



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales

“ESTUDIOS DE ADSORCIÓN POR FTIR PARA DOS HERBICIDAS
PICLORAM Y QUINCLORAC Y DOS FUNGICIDAS DIFENOCONAZOL Y
PROPICONAZOL”

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

ANA MARÍA MURILLO ABRIL

GUAYAQUIL – ECUADOR

AÑO

2014

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por ser mi principal guía y permitirme culminar con esta etapa de mi vida.

A mis padres y hermana que influyeron en mí con su apoyo, paciencia, comprensión, amor incondicional y sabiduría para alcanzar este importante objetivo.

A mi directora de tesis la PhD. Olga González por permitirme ser parte de este trabajo y brindarme su respaldo durante toda mi carrera universitaria.

A mis profesores, amigos y compañeros de carrera que fueron fuente de conocimiento y amistad durante estos años.

DEDICATORIA

A Dios

A mis padres y hermana

A mis profesores y amigos

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ing. Oswaldo Valle
DIRECTOR DCQA

PhD. Olga González
DIRECTORA DE TESIS

PhD. Patricia Manzano
VOCAL PRINCIPAL

VOCAL ALTERNO
Dra. Ema Moreno, MSc.

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)

Ana María Murillo Abril

RESUMEN

El presente proyecto de tesis tiene como objetivo estudiar el comportamiento de cuatro pesticidas, dos herbicidas Picloram y Quinclorac y dos fungicidas Difenoconazol y Propiconazol sobre la superficie del catalizador de Evonik P25 (TiO_2) mediante la aplicación de técnicas de adsorción por FTIR y análisis de espectrometría infrarroja (IR).

La primera parte del estudio consistió en la obtención de isothermas de adsorción de los cuatro pesticidas al mejor pH de adsorción según los modelos de Langmuir y Freundlich, los parámetros permitieron sugerir las posibles formas en que las moléculas son adsorbidas sobre la superficie del catalizador, así como la naturaleza de su interacción.

En la segunda parte del estudio se realizaron los procesos de adsorción a tres distintos pH, donde mediante el análisis y comparación de los espectros IR obtenidos de los cuatro pesticidas se observaron los grupos funcionales que interaccionaron más significativamente con el catalizador.

Los resultados obtenidos de la adsorción sobre el catalizador Evonik P25 para los pesticidas Quinclorac, Picloram, Difenoconazol y el posterior análisis de los espectros IR mostraron que existe una adsorción significativa a pH 3 y 5 para los pesticidas.

Con los resultados de este trabajo se busca establecer las condiciones más favorables para los procesos de adsorción de los pesticidas Quinclorac, Picloram, Difenoconazol y Propiconazol sobre catalizadores de TiO_2 para que sean el punto de partida de futuras investigaciones sobre adsorción en superficies que permitan la posterior degradación de estos pesticidas por otras técnicas.

ABREVIATURAS

INEC	Instituto Nacional de Estadísticas y Censos
ESPAC	Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua
MAGAP	Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
IR	Infrarrojo
TOC	Carbono Orgánico Total
DCQA	Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales
UV	Ultravioleta
CIDIA	Centro Instrumental Químico – Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada
QNC	Quinclorac
Min.	Minutos
IUPAC	Unión internacional de Química Pura y Aplicada
OMS	Organización mundial de la Salud
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

PCL	Picloram
CAS	Servicio Químico Abstracto
DFCZ	Difenoconazol
PCZ	Propiconazol

SIMBOLOGÍA

Ha	Hectárea
%	Porcentaje
g.L ⁻¹	Gramos por litro
TiO ₂	Dióxido de Titanio
mg.g ⁻¹	Miligramos por gramos
mg.m ⁻²	Miligramos por metros al cuadrado
nm	Nanómetros
pH	Potencial de Hidrógeno
W.m ⁻²	Watts por metro al cuadrado
Pa	Pascal
°C	Grados Centígrados
pka	Constante de disociación ácida
DT ₅₀	Tiempo de Desintegración
cm ³ .molécula ⁻¹ s ⁻¹	Centímetros cúbicos por molécula por segundos
HO ⁻	Radical oxidrilo

Km	Kilómetro
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
NaOH	Hidróxido de Sodio
ppm	Partes por millón
ppb	Partes por billón
ml	Mililitros
µm	Micrómetro
mm	Milímetro
L	Litros
mg	Miligramos
rpm	Revoluciones por minuto
N	Normalidad
CO ₂	Dióxido de Carbono
ZnSe	Seleniuro de Zinc
mg.ppm ⁻¹ .g ⁻¹	Miligramos por parte por millón por gramo
>	Mayor que

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	II
DEDICATORIA	III
DECLARACIÓN EXPRESA	V
RESUMEN	VI
ABREVIATURAS	VIII
SIMBOLOGÍA.....	X
ÍNDICE GENERAL	XII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVI
ÍNDICE DE TABLAS	XVIII
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	XX
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Generalidades	2
1.1.1 Generalidades sobre la agricultura ecuatoriana	3
1.2 Definición de Problema	9
1.3 Objetivos	11
1.3.1 Objetivo General.....	11
1.3.2 Objetivos específicos	11

1.4 Metodología General.....	12
CAPÍTULO 2.....	16
2. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1 Adsorción sobre superficies	17
2.1.1 Fundamento Teórico de Adsorción.....	17
2.1.2 Isotermas de Adsorción en sistemas sólido - líquido	18
2.1.3 Isoterma de Langmuir	20
2.1.4 Isoterma de Freundlich	21
2.1.5 Estudios de adsorción sobre diferentes superficies	22
2.1.6 Adsorción sobre TiO ₂	25
2.2 Pesticidas de estudio	27
2.2.1 Quinclorac.....	27
2.2.2 Picloram.....	31
2.2.3 Difenoconazol	34
2.2.4 Propiconazol	38
CAPÍTULO 3.....	42
3. PROCEDIMIENTO	43
3.1 Ubicación	43
3.2 Materiales.....	43

3.2.1 Pesticidas y reactivos utilizados	43
3.2.2 Equipos de Laboratorio.....	44
3.2.3 Materiales de Laboratorio	44
3.3 Procedimiento	45
3.3.1 Procedimiento para la obtención de las isotermas de adsorción	45
3.3.2 Procedimiento para los estudios de adsorción por FT- IR.....	49
3.4 Técnicas de Análisis.....	52
3.4.1 Carbono Orgánico Total (COT).....	52
3.4.2 Análisis de FT – IR	53
CAPÍTULO 4.....	55
4. RESULTADOS.....	56
4.1 Aplicación de los Modelos de Langmuir y Freundlich para la elaboración de las Isotermas de Adsorción y Estudios de adsorción por FT- IR de dos herbicidas y dos fungicidas.....	56
4.1.1 Isotermas de Adsorción para Quinclorac.....	56
4.1.2 Estudios de FT-IR para Quinclorac.....	59
4.1.3 Isotermas de Adsorción para Picloram	62
4.1.4 Estudios de FT-IR para Picloram.....	65

4.1.5 Isotermas de Adsorción para Difenoconazol	69
4.1.6 Estudios de FT-IR para Difenoconazol	71
4.1.7 Isotermas de Adsorción para Propiconazol	76
4.1.8 Estudios de FT-IR para Propiconazol	78
CAPÍTULO 5.....	83
5.1 CONCLUSIONES.....	84
5.2 RECOMENDACIONES	88
BIBLIOGRAFÍA	92
ANEXOS.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de metodología de trabajo para las distintas fases del proyecto de tesis.....	15
Figura 2.1 Formas más típicas de isothermas de adsorción según Giles y Smith.....	19
Figura 2.2 Estructura del Ácido 3, 7 dicloroquinolín, 8 carboxílico (QNC).....	28
Figura 2.3 Estructura del Ácido 4 amino 3, 5, 6 tricloropicolínico (PCL).....	31
Figura 2.4 Estructura del 1 [2 [2 cloro 4 (4 clorofenoxi) fenil] 4metil 1,3 dioxolan 2 ilmetil] 1H - 1, 2, 4 triazol (DFCZ).....	35
Figura 2.5 Estructura del 1 [2 (2, 4 diclorofenil) 4 propil 1, 3 dioxolan 2 ilmetil] 1H-1, 2, 4 triazol (PCZ).....	38
Figura 3.1 Materiales para la elaboración de las isothermas de adsorción de los pesticidas, Laboratorio de Espectrometría, DCQA – ESPOL.....	48
Figura 3.2 Equipo de filtración para realizar los estudios de adsorción por FT-IR, Laboratorio de Espectrometría, DCQA – ESPOL.....	51
Figura 4.1 Estructura de interacción del QNC con el catalizador Evonik P25 a pH 3.....	61

Figura 4.2 Estructura de interacción del PCL con el catalizador Evonik P25 a pH 5.....	67
Figura 4.3 Estructura de interacción del DFCZ con el catalizador Evonik P25 a pH 5.....	74
Figura 4.4 Estructura de interacción del PCZ con el catalizador Evonik P25 a pH 5.....	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Superficie en hectáreas por categoría de uso de suelo a nivel nacional.....	4
Tabla II.	Lista de herbicidas y fungicidas registrados en Agrocalidad.....	8
Tabla III.	Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich – QNC.....	58
Tabla IV.	Bandas de las vibraciones del QNC identificadas por IR.....	60
Tabla V.	Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich - PCL.....	64
Tabla VI.	Bandas de las vibraciones del PCL identificadas por IR.....	65
Tabla VII.	Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich - DFCZ.....	71
Tabla VIII.	Bandas de las vibraciones del DFCZ identificadas por IR.....	72
Tabla IX.	Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich - PCZ.....	78

Tabla X. Bandas de las vibraciones del PCZ identificadas por IR.....	79
---	----

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1.1 Superficie sembrada de banano y arroz - Región Costa.....	5
Gráfico 4.1 Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de QNC sobre el catalizador Evonik P25.....	57
Gráfico 4.2 Espectro de FTIR de referencia de QNC y de interacción con P25 a pH 3, 5 y 7.....	62
Gráfico 4.3 Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PCL sobre el catalizador Evonik P25.....	63
Gráfico 4.4 Espectro de FTIR de referencia de PCL y de interacción con P25 a pH 3, 5 y 7.....	68
Gráfico 4.5 Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de DFCZ sobre el catalizador Evonik P25.....	70
Gráfico 4.6 Espectro de FTIR de referencia de DFCZ y de interacción con P25 a pH 3, 5 y 7.....	75
Gráfico 4.7 Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PCZ sobre el catalizador Evonik P25.....	77
Gráfico 4.8 Espectro de FTIR de referencia de PCZ y de interacción con P25 a pH 3, 5 y 7.....	82

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El uso de los pesticidas o plaguicidas en la agricultura ha crecido durante las últimas décadas, pues son parte importante en la prevención y control de plagas y enfermedades de los cultivos. No obstante, en el listado de estas sustancias empleadas para esta actividad se encuentran algunas consideradas como peligrosas, ya que perjudican seriamente la salud humana y el equilibrio del medio ambiente [1].

Los componentes medioambientales como el aire, suelo y agua son afectados directamente por el uso de pesticidas, que va en aumento por la extensa aplicación en la agricultura, silvicultura y otras actividades domésticas, como insecticidas, repelentes, agentes sinérgicos, fumigantes, fungicidas, herbicidas, defoliantes, desecantes, reguladores de crecimiento y esterilizantes [2].

En el caso del agua, su uso (industrial, agrícola o urbano) produce la contaminación debido a la presencia de diferentes tipos de sustancias [3].

Los efluentes acuosos que contienen estas sustancias se caracterizan por tener baja concentración dada su solubilidad en agua. A pesar de su reducida concentración, tienen una gran peligrosidad a causa de su persistencia en el medio, bioacumulación y su capacidad de contaminar corrientes acuosas naturales, introduciéndose en la cadena trófica de los seres vivos. Estos efluentes se pueden dividir en efluentes industriales cuya fuente de emisión está localizada y es fácil someterlos a tratamiento, efluentes lixiviados de tierras agrícolas que contienen fundamentalmente pesticidas como herbicidas y fungicidas, y cuyo origen no se encuentra localizado [3].

1.1.1 **Generalidades sobre la agricultura ecuatoriana**

En el Anexo A se expone el mapa de uso de la tierra y uso vegetal del Ecuador, en el que se observa que las áreas en color naranja son las destinadas a actividades agrícolas con una superficie total de 4'538,142 has. En su mayoría agrupadas en las provincias del Guayas, Los Ríos, Bolívar, Santo Domingo de los Tsáchilas y Manabí.

En la tabla I se muestra las superficies totales a nivel nacional que son usadas en los diferentes tipos de cultivo desde el año 2010 al 2012, en la que se observa que la

superficie total ocupada por los cultivos permanentes se ha reducido en un 0.3 %, mientras que la superficie total ocupado por los cultivos transitorios ha aumentado un 0.1 % con respecto al año anterior (INEC, 2013).

Tabla I. Superficie en hectáreas por categoría de uso de suelo a nivel nacional.

Uso del Suelo	2010		2011		2012	
	Superficie en uso (ha)	%	Superficie en uso (ha)	%	Superficie en uso (ha)	%
Cultivos Permanentes	1'391,380	11.83	1'379,475	11.83	1'382,918	11.55
Cultivos Transitorios y Barbecho	992,370	8.44	982,313	8.43	1'020,870	8.52
Descanso	193,957	1.65	173,442	1.49	126,981	1.06
Pastos Cultivos	3'409,953	29.00	3'425,412	29.38	3'553,005	29.67
Pastos Naturales	1'509,971	12.84	1'385,549	11.88	1'423,115	11.88
Páramos	539,473	4.59	565,858	4.85	680,272	5.68
Montes y Bosques	3'504,126	29.80	3'536,454	30.33	3'583,055	29.92
Otros Usos	217,056	1.85	210,584	1.81	205,657	1.72
TOTAL	11'758,286	100	11'659,087	100	11'975,873	100

Fuente: INEC – ESPAC, 2013

En la Gráfico 1.1 se muestra la superficie sembrada por los cultivos de banano y arroz con relación a la superficie total usada por todos los cultivos en la región Costa.

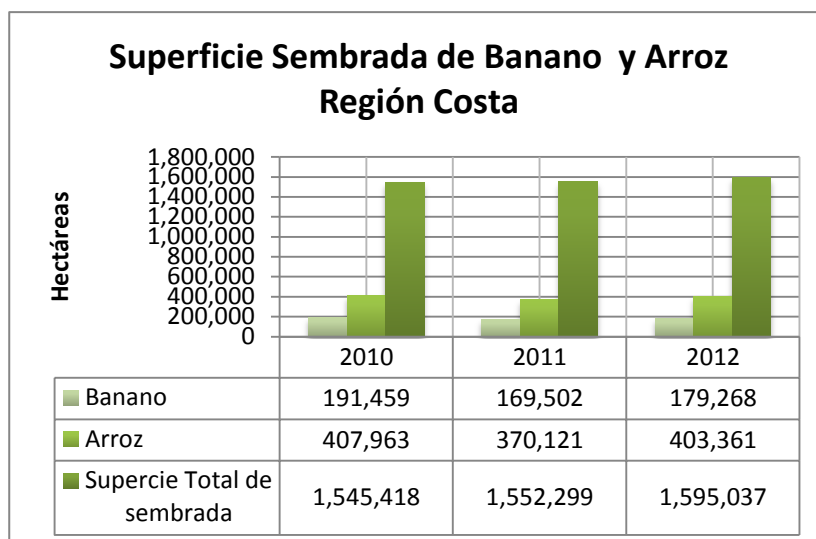


Gráfico 1.1 Superficie sembrada de banano y arroz - Región Costa

Fuente: INEC – ESPAC, 2013

En el año 2011, el 7.97 % de la superficie total sembrada en la región Litoral estaba dedicada al sembrío de arroz, principalmente en las provincias del Guayas, Los Ríos y el Oro con una producción de 1'421,958 toneladas métricas.

