 3,9.



Figura 3.9 Ajuste del pH de la solución
Fuente: Los autores

- Para ajustar el pH a 3 se agregan unas gotas de la solución de Ácido sulfúrico 0,1N si se requiere ajustar el pH a 5 o 7 se añaden gotas de la solución de hidróxido de sodio 0,1N.
- Por medio de una manguera conectada al equipo de aireación se introduce aire a la mezcla que debe mantenerse constante.
- Aquí se recoge los primeros 15ml de la muestra que se identifica como tiempo 0. La misma que debe pasar por un filtro

de 0,45 μm para evitar que el catalizador contamine el analito, la filtración debe realizarse para cada muestra tomada.

- El reactor se coloca dentro de una cámara revestida con papel aluminio frente a la lámpara UV. Una vez posicionada se añade la concentración necesaria de peróxido de hidrógeno (250, 500 o 1000 $\mu\text{L/L}$) si la reacción lo requiera.



Figura 3.10 Sistema para efectuar las reacciones de degradación

Fuente: Los autores

- Al momento de agregar el peróxido de hidrógeno se recoge la segunda muestra. Se recogen sucesivas muestras para los tiempos 0, 10, 30, 60, 90 y 120 min.

- Las muestras ya recogidas son llevadas para su análisis en cromatografía líquida y el equipo de Carbono orgánico total.



Figura 3.11 Muestras filtradas de la reacción fotocatalítica

Fuente: Los autores

Se realizaron 6 reacciones con cada catalizador las cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla XI. Reacciones fotocatalíticas para Propiconazol

Catalizador	Variación de pH	Adición de H₂O₂ μL/L H₂O₂ a pH5
P-25	pH3	250
	pH5	500
	pH7	1000
ECT-1023t	pH3	250
	pH5	500
	pH7	1000

Fuente: Los Autores

Tabla XII. Reacciones fotocatalíticas para Difenoconazol

Catalizador	Variación de pH
P-25	pH3
	pH5
	pH7
ECT-1023t	pH3
	pH5
	pH7

Fuente: Los Autores

Para el Difenoconazol no se realizaron pruebas con peróxido de hidrógeno ya que sin la adición de este compuesto más del 90% de este pesticida se degrada y se alcanza una mineralización del 84% debido a la baja concentración del pesticida.

3.4.3 Método para las reacciones Fenton y Fotofenton

Las reacciones Fenton se caracterizan por ser muy rápidas para degradar la materia orgánica, sin embargo esto no indica que se produce la mineralización del contaminante, por la rapidez de la reacción, el análisis cromatográfico y el análisis de carbono total deben realizarse al momento en que se toman las muestras.

Como las reacciones Fenton dependen de la cantidad de los reactivos que la constituyen es necesario hacer pruebas para determinar la mejor concentración de los mismos.

La reacción Fenton sigue el siguiente procedimiento:

- Se pesan 30 mg de Sulfato de hierro heptahidratado para las reacciones con Propiconazol y 25 mg para Difenconazol.
- Se mezclan 200 ml de solución de pesticida (PCZ ó DCZ) con el sulfato de hierro en el reactor que debe estar bajo constante agitación con una revolución de 700 rpm en el agitador magnético.
- Normalmente el pH de las soluciones Fenton se mantiene a valores cercanos a 3, caso contrario se debe disminuir el pH con unas gotas de ácido sulfúrico 0,1N.
- Se recogen los primeros 15 ml de la muestra que debe ser pasada a través de un filtro de 0,45 μm para evitar interferencias en las corridas con el HPLC, la muestra se identifica como tiempo 00.
- Al momento de agregar el peróxido de hidrógeno se recoge la segunda muestra que corresponde al tiempo 0. Se recogen sucesivas muestras para los tiempos 10, 30, 60, 90 y 120 min.

- La degradación completa de los compuestos orgánicos suele ser muy lenta para los procesos Fenton por lo que también se recogen muestras a 4,6 y 24 horas.
- Las muestras ya recogidas son llevadas para su análisis en cromatografía líquida o de gases y el equipo de Carbono orgánico total.

Para el Propiconazol se realizaron tres pruebas con el reactivo Fenton a partir de las cuales se eligió la mejor en términos de degradación para efectuar la reacción por foto Fenton.

Tabla XIII. Reacciones Fenton para Propiconazol

Propiconazol [ppm]	Condiciones de reacción	
	Fe ²⁺ [ppm]	H ₂ O ₂ [μL/L]
100	25	250
100	30	250
100	40	250
100	40	500
100	40	1000

Fuente: Los Autores

Para el Difenoconazol se realizaron cuatro pruebas con 25 y 30 ppm de Fe²⁺ y con dosis de 250, 500 y 1000 μL/L de peróxido de hidrógeno para cada uno. Por ser este pesticida a menor concentración no se probaron mayores concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno.

**Tabla XIV. Reacciones Fenton
para Difenoconazol**

Difenoconazol [ppm]	Condiciones de reacción	
	Fe ²⁺ [ppm]	H ₂ O ₂ [μL/L]
12	25	250
12	25	250
12	30	500
12	30	500

Fuente: Los Autores

3.4.4 Curvas de calibración

La elaboración de las curvas de calibración es indispensable para cuantificar los resultados obtenidos en el HPLC, ya que éste análisis cromatográfico solo muestra los resultados como picos en función de la absorbancia y el tiempo.

Para obtener datos de la concentración de los fungicidas con respecto al tiempo, se deben inyectar patrones de concentración conocida y obtener las áreas para cada concentración.

Es necesario inyectar tres veces cada patrón para asegurar la reproducibilidad de los datos obtenidos y escoger aquellos donde se obtenga mayor linealidad en la curva.

Se elaboró la curva de calibración para cada pesticida de la siguiente manera:

Para las muestras de Propiconazol se prepararon los estándares a partir de una solución preparada de 100 mg/L. A partir de esta

solución se preparan una serie de estándares en matraces aforados de 10ml de acuerdo a:

- Estándar de 50 ppm: 5 ml de solución + 5 ml de agua
- Estándar de 25 ppm: 2,5 ml de solución + 7,5 ml de agua
- Estándar de 10 ppm: 1 ml de solución + 9 ml de agua
- Estándar de 5 ppm: 0,5 ml de solución + 9,5 ml de agua
- Estándar de 1 ppm: 0,1 ml de solución + 9,9 ml de agua

Para las muestras de Difenoconazol se prepararon los estándares a partir de una solución preparada de 12 mg/L. A partir de esta solución se preparan una serie de estándares en matraces aforados de 10ml de acuerdo a:

- Estándar de 9 ppm: 7,5 ml de solución + 2,5 ml de agua
- Estándar de 6 ppm: 5 ml de solución + 5 ml de agua
- Estándar de 3 ppm: 2,5 ml de solución + 7,5 ml de agua
- Estándar de 1 ppm: 0,83 ml de solución + 9,17 ml de agua
- Estándar de 0,1 ppm: 83,3 μ l de solución + 9,9167 ml de agua

Luego de preparar las soluciones, se inyectan tres veces cada uno con la microjeringa al equipo HPLC, donde se registran los

cromatogramas de cada estándar, obteniendo el área que se usa para construir la curva de cada fungicida.

3.4.5 Cuantificación mediante HPLC Y TOC

La cromatografía líquida de alta eficiencia es una técnica que permite identificar y cuantificar los componentes de una mezcla, en este caso de pesticidas de acuerdo a su afinidad por una fase móvil polar y una fase estacionaria no polar.

El método creado en el software Chromquest permite observar la degradación individual del contaminante al inyectar en la columna las muestras tomadas a lo largo de la reacción.

A través del cromatograma resultante se puede conocer el área de los picos que aparecen con sus respectivos tiempos de retención. De esta manera se puede determinar la concentración de los pesticidas en los diferentes tiempos en base a las curvas de calibración realizadas para cada compuesto.

El Propiconazol siendo un fungicida de alta concentración (100 ppm) fue escogido para ser analizado por esta técnica.

Para el análisis de Difenconazol mediante HPLC se utilizó un estándar interno que consiste en añadir una cantidad específica de compuesto de concentración conocida para que los picos de

baja concentración de Difenconazol puedan ser identificados y cuantificados con facilidad.

El estándar utilizado fue el pesticida Propanil a 50 ppm. Añadiendo 1ml a cada muestra de Difenconazol y enrasando a 5 ml.

Los tubos de ensayo correspondientes a los tiempos de reacción se inyectaron tres veces para asegurar precisión en los resultados y que exista repetibilidad de los datos obtenidos.

A continuación se muestra el cromatograma donde se inyectó la muestra de Difenconazol, es observable la diferencia en la concentración de los picos de Propanil y de Difenconazol.

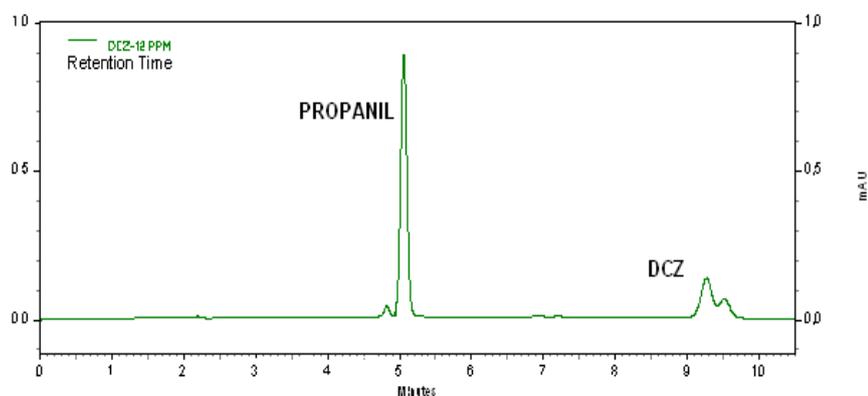


Figura 3.12 Cromatograma de Difenconazol y estándar interno de Propanil

Fuente: Los autores

Para el análisis de carbono orgánico total realizadas en el equipo TOC marca Shimadzu se realizan tres inyecciones para cada muestra recogida en los tiempos de reacción. El equipo muestra la linealidad de los resultados y la desviación estándar

de cada análisis mediante la curva de calibración que ajusta los datos a un modelo de mínimos cuadrados.

3.4.6 Ensayos en aguas de desecho del cultivo de banano

Para poder comprobar la efectividad y eficiencia de las reacciones de degradación fotocatalíticas se experimentó con los mejores resultados obtenidos en las reacciones para cada pesticida, estos resultados se aplicaron en las aguas de desecho obtenidas de una hacienda de cultivo de banano.

Las reacciones realizadas en el laboratorio que presenten una mayor degradación del contaminante son implementadas en aguas reales para determinar la efectividad de método.

Recolección de la muestra

Con el fin de obtener resultados aplicados en las aguas reales de desecho de los cultivos de banano, se recogieron muestras directamente de los canales ubicados a lo largo de las plantas de banano.

Se escogieron dos puntos representativos de la hacienda “San Carlos” ubicada en la provincia de El Oro para tomar las muestras, la cual tiene las siguientes coordenadas:

Tabla XV. Coordenadas de los puntos de muestreo

PUNTO 1	3° 13' 26.2 S
	79° 51' 47.9 W
PUNTO 2	3° 13' 11.4 S
	79° 51' 48.4 W

Fuente: Los Autores

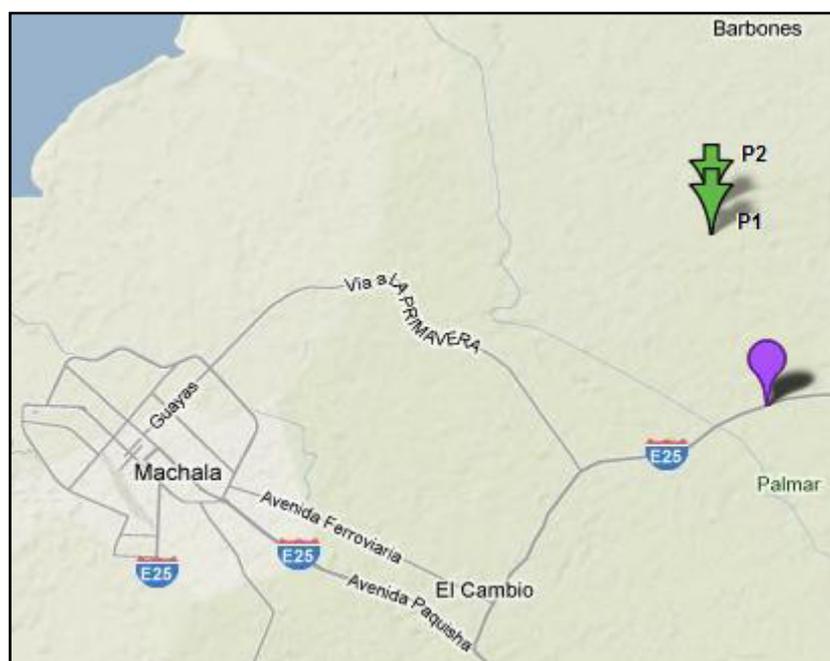


Figura 3.13 Localización de los puntos de muestreo
Fuente: Google Maps

Con la muestra de aguas reales se procedió a preparar la mezcla de los dos pesticidas, para esto se siguió el siguiente procedimiento:

- Se filtra 1L de la muestra con el equipo de filtrado al vacío.
- Se pesan 100 mg de Propiconazol y 12 mg de Difenconazol.

- Los dos pesticidas pesados se pasan a un matraz de 1000 ml y se enrasa con el agua de desecho previamente filtrada.
- La mezcla debe estar bajo constante agitación y sometida a calentamiento para asegurar la homogeneidad de la solución.
- Con la solución preparada se procede a realizar la reacción de degradación con las mejores condiciones obtenidas en las pruebas de laboratorio.
- Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, el producto de la degradación se analiza mediante el HPLC y el análisis de TOC, obteniéndose las curvas de degradación de los pesticidas en aguas reales y los porcentajes de degradación y mineralización.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 Condiciones cromatográficas

Se realizó pruebas con cada solución de pesticida en forma individual para determinar las mejores condiciones de análisis en el HPLC, es decir aquellas que permitan una mejor observación de los picos en el cromatograma. Para esto se ejecutó un escaneo a diferentes longitudes de onda para encontrar aquella donde cada pesticida tiene mayor absorbancia.

En la tabla se presentan las mejores condiciones encontradas luego del escaneo y elección del mejor flujo de fase móvil:

Tabla XVI. Condiciones cromatográficas establecidas para determinación de Propiconazol y Difenoconazol por HPLC

Equipo:	Cromatógrafo de fase líquida Spectra System
Columna:	Supelco Discovery C18 Dimensiones: 250x4,6mm Tamaño de partícula: 5 µm
Detector:	UV-Vis con arreglo de diodos DAD
Flujo	Propiconazol: 1 ml/min Difenoconazol: 1,2 ml/min
Fase móvil:	Acetonitrilo (%) 60 Agua (%) 40

Fuente: Los Autores

Cada pesticida aparece en el cromatograma en un tiempo determinado, denominado tiempo de retención, que permite identificarlos al momento que éstos eluyen a través de la columna.

El tiempo de retención va a depender de la interacción entre la fase móvil, la fase estacionaria y el compuesto inyectado, por lo que la composición de la fase móvil afecta directamente a este parámetro.

Para tener una buena observación de los pesticidas se realizaron pruebas con diferentes composiciones de la fase móvil, obteniéndose los tiempos de retención mostrados en la siguiente tabla:

Tabla XVII. Tiempos de retención de los pesticidas determinados por HPLC

Pesticida	Flujo de fase móvil (ml/min)	Tiempo de retención (min)
Propiconazol	1	9,13
Difenoconazol	1,2	9,23

Fuente: Los Autores

En los cromatogramas para el Propiconazol y el Difenoconazol se pueden observar los tiempos donde eluyen los diferentes componentes desde el momento en el que se inyecta la muestra hasta que son detectados.

