



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales

“APLICACION DE TECNICAS COMBINADAS DE OXIDACION PARA LA
MINERALIZACION DEL PROPICONAZOL DIFENOCONAZOL Y
QUINCLORAC“

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

JOSÉ ENRIQUE DUEÑAS CAMPOSANO

WALTER FABRICIO VEGA CRESPÍN

GUAYAQUIL-ECUADOR

AÑO

2014

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por sus bendiciones y su guía por ser esa fe que me impulsa a cumplir mis objetivos.

Un agradecimiento eterno a mis padres por ser parte fundamental brindarme todo su amor y apoyo en todas las etapas de mi vida.

A mi directora de tesis la PhD. Olga González por brindarme su apoyo y respaldo a lo largo de mi carrera profesional.

A mis profesores y amigos que me ayudaron a crecer a lo largo de esta etapa universitaria.

José Enrique Dueñas Camposano

Agradezco a nuestro Padre Dios por permitirme culminar con una de mis metas.

A mis padres y hermanos por depositar su confianza en mí, por brindarme todo el apoyo necesario y por ese amor incondicional que me demostraron en el trayecto de mi carrera profesional.

A mi directora de tesis la PhD. Olga González por permitirme ser parte de su grupo de investigación y trabajo. Al PhD. Justo Huayamave pieza fundamental en el desarrollo de mi etapa universitaria.

A mis maestros, profesores y amigos.

Walter Fabricio Vega Crespín

DEDICATORIA

A Dios

A mi familia

José Enrique Dueñas Camposano

A Dios

A mi familia

A mis profesores y amigos

Walter Fabricio Vega Crespín

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ing. Oswaldo Valle
DIRECTOR DCQA

PhD. Olga González
DIRECTORA DE TESIS

PhD. Justo Huayamave
VOCAL PRINCIPAL

VOCAL ALTERNO
PhD. Luis Domínguez

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Tesis de Grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

José Enrique Dueñas Camposano

Walter Fabricio Vega Crespín

RESUMEN

La tesis: “Aplicación de técnicas combinadas de oxidación para la mineralización del difenoconazol, propiconazol y quinclorac”, se llevó a cabo en los laboratorios de espectrometría y de aguas del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la Escuela Superior Politécnica de Litoral (ESPOL), campus Gustavo Galindo.

El presente proyecto de tesis corresponde a un trabajo investigativo con el que se pretende alcanzar una mayor eficiencia en la mineralización de los pesticidas antes mencionados mediante la aplicación de técnicas avanzadas de oxidación, además de comparar el nivel de toxicidad existente en las disoluciones antes y después de aplicar el tratamiento.

Se han realizado numerosos y variados estudios que muestran que existen distintas fuentes de contaminación de los medios acuosos como son los efluentes industriales, agrícolas y derrames químicos. En la mayoría de los casos, los efluentes agrícolas contienen compuestos como los pesticidas que son de carácter orgánico tóxico y son resistentes al tratamiento biológico, por lo que la biodegradación directa del efluente no constituye una verdadera alternativa de solución.

Estas técnicas avanzadas pueden aplicarse inespecíficamente a todo tipo de contaminantes, incluso aquellos que por su toxicidad y peligrosidad no

pueden tratarse por técnicas convencionales como es el caso de disolventes y pesticidas.

Trabajos de tesis anteriores determinan que la degradación de estos componentes orgánicos empleando técnicas avanzadas de oxidación presentan un alto nivel de efectividad, pero que no logran alcanzar un grado óptimo en mineralización.

Este trabajo además de formar parte de investigaciones que se vienen realizando en el área de tratamiento de pesticidas y compuestos orgánicos también constituyen una base para el desarrollo de estas técnicas en el país debido al desarrollo de las actividades donde se utilizan estos compuestos.

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
DMI	Inhibidores de la desmetilación
DCQA	Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales
FRAC	Comité de Acción a la Resistencia a Fungicidas
LMR	Límite máximo de residuo
OMS	Organización Mundial de la Salud
PCZ	Propiconazol
DCZ	Difenoconazol
MAGAP	Ministerio de Agricultura y Ganadería del Ecuador
TOC	Carbono Orgánico Total
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Ambiental
UV	Ultravioleta
QNC	Quinclorac

FF	Foto-fenton
FC	Fotocatálisis
BV	Banda de Valencia
BC	Banda de Conducción

SIMBOLOGÍA

°C	Grados Centígrados
%	Porcentaje
cm	Centímetro
ev	Electro-Voltios
g	Gramos
g.L ⁻¹	Gramo por litro
Kg	Kilogramo
Km	Kilómetro
mg	Miligramo
mPa	Mega Pascal
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mL.min ⁻¹	Milímetro por minuto

mg.Kg ⁻¹	Miligramo por Kilogramo
MW	Mega Watt
pH	Potencial de Hidrógeno
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
μm	Micrómetro
nm	Nanómetro
μL	Microlitro

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIA	III
RESUMEN	VII
ABREVIATURAS	IX
SIMBOLOGÍA	XI
ÍNDICE GENERAL	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
ÍNDICE DE TABLAS	XXI
ÍNDICE DE GRÁFICOS	XXV
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Definición del tema	2
1.2. Objetivos	4
1.3. Metodología general	5
1.4. Generalidades	6
1.4.1. Definición de los pesticidas o plaguicidas	6
1.4.2. Normativa nacional sobre el uso de los pesticidas	7
1.4.3. Uso de pesticidas en la producción	8

1.4.3.1. Fungicidas utilizados en la producción de banano	9
1.4.3.2. Herbicidas utilizados en la producción de arroz.....	10
1.5. Contaminación en el agua	11
1.5.1. Contaminación agropecuaria.....	11
CAPÍTULO 2.	13
2. Marco Teórico	14
2.1. Pesticidas de interés.....	14
2.1.1. Estructura química.....	15
2.1.2. Propiconazol.....	15
2.1.3. Difenconazol.....	18
2.1.4. Toxicidad de los triazoles	20
2.2. Quinclorac	21
2.2.1. Toxicidad del quinclorac	24
2.3. Técnicas Avanzadas de Oxidación.....	24
2.3.1. Características generales (TAO)	24
2.3.2. Clasificación de las TAO	25
2.3.3. Técnicas avanzadas de oxidación basadas en procesos fotoquímicos.....	26

2.3.3.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UV)	26
2.3.3.2. Fotocatálisis heterogénea	27
2.4. Mecanismos de reacción	30
2.5. Catalizadores	33
2.5.1. Dióxido de titanio (TiO ₂)	34
2.6. Factores que influyen en el proceso de fotocatalisis con TiO ₂	35
2.7. Adsorción	43
2.7.1. Langmuir	44
2.7.2. Freundlich	45
2.8. Fenton y foto-fenton (Fotocatálisis homogénea)	46
2.8.1. Foto-fenton	48
2.8.2. Parámetros que afectan en el proceso	49
CAPÍTULO 3.	51
3. Procedimiento.....	52
3.1. Área de trabajo	52
3.2. Materiales y métodos	52
3.2.1. Equipos de laboratorio.....	52
3.2.2. Materiales.....	56
3.2.3. Reactivos y catalizadores.....	57

3.3. Condiciones experimentales	58
3.3.1. Condiciones de las reacciones de mineralización	58
3.3.2. Reacciones aplicando fotólisis	58
3.3.3. Reacciones combinadas de las técnicas foto-fenton y fotocatálisis	58
3.3.4. Foto-fenton	59
3.3.5. Fotocatálisis heterogénea	60
3.3.6. Procesos de preparación y reacciones de mineralización.....	60
3.3.7. Preparación de las soluciones de pesticidas.....	61
3.3.8. Método para las reacciones de mineralización con técnicas combinadas	62
3.3.9. Medición de TOC.....	65
3.3.10. Análisis de toxicidad (basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina <i>Vibrio fischeri</i>)	66
CAPÍTULO 4.	67
4. Resultados	68
4.1. Mineralización del difenoconazol.....	68
4.1.1. Mineralización del difenoconazol aplicando fotólisis	69
4.1.2. Mineralización del difenoconazol aplicando la combinación de fotocatálisis heterogénea y homogénea	72

4.1.3. Mineralización del difenoconazol aplicando la combinación de fotocátalisis heterogénea y homogénea prolongando el tiempo de reacción	76
4.2. Mineralización del propiconazol	79
4.2.1. Mineralización del propiconazol aplicando fotólisis.....	80
4.2.2. Mineralización del propiconazol aplicando la combinación de fotocátalisis heterogénea y homogénea	82
4.2.3. Mineralización del propiconazol aplicando la combinación de fotocátalisis heterogénea y homogénea prolongando el tiempo de reacción	85
4.3. Mineralización del quinclorac	88
4.3.1. Mineralización del quinclorac aplicando la técnica de oxidación fotólisis.....	89
4.3.2 Mineralización del quinclorac aplicando la combinación de fotocátalisis heterogénea y homogénea	90
4.3.3. Mineralización del quinclorac aplicando la combinación de fotocátalisis heterogénea y homogénea prolongando el tiempo de reacción	94
4.4. Cinética de los pesticidas	97
4.4.1. Cinética del difenoconazol	98

4.4.2. Cinética del propiconazol.....	100
4.4.3. Cinética del quinclorac.....	101
4.5. Toxicidad de los pesticidas.....	102
4.5.1. Toxicidad del difenoconazol.....	103
4.5.2. Toxicidad del propiconazol	105
4.5.3. Toxicidad del quinclorac	107
4.5.4. Comparación de toxicidad de los pesticidas DCZ, PCZ y QNC	109
CAPITULO 5.	112
5.1. Conclusiones.....	113
5.2. Recomendaciones.....	116
BIBLIOGRAFÍA	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Metodología general del proyecto.....	5
Figura 2.1.	Isómeros del fungicida triazol <i>H-1, 2,3-triazol</i> y <i>1H-1, 2,4-triazol</i>	15
Figura 2.2.	Estructura química del propiconazol.....	17
Figura 2.3.	Estructura química del difenoconazol.....	19
Figura 2.4.	Estructura química del quinclorac.....	23
Figura 2.5.	Esquema de la transferencia de electrones en un semiconductor	28
Figura 2.6.	Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito	31
Figura 3.1.	Balanza Analítica, Laboratorio de Espectrometría, DCQA- ESPOL.....	53
Figura 3.2.	Lámpara con radiación UV, Laboratorio de Espectrometría, DCQA-ESPOL.....	53
Figura 3.3.	Equipo de ultrasonido, Laboratorio de Espectrometría, DCQA- ESPOL.....	54
Figura 3.4.	Equipo de medición de carbono orgánico total (TOC), Laboratorio de Aguas, DCQA-ESPOL.....	54

Figura 3.5.	Equipo de medición de toxicidad, Laboratorio de Aguas, DCQA-ESPOL.....	55
Figura 3.6.	Equipo de medición de Ph, Laboratorio de Espectrometría, DCQA-ESPOL.....	55
Figura 3.7.	Esquema de una reacción de degradación con los materiales utilizados.....	56
Figura 3.8.	Conjunto de pesticidas utilizados, catalizador y reactivo fenton	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Límite máximo permisible de pesticidas en diferentes cuerpos de agua.....	8
Tabla II.	Productos comerciales utilizados en los cultivos de banano.....	9
Tabla III.	Productos utilizados en el cuidado de los cultivos de arroz.	10
Tabla IV.	Estado general del propiconazol.....	17
Tabla V.	Propiedades físico-químicas del propiconazol.....	18
Tabla VI.	Estado general del difenoconazol.....	19
Tabla VII.	Propiedades físico-químicas del difenoconazol.....	20
Tabla VIII.	Nombre comercial y principio activo de los herbicidas utilizados en el control de la <i>Echinochloa</i> spp en el arroz.....	22
Tabla IX.	Estado general del quinclorac.....	23
Tabla X.	Propiedades del quinclorac.....	24
Tabla XI.	Potencial de reducción en referencia al electrodo [H] ⁺ de algunos agentes oxidantes.....	42
Tabla XII.	Porcentajes de concentraciones de TOC y mineralización del DCZ una vez aplicada la fotólisis a una disolución con pH 7 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.....	70

Tabla XIII.	Porcentajes de concentraciones de TOC del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 120 minutos.	72
Tabla XIV.	Porcentajes de mineralización del DFCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 120 minutos.	75
Tabla XV.	Porcentajes de concentraciones de TOC del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	77
Tabla XVI.	Porcentajes de mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	78
Tabla XVII.	Porcentajes de concentraciones de TOC y mineralización del PCZ aplicando fotólisis a una disolución de pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	80
Tabla XVIII.	Porcentajes de concentraciones de TOC del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.	82
Tabla XIX.	Porcentajes de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.	84

Tabla XX.	Porcentajes de concentraciones de TOC del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	85
Tabla XXI.	Porcentajes de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	87
Tabla XXII.	Porcentajes de concentraciones de TOC y mineralización del QNC aplicando Fotólisis a una disolución con valor de pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.....	89
Tabla XXIII.	Porcentajes de concentraciones de TOC del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.	90
Tabla XXIV.	Porcentajes de mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.	92
Tabla XXV.	Porcentajes de concentraciones de TOC del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	94
Tabla XXVI.	Porcentajes de mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	96

Tabla XXVII.	Coeficiente de correlación y constante de velocidad de reacción para el difenoconazol.....	99
Tabla XXVIII.	Coeficiente de correlación y constante de velocidad de reacción para el propiconazol	101
Tabla XXIX.	Coeficiente de correlación y constante de velocidad de reacción para el Difenoconazol	102
Tabla XXX.	Medición de la bioluminiscencia antes y después de aplicar la combinación de FF y FC a una disolución que contiene DCZ.	103
Tabla XXXI.	Medición de la bioluminiscencia antes y después de aplicar la combinación de FF y FC a una disolución que contiene PCZ.	105
Tabla XXXII.	Medición de la bioluminiscencia antes y después de aplicar la combinación de FF y FC a una disolución que contiene QNC.	107

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1.	Mineralización del DCZ una vez aplicada la fotólisis a una disolución con pH 7 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	70
Gráfico 4.2.	Porcentaje de mineralización del DCZ aplicando fotólisis a una disolución con pH 7 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	71
Gráfico 4.3.	Mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 120 minutos.	73
Gráfico 4.4.	Porcentaje de mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 120 minutos.	75
Gráfico 4.5.	Mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	77
Gráfico 4.6.	Porcentaje de mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	78
Gráfico 4.7.	Mineralización del PCZ aplicando fotólisis a una disolución con pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	80

Gráfico 4.8. Porcentaje de mineralización del PCZ aplicando fotólisis a una disolución con pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	81
Gráfico 4.9. Mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.	83
Gráfico 4.10. Porcentaje de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.	84
Gráfico 4.11. Mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	86
Gráfico 4.12. Porcentaje de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	87
Gráfico 4.13. Mineralización del QNC aplicando fotólisis a una disolución con pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.	89
Gráfico 4.14. Mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.	91

- Gráfico 4.15.** Porcentaje de mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos. 93
- Gráfico 4.16.** Mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos. 95
- Gráfico 4.17.** Porcentaje de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos. 96
- Gráfico 4.18.** Cinética de 12 ppm de difenoconazol utilizando 20 mg sulfato de hierro y 100 μ L de H_2O_2 a diferentes valores de pH. 99
- Gráfico 4.19.** Cinética de 100 ppm de propiconazol utilizando 20 mg Sulfato de Hierro y 100 μ l de H_2O_2 a diferentes valores de pH. 100
- Gráfico 4.20.** Cinética de 50 ppm de quinclorac utilizando 25 mg Sulfato de Hierro y 100 μ l de H_2O_2 a diferentes valores de pH. 102
- Gráfico 4.21.** Toxicidad del DCZ antes y después de aplicar la combinación de FF y FC. 104
- Gráfico 4.22.** Toxicidad del PCZ antes y después de aplicar la combinación de FF y FC. 106
- Gráfico 4.23.** Toxicidad del QNC (50 ppm) antes y después de aplicar la combinación de FF y FC. 108

- Gráfico 4.24.** Comparación de toxicidad de las disoluciones que contienen los pesticidas DCZ, PCZ y QNC antes del tratamiento. 109
- Gráfico 4.25.** Comparación de Toxicidad de las disoluciones que contienen los pesticidas DCZ, PCZ y QNC previamente tratados. 110

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Definición del tema

Los cultivos y plantaciones que se producen en el país en su mayoría son considerados plantas homogéneas desde el punto de vista genético y es una de las razones principales por las que tienen tendencia a ser vulnerables a enfermedades y plagas. Esto ha dado lugar al desarrollo de diferentes tipos de compuestos conocidos como pesticidas, los cuales son de carácter orgánico y se emplean con el propósito de controlar la proliferación de enfermedades o especies no deseadas.

En los últimos años se han realizado estudios que demuestran que, además de las diferentes fuentes de contaminación existentes en los medios acuosos como los efluentes de origen domésticos e industriales, también se encuentran fuentes de carácter agrícola que provienen de las diferentes plantaciones de las zonas cercanas a los recursos hídricos, que a su vez contienen pesticidas.

El uso de pesticidas ha contribuido en gran proporción el aumento de las actividades agrícolas pero así mismo tienen un efecto contraproducente ya que todos los efluentes por lo general son descargados a los cuerpos de agua de los alrededores, causando así un gran impacto de contaminación para la población. Los pesticidas que son de carácter orgánico en la mayoría de los casos

son resistentes al tratamiento convencional, por lo que la biodegradación directa del efluente no constituye una verdadera alternativa de solución.

Se puede utilizar otros métodos para la depuración de aguas residuales o de desecho, especialmente cuando las técnicas más empleadas no logran degradar ni mineralizar esta clase de compuestos. Una de las nuevas formas que se están desarrollando mediante numerosas investigaciones son las técnicas avanzadas de oxidación que se basan en la producción y uso de especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo (HO^{\bullet}), el cual se genera por medios foto-químicos o luz solar y posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Estas técnicas permiten el ataque a cualquier tipo de sustancia, especialmente las de carácter orgánico que con frecuencia se encuentran en los efluentes de aguas agrícolas (pesticidas, colorantes industriales, aceites, residuos orgánicos urbanos, etc.) [1].

Las técnicas avanzadas de oxidación pueden aplicarse inespecíficamente a todo tipo de contaminantes, incluso aquellos que por su toxicidad y peligrosidad no pueden tratarse por técnicas convencionales como es el caso de disolventes y pesticidas, etc. [2]

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo lograr una mayor eficiencia en la mineralización de los pesticidas (propiconazol,

difenoconazol y quinclorac) mediante la combinación de técnicas avanzadas de oxidación, debido a que poseen una gran aplicación en el sector agrícola y ganadero por su accionar como fungicida y herbicida respectivamente.

1.2. **Objetivos**

Objetivo general

Lograr la mayor eficiencia de mineralización de los pesticidas propiconazol, difenoconazol y quinclorac mediante la combinación de las técnicas avanzadas de oxidación foto-fenton y fotocátalisis, además de medir el nivel de toxicidad de los mejores resultados de mineralización obtenidos.

Objetivos específicos

1. Seleccionar las mejores condiciones de laboratorio (concentraciones de pesticidas y reactivos, valores de pH, tiempos de reacción) para aplicar la combinación de las técnicas avanzadas de oxidación.
2. Comprobar la mineralización de los pesticidas mediante análisis de carbono orgánico total.
3. Determinar la cinética de las reacciones de mineralización de los pesticidas a partir de los resultados de las pruebas realizadas.

4. Comprobar el nivel de contaminación mediante pruebas de toxicidad.

1.3. Metodología general

La metodología que se estableció para el proyecto está dividida en etapas representadas en la figura.