El cultivo de banano ocupa el 3.65 % de la superficie total sembrada que corresponde al 17.10 % de los cultivos permanentes distribuidos en las provincias Los Ríos, El Oro, Guayas, Manabí, Santa Elena y Bolívar (MAGAP, 2012).

1.1.2 **Uso de herbicidas y fungicidas en la agricultura**

El método principal para el control de malezas en los países desarrollados es la combinación de labores mecánicas y el uso de herbicidas químicos. A pesar de lo eficaz que este método puede ser, existe preocupación relacionada a la contaminación ambiental, por lo que en algunos países desarrollados, sobre todo de Europa occidental, se han establecido políticas de reducción o racionalización del uso de herbicidas químicos. Se predice que el aumento de la población jugará un papel importante en el aumento de la agricultura, que como consecuencia traerá la intensificación del uso de herbicidas, sobre todo en países menos industrializados [2].

Según el MAGAP, el Difenconazol y Propiconazol son dos de los fungicidas de uso común en los cultivos de banano, los cuales controlan plagas como la Sigatoka Negra. Estos pesticidas además de combatir plagas afectan la calidad del agua de lavado del banano, la cual es descargada directamente en ríos cercanos que son utilizados como fuente de abastecimiento de agua para consumo humano. En cuanto al combate de la maleza en

los diferentes tipos de cultivo, se aplican los herbicidas a base de los ingredientes activos como Quinclorac y picloram en concentraciones variadas o en combinación con otros herbicidas de acuerdo a su modo de acción en las malezas predominantes.

En la tabla II se encuentra una lista resumida de los herbicidas y fungicidas registrados en Agrocalidad, los cuales tienen como ingredientes activos a los pesticidas a ser estudiados en este trabajo de tesis.

Tabla II. Lista de herbicidas y fungicidas registrados en Agrocalidad.

HERBICIDAS		
Producto Comercial	Ingrediente Activo	Composición (g.L⁻¹)
Piamilaq	2.4-D y Picloram	240:64
Crosser, Mestar sl, Estribo sl	2.4-D y Picloram	150:15
Ráfaga, Furdon, Navaja, Terminator, Stoke, Bonanza	2.4-D y Picloram	160:80
Esteron 50 D	2.4-D éster y Picloram	240:30
Tordon 101, Vaquero 101, Truper 101	Picloram y 2.4-D Amina	64:240
Plenum	Picloram y Fluroxypyr	80:80
Combo, Grazon	Picloram y Metsulforon	240:60
Facet SC, Crystal Quinclorac, Recio 250 SC, Crysclorac, Closet, Celtic 25 SC	Quinclorac	250
FUNGICIDAS		
Kempro	Carbendazim y Propiconazol	125:125
Amistar Top	Azoxystrobin y Difenconazol	200:125
Arcord, Escuri 25 EC, Rodim 250 EC, Difenconazole 250 EC, Fidenox, Difecolaq 250, Atómico, Helcore	Difenconazol	250
Locky	Difenconazol y Metalaxyl - M	250:60
Sitil, Taspá	Difenconazol y Propiconazol	250:250
Aletol Plus	Difenconazol y Metalaxyl - M	60:6
Spyrale	Fenprodipin y Difenconazol	375:100
Propilaq 25 CE, Salto 25 EC, Crysconazol 250 EC	Propiconazol	250
Salto Super	Propiconazol	500

Fuente: Agrocalidad, 2014

1.2 Definición de Problema

Según datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), la superficie estimada utilizada para actividades agrícolas en el Ecuador hasta el año 2011 fue de 7,346.07 hectáreas, la cual demandó la utilización de insumos agrícolas como los pesticidas¹.

De acuerdo al MAGAP del Ecuador en el 2012, existen aproximadamente 799 almacenes registrados que expenden insumos agrícolas dentro de los cuales se encuentran los pesticidas. Las provincias Pichincha, Carchi, Tungurahua, Guayas y Los Ríos cuentan con el mayor porcentaje de almacenes de este tipo. Este sería un indicativo de que el uso de pesticidas en la agricultura en esas provincias es masivo, y podría ser una fuente de contaminación para el medio ambiente en esas zonas².

La contaminación ambiental generada en los recursos tales como el agua, exige el estudio y desarrollo de tecnologías económicas y eficaces para la remoción de estas sustancias orgánicas como procesos de oxidación química con ozono, foto degradación,

¹ www.fao.org

² www.agricultura.gob.ec

irradiación UV combinada con ozono, degradación Fenton, degradación biológica, coagulación y adsorción [4].

Normalmente, la combinación de varios de estos métodos permite obtener mejores resultados. El tratamiento más empleado para la eliminación de pesticidas es la adsorción sobre un sólido, que en este caso es el TiO_2 . La adsorción no es un método de destrucción de contaminantes, sino más bien un proceso de concentración del contaminante sobre la superficie del sólido, lo que permitirá que parte de la especies que forman la estructura de este contaminante, y que son tóxicas, se adhieran y queden otras especies menos tóxicas o con concentraciones mínimas en disolución [4].

A nivel ambiental, la adsorción es uno de los métodos conocidos utilizado en los procesos de la eliminación de olores, colores y de compuestos peligrosos como los pesticidas que contaminan principalmente el agua [5].

En trabajos anteriores se plantea el estudio de la adsorción a través de la cinética e isotermas de adsorción como punto de partida para la eliminación de los pesticidas en aguas contaminadas [2], además permiten el análisis y la comparación de diversos tipos de adsorbentes que facilitan la exploración del

potencial de los mismos para la remoción efectiva de pesticidas [4] [6].

Por ello se plantea el uso de procesos adsorción sobre el catalizador Evonik P25 (TiO_2) y su estudio posterior por FTIR, el cual constituiría un aporte para la investigación de futuros métodos de destoxificación de pesticidas que permitan eliminar o reducir estos contaminantes en el agua.

1.3 **Objetivos**

1.3.1 **Objetivo General**

Estudiar el comportamiento de los pesticidas quinclorac, picloram, difenoconazol y propiconazol sobre la superficie del catalizador de TiO_2 (Evonik P25) mediante la aplicación de técnicas de adsorción y análisis de espectrometría infrarroja (FT – IR)

1.3.2 **Objetivos específicos**

1. Elaborar las isotermas de adsorción según los modelos de Langmuir y Freundlich de los pesticidas picloram, quinclorac, difenoconazol y propiconazol en diferentes condiciones de pH.

2. Determinar y analizar los fenómenos de adsorción de los pesticidas mencionados sobre la superficie del catalizador TiO₂ mediante los espectros IR.
3. Analizar el comportamiento de los pesticidas picloram, quinclorac, difenoconazol y propiconazol según los espectros IR obtenidos.

1.4 Metodología General

De acuerdo a los objetivos planteados para la presente tesis, se procederá a trabajar en fases representadas en la figura 1.1, las cuales serán completadas y medirán el avance de la investigación.

El desarrollo de la tesis será realizado en el Laboratorio de Espectrometría y en el Laboratorio de Aguas del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales.

A continuación cada fase se describe detalladamente:

Fase Preliminar: Revisión Bibliográfica

Consiste en la recopilación de bibliografía sobre los fenómenos de adsorción en superficies, catálisis homogénea, estudios de FTIR de pesticidas, isothermas de adsorción, características físico - químicas de los pesticidas a estudiar, etc. Así como también la revisión de las condiciones físico – químicas como cantidad de

catalizador por litro de disolución, pH, tiempo de contacto entre el catalizador y pesticida en disolución, para la realización de las isotermas de adsorción de cada pesticida y los estudios en IR de los mismos.

A. Isotermas de Adsorción

Fase A1: Consiste en la preparación de las soluciones de pesticidas, soluciones ácidas y básicas de trabajo y demás materiales para posterior proceder con la realización de los procesos de adsorción para cada pesticida sobre TiO_2 de acuerdo a las condiciones físico – químicas establecidas en la fase preliminar. El análisis de las soluciones de pesticidas antes y después de someterlas al proceso de adsorción será efectuado en el Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC), ubicado en el laboratorio de Agua del DCQA para la subsecuente obtención de los datos de las isotermas de adsorción.

Fase A2: En esta etapa se trabaja en la elaboración de isotermas de adsorción para cada pesticida a partir de los datos obtenidos, para ello se utilizará el programa estadístico Sigma Plot 11.0, el cual permite el ajuste a las ecuaciones de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich. El análisis de las isotermas de adsorción permitirá conocer el grado de adsorción de cada pesticida sobre el catalizador Evonik P25.

B. Estudios de Adsorción por FTIR

Fase B1: En esta fase se realizan los procesos de adsorción sobre el catalizador TiO_2 a tres distintos pH durante 24 horas. Luego se procede con la extracción del catalizador y su análisis en el equipo FTIR mediante el software OMNIC, ubicado en el laboratorio de Espectrometría de DCQA.

Fase B2: Con los espectros IR obtenidos de cada pesticida se hace una comparación entre el espectro original y los tres espectros recogidos a los diferentes pH. En esta fase se determinará los grupos funcionales que se han adsorbido al catalizador y se identificará el mejor pH de adsorción para cada pesticida.

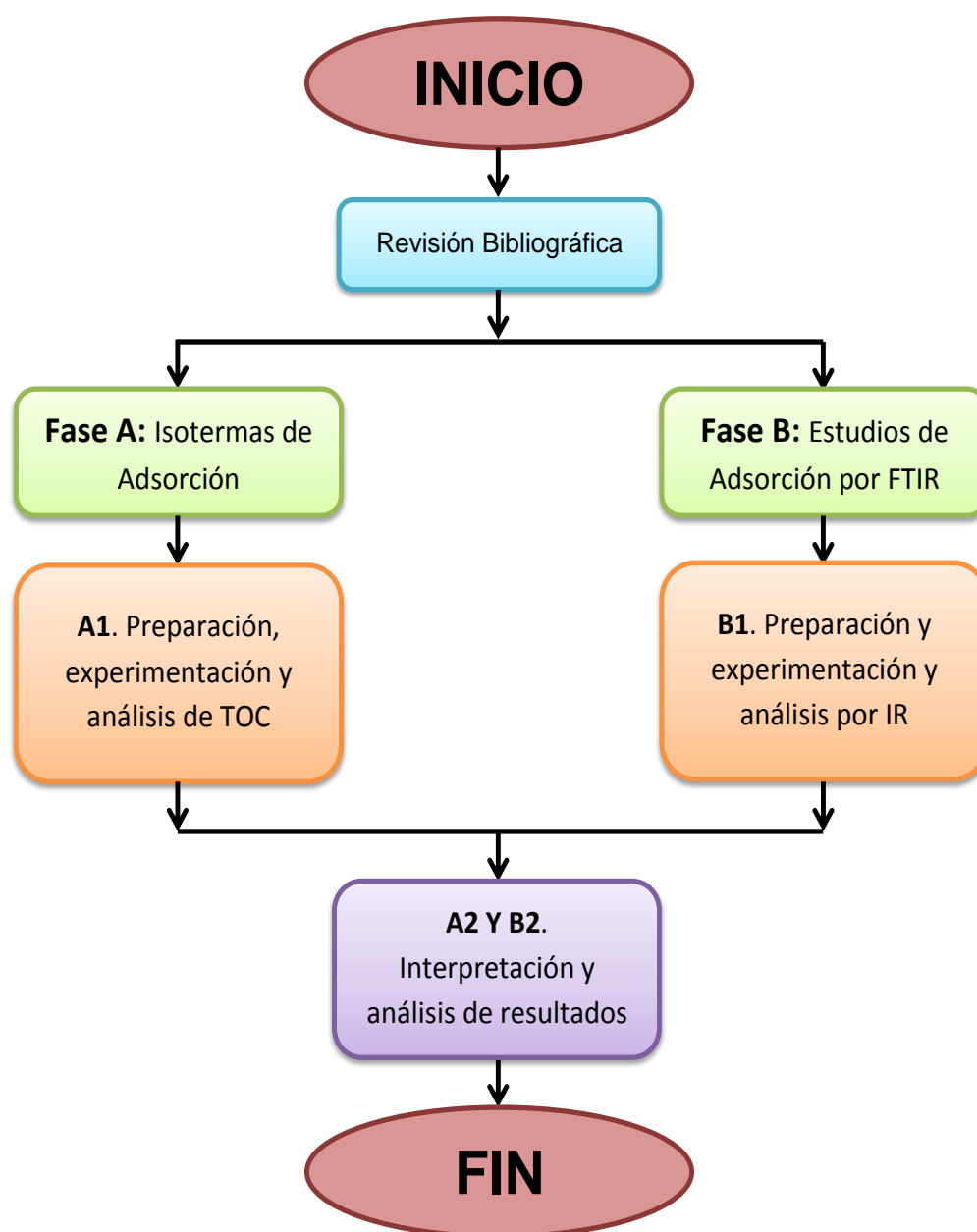


Figura 1.1 Esquema de metodología de trabajo para las distintas fases del proyecto de tesis.

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Adsorción sobre superficies

2.1.1 Fundamento Teórico de Adsorción

En 1773 C. W. Scheele estudió por primera vez el fenómeno de adsorción en gases y posteriormente Lowitz lo hizo en soluciones. En la actualidad es considerado importante en procesos físicos, biológicos y químicos [7].

La adsorción es la acumulación de una sustancia en la superficie o interface que resulta de la atracción entre las moléculas de la superficie de un sólido (adsorbente) y las de un fluido (adsorbato) [8].

De acuerdo al concepto actual de la adsorción puede ser un fenómeno de atracción eléctrica entre el adsorbato y adsorbente, de atracción de Van Der Waals, o una atracción de naturaleza química.

El primer tipo de adsorción se denomina *por* intercambio, en donde los iones de una sustancia se concentran en una superficie como el resultado de una atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.

La adsorción debido a las fuerzas de Van Der Waals se denomina fisisorción, en el cual las moléculas adsorbidas no están fijadas en un lugar específico de la superficie del adsorbente, sino que están libres de transportarse; y, la de naturaleza química denominada quimisorción, cuyas moléculas “adsorbidas químicamente” no están libres para el movimiento en la superficie, debido al enlace químico formado entre el adsorbente y adsorbato [7].

La mayor parte de estos procesos son combinaciones de los tres tipos antes mencionados, sus fuerzas actúan en los diferentes tipos de adsorción e interactúan dando lugar a una concentración del adsorbato determinada en una superficie [7].

2.1.2 **Isotermas de Adsorción en sistemas sólido - líquido**

La adsorción en un sistema sólido – líquido proviene de la separación del soluto de la disolución y su concentración en la superficie del sólido hasta que se establezca un equilibrio dinámico en la superficie, entre la concentración del soluto que está en disolución y la concentración del soluto en la superficie del sólido.