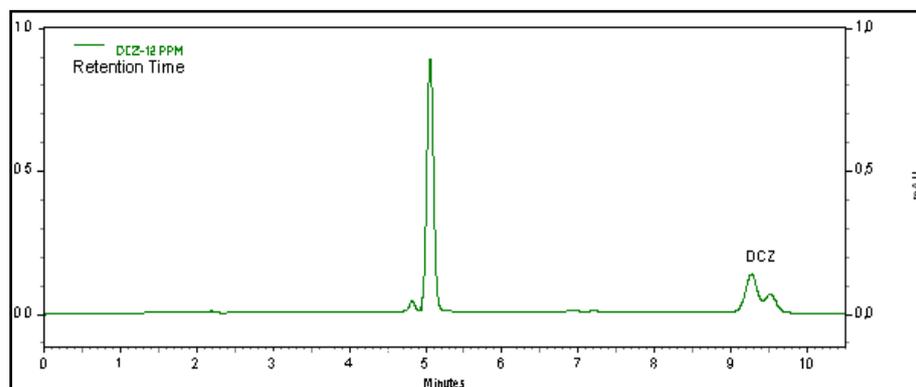


Figura 4.1 Cromatograma para 12 ppm de Difenoconazol

Fuente: Los autores

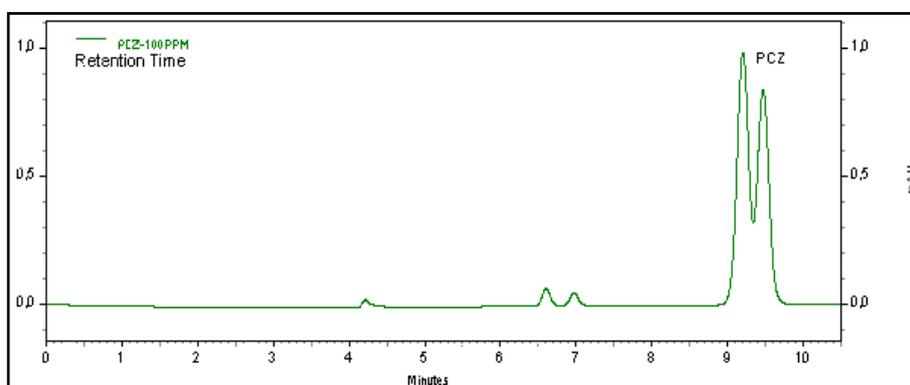


Figura 4.2 Cromatograma para 100 ppm Propiconazol

Fuente: Los autores

4.2 Curvas para el Propiconazol y Difenoconazol usando Fotocatálisis Heterogénea y reacción Fenton

4.2.1 Reacciones de degradación fotocatalíticas para Propiconazol

Reacción con catalizador TiO_2 Degussa P-25

Se realizaron reacciones de degradación a diferentes pH a partir de 100 ppm de Propiconazol, colocando 1 g/L de catalizador TiO_2 Degussa P25 en 200 mL de solución de pesticida.

En el gráfico 4.1 se puede observar la cinética de degradación del Propiconazol con TiO_2 P25 a pH3, pH5 y pH7.

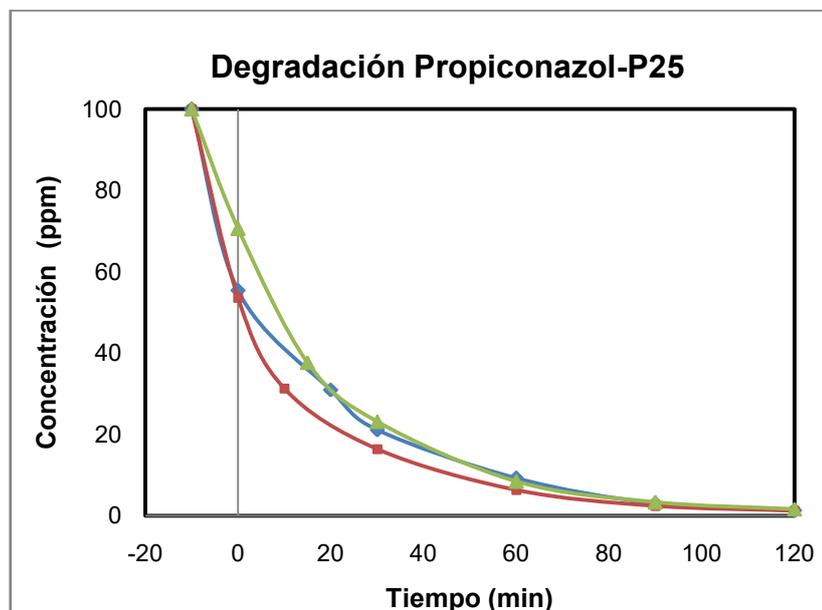


Gráfico 4.1 Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

Como se puede comprobar en el gráfico 4.1, el catalizador da una mayor degradación del pesticida a valores de pH menores o muy cercanos a 5, a pesar de que la diferencia no es significativa.

La degradación de Propiconazol con el catalizador Degussa P25 sigue la siguiente dependencia con el pH:

$$\text{pH5} > \text{pH3} > \text{pH7}$$

Cabe recalcar que la adsorción del pesticida también es mayor en $\text{pH} \leq 5$ cuando la carga de la superficie del catalizador es predominantemente positiva.

Debido a que la adsorción del propiconazol sobre el catalizador es muy buena, se puede deducir que la oxidación directa de la molécula de pesticida por parte de los huecos también es importante.

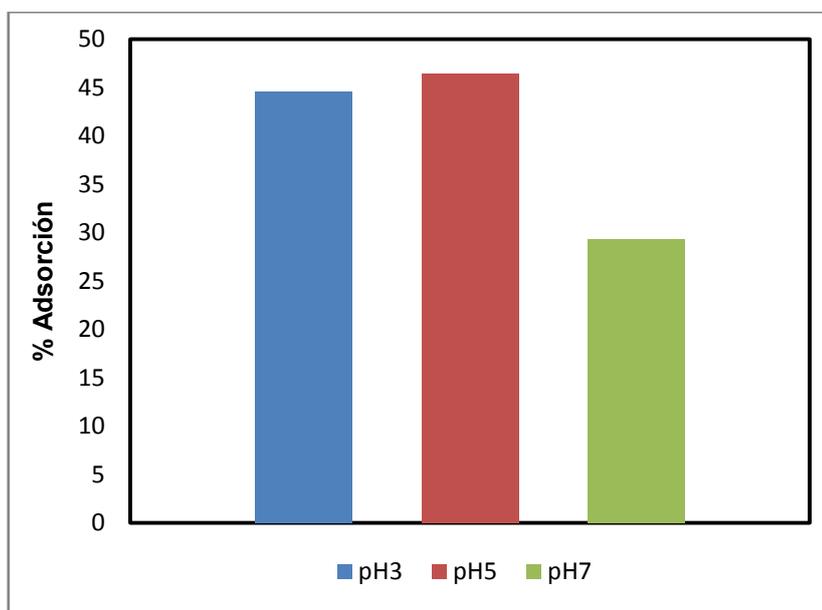


Gráfico 4. 2 Adsorción de Propiconazol con catalizador Degussa P25 en función del pH

Mineralización con catalizador TiO_2 Degussa P25

A partir de los datos de Carbono Orgánico Total se puede determinar el porcentaje de mineralización de cada reacción a diferentes valores de pH.

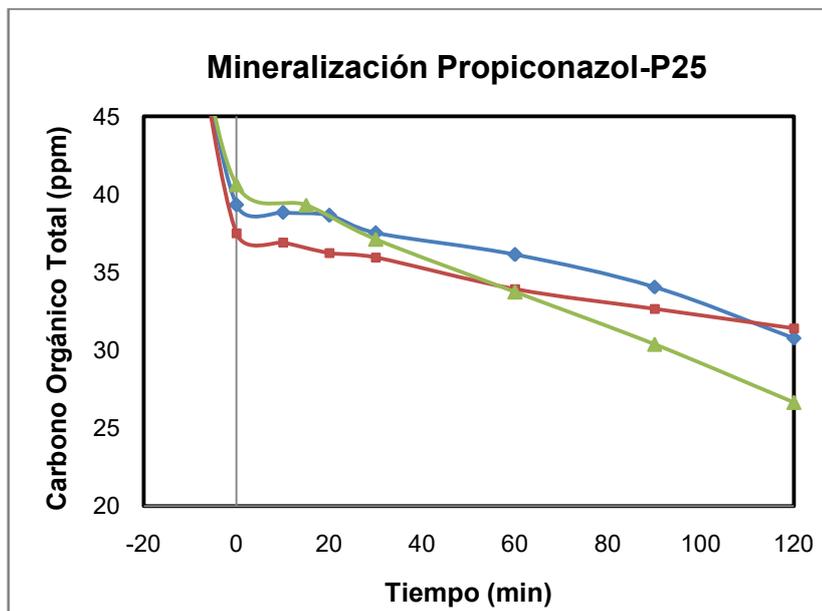


Gráfico 4.3 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (◆) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

La mineralización del propiconazol con el catalizador Degussa P25 sigue la siguiente dependencia con el pH:

$$\text{pH7} > \text{pH5} > \text{pH3}$$

Comparando las cinéticas de mineralización por cada pH de acuerdo al gráfico 4.3, la mineralización es mejor en valores de pH cercanos a 7, en estas circunstancias los anillos aromáticos están más expuestos a un ataque por parte del radical hidroxilo, también se considera posible la reacción de los radicales hidroxilos con el grupo triazol.

Tabla XVIII. Porcentajes de degradación y mineralización para Propiconazol con catalizador P25

Reacción	%Degradación	%Mineralización
PCZ-P25-pH3	98,69	41,37
PCZ-P25-pH5	98,80	40,17
PCZ-P25-pH7	98,36	49,23

Fuente: Los autores

Adición de peróxido de hidrógeno

Es evidente que incluso la reacción que obtiene una mayor degradación del pesticida, en este caso a pH5, no posee una buena mineralización del contaminante, por lo tanto se consideró necesario implementar peróxido de hidrógeno en las reacciones de degradación con el objetivo de que la mineralización mejore.

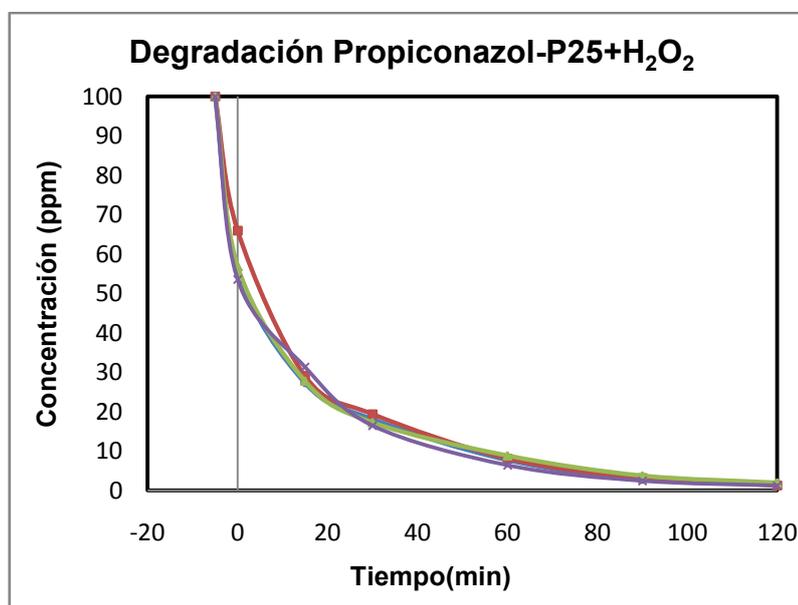


Gráfico 4.4 Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 Degussa P25 a pH5 (\times) con diferentes concentraciones de H_2O_2 : (\diamond) 250 $\mu\text{L/L}$, (\blacksquare) 500 $\mu\text{L/L}$, (\blacktriangle) 1000 $\mu\text{L/L}$.

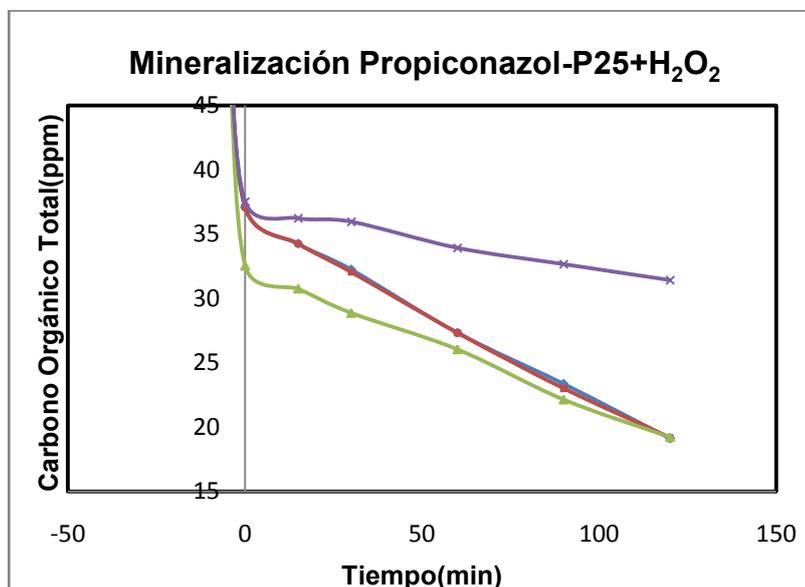


Gráfico 4.5 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 Degussa P25 a pH5 (x) con diferentes concentraciones de H_2O_2 : (♦) 250 $\mu\text{L/L}$, (■) 500 $\mu\text{L/L}$, (▲) 1000 $\mu\text{L/L}$.

Tabla XIX. Porcentajes de degradación y mineralización para Propiconazol con catalizador P25+ H_2O_2

Reacción	%Degradación	%Mineralización
P25-pH5-50 $\mu\text{LH}_2\text{O}_2$	98,57	63,62
P25-pH5-100 $\mu\text{LH}_2\text{O}_2$	98,72	63,47
P25-pH5-200 $\mu\text{LH}_2\text{O}_2$	98,12	63,41

Fuente: Los autores

Se puede observar que la adición de peróxido de hidrógeno incrementa la velocidad de mineralización del pesticida, sin embargo no produce cambios en la degradación del Propiconazol. Esto se puede explicar debido a que la adición de peróxido es una fuente extra de radicales hidroxilo, los cuales

aportan en la oxidación de los productos intermedios de la degradación y por ende mejoran significativamente la mineralización de los contaminantes orgánicos.

Reacción con catalizador TiO_2 ECT-1023t

Se realizaron reacciones de degradación de Propiconazol con TiO_2 ECT-1023t a pH3, pH5 y pH7 a partir de 100 ppm de Propiconazol, colocando 1 g/L de catalizador TiO_2 ECT-1023t en 200 mL de solución de pesticida.