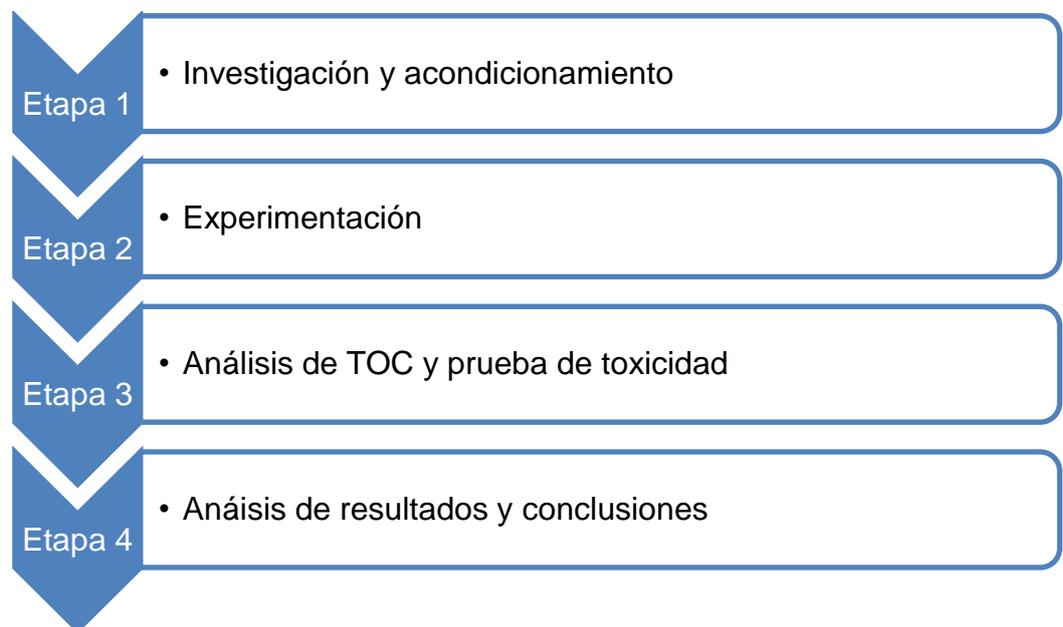


Figura 1.1 Metodología general del proyecto.

Etapa 1: Esta etapa está enfocada en reunir información necesaria sobre los pesticidas, consultando documentos y trabajos anteriores donde se hayan realizado proyectos de degradación y mineralización mediante técnicas de oxidación y así poder establecer las mejores condiciones o variables. Entre las condiciones analíticas a establecer se encuentran: volumen de muestra, concentraciones de máxima

solubilidad de los pesticidas, cantidad y concentración de catalizador y reactivos a utilizar. A partir de la información existente se efectuarán pruebas para obtener las mejores condiciones para cada reacción.

Etapa 2: A partir de las recomendaciones de la investigación de D. Briones y C. Tinoco sobre las condiciones y variables críticas de las técnicas aplicadas, se realizarán reacciones de mineralización combinando las técnicas foto-fenton y fotocátalisis con TiO_2 para cada uno de los pesticidas.

Etapa 3: A fin de representar cuantitativamente la mineralización y la toxicidad de los fungicidas propiconazol, difenoconazol y el herbicida quinclorac se analizarán muestras de cada pesticida utilizando equipo de medición de carbono orgánico total (TOC) y el de medición de toxicidad.

Etapa 4: De acuerdo a los resultados obtenidos de la mineralización y toxicidad se podrá concluir acerca de la eficiencia al combinar las técnicas avanzadas de oxidación para cada pesticida.

1.4. Generalidades

1.4.1. Definición de los pesticidas o plaguicidas

De acuerdo a la definición propuesta por la FAO en el año de

1986 (OMS 1992), se entiende por plaguicida cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o inhibidores de la germinación, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte [3].

1.4.2. Normativa nacional sobre el uso de los pesticidas

En la actualidad Ecuador no aplica las normativas que regulan la aplicación, uso y niveles permisibles de los residuos que contienen pesticidas ya sea en los alimentos o en los efluentes de descarga que desembocan en los recursos hídricos por escorrentía o infiltración [4]. El TULSMA menciona límites de control en el caso de pesticidas para diferentes tipos de aguas

donde se citan límites máximos de concentración para grupos generales de pesticidas como lo muestra la Tabla I.

Tabla I. Límite máximo permisible de pesticidas en diferentes cuerpos de agua.

Tipos de Agua	Carbamatos	Organo-clorados	Organo-fosforados	Piretroides	Organo-nitrogenados
Subterránea ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0.05-0.06	0.005-0.05			0.05-0.075
Consumo humano y uso domestico (mg.L^{-1})	0.1	0.01	0.1		
Fría cálida y dulce ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		10	10	50	
Uso agrícola (mg.L^{-1})		0.2	0.1		

Fuente: Registro de emisiones de contaminantes del Ecuador-Ministerio del Ambiente, junio 2012. [5]

1.4.3. Uso de pesticidas en la producción

El uso de pesticidas en los diferentes cultivos del país es una actividad importante ya que la producción agrícola se ve influenciada directamente por su uso.

En este trabajo de tesis se ha hecho énfasis en el estudio de los pesticidas utilizados en la producción de banano y arroz por ser

considerados en el Ecuador dos de los más importantes sectores agrícolas, dada su producción nacional y su influencia en la economía del país.

1.4.3.1. Fungicidas utilizados en la producción de banano

El uso de los fungicidas en el banano en su mayoría, tiene como prioridad combatir y/o controlar la enfermedad conocida como sigatoka negra causada por el hongo *Mycosphaerella fijiensis*. A continuación se muestra una tabla de algunos fungicidas utilizados para combatir esta enfermedad en los cultivos de banano y además su respectiva clasificación de acuerdo a su categoría toxicológica [6].

Tabla II. Productos comerciales utilizados en los cultivos de banano.

Nombre comercial	Nombre común	Categoría toxicología
Calixin	Tridemorf	Altamente peligroso
Tilt, Bumper	Propiconazol	Moderadamente peligroso
Gramaxone	Paraquat	Extremadamente peligroso
Sico	Difenoconazol	Moderadamente peligroso
Baycor	Bitertanol	Moderadamente peligroso
Imazalil	Imazalil	Altamente peligroso
Indar	Fenbucozanole	Moderadamente peligroso

Fuente: Codex Alimentarius, 2004. [7]

Se ha hecho énfasis en el estudio del propiconazol y difenoconazol debido a que son considerados dos de los fungicidas más utilizados en el control del banano.

1.4.3.2. Herbicidas utilizados en la producción de arroz

Existen varios tipos muy conocidos de malezas que tienen relación con el arroz siendo las más comunes las del tipo monocotiledóneas del género *Echinochloaspp*, conocidas en forma general como arrocillo [8].

A continuación se muestra una tabla de algunos de los herbicidas utilizados en el cuidado de la producción de arroz.

Tabla III. Productos utilizados en el cuidado de los cultivos de arroz.

Producto Comercial	Nombre Genérico	Composición (g.L ⁻¹)
Propacet	Propanil y Quinclorac	480:60
Terminator	2,4-D y Picloram	160:80
Propanex	Propanil	480
Bandito	Butaclor y propanil	50:50
Aminet 506 SL	2,4-D y Metsulfuronmetil	500:6

Fuente: González O, 2013. [4]

Debido a que el quinclorac se considera uno de los herbicidas más empleados en el cuidado de los cultivos de arroz se ha hecho el enfoque de su estudio.

1.5. Contaminación en el agua

El vertido de efluentes residuales a los cuerpos de agua naturales inadecuadamente tratadas es una de las causas de contaminación más importante como resultado de la actividad humana. En general, los sistemas naturales tienen capacidad de autodepuración, por lo que pueden asumir pequeñas cantidades de contaminantes de forma periódica. Pero cuando la cantidad y tipo de contaminación es excesiva para el sistema se produce un fuerte deterioro del mismo que lleva a la desaparición del ecosistema produciéndose cambios que en la mayoría de los casos son irreversibles.

Las aguas residuales pueden ser principalmente de 3 tipos: urbanas, industriales y agropecuarias. En función del tipo de agua residual se podrán encontrar diferentes contaminantes típicos, por lo que cada uno de estos necesitará tratamientos de depuración diferentes para minimizar los efectos que sobre los cauces naturales un vertido pudiera producir [9].

1.5.1. Contaminación agropecuaria

Podemos establecer dos tipos diferentes de actividades agropecuarias: las actividades agrícolas y ganaderas.

Actividades agrícolas: Las aguas de escorrentía de esta actividad arrastran hasta los acuíferos pesticidas sintéticos y fertilizantes de alto impacto para la salud de los habitantes de

zonas circundantes en caso de que estos compuestos lleguen al agua de abastecimiento público.

Actividades ganaderas: Las aguas de escorrentía pueden arrastrar materias en suspensión, materia orgánica y nutrientes, debido a la aparición de estiércol y purines.

El uso de desinfectantes y detergentes también contribuyen a la contaminación de las zonas acuíferas.

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO

2. Marco Teórico

2.1. Pesticidas de interés

Los fungicidas triazoles

Los fungicidas pueden ser agrupados de acuerdo a su modo de acción en tres grupos principales tales como: (I) protectantes, (II) modo de acción de multisitio de acción local y (III) modo de acción de multisitio de acción sistémica, o denominados también formales que actúan dentro del sistema celular del hongo, por ejemplo moléculas de la familia química de los triazoles que actúan sobre la biosíntesis del ergosterol.

Uno de los controles químicos más usado a nivel mundial para el control de patógenos agrícolas son los de acción sistémica, los cuales se encuentran clasificados de acuerdo a su modo de acción bioquímica dentro de la biosíntesis del patógeno.

Los triazoles se encuentran en la categoría MOA (Modo de acción, por sus siglas en inglés) categoría tipo G: Biosíntesis del esterol membranal, donde el objetivo es la vía de biosíntesis de la esterol C14 α -desmetilasa.

La categoría asignada varía de acuerdo a las formulas químicas, modo de acción, estructura tridimensional, entre otras, dentro de cada grupo de fungicida [10].

2.1.1. Estructura química

Se denominan triazoles debido a que en su estructura molecular poseen un anillo aromático el cual representa el sitio activo del fungicida, este anillo es conocido como triazol.

La molécula presenta otros grupos funcionales que favorece su acción reguladora [11].

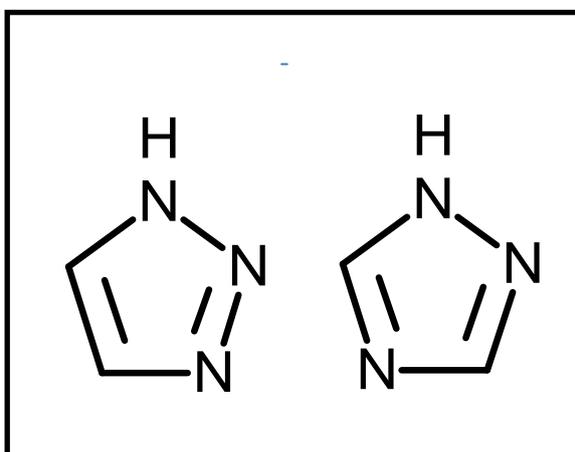


Figura 2.1. Isómeros del fungicida triazol *H*-1, 2,3-triazol y *1H*-1, 2,4-triazol.

Fuente: Dueñas J, Vega W. - Programa ChemSketch, 2011

2.1.2. Propiconazol

Es un fungicida de uso agrícola, es apto para el control de una amplia variedad de enfermedades criptogámicas en diversos cultivos debido a que pertenece al grupo III de los triazoles (Tipo sistémico).

Tiene acción preventiva y curativa, esto quiere decir que los hongos patógenos son controlados antes de interferir en el desarrollo de la planta o cuando el proceso de infección haya empezado.

Modo de acción:

Actúa directamente en el desarrollo de los hongos interfiriendo con la síntesis del ergosterol en la membrana celular del patógeno, de tal forma que inhibe la desmetilación.

Persistencia: Ligeramente persistente

Destino en el ambiente:

Están presentes en el aire como partículas y vapor. Al estar en fase vapor se degrada en la atmósfera por medio de reacciones con radicales hidroxilo. Tiene un tiempo de vida media igual a 14 horas; las que se encuentran como partículas se eliminan de la atmósfera por precipitación húmeda y seca. En el suelo tienen una muy baja movilidad y no se volatilizan con facilidad, por este medio se biodegradan con una vida media de 40 a 70 días bajo condiciones aeróbicas [12].

En el agua es degradado bajo 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.

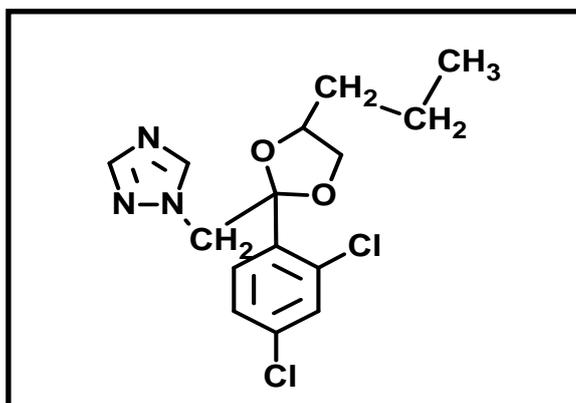


Figura 2.2. Estructura química del Propiconazol.

Fuente: Dueñas J, Vega W. - Programa ChemSketch, 2011

Tabla IV. Estado general del propiconazol

Tipo de pesticida	Fungicida
Grupo químico	Triazol
Sustancia de origen	Sintéticas
Formula química	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$
Masa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	342,22038
Nombre IUPAC	<i>(2RS,4RS,2RS,4SR)-1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxalan-2ylmetil]-1H-1,2,4-triazol</i>
Nombre CAS	<i>1-[[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxalan-2-yl]metil]-1H-1,2,4-triazol</i>
Estado natural	Líquido amarillo viscoso
Sustancias relacionadas	Clorotalonil Procloraz Cloproconazol

Fuente: (AERU), 2012. [13]

Tabla V. Propiedades físico-químicas del propiconazol.

Propiedades	
Punto de fusión (°C)	-23
Punto de ebullición (°C)	>170
Punto de inflamación (°C)	No inflamable
Solubilidad en agua a 20 (°C) (mg.L ⁻¹)	100
Solubilidad en metanol	miscible
Constante de disociación ácida pKa a 25 °C	1.09
Presión de vapor en 25 °C (mPa)	0.056
Máxima absorción UV l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	9.2x10 ⁻⁵

Fuente: (AERU), 2012. [13]

2.1.3. Difenoconazol

Fungicida perteneciente al grupo de los triazoles que actúa sobre el crecimiento subcuticular de las hifas en los tejidos afectados [14].

Modo de acción:

Actúa primordialmente en el desarrollo de las hifas secundarias del patógeno dentro de los tejidos de la planta de tal manera que inhibe la biosíntesis del ergosterol de las membranas celulares, deteniendo el desarrollo de los patógenos.

Persistencia: Persistente

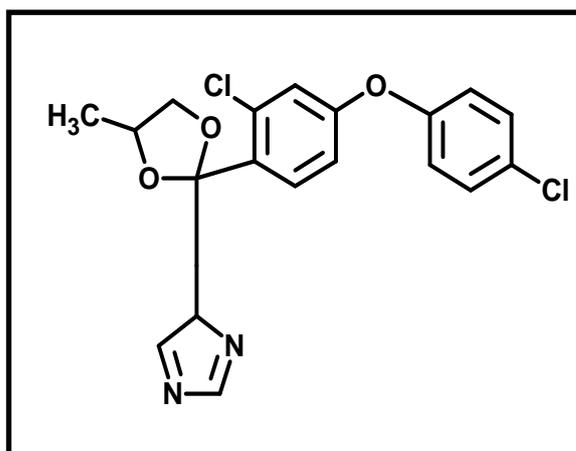


Figura 2.3. Estructura química del difenoconazol.

Fuente: Dueñas J, Vega W. - Programa ChemSketch, 2011

Tabla VI. Estado general del difenoconazol.

Tipo de pesticida	Fungicida
Grupo químico	Triazol
Sustancia de origen	Sintéticas
Formula química	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$
Masa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	342,22038
Nombre IUPAC	3-cloro-4-[[[(2RS,4RS,2RS,4SR)-4-metil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetil)-1,3-dioxolan-2-yl]fenil-4-clorofenil éter
Nombre CAS	1-[2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenol]-4 metil-1,3-dioxalan-2-ylmetil]-1H-1,2,4-triazol
Estado natural	Sólido, cristales blancos
Sustancias relacionadas	Fenpropidin Azoxiestribina

Fuente: (AERU), 2012. [13]

Tabla VII. Propiedades físico-químicas del difenoconazol.

Propiedades	
Punto de fusión (°C)	82.5
Punto de ebullición (°C)	101
Punto de inflamación (°C)	285
Solubilidad en agua a 20 (°C) mg.L ⁻¹	12
Solubilidad en etanol (mg.l ⁻¹)	330000
Constante de disociación ácida pKa a 25 °C	1.07
Presión de vapor en 25 °C (mPa)	3.33x10 ⁻⁵
Máxima absorción UV l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	Acido:215nm=29036 235nm=17556 275nm=1743 Neutral: 215nm=28658 235nm=17392 275nm=1680 Alcalino:220nm=21210 235nm=17176 275nm=1542

Fuente: (AERU), 2012. [13]

2.1.4. Toxicidad de los triazoles

Tanto el propiconazol y difenoconazol se consideran de una toxicidad baja por vía oral, sin embargo a una exposición más frecuente y prolongada estos fungicidas pueden producir alteraciones que necesitan de cuidado:

- La inhalación del polvo causa irritación respiratoria, laringitis y dolores en el pecho.

- El contacto con los ojos causa irritación, dolor, lagrimeo, sensación de ardor, visión borrosa y riesgo de serio daño ocular.
- El contacto continuo de la piel con PCZ y DCZ produce irritación, sequedad y resquebrajamiento de la piel.

Principalmente son los organismos acuáticos los que se consideran en riesgo ecológico por el excesivo uso de estos fungicidas, con especificaciones en cuanto a la toxicidad [15].

2.2. Quinclorac

Es considerado un herbicida de comportamiento similar a los ácidos benzoicos, compuestos piridínicos y fenoxi-ácidos debido a su actividad auxínica, además controla malezas del tipo:

- *Aeschynomenes*spp
- *Sesbania*spp,
- *Ipomoea*spp
- *Echinochloa*spp

Este tipo de malezas que perjudican al sector agrícola, se presentan en el arroz trasplantado o bajo siembra [16].

Los herbicidas conocidos que se pueden constituir como solución para la producción del arroz, se encuentran en la siguiente tabla.

Tabla VIII. Nombre comercial y principio activo de los herbicidas utilizados en el control de la *Echinochloa* spp en el arroz.

Nombre comercial	Principio activo
YUKAMATE-5G Dimepiperato 5% [GR] P/P	SATURN-S Molinato 4,5% + Tiobencarb 4,5% [GR] P/P
PRONIL Propanil 35% [EC] P/V	FACET LA Quinclorac 25% [SC] P/V
LIZAR 80 EDF Propanil 80 % P/P	HERBAMIL Molinato 72 % P/V

Fuente: González O, 2012. [4]

Modo de acción:

Dada sus características es un herbicida inhibidor del crecimiento de las malezas o exterminador de ellas, su acción está relacionada de manera directa con la producción de la enzima ACC sintetasa que es la enzima reguladora de la producción de etileno.

De esta forma incita respuestas como envejecimiento y maduración prematuras en las malezas, debido a la acumulación de cianuros que es una sustancia muy tóxica que se adquiere como producto en la biosíntesis del etileno.

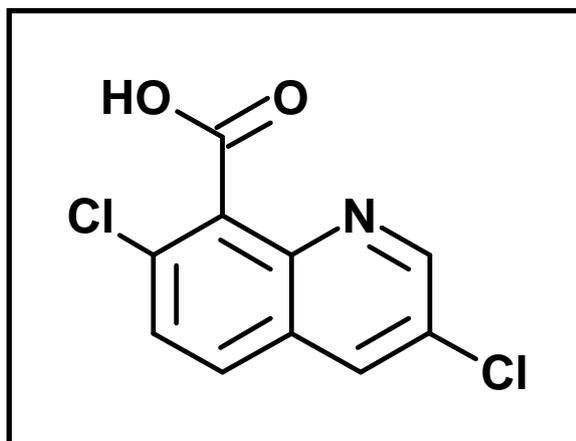


Figura 2.4 Estructura química del quinclorac.

Fuente: Dueñas J, Vega W. – Programa ChemSketch, 2011

Tabla IX. Estado general del quinclorac.