Una forma de expresar este equilibrio es mediante la *isoterma de adsorción*, que representa la cantidad de soluto absorbido por unidad en peso de adsorbente sólido como una función de la concentración del soluto que permanece en disolución a una temperatura constante [7].

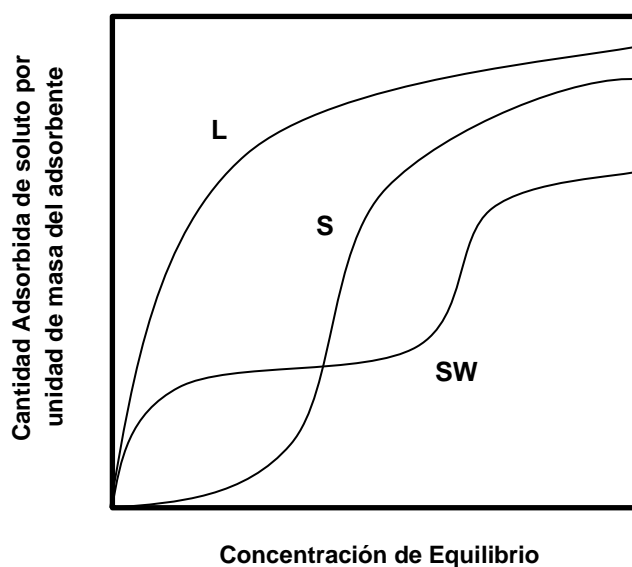


Figura 2.1 Formas más típicas de isotermas de adsorción según Giles y Smith.

Fuente: Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K., 1998.

A pesar de las 18 formas de isotermas distinguidas y clasificadas en estudios realizados por Giles y Smith en 1960, la adsorción en soluciones, tienen relevancia tres (Figura 2.1) de ellas: tipo L (Langmuir), tipo SW (Stepwise) y tipo S [9].

La isoterma *tipo L* usualmente indica que las moléculas han sido adsorbidas en forma plana sobre la superficie del adsorbente, lo que se asocia con una adsorción de monocapa del soluto y una mínima competencia con el solvente (Giles y Smith, 1960).

La isoterma *tipo S* indica una orientación vertical de las moléculas adsorbidas en la superficie del adsorbente, debido a la moderada atracción intermolecular y una alta competencia de las moléculas adsorbidas con el solvente u otra especie adsorbida (Giles y Smith, 1960).

La isoterma *tipo SW*, es un caso especial de la tipo L, donde el soluto tiene una alta afinidad en soluciones diluidas que es completamente adsorbida o no hay una cantidad medible de soluto en disolución (Giles y Smith, 1960).

2.1.3 **Isoterma de Langmuir**

En 1918 Langmuir planteó el modelo de esta isoterma empleando un modelo simplificado. Se basa en cuatro aspectos:

1. La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes.

2. Sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición.
3. Las moléculas absorbidas no interaccionan entre sí.
4. Las moléculas se adsorben sobre la superficie del adsorbente hasta formar una monocapa completa (saturación), en cuyo momento finaliza la adsorción neta [10].

Ecuación 2.1

$$Q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:

Q_e cantidad de soluto absorbido por unidad en masa de adsorbente sólido.

Q_o cantidad máxima de soluto adsorbido para cubrir una monocapa de la superficie.

b constante de equilibrio de Langmuir.

C_e concentración de soluto que permanece en disolución en el equilibrio.

2.1.4 **Isoterma de Freundlich**

Este modelo asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, representada por la ecuación:

Ecuación 2.2

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Donde:

Q_e cantidad de soluto absorbido por unidad en masa de adsorbente sólido.

C_e concentración de soluto que permanece en disolución en el equilibrio.

K_F la constante de Freundlich.

n constante relacionada con el calor de adsorción del soluto, la naturaleza y fortaleza del proceso de adsorción.

2.1.5 Estudios de adsorción sobre diferentes superficies

La adsorción sobre superficies implica el uso y el desarrollo de diferentes adsorbentes entre los cuales están algunos tipos de carbones, arcillas, óxidos de metales, entre otros [9].

La adsorción en carbón es usada extensamente en la remoción de un gran rango de contaminantes orgánicos como lo son los hidrocarburos aromáticos, ácidos húmicos, iones de metales pesados, pesticidas, etc [9].

En el 2004, Ayranci y Hoda han tratado de abundar un estudio provisional para el tratamiento de los pesticidas ametrina, aldicarb, dinoseb y diuron usando una tela de carbón activado comercial, que denotó una remoción del 85 %, con una capacidad de adsorción de $421,58 \text{ mg.g}^{-1}$ [2].

Otro estudio realizado por Salman y Hameed publicado en el 2010, señala que la remoción por adsorción de los pesticidas 2,4-D y el carbofuran usando el carbón activado granular comercial GAC F300, demostró un buen ajuste de los datos de equilibrio a la isoterma de Langmuir determinándose que la capacidad de adsorción del adsorbente fue de 181.82 and 96.15 mg.g^{-1} para el 2,4-D y carbofuran respectivamente [11].

La composición química y la textura de las arcillas naturales o modificadas dependen del origen geológico y de la presencia de impurezas orgánicas e inorgánicas, lo cual influye en los procesos de adsorción [9].

En el Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental de la Universidad Autónoma de Madrid, estudios de diferentes lodos adsorbentes extraídos de

una cantera en España para su uso como barreras geológicas en vertederos urbanos, mostraron que el adecuado porcentaje de arcilla presente en cada uno de ellos favorecieron el proceso de adsorción de los pesticidas atrazina, benzamida, metomil y paraquat [12].

En otro artículo publicado en el año pasado por la revista Applied Clay Science en el 2013, señala que la adsorción del fungicida tiabendazol sobre dos arcillas natural y modificada demostró que la arcilla modificada (63.87 mg.L^{-1}) tuvo un incremento en la capacidad de adsorción comparada con la natural (11.91 mg.L^{-1}), debido al aumento del área superficial, además de exhibir un mejor ajuste de los datos de equilibrio a la isoterma de Langmuir [13].

Algunos óxidos de metales como aluminio, magnesio y silicio pueden ser modificados a un estado estable de alta área superficial específica, por su importancia técnica en adsorbentes dentro de investigaciones aplicadas de adsorción. Otros óxidos (hierro, cromo, níquel, zinc y titanio) muestran una específica actividad adsorbente y catalítica [9].

En un estudio realizado por Armaghan y Amini en el 2013, se plantea la adsorción de los pesticidas organofosforados diazinon y fenitrotión sobre óxido de magnesio nano – cristalino para el análisis del comportamiento de los grupos hidroxilos de cada pesticida sobre la superficie del adsorbente, obteniéndose una cantidad adsorbida de 20 mg.g^{-1} para el diazinon y 0.22 mg.m^{-2} para el fenitrotión [14].

Sistemas de adsorción batch agitados para la reducción de pesticidas pueden ser diseñados a partir de ensayos con adsorbentes de óxidos metálicos, ya que estos sistemas ofrecen el incremento en la velocidad de adsorción en comparación con los procesos de lecho fijo [15].

2.1.6 **Adsorción sobre TiO_2**

El dióxido de titanio (TiO_2) es el catalizador utilizado ampliamente en procesos fotocatalíticos para la eliminación de contaminantes orgánicos [16] [17]. Dentro de estos procesos, la adsorción sobre catalizadores como el TiO_2 toma un papel importante, porque primero establece el equilibrio de adsorción – desorción entre las

especies a ser adsorbidas y la superficie aún no iluminada del catalizador, formándose una capa sobre esta superficie, para después exponer al catalizador a radiaciones como la UV y continúe su proceso fotocatalítico [18].

El TiO_2 se puede presentar en tres formas cristalinas: rutilo, brookita y anatasa, siendo el rutilo y la anatasa las más ventajosas en los procesos de degradación. La anatasa tiene mayor área superficial y alta densidad de zonas activas pero es termodinámicamente menos estable que el rutilo, a pesar de eso tiene mayor capacidad de foto – adsorción y por lo tanto mejor posibilidad fotocatalítica [19].

El TiO_2 Evonik - P25 está compuesto por dos formas cristalinas, la anatasa y el rutilo en una proporción de 80:20, con un 99.5 % de pureza, área superficial de $52 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ y un tamaño promedio de partícula de 27 nm. Es anfótero y su punto isoeléctrico es de pH 6.5 [20].

Según Niyaz Mir y col., en el 2013, en la degradación fotocatalítica del pesticida tiametoxan sobre una suspensión acuosa de varios tipos de TiO_2 , el proceso de

adsorción es investigado para determinar la constante de equilibrio de adsorción, además que el fotocatalizador TiO₂ Degussa P25 (Evonik P25) fue el más eficiente durante el proceso comparado con otros fotocatalizadores hechos de TiO₂ [21].

Otro estudio realizado en el Centro Instrumental Químico – Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria de España, en la adsorción y degradación catalítica del 2,4-diclorofenol en una suspensión de TiO₂, se denota que la variación de los parámetros como la concentración inicial del pesticida, pH y sobre todo la carga del adsorbente (TiO₂) influyen directamente en la adsorción del contaminante [22].

2.2 Pesticidas de estudio

2.2.1 Quinclorac

Generalidades

QNC es un pesticida que pertenece a la clase de tipo auxina de herbicidas que incluye los fenoxi ácidos, ácidos benzoicos y compuestos piridínicos [23]. La estructura molecular del

Quinclorac (Figura 2.2) se basa en el Ácido Quinolín Carboxílico [24].

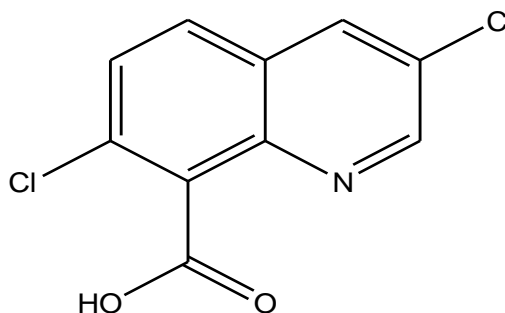


Figura 2.2 Estructura del Ácido 3, 7 dicloroquinolín, 8 carboxílico (QNC)

Usos

Se utiliza principalmente para el control pre y post - emergentes de malas hierbas del tipo *Echinochloa spp.*, *Aeschynomene spp.*, *Sesbania spp.* y *Ipomoea spp.*, que ocurren en el arroz de siembra directa o transplantado [1].

Modo de Acción

Se absorbe rápidamente en el follaje o por las raíces. Su modo de acción no está bien definido, pero se ha propuesto como inhibidor de la síntesis de la pared celular, que conduce al retraso de la elongación de la raíz [25].

Persistencia³

Muy Persistente (450 días en suelo)

Degradación

Según la FAO, tiene una DT_{50} ⁴ mayor a 30 días cuando se somete a hidrólisis entre pH 3 – 9 a 25°C. Se degrada por fotólisis en más de 30 días, en agua estéril a pH 7, 25°C cuando se expone luz artificial durante 660 horas.

La fotólisis del QNC bajo rayos UV y luz solar simulada fue nula, mientras que la adición del fotocatalizador TiO_2 a la disolución con el herbicida incrementó la foto – degradación hasta llegar a su completa mineralización [26].

En la degradación por fotólisis y fotocatalítica sobre TiO_2 del QNC en agua ultra pura y de campos de arroz paddy realizado por Pareja L. y colaboradores en el 2012, se demuestra que después de 10 horas de fotólisis en agua ultrapura, la concentración de QNC declinó un 54% a $700 W.m^{-2}$. Mientras que en la fotocatalisis, la cantidad de

³ Tiempo que permanece el plaguicida en el suelo manteniendo su actividad biológica.

⁴ El tiempo de desintegración mide la cantidad de tiempo que tarda en desaparecer del suelo o del agua el 50 % del compuesto de origen debido a su transformación, mediante procesos de tipo biológicos (biodegradación) y procesos fisicoquímicos (hidrólisis, fotólisis, etc.). FAO

QNC en el agua de campos de arroz paddy removida fue del 98% en 130 min.

Características Físico – Químicas y Toxicológicas

Nombre IUPAC:	Ácido 3, 7-dicloroquinolín- 8-carboxílico
Número de Registro CAS:	84087-01-4
Fórmula química:	$C_{10}H_5Cl_2NO_2$
Masa Molecular relativa:	241.1
Aspecto físico:	Polvo amarillento
Densidad relativa:	1.75
Presión de Vapor:	4×10^{-12} Pa a 25 °C
Punto de Fusión:	272. 4 – 274.9 °C
Solubilidad en agua:	0.07 mg.L ⁻¹ a pH 5.5, 20 °C
Características de Disociación:	pka = 4.35 a 25 °C
Escala de Toxicidad:	Levemente peligroso, categoría III (OMS) Ligeramente tóxico, categoría III (US EPA)
Ecotoxicología:	Mamífero, ratas, bajo Pájaros, aves, moderado Pez, moderado Invertebrados acuáticos, moderado

2.2.2 Picloram

Generalidades

El PCL es un herbicida del tipo auxina, que pertenece a la familia de las piridinas. Es considerado como el más persistente entre los ácidos benzoicos clorados [27]. Su estructura molecular se basa en el Ácido Picolínico (Figura 2.3).

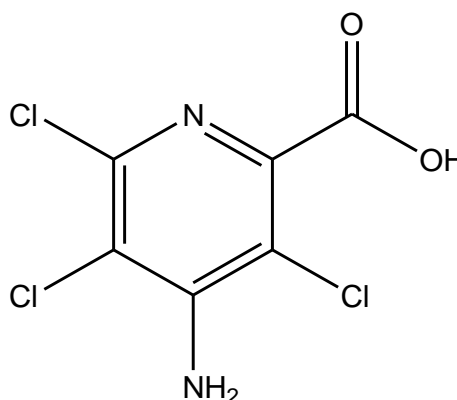


Figura 2.3 Estructura del Ácido 4 amino 3, 5, 6 tricloropicolínico (PCL)

Usos

Se utiliza en el tratamiento de maleza en pastizales, plantas leñosas, malezas de hoja ancha, pasturas de gramíneas, la silvicultura, así como en las tierras de cultivo de arroz, caña de azúcar, cereales, entre otros y en sitios con derecho de vía, como alrededor de las

instalaciones industriales y militares, carreteras, ferrocarriles, aeropuertos, bajo líneas eléctricas y a lo largo de las tuberías [28]. Ejemplos de malezas controladas con éxito utilizando PCL son: *Euphorbia esula*, *Centaurea spp.*, *Linaria vulgaris*, *Rhamnus spp.* y *Elaeagnus angustifolia* [27].

Modo de Acción

Actúa como un regulador de crecimiento de la planta, es decir que imita a las auxinas vegetales u hormonas de una manera que conduce a un crecimiento de las plantas descontrolado y anormal. En general, el PCL es más tóxico para las plantas de hoja ancha que a pastos o granos [29].

Persistencia

Persistente (20 a 300 días en suelo)

Degradación y Remoción

El PCL se descompone por radiación UV pero es muy estable frente a ácidos y álcalis [25].