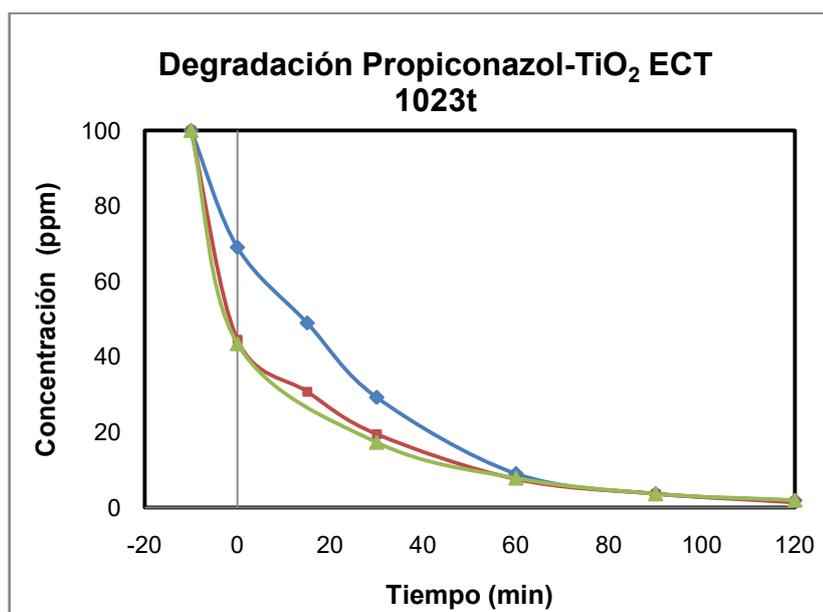


Gráfico 4.6 Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

En el gráfico 4.6 se puede apreciar que la adsorción del Propiconazol sobre el catalizador TiO_2 -ECT-1023T es mejor en el

rango $5 \leq \text{pH} \leq 7$ por debajo del punto isoeléctrico propio del catalizador $[\text{pH}]_{\text{pzc}} = 7.1$ [8]. Hasta los 60 minutos de degradación las curvas de degradación a pH7 y pH5 siguen una cinética muy parecida, a diferencia de la curva de pH3. Finalmente todas las reacciones convergen hacia una degradación parecida a los 120 minutos de reacción.

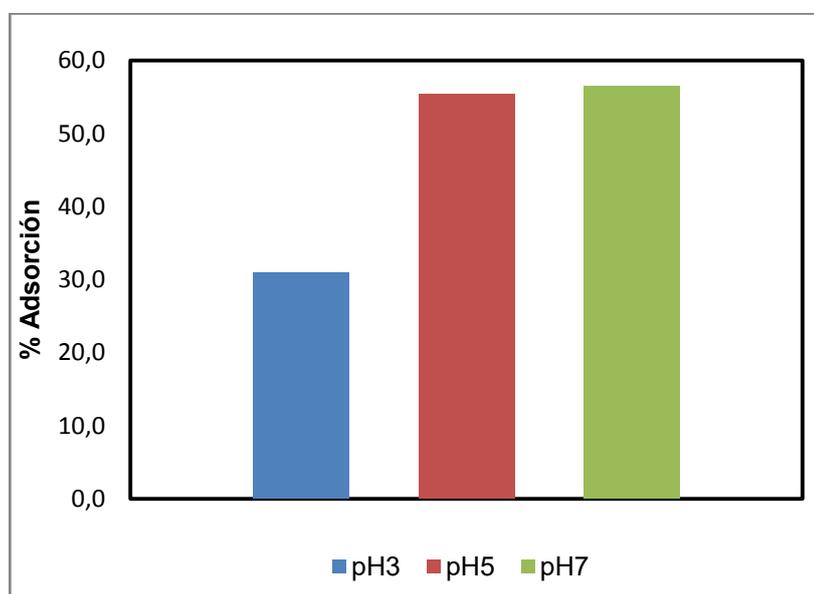


Gráfico 4. 7 Adsorción de Propiconazol con catalizador Degussa ECT-1023t en función del pH

Mineralización del Propiconazol con TiO₂-ECT-1023t

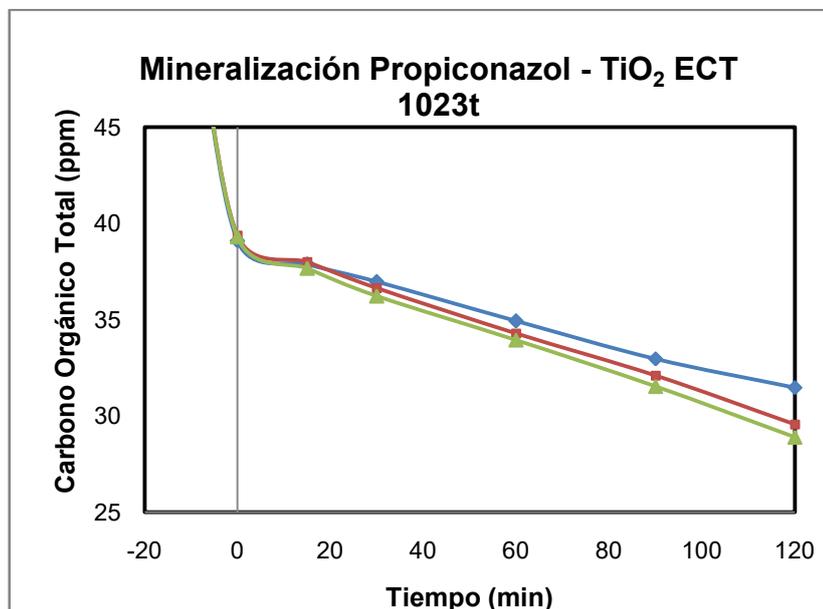


Gráfico 4.8 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO₂ ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

La mineralización del propiconazol con el catalizador Degussa ECT-1023t sigue la siguiente dependencia con el pH:

$$\text{pH7} > \text{pH5} > \text{pH3}$$

La mineralización al igual que con el catalizador Degussa P25 tiende a ser mayor en valores cercanos a pH 7, esto corrobora la teoría propuesta de que los productos intermedios de la degradación fotocatalítica del Propiconazol poseen características catiónicas por lo que se adsorben mejor sobre el

catalizador en valores de pH cercanos a 7 cuando la carga de la superficie del catalizador es negativa [6].

Tabla XX. Porcentajes de degradación y mineralización para Propiconazol con catalizador ECT-1023t

Reacción	%Degradación	%Mineralización
ECT-1023t-pH3	98,07	40,04
ECT-1023t-pH5	98,63	43,68
ECT-1023t-pH7	97,99	44,95

Fuente: Los autores

También se puede señalar que existe una mayor degradación a un pH = 5. Al igual que con el catalizador P25 la mineralización no es buena, por lo que también se decidió agregar peróxido de hidrógeno en las mismas concentraciones que se usó en el tratamiento con TiO₂ P25.

Adición de peróxido de hidrógeno

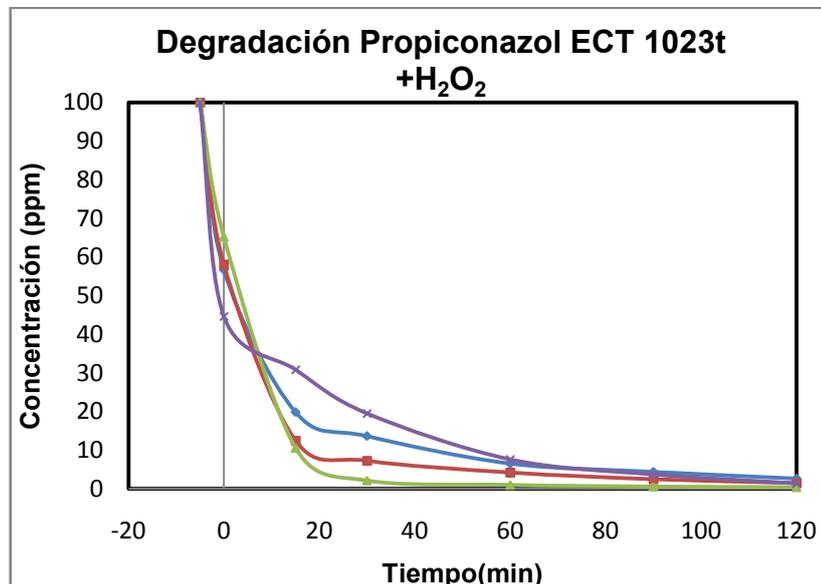


Gráfico 4.9 Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO₂ ECT-1023t a pH5 (×) con diferentes concentraciones de H₂O₂: (◆) 250 µL/L, (■) 500 µL/L, (▲) 1000 µL/L.

El efecto de la adición del peróxido de hidrógeno en las reacciones con TiO₂-ECT-1023t otorga una característica de mayor degradación del Propiconazol, llegando a degradar más del 80% del pesticida en los primeros 30 minutos de reacción.

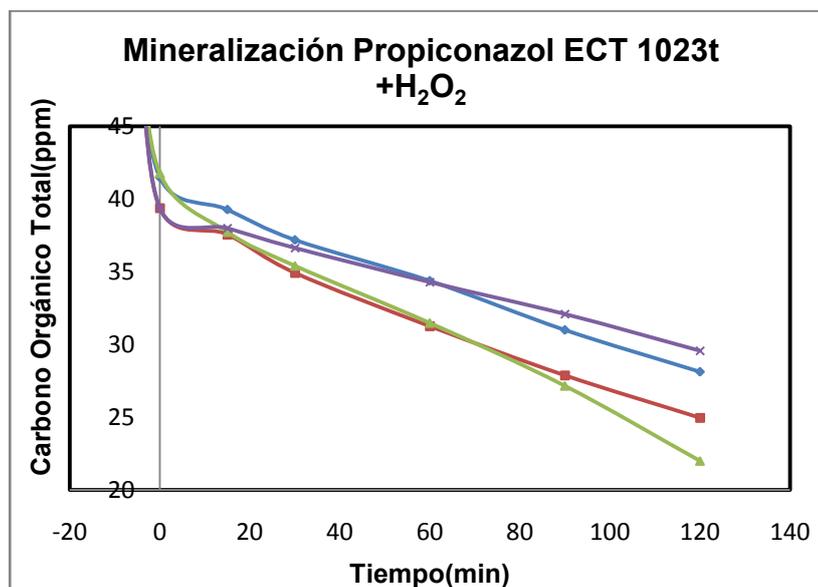


Gráfico 4.10 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO₂ ECT-1023t a pH5 (×) con diferentes concentraciones de H₂O₂: (♦) 250 µL/L, (■) 500 µL/L, (▲) 1000 µL/L.

La mineralización mejoró considerablemente tras la adición de peróxido de hidrógeno, con la característica de que mientras más H₂O₂ se agrega, mayor es la producción de radicales hidroxilo y otras especies oxidantes que degradan la molécula de Propiconazol y sus derivados en especies minerales y ácidos orgánicos.

Tabla XXI. Porcentajes de degradación y mineralización para Propiconazol con TiO₂ - ECT-1023t+H₂O₂

Reacción	%Degradación	%Mineralización
ECT-1023t-pH5-250 μL/LH ₂ O ₂	97,42	46,42
ECT-1023t-pH5-500 μL/LH ₂ O ₂	98,58	52,48
ECT-1023t-pH5-1000 μL/LH ₂ O ₂	99,64	58,10

Fuente: Los autores

Al igual que con el catalizador P25 es sólo en la mineralización donde se nota un incremento significativo tras la adición de H₂O₂.

4.2.2 Reacciones de degradación con Reactivo Fenton para Propiconazol

Para las reacciones con mecanismo de Fenton se ensayó con diferentes concentraciones de Fe⁺² con el propósito de determinar las condiciones que conlleven a una degradación más rápida y eficaz y poder comparar los resultados obtenidos con aquellos que se obtuvieron tras el tratamiento fotocatalítico con TiO₂.

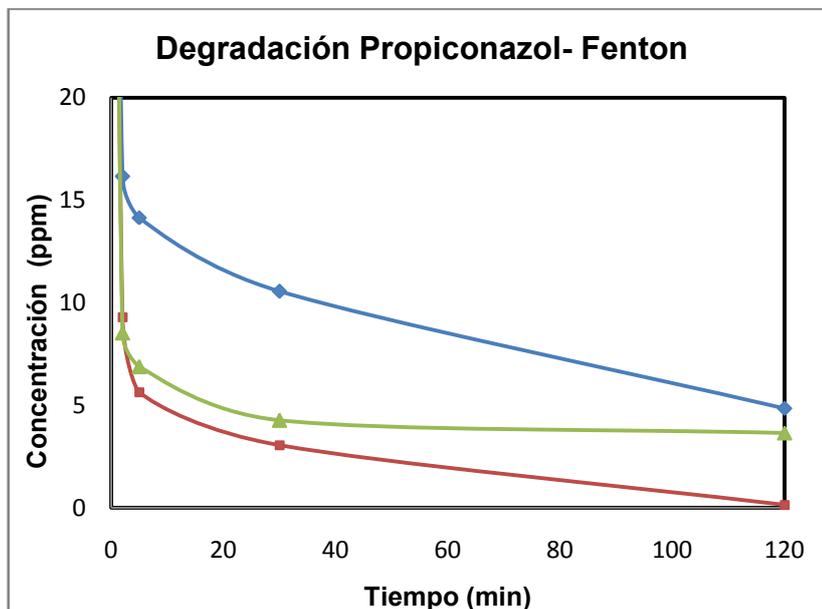


Gráfico 4.11 Degradación de 100 ppm de propiconazol con el reactivo Fenton con 250 µL/L de H₂O₂ y diferentes concentraciones de Fe²⁺: (◊) 25 mg/L, (■) 30 mg/L, (▲) 40 mg/L.

Tabla XXII. Porcentajes de degradación de Propiconazol con reactivo Fenton

Reacción (mg/L Fe ²⁺ // µL/LH ₂ O ₂)	%Degradación
25/250	95,16
30/250	99,85
40/250	96,35

Fuente: Los autores

La concentración de Fe²⁺ está expresada como mg/L, mientras la concentración de H₂O₂ está expresada como µL/L de H₂O₂ al 30% (w/w).

Mineralización

El análisis de carbono orgánico total para la reacción de degradación de propiconazol por Fenton se realizó con 40 mg de sulfato de hierro heptahidratado y con diferentes concentraciones de H_2O_2 , debido a que con esta cantidad se obtuvo el mayor porcentaje de mineralización, con 25 y 30 mg/L la mineralización es menor al 3%.

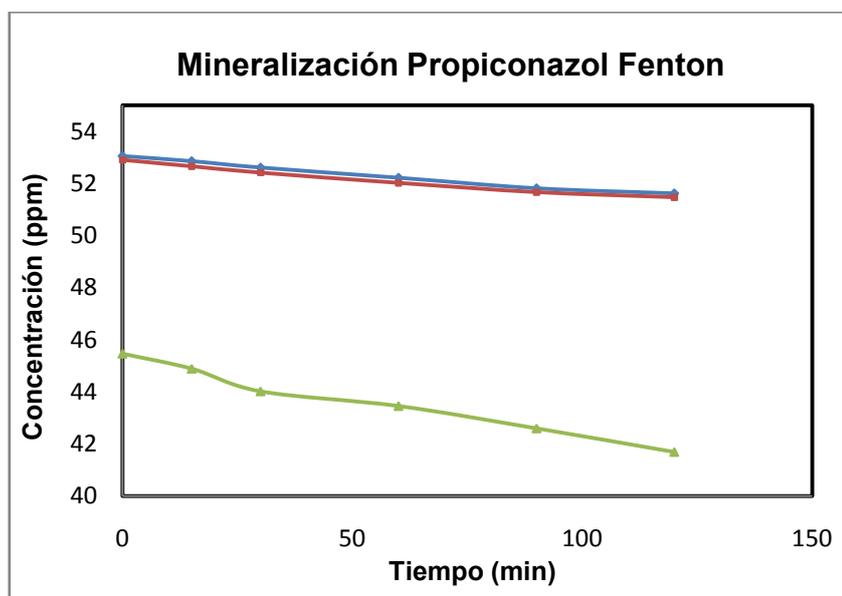


Gráfico 4.12 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con el reactivo Fenton con y diferentes concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 respectivamente : (◆) 25 mg/L y 250 $\mu\text{L/L}$, (■) 30 mg/L y 250 $\mu\text{L/L}$, (▲) 40 mg/L y 250 $\mu\text{L/L}$.

A partir de la reacción con 40 mg/L de Fe^{2+} se realizaron ensayos con mayores cantidades de peróxido de hidrógeno, con

la finalidad de comprobar si la adición de este compuesto produce una mayor mineralización o inhibe la reacción.

Es evidente que con 25 y 30 mg/L de Fe^{2+} el contenido de carbono total de la muestra es prácticamente constante a lo largo de reacción, por esta razón se escogió la reacción con 40 mg/L de Fe^{2+} y 1000 $\mu\text{L/L}$ de H_2O_2 que es la de mayor mineralización para realizar la degradación por el método Fotofenton.