Tipo de pesticida	Herbicida
Grupo químico	Acido Carboxílico
Sustancia de origen	Sintéticas
Formula química	$C_{10}H_5Cl_2NO_2$
Masa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	242.1
Nombre IUPAC	3,7 dicloroquinolin 8 carboxílico
Nombre CAS	3,7-dicloro-8-ácido quinolincarboxilico
Estado natural	Sólido , suspensión concentrada
Nombres comerciales	Agroquin, celtic, facet, mapclorax

Fuente: Pazmiño M, 2013. [8]

Tabla X. Propiedades del quinclorac.

Propiedades	
Estabilidad	3 < pH < 9 Estable al calor
Solubilidad en agua a 20 (°C) mg.l ⁻¹	50
Volatilidad	No volátil
Constante de disociación pKa a 25 °C	4.34

Fuente: Pazmiño M, 2013. [8]

2.2.1. Toxicidad del quinclorac

La toxicidad del quinclorac después de administración oral y dérmica se considera relativamente baja. Este herbicida no tuvo características cancerígenas en estudios a largo plazo en ratas y ratones. El QNC no condujo a ninguna malformación en las especies mencionadas y demostró un deterioro en el desarrollo sólo en dosis tóxicas para conejos. Estos efectos no se observaron en las ratas. No había ninguna indicación de cualquier deterioro de la fertilidad en estudios con animales [17].

2.3. Técnicas Avanzadas de Oxidación

2.3.1. Características generales (TAO)

Son técnicas que producen y hacen uso de especies con carácter altamente oxidantes que interaccionan con cualquier tipo de compuesto. Una de las especie más habituales de

carácter oxidantes es el radical hidroxilo (OH^{\bullet}), el cual tiene un potencial de oxidación de 2.8 voltios frente a un potencial normal de hidrógeno.

En particular estas técnicas se enfocan en los compuestos orgánicos como pesticidas, colorantes industriales, aceites, residuos orgánicos etc., que son resistentes a los tratamientos de aguas conocidos [18].

2.3.2. Clasificación de las TAO

Una de las maneras en que se pueden clasificar estas técnicas es en base a procesos con o sin participación de luz.

- ❖ TAO en procesos no fotoquímicos.
 - Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-).
 - Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$).
 - Proceso fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionadas.
 - Oxidación electroquímica.
 - Radiólisis y tratamiento con haces de electrones.
 - Plasma no térmico.
 - Descarga electrohidráulica – Ultrasonidos.
 - Oxidación en agua sub- y supercrítica.
- ❖ TAO en procesos fotoquímicos.

- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).
- UV/peróxido de hidrógeno.
- UV/Ozono.
- Foto-fenton y relacionadas.
- Fotocatálisis heterogénea.

2.3.3. Técnicas avanzadas de oxidación basadas en procesos fotoquímicos

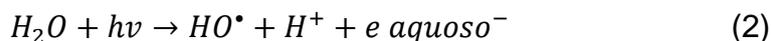
2.3.3.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UV)

Se basa en la irradiación de longitudes de ondas menores a 190 nm, eso hace que se produzca en algunos casos rotura de enlaces y así ocurra degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas.

También produce rotura de la molécula de agua dando lugar a radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno que pueden dar a su vez otros radicales como se demuestran en las siguientes ecuaciones.



Producción de electrones



A partir de los radicales primarios rápidamente se generan HO_2^\bullet y O_2^\bullet



Tanto los agentes oxidantes [$HO^\bullet, HO_2^\bullet, O_2^\bullet$] y los agentes reductores [$H^\bullet, e_{\text{acuoso}^-}, O_2^\bullet, HO_2^\bullet$] generados dan lugar a reacciones de oxidación y reducción. Esta técnica se utiliza para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar [19].

2.3.3.2. Fotocatálisis heterogénea

Esta técnica se basa en la absorción de manera directa o indirecta de energía ya sea luz visible o UV (electrones foto-inducidos) por un sólido llamado catalizador que tiene las características de un semiconductor de banda ancha.

El semiconductor tiene dos bandas o zonas, una de ellas es la banda de valencia que se encuentra llena de electrones y la otra es la banda de conducción, que

estará vacía. La eficiencia de los semiconductores está dada por la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, además del potencial redox de la disolución.

De esta manera se puede introducir y definir el término banda de energía prohibida o (band gap) que es la cantidad de energía expresada en eV (electrón voltio) para que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción. La banda de energía prohibida o "band gap" es única dependiendo del material o compuesto a utilizar y del sistema en equilibrio [20].

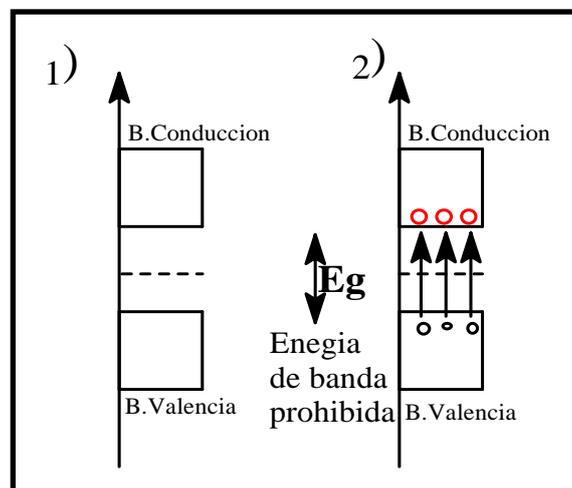


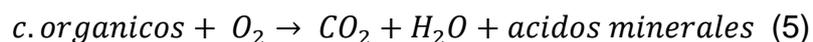
Figura 2.5. Esquema de la transferencia de electrones en un semiconductor.

Fuente: Dueñas J, Vega W – Programa ChemSketch, 2011

Para que sea posible el salto de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción el semiconductor absorbe energía de igual o mayor intensidad a la energía de banda prohibida o "band gap".

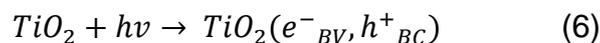
El semiconductor utilizado en este trabajo es el dióxido de titanio (TiO_2) que actúa como fotocatalizador por la capacidad que tiene de adsorber reactantes de manera simultánea que generan reacciones de reducción y oxidación, de acuerdo al potencial redox de la disolución contaminante.

El salto de electrones de una banda a otra se realiza en la interfase entre el catalizador excitado o cargado con electrones foto-inducidos y la disolución acuosa, aquí es donde empiezan las transformaciones o reacciones de foto-degradación y mineralización de los compuestos contaminantes representada en la siguiente ecuación general.



2.4. Mecanismos de reacción

Al momento que entra en acción la radiación ultravioleta sobre las partículas del fotocatalizador (TiO_2), solamente los fotones de energía ($h\nu$) de igual o mayor a la energía de banda prohibida o "band gap" (E_g) del semiconductor serán absorbidos, esta es la energía que necesitan los electrones ubicados en la banda de valencia (BV) para saltar hacia la banda de conducción (BC), generándose de esta manera pares de electrón-hueco en la banda de valencia debido a la transferencia de electrones de una banda a otra.



A diferencia de los metales, los semiconductores no tienen una continuidad de los estados de bandas para permitir la recombinación del par electrón-hueco generado, lo cual da un indicio del tiempo de vida del par electrón-hueco para difundirse a la superficie del catalizador e iniciar la reacción.

Entre los diferentes tipos de semiconductores presentes en la naturaleza, el TiO_2 es el que mayor éxito ha tenido en su aplicación en estas técnicas de oxidación ya que presenta procesos foto-inducidos debido a las características de su "band gap".

En la figura 7 se explica los procesos que ocurren en una partícula del semiconductor cuando éste ha sido excitado con la luz y energía necesaria. Bajo estas condiciones los pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos, sucede que en este lapso de tiempo deben migrar a la superficies y reaccionar con especies adsorbidas como lo reflejan los procesos C y D.

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con alguna especie en la superficie se recombinan entre si y esto hace que la energía se disipe. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula como indican los procesos A y B [21].

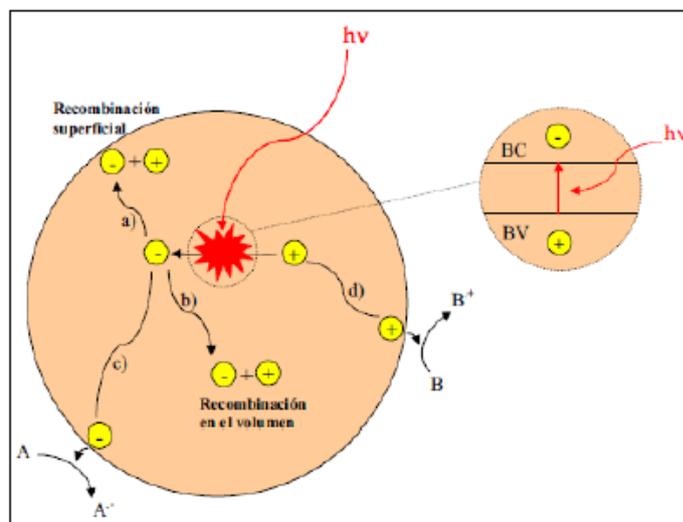
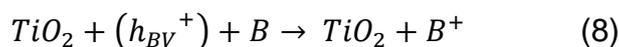
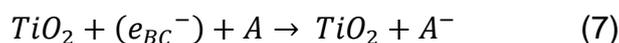


Figura 2.6 Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito.

Fuente: González O, 2013. [4]

En la transferencia de electrones que ocurre en la superficie de la partícula con sustratos adsorbidos, los electrones reducen a un aceptor de electrones A (proceso c) dando lugar a la formación de un anión radical A^- y los pares de electrón-hueco aceptan electrones de un donante B (proceso D) de esta manera se hace posible la oxidación de la especie involucrada B^+



Los iones radicales que se forman (A^- y B^+) son muy reactivos y pueden dar lugar a otras reacciones y de esta manera se involucra a otros compuestos de la molécula que se encuentran en la disolución contaminante y que no hayan reaccionado, de tal manera que ocurra un desplazamiento desde la superficie del semiconductor al interior de la disolución.

El inicio de la destrucción de los compuestos orgánicos por fotocatalisis heterogénea se puede dar por alguno de los siguientes mecanismos de destrucción:

- En los dobles enlaces del compuesto se adhieren radicales hidroxilos.
- Adición del radical hidroxilo en los anillos aromáticos del compuesto.
- Deshidrogenación de las moléculas del compuesto orgánico.

2.5. Catalizadores

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores en los procesos de fotocatalisis como el ZnO , CdS, ZnS ,TiO₂ etc.

En muchos de los casos son abundantes, económicamente accesibles e incluso su grado de toxicidad es casi nulo.

La mayoría de estos materiales pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie de la terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo que hace más interesante para un posible aprovechamiento de luz proveniente del sol.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y particularmente el TiO₂, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo convierte en apto para trabajar en amplios rangos de pH [22].

2.5.1. Dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio (TiO₂) debido al amplio rango de energía de banda prohibida o "band gap" que lo caracteriza, genera reacciones tanto de oxidación y de reducción. La energía requerida para que se active puede ser suministrada hasta por radiación solar.

En la naturaleza se lo puede hallar formando tres estructuras cristalinas diferentes como son: anatasa, rutilo y brookita; donde solamente la anatasa y rutilo presentan actividad fotocatalítica.

La anatasa es la forma más utilizada en fotocatalisis, aunque de manera comercial se la encuentra formando combinaciones con el rutilo como el **Catalizador Evonik P-25**.

Este catalizador sobresale por sus grandes capacidades de oxidación y adsorción que fueron determinadas tras varios años de investigación. El dióxido de titanio Evonik P-25 resultó de una mezcla de sus fases cristalinas anatasa (80%) y rutilo (20%), alcanzando así un 95.5% de pureza.

El material posee un área superficial específica de 52 mg.L^{-1} , con una banda de valencia de +2.9, una banda de conducción de -0.3 eV y un tamaño promedio de partícula de 27 nanómetros [23].

2.6. Factores que influyen en el proceso de fotocatalisis con TiO_2

Algunos parámetros importantes influyen de manera directa en la eficiencia del proceso de fotocatalisis modificando aspectos como la velocidad de reacción, selectividad del catalizador [24].

A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

Influencia del oxígeno

Agentes oxidantes como el oxígeno son vitales para la degradación del contaminante.

Cuando no existe ninguna otra especie oxidante y el oxígeno disuelto en el agua desaparece el proceso de fotocatalisis se detiene totalmente, generalmente se asume que el O_2 se adsorbe en la superficie del TiO_2 y se reduce por la fotoactivación del electrón en la banda de conducción generando así especies reducidas como O_2^- y O_2^{2-} que van a formar

parte en la mineralización evitando así la recombinación de los pares de electrón hueco [25].

Temperatura

Generalmente las pequeñas variaciones de temperatura no afecta la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, debido a que las reacciones no necesitan de calor para iniciarse.

Cabe indicar que a bajas temperaturas, entre 0 y – 40 °C la actividad disminuye y la adsorción de sustratos se ve favorecida, y a temperaturas mayores a 80 °C se reduce considerablemente la desorción causando la finalización de la degradación.

pH

Normalmente, el proceso de fotocátalisis tiene mayor eficiencia en un medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta tanto las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

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 $[\text{TiO}_2] \text{pH}_{\text{iso}} = 6,25$. Es viable modificar el pH de la disolución para de esta manera mejorar el proceso de degradación hasta encontrar el valor más adecuado, de manera que se logre aumentar la velocidad de la reacción basándose tanto en las características de los contaminantes principales como en la de sus posteriores intermedios.

Cuando se trabaja con un pH cercano al punto isoeléctrico del semiconductor se produce una acumulación de agregados de gran tamaño en la superficie del catalizador afectando la capacidad de la disolución de absorber y transmitir luz lo que causa un factor limitante en la reacción [26].

Intensidad de la radiación o flujo de fotones

El flujo de fotones se lo puede definir como la cantidad de radiación en $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ que es adsorbida por el catalizador, de esta manera se podrían distinguir dos regiones de la reacción fotocatalítica respecto al flujo de fotones debido a la irradiación de rayos ultravioleta, los cuales indican que para flujos hasta $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ los pares de electrones huecos generados son consumidos preferentemente por los reactivos químicos más que por la velocidad de recombinación.

En cambio para intensidades mayores la velocidad de recombinación es la etapa que controla el proceso.

Autores 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 foto-generadas 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 degradación [27].

Masa del catalizador

Por lo general el proceso de degradación en la fotocatalisis incrementa con el aumento de la concentración de catalizador, ya que esto conlleva a una mayor área superficial que va a estar disponible tanto para la adsorción y degradación.

Sin embargo, a partir de una cierta concentración del catalizador se produce una reducción en el paso de la radiación, debido a una dispersión de los rayos por las partículas del catalizador.

En el proceso de la fotocatalisis la eficiencia está ligada a que todas las partículas del catalizador se encuentren iluminadas completamente, por lo tanto; la radiación y la longitud de

camino son dos de los factores importantes a la hora de establecer la concentración óptima del catalizador.

En caso de que la fuente de radiación este en el interior del reactor la concentración del catalizador será alta, por el contrario si la fuente de radiación esta fuera del reactor la concentración del catalizador puede llegar a ser muy baja. Una concentración óptima del catalizador estará en el rango de 1-2 g.L⁻¹ cuando la fuente de radiación esta fuera del reactor a una distancia relativamente cerca de tal manera que el camino óptico sea muy corto [28].

Concentración inicial del contaminante

De manera general la constante de velocidad de degradación es inversamente proporcional a la concentración inicial del compuesto a degradar.

Aportes científicos determinaron que la cinética de degradación en las reacciones fotocatalíticas sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Este modelo de ecuación ha sido ampliamente usado para describir reacciones gas- sólido por fotocatalisis heterogénea y también es útil para representar el comportamiento cuantitativo de reacciones líquido-sólido [29].

$$r = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (9)$$

Dónde:

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 contaminante o sustrato a un tiempo determinado.

Como se puede ver en la ecuación (9) de la velocidad de la reacción depende directamente de la fracción de la superficie del catalizador cubierta por el sustrato, lo que representa claramente el carácter heterogéneo de la reacción.

En cuanto al orden de la reacción de degradación se puede decir que tiene dos caminos diferentes de acuerdo a la concentración del contaminante, que puede ser alta cuando son valores superiores a 5×10^{-3} M y a concentraciones bajas cuando los valores son inferiores a $(1 \times 10^{-3}$ M), cabe recalcar que el producto KC influirá en la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (9) dándonos así un orden aparente de la reacción.

En caso de que la concentración del contaminante o sustrato sea muy alta, provocarán que la velocidad de reacción permanezca constante; es decir que la fracción $\left(\frac{KC}{1+KC}\right)$ de la ecuación (9) tome un valor muy cercano a 1 y por lo tanto la velocidad de reacción depende solamente del valor de k , reflejando así un orden de reacción cero [30].

Por otro lado en caso de que la concentración del contaminante sea muy baja, la fracción $\left(\frac{KC}{1+KC}\right)$ tomará un valor que supone un pseudo orden de reacción uno.

$$-r = -\frac{dc}{dt} = kKC \quad (10)$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (11)$$

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (12)$$

Adición de H₂O₂

Es usual adicionar agentes oxidantes a las reacciones fotocatalíticas para mejorar su rendimiento en caso de ser necesario.

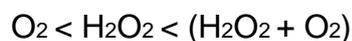
Tabla XI. Potencial de reducción en referencia al electrodo [H]⁺ de algunos agentes oxidantes

Espece	E ⁰ (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

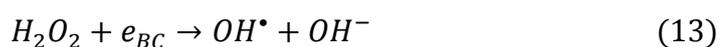
Fuente: Proyecto Solar Safe Water, 2005. [1]

Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado.

En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia:



En la fotocatalisis el peróxido de hidrógeno reacciona con los electrones de la banda de conducción generando radicales hidroxilos que son los encargados de las reacciones de mineralización de los contaminantes orgánicos, basándose en las siguientes reacciones.



2.7. Adsorción

Se produce generalmente de forma espontánea y exotérmica solamente cuando el adsorbente, en este caso el contaminante no se encuentre en altas concentraciones. Los contaminantes de carácter orgánico son capaces de formar por si solos enlaces fuertes en las zonas activas del catalizador, de esta forma logra retener las nanopartículas de contaminante tanto en su superficie como en su interior [31].

El proceso de adsorción influye en gran medida en la degradación y se evalúa mediante la aplicación de las isothermas de adsorción, en las que se mide la cantidad de soluto adsorbido por gramo de fotocatalizador mediante la siguiente expresión [32].

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} * V \quad (15)$$

Dónde:

q_e : Cantidad de sustrato adsorbido

C_o : Concentración inicial de sustrato

C_e : Concentración en equilibrio del sustrato

m : Masa del catalizador

V : Volumen de la disolución

Dos de los modelos con más aplicación en el campo de la adsorción de contaminantes en solución acuosa son los modelos desarrollados por Langmuir y Freundlich.

2.7.1. Langmuir

En este modelo se asume que los centros activos de adsorción en la superficie del catalizador son uniformes y que las especies que han sido adsorbidas no tienen interacción entre ellas, por lo que la adsorción se realiza solamente en la interfase y se limita a la formación de una capa conocida como "monocapa".

A continuación se representa la ecuación con el modelado de la isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (16)$$

Dónde

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.

2.7.2. Freundlich

En su modelo asume que existe interacción entre las especies que han sido adsorbidas en los centros activos del catalizador, se representa su modelo en la siguiente ecuación.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (17)$$

Dónde:

q_e : Masa adsorbida de contaminante o sustrato por gramo de catalizador.

K_F : Capacidad de adsorción del catalizador.

C_e : Concentración del contaminante o sustrato en condiciones de equilibrio.

n : Constante relacionada con el proceso de adsorción y la heterogeneidad de la superficie.

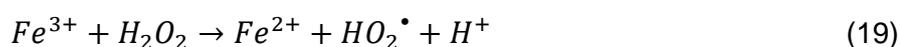
2.8. Fenton y foto-fenton (Fotocatálisis homogénea)

El proceso se basa en la combinación de sulfato ferroso al que se lo denominara reactivo fenton y una solución de peróxido de hidrógeno con la cual todos los contaminantes van a ser tratados, este proceso logra la transformación de los componentes orgánicos en compuestos menos inofensivos tales como: dióxido de carbono y sales orgánicas.