La degradación fotocatalítica del picloram sobre los catalizadores de TiO₂ Wackherr y P25 estudiada por Abramovic y colaboradores en el 2011, muestra una

cinética de pseudo – primer orden, así como también una completa mineralización del pesticida después de 16 horas de irradiación. Además del análisis del efecto del etanol en la eliminación de los radicales hidroxilo, para demostrar que la degradación fotocatalítica del PCL ocurre principalmente en presencia de radicales hidroxilo [30].

La remoción del PCL también ha sido objeto de estudio en distintos trabajos mediante el proceso de adsorción sobre distintos adsorbentes como en hidrotalcita calcinada HT500 donde se obtuvo evidencia que su adsorción es en forma molecular (Pavlovic y col., 2005), y sobre montmorillonita de óxido de hierro apilado, donde se muestra que su adsorción aumenta mientras más ácido es su pH [31].

Características Físico – Químicas y Toxicológicas

Nombre IUPAC:	Ácido 4-amino- 3, 5, 6-tricloropiridina -2-carboxílico
Número de Registro CAS:	1918-02-1
Fórmula química:	$C_6H_3Cl_3N_2O_2$
Masa Molecular relativa:	241.5

Aspecto físico:	Sólido cristalino blanco
Densidad relativa:	1.81
Presión de Vapor:	8×10^{-8} Pa a 25 °C
Punto de Fusión:	174 – 183 °C
Solubilidad en agua:	560 mg.L ⁻¹ a pH 3, 20 °C,
Características de Disociación:	pka = 2.3 a 22 °C
Escala de Toxicidad:	Improbable que presente un riesgo grave (OMS) Altamente tóxico (US EPA)
Ecotoxicología:	Mamífero, ratas, baja Aves, moderada Pez, moderada Invertebrados acuáticos, moderado Crustáceos acuáticos, no tóxico

2.2.3 Difenoconazol

Generalidades

El DFCZ es un fungicida de amplio espectro que pertenece a la familia de los triazoles (Figura 2.4) [32].

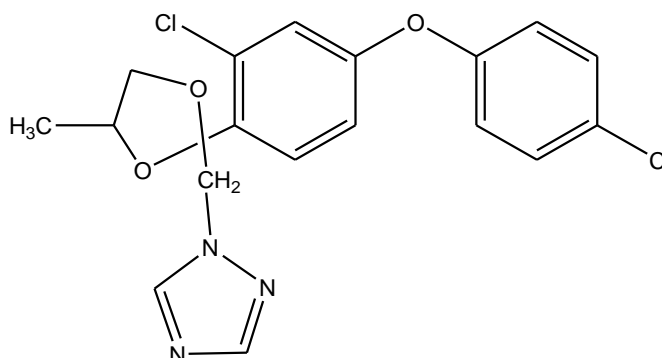


Figura 2.4 Estructura del 1 [2 [2 cloro 4 (4 clorofenoxi) fenil] 4metil 1,3 dioxolan 2 ilmetil] 1H - 1, 2, 4 triazol (DFCZ)

Usos

Es un fungicida con actividad de amplio rango, de larga duración y curativa contra ascomicetos, basidiomicetos, deuteromicetos. Se utiliza contra complejos de enfermedades en uvas, frutas pomáceas, papas, remolacha, banano, plantas ornamentales y diversos cultivos de hortalizas. Así como también se utiliza en el tratamiento de semillas contra una variedad de patógenos en trigo y cebada [25].

Modo de Acción

Es absorbido por las hojas con acropétalo y translocación translaminar. Interfiere en el desarrollo del patógeno por interferencia de la biosíntesis de esteroides en las membranas celulares [25].

Persistencia

Persistente ($DT_{50} = 130$ días en suelo) (IUPAC, 2013)

Degradación

El DFCZ es estable a la hidrólisis y térmicamente estable a 150°C . Su DT_{50} en luz natural es de 145 días [25].

Estudios realizados por Pinto y colaboradores demostraron que el hongo *Lentinula edodes* tiene un alto potencial en la biodegradación de difenoconazol [33].

En la degradación del DFCZ sobre una superficie de cuarzo en presencia de oxidantes atmosféricos, se obtuvo una constante de degradación de $7.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (radicales HO^{\cdot}), además de ser degradado por ozonólisis siguiendo modelos Langmuir Rideal (L-R) and Langmuir-Hinshelwood (L-H). Los resultados obtenidos en ambos estudios demuestran que el tiempo de vida atmosférica del DFCZ es de varios meses, lo que significa que este fungicida es relativamente persistente, y puede ser transportado a largas distancias [34].

El DFCNZ sometido a una oxidación electroquímica usando diamante dopado con boro como ánodo, ha

demostrado ser adecuado para su eliminación casi completa, con una constante de velocidad aparente que aumenta con la densidad de corriente, mientras que es poco afectado por la temperatura y el pH [35].

Características Físico – Químicas y Toxicológicas

Nombre IUPAC:	3-cloro- 4-[(2RS, 4RS; 2RS, 4SR) - 4-metil- 2-(1H- 1, 2, 4-triazol- 1-ilmetil) -1, 3-dioxolan- 2-il] fenil- 4-clorofenil éter
Número de Registro CAS:	19446-68-3
Fórmula química:	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$
Masa Molecular relativa:	406.26
Aspecto físico:	Sólido cristalino blanco
Densidad relativa:	1.37
Presión de Vapor:	3.3×10^{-8} Pa a 25 °C
Punto de Fusión:	82.5°C
Solubilidad en agua:	15 mg.L ⁻¹ a 25 °C,
Características de Disociación:	pka = 1.07 a 25 °C
Escala de Toxicidad:	Moderadamente peligroso, categoría II (OMS) Ligeramente tóxico, categoría III (US EPA)

Ecotoxicología:	Mamífero, ratas, moderada
	Aves, baja
	Pez, moderada
	Invertebrados acuáticos, moderada
	Crustáceos acuáticos, moderada

2.2.4 Propiconazol

Generalidades

El PCZ es un fungicida de amplio rango que pertenece a la familia de los triazoles (Figura 2.5) [25].

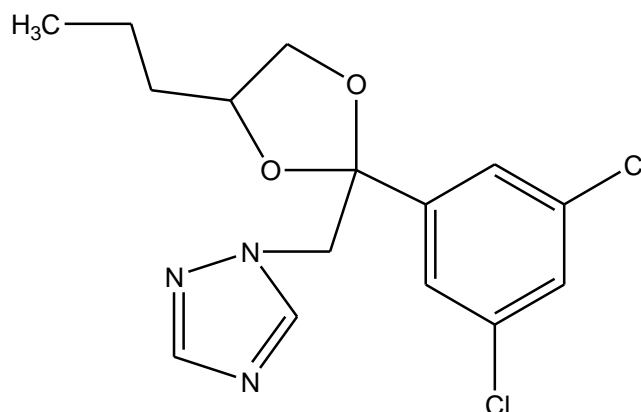


Figura 2.5 Estructura del 1 [2 (2, 4 diclorofenil) 4 propil 1, 3 dioxolan 2 ilmetil] 1H-1, 2, 4 triazol (PCZ)

Usos

El PCZ dispone de una amplia gama de actividad y se utiliza para el control de muchas enfermedades causadas por hongos en los cereales, banano, césped, arroz, maní y el maíz [25].

Uno de los productos elaborados por Laquinsa Andina S.A que contiene un 25 % p/v de PCZ es el Propilaq 25 EC, es, eficaz para combatir enfermedades de importancia económica en varios cultivos y especialmente contra *sigatoka negra* en banano y plátano.

Modo de Acción

Es absorbido a través de la cutícula y se transporta en forma acropetal (de abajo hacia arriba) en las hojas de la planta. Además, actúa como un inhibidor de la biosíntesis del ergosterol, el cual es un compuesto importante en la estabilidad de la membrana celular de los hongos [25].

Persistencia

Persistente (DT_{50} = 214 días en suelo) (IUPAC, 2013)

Degradación

La degradación de PCZ y otros fungicidas ha sido estudiada, mostrando que los procesos de electro oxidación permiten la mineralización casi completa con el 94 - 96 % de TOC removido [36].

Woo y colaboradores estudiaron la biodegradación del PCZ por hongos Basidiomicetos que dio como el

resultado una remoción del 75 % en la presencia de la especie *Trametes versicolor* [37].

No se han encontrado en la literatura, estudios de degradación por fotocatalisis heterogénea y homogénea del PCZ.

Características Físico – Químicas y Toxicológicas

Nombre IUPAC:	(2RS, 4RS; 2RS, 4SR)- 1-[2-(2, 4-diclorofenil)- 4-propil- 1, 3-dioxolan-2-ilmetil]- 1H- 1, 2, 4-triazol
Número de Registro CAS:	60207-90-1
Fórmula química:	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂
Masa Molecular relativa:	342.22
Aspecto físico:	Líquido viscoso amarillo
Densidad relativa:	1.32
Presión de Vapor:	0.056 X 10 ⁻⁸ Pa a 25 °C
Punto de Fusión:	-23 °C
Solubilidad en agua:	150 mg.L ⁻¹ a 20 °C,
Características de Disociación:	pka = 1.09 a 25 °C

Escala de Toxicidad:	Moderadamente peligroso, categoría II (OMS) Moderadamente tóxico, categoría II (US EPA)
Ecotoxicología:	Mamífero, ratas, moderadamente Aves, baja Pez, baja Invertebrados acuáticos, moderadamente Crustáceos acuáticos, moderadamente

CAPÍTULO 3.

METODOLOGÍA

3. PROCEDIMIENTO

3.1 Ubicación

La parte experimental del presente trabajo de tesis se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Espectrometría y el Laboratorio de Aguas del Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), ubicada en el Km. 30.5 Vía Perimetral, Campus Gustavo Galindo en la ciudad de Guayaquil.

Los laboratorios antes mencionados cuentan con la infraestructura necesaria para la realización del presente trabajo, que incluye equipos y materiales de calidad que aseguran la excelente ejecución de los análisis que se deban realizar.

3.2 Materiales

3.2.1 Pesticidas y reactivos utilizados

- Quinclorac técnico: 98 % - Empresa Protectores Químicos para el Campo S.A. – Dupocsa
- Picloram técnico: 95 % - Empresa Protectores Químicos para el Campo S.A. – Dupocsa
- Difenoconazol técnico: 95.66% - Interoc – Custer.
- Propiconazol técnico: 95% - Interoc – Custer

- Catalizador: Dióxido de Titanio (TiO_2) Evonik - P25, 80 % Anatasa, 20 % Rutilo. **CAS:** 13463-67-7
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) a 0.1 N. (A partir de H_2SO_4 98 %, J.T. Baker). **CAS:** 7664-93-9
- Hidróxido de sodio (NaOH) a 0.1 N (A partir de NaOH 98.7 %, J.T. Baker). **CAS:** 1310-73-2
- Agua ultra pura del sistema integral de purificación de agua Milli-Q: COT (18 ppb).

3.2.2 Equipos de Laboratorio

- Equipo de Carbono Orgánico Total: Total Organic Analyzer (TOC V_{CSN}), marca Shimadzu.
- Balanza analítica marca Shimadzu, modelo TX323L.
- Baño de ultrasonido Fisher Scientific, modelo FS60D.
- PH metro marca Sper Scientific, modelo # 840035.
- Agitador magnético, marca IKA modelo: color squide S1.
- Espectrómetro Nicolet iS 10 FT-IR.
- Sistema de Filtración al vacío, marca Sartorius AG.

3.2.3 Materiales de Laboratorio

- Vasos de Precipitación de 100 ml
- Núcleos de Agitación

- Jeringa de 10 ml
- Filtros de jeringa Millipore con porosidad de 0.45 μm
- Filtros de membrana Millipore con porosidad de 0.45 μm de 47 mm
- Otros materiales de vidrio: tubos de ensayos, probetas, matraces aforados, pipetas, cristalizadores.
- Pipetas automáticas

3.3 Procedimiento

El procedimiento analítico para realizar los procesos de adsorción de los herbicidas QNC y PCL, y de los fungicidas DFCZ y PCZ se divide en dos fases:

- A. Isotermas de Adsorción
- B. Estudios de Adsorción por FT-IR

3.3.1 Procedimiento para la obtención de las isotermas de adsorción

Condiciones Experimentales Generales

Todos los procesos de adsorción se realizaron a temperatura ambiente (25 °C). Las disoluciones de los pesticidas fueron preparadas de acuerdo a su máxima solubilidad en agua:

- Disolución de QNC de 50 ppm.
- Disolución de PCL de 120 ppm.
- Disolución de DFCZ de 12 ppm.
- Disolución de PCZ al de 100 ppm.

En cada proceso de adsorción se reguló el pH inicialmente a la disolución de cada pesticida en presencia del catalizador, de acuerdo al mejor pH de adsorción:

- QNC a pH 3
- PCL a pH 3
- DFCZ a pH 5
- PCZ a pH 5

Los procesos de adsorción para la obtención de las isothermas de adsorción de cada pesticida se efectuaron con una concentración de catalizador Evonik - P25 de 1 g.L⁻¹.

Procedimiento General

De acuerdo a la solubilidad máxima consultada en la ficha técnica de cada pesticida, se prepararon 1 L de disoluciones de QNC, PCL, DFZC y PCZ, sometiendo

cada disolución a calentamiento y agitación constante, ya que a temperatura ambiente los pesticidas no se disuelven en agua por su carácter no polar.

Las disoluciones de pesticidas preparadas se filtraron a temperatura ambiente antes de someterlas al proceso de adsorción para eliminar impurezas que puedan causar interferencias analíticas.

Para la elaboración de la isoterma de adsorción de los pesticidas se necesita de la preparación de varias disoluciones a diferentes concentraciones a partir de la disolución a la máxima solubilidad, las cuales se detallan a continuación:

- QNC: disoluciones de 8 – 50 ppm
- PCL: disoluciones de 25 – 120 ppm
- DFCZ: disoluciones de 2 – 12 ppm
- PCZ: disoluciones de 10 – 100 ppm



Figura 3.1 Materiales para la elaboración de las isothermas de adsorción de los pesticidas, Laboratorio de Espectrometría, DCQA – ESPOL.

Para la obtención de las isothermas de adsorción a través de los procesos de adsorción se siguió el siguiente procedimiento [38]:

- Se pesan 50 mg de catalizador TiO_2 Evonik P25 en un vaso de precipitación de 100 ml.
- Se agregan 50 ml de la disolución del pesticida en el vaso de precipitación con el catalizador, el cual debe estar bajo constante agitación a 700 rpm en el agitador magnético.
- El pH de la disolución del pesticida y el catalizador inmediatamente es ajustado de acuerdo a lo establecido anteriormente (pH 3 o 5), agregando unas

gotas ácido sulfúrico 0.1 N o hidróxido de sodio 0.1 N según sea el caso.

- Después del ajuste del pH, se cubre el vaso de precipitación con papel de aluminio para evitar el proceso de evaporación de la disolución.
- Después de 1 hora de agitación en la oscuridad, se recoge 10 ml de la disolución con la jeringa, la cual debe pasar por el filtro de 0.45 μm para evitar que el catalizador contamine el analito.
- Se realiza el mismo procedimiento para cada concentración del pesticida, y las muestras recogidas en tubos de ensayos son llevadas al analizador de carbono orgánico total.