Tabla XXIII. Porcentajes de mineralización para Propiconazol con reactivo Fenton

Reacción (mg/L Fe^{2+} // $\mu\text{L/LH}_2\text{O}_2$)	%Mineralización
25/250	2,71
30/250	2,72
40/250	8,31
40/500	9,82
40/1000	15,61

Fuente: Los autores

Fotofenton

Mediante la reacción Fenton no se obtiene una mineralización significativa del Propiconazol, puesto que con la mejor reacción se obtuvo una mineralización de 15,61% por lo tanto con el fin de obtener una mayor mineralización del pesticida se aplicó la reacción Fotofenton.

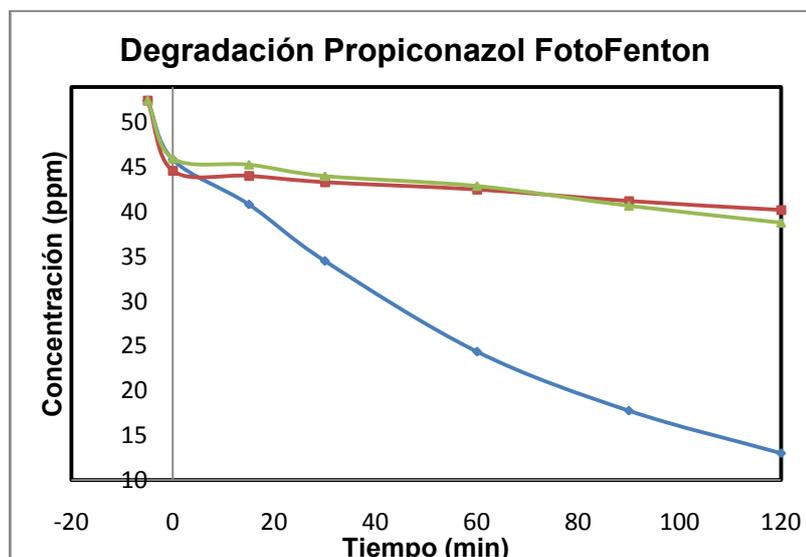


Gráfico 4.13 Mineralización de 100 ppm de propiconazol con el reactivo Fenton y concentraciones de Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno: (■) 40 mg/L y 500 $\mu\text{L/L}$, (▲) 40 mg/L y 1000 $\mu\text{L/L}$, (◆) 40 mg/L y 1000 $\mu\text{L/L}$ de H_2O_2 más radiación UV.

Tabla XXIV. Porcentajes de mineralización para Propiconazol mediante Foto Fenton

Reacción	%Mineralización
PCZ-FF-200 mg/L Fe^{2+} -1000 $\mu\text{L/L}$ H_2O_2	75,26

Fuente: Los autores

Los resultados obtenidos de la reacción con Fotofenton permiten demostrar la acción de la luz en los procesos de degradación de los pesticidas, puesto que con la mejor dosis de sulfato de hierro y peróxido de hidrógeno probada solo se llegó a degradar el 15,61% del pesticida, lo cual es superado ampliamente al aplicar Fotofenton obteniendo un 75,26%. Con esto queda demostrada la eficiencia del proceso Fotofenton para descomponer

complejos de hierro en iones Fe^{+2} y Fe^{+3} y aumentar el rendimiento de la reacción.

4.2.3 Reacciones de degradación fotocatalíticas para Difenoconazol

Reacción con catalizador TiO_2 Degussa P25

Al igual que con el Propiconazol se experimentó con el catalizador de óxido de titanio Degussa P25 para el fungicida Difenoconazol, obteniéndose mayor degradación que con el Propiconazol.

Los resultados varían únicamente debido a que la concentración de Difenoconazol es menor a la de Propiconazol, todas las demás condiciones de reacción se mantienen para todas las reacciones fotocatalíticas.

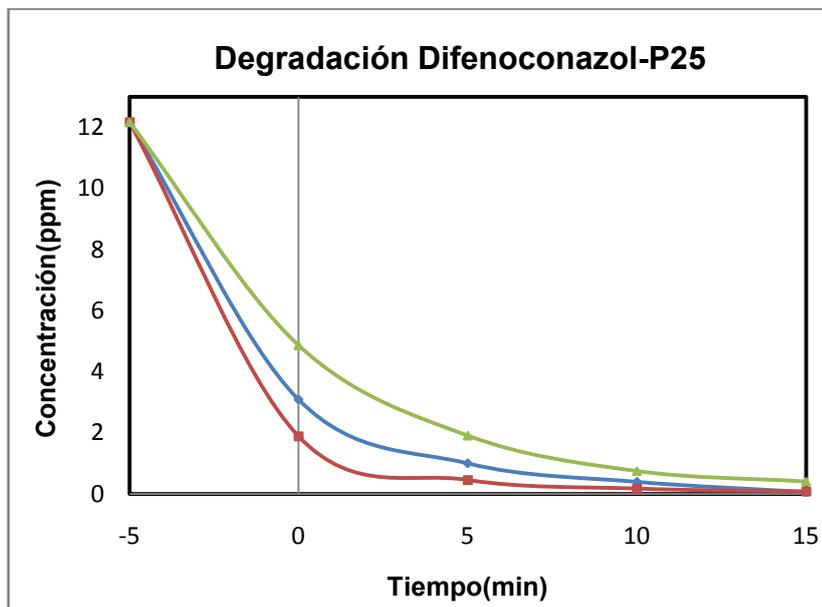


Gráfico 4.14 Degradación de 12 ppm de difenconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

Como se puede observar en el gráfico 4.12 las curvas de degradación presentan diferencias en cuanto a la adsorción del pesticida sobre la superficie del catalizador. A valores de pH ácidos existe mayor adsorción y se alcanza un mayor porcentaje de degradación.

La degradación de Difenconazol con el catalizador Degussa P25 sigue la siguiente dependencia con el pH:

$$\text{pH5} > \text{pH3} > \text{pH7}$$

Se ha encontrado que los compuestos fenólicos alcanzan una mayor degradación en valores de pH que se encuentren

cercanos y por debajo del punto isoeléctrico del fotocatalizador pH_{pzc} . Para el caso del TiO_2 Degussa P25 el pH_{pzc} es 6.25 [6].

Debido a que a valores de pH ácidos la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente, lo más probable es que exista reacción directa de los huecos fotogenerados con los pares de electrones no enlazados de la molécula de Difenoconazol.

Por ser un compuesto no polar, es probable que la adsorción del fungicida sobre el catalizador se dé a través de los electrones del nitrógeno del grupo triazol o del oxígeno del anillo de oxalano, otra reacción viable es con los electrones de los átomos de cloro. La adsorción causa el rompimiento de la molécula y la formación de radicales e intermedios catiónicos. [9]

De acuerdo a la curva de degradación se puede decir que las reacciones presentan diferencias con respecto al pH hasta los primeros 5 minutos de reacción, ya que además del Difenoconazol, los intermedios formados en el transcurso de la reacción también pueden llegar a interactuar con los fotohuecos de la superficie

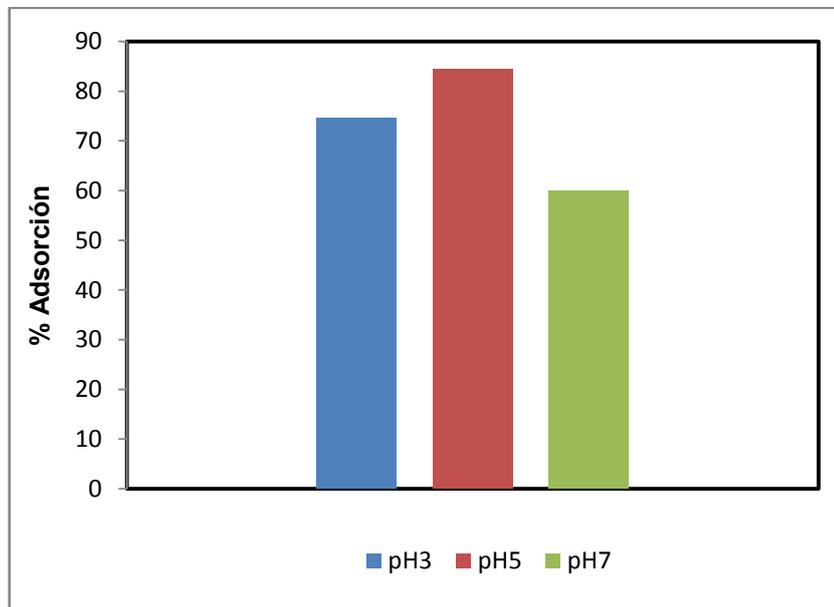


Gráfico 4.15 Adsorción de Difenoconazol con catalizador Degussa P25 en función del pH

A pH=7 hay menor adsorción del Difenoconazol ya que a valores de pH mayores al punto isoeléctrico la carga del fotocatalizador es predominantemente negativa y dificulta la adsorción de los compuestos intermedios aromáticos hidroxilados [6].

Mineralización con catalizador TiO₂ Degussa P25

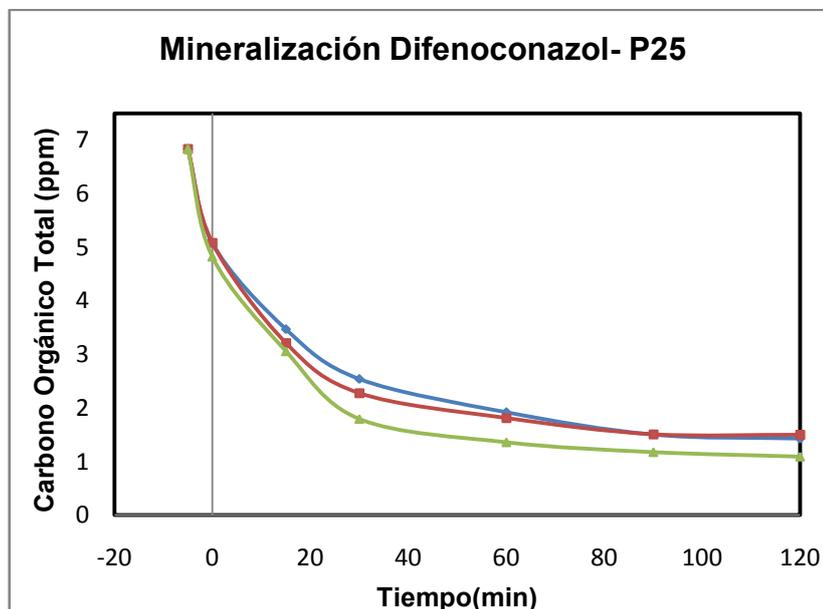


Gráfico 4.16 Mineralización de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO₂ Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

La mineralización de Difenoconazol con el catalizador Degussa P25 sigue la siguiente dependencia con el pH:

$$\text{pH7} > \text{pH5} > \text{pH3}$$

La mineralización es 10% mayor para la reacción realizada a pH=7, lo que es igual para la mayoría de las reacciones de degradación efectuadas incluso para Propiconazol.

El Difenoconazol presenta mejores porcentajes de mineralización en un medio neutral. A este pH su carga es

predominantemente negativa y la solución se encuentra en un medio neutral, en estas circunstancias lo más probable es el ataque del radical hidroxilo al oxígeno de anillo de oxalano o a los anillos bencénicos de la molécula, para formar compuestos aromáticos hidroxilados, lo que se ve reflejado en un aumento de la mineralización del Difenconazol. [4]

Tabla XXV. Porcentajes de degradación y mineralización para Difenconazol con catalizador P25

Reacción	%Degradación	%Mineralización
DCZ-P25-pH3	99,46	79,12
DCZ-P25-pH5	99,32	78,05
DCZ-P25-pH7	96,65	84,05

Fuente: Los autores

Reacción con catalizador TiO₂ ECT-1023t

Al igual que con el catalizador Degussa P25 se procedió con el catalizador de Dióxido de Titanio ECT-1023t.

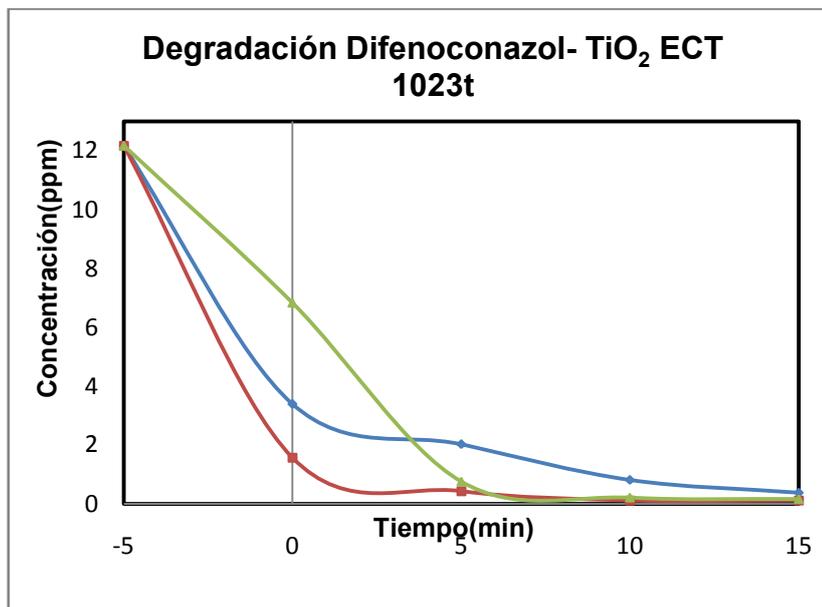


Gráfico 4.17 Degradación de 12 ppm de difenconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

En el gráfico 4.17 se evidencia que el comportamiento de las curvas de degradación obtenidas de las reacciones con catalizador ECT-1023t es distinto a los resultados obtenidos con el catalizador Degussa P25, principalmente porque la velocidad de reacción, así como la adsorción del pesticida sobre la superficie del catalizador tienen mayor variación con respecto al pH.

La degradación de Difenconazol con el catalizador ECT-1023t sigue la siguiente dependencia con el pH:

$$\text{pH5} > \text{pH3} > \text{pH7}$$

El punto isoeléctrico pH_{pzc} para el catalizador ECT-1023T es 7,1 [8] las reacciones efectuadas a pH menores a este valor presentan una mayor adsorción de los intermedios aromáticos hidroxilados debido a que el catalizador posee una carga superficial positiva.

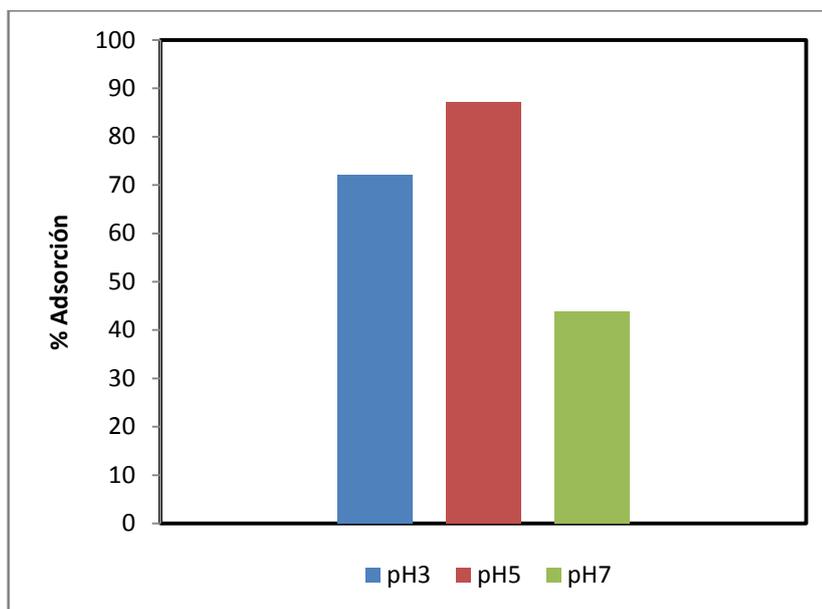


Gráfico 4.18 Adsorción de Difenoconazol con catalizador ECT-1023t en función del pH

El gráfico 4.18 muestra el porcentaje de Difenoconazol adsorbido en la superficie del catalizador ECT-1023t, se observa que para valores de pH ácidos la adsorción no presenta variaciones con respecto al catalizador P25.