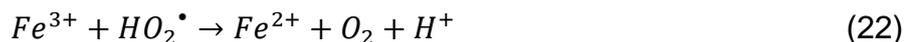
La eficiencia en este proceso se fundamenta en la cantidad de iones de hierro que actúan como catalizadores para iniciar la descomposición de las moléculas de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilos que son los encargados de la oxidación de los componentes orgánicos, su velocidad de reacción también puede incrementar con la aplicación de rayos ultravioleta en este caso la técnica toma el nombre de foto-fenton [33].

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

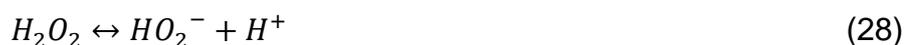
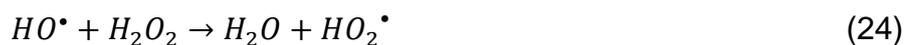
Producción de radicales HO^\bullet (reacción inicial descomposición del peróxido de hidrógeno)



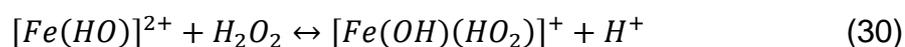
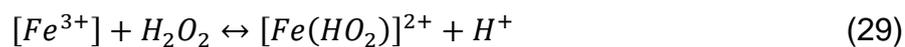
Reacciones involuntarias (por exceso de sulfato ferroso)



Reacciones involuntarias (por exceso de peróxido de hidrógeno)



Formación de complejos ferrosos perjudiciales en la degradación



Como parte final del proceso se representan las especies oxidantes que no han reaccionado, tienen una interacción entre sí descomponiéndose en radicales oxígeno e hidrógeno.

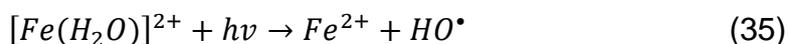
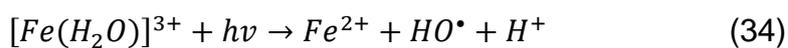


2.8.1 Foto-fenton

Con la finalidad de lograr una mayor mineralización se hace uso de radiación ultravioleta para mejorar el rendimiento del proceso fenton.

El objetivo es descomponer los complejos Fe^{3+} en Fe^{2+} en compuestos más simples y fáciles de degradar. Las longitudes de onda para una buena radiación, oscila entre 300 nm hasta el rango de luz visible.

A continuación se representan las ecuaciones del proceso.





2.8.2 Parámetros que afectan en el proceso

Algunos de los factores más relevantes que deben considerarse en el proceso fenton son: el pH, concentración del peróxido de hidrógeno, concentración de los iones de hierro, presencia de compuestos inorgánicos y temperatura.

El pH influye en la oxidación de los iones de hierro, un pH cercano a 3 tiende a dar un efecto positivo en la formación de radicales hidroxilos con una reacción rápida.

En general un pH indicado para un proceso fenton óptimo está entre 2.8 y 3, en este proceso la cantidad de iones de Fe^{2+} determinan la velocidad de degradación de los componentes orgánicos, mientras que la concentración de peróxido de hidrógeno influye en la mineralización.

El incremento de la temperatura de 20 y 50 °C beneficia la velocidad de reacción ya que el aumento consume una mayor cantidad de peróxido y de este

modo facilita la reducción del ion hierro (III) y así lograr alcanzar el grado de mineralización (Martínez, E., 2012).

Los contaminantes orgánicos y aniones inorgánicos pueden generar compuestos intermedios que originan complejos de hierro con el Fe^{3+} y esto hace que el rendimiento de la reacción se vea afectada ya que puede detenerse.

CAPÍTULO 3.

PROCEDIMIENTO

3. Procedimiento

3.1. Área de trabajo

El presente trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Espectrofotometría y en el Laboratorio de Aguas del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas de la Escuela Superior Politécnica de Litoral (ESPOL), Campus Gustavo Galindo en la ciudad de Guayaquil.

Cada parte de la experimentación se llevó a cabo bajo previa capacitación en cuanto al manejo de equipos a utilizar y acondicionamiento de reacciones además de los respectivos aspectos de seguridad que se tienen en estas áreas de trabajo.

3.2. Materiales y métodos

A continuación se detallan las características y modelos de los equipos que se utilizan en el desarrollo de este trabajo.

3.2.1. Equipos de laboratorio.

- **Balanza analítica digital marca OHAUS.**- Precisión de 0.0001 y una capacidad máxima de 110 g.



Figura 3.1. Balanza Analítica, Laboratorio de Espectrometría, DCQA-ESPOL

Fuente: Dueñas J, Vega W.

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



Figura 3.2. Lámpara con radiación UV, Laboratorio de Espectrometría, DCQA-ESPOL

Fuente: Dueñas J, Vega W.

- **Baño de ultrasonido Fisher Científica.-** Equipo de limpieza y agitación mediante ultra sonido.



Figura 3.3. Equipo de ultrasonido, Laboratorio de Espectrometría, DCQA-ESPOL

Fuente: Dueñas J, Vega W.

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



Figura 3.4 Equipo de medición de carbono orgánico total (TOC), Laboratorio de Aguas, DCQA-ESPOL

Fuente: Dueñas J, Vega W.

- **Equipo de medición de Toxicidad.- OPTOCOMP1**



Figura 3.5 Equipo de medición de toxicidad, Laboratorio de Aguas, DCQA-ESPOL
Fuente: Dueñas J, Vega W.

- **PhmetroScienthyfic**

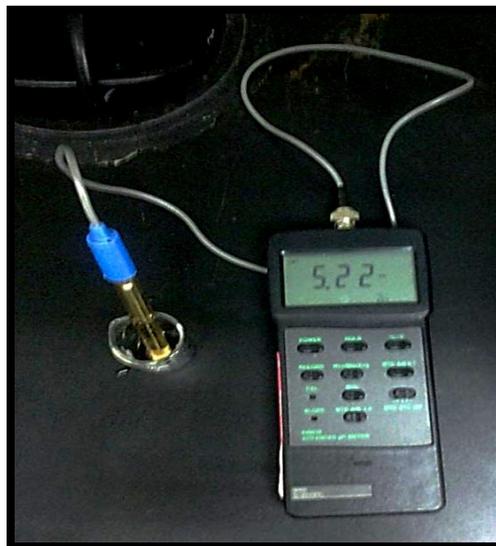


Figura 3.6 Equipo de medición de pH, Laboratorio de Espectrometría, DCQA-ESPOL
Fuente: Dueñas J, Vega W.

3.2.2. Materiales

- Materiales de vidrio (Tubos de ensayo, vasos de precipitación, probetas, matraces, agitadores, vidrio reloj).
- Reactores batch de vidrio de 250 ml.
- Núcleos de agitación.
- Equipo de aireación modelo AIRTECH 2K2, de 3.3w, 110V, 60.
- Agitador magnético modelo IKA Color Squid.
- Temporizador.
- Filtros de 0.45 μm .
- Jeringas.
- Piceta.
- Mangueras.



Figura 3.7 Esquema de una reacción de degradación con los materiales utilizados.

Fuente: Dueñas J, Vega W.

3.2.3. Reactivos y catalizadores

- Agua milliQ (Tipo I).
- Propiconazol- Laquinsa-Andina S.A. al 95% de pureza.
- Difenconazol –Interoc-Custer al 95.66% de pureza.
- Quinclorac 95% pureza.
- Peróxido de hidrógeno H_2O_2 al 30% w/w. Sigma Aldrich.
- Sulfato ferroso Fe_2SO_4 (Reactivo fenton).
- Dióxido de titanio (TiO_2) Evonik P-25.
- 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).



Figura 3.8 Conjunto de pesticidas utilizados, catalizador y reactivo fenton.

Fuente: Dueñas J, Vega W.

3.3. Condiciones experimentales

3.3.1. Condiciones de las reacciones de mineralización

Todas las reacciones de mineralización de los pesticidas propiconazol, difenoconazol y quinclorac fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente (25°C), las concentraciones de los pesticidas se prepararon de acuerdo a la máxima solubilidad en el agua:

Solución de propiconazol al 95% de 100 ppm.

Solución de difenoconazol al 95.66% de 12 ppm.

Solución de quinclorac al 95% de 50 ppm.

3.3.2. Reacciones aplicando fotólisis

Las reacciones de mineralización donde se aplicó fotólisis para los tres pesticidas, se llevaron a cabo en las mismas condiciones. Se colocó 200 ml de muestra con las concentraciones mencionadas en los reactores batch y durante un tiempo de 24 horas estuvieron a exposición directa y constante por radiación UV a una misma distancia.

3.3.3. Reacciones combinadas de las técnicas foto-fenton y fotocatalisis

Se realizó reacciones de mineralización con tiempos de reacción igual a 2, 5 y 24 horas para cada uno de los

pesticidas. La combinación de las técnicas consiste en que durante los 15 primeros minutos se aplicó foto-fenton y el tiempo restante Fotocatálisis heterogénea hasta alcanzar 2 y 5 horas respectivamente en la misma muestra de pesticida.

Para las reacciones de 24 horas el tiempo de reacción en foto-fenton es equivalente a 2 horas y el tiempo restante corresponde a la fotocatalisis.

3.3.4. Foto-fenton

La técnica foto-fenton se caracteriza por la alta efectividad para degradar la materia orgánica, es por esta razón por la que se inicia las reacciones combinadas aplicando ésta técnica.

Durante los primeros 15 minutos de reacción, el sulfato de hierro heptahidratado reacciona con el peróxido de hidrógeno y los rayos UV en 200 mL de muestra de pesticida con una agitación constante de 700 rpm.

Se realizaron diferentes ensayos, al inicio con 25, 30 y 40 mg de sulfato de hierro heptahidratado que corresponden a 0.45, 0.54, y 0.72 mmol.L⁻¹ de Fe²⁺ respectivamente, con el objetivo de comparar y determinar la concentración de sulfato de hierro que nos garantice la reacción más eficiente.

El valor del pH para las reacciones foto-fenton varía aproximadamente de 3 a 4, que se auto ajusta al mezclar los reactivos en el reactor.

En cuanto a la fuente de luz que proviene de la lámpara UV que se colocó en una posición frontal al reactor, se procura que el reactor y la lámpara estén a la misma distancia durante todas las reacciones.

3.3.5. Fotocatálisis heterogénea

A los 15 minutos de reacción finaliza el proceso de foto-fenton y empieza la fotocatálisis heterogénea con una concentración de 1g.L^{-1} del catalizador Evonik P-25.

Se realizaron ajustes en el pH de las disoluciones antes de iniciar el proceso en valores de 3, 5 y 7 con el objetivo de determinar el pH óptimo de la reacción.

Otras de las variaciones que se realizó fue el uso de peróxido de hidrógeno en diferentes concentraciones: 3.09, 6.1 y 12.35 mmol.L^{-1} o 250, 500 y 1000 $\mu\text{l.L}^{-1}$ respectivamente, con la finalidad de mejorar los resultados de la reacción.

3.3.6. Procesos de preparación y reacciones de mineralización

El procedimiento analítico para realizar las reacciones con las técnicas combinadas de los pesticidas propiconazol,

difenoconazol y quinclorac y su posterior análisis se las realizó de la siguiente manera:

1. Preparación de las 3 soluciones de pesticidas.
2. Reacciones de degradación con técnicas combinadas (Fotofenton y fotocatalisis).
3. Medición de TOC.
4. Análisis de toxicidad.

3.3.7. Preparación de las soluciones de pesticidas

Se prepararon soluciones madre de los 3 tipos de pesticidas de acuerdo a la máxima solubilidad en agua, asemejando una máxima contaminación que se puede encontrar en los recursos hídricos.

De acuerdo a la ficha técnica de los pesticidas el propiconazol tiene una solubilidad máxima de 100 ppm, el difenoconazol de 12 ppm y el quinclorac 50 ppm.

El proceso consiste en pesar 100 mg de PCZ, 12 mg para el DCZ, 50 mg de QNC y disolverlos en 1L de agua ultra pura o tipo I, sometiendo la solución a una agitación y calentamiento continuo, ya que por las características de estos pesticidas a temperatura ambiente no se disuelven fácilmente en el agua debido al carácter no polar que poseen.

3.3.8. Método para las reacciones de mineralización con técnicas combinadas

El proceso de las reacciones básicamente consiste en realizar pruebas combinando las técnicas de acuerdo a su eficiencia, ya sea en degradación o mineralización.

Del tiempo total que dura la reacción para cada pesticida, los primeros 15 minutos se aplicó la técnica foto-fenton debido a que tiene una eficiencia muy alta en degradar a una velocidad muy rápida, pero la eficiencia en mineralización no es considerable.

El tiempo restante se aplicó la técnica fotocatalisis ya que el grado de mineralización es mucho mayor que la primera técnica. Las reacciones de combinadas siguieron el siguiente procedimiento general:

- Se pesa la cantidad en mg de sulfato de hierro heptahidratado (reactivo fenton) a utilizar en la reacción, las cantidades con que se inició la prueba fueron de 30 mg para el propiconazol, 25 mg para difenoconazol y 20 mg para el quinclorac.
- En 200 mL de disolución de cada pesticida, se mezcla su respectiva cantidad de sulfato de hierro heptahidratado en el

reactor batch con agitación continua a 700 rpm. El reactor se coloca dentro de la una cámara revestida con papel aluminio frente a la lámpara UV.

- De la solución madre preparada para cada pesticida (100 ppm PCZ, 50ppm QNC, 12ppm DCZ), extraemos aproximadamente 15 ml de la disolución usando la manguera y jeringa, la primera muestra la vamos a determinar como “tiempo 00”. Antes de depositar la muestra en los tubos de ensayo es necesario que se efectuó el filtrado de la misma (micro filtro de 0.45 μm) con la finalidad de evitar cualquier interferencia que provoque daños a los equipos o a su vez interferencia en los resultados.
- En cada uno de los reactores batch se agrega el peróxido de hidrógeno e inmediatamente se toma la segunda muestra a la que denominamos “tiempo 0” y a partir de este momento se enciende el temporizador y se toman muestras a los 2, 5, 10, 15 min. Todas las muestras se filtran previo al depósito en el tubo de ensayo.
- Una vez tomada la muestra a los 15 minutos concluye la técnica de foto-fenton y empieza la fotocatalisis, dentro de los reactores se colocan 200 mg de catalizador Evonik P-25 y

por medio de una manguera conectada al equipo de aireación se introduce aire a la mezcla dando así todas las condiciones para el inicio del proceso.

- Las muestras se toman a partir del minuto 20 en adelante de acuerdo al tiempo total de la reacción. Se realizaron diferentes pruebas para los 3 pesticidas variando las concentraciones tanto del sulfato de hierro como del peróxido de hidrógeno. Estas variaciones se las realizó en el inicio de la reacción foto-fenton, con el objetivo de determinar las concentraciones óptimas para lograr la mayor eficiencia del proceso.
- Después de tomar la última muestra en foto-fenton (15 min) y antes de añadir el catalizador Evonik P-25, se reguló los valores de pH en 3, 5 y 7 utilizando soluciones de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio 0.1N, con el propósito de comparar y determinar el pH óptimo de la solución y la mayor eficiencia en el resultado de la mineralización aplicando fotocatalisis. Todas las muestras tomadas serán analizadas mediante el equipo de carbono orgánico total (TOC).

3.3.9. Medición de TOC

Las muestras recolectadas de cada uno de los pesticidas son analizadas por el equipo de medición de carbono orgánico total, de acuerdo a una curva de calibración del equipo que se ajusta al modelo de mínimos cuadrados el equipo muestra la linealidad de los resultados y la desviación estándar de cada muestra analizada.

En este trabajo de tesis el equipo de carbono orgánico total nos indica el nivel de mineralización del contaminante debido a la degradación y transformación de la molécula original que ha sido sometida a las técnicas de foto-fenton y fotocátalisis. De manera interna lo que hace el TOC al momento que analiza una muestra es, que combustiona la muestra dentro de un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre esferas de óxido de aluminio a una temperatura de 680° C, produciendo dióxido de carbono el cual es transportado por un gas de arrastre a un flujo de 150 mL.min⁻¹ (oxígeno de alta pureza), es enfriado y secado por deshumidificación, el CO₂ seco es analizado mediante un detector de infrarrojos que genera una señal, cuya área es proporcional a la concentración de carbono orgánico total que tiene la muestra.

3.3.10. **Análisis de toxicidad (basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibriofischeri*)**

Mediante este análisis se determina la toxicidad aguda basándose en la disminución de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*) expresada como la concentración del agente de la contaminación que produce una reducción del 50% de la luminiscencia inicial (EC50).

Este bioensayo se realizó a las pruebas con los mejores resultados; que se obtuvo al efectuar las reacciones de mineralización.

Las muestras seleccionadas para analizar toxicidad son las que contienen la concentración inicial del pesticida (antes del tratamiento) y las muestras finales una vez concluido el tratamiento, además se consideró muestras intermedias (procurar que sea a la mitad del proceso).

Básicamente los resultados serán considerados porcentajes de disminución o aumento de bioluminiscencia debido a la presencia de pesticidas o compuestos intermedios.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS

4. Resultados

A partir de estudios realizados por Briones D. y Tinoco C. se continuó con el desarrollo de la investigación, proponiendo como objetivo principal alcanzar un mayor porcentaje en la mineralización del difenoconazol, propiconazol y quinclorac presentes en un medio acuoso.

Para cumplir nuestro objetivo se realizaron reacciones de mineralización utilizando la combinación de dos técnicas de oxidación avanzada foto-fenton y fotocátalisis.

También se utilizó la técnica de oxidación fotólisis donde solo empleamos radiación UV.

4.1. Mineralización del difenoconazol

Para los ensayos realizados, se inició a partir de una concentración de 12 ppm de difenoconazol a temperatura ambiente y a diferentes valores de pH. El tiempo de reacción varía entre 120 y 1440 minutos.

Trabajos de tesis anteriores demuestran la alta efectividad que poseen las técnicas de oxidación avanzada para degradar moléculas orgánicas difíciles de tratar con métodos convencionales.

Al efectuar reacciones aplicando foto-fenton el porcentaje de degradación es cercano al 99%, y la mineralización tan solo el 63%,

cuando se desarrollan reacciones con fotocátalisis los porcentajes oscilan valores del 97 y 84% respectivamente. Ambas reacciones se llevaron a cabo en un medio acuoso con pH 7.

Después de verificar y analizar estos datos, asumimos que la degradación es mucho más efectiva al aplicar foto-fenton y la mineralización al desarrollar fotocátalisis, de ahí decidimos combinar las técnicas de oxidación avanzada para que la efectividad al mineralizar los compuestos orgánicos tóxicos sea mucho mayor.

4.1.1. Mineralización del difenoconazol aplicando fotólisis

Se aplicó esta técnica de oxidación con el propósito de eliminar las moléculas del pesticida utilizando solamente radiación UV.

En la Tabla XII, se presentan los valores en porcentajes de la concentración de carbono orgánico (TOC) y mineralización.

La reacción se efectúa en un medio acuoso que tiene un valor de pH 7, esto se debe a que; bajo esta condición el tratamiento es mucho más efectivo según estudios realizados anteriormente.

En el Gráfico 4.1, se puede observar la cinética de la mineralización en un rango de 1440 minutos y en el Gráfico 4.2 el porcentaje como resultado de la mineralización del difenoconazol concluida la técnica de fotólisis.

Tabla XII. Porcentajes de concentraciones de TOC y mineralización del DCZ una vez aplicada la fotólisis a una disolución con pH 7 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

T_R (min)	% [TOC]	% Mineralización.
120	94.04	5.96
1440	94.66	5.34

Fuente: Dueñas J, Vega W.