3.3.2 Procedimiento para los estudios de adsorción por FT-IR

Condiciones Experimentales Generales

Todos los estudios de adsorción se realizaron a temperatura ambiente (25 °C). Las disoluciones de los pesticidas fueron preparadas de acuerdo a su máxima solubilidad en agua:

- Disolución de QNC al 98 % de 50 ppm.
- Disolución de PCL al 95 % de 120 ppm.
- Disolución de DFCZ al 95.66 % de 12 ppm.
- Disolución de PCZ al 95 % de 100 ppm.

En cada estudio de adsorción se trabajó a pH 3, 5, y 7, para observar la interacción entre las moléculas de los pesticidas y la superficie del catalizador Evonik - P25.

Los estudios de adsorción de cada pesticida se efectuaron con una concentración de catalizador Evonik - P25 de 1 g.L^{-1} [38].

Procedimiento General

- Se pesan 100 mg de catalizador TiO_2 Evonik P25 en un vaso de precipitación de 100 ml.
- Se agregan 100 ml de la disolución del pesticida en el vaso de precipitación con el catalizador, el cual debe estar bajo constante agitación a 700 rpm en el agitador magnético.
- El pH de la disolución del pesticida y el catalizador inmediatamente es ajustado de acuerdo a lo establecido anteriormente (pH 3, 5 y 7), agregando

unas gotas ácido sulfúrico 0.1 N o hidróxido de sodio 0.1 N según sea el caso.

- Después del ajuste del pH, se cubre el vaso de precipitación con papel de aluminio para evitar o disminuir el proceso de evaporación de la disolución.
- Después de 24 horas de agitación en la oscuridad, se filtra la suspensión con filtro de 0.45 μm para evitar que el catalizador contamine el analito, y se deja seca por otras 24 horas en un desecador.
- Se realiza el mismo procedimiento para cada pesticida, y las muestras recogidas son llevadas al espectrómetro FT – IR.



Figura 3.2 Equipo de filtración para realizar los estudios de adsorción por FT-IR, Laboratorio de Espectrometría, DCQA – ESPOL.

3.4 Técnicas de Análisis

3.4.1 Carbono Orgánico Total (COT) [38]

El análisis del carbono orgánico total en una muestra, indica la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico mediante su transformación en CO_2 , que en este caso permite la determinación de la concentración de carbono del pesticida remanente en la disolución sometida a procesos de adsorción.

Para el fin indicado anteriormente, se ha empleado el Analizador de Carbono Orgánico Total marca Shimadzu modelo TOC - V_{CSH}, cuya función es combustionar la muestra dentro de un tubo relleno de catalizador de platino que está soportado sobre esferas de óxido de aluminio a una temperatura de 680 °C y producir dióxido de carbono, el cual es transportado por un flujo de aire de 150 ml.min⁻¹ de alta pureza, enfriado y secado por deshumidificación. El CO_2 seco es analizado mediante un detector de infrarrojo que genera una señal, cuya área es proporcional a la concentración de carbono presente en la muestra.

La medición del COT se llevó a cabo analizando las muestras por triplicado, las cuales fueron sometidas a los procesos de adsorción y filtradas, para luego introducir los datos obtenidos en el programa estadístico SigmaPlot Versión 11.0 que ajustará los mismos a los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich calculando el coeficiente de regresión lineal.

3.4.2 **Análisis de FT – IR [38]**

El análisis de espectroscopía infrarroja se realiza en el Espectrómetro con transformada de Fourier Nicolet iS10 para el estudio de la interacción que existe entre las moléculas de los pesticidas QNC, PCL, DFCZ y PCZ, y la superficie del catalizador TiO_2 Evonik P25.

El análisis en el FT - IR se inicia tomando un espectro de fondo, que recoge las frecuencias de los compuestos que pudieran estar en el ambiente; entre ellos agua y dióxido de carbono. Se almacena el espectro, que después será utilizado por el equipo para restarlo del espectro de la muestra.

Con una muestra de la sustancia pura (pesticidas y catalizador) se toma un espectro de referencia.

A continuación, las muestras sometidas al proceso de adsorción sobre el catalizador TiO_2 previamente secadas, se depositan sobre el porta muestras cristalino de ZnSe con ángulo de incidencia de 45° para la obtención del espectro infrarrojo mediante el software OMNIC, para luego realizar la comparación entre los diferentes valores de pH ensayados.

El equipo FTIR registra el rango de frecuencia entre 800 y 4000 cm^{-1} . Para los ensayos planificados en este trabajo se aplica la frecuencias entre 1000 y 2000 cm^{-1} .

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1 **Aplicación de los Modelos de Langmuir y Freundlich para la elaboración de las Isotermas de Adsorción y Estudios de adsorción por FT- IR de dos herbicidas y dos fungicidas**

En esta sección se plantea la realización de los estudios de adsorción de los pesticidas quinclorac, picloram, difenoconazol y propiconazol para la obtención de sus respectivas isotermas de adsorción y sus parámetros de acuerdo a los modelos de Langmuir y Freundlich, los cuales mostrarán como cada pesticida se encuentra distribuido entre la fase líquida y sólida cuando el proceso de adsorción haya alcanzado el equilibrio.

Además, se realizaron estudios de adsorción a tres diferentes valores de pH y su posterior análisis por FT – IR, para observar la interacción que existe entre las moléculas de cada pesticida y la superficie del catalizador Evonik P25 y establecer diferencias entre ellos.

4.1.1 **Isotermas de Adsorción para Quinclorac**

La adsorción de QNC se realizó al mejor pH de adsorción (pH = 3.00) a partir de disoluciones con diferentes concentraciones iniciales, colocando 1 g.L⁻¹ de

catalizador TiO_2 Evonik P25 en la disolución de pesticida a una temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ en la oscuridad.

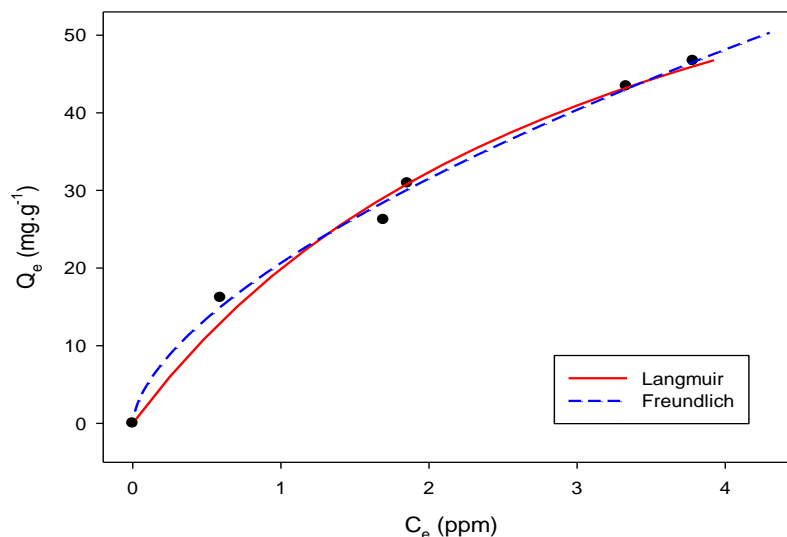


Gráfico 4.1 Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de QNC sobre el catalizador Evonik P25.

Dentro de los procesos de adsorción del QNC se observa que hasta los 15 ppm no se presentan grandes variaciones del sustrato adsorbido sobre el catalizador, pero a partir de los 25 ppm se incrementan gradualmente. En el Gráfico 4.1 se aprecia que el comportamiento del QNC frente al catalizador se ajusta muy bien al modelo de Freundlich, así como se ha ajustado al modelo de Langmuir para concentraciones comprendidas entre 15 ppm y 46 ppm.

Los datos de Q_e y C_e se ajustaron por regresión no lineal a las *Ecuaciones 2.1 y 2.2*, aplicando el programa estadístico SigmaPlot Versión 11.0 para determinar los parámetros para cada modelo, los cuales se presentan en la Tabla III.

Las isothermas de Langmuir y Freundlich obtenidas muestran que la adsorción del QNC sobre el catalizador Evonik P25 es significativa. Además que los datos experimentales obtenidos se ajustan de mejor forma a la isoterma de Freundlich, lo que indica una heterogeneidad energética en la superficie del catalizador.

Tabla III. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich – QNC.

Concentración Máxima [ppm]	46
LANGMUIR	
Q_o b	25.8050
b [ppm ⁻¹]	0.2968
Q_o [mg.g ⁻¹]	86.9441
r^2	0.9876
FREUNDLICH	
K_F [mg.ppm ⁻¹ .g ⁻¹]	20.6501
n	1.6380
r^2	0.9952

Los parámetros de Q_o y b correspondientes a la isoterma de Langmuir manifiestan que la capacidad de adsorción

de la superficie es representativa. El parámetro $n > 1$ de la isoterma de Freundlich, relacionado con la energía de los sitios de adsorción, indica que existe una fuerte interacción entre el pesticida y el catalizador TiO_2 .

La adsorción del QNC sigue una isoterma de tipo L, cuya curvatura describe que las moléculas adsorbidas dificultan la ocupación de los sitios disponibles en la superficie del catalizador, además de una nula competencia con el disolvente.

4.1.2 Estudios de FT-IR para Quinclorac

En el Gráfico 4.2 se muestra el espectro en transmitancia de referencia del QNC y los correspondientes a la adsorción a pH 3, 5 y 7 con el catalizador P25. La asignación de las bandas del quinclorac se indica en la Tabla IV.

La interacción entre el QNC y el P25 a pH 3 y 5, refleja una adsorción más significativa con respecto al pH 7, lo que se traduce en el desplazamiento de las bandas en los espectros de interacción entre el pesticida y el P25.

Tabla IV. Bandas de las vibraciones del QNC identificadas por IR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
1715	$\nu_{C=O}$
1587	$\nu_{C=C}$
1570	
1479	ν_{C-H}
1403	
1363	
1313	
1259	ν_{C-OH}
1230	
1194	ν_{CCN}
1159	
1140	
1102	
1020	

La vibración $\nu_{C=O}$ correspondiente a 1715 cm⁻¹, se refleja en los espectros obtenidos para los tres valores de pH ensayados, mientras que se nota la desaparición de las bandas atribuidas a las vibraciones $\nu_{C=C}$ de los espectros de interacción del QNC con P25, las cuales se encuentran a 1587 y 1570 cm⁻¹.

En el espectro de interacción a pH 3, se observa la vibración ν_{C-H} a una ligera intensidad desde 1479 a 1313 cm⁻¹, y la vibración ν_{C-OH} a 1259 cm⁻¹ con una buena intensidad, atribuidas a una interacción del tipo puente de

hidrógeno del grupo carboxilo y del grupo de quinolínico con el catalizador P25. Además de una adsorción alta reflejada en las bandas desde 1194 a 1020 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones ν_{CCN} .

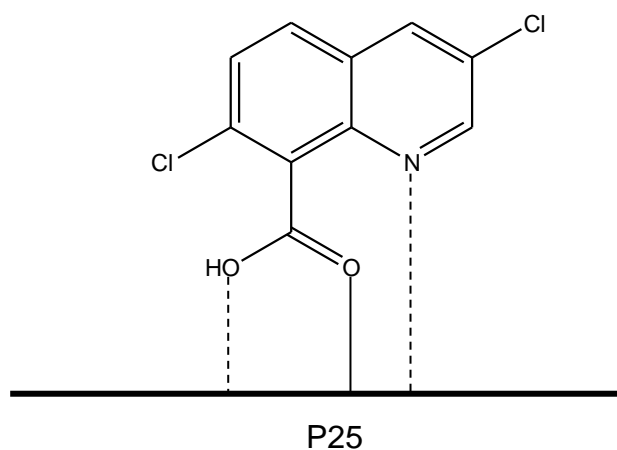


Figura 4.1 Estructura de interacción del QNC con el catalizador Evonik P25 a pH 3.

En el espectro de interacción a pH 5, se observa la banda 1259 cm^{-1} a una intensidad mucho mayor correspondiente a la vibración $\nu_{\text{C-OH}}$ del grupo carboxílico de la molécula, y un decrecimiento en las bandas de 1194 a 1020 cm^{-1} de las vibraciones de ν_{CCN} , indicando una interacción más débil del grupo quinolínico del pesticida con el catalizador P25.

En el espectro de interacción a pH 7, se observa que algunas bandas que corresponden a las vibraciones ν_{C} .

ν_{OH} (1259 cm^{-1}) y ν_{CCN} (1194 a 1020 cm^{-1}) se han unificado y presentan una intensidad más débil en comparación a los otros espectros interacción, lo que indica que los pH alcalinos no facilitan los procesos de adsorción entre el QNC y el P25, mientras a pH ácidos sucede todo lo contrario.

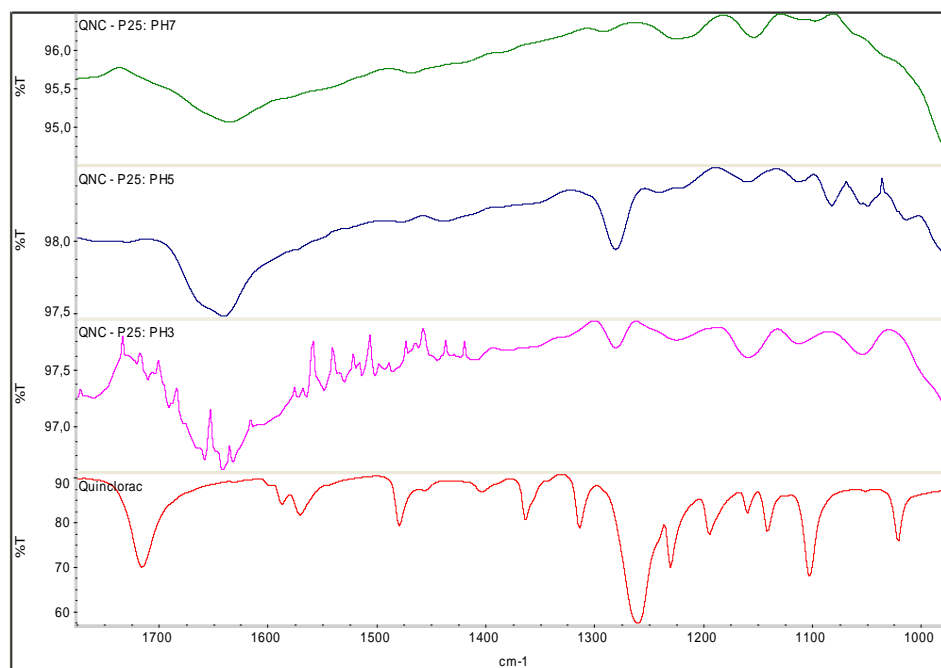


Gráfico 4.2 Espectro de FTIR de referencia de QNC y de interacción con P25 a pH 3, 5 y 7.

4.1.3 Isotermas de Adsorción para Picloram

La adsorción de PCL se realizó al mejor pH de adsorción ($\text{pH} = 3.00$) a partir de disoluciones con diferentes concentraciones iniciales, colocando 1 g.L^{-1} de

catalizador TiO_2 Evonik P25 en la disolución de pesticida a una temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ en la oscuridad.