A pH=7 existe muy poca diferencia de cargas, esto disminuye el tamaño de los agregados del catalizador y dificulta la adsorción

del pesticida sobre la superficie y su reacción con los fotohuecos.

Mineralización con catalizador TiO_2 ECT-1023t

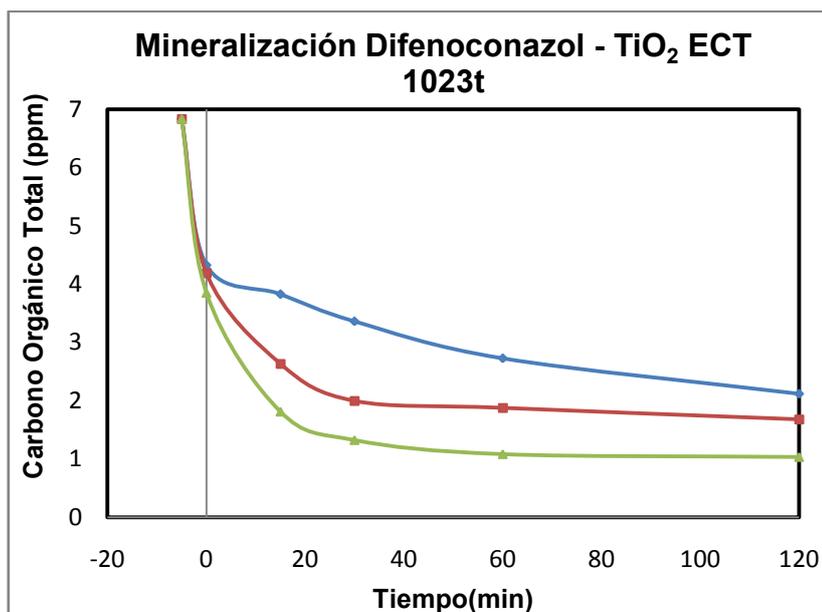


Gráfico 4.19 Mineralización de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

Una vez más se presenta una mejor mineralización a pH7, lo que confirma que a que a pH neutro el Difenoconazol presenta una mayor descomposición de sus intermedios catiónicos en compuestos hidroxilados, producto de las reacciones con los radicales $\cdot\text{OH}$ y otros radicales que se encuentren en la solución.[9]

Entre los productos generados pueden existir: el anillo triazol, oxalano, fenoles y sus productos de oxidación como pueden ser Hidroquinonas, Pirocatecol y Resorcinol. [4]

No fue necesario realizar pruebas adicionando peróxido de hidrógeno ya que en las dos horas de reacción transcurridas más del 98% del pesticida ha sido degradado por ambos catalizadores, de acuerdo a lo observado en los cromatogramas y los resultados de las curvas de degradación.

La mineralización presenta un aumento a medida que se incrementa el pH de la solución, llegando incluso a mineralizar más del 80% del pesticida.

Tabla XXVI. Porcentajes de degradación y mineralización para Difenoconazol con catalizador ECT-1023T

Reacción	%Degradación	%Mineralización
DCZ-ECT-1023t-pH3	96,95	68,97
DCZ-ECT-1023t-pH5	99,08	75,38
DCZ-ECT-1023t-pH7	98,67	84,84

Fuente: Los autores

4.2.4 Reacciones con Reactivo Fenton para Difenoconazol

Mineralización con Reactivo de Fenton

Las pruebas de Carbono Orgánico Total para el Difenoconazol se realizaron hasta un tiempo de 24 horas para poder conocer la

máxima mineralización que se puede alcanzar con este método a diferentes concentraciones de hierro y de peróxido de hidrógeno. Con los resultados obtenidos se puede escoger aquella concentración que permita una mayor mineralización del contaminante.

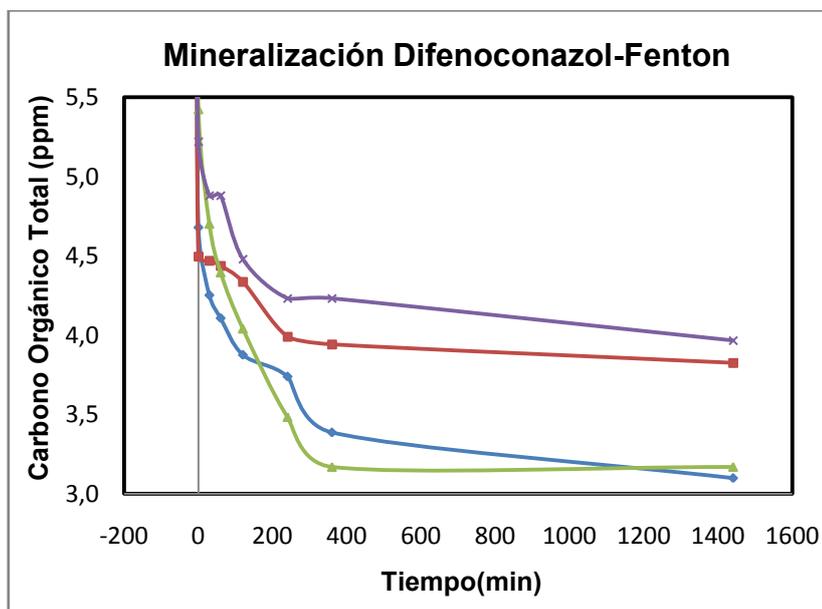


Gráfico 4.20 Degradación de 12 ppm de difenonazol con el reactivo Fenton con diferentes concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 : (◆) 25 mg/L y 250 $\mu\text{L/L}$, (■) 30 mg/L y 250 $\mu\text{L/L}$, (▲) 25 mg/L y 500 $\mu\text{L/L}$, (×) 30 mg/L y 500 $\mu\text{L/L}$.

Tabla XXVII. Porcentajes de mineralización para Difenonazol mediante Fenton

Reacción	%Mineralización
25 mg/L Fe^{2+} -250 $\mu\text{L/L}$ / H_2O_2	54,65
30 mg/L Fe^{2+} -250 $\mu\text{L/L}$ / H_2O_2	45,02
25 mg/L Fe^{2+} -500 $\mu\text{L/L}$ / H_2O_2	53,62
30 mg/L Fe^{2+} -500 $\mu\text{L/L}$ / H_2O_2	41,97

Fuente: Los autores

A partir del gráfico 4.20 se evidencia que las dos reacciones efectuadas con 30 mg/L de Fe^{2+} presentan los menores porcentajes de degradación, esto es debido a que los iones Fe^{+2} , Fe^{+3} y los complejos de hierro que se forman en exceso atrapan a los radicales hidroxilos y otras especies oxidantes necesarias, limitando la degradación de los intermedios.

Con el análisis de carbono orgánico total para las reacciones Fenton de Difenconazol se pudo encontrar que la concentración óptima de sulfato de hierro heptahidratado y peróxido de hidrógeno para este caso es 25 mg/L de Fe^{2+} y 250 $\mu\text{L/L}$ de H_2O_2 .

La misma reacción efectuada con 500 $\mu\text{L/L}$ de H_2O_2 no logra una mejor mineralización, por lo que se presume que existe un exceso de H_2O_2 .

Fotofenton

Se realizó sólo el análisis de TOC con la mejor dosis obtenida en el ensayo Fenton para Difenconazol.

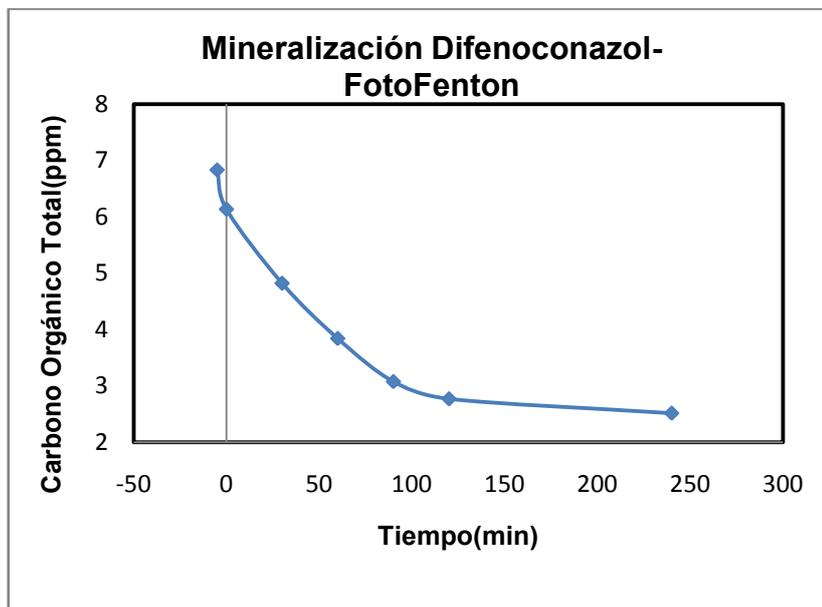


Gráfico 4.21 Degradación de 12 ppm de difenoconazol con el reactivo Fenton y radiación UV con Fe^{2+} y H_2O_2 : (♦) 25 mg/L y 250 $\mu\text{L/L}$.

Tabla XXVIII. Porcentajes de mineralización para Difenonazol mediante foto-Fenton

Reacción	%Mineralización
DCZ-FF-25 mg/L Fe^{2+} -250 $\mu\text{L/L}$ H_2O_2	63,22

Fuente: Los autores

Con la reacción Fotofenton se obtuvo un mayor porcentaje de mineralización que la reacción sin la fuente de luz, comprobándose de esta manera el efecto de la luz en la descomposición del peróxido de hidrógeno.

4.3 Cinética de Degradación de los dos pesticidas

Las curvas de degradación de Propiconazol y Difenconazol con el catalizador Degussa P25 se aproximan a un comportamiento exponencial, por lo tanto se aplicó la isoterma de Langmuir-Hinshelwood ya que se acopla a la mayoría de las reacciones de degradación fotocatalíticas que para bajas concentraciones de pesticida queda reducida a una reacción de primer orden.

$$r = k = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right)$$

A bajas concentraciones de pesticida el término KC es menor a 1.

La isoterma de Langmuir Hinshelwood queda expresada como:

$$-\frac{d[C]}{dt} = K[C] \quad \text{Ecuación 1}$$

Los límites de integración son los siguientes:

$$t=0; [C]= [C_0]$$

$$t=t; [C]= [C]$$

Integrando la ecuación 1 nos queda:

$$\ln[C] = \ln[C_0] - Kt \quad \text{Ecuación 2}$$

O también:

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = -k^0 t \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde k^0 es una constante aparente de primer orden ya que no engloba todos los fenómenos que ocurren en la degradación de los pesticidas entre ellos, el coeficiente de velocidad del ataque a los huecos, a los radicales hidroxilo además de la adsorción sobre la superficie del catalizador.

4.3.1 Cinética del Propiconazol

Cinética empleando catalizador Degussa P25

Se construyeron las curvas de degradación siguiendo una cinética de primer orden puesto que los resultados obtenidos para Propiconazol se ajustan a este tipo de tendencia exponencial.

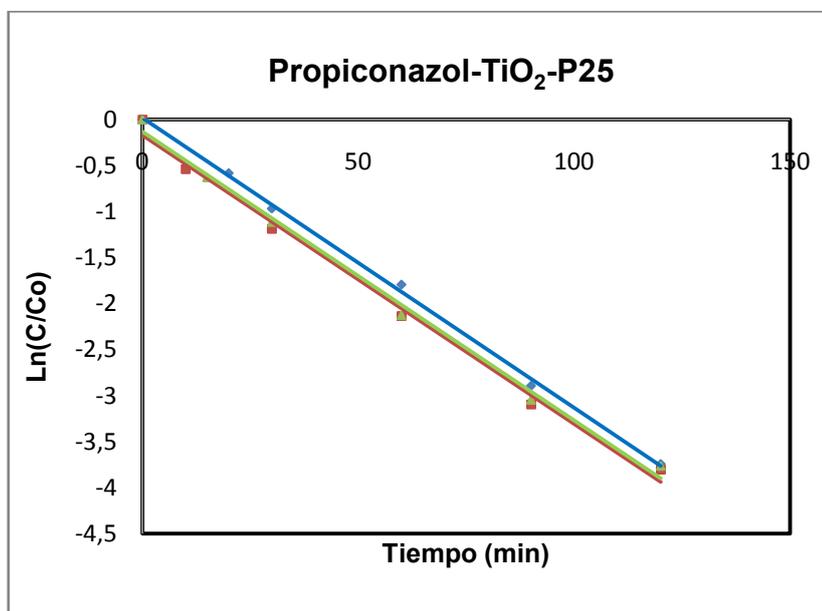


Gráfico 4.22 Cinética de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO₂ Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

Las curvas presentan un comportamiento lineal por lo que se puede establecer la degradación del pesticida bajo este catalizador como una reacción con cinética de pseudo primer orden, a partir de las curvas se obtuvieron las constantes aparentes de degradación para cada pH empleado.

Tabla XXIX. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador P25

Reacción	k^o (mol^{-1})	Coef. Correlación
PCZ-P25-pH3	0,0315	0,9985
PCZ-P25-pH5	0,0314	0,9935
PCZ-P25-pH7	0,0314	0,9944

Fuente: Los autores

Luego de la adición de peróxido de hidrógeno a la reacción de pH5 por ser la que obtuvo mayor porcentaje de degradación, se elaboró la curva correspondiente a la reacción de pseudo primer orden.

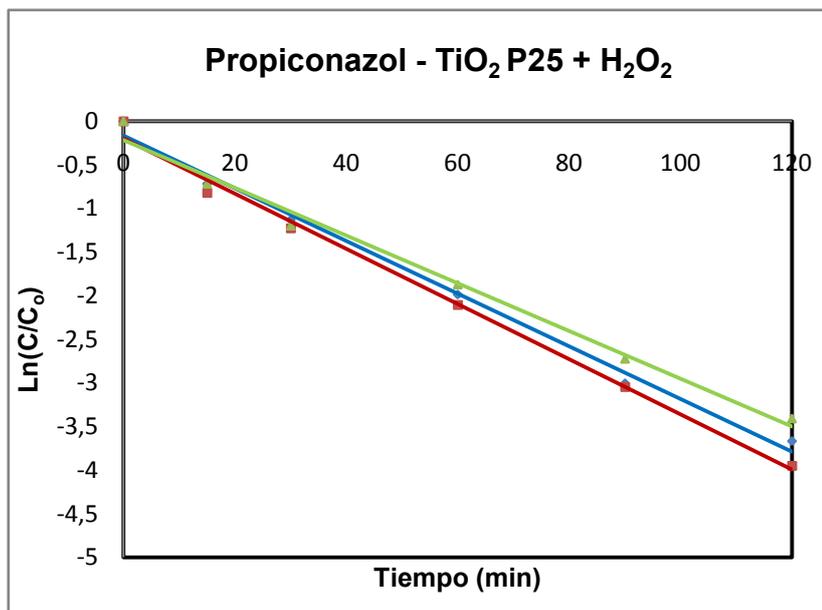


Gráfico 4.23 Cinética Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 Degussa P25 a pH5 con diferentes concentraciones de H_2O_2 : (♦) 250 $\mu\text{L/L}$, (■) 500 $\mu\text{L/L}$, (▲) 1000 $\mu\text{L/L}$.