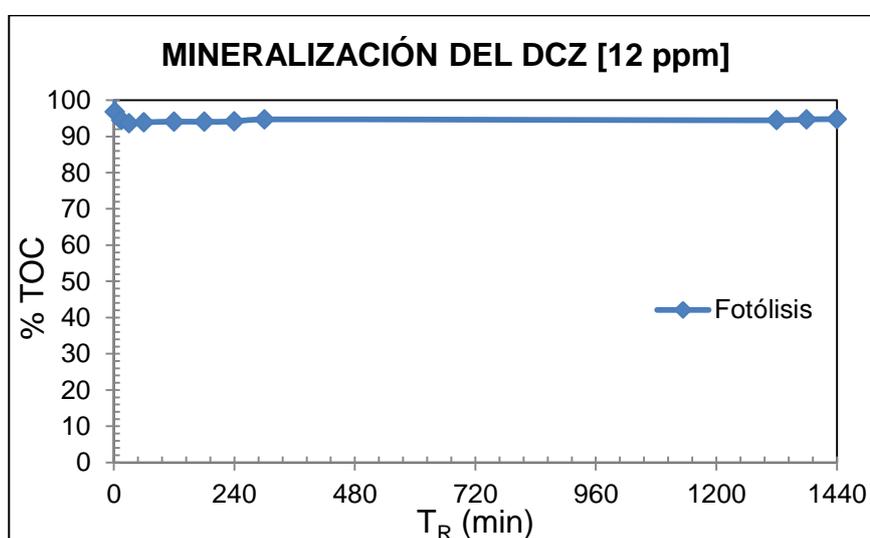


Gráfico 4.1. Mineralización del DCZ una vez aplicada la fotólisis a una disolución con pH 7 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Se planteó como objetivo mineralizar el compuesto orgánico tan solo empleando radiación UV, con la finalidad de disminuir costos en el tratamiento del medio acuoso. La reducción de TOC en esta reacción es insignificante, la cinética de la mineralización permanece constante predominando la concentración inicial del difenoconazol.

Esto se debe a la inexistencia de los reactivos que contribuyen a la formación de radicales hidroxilos que facilitan la oxidación de los componentes orgánicos que son difíciles de descomponer en sustancias más sencillas bajo condiciones normales.

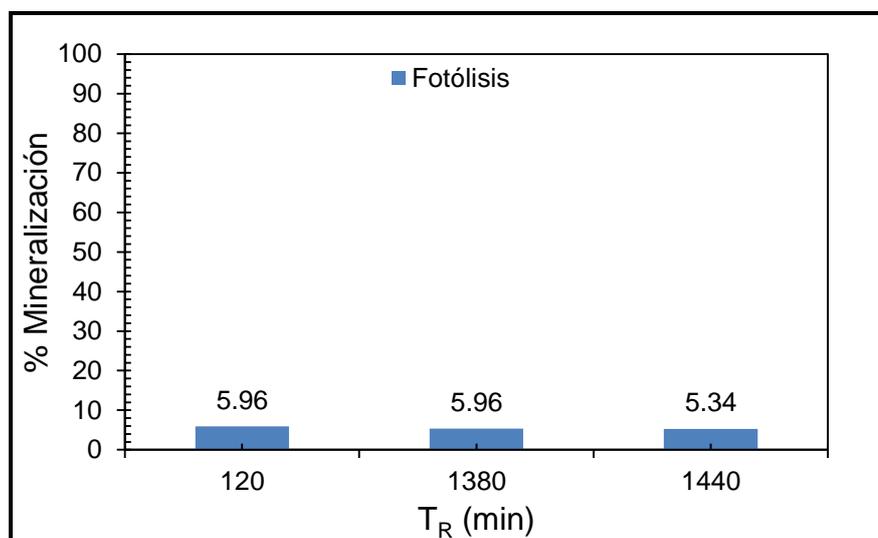


Gráfico 4.2. Porcentaje de mineralización del DCZ aplicando fotólisis a una disolución con pH 7 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Debido a que existe un déficit de radicales hidroxilos al aplicar fotólisis, y los pocos que se forman por acción de la radiación UV no tienen mucha influencia en el tratamiento.

La adsorción es prácticamente nula y las reacciones de oxidación que ocurren no son suficientes para alcanzar una mineralización completa, obteniendo como resultado

porcentajes bajos que complican el tratamiento del medio donde está presente el difenoconazol.

4.1.2. Mineralización del difenoconazol aplicando la combinación de fotocatalisis heterogénea y homogénea

Para lograr la mineralización del difenoconazol se desarrolló tres pruebas con disoluciones a diferentes valores de pH.

El mayor porcentaje de degradación del DCZ, se obtiene cuando la concentración de Fe^{2+} es 20 mg.L^{-1} en foto-fenton.

En fotocatalisis, la mineralización con un rango mayor de efectividad se la logra empleando un 1 g.L^{-1} de TiO_2 P-25 con $500 \mu\text{L.L}^{-1}$ H_2O_2 . (Briones, Tinoco, 2012)

En la Tabla XIII, se presentan los porcentajes de las concentraciones del TOC al aplicar la combinación de las técnicas en disoluciones que se encuentran a diferentes valores de pH.

Tabla XIII. Porcentajes de concentraciones de TOC del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 120 minutos.

Resultados	% [TOC]	% [TOC]	% [TOC]
T_R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
15	72.43	75.47	73.62
120	21.75	13.70	33.18

Fuente: Dueñas J, Vega W.

En el Gráfico 4.3, mostramos la cinética de la mineralización y la forma en cómo varía la concentración de carbono orgánico total expresado en porcentaje versus el tiempo.

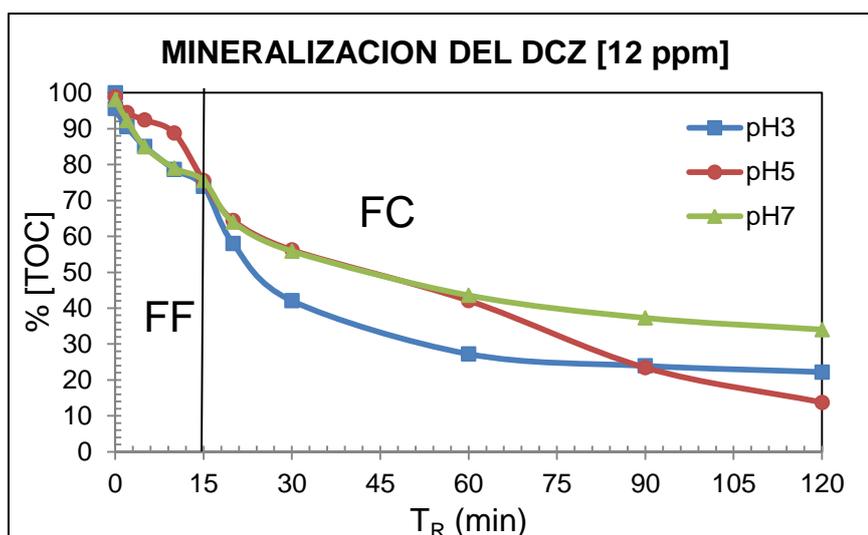


Gráfico 4.3. Mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 120 minutos.

La concentración de carbono total presente en el Difenonazol sufre una mayor reducción cuando el pH en la disolución se acerca a 5.

Aplicando la combinación de las técnicas de oxidación, las reacciones de mineralización siguen la siguiente dependencia de pH.

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

De acuerdo a la constante de disociación del difenoconazol ($pK_a = 1.07$) a pH 7 existe un mayor número de moléculas disociadas, pero el medio no es favorable para la mineralización debido a que la carga en el fotocatalizador es predominantemente negativa a valores de pH básicos; dificultando la adsorción de los compuestos intermedios aromáticos hidroxilados.

A pH 5 el número de moléculas disociadas es menor que a pH 7, pero el equilibrio existente de cargas en el fotocatalizador garantiza una buena adsorción. En esta reacción favorece que los compuestos fenólicos alcancen una mayor degradación en valores de pH que se encuentran cercanos y por debajo del punto isoeléctrico del fotocatalizador, que es igual a 6.25.

Si la disolución se encuentra a pH 3 el número de moléculas disociadas es mínimo, además la carga predominante en el fotocatalizador es positiva afectando la capacidad de adsorción de los componentes orgánicos.

En la Tabla XIV, presentamos los diferentes porcentajes de mineralización que obtuvimos como resultado de las 3 reacciones.

Tabla XIV. Porcentajes de mineralización del DFCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 120 minutos.

Resultados	% Mineralización	% Mineralización	% Mineralización
T_R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
15	27.57	24.53	26.38
120	78.25	86.30	66.82

Fuente: Dueñas J, Vega W.

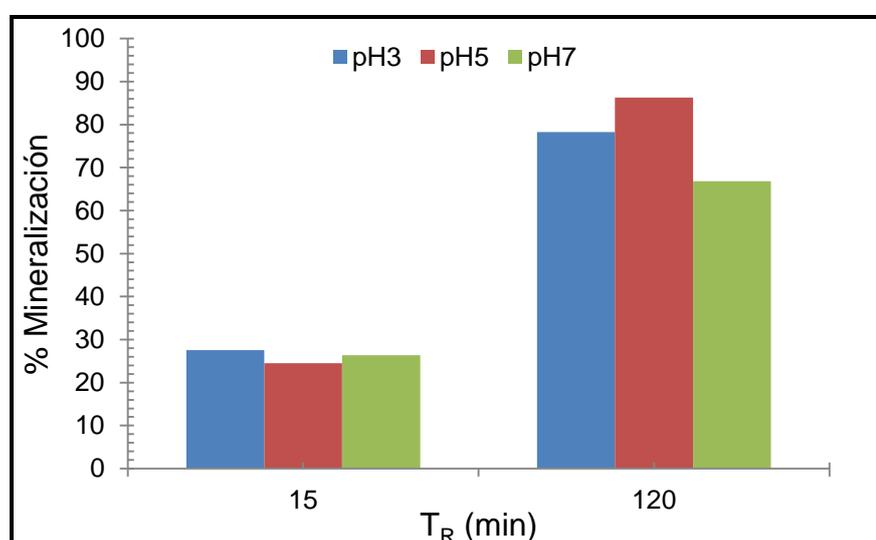


Gráfico 4.4. Porcentaje de mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 120 minutos.

Como podemos observar en el Gráfico 4.4, el porcentaje de la mineralización nos determina la efectividad del tratamiento para eliminar las moléculas del difenoconazol.

Cuando la reacción se efectúa en una disolución donde el pH es 5 se alcanzó un 86.3% de efectividad en la mineralización.

Esto quiere decir que las moléculas del difenoconazol se adhieren al fotocatalizador dando lugar a las reacciones de oxidación, transformando al pesticida en componentes que facilitan el tratamiento del medio acuoso donde estén presentes.

4.1.3. Mineralización del difenoconazol aplicando la combinación de fotocatálisis heterogénea y homogénea prolongando el tiempo de reacción

Para el desarrollo de estas reacciones se mantuvo las condiciones anteriores para cada técnica de oxidación, aumentamos el tiempo de reacción con la finalidad de alcanzar una mineralización cercana al 100%.

En la Tabla XV, se presentan valores en porcentajes de las concentraciones de TOC que se obtuvo como resultado al aumentar el tiempo de reacción.

En el Gráfico 4.5, podemos observar la cinética de la mineralización del difenoconazol y su respectivo comportamiento al efectuar dicha variación.

Tabla XV. Porcentajes de concentraciones de TOC del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Resultados	% [TOC]	% [TOC]	% [TOC]
T_R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
120	72.67	76.96	79.44
1440	22.20	10.75	25.86

Fuente: Dueñas J, Vega W.

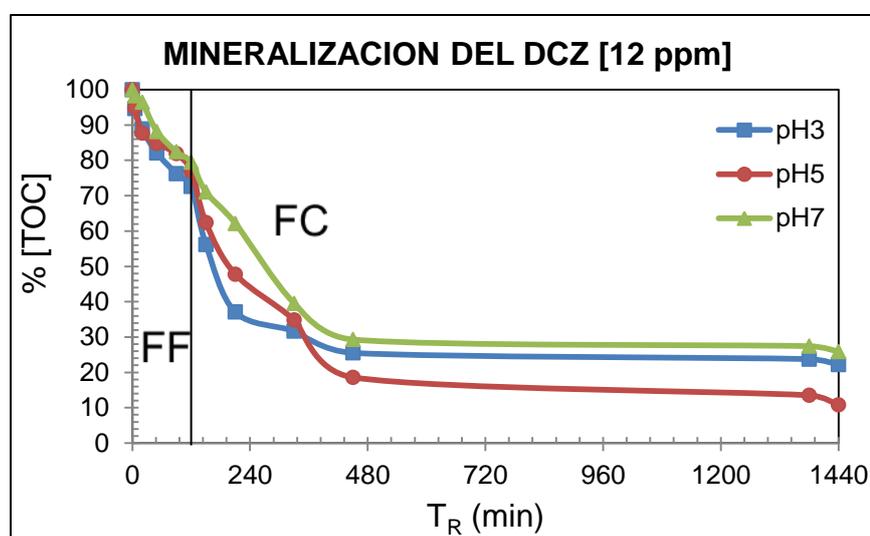


Gráfico 4.5. Mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

El comportamiento de estas reacciones es similar a las anteriores donde se consideró 120 minutos como tiempo de reacción. Se observa que desde el minuto 480 hasta 1440 la cinética permanece constante en las 3 reacciones que se encuentran a diferentes valores de pH, existiendo una mayor

reducción de TOC en la reacción de pH 5. Lo más probable es el ataque del radical hidroxilo al oxígeno de anillo oxalano o a los anillos bencénicos de la molécula, para formar compuestos aromáticos hidroxilados. En la Tabla XVI, presentamos valores de los porcentajes de mineralización obtenidos en el desarrollo de las reacciones.

Tabla XVI. Porcentajes de mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Resultados	% Mineralización	% Mineralización	% Mineralización
T _R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
120	27.32	23.04	20.56
1440	77.79	89.24	74.14

Fuente: Dueñas J, Vega W.

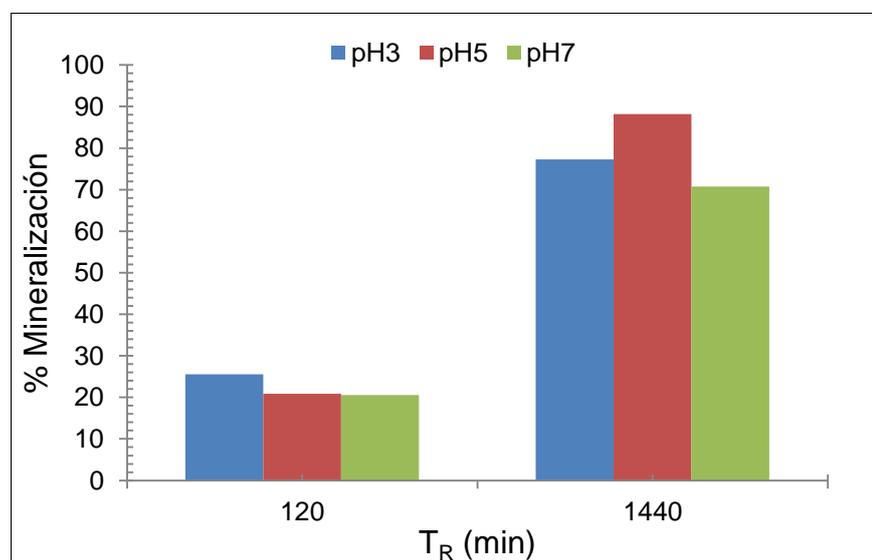


Gráfico 4.6. Porcentaje de mineralización del DCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

En el Gráfico 4.6, podemos comparar los diferentes porcentajes de mineralización del DCZ con respecto a la función del pH, el mayor valor se logra al combinar las técnicas de oxidación en un medio que se encuentra a pH 5 registrando el 89.24%.

La degradación, adsorción y mineralización del difenoconazol alcanza un nivel alto de eficiencia en medios ácidos pero cabe recalcar que aproximadamente el 11% lo siguen constituyendo componentes orgánicos tóxicos de la molécula del pesticida.

4.2. Mineralización del propiconazol

Para efectuar las reacciones de mineralización del propiconazol se utilizó una concentración de 100 ppm a temperatura ambiente y a diferentes valores de pH. El tiempo de reacción para nuestras pruebas varía entre 300 y 1440 minutos.

Las técnicas de oxidación confirman su eficiencia en degradación y mineralización de componentes orgánicos, trabajos de tesis anteriores determinan que, al aplicar foto-fenton a una disolución que contiene PCZ alcanzan porcentajes iguales al 99 y 76% respectivamente.

Al aplicar fotocatalisis a una disolución que contiene al pesticida los porcentajes de degradación y mineralización oscilan el 98 y 64%.

Se aplicó la combinación de las técnicas foto-fenton y fotocatalisis para alcanzar porcentajes mayores de mineralización del pesticida. Para este componente también se desarrolló pruebas de fotólisis.

4.2.1. Mineralización del propiconazol aplicando fotólisis

Los porcentajes de concentraciones de TOC y mineralización son presentados en la Tabla XVII.

Tabla XVII. Porcentajes de concentraciones de TOC y mineralización del PCZ aplicando fotólisis a una disolución de pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

T_R (min)	% [TOC]	% Mineralización.
120	84.55	15.45
1440	63.58	36.41

Fuente: Dueñas J, Vega W.

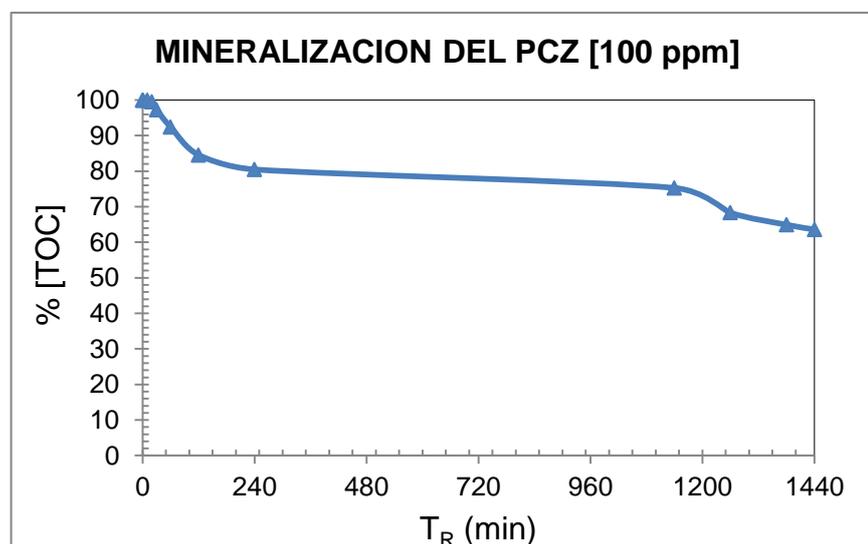


Gráfico 4.7. Mineralización del PCZ aplicando fotólisis a una disolución con pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

La poca efectividad en el proceso de mineralización aplicando fotólisis es notable en el Gráfico 4.7, la concentración de TOC registró un 63.58%.

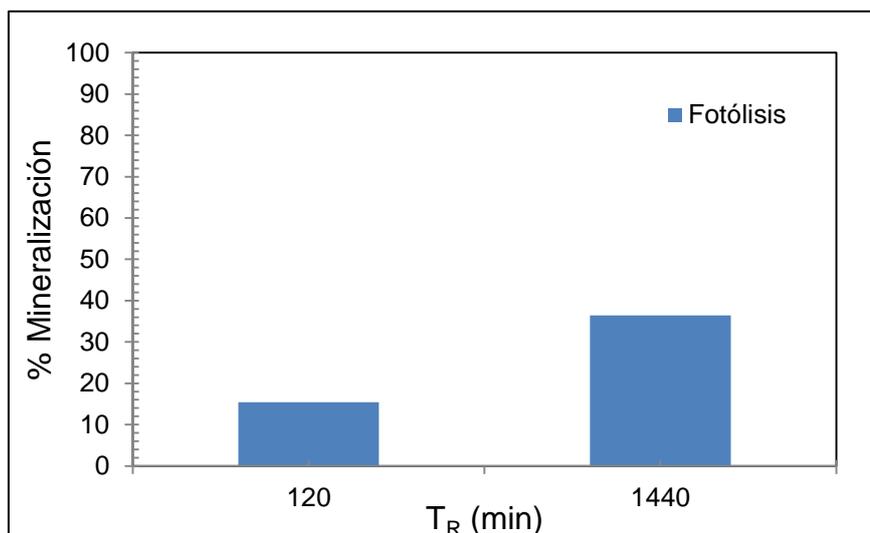


Gráfico 4.8. Porcentaje de mineralización del PCZ aplicando fotólisis a una disolución con pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

En el Gráfico 4.8 se pudo observar que las reacciones de oxidación no se cumplen en su totalidad debido a que no existen los radicales hidroxilos que faciliten la captación de las moléculas de los componentes del pesticida.