En el Gráfico 4.3 se observa que hasta los 25 ppm, la adsorción de PCL sobre P25 aumenta lentamente, así como también se incrementan las concentraciones del sustrato en disolución y a valores alrededor de los 50 ppm del PCL no se observan grandes variaciones de la concentración PCL adsorbido.

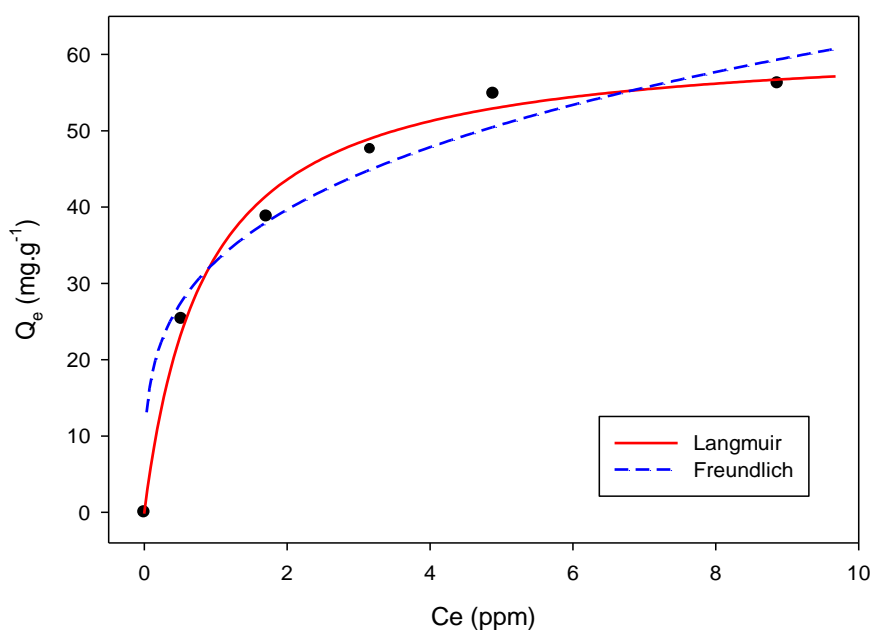


Gráfico 4.3 Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PCL sobre el catalizador Evonik P25.

Los datos de equilibrio se ajustaron muy bien al modelo de la isoterma de Langmuir, así como también se han ajustado los datos al modelo de Freundlich con buen

coeficiente de correlación, en concentraciones comprendidas entre 25 ppm y 60 ppm de PCL.

Los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla V. Dichos resultados dan cuenta de una adsorción moderada del PCL sobre la superficie del P25.

El valor de n mayor a 1 que se relaciona con una distribución irregular de la energía en los sitios de adsorción, sugiere que existe una interacción fuerte entre el sustrato y el catalizador. Aunque un coeficiente de correlación más alto para la isoterma de Langmuir, sugiere que las moléculas de pesticida han sido absorbidas en forma plana en la superficie, lo que se asocia a una adsorción de monocapa.

Tabla V. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich - PCL.

Concentración Máxima [ppm]	60
LANGMUIR	
$Q_o b$	73.0453
b [ppm⁻¹]	1.1753
Q_o [mg.g⁻¹]	62.1503
r^2	0.9934
FREUNDLICH	
K_F [mg.ppm⁻¹.g⁻¹]	32.8987
n	1.7538
r^2	0.9843

4.1.4 Estudios de FT-IR para Picloram

En el Gráfico 4.4 se muestra el espectro en transmitancia de referencia del PCL y los correspondientes a los sometidos al proceso de adsorción a pH 3, 5 y 7 con el catalizador P25. La asignación de las bandas del picloram se indica en la Tabla VI.

Tabla VI. Bandas de las vibraciones del PCL identificadas por IR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
1707	$\nu_{C=O}$
1603	$\nu_{C=N-C}$
1541	ν_{CCN-H}
1460	$\nu_{C=C}$
1435	
1380	ν_{CCN}
1306	
1282	
1240	ν_{C-OH}
1106	ν_{CCN}
1068	

La interacción entre el picloram y el P25 a pH 5 y 7, refleja una adsorción más significativa con respecto al pH 3, lo que se traduce en el desplazamiento de las bandas en los espectros de interacción entre el pesticida y el P25.

La vibración $\nu_{\text{C=N-C}}$ correspondiente a 1603 cm^{-1} , se refleja en los espectros obtenidos para los tres valores de pH ensayados, mientras que se nota la desaparición de la banda atribuida a la vibración $\nu_{\text{C=O}}$ de los espectros de interacción del PCL con P25, las cuales se encuentran a 1587 y 1570 cm^{-1} .

En el espectro de interacción a pH 3, se observa la vibración $\nu_{\text{C=C}}$ a una ligera intensidad a 1460 y 1435 cm^{-1} , y la vibración ν_{CCN} a 1306 y 1282 cm^{-1} con una mayor intensidad. Además, se distingue la ligera adsorción reflejada en la banda a 1240 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones $\nu_{\text{C-OH}}$ y de la vibración ν_{CCN} a 1106 y 1068 cm^{-1} .

En el espectro de interacción a pH 5, a diferencia con el de pH 3, se observa la banda 1541 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu_{\text{CCN-H}}$ del grupo amino, y de la bandas 1460 y 1435 cm^{-1} de la vibración $\nu_{\text{C=C}}$ a una baja intensidad, la cual corresponde al anillo piridínico de la molécula, lo que indica que a este pH hay una interacción leve entre estos grupos de PCL y el P25. Adicionalmente,

se observa una adsorción significativa reflejada en las vibraciones ν_{CCN} y $\nu_{\text{C-OH}}$, lo que implica una interacción alta del OH de grupo carboxílico y del nitrógeno piridínico con el P25.

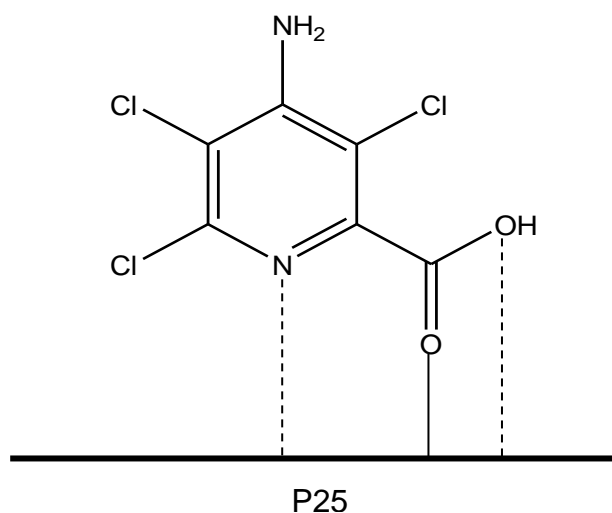


Figura 4.2 Estructura de interacción del PCL con el catalizador Evonik P25 a pH 5.

En el espectro de interacción a pH 7, se observa la banda 1541 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu_{\text{CCN-H}}$ del grupo amino, y de las bandas 1460 y 1435 cm^{-1} de la vibración $\nu_{\text{C=C}}$ a una baja intensidad, la cual corresponde al anillo piridínico de la molécula. Asimismo, se observa una adsorción significativa reflejada en las vibraciones ν_{CCN} y $\nu_{\text{C-OH}}$, similar a la que se muestra en el espectro obtenido a pH 5, aunque con una intensidad menor a

1240 cm^{-1} perteneciente al OH del grupo carboxílico de la molécula.

Los estudios de adsorción muestran que a valores entre pH 5 a 7, los procesos de adsorción entre el PCL y el P25 se facilitan, mientras a pH más bajos sucede todo lo contrario. Estos resultados difieren con los obtenidos por González O [38].

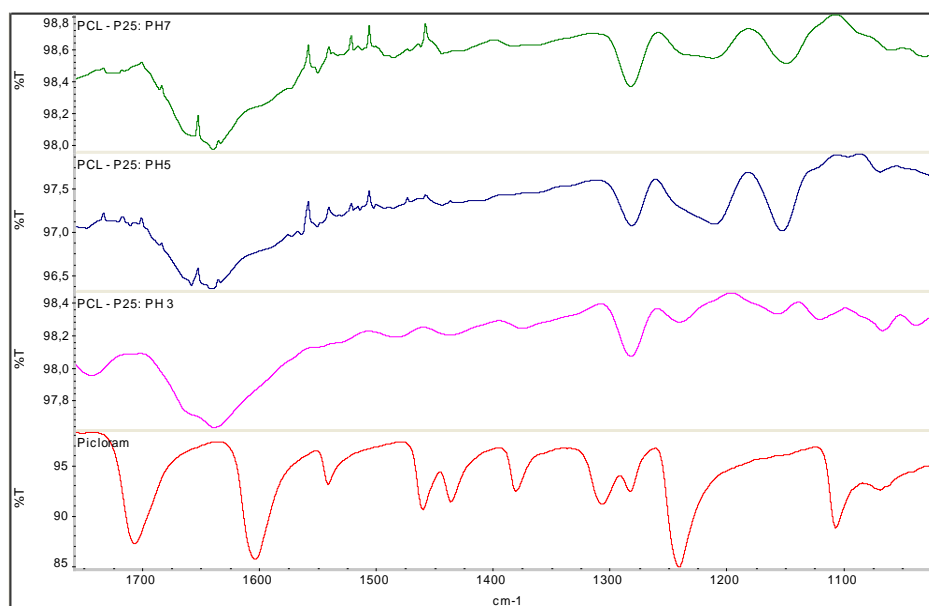


Gráfico 4.4 Espectro de FTIR de referencia de PCL y de interacción con P25 a pH 3, 5 y 7.

4.1.5 **Isotermas de Adsorción para Difenoconazol**

La adsorción de DFCZ se realizó al mejor pH de adsorción (pH = 5.00) a partir de soluciones con diferentes concentraciones iniciales, colocando 50 mg de catalizador TiO_2 Evonik P25 en 50 ml de disolución de pesticida a una temperatura de 25° C en la oscuridad.

En el Gráfico 4.5 se muestran los datos experimentales de la isoterma de DFCZ sobre el catalizador P25 ajustados a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich que representa la capacidad de adsorción del catalizador cuando el pesticida alcanza el equilibrio en disolución.

Dentro de los procesos de adsorción se observa que el comportamiento del DFCZ frente al catalizador se ajusta muy bien al modelo de Langmuir, así como se ha ajustado al modelo de Freundlich con un coeficiente de regresión r^2 mayor a 0.9920.

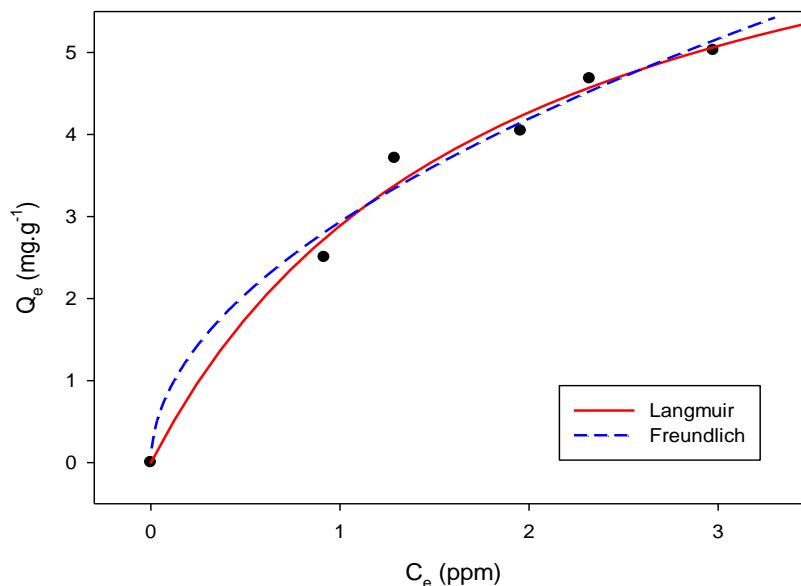


Gráfico 4.5 Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de DFCZ sobre el catalizador Evonik P25.

En la Tabla VII se muestran los parámetros obtenidos a partir de los datos de Q_e y C_e ajustados por regresión no lineal a las *Ecuaciones 2.1* y *2.2*, usando el programa estadístico SigmaPlot Versión 11.0.

Los parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich que constan en la Tabla VII en comparación con los otros pesticidas ensayados, son más bajos debido a que la solubilidad máxima en agua del DFCZ es de 12 ppm y las isotermas se ajustaron a concentraciones comprendidas entre 3 y 8 ppm de DFCZ.

Tabla VII. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich - DFCZ.

Concentración Máxima [ppm]	8
LANGMUIR	
Q_ob	4.4688
b [ppm⁻¹]	0.5464
Q_o [mg.g⁻¹]	8.1786
r²	0.9940
FREUNDLICH	
K_F [mg.ppm⁻¹.g⁻¹]	2.9346
n	1.9421
r²	0.9920

El valor del parámetro n correspondiente a Freundlich es alto comparado con los demás pesticidas, lo que denota una probable formación de multicapa, producto de la quimisorción y fisorción de DFCZ.

La adsorción del DFCZ sigue una isoterma de tipo L, cuya curvatura describe que la ocupación de los sitios del sustrato con moléculas del soluto agregan dificultad a medida que disminuyen los sitios de adsorción disponibles, además indica que no existe una competencia fuerte del disolvente.

4.1.6 Estudios de FT-IR para Difenconazol

En el Gráfico 4.6 se muestra el espectro en transmitancia de referencia del DFCZ y los correspondientes a los sometidos al proceso de adsorción a pH 3, 5 y 7 con el

catalizador P25. La asignación de las bandas del difenoconazol se indica en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Bandas de las vibraciones del DFCZ identificadas por IR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
1603	$\nu_{C=N}, \nu_{C=C}$
1583	
1567	
1486	ν_{CH_2}
1473	
1388	ν_{CH_3}
1355	ν_{CH}
1332	
1308	
1280	ν_{CCN}
1272	
1265	
1235	$\nu_{ph-O-ph}$ aromático
1225	
1216	
1162	ν_{COC} alifático
1136	
1123	
1088	$\nu_{ph-O-ph}$ aromático
1044	
1030	
1019	
1007	

La interacción entre el DFCZ y el P25 a pH 5 y 7, refleja una adsorción más significativa con respecto al pH 3, lo que se traduce en el desplazamiento de las bandas en los espectros de interacción entre el pesticida y el P25.

Las vibraciones $\nu_{C=N}$ y $\nu_{C=C}$, las cuales pertenecen al grupo triazol de la molécula y que corresponden a 1603, 1583 y 1567 cm^{-1} se reflejan en los espectros obtenidos para los tres valores de pH ensayados a diferentes intensidades.

En el espectro de interacción a pH 3, se observa las vibraciones ν_{CH} (CH_2 , CH_3 y CH), a una intensidad débil con respecto al espectro de referencia, y la vibración ν_{CCN} a 1280, 1272 y 1265 cm^{-1} perteneciente al grupo triazol a una intensidad leve. Mientras que se distingue la ligera adsorción reflejada en las bandas comprendidas entre 1235 y 1007 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones ν_{COC} de los tres grupos éter presentes en la molécula de DFCZ.