Tabla XXX. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador

Reacción	k° (mol^{-1})	Coef. Correlación
PCZ-P25-pH5-250 $\mu\text{L/LH}_2\text{O}_2$	0,03	0,992
PCZ-P25-pH5-500 $\mu\text{L/LH}_2\text{O}_2$	0,031	0,993
PCZ-P25-pH5-1000 $\mu\text{L/LH}_2\text{O}_2$	0,027	0,988

Fuente: Los autores

A partir de las dos curvas donde se aplicó un modelo de primer orden para el Propiconazol con el catalizador Degussa P25 es evidente que los cambios de pH no inciden en el comportamiento cinético. La adición de cantidades de peróxido

de hidrógeno causa una ligera disminución del coeficiente k° a pesar de que la degradación es mayor.

Cinética empleando catalizador TiO_2 ECT-1023t.

Al igual que con el catalizador TiO_2 -P25, la cinética de degradación con TiO_2 -ECT-1023t sigue una tendencia de pseudo primer orden a diferentes valores de pH. En este caso la curva presenta un comportamiento de primer orden después de los primeros 30 minutos.

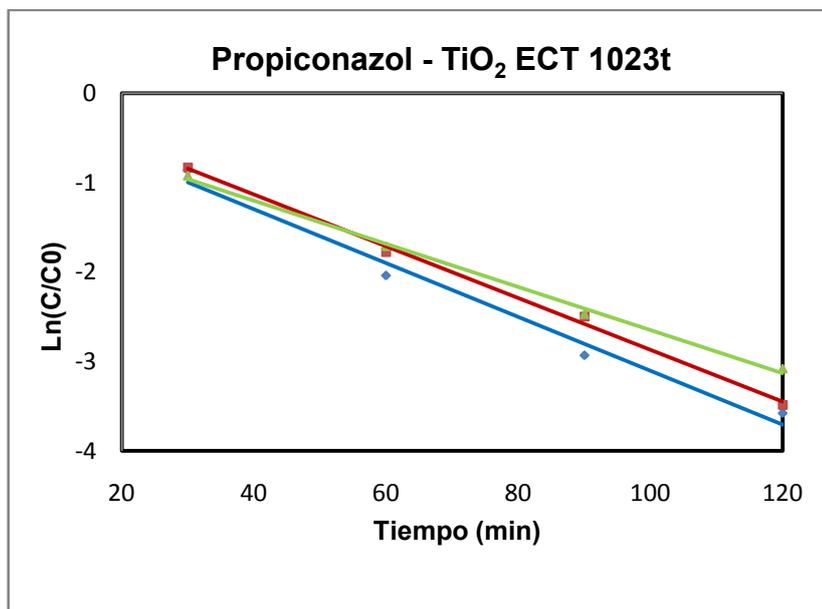


Gráfico 4.24 Cinética de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

Tabla XXXI. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador ECT-1023t

Reacción	k° (mol⁻¹)	Coef. Correlación
PCZ-ECT-1023t-pH3	0,031	0,983
PCZ-ECT-1023t-pH5	0,0290	0,996
PCZ-ECT-1023t-pH7	0,024	0,996

Fuente: Los autores

Las velocidades de degradación son más bajas que las conseguidas con catalizador P25, aunque la diferencia no es muy significativa.

Al igual que con el primer catalizador, se añadieron 3 diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno.

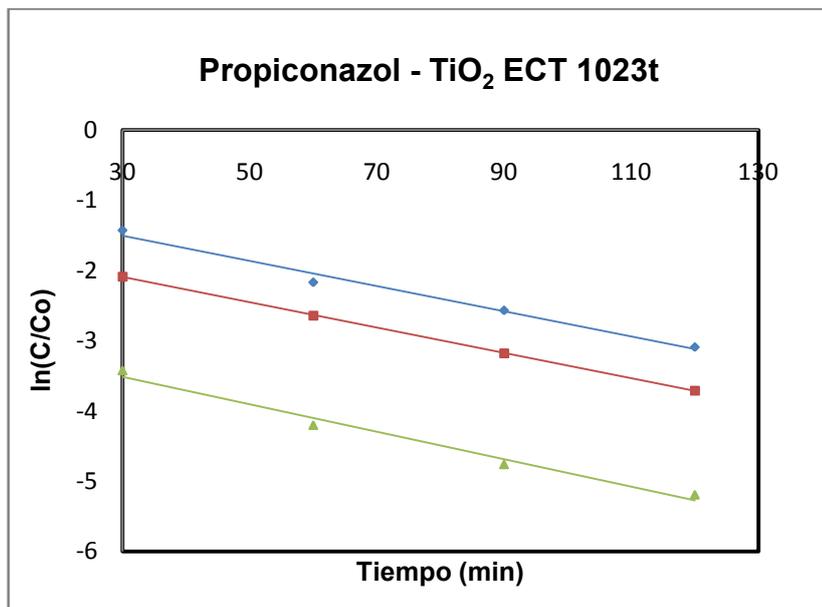


Gráfico 4.25 Cinética Degradación de 100 ppm de propiconazol con 1g/L de catalizador TiO₂ ECT-1023t a pH5 con diferentes concentraciones de H₂O₂: (◆) 250 µL/L, (■) 500 µL/L, (▲) 1000 µL/L.

La adición de peróxido de hidrógeno para las reacciones con ECT-1023t provoca un comportamiento distinto en la cinética de la reacción ya que desde el momento en que se añade el peróxido hasta 30 minutos la degradación es muy rápida y se aproxima a una cinética de orden 0 es a partir de 30 minutos que la reacción recupera su linealidad ajustándose una cinética de primer orden.

Las constantes de degradación se calculan a partir de los 30 minutos de reacción.

Tabla XXXII. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador ECT-1023t

Reacción	k° (mol^{-1})	Coef. Correlación
PCZ-ECT-1023t-pH5-250 $\mu\text{L}/\text{LH}_2\text{O}_2$	0,017	0,984
PCZ-ECT-1023t-pH5-500 $\mu\text{L}/\text{L H}_2\text{O}_2$	0,018	0,999
PCZ-ECT-1023t-pH5-1000 $\mu\text{L}/\text{L H}_2\text{O}_2$	0,019	0,982

Cinética de la reacción Fenton

A diferencia de las reacciones con catalizador P25 y ECT-1023t la reacción Fenton no sigue el comportamiento de las reacciones de primer orden como se puede observar en el siguiente gráfico.

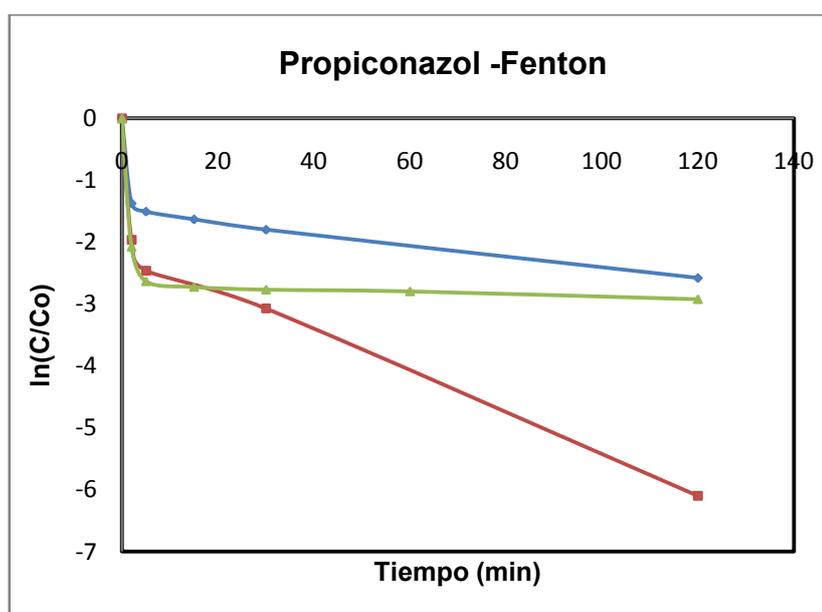


Gráfico 4.26 Cinética de 100 ppm de propiconazol con el reactivo Fenton con 250 $\mu\text{L}/\text{L}$ de H_2O_2 y diferentes concentraciones de Fe^{2+} : (●) 25 mg/L, (●) 30 mg/L, (●) 40 mg/L.

Las tres reacciones presentan un comportamiento distinto entre sí, por lo que no es posible aproximar las reacciones Fenton a la cinética de Langmuir-Hinshelwood.

4.3.2 Cinética del Difenoconazol

Las reacciones de Difenoconazol también presentan curvas exponenciales por lo que también se aplica una cinética de pseudo primer orden.

Cinética empleando catalizador Degussa P25

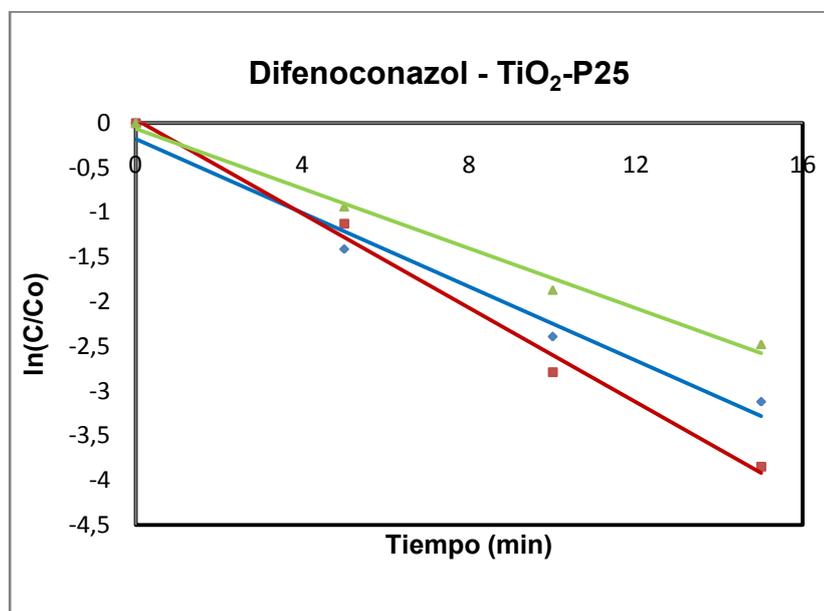


Gráfico 4.27 Cinética de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO_2 Degussa P25 a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

Tabla XXXIII. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador P25

Reacción	k° (mol ⁻¹)	Coef. Correlación
DCZ-P25-pH3	0,2069	0,978
DCZ-P25-pH5	0,264	0,9925
DCZ-P25-pH7	0,1674	0,9909

Fuente: Los autores

Las reacciones con catalizador P25 para Difenconazol presentan constantes de reacción muy bajas, siendo la de pH=5 la que posee mayor velocidad de degradación y linealidad.

Cinética empleando catalizador TiO₂ ECT-1023t

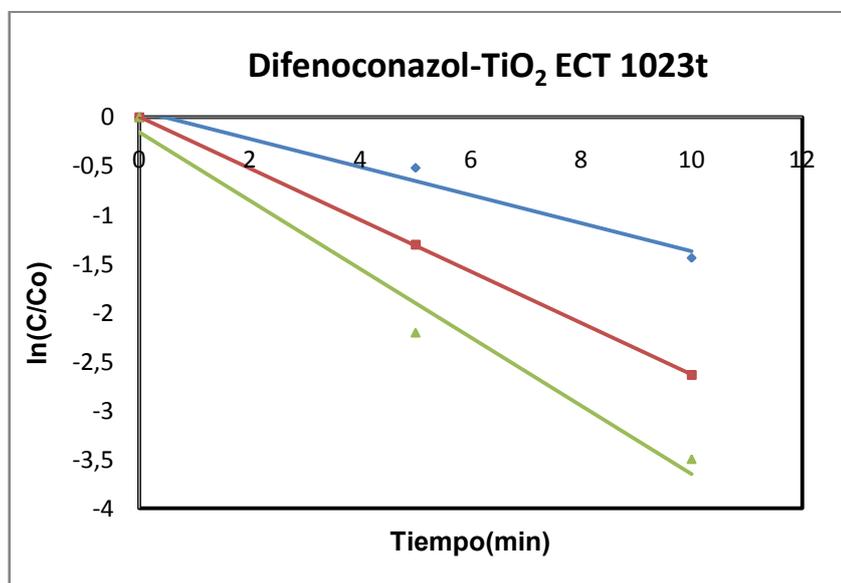


Gráfico 4.28 Cinética de 12 ppm de difenoconazol con 1g/L de catalizador TiO₂ ECT-1023t a diferentes valores de pH inicial: (♦) pH3, (■) pH5, (▲) pH7.

Las curvas de las reacciones de degradación de Difenconazol con ECT-1023t se ajustan a una cinética de pseudo primer orden hasta los diez primeros minutos de reacción.

Tabla XXXIV. Constante de reacción y coeficiente de correlación para Propiconazol con catalizador P25

Reacción	k° (mol⁻¹)	Coef. Correlación
DCZ-ECT-1023t-pH3	0,143	0,974
DCZ- ECT-1023t -pH5	0,263	0,999
DCZ- ECT-1023t -pH7	0,349	0,978

Cinética de la reacción Fenton.

En base a los resultados obtenidos anteriormente de las reacciones Fenton y Fotofenton no se realizaron pruebas de degradación por HPLC para Difenconazol, puesto que se comprueba que este tipo de reacciones no obedece a ninguna cinética de reacción, solo se realizaron análisis de carbono orgánico total para observar si existe mineralización.

4.4 Resumen de las reacciones de degradación fotocatalíticas

Para poder resumir la eficiencia y el alcance de cada una de las reacciones efectuadas para los dos pesticidas y poder comparar su efectividad en términos de degradación y mineralización se muestran a

continuación los resultados de cada reacción ordenadas en orden decreciente de mayor a menor porcentaje de degradación.

Tabla XXXV. Resumen de las reacciones fotocatalíticas para Propiconazol

PROPICONAZOL		
Reacción	%Degradación	%Mineralización
P25-pH5-250 $\mu\text{L}/\text{LH}_2\text{O}_2$	98,57	63,62
ECT-1023t-pH5-250 $\mu\text{L}/\text{LH}_2\text{O}_2$	97,42	46,42
P25-pH5-500 $\mu\text{L}/\text{LH}_2\text{O}_2$	98,73	63,47
ECT-1023t-pH5-500 $\mu\text{L}/\text{LH}_2\text{O}_2$	98,58	52,48
ECT-1023t-pH5-1000 $\mu\text{L}/\text{LH}_2\text{O}_2$	99,64	58,10
P25-pH5-1000 $\mu\text{L}/\text{LH}_2\text{O}_2$	98,11	63,41
P25-pH7	98,36	49,23
ECT-1023t-pH7	97,99	44,95
ECT-1023t-pH5	98,63	43,68
P25-pH3	98,69	41,37
P25-pH5	98,8	40,17
ECT-1023t-pH3	98,07	40,04

Fuente: Los autores

Como se puede observar en los resultados de cada reacción la mejor combinación de degradación y mineralización se obtiene con el catalizador Degussa P25 a pH5 y una concentración de

250 $\mu\text{L/L}$ de peróxido de hidrógeno, por lo que esta se aplicó en la reacción de degradación de las aguas de desecho.

Tabla XXXVI. Resumen de la reacción Fenton para Propiconazol

PROPICONAZOL FENTON		
Reacción	%Degradación	%Mineralización
PCZ-F-25 mg/L Fe ²⁺ -250 $\mu\text{L/L}$ H ₂ O ₂	95,16	1,67
PCZ-F-30 mg/L Fe ²⁺ -250 $\mu\text{L/L}$ H ₂ O ₂	99,85	2,72
PCZ-F-40 mg/L Fe ²⁺ -250 $\mu\text{L/L}$ H ₂ O ₂	96,35	8,31
PCZ-F-40 mg/L Fe ²⁺ -500 $\mu\text{L/L}$ H ₂ O ₂	98,38	9,82
PCZ-F-40 mg/L Fe ²⁺ -1000 $\mu\text{L/L}$ H ₂ O ₂	98,45	15,61

Fuente: Los autores

Tabla XXXVII. Resumen de la reacción Foto Fenton para Propiconazol

PROPICONAZOL FOTOFENTON	
Reacción	%Mineralización
PCZ-FF-40 mg/L Fe ²⁺ -1000 $\mu\text{L/L}$ H ₂ O ₂	75,26

Fuente: Los autores

Para el Difenconazol se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla XXXVIII. Resumen de las reacciones fotocatalíticas para Difenconazol

DIFENCONAZOL		
Reacción	%Degradación	%Mineralización
P25-pH5	99,32	79,12
P25-pH3	99,46	78,05
ECT-1023t-pH5	99,08	75,38
ECT-1023t-pH7	98,67	84,84
ECT-1023t-pH3	96,95	68,98
P25-pH7	96,65	84,05

Fuente: Los autores

Puesto que no se realizaron reacciones con peróxido de hidrógeno, para el Difenconazol se escogió también la reacción con mejor combinación entre degradación y mineralización, que también fue la reacción con catalizador de TiO₂ Degussa P25.