Por lo tanto la mineralización resulta ser muy baja alcanzando un porcentaje del 36.41%.

4.2.2. Mineralización del propiconazol aplicando la combinación de fotocátalisis heterogénea y homogénea

Para el estudio de la mineralización del propiconazol desarrollamos tres pruebas con disoluciones que contienen al pesticida y que se encuentran a diferentes valores de pH.

El mayor porcentaje de mineralización del PCZ se obtiene cuando la concentración de Fe^{+2} es 20 mg/L al aplicar la técnica foto-fenton. Mientras que en la fotocátalisis los mejores resultados se obtienen con las siguientes concentraciones 1 g/L de TiO_2 P25 con 500 $\mu\text{L/L}$ H_2O_2 . (Briones, Tinoco, 2012)

Las concentraciones de TOC expresadas en porcentajes de las tres reacciones a diferentes valores de pH se establecen en la Tabla XVIII, el tiempo de reacción se establece en 300 minutos.

Tabla XVIII. Porcentajes de concentraciones de TOC del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.

Resultados	% [TOC]	% [TOC]	% [TOC]
T_R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
15	75.25	83.58	87.25
300	19.08	32.34	34.29

Fuente: Dueñas J, Vega W.

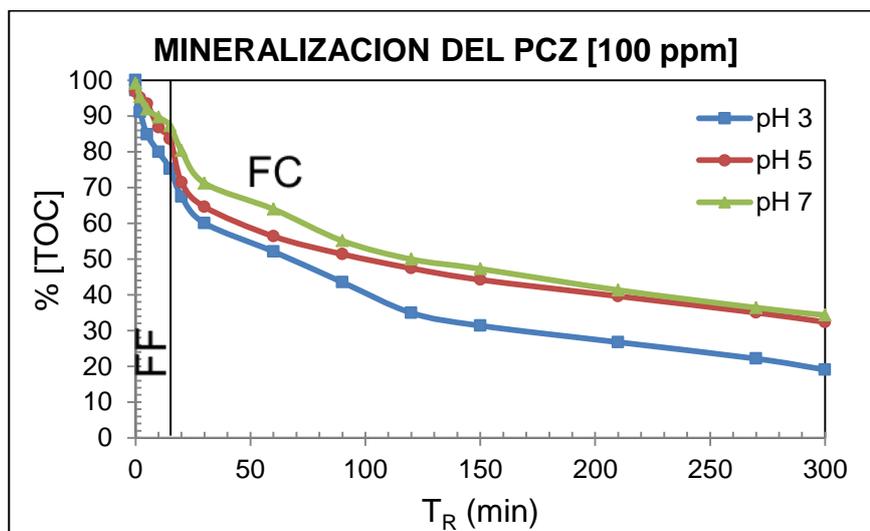


Gráfico 4.9. Mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.

Como se podrá observar en el Gráfico 4.9, la mayor reducción de TOC ocurre cuando el medio en el que se desarrolla la reacción se encuentra a valores de pH cercanos a 3.

En la superficie del fotocatalizador predomina la carga positiva que facilita la adsorción de los componentes orgánicos tóxicos y los anillos aromáticos están más expuestos a un ataque por parte del radical hidroxilo, además se considera la posibilidad que exista reacción de los radicales con el grupo triazol presente en el pesticida.

Los porcentajes de mineralización que se obtienen al efectuar las reacciones los presentamos en la Tabla XIX.

Tabla XIX. Porcentajes de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.

Resultados	% Mineralización	% Mineralización	% Mineralización
T_R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
15	24.76	16.43	12.77
300	80.94	67.65	65.70

Fuente: Dueñas J, Vega W.

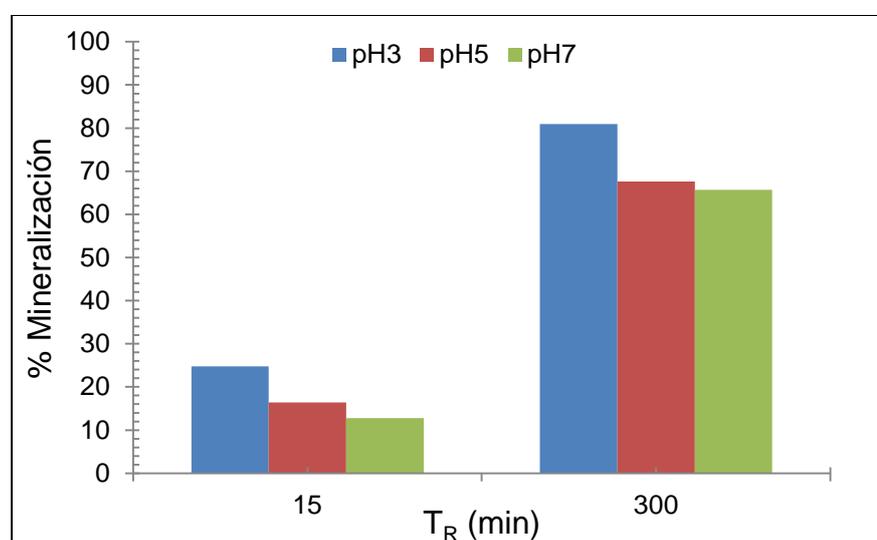


Gráfico 4.10. Porcentaje de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.

En el Gráfico 4.10, se puede observar que el porcentaje de mineralización máximo registra un 80.94%, logrado al aplicar la combinación de técnicas de oxidación a una disolución que tiene un valor de pH igual o cercano a 3.

Bajo estas condiciones se facilita la adsorción de moléculas del pesticida hacia el fotocatalizador donde las reacciones de oxidación se efectúan, contribuyendo al proceso de mineralización del propiconazol.

4.2.3. Mineralización del propiconazol aplicando la combinación de fotocatálisis heterogénea y homogénea prolongando el tiempo de reacción

Debido a que el porcentaje de mineralización de la reacción anterior no se encuentra en un rango de alta eficiencia, decidimos prolongar el tiempo de reacción para lograr una mineralización completa.

Las concentraciones de TOC de las reacciones a diferentes valores de pH se establecen en la Tabla XX.

Tabla XX. Porcentajes de concentraciones de TOC del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Resultados	% [TOC]	% [TOC]	% [TOC]
T _R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
120	62.03	71.93	76.45
1440	5.64	12.55	17.66

Fuente: Dueñas J, Vega W.

Como se muestra en el Gráfico 4.11 la reducción de TOC es mucho mayor en la reacción que se efectúa en un medio ácido.

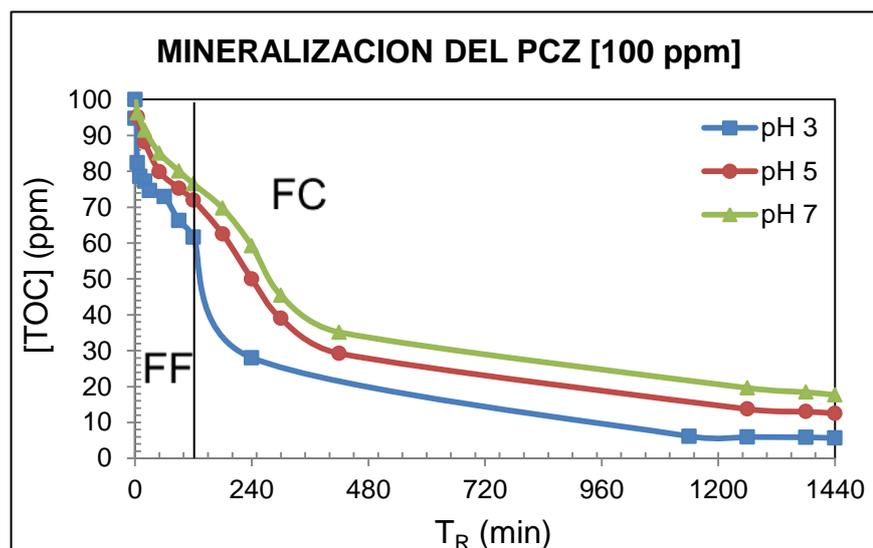


Gráfico 4.11. Mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

La adsorción es mucho más efectiva debido a que los componentes orgánicos del propiconazol tienen características aniónicas [34].

Al prolongar el tiempo, las reacciones de oxidación son más completas por lo tanto el porcentaje de mineralización aumenta.

En la Tabla XXI se presenta la mineralización expresada en porcentajes para cada reacción.

Tabla XXI. Porcentajes de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Resultados	% Mineralización	% Mineralización	% Mineralización
T_R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
120	37.98	28.07	23.54
1440	94.34	87.46	82.35

Fuente: Dueñas J, Vega W.

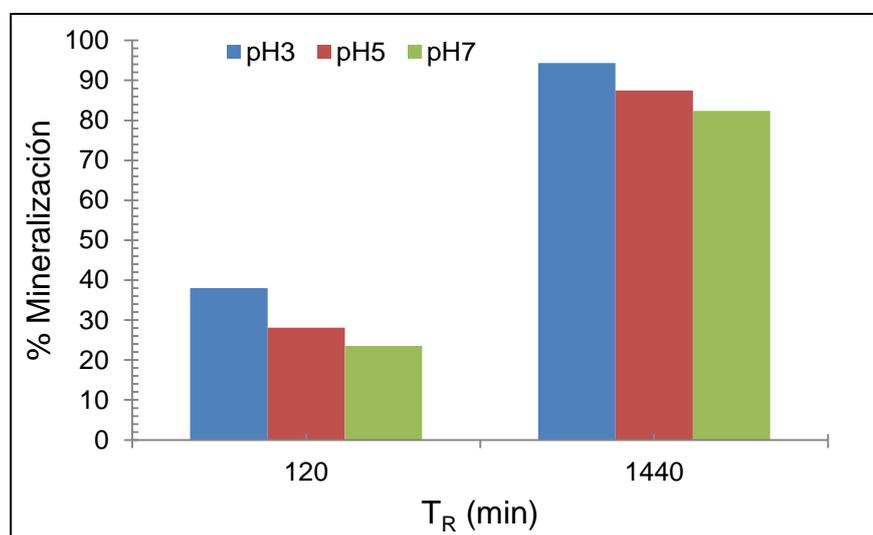


Gráfico 4.12. Porcentaje de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

La mayor eficiencia con respecto a mineralización se alcanza cuando la disolución tiene pH 3 como se observa en el Gráfico 4.12 registrando un 94.34%.

La oxidación directa de la molécula de pesticida por parte de los huecos del fotocatalizador (generados por radiación UV)

también es muy importante y los anillos aromáticos que contiene el propiconazol son atacados con mayor facilidad por los radicales hidroxilos transformando los compuestos orgánicos en moléculas mucho más sencillas de tratar como ácidos orgánicos o compuestos minerales.

4.3. Mineralización del quinclorac

Para efectuar las reacciones de mineralización del quinclorac utilizamos una concentración de 50 ppm a temperatura ambiente y a diferentes valores de pH. El tiempo de reacción para nuestras pruebas varía entre 300 y 1440 minutos. La combinación de las técnicas de oxidación foto-fenton y fotocátalisis también son aplicadas para lograr alcanzar una eficiente mineralización. La técnica de fotólisis fue aplicada a una muestra que contiene al fungicida para evaluar la mineralización al no utilizar ningún tipo de reactivo.

En las siguientes reacciones se mantiene la concentración inicial de los reactivos para las diferentes técnicas de oxidación avanzada, a excepción de la fotólisis donde solo se emplea radiación UV. La concentración de Fe^{+2} es 25 mg.L^{-1} en foto-fenton y 1 g.L^{-1} de $\text{TiO}_2 \text{ P-25}$ con $500 \mu\text{L/L H}_2\text{O}_2$ en fotocátalisis, en un tiempo de reacción de 120 y 1440 minutos. El valor del pH variará en 3, 5 y 7 para cada reacción.

4.3.1. Mineralización del quinclorac aplicando la técnica de oxidación fotólisis

En la Tabla XXII establecemos los valores de concentración de TOC y porcentajes de mineralización de la reacción a la cual aplicamos la técnica de oxidación fotólisis.

Tabla XXII. Porcentajes de concentraciones de TOC y mineralización del QNC aplicando Fotólisis a una disolución con valor de pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos

T_R (min)	% [TOC]	% Mineralización.
0	100	0
120	99.98	0.02
1440	102.11	0

Fuente: Dueñas J, Vega W.

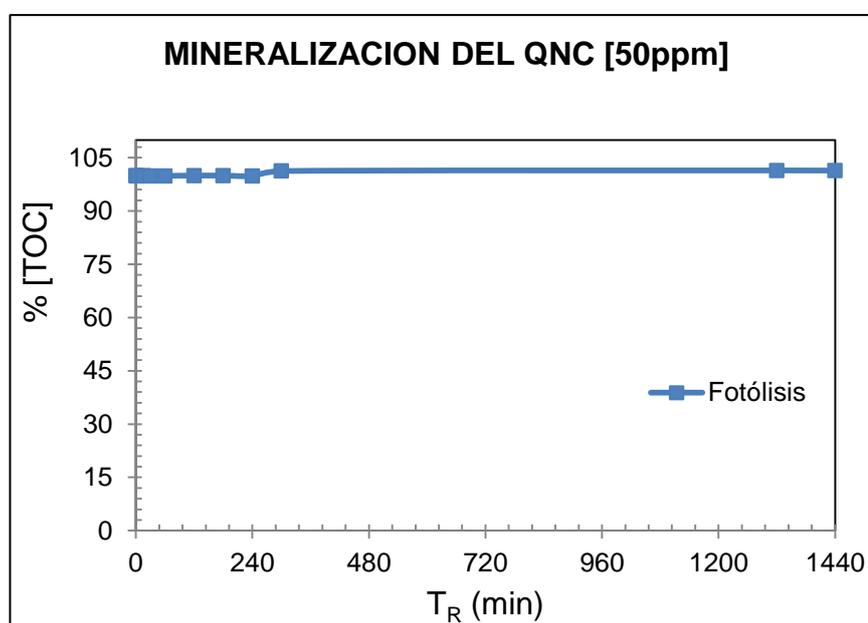


Gráfico 4.13. Mineralización del QNC aplicando fotólisis a una disolución con pH 5 en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Como se puede observar en el Gráfico 4.13 la reducción de TOC no es posible debido a la poca generación de radicales hidroxilos al usar solamente radiación UV; por lo tanto no es suficiente para alcanzar una eficiente mineralización de los componentes orgánicos presentes en la disolución.

4.3.2 **Mineralización del quinclorac aplicando la combinación de fotocatalisis heterogénea y homogénea**

En la Tabla XXIII se establece los diferentes valores de concentraciones de TOC a diferentes valores de pH; la reacción se efectúa en un tiempo de 300 min debido a que el tamaño de la molécula del quinclorac es más grande que la de difenoconazol donde realizamos pruebas con reacciones de 120 y 1440 minutos sin obtener una mineralización al 100%.

Tabla XXIII. Porcentajes de concentraciones de TOC del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.

Resultados	% [TOC]	% [TOC]	% [TOC]
T _R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
15	80.91	71.81	77.77
300	7.10	23.97	34.91

Fuente: Dueñas J, Vega W.

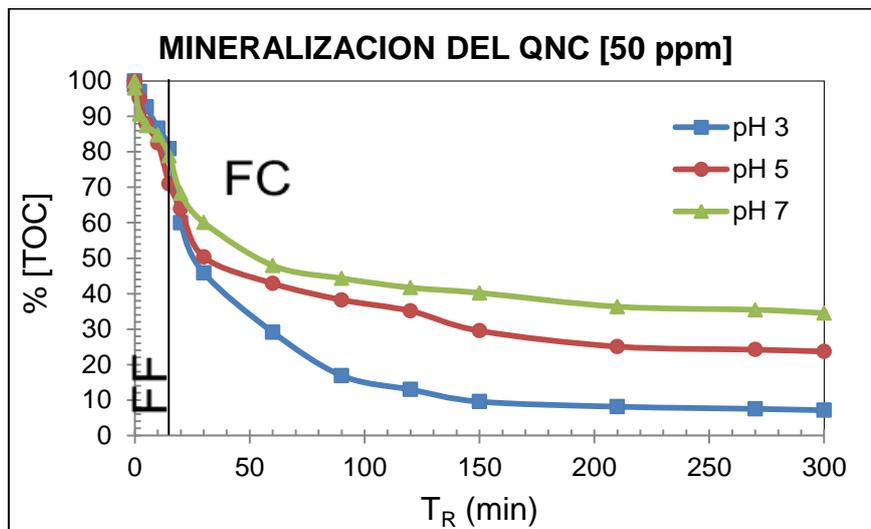


Gráfico 4.14. Mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.

En el Gráfico 4.14 podemos observar el comportamiento de la cinética de mineralización. Al efectuarse en un medio ácido aumenta la velocidad de reacción basado en las características de los contaminantes principales del quinclorac como en las de sus posteriores intermedios. Estos compuestos orgánicos se degradan mucho mejor cuando el pH es ácido debido a que la carga predominante es positiva y facilitan la adsorción hacia el fotocatalizador donde ocurren las reacciones de oxidación y reducción; a pesar que el número de moléculas disociadas es mucho menor a las que se encuentran a valores de pH cercanos a 5 y 7.

Cuando las reacciones se efectúan en valores de pH cercanos al punto isoeléctrico del semiconductor que es igual a 6,25, se produce la acumulación de agregados de gran tamaño en la superficie del fotocatalizador que por consecuencia; afecta la capacidad de la solución de adsorber y transmitir luz produciendo un factor limitante en la reacción [35]. En la Tabla XXIV, se muestran los valores de porcentajes de mineralización del Quinclorac que obtuvimos en las reacciones que se efectuaron a diferentes valores de pH en un tiempo de reacción de 300 minutos.

En el Gráfico 4.15 representamos la mineralización, producto del desarrollo de las reacciones donde ocurre la degradación y adsorción del quinclorac, posteriormente los componentes orgánicos se oxidan y reducen para dar paso a la mineralización.

Tabla XXIV. Porcentajes de mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.

Resultados	% Mineralización	% Mineralización	% Mineralización
T _R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
15	19.09	28.19	22.33
300	92.90	76.03	65.09

Fuente: Dueñas J, Vega W.

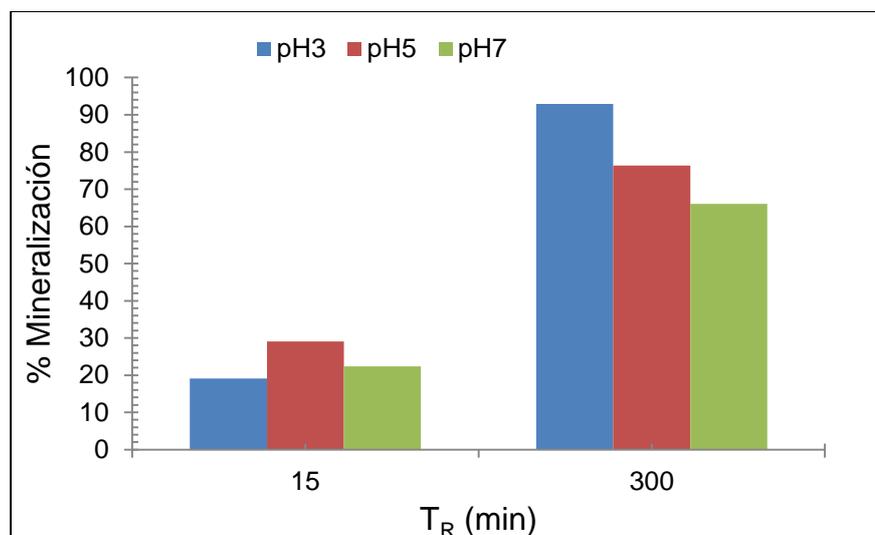


Gráfico 4.15. Mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 300 minutos.

Cuando las reacciones se efectúan en valores de pH medios básicos, la degradación y mineralización decrece, debido a que la carga predominante en el semiconductor es mayoritariamente negativa. La adsorción de los componentes aromáticos hidroxilados se dificulta y por ende no pueden ser oxidados en la parte superficial del fotocatalizador.