En el espectro de interacción a pH 5, a diferencia con el de pH 3, se observa las bandas que corresponden a las vibraciones ν_{CH} (CH_2 , CH_3 y CH) más definidas aunque a bajas intensidades. Además se observa la banda a 1272 cm^{-1} de la vibración ν_{CCN} a una intensidad fuerte con respecto a las demás bandas del espectro, lo cual indica

que a este pH existe una interacción entre el grupo triazol del DFCZ y el P25. Por otra parte, se distinguen las vibraciones ν_{COC} (aromáticas y alifáticas) a una intensidad baja en comparación con la vibración ν_{CCN} , lo que indica interacción leve entre los grupos éter de la molécula y el catalizador.

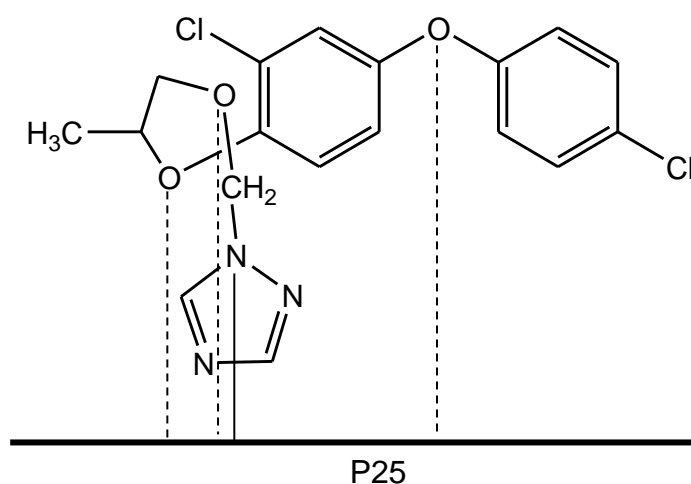


Figura 4.3 Estructura de interacción del DFCZ con el catalizador Evonik P25 a pH 5.

En el espectro de interacción a pH 7, se observa a una leve intensidad las bandas que corresponden a la vibración ν_{CH} (CH_2 , CH_3 y CH), mientras que se distinguen a una intensidad alta tres bandas pertenecientes a las vibraciones ν_{CCN} y ν_{COC} (alifáticas y aromática) del grupo triazol y de los grupos éter, lo cual

se traduce en una fuerte interacción de estos grupos con el P25.

Los estudios de adsorción muestran que a valores entre pH 5 a 7, los procesos de adsorción entre el DFCZ y el P25 se facilitan, siendo que a pH 5 existe una mayor interacción entre el grupo triazol de la molécula y que a pH 7, además de la interacción con el grupo triazol, existe una interacción fuerte entre los grupos éter y el catalizador.

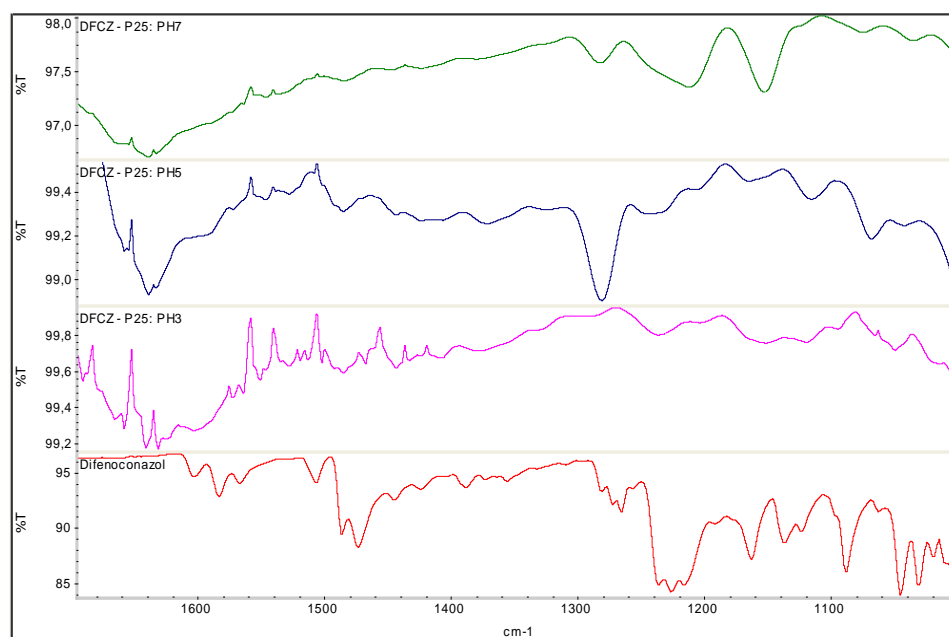


Gráfico 4.6 Espectro de FTIR de referencia de DFCZ y de interacción con P25 a pH 3, 5 y 7.

4.1.7 **Isotermas de Adsorción para Propiconazol**

La adsorción de PCZ se realizó al mejor pH de adsorción (pH = 5.00) a partir de soluciones con diferentes concentraciones iniciales, colocando 50 mg de catalizador TiO_2 Evonik P25 en 50 ml de disolución de pesticida a una temperatura de 25° C en la oscuridad.

En el Gráfico 4.7 se muestran los datos experimentales de la isoterma de PCZ sobre el catalizador P25 ajustados a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich que representa la capacidad de adsorción del catalizador cuando el pesticida alcanza el equilibrio en disolución.

Dentro de los procesos de adsorción se observa que el comportamiento del PCZ frente al catalizador se ajusta muy bien al modelo de Langmuir con un coeficiente de regresión r^2 igual a 0.9948, así como se ha ajustado al modelo de Freundlich con un coeficiente de regresión r^2 igual a 0.9827.

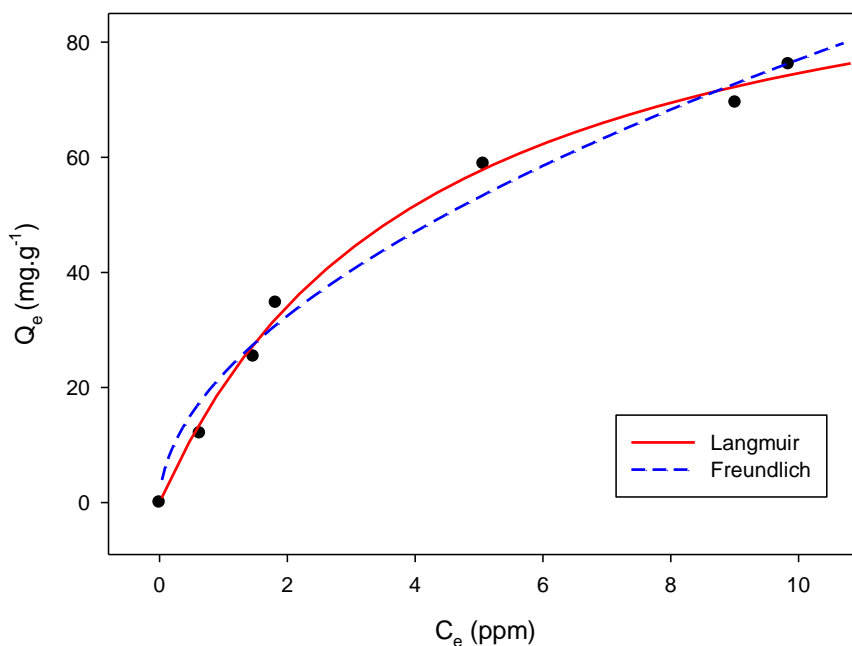


Gráfico 4.7 Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PCZ sobre el catalizador Evonik P25.

Las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich fueron trabajadas para concentraciones de PCZ comprendidas entre 10 y 80 ppm, ya que concentraciones superiores reflejaron resultados dispersos.

Los parámetros de las isotermas que fueron obtenidos usando el programa estadístico SigmaPlot Versión 11.0, a partir de los datos de Q_e y C_e ajustados por regresión no lineal a sus respectivas ecuaciones, se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich - PCZ.

Concentración Máxima [ppm]	80
LANGMUIR	
$Q_o b$	25.1918
b [ppm ⁻¹]	0.2376
Q_o [mg.g ⁻¹]	106.0261
r^2	0.9948
FREUNDLICH	
K_F [mg.ppm ⁻¹ .g ⁻¹]	22.3637
n	1.8625
r^2	0.9827

Las isotermas de Langmuir y Freundlich representadas nos dicen que la adsorción del propiconazol para el catalizador P25 es significativa.

El parámetro n ha sido mayor para el caso del PCZ y DFCZ, lo podría sugerir que entre el catalizador TiO_2 y los pesticidas del tipo triazol hay una fuerte interacción. Además, el valor de K_F que es más alto para el PCZ que para el DFCZ.

4.1.8 Estudios de FT-IR para Propiconazol

En el Gráfico 4.8 se muestra el espectro en transmitancia de referencia del propiconazol y los correspondientes a los sometidos al proceso de adsorción a pH 3, 5 y 7 con el catalizador P25. La asignación de las bandas del propiconazol se indica en la Tabla X.

Tabla X. Bandas de las vibraciones del PCZ identificadas por IR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
1640	$\nu_{C=N}$
1586	
1557	
1505	$\nu_{C=C}$
1464	ν_{CH_2}
1426	
1377	ν_{CH_3}
1355	
1313	ν_{CCN}
1272	
1255	
1208	ν_{COC} alifático
1135	
1104	
1076	
1049	

La interacción entre el PCZ y el P25 a pH 5 y 7, refleja una adsorción más significativa con respecto al pH 3, lo que se traduce en el desplazamiento de las bandas en los espectros de interacción entre el pesticida y el P25.

La vibración $\nu_{C=N}$ perteneciente al grupo triazol de la molécula y que corresponde a 1640, 1586 y 1557 cm⁻¹ del espectro de referencia del PCZ, se presentan en los espectros obtenidos para los tres valores de pH ensayados a diferentes intensidades como una sola

banda a una fuerte intensidad, mientras es notable la desaparición de las bandas atribuidas a las vibraciones ν_{CH} (CH_2 y CH_3) de los espectros de interacción del PCZ con P25, las cuales se encuentran entre 1505 y 1355 cm^{-1} .

En el espectro de interacción a pH 3, la vibración ν_{CCN} a 1313, 1272 y 1255 cm^{-1} perteneciente al grupo triazol se observa a una intensidad leve, además se distingue la mediana adsorción reflejada en las bandas comprendidas entre 1208 y 1049 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones ν_{COC} de los dos grupos éter presentes en la molécula de PCZ.

En el espectro de interacción a pH 5, se observa la banda a 1272 cm^{-1} de la vibración ν_{CCN} a una intensidad media con respecto a las demás bandas del espectro, lo cual indica que a este pH existe una interacción entre el grupo triazol del DFCZ y el P25. Por otra parte, se distingue las vibraciones ν_{COC} a una intensidad alta, lo que indica interacción fuerte entre los grupos éter de la molécula y el catalizador.

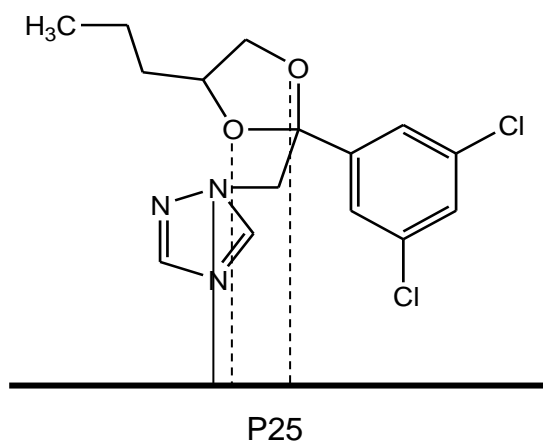


Figura 4.4 Estructura de interacción del PCZ con el catalizador Evonik P25 a pH 5.

En el espectro de interacción a pH 7, a diferencia con el de pH 5, la vibración ν_{CCN} localizada en 1272 cm^{-1} se observa muy disminuida, mientras se distingue a una intensidad alta dos bandas pertenecientes a las vibraciones ν_{COC} de los grupos éter, lo cual se traduce en una fuerte interacción de estos grupos a este pH.

Los estudios de adsorción muestran que a valores entre pH 5 a 7, los procesos de adsorción entre el PCZ y el P25 se facilitan, siendo que a pH 5 existe una mayor interacción entre el grupo triazol de la molécula y que a pH 7, además de la interacción con el grupo triazol, existe una interacción fuerte entre los grupos éter y el catalizador.

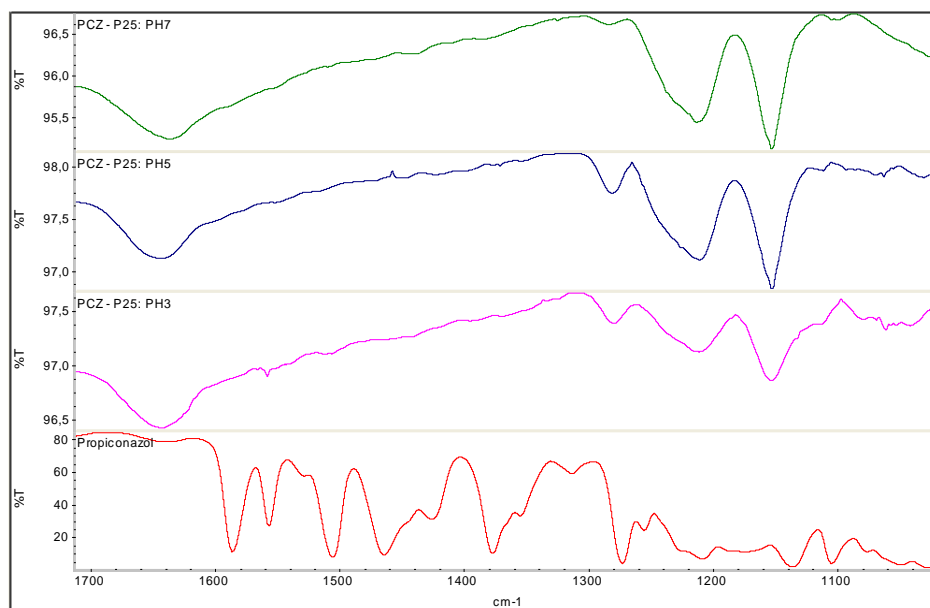


Gráfico 4.8 Espectro de FTIR de referencia de Propiconazol y de interacción con P25 a pH 3, 5 y 7.

CAPÍTULO 5.
CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

1. La adsorción de todos los pesticidas estudiados siguen una isoterma de tipo L, cuya curvatura indica la dificultad de las moléculas adsorbidas en la ocupación de los sitios disponibles de la superficie del catalizador Evonik P25.
2. Las isotermas de Langmuir y Freundlich representadas nos dicen que la adsorción del quinclorac sobre el catalizador Evonik P25 es significativa. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron más a la isoterma de Freundlich, con un valor de n alto, que se traduce en una distribución irregular de la energía de los sitios de adsorción y sugiere que la interacción podría poseer cierta naturaleza química.
3. Los estudios FTIR para el quinclorac han demostrado que existe una adsorción más significativa a pH 3, con una interacción media del grupo carboxilo y del nitrógeno quinolínico de la molécula frente al catalizador Evonik P25, aunque a pH 5 se muestra una interacción más intensa entre el grupo carboxilo y el catalizador.
4. Las isotermas de Langmuir y Freundlich representadas nos indican que la adsorción del picloram sobre el

catalizador Evonik P25 se da a concentraciones superiores a 25 ppm, con un ajuste mayor para la isoterma de Langmuir, el cual sugiere que las moléculas de pesticida han sido absorbidas en forma plana en la superficie y la probable formación de monocapa, producto de una adsorción de tipo química.