Tabla XXXIX. Resumen de la reacción Fenton para Difenconazol

DIFENCONAZOL FENTON	
Reacción	%Mineralización
DCZ-F-25 mg/L Fe ²⁺ -250 µL/L H ₂ O ₂	54,65
DCZ-F-25 mg/L Fe ²⁺ -500 µL/L H ₂ O ₂	53,62
DCZ-F-30 mg/L Fe ²⁺ -250 µL/L H ₂ O ₂	44,02
DCZ-F-30 mg/L Fe ²⁺ -500 µL/L H ₂ O ₂	41,97

Fuente: Los autores

**Tabla XL. Resumen de la
reacción Fotofenton para
Difenoconazol**

DIFENOCONAZOL FOTOFENTON	
Reacción	%mineralización
DCZ-FF-25 mg/L Fe ²⁺ -250 µL/L H ₂ O ₂	63,22

Fuente: Los autores

La mejor dosis de reactivo Fenton para Difenoconazol son 25 mg/L de Fe²⁺ y 250 µL/L de peróxido de hidrógeno, aun así la máxima mineralización obtenida fue del 63,22% que es mucho menor a los resultados obtenidos con los catalizadores de TiO₂ con los cuales se alcanzó hasta 80% de mineralización.

4.5 Experimentación en aguas reales de desecho de los cultivos de banano

Con el objetivo de determinar si los fungicidas Propiconazol y Difenoconazol son degradables en el medio natural, es decir en los canales de las aguas de desecho del cultivo de banano, se preparó una solución que contenía a los dos pesticidas en su concentración máxima de saturación en agua.

Un análisis de las muestras por el equipo de cromatografía líquida de alta eficacia permitió identificar los picos correspondientes al

Propiconazol y Difenconazol y su concentración calculada con las curvas de calibración a partir del área de cada pico.

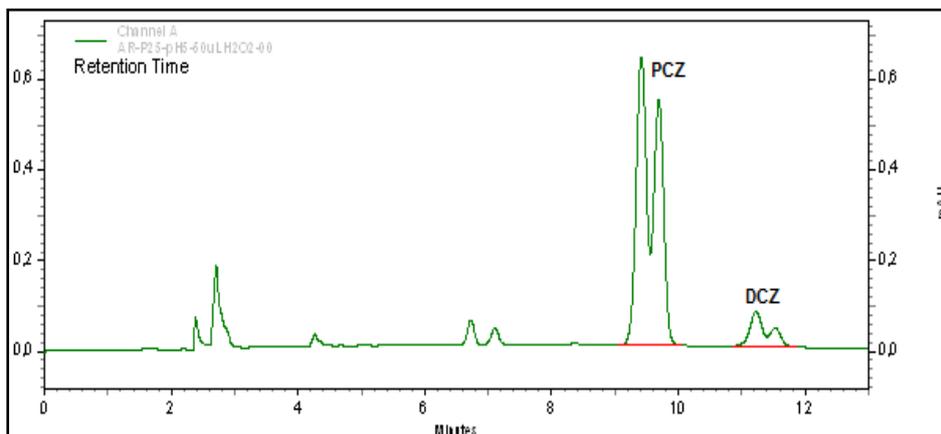


Figura 4.3 Cromatograma de Propiconazol y Difenconazol en aguas de desecho

Fuente: Los autores

A continuación se muestran las curvas de degradación y mineralización de los dos pesticidas en las aguas reales siguiendo la mejor condición de reacción resultante de los ensayos previos en aguas de laboratorio, la cual fue la reacción con el catalizador Degussa P25 a pH5 y 250 μ L/L de peróxido de hidrógeno, ya que los resultados obtenidos indican una mayor eficiencia conjuntamente en degradación y mineralización que las reacciones con catalizador ECT-1023t, Fenton y Fotofenton.

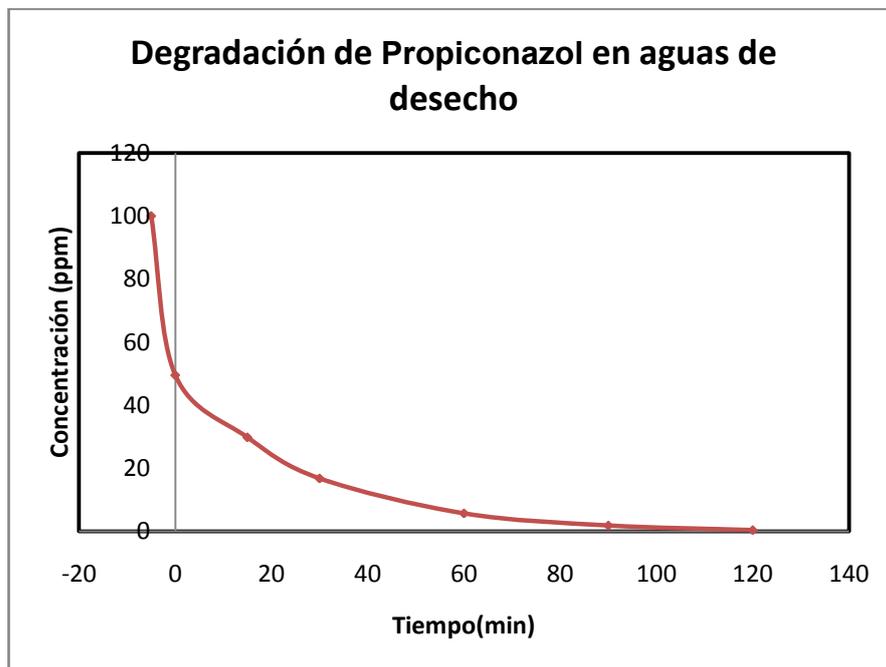


Gráfico 4.29 Degradación del Propiconazol en aguas de desecho del cultivo de banano

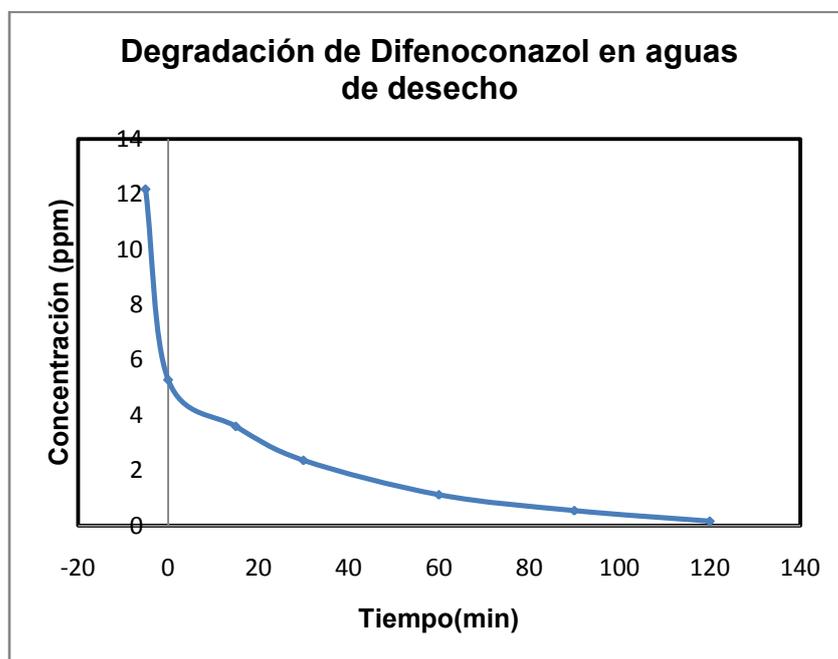


Gráfico 4.30 Degradación del Difenconazol en aguas de desecho del cultivo de banano

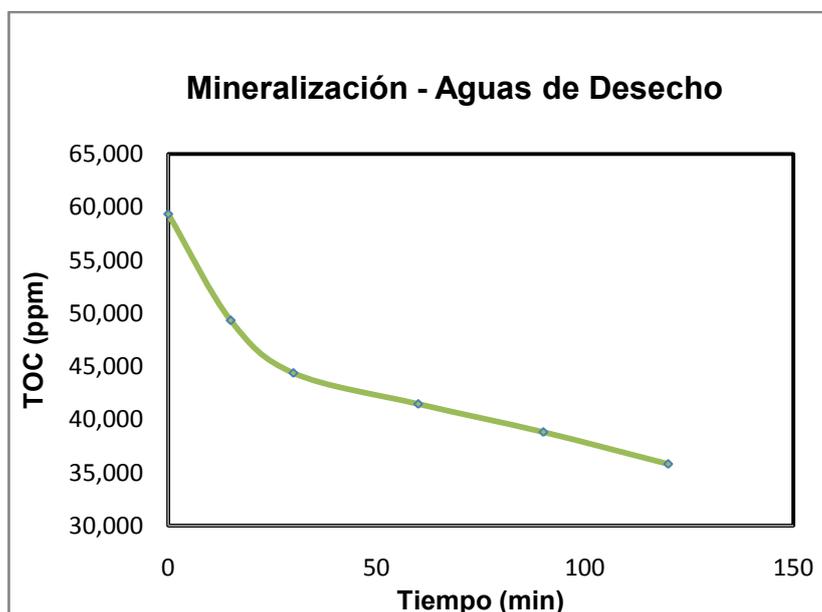


Gráfico 4.31 Mineralización de Propiconazol y Difenoconazol en las aguas de desecho del cultivo de banano

Tabla XLI. Porcentajes de degradación y mineralización en aguas de desecho

Pesticidas	% Degradación	% Mineralización	Concentración Final
PCZ-AD	99,64	47,64	0,35 ppm
DCZ-AD	98,69		0,15 ppm

Fuente: Los autores

Los resultados obtenidos de la experimentación en aguas reales permiten compararlos con los porcentajes en laboratorio.

La degradación de 100 ppm de Propiconazol y 12 ppm de Difenoconazol supera el 98% en aguas de desecho, lo mismo ocurre en las pruebas de laboratorio.

La mineralización se encuentra por debajo de los valores obtenidos en el laboratorio, esto se puede deber principalmente a la competencia que se origina entre los pesticidas y/o sus intermedios generados por aprovechar los huecos activos y los radicales oxidantes. También existen interferencias que dificultan la mineralización; entre estas interferencias se pueden contar los iones carbonato y bicarbonato que según los análisis se encuentran en una concentración considerable.

Al final se redujo la concentración de los pesticidas a 0,35 ppm para el Propiconazol y 0,15 ppm para el Difenconazol en los 120 minutos de reacción establecidos.

Ambos pesticidas fueron preparados originalmente con la máxima concentración de saturación en el agua; 100 ppm y 12 ppm respectivamente; por lo que se puede afirmar que es posible lograr la degradación de la molécula de estos pesticidas en las aguas de los cultivos, ya que en el medio natural estos son aplicados directamente sobre los cultivos del banano y una parte cae directamente y otra por escorrentía en las aguas de desecho, por lo tanto los pesticidas se encontrarán dispersos y en menor concentración.

Las concentraciones finales son comparadas con los límites establecidos por el Libro VI anexo I del TULAS, que establece los criterios de calidad admisibles para agua de uso agrícola y los límites

máximos residuales de pesticidas establecidos por el Codex Alimentarius.

Tabla XLII. Comparación de resultados con límites establecidos.

Pesticidas	Concentración final (ppm)	TULAS-Libro VI anexo I – Tabla 6-Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola- Pesticidas organoclorados totales(ppm)	Codex Alimentarius- Límites de pesticidas en el banano (mg/Kg)
PCZ-AD	0,35	0,2	0,1
DCZ-AD	0,15	0,2	0,1

Fuente: TULAS, Codex Alimentarius

Tanto el Propiconazol como el Difenoconazol pertenecen al grupo de los triazoles, los cuales no están incluidos en la normativa ambiental ecuatoriana acerca de los límites de pesticidas en el agua de uso agrícola, por lo que se realizó la comparación de los resultados con el grupo de los pesticidas organoclorados y los límites establecidos en el Codex Alimentarius.

El Difenoconazol presenta una concentración que se encuentra por debajo de los límites establecidos, esto se debe a que la solución preparada éste se encuentra a 12 ppm y puede alcanzar mejores porcentajes de degradación en el tiempo establecido.

Para el Propiconazol, que es un fungicida viscoso y que se preparó a una concentración de 100ppm se alcanzó una concentración final de 0,35 ppm al ser mayor que los límites se puede inferir que para llegar a cumplir con la normativa se requiere de un mayor tiempo de reacción.

Si ambos pesticidas alcanzaron porcentajes de degradación y mineralización aceptables, no se puede establecer exactamente que las dos concentraciones alcanzadas serán las mismas para cualquier reacción que se efectúe en aguas de desecho, puesto que al momento de la reacción inciden otros factores externos como lo son el grado de aplicación de los fungicidas, la estación del año, la incidencia de los rayos solares y las características de las mismas aguas que pueden cambiar de acuerdo al tipo de sustancias que se viertan.

**CAPÍTULO 5.
CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES**

5.1 Conclusiones

- El Propiconazol y el Difenconazol presentan mayor absorbancia a longitudes de onda relativamente bajas (210 nm) medidos por HPLC UV-DAD.
- De acuerdo a los resultados obtenidos se demuestra que la solución de propiconazol a una concentración de 100 ppm alcanza una degradación de 98,57% bajo las siguientes condiciones: pH=5, 250 $\mu\text{L/L}$ de H_2O_2 , temperatura ambiente, tiempo de reacción de dos horas, suministro de aire como fuente de oxígeno, agitación constante de 700 rpm y exposición a radiación UV de 75W.
- La solución de difenoconazol a una concentración de 12 ppm alcanza una degradación de 99,32% bajo las siguientes condiciones: pH=5, temperatura ambiente, tiempo de reacción de dos horas, suministro de aire como fuente de oxígeno, agitación constante de 700 rpm y exposición a radiación UV de 75W.
- Las reacciones de degradación de Propiconazol y Difenconazol usando fotocatalisis heterogénea se ajustan al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood obedeciendo a una reacción de pseudo primer orden. Para el propiconazol se obtuvieron los mayores valores de K^o

de 0,031 a pH=5. Para el difenoconazol se obtuvieron los mayores valores de K^o de 0,0283 a pH=5.

- La degradación de ambos pesticidas por el proceso Fenton se da en forma inmediata, degradándose cerca del 90% en los primeros cinco minutos de reacción, esto es debido a la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ que por ser inestables reaccionan rápidamente con las moléculas de propiconazol y difenoconazol. La disminución posterior de la tasa de degradación se debe a que otros elementos como los iones Fe^{2+} compiten con los pesticidas por reaccionar con los radicales hidroxilos.
- La mineralización por fotocátalisis es mucho más lenta que la degradación para ambos fungicidas, encontrándose los mejores porcentajes de mineralización a pH=7, y llegando a 61% para el propiconazol y hasta 84,84% para el difenoconazol.
- El reactivo de Fenton es poco efectivo en lo que respecta a la mineralización de los dos fungicidas, dando porcentajes muy bajos; por lo que se necesita añadir un exceso de peróxido de hidrógeno o colocar una fuente de radiación ultravioleta (Proceso Fotofenton).