Además; los carbonatos y bicarbonatos presentes en la disolución compiten por la captación de los radicales hidroxilos afectando y limitando la degradación, adsorción y mineralización del quinclorac.

4.3.3. Mineralización del quinclorac aplicando la combinación de fotocátalisis heterogénea y homogénea prolongando el tiempo de reacción

En la Tabla XXV, se establece la concentración de TOC del quinclorac a diferentes valores de pH y en un tiempo de reacción de 1440 minutos después de haber aplicado la combinación de las técnicas de oxidación foto-fenton y fotocátalisis.

En el Gráfico 4.16, se observa la cinética de mineralización TOC con respecto al tiempo y el comportamiento que tienen los componentes orgánicos que se encuentran en condiciones diferentes; debido a la variación de valores en el pH.

Tabla XXV. Porcentajes de concentraciones de TOC del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Resultados	% [TOC]	% [TOC]	% [TOC]
T _R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
120	64.27	73.84	78.78
1440	6.05	22.61	27.06

Fuente: Dueñas J, Vega W.

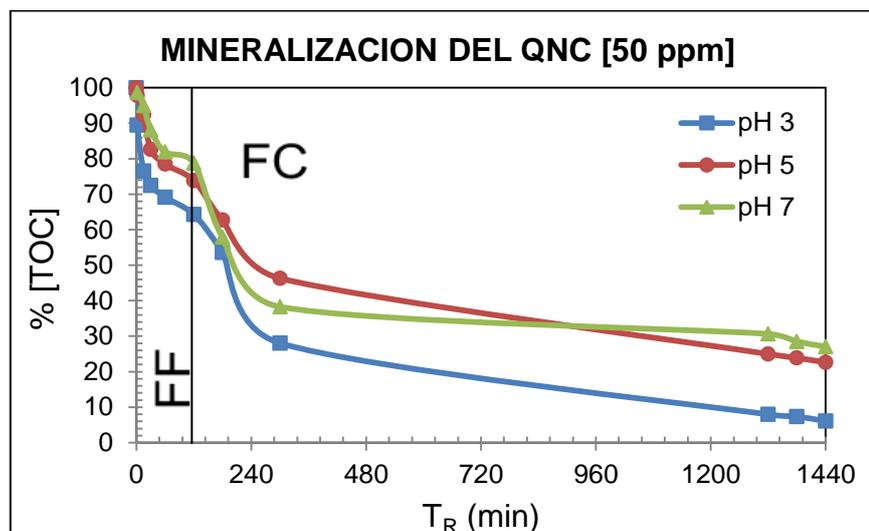


Gráfico 4.16. Mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

La idea de prolongar el tiempo en las reacciones es; alcanzar el mayor porcentaje de mineralización de los contaminantes que contiene la disolución.

La degradación, adsorción y mineralización del quinclorac es mucho más efectiva en la reacción que se efectúa a valores de pH cercanos a 3.

Este fenómeno se debe a que, en un medio ácido la superficie del fotocatalizador tiende a sufrir una variación en su carga electromagnética predominando la carga positiva, que a su vez contribuye a la captación de moléculas que contiene el contaminante orgánico facilitando el proceso de adsorción.

En la Tabla XXVI, se presentan los valores de porcentajes de mineralización obtenidos al concluir la combinación de las técnicas de oxidación.

Tabla XXVI. Porcentajes de mineralización del QNC aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Resultados	% Mineralización	% Mineralización	% Mineralización
T _R (min)	pH 3	pH 5	pH 7
120	35.73	26.16	21.22
1440	93.95	77.39	72.94

Fuente: Dueñas J, Vega W.

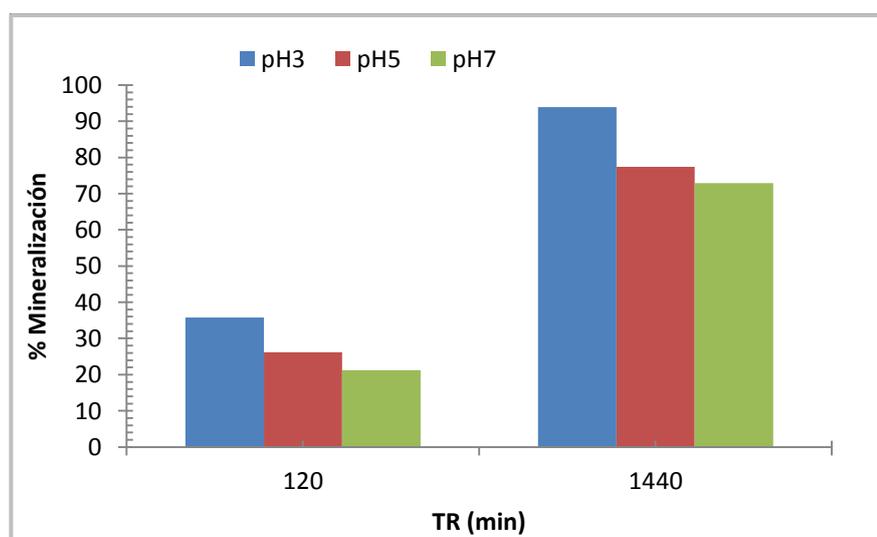


Gráfico 4.17. Porcentaje de mineralización del PCZ aplicando FF y FC a disoluciones con diferentes valores de pH en un tiempo de reacción igual a 1440 minutos.

Como podemos observar en el Gráfico 4.17, la reacción que se encuentra a un pH cercano a 3 lo que causa que el

semiconductor adquiera una carga positiva en su superficie lo que produce la desprotonación del grupo carboxílico del quinclorac, dando lugar a que el carbolixato se acerque a la superficie del fotocatalizador facilitando el proceso de adsorción.

Una vez que el fotocatalizador adsorbe los compuestos orgánicos, ocurren las reacciones de oxidación y reducción las cuales tienen como objetivo sintetizar dichos componentes en sustancias más sencillas que faciliten el tratamiento del medio se encuentren.

4.4. Cinética de los pesticidas

Siguiendo el modelado de Langmuir-Hinselwood de la ecuación (9) la expresión de la cinética se deduce de la siguiente manera:

$$r = k\left(\frac{KC}{1+KC}\right) \quad (9)$$

La concentración [C] iniciales de los 3 pesticidas son valores cercanos a 0.001 g.L^{-1} con lo que la ecuación queda expresada como:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (10)$$

Resolviendo la ecuación 10 por el método Integral da como resultado

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (12)$$

Donde k es la constante de velocidad de una reacción aparente de primer orden.

Se considera de esta manera ya que esta ecuación de velocidad no representa todo el proceso de inicio debido a que no considera la totalidad de la descomposición de los productos intermedios que se forman en el proceso de mineralización de cada pesticida así como tampoco la velocidad de adsorción ni la velocidad de formación de electrones-hueco.

4.4.1. Cinética del difenoconazol

Se representa la curva de la reacción combinada únicamente de los primeros 15 minutos que es donde finaliza el foto-fenton, el tiempo que ha transcurrido en la reacción el porcentaje de productos intermedios es mínimo por lo que no habrá interferencia en el resultado de la cinética de la reacción .

Una de las maneras de verificar si los resultados alcanzados experimentalmente se ajustan al orden indicado es realizando la curva y verificando la tendencia exponencial características de las reacciones es de orden 1.

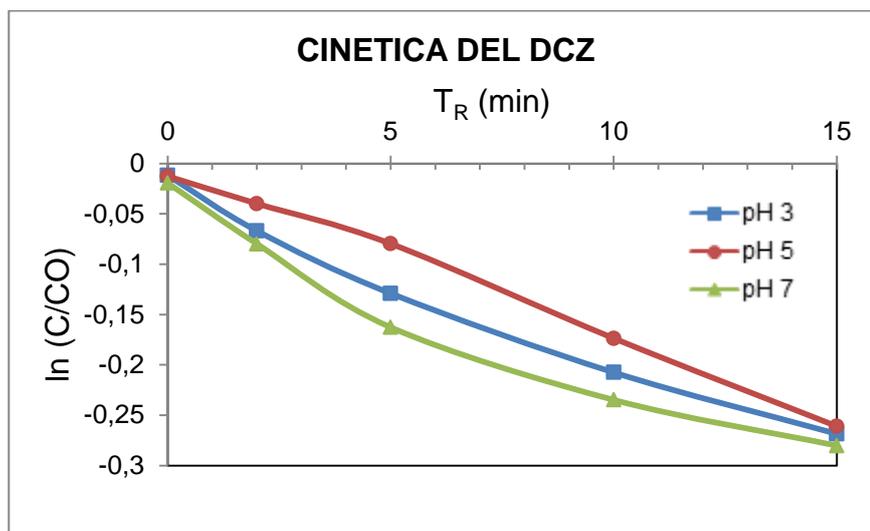


Gráfico 4.18. Cinética de 12 ppm de difenoconazol utilizando 20 mg sulfato de hierro y 100 μL de H_2O_2 a diferentes valores de pH.

Como lo muestra el Gráfico 4.18, las curvas poseen una tendencia lineal verificando así que el orden aparente de la reacción se asemeja a la de orden uno, en base a estas curvas se determinaron las constantes de velocidad para cada reacción con su respectivo valor de pH.

Tabla XXVII. Coeficiente de correlación y constante de velocidad de reacción para el difenoconazol.

Valores de pH	Coeficiente de correlación	K (min^{-1})
3	0.9804	0.0179
5	0.9962	0.0171
7	0.9460	0.0171

Fuente: Dueñas J, Vega W.

Los resultados que se establecen en la Tabla XXVII son la comprobación de que la reacción a pH 5 es la que más se ajusta a una reacción de orden uno y tiene un mayor porcentaje de mineralización en el caso del difenoconazol.

4.4.2. Cinética del propiconazol

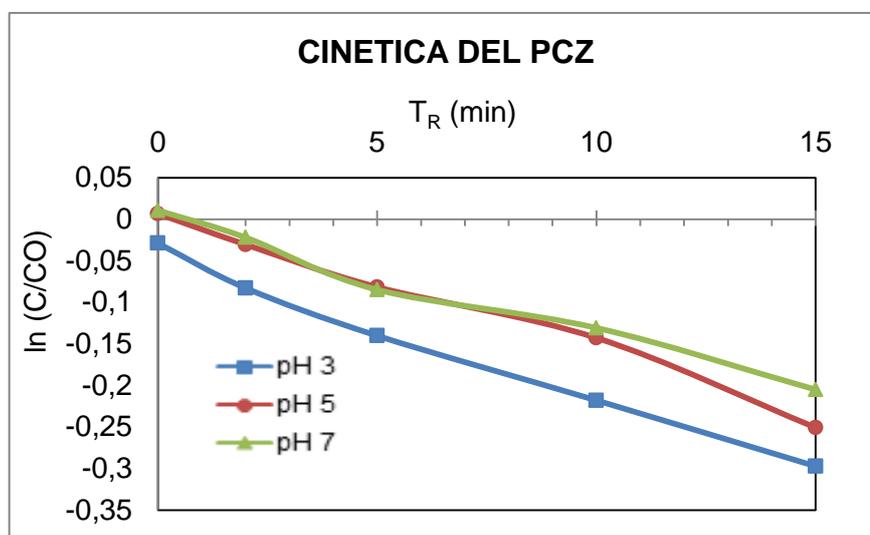


Gráfico 4.19. Cinética de 100 ppm de propiconazol utilizando 20 mg sulfato de hierro y 100 μL de H_2O_2 a diferentes valores de pH.

Como se muestra en el Gráfico 4.19 los resultados muestran la tendencia a la cinética de primer orden, siendo la reacción a pH3 la que mejor se adaptó, esto indica que la reacción es la que más confiables resultados brinda además de comprobar que el mayor porcentaje de mineralización se logra a este pH.

A continuación se muestra en la tabla XXVIII los coeficientes de correlación y las constantes de velocidad de cada una de las reacciones.

Tabla XXVIII. Coeficiente de correlación y constante de velocidad de reacción para el propiconazol.

Valores de pH	Coeficiente de correlación	k° (min^{-1})
3	0.9918	0.0170
5	0.9906	0.0160
7	0.9856	0.0140

Fuente: Dueñas J, Vega W.

4.4.3. Cinética del quinclorac

En la cinética del quinclorac podemos decir que todos los resultados obtenidos siguen una cinética de orden uno ya que representan un buen ajuste de curva debido al comportamiento lineal.

Como lo muestra el Gráfico 4.20 realizando una comparación entre las reacciones a diferentes pH podemos decir que para el caso del herbicida quinclorac la reacción combinada a pH 3 es la que mejores resultados alcanzo.

En la tabla XXIX se muestran las constantes de velocidad de las reacciones así como también el coeficiente de correlación de la curva.

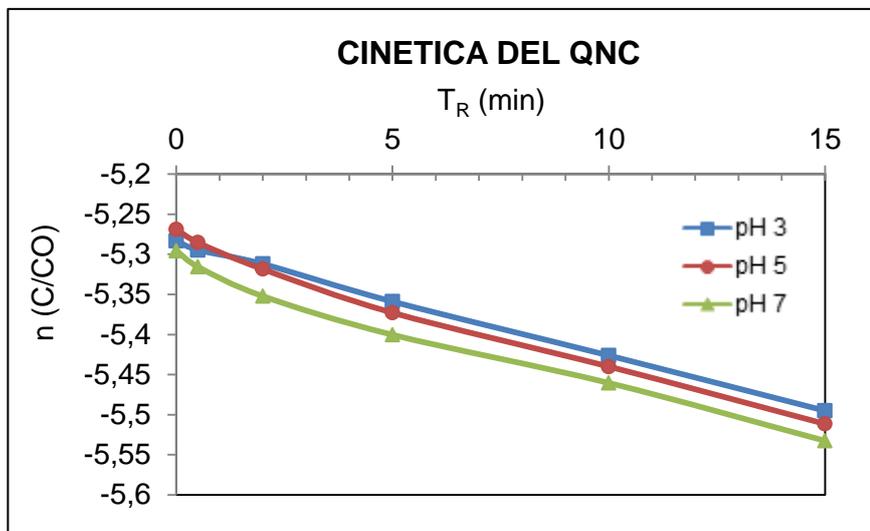


Gráfico 4.20. Cinética de 50 ppm de quinclorac utilizando 25 mg sulfato de hierro y 100 μL de H_2O_2 a diferentes valores de pH.

Tabla XXIX. Coeficiente de correlación y constante de velocidad de reacción para el quinclorac.

Valores de pH	Coeficiente de correlación	k° (min^{-1})
3	0.998	0.014
5	0.990	0.016
7	0.985	0.015

Fuente: Dueñas J, Vega W.

4.5. Toxicidad de los pesticidas

Realizamos pruebas de toxicidad a las reacciones donde obtuvimos mayores porcentajes de mineralización; con la finalidad de comprobar los niveles de contaminación que existen por la presencia de pesticidas. Los bioensayos se llevan a cabo sobre bacterias luminiscentes *Vibrio Fisheri*, donde se analiza el porcentaje de inhibición causada por el contacto con el componente orgánico y su

posterior reproducción o sobrevivencia al encontrarse en un medio acuoso previamente tratado.

4.5.1. Toxicidad del difenoconazol

En el caso del difenoconazol, la mineralización de mayor porcentaje es producto de la reacción que se efectúa cuando la disolución se encuentra en un valor de pH cercano a 5, el tiempo de reacción es de 1440 minutos y la concentración de Fe^{+2} es 20 mg.L^{-1} en foto-fenton y 1 g.L^{-1} de TiO_2 P-25 con $500 \mu\text{L.L}^{-1}$ H_2O_2 en fotocátalisis. En la Tabla XXX, presentamos los resultados de los bioensayos que indica la luminiscencia reflejada por la presencia de bacterias que se encuentran en la disolución que contiene DCZ, antes y después de aplicar la combinación de las técnicas de oxidación avanzada foto-fenton y fotocátalisis.

Tabla XXX. Medición de la bioluminiscencia antes y después de aplicar la combinación de FF y FC a una disolución que contiene DCZ.

Tiempo	Sin Tratar	% Inh.	Tratada
0	14971	33.19	30382
10	14539	35.13	35570
30	13287	40.76	35577
60	10825	51.82	31093
Luminiscencia inicial : 22355			

Fuente: Dueñas J, Vega W.

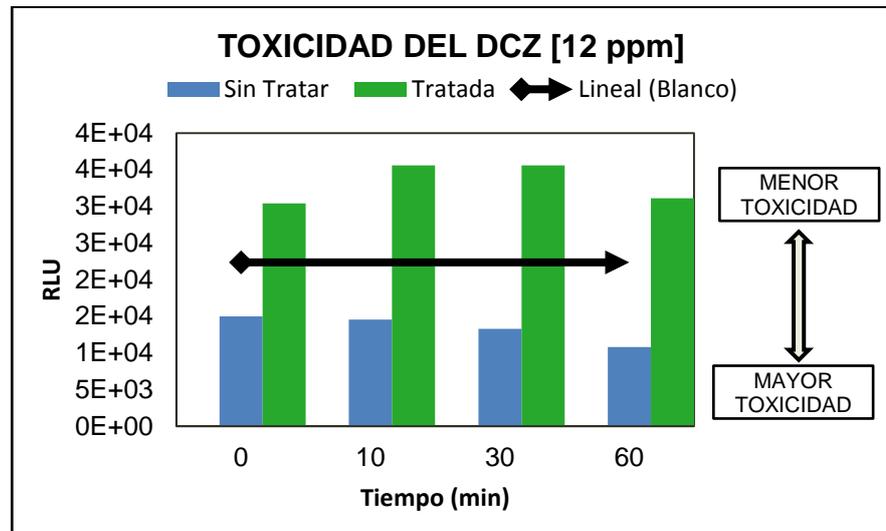


Gráfico 4.21. Toxicidad del DCZ antes y después de aplicar la combinación de FF y FC.

Como podemos observar en el Gráfico 4.21, una vez que las bacterias son expuestas a la disolución que contiene difenoconazol (sin tratamiento) se refleja un decaimiento en la luminiscencia emitida al instante. Al cabo de una hora el porcentaje de inhibición decrece de una forma moderada representando el 51.85% a los 60 minutos.

Al analizar la disolución previamente tratada con la combinación de FF y FC, existe un incremento en el índice de luminiscencia en relación al número inicial. Probablemente se debe a condiciones favorables al metabolismo de las bacterias.

4.5.2. Toxicidad del propiconazol

Para el caso del propiconazol la mineralización de mayor porcentaje es producto de la reacción que se efectúa cuando la disolución se encuentra en un valor de pH cercano a 3, el tiempo de reacción es de 1440 minutos y la concentración de Fe^{+2} es 20 mg.L^{-1} en foto-fenton y 1 g.L^{-1} de TiO_2 P-25 con $500 \mu\text{L.L}^{-1}$ H_2O_2 en fotocatalisis.

En la tabla XXXI se presenta la luminiscencia resultante emitida por las bacterias expuestas a la disolución que contiene PCZ, antes y después de aplicar la combinación de FF y FC.

Tabla XXXI. Medición de la bioluminiscencia antes y después de aplicar la combinación de FF y FC a una disolución que contiene PCZ.

Tiempo	Sin Tratar	% Inh.	Tratada
0	4474	80.37	28133
10	1703	92.83	31230
30	423	98.58	33638
60	248	99.37	32341
Luminiscencia inicial : 22355			

Fuente: Dueñas J, Vega W.

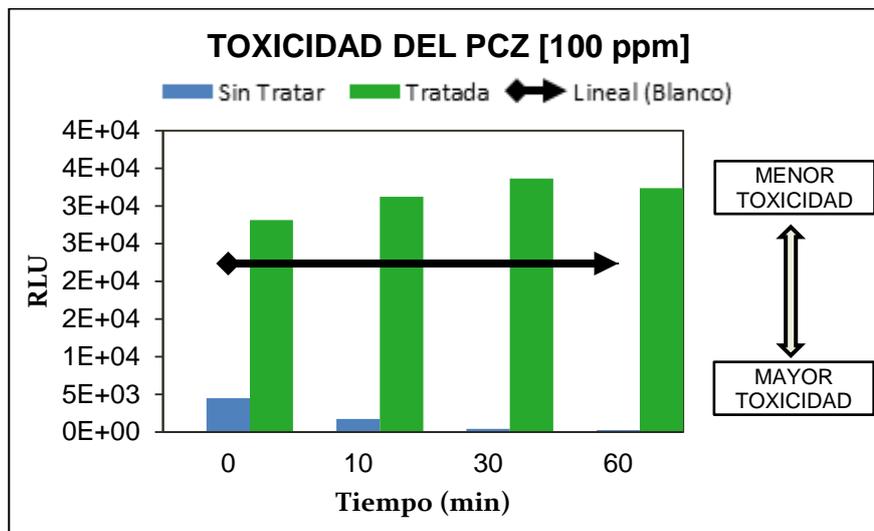


Gráfico 4.22. Toxicidad del PCZ antes y después de aplicar la combinación de FF y FC.