5. Los estudios de FTIR para el picloram han demostrado que existe una adsorción más significativa a pH 5, con una interacción fuerte del grupo carboxilo y del nitrógeno piridínico de la molécula con el catalizador Evonik P25.
6. Las isotermas de Langmuir y Freundlich representadas nos indican que la adsorción del difenoconazol sobre el catalizador Evonik P25 es significativa. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron con un óptimo coeficiente de correlación para las dos isotermas. Los parámetros Q_o , b de Langmuir y K_F de Freundlich fueron bajos en comparación con los otros pesticidas estudiados, debido a que la máxima solubilidad del pesticida en agua es la más baja.
7. Los estudios FTIR para el difenoconazol han demostrado que existe una adsorción más significativa a pH 5, con una

interacción fuerte del grupo triazol frente al catalizador Evonik P25, aunque a pH 7 se muestra una interacción más intensa con el catalizador por parte del oxígeno de los tres grupos éter presentes en la molécula.

8. Las isotermas de Langmuir y Freundlich representadas nos dicen que la adsorción del propiconazol sobre el catalizador Evonik P25 es significativa. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron más a la isoterma de Langmuir, con un valor de Q_0 alto, el cual indica que existe una gran cantidad de pesticida adsorbido cubriendo una monocapa de la superficie del catalizador.
9. Los estudios FTIR para el propiconazol han demostrado que existe una adsorción más significativa a pH 5, con una interacción fuerte del oxígeno de los dos grupos éter de la molécula frente al catalizador Evonik P25, una interacción media entre el grupo triazol y el catalizador.
10. El parámetro n que corresponde a la isoterma de Freundlich reflejó un valor alto para los pesticidas difenoconazol y propiconazol, lo que sugiere que existe una interacción entre el catalizador Evonik P25 y pesticidas del tipo triazol. Además indica la probable

formación de multicapa, la cual es producto de procesos combinados de quimisorción y fisisorción.

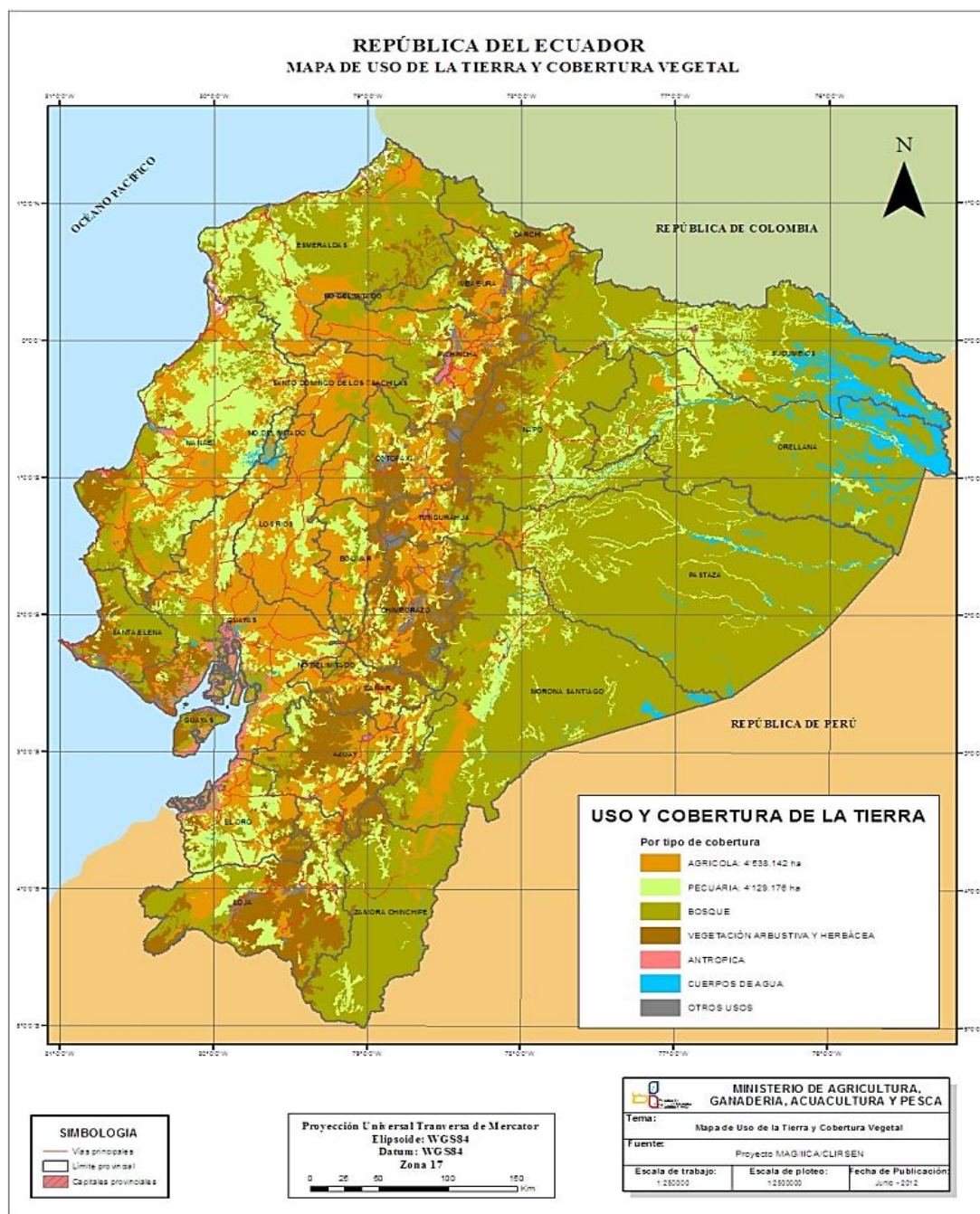
5.2 RECOMENDACIONES

- Por su alto peso molecular, la complejidad de su estructura y su baja polaridad es necesario preparar las disoluciones en agua a temperaturas entre 80 y 100 °C para que se disuelvan totalmente, además de su posterior filtración a temperatura ambiente para eliminar impurezas que puedan causar interferencias en las determinaciones analíticas.
- El regular el pH correctamente de acuerdo al mejor pH de adsorción de cada pesticida es un factor fundamental en la obtención de las isothermas y el análisis por FTIR, ya que influye directamente en la carga del catalizador y posteriormente en su capacidad de adsorción.
- La excelente limpieza de los materiales a utilizar durante toda la metodología analítica es de suma importancia, ya que provocaría una contaminación y la posterior obtención de resultados erróneos.
- Durante la medición de carbono total en el equipo TOC es necesario verificar las curvas de calibración almacenadas en el equipo, para seleccionar las correctas que se ajusten a la cantidad de carbono esperado de cada pesticida.

- Las muestras a ser analizadas en el equipo de FTIR deben ser secadas y tratadas cuidadosamente evitando contaminación de cualquier tipo que puede reflejarse en el espectro IR final obtenido.

ANEXOS

ANEXO A.

**Anexo A. Mapa de Uso de la Tierra y Cobertura Vegetal**

Fuente: Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca - MAGAP
- Sistema de Información Nacional de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca - SINAGAP – 2012

BIBLIOGRAFÍA

[1] Labrada R, Caseley J, Parker C. Manejo de Malezas para países en Desarrollo. Estudio FAO Producción y Protección Vegetal 120. Departamento de Agricultura de la FAO. 1996. Disponible en internet:

<http://www.fao.org/docrep/t1147s/t1147s00.HTM>

[2] Ayranci E, Hoda N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. Chemosphere Journal. 2005; 60: 1600 – 1607.

[3] Sotelo J, Ovejero G, Delgado J, Martínez I. Eliminación de compuestos organoclorados para potabilización de aguas mediante un proceso de adsorción - regeneración en carbón activado, Universidad Complutense de Madrid. 2001. p. 259 – 264.

[4] Gupta V, Ali I, Suhas, Saini V. Adsorption of 2, 4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. Journal of Colloid and Interface. 2006; 299: 556 – 563.

[5] Turbet I, Talanquer V. Sobre Adsorción. Revista Educación Química. 1997. 8: 186 – 190. Disponible en Internet:

<http://www.chem.arizona.edu/tpp/adsorcioneq.pdf>

[6] Pavlovic I, Barriga C, Hermosín M, Cornejo J, Ulibarria M. Adsorption of acidic pesticides 2, 4-D, clopyralid and picloram on calcined hydrotalcite. Applied Clay Science. 2005; 30: 125 – 133.

- [7] Weber W. Control de Calidad del Agua: Procesos Fisicoquímicos. España: Reverté; 2003.
- [8] Izquierdo J, Cunill F, Tejero J, Iborra M, Fité C. Cinética de las Reacciones Químicas. España: Universidad de Barcelona; 2004.
- [9] Rouquerol J, Rouquerol F, Sing K. Adsorption by porous and porous solids. Londres: Academic Press. 1998. p. 1 – 23, 118 – 155, 287 – 347, 355 – 389.
- [10] Jiménez M, Soto J, Villaescusa L. Química física para ingenieros químicos. España: Universidad Politécnica de Valencia. 2006. p. 178.
- [11] Salman J, Hameed B. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. Journal of desalination. 2010; 256: 139 – 135.
- [12] Sánchez-Jiménez N, Sevilla M, Cuevas J, Rodríguez M, Procopio J. Interaction of organic contaminants with natural clay type geosorbents: Potential use as geologic barrier in urban landfill. Journal of Environmental Management. 2012; 95: 182 – 187.
- [13] Roca M, Vieira R, Azevedo D, Baschini M, Sapag K. Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. Journal of Applied Clay Science. 2013; 71: 56 – 63.

- [14] Armaghan M, Amini M. Adsorption of diazinon and fenitrothion on nanocrystalline magnesium oxides. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013; 1 – 30.
- [15] Pirozzi D, Sannino F. Design of a multi-stage stirred adsorber using mesoporous metal oxides for herbicide removal from waste waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014; 2: 211 – 219.
- [16] Chitra S, Paramasivan K, Cheralathan M, Sinha PK. Degradation of 1, 4-dioxane using advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Science Pollution*. 2012; 19: 871 – 878.
- [17] Oncescu T, Stefan M, Oancea P. Photocatalytic degradation of dichlorvos in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Environmental Science of Pollution*. 2010; 17: 1158 – 1166.
- [18] Augugliaro V, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L, Pagliaro M. *Clean by Light Irradiation: Practical Applications of Supported TiO₂*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2010. p. 16 – 20.
- [19] Gávez B., Malato S., Estrada C., Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea. Argentina: Estructplan On Line. 2012. p. 58 – 61.
- [20] Seck E, Doña J, Fernández C, González O, Araña J, Pérez J. Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel

synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental. 2012; 125: 28 – 34.

[21] Mir N, Khan A, Muneer M, Vijayalakshmi S. Photocatalytic degradation of a widely used insecticide Thiamethoxam in aqueous suspension of TiO₂: Adsorption, kinetics, product analysis and toxicity assessment. Journal of Science the Total Environment. 2013; 458 – 460: 388 - 398.

[22] Pulido E, González O, Doña J, Araña J, Pérez J. Adsorption and photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol in TiO₂ suspensions. Effect of hydrogen peroxide, sodium peroxodisulphate and ozone. Journal of Applied Catalysis A General. 2013; 455: 227 – 233.

[23] FAO, Quinclorac: Specifications and Evaluations for Plant Protection Products, 2002. Disponible en internet:
http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/quinclor.pdf

[24] Cobb A, Reade J. Herbicides and Plant Physiology. 2da ed. Inglaterra: Wiley. 2010. p. 133 – 156.

[25] Roberts T, Hutson D, Lee P. Metabolic Pathways of Agrochemicals. Inglaterra: Royal Society of Chemistry. Vol. 1.1998.

- [26] Pinna M, Pusino A. Direct and indirect photolysis of two quinolinecarboxylic herbicides in aqueous systems. *Chemosphere*. 2012; 86: 655 – 658.
- [27] Tu M, Hurd C, Randall J. *Weed Control Methods Handbook*. Wildland Invasive Species Team. 2001. Disponible en internet:
<http://www.invasive.org/gist/handbook.html>
- [28] FAO, Picloram: Specifications and Evaluations for Plant Protection Products, (2004). Disponible en internet:
http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Picloram_2012.pdf
- [29] Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, Picloram: Herbicides Information Profile. Servicio Forestal de la Región Noreste del Pacífico. Oregon. 2000.
- [30] Abramovic B, Sojic D, Despotovic V, Vione D, Pazzi M, Csanádi J. A comparative study of the activity of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 in the photocatalytic degradation of picloram. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011; 105: 191 – 198.
- [31] Brown J, Barbosa C, Torres R, Mercader R, Dos Santos M. Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2012; 58: 25 – 33.

[32] World Health organization, FAO, Pesticides Residues in Food, Summary of the Joint Meeting between FAO experts and WHO group, Suiza, (2007).

[33] Pinto A, Serrano C, Pires T, Mestrinho E, Dias L, Martins D, Caldeira A. Degradation of terbuthylazine, difenoconazole and pendimethalin pesticides by selected fungi cultures. *Science of the Total Environment*. 2012; 435 – 436: 402 – 410.

[34] Al Rashidi M, El Mouden O, Chakir A, Roth E, Salghi R. The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. 2011; 45: 5997 – 6003.

[35] Id El Mouden O, Errami M, Salghi R, Zarrouk A, Assouag M, Zarrok H, Al-Deyab S, Hammouti B. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2012. 7(4): 3437-3445.

[36] Urzúa J, González C, Sepúlveda F, Ureta M, Salazar R. Degradation of conazole fungicides in water by electrochemical oxidation. *Chemosphere*. 2013; 93: 2774 – 2781.

[37] Woo C, Daniels B, Stirling R, Morris P. Tebuconazole and propiconazole tolerance and possible degradation by Basidiomycetes: A wood – based bioassay. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2010; 64: 403 – 408.

[38] González, O. Detoxificación Solar Fotocatalítica de pesticidas usuales en la Agricultura Ecuatoriana. Tesis Doctoral. Ingeniería de Procesos. Universidad De Las Palmas Gran Canaria. Las Palmas, España, 2013.

INEC – ESPAC, Instituto Nacional de Estadísticas y Censos – Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua, Base de datos, Superficie nacional de uso de suelo ecuatoriano, Diciembre 2012.

http://www.inec.gob.ec/estadisticas/?option=com_content&view=article&id=103&Itemid=75

Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca (MAGAP), Servicios, Ecuador, 2014.

<http://servicios.agricultura.gob.ec/>

Agrocalidad, Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de Calidad del Agro, listado oficiales de plaguicidas agrícolas del Ecuador, Enero 2014.

<http://www.agrocalidad.gob.ec/listados-oficiales-plaguicidas-agricolas/>

IUPAC FOOTPRINT, pesticides properties database, características físico – químicas y toxicológicas de pesticidas, Marzo 2014.

<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>