- Las reacciones de degradación fotocatalíticas con el catalizador Degussa P25 no presenta diferencia significativas con el catalizador ECT-1023t, ambas demostraron ser eficientes para degradar estos pesticidas, obteniéndose la mayor efectividad a pH=5 y una concentración de 250 $\mu\text{L/L}$ de peróxido de hidrógeno.
- Las reacciones Fotofenton pueden alcanzar porcentajes de 99% de degradación y hasta 70% de mineralización para propiconazol. Esto implica la utilización de una mayor cantidad de reactivos o aumentar el tiempo de reacción, ya que estos porcentajes sólo son alcanzables con 40 mg/L de Fe^{2+} y 1000 $\mu\text{L/L}$ de peróxido de hidrógeno y la exposición de luz ultravioleta.
- Con el difenoconazol se llegó a 63,22% de mineralización con 25 mg/L de Fe^{2+} , 250 $\mu\text{L/L}$ de H_2O_2 y la exposición de luz ultravioleta.
- Queda demostrado que la aplicación de procesos fotoquímicos, específicamente la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , es efectiva para la degradación de los fungicidas Propiconazol y Difenoconazol contenidos en las aguas de desecho del cultivo de banano obteniéndose una degradación superior al 98% para ambos contaminantes en dos horas de reacción.

- Con los resultados obtenidos se estableció una comparación entre los procesos de fotocatalisis con los catalizadores TiO_2 Degussa P25, ECT-1023t y los procesos fenton y Fotofenton. La técnica con la cual se obtuvo mayor eficacia y eficiencia en la degradación y mineralización de los pesticidas es el proceso Fotofenton.

5.2 Recomendaciones

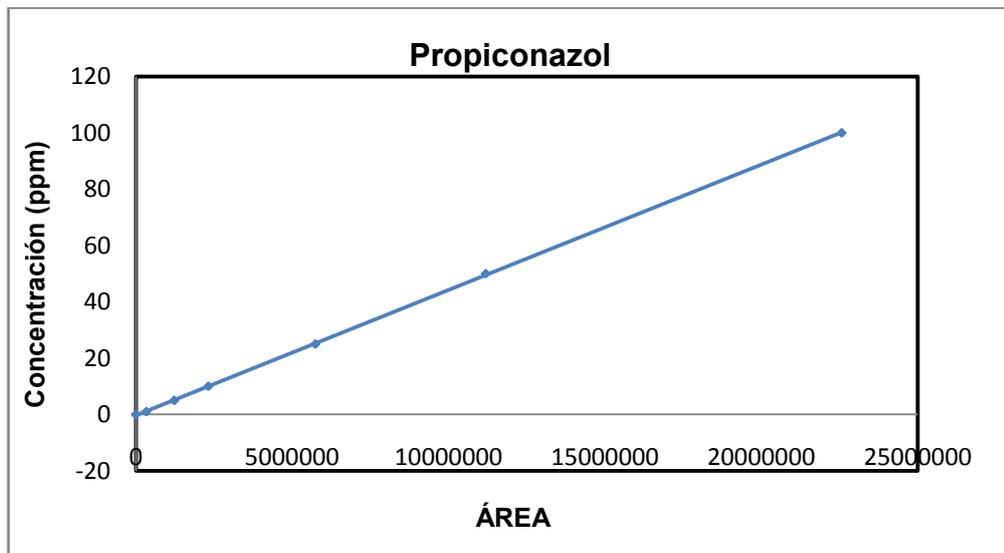
- Al preparar las soluciones de cada pesticida es recomendable disolverlos en agua caliente y mantenerlos en constante agitación debido al alto peso molecular y la baja polaridad de estos compuestos orgánicos, para no afectar a la homogeneidad de la solución y por ende los resultados del análisis.
- Antes de realizar cualquier reacción de degradación se debe asegurar que no se encuentre trabajando simultáneamente algún dispositivo de absorción de humedad, para evitar la evaporación del solvente en la reacción y el consecuente cambio en la concentración del pesticida en la solución.
- El pH es un factor importante en las reacciones de degradación fotocatalíticas y Fenton por lo que se debe regular no solo antes de efectuar la reacción sino en el transcurso de la misma, la variación de este parámetro repercute en la cinética de la reacción afectando a las reacciones intermedias de degradación, provocando la obtención de productos no deseados y muchas veces inhibiendo la reacción.

- Antes de realizar el análisis de Carbono Orgánico Total es recomendable verificar que el pH de las muestras sea menor o igual a 5 ya que a pH neutros o alcalinos se producen interferencias en el equipo dando como resultado concentraciones elevadas de carbono total.
- Previamente al análisis en el HPLC es necesario realizar una adecuación de todos sus componentes para evitar cualquier interferencia o error en los resultados. Entre una de las más importantes esta la limpieza de la columna ya que ésta suele quedar contaminada por los diversos componentes que fluyen a través de la misma, estos pueden ser sales de hierro, pesticida, e incluso aire que puede ingresar si no se desgasifican adecuadamente los solventes.
- Además de los ensayos de degradación y mineralización es aconsejable realizar pruebas de toxicidad para poder determinar si los compuestos intermedios generados en la degradación son más tóxicos que el contaminante original o bien en su caso existe formación de nutrientes en la solución.

ANEXOS

Promedio de áreas de estándares de la curva de calibración para Propiconazol

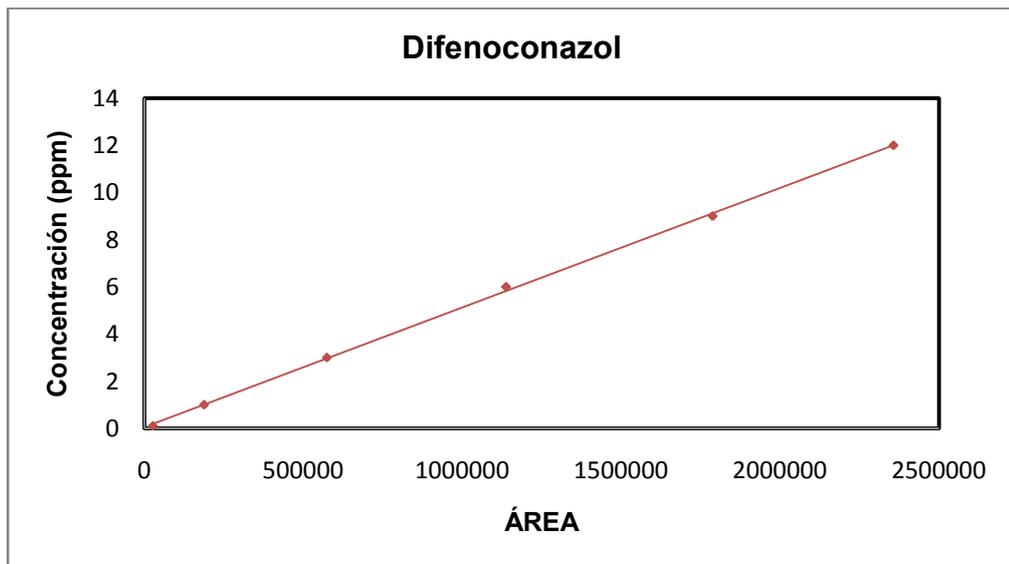
Propiconazol	
Área promedio	Concentración (ppm)
337842	1
1229328	5
2318713	10
5740290	25
11188856	50
22564559	100



Curva de calibración de Propiconazol

Promedio de áreas de estándares de la curva de calibración para Difenoconazol

Difenoconazol	
Área promedio	Concentración (ppm)
26055	0,1
187226	1
573747	3
1137751	6
1788215	9
2357330	12



Curva de calibración de Difenoconazol

Componentes del HPLC



Bomba Cuaternaria



Desgasificador de solventes



Inyector



Detector UV e interfaz de comunicación



Columna de fase reversa

BIBLIOGRAFÍA

- [1] PRO ECUADOR, Instituto de Promoción de Exportaciones e Inversiones. *Análisis Sectorial del banano*. Ministerio de Relaciones Exteriores, Comercio e Integración. Ecuador, 2011.
- [2] WRM. 2004. Movimiento Mundial por los Bosques Tropicales. Plantaciones bananeras en América Latina. Montevideo. Uruguay, 2004. Disponible en internet: <http://www.wrm.org.uy/boletin/85/banana.html>
- [3] Chica, E. Evaluación del Efecto del Butóxido de Piperonilo y de sus Mezclas con Tres Fungicidas Triazoles sobre el Crecimiento de *Mycosphaerella fijiensis* Morelet en Condiciones de Laboratorio. Tesis de grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil. Ecuador, 2011.
- [4] Kamble, S. Sawant, S. Pangarkar, V. Photocatalytic Mineralization of Phenoxyacetic acid using concentrated solar radiation and titanium dioxide in slurry Photoreactor. Environmental Materials Unit, National Environmental Engineering Research Institute, Nehru Marg, Nagpur, India Chemical Engineering Department, Institute of Chemical Technology, University of Mumbai, Matunga, Mumbai, India.
- [5] Fox, M.A. 1993; Dulay, M.T., Chem. Rev., 93, 341.
- [6] Pulido E. Estudio de la Degradación de m-Cresol, Ácido Ftálico y 2,4-Diclorofenol mediante Fotocatálisis heterogénea. Síntesis y caracterización de Fotocatalizadores basados en TiO₂. Tesis doctoral. Ingeniería de Procesos. Universidad De Las Palmas Gran Canaria. Las Palmas, España, 2010.
- [7] Seck. E, Doña. J, Fernández. C, González. O.M, Araña. J, Pérez. J. Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencia

de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.), CIDIA-Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Universidad De Las Palmas De Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017, Las Palmas, Spain. 2012

[8] Luisa M. Pastrana-Martínez, Joaquim L. Faria, José M. Doña Rodríguez, Cristina Fernández-Rodríguez, Adrián M.T. Silva. Degradation of diphenhydramine pharmaceutical in aqueous solutions by using two highly active TiO₂ photocatalysts: Operating parameters and photocatalytic mechanism. LCM – Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LSRE/LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias. Porto, Portugal FEAM-Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Las Palmas, Spain. 2012

[9] Machuca, F.Colina, J. Effect of the initial pH and the catalyst concentration on TiO₂-based photocatalytic degradation of three commercial pesticides. Universidad del Valle, Universidad de Cartagena, Colombia, 2011.

[10] Vialaton D, Pilichowski J, Baglio D, Paya-Perez A, Richard C. Phototransformation of propiconazole in aqueous media. Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire. Ensemble Universitaire des Cézeaux. Francia

[11] Herrmann, J.E. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea. Solar Safe Water. Laboratorio de Química del Medioambiente. Université Claude Bernard Lyon1, Villeurbanne Cedex, Francia.

[12] Proyecto Solar Safe Water, Posibilidades para la provisión de agua segura usando nuevas tecnologías. Puerto Iguazú, Misiones, Argentina. 2005.

[13] Programa CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química, Avenida del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina y Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín. 2001.

[14] Malato S. Solar Detoxification, Capítulo 4, Edición de la UNESCO, 2002.

[15] Martinez, O. Photodegradation of propiconazole fungicide by ultraviolet radiation. Thesis (M.S). Florida Atlantic University. Florida USA. 2001

[16] Al Rashidi M, El Mouden, Chakir A, Roth E, Salghi R. The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. Université de Reims Champagne Ardenne. Reims, France. Laboratoire d'Ingénieries des Procédés de l'Energie et de l'Environnement. Agadir, Morocco.

[17] SATA. Guía para la protección y nutrición ambiental. Propiconazol. Paraguay.

Agriculture & Environment Research Unit (AERU), Pesticides Properties Database (PPDB).

Ali Ozcan. Yucel Sahin. A. Savas Koparal. Mehmet A. Oturan. *Degradation of Picloram by the electro-fenton process*. Department of Chemistry. Anadolu University, Turquia, 2007.

ANASAC. Hoja de Datos de Seguridad- Dominio 25 EC. PROPIZOL 25 EC, 2010.

Araña, J. Garriga, C. Fernández, C. Combining TiO₂-photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides. Grupo de Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al Medio-Ambiente (FEAM). Universidad De Las Palmas Gran Canaria. Las Palmas. España, 2007.

Diebold Ulrike. The Surface Science of Titanium Dioxide. Department of Physics. Tulane University. New Orleans, USA. 2002

Dunia, E. Pulido, E. Fernández, C. *Degradation and detoxification of banana postharvest treatment water using advanced oxidation techniques*. Universidad De Las Palmas De Gran Canaria, Las Palmas, España, 2011.

FAO 2. Límites de residuos permitido *Codex Alimentarius*, 2004.

Fernández, O. *Manejo de plagas en el cultivo del plátano y banano en Cuba*.

Universidad Central de las Villas, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Cuba, 2004.

Gálvez, J. Rodríguez, M. Gasca, C. Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, La Plata, Argentina, 2001.

Garcés L. Mejía E. Santamaría J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Semillero de Investigación en Gestión y Medio Ambiente SIGMA. Corporación Universidad Lasallista. Antioquía, Colombia. 2004.

Georgina, L. Torres, M. Plaguicidas Organoclorados. Departamento de Hidrobiología. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

Hong Zhao, Suohong Xu, Junbo Zhong, Xinhe Bao. Kinetic study on the photo catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspensions systems. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. China, 2004.

Huayamave, S. Determinación y evaluación de plaguicidas residuales en banano ecuatoriano de consumo en la ciudad de Guayaquil en el marco de seguridad alimentaria. Tesis de grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil. Ecuador, 2007.

Konstantinou, I. Albanis T. *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways*. Department of Chemistry, University of Ioannina, Ioannina, Grecia, 2002.

Ledesma, E. La Industria bananera ecuatoriana año 2010, Asociación de Exportadores de Banano del Ecuador, 2011.

Majors Ronald. The Cleaning and Regeneration of Reversed-Phase HPLC Columns, Agilent Technologies, Wilmington Delaware, USA.

Martínez, J. *Evaluación del Efecto del Butóxido de Piperonilo y de sus Mezclas con Tres Fungicidas Triazoles sobre el Crecimiento de*

Mycosphaerella fijiensis Morelet en Condiciones de Laboratorio. Tesis de grado. Capítulo 2. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil. Ecuador, 2011.

Orozco, S. Orozco R. La Sigatoka negra en bananos y plátanos: el caso México. XVI Reunión Internacional ACORBAT, México, 2004.

PPDB. Pesticides Properties Database. Agriculture & Environment Research Unit, 2011.

Párraga, C. Galarza, J. Análisis de la actividad agrícola como contaminante del agua, alternativas tecnológicas para la desinfección del agua para consumo humano en comunidades rurales y recursos legislativos para la prevención y su conservación. Tesis de grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil. Ecuador, 2009.

Posada, M. Arroyave, M. *Efectos del mercurio sobre algunas plantas acuáticas tropicales*. Escuela de Ingeniería de Antioquía, Medellín. Colombia, 2006.

Quiroz, M. Bandala, E. Martínez, C. *Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media*. Grupo de Investigación en Energía y Ambiente, Universidad de Las Américas Puebla, Puebla. México.

Resabala, C. Evaluación de la banana ecuatoriana de acuerdo con estándares internacionales de seguridad alimentaria para garantizar su certificación y fortaleza competitiva. Tesis maestría en agricultura tropical sostenible, Universidad de Guayaquil-ESPOL.

Sojic, D. Despotovic, V. Abazovic, N. Comor, M. Abramovic, B. *Photocatalytic Degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation*. Department of Chemistry. Faculty of Sciences. University of Novi Sad. Serbia, 2010.

Zamora, T. *Determinación de residuos de fungicidas en productos vegetales mediante técnicas cromatográficas avanzadas*. Tesis Doctoral. Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I de Castellón, Castellón de la

Plana, España, 2004.

Zhunaula, A. Determinación de pesticidas organofosforados en banano (Musa Sapientum) mediante cromatografía de gases. Tesis de grado. Escuela Politécnica del Ejército. Sangolquí. Ecuador, 2011.