Como podemos observar en el Gráfico 4.22, la luminiscencia decrece rápidamente al exponer las bacterias con la disolución que contiene propiconazol sin tratamiento, alcanzando un porcentaje de inhibición del 80.37% en los primeros minutos. Al transcurrir 1 hora la luminiscencia emitida es sumamente baja debido al nivel alto de contaminación que caracteriza al propiconazol registrando un porcentaje de 99.37% de inhibición.

La luminiscencia resultante aumenta cuando las bacterias están en contacto con la disolución que contiene PCZ que ha sido tratada en base a la combinación de las técnicas de oxidación avanzadas foto-fenton y fotocatalisis.

Se considera que el medio acuoso no está siendo comprometido por agentes externos gracias a la mineralización eficiente obtenida.

4.5.3. Toxicidad del quinclorac

Para el caso del quinclorac la mineralización de mayor porcentaje es producto de la reacción que se efectúa cuando la disolución se encuentra en un valor de pH cercano a 3, el tiempo de reacción es de 300 minutos y la concentración de Fe^{+2} es 25 mg.L^{-1} en foto-fenton y 1 g.L^{-1} de TiO_2 P-25 con $500 \mu\text{L.L}^{-1}$ H_2O_2 en Foto-Catálisis. En la XXXII presentamos los valores del número de colonias de bacterias que se ven afectadas por la presencia del QNC en la disolución; es decir, antes y después de aplicar foto-fenton y fotocatalisis.

Tabla XXXII. Medición de la bioluminiscencia antes y después de aplicar la combinación de FF y FC a una disolución que contiene QNC.

Tiempo	Sin Tratar	% Inh.	Tratada
0	20106	10.11	32106
10	13148	41.38	38283
30	8470	62.11	40394
60	4996	77.79	37254
Luminiscencia inicial : 22355			

Fuente: Dueñas J, Vega W.

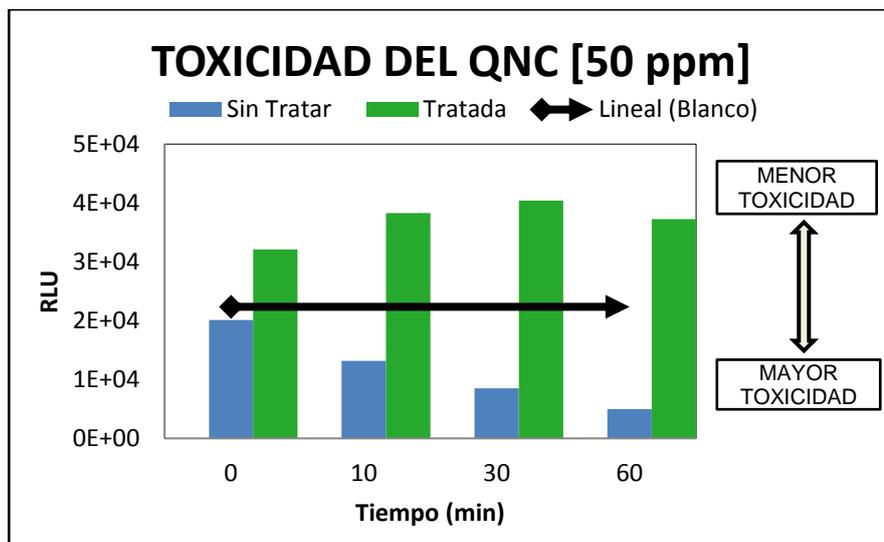


Gráfico 4.23. Toxicidad del QNC (50 ppm) antes y después de aplicar la combinación de FF y FC.

En el Gráfico 4.23, al exponer las bacterias en la disolución que contiene el quinclorac sin tratar, se registra un porcentaje de inhibición del 10.11% al inicio del bioensayo.

Con el transcurrir del tiempo la luminiscencia decrece hasta el 77.79% al cabo de 1 hora. La eficaz mineralización que se obtuvo al desarrollar la combinación de foto-fenton y fotocatalisis favorece las condiciones metabólicas de las bacterias, ya que existe un aumento considerable de la luminiscencia emitida o resultante.

4.5.4. Comparación de toxicidad de los pesticidas DCZ, PCZ y QNC

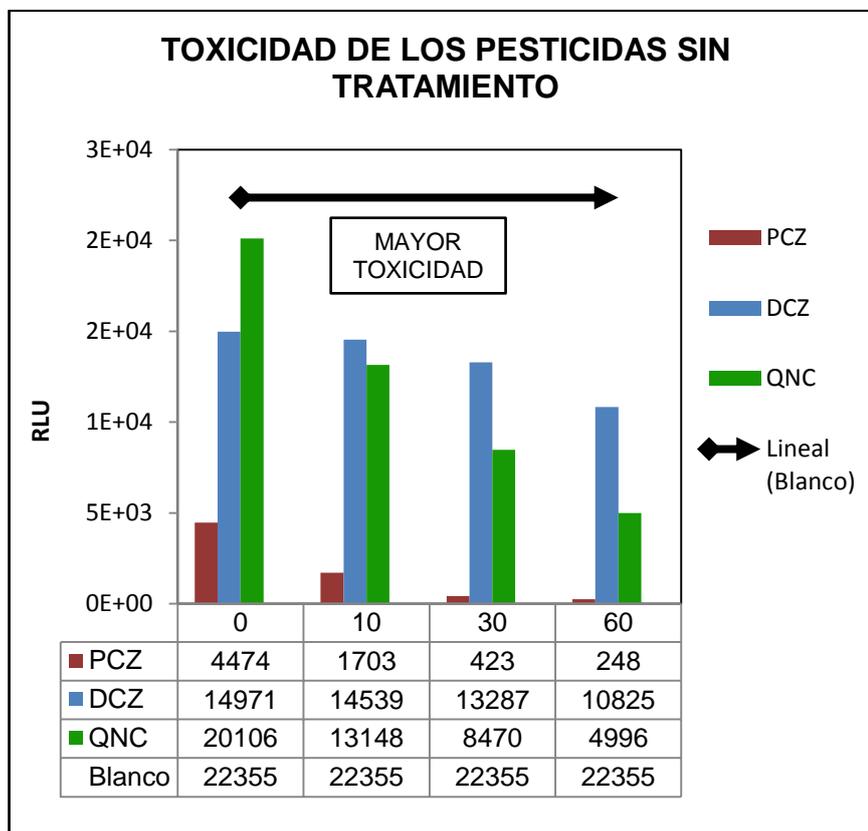


Gráfico 4.24. Comparación de toxicidad de las disoluciones que contienen los pesticidas DCZ, PCZ y QNC antes del tratamiento.

En el Gráfico 4.24, se observa la comparación de la luminiscencia emitida por los pesticidas sin tratar en un mismo intervalo de tiempo, con la finalidad de establecer el compuesto más tóxico.

En este caso el propiconazol es considerado como el compuesto que más daño ha causado a las bacterias, debido a que su índice de luminiscencia es inferior en comparación con el DCZ y QNC.

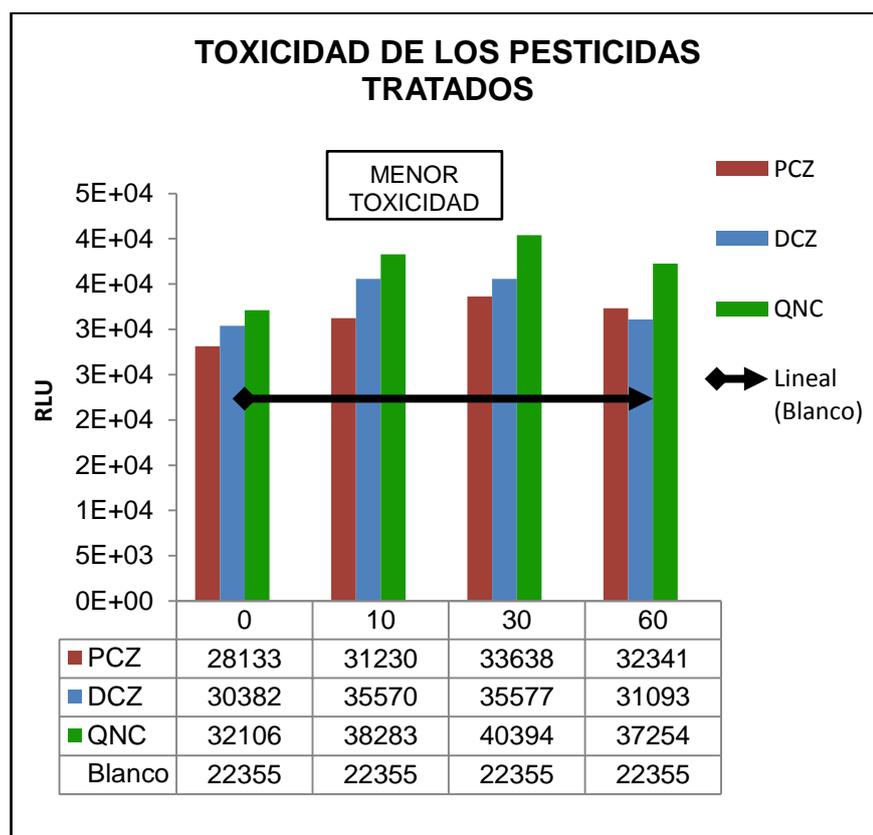


Gráfico 4.25. Comparación de Toxicidad de las disoluciones que contienen los pesticidas DCZ, PCZ y QNC previamente tratados.

El Gráfico 4.24, se observa un crecimiento considerable de luminiscencia en el caso de los 3 pesticidas, ratificando los buenos resultados de mineralización obtenidos al combinar las técnicas de oxidación.

Siendo el quinclorac el de mejores resultados en cuanto a luminiscencia, esto se debe a que los compuestos resultantes de la mineralización no comprometen la luminiscencia emitida por las bacterias.

CAPITULO 5.
CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- ❖ La técnica de oxidación fotólisis carece de eficiencia en la mineralización del propiconazol, difenoconazol y quinclorac, debido a que la radiación UV es el único medio que aporta a la generación de radicales hidroxilos y por lo tanto no es suficiente para que las reacciones de oxidación se efectúen descomponiendo las moléculas de pesticidas.
- ❖ La combinación de las técnicas de oxidación avanzada foto-fenton y fotocatalisis es un tratamiento mucho más efectivo al que se desarrolla cuando se aplican las técnicas por separadas en el proceso de mineralización del propiconazol, difenoconazol y quinclorac.
- ❖ El tiempo de reacción es muy importante al aplicar este tipo de tratamiento, al efectuar las reacciones de 300 minutos para el propiconazol debido a que los porcentajes de mineralización alcanzados son buenos, pero al prolongar el tiempo de la reacción los se refleja una eficiencia mayor.
- ❖ Para el propiconazol a una concentración de 100 ppm se alcanzó una mineralización de 94.34% durante un tiempo de 24 horas y 80.94% en un tiempo de 5 horas, ambas bajo las siguientes condiciones: pH 3, 20 mg de sulfato de hierro y 100 µl de H₂O₂, 1 g.L⁻¹ de TiO₂, agitación

constante a 700 rpm, exposición a radiación UV y uso de aire a partir de los 15 minutos.

- ❖ En el caso del difenoconazol, el porcentaje de mineralización alcanzado en la reacción de 2 horas es 86.3% mientras que para una de 24 horas se registra un 89.25% bajo las siguientes condiciones: pH 5, 20 mg de sulfato de hierro y 100 µl de H₂O₂, 1 g.L⁻¹ de TiO₂, agitación constante a 700 rpm, exposición a radiación UV y uso de aire a partir de los 15 minutos, por lo que se considera que no existe la necesidad de prolongar el tiempo de reacción.
- ❖ El Quinclorac con una concentración inicial de 50 ppm se logró mineralizar un 93% y 94% en un tiempo de reacción igual a 2 y 24 horas respectivamente bajo las siguientes condiciones: pH 3, 25 mg de sulfato de hierro y 100 µl de H₂O₂, 1 g.L⁻¹ de TiO₂, agitación constante a 700 rpm, exposición a radiación UV y uso de aire a partir de los 15 minutos.
- ❖ La luminiscencia emitida por las bacterias registró un crecimiento en las disoluciones previamente tratadas, ratificando la eficiente mineralización obtenida en el proceso.
- ❖ Con respecto a la toxicidad de los pesticidas, se concluye que el propiconazol es considerado el que más afecto a la actividad

bacteriana, debido a que la luminiscencia decrece considerablemente en comparación con el difenoconazol y quinclorac.

- ❖ El quinclorac resultó ser el compuesto de mejor resultados en cuanto a mineralización y toxicidad, ya que sus compuestos intermedios no afectan la luminiscencia emitida por las bacterias.

5.2. Recomendaciones

- ❖ La complejidad de la estructura molecular de los pesticidas conlleva que a temperatura ambiente no se disuelven fácilmente debido a la baja polaridad que tienen estos compuestos, por lo que se recomienda disolver en agua a temperatura cercanas a 90 – 100 °C.
- ❖ A lo largo de las reacciones combinadas es necesario controlar el pH ya que se pueden producir la paralización definitiva de la reacción influyendo así en las velocidades de reacción y en los análisis de TOC y toxicidad.
- ❖ Durante las reacciones es necesario el lavado tanto de las mangueras y de los microfiltros después de cada toma de muestra ya que provocaría contaminación en la toma de la nueva muestra además de la capacidad de retención del filtro
- ❖ En el análisis de toxicidad es primordial regular el pH entre 6 y 8 de cada muestra a ser analizada con la finalidad de crear el medio apto para las bacterias.

BIBLIOGRAFÍA

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

[2] Garriga, C., Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea. Tesis doctoral. Ingeniería de Procesos. Universidad De Las Palmas Gran Canaria, Las Palmas. España, 2007.

[3] Tinoco, C., Briones, D., Degradación de los pesticidas Propiconazol y Difenconazol de las aguas de desecho de los cultivos de banano mediante procesos fotoquímicos. Tesis de grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil. Ecuador, 2012.

[4] González, O., Destoxificación solar fotocatalítica de pesticidas usuales en la agricultura ecuatoriana. Tesis doctoral. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas. España, 2013.

[5] Registro de emisiones de contaminantes del Ecuador-Ministerio del Ambiente, junio 2012.

[6] Hernández, J., Cabrera, J., Rodriguez, M., Estrella, M., Galán, V., Analysis of pesticides residues in bananas. Universidad de Las Palmas de Gran Canarias, Las Palmas. España, 2008.

[7] Codex Alimentarius, 2004

[8] Pazmiño, M., Degradación del herbicida Quinclorac mediante métodos de oxidación avanzada. Tesis de maestría. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil. Ecuador, 2013.

[9] Maloschik, E., Ernst, A., Hegedus, G., Darvas, B., Szekacs, A., Monitoring water pollution pesticides in Hungary. Plan Protection Institute. Hungarian Academy of Science. Hungría, 2006.

[10] Chávez, T. Análisis genético de la resistencia a triazoles en aislados de *Mycosphaerellafijiensis* para poblaciones de Ecuador. Tesis de grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil. Ecuador, 2012.

[11] Xiang Wang, Z., Guang Zhang, C., Synthesis. Cristal structure and spectral properties of a series of metal complexes with 3,4-dimethyl-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing. China, 2013.

[12] 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.

[13] AERU (Unidad de Investigación de Agricultura y Medio Ambiente), Base de datos, Propiedades de los pesticidas, 2012

- [14] Al Rashidi M, El Mouden,, Roth E, Salghi R., 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.
- [15] Gao, M., Song, W., Guo, J., Effect on enzymes and histopathology in earthworm induced by triazole fungicides. Polytechnic University Tianjin, Tianjin. China, 2013.
- [16] Still, J., Griffith, M., Scott, R., Norsworthy, J., Bangarwa, S., Use of propanil and quinclorac tank mixtures for broadleaf weed control on rice levees. University of Arkansas, Arkansas. USA. 2009.
- [17] Saucó, S., Eguren, G., Heinze, H., Effects of herbicides and freshwater discharge on water chemistry, toxicity. Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Montevideo. Uruguay, 2010.
- [18] Programa CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Comisión nacional de energía atómica, Unidad de Actividad Química, Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires. Argentina, 2001.
- [19] Dong Zhu, X., Jun Wang, Y., Xiu Qin, W., Kinetics intermediates and acute toxicity of arsanilic acid photolysis. Institute of Soil Science, Nanjing. China, 2013.

[20] Hsu Huang, H., Hwa Tseng, D., Chuen Juang, L., Heterogeneous photocatalytic degradation of monochlorobenzene in water. Universidad de Vanung. Taiwan, 2008.

[21] Misra, R., Rao, N., Joshi, P., Sikdar, A., Discoloration kinetics of the reactive dyes on visible light irradiated TiO₂ semiconductor photocatalyst. Mechanical Engineering Research Institute Durgapur, Nagpur. India, 2008.

[22] Yanga, R., Wang, M., Shen, Z., Wang, W., Gub, J., Degradation and mineralization of 4-chlorophenol in aqueous solutions by electron beam irradiation in the presence of TiO₂ nanoparticles. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai. China, 2006

[23] Konstantinou, I., Albanis T., Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. Ioannina, Grecia. 2002.

[24] Oller, I., Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Almería, Almería. España, 2008.

[25] 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.

[26] 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 Espectroscopia Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencia).

[27] Stapleton, D., Konstantinou, I., Mantzavinos, D., Papadaki, M., kinetics and mechanisms of photolytic/TiO₂-photocatalytic degradation of substituted pyridines in aqueous solutions. University of Leeds. Leeds. United Kingdom.

[28] 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

[29] Araña, J., Garriga, C., Fernandez, 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

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

[31] Canle, M., Santaballa, J., Vulliet, E., Mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives. Chemical Reactivity and Photoreactivity Group, Universidad de La Coruña. Galicia, España. 2005.

[32] Testa, J., Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO₂, Fe/TiO₂ y Pt/TiO₂. Tesis doctoral. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires. Argentina, 2012.

[33] Martínez, E., Tratamiento químico de contaminantes orgánicos- Proceso Fenton. Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) .Universidad Tecnológica Nacional de Santa Fe, Santa Fe. Argentina.

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

[35] Tizaoui, C., Mezughi, K., Bickley, R., Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/ H₂O₂ and ozone oxidation techniques. Centre for Water Advanced Technologies and Environmental Research (WATER), College of Engineering, Swansea University. Swansea, United Kingdom.

Fishel, F., Pesticide Toxicity Profile. University of Florida, Florida. Usa, (2005).

Pintado, S., Estudios electroquímicos de herbicidas imidazolinónicos, triazínicos y quinolínicos. (2010)

Z, Li., T, Shao., H, Min., X, Xu., Stress response of *Burkholderia cepacia* WZ1 exposed to quinclorac and the biodegradation of quinclorac, Soil Biology and Biochemistry. (2009).

Tizaoui, C., Mezughi, K., Bickley, R., Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/ H₂O₂ and ozone oxidation techniques. Centre for Water Advanced Technologies and Environmental Research (WATER), College of Engineering, Swansea University. Swansea, United Kingdom.

Ahmed, S., Rasul, M., Brown, R., Hashib, M., Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. Centre for Plant and Water Science, Faculty of Sciences, Engineering and Health, CQ University. Australia.

Malato, S., Solar Destoxification, Capítulo 4, Edición de la UNESCO, 2002.

Unidad de Investigación de Agricultura y Medio Ambiente, Base de datos,

Propiedades de Pesticidas (AERU).