



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA



DESTOXIFICACIÓN FOTOCATALÍTICA
DE PESTICIDAS USUALES EN LA
AGRICULTURA ECUATORIANA
2013

TESIS DOCTORAL
OLGA MARÍA GONZÁLEZ SÁNCHEZ
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

**D. ANTONIO NIZARDO BENÍTEZ VEGA SECRETARIO DEL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS DE LA
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

CERTIFICA,

Que el Consejo de Doctores del Departamento de Ingeniería de Procesos, en sesión del **xx** de **XXX** del 2013, tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación a la tesis doctoral titulada “DESTOXIFICACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PESTICIDAS USUALES EN LA AGRICULTURA ECUATORIANA”, presentada por la doctoranda D^a OLGA MARÍA GONZÁLEZ SÁNCHEZ y dirigida por los Doctores D.FRANCISCO JAVIER ARAÑA MESA Y D. OSCAR MANUEL GONZÁLEZ DÍAZ.

Y para que así conste, y a efectos de los previsto en el Artº 6 del Reglamento para la elaboración, defensa, tribunal y evaluación de tesis doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, **a 17 de Mayo de 2013**.....



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO: *INGENIERÍA DE PROCESOS*

Programa de Doctorado: *Ingeniería Ambiental y Desalinización*

Título de la tesis

***“DESTOXIFICACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PESTICIDAS
USUALES EN LA AGRICULTURA ECUATORIANA”***

Tesis Doctoral presentada por: *D^a Olga María González Sánchez*

Dirigida por los Dres. D. Francisco Javier Araña Mesa

D. Oscar Manuel González Díaz

El Director,

El Director,

La Doctoranda,

Las Palmas de Gran Canaria, a.....de..... de 2013

Agradecimientos

Por el apoyo permanente durante toda la ejecución del presente Trabajo Doctoral, quiero agradecer profundamente a los tutores:

Dr. Francisco Javier Araña Mesa

Dr. Oscar Manuel González Díaz

A todas las personas que integran el Grupo de Fotocatálisis y el Centro Instrumental de Química Física para el Desarrollo de Investigación Aplicada – CIDIA de la ULPGC por la colaboración brindada durante el desarrollo de este trabajo, en especial a los Dres Jesús Pérez Peña, José Miguel Doña, José Alberto Herrera Melián.

Al Dr. Juan Emilio González González y Grupo CAFMA por su apoyo.

A la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL) y Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia y Tecnología (Senescyt) por el financiamiento otorgado para la realización de los estudios doctorales.

Índice general

CONTENIDO

Capítulo 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Usos del agua.....	2
1.2. Generalidades sobre la agricultura ecuatoriana	3
1.3. Uso de Plaguicidas en la producción agrícola.....	5
1.4. Marco legal del agua	7
1.5. Herbicidas utilizados en la producción de arroz - <i>Oryza sativa</i>	8
1.6. Fungicidas utilizados en la producción de banano – <i>Musa</i> sp.	9
1.7. Aplicación de técnicas avanzadas de oxidación	10
1.8. Fundamentos de la Fotocatálisis	11
1.8.1. Fotocatálisis heterogénea	12
1.8.2. Mecanismo de reacción de las especies adsorbidas.....	15
1.8.3. Factores que influyen en el proceso fotocatalítico	17
1.8.3.1. Efecto del pH.....	17
1.8.3.2. Efecto del oxígeno	21
1.8.3.3. Efecto de la concentración inicial del sustrato	21
1.8.3.4. Efecto de la intensidad de la luz	25
1.8.3.5. Efecto de la temperatura	26
1.8.3.6. Efecto de los oxidantes	27
1.8.3.7. Peróxido de hidrógeno	27
1.8.3.8. Adsorción	29
1.9. Procesos Fenton y foto-Fenton.....	31
1.9.1. Química de la reacción Fenton.....	31
1.9.2. Parámetros que afectan la reacción Fenton.....	34
1.10. Tratamientos biológicos de compuestos orgánicos persistentes	36
1.11. Bibliografía	37
Capítulo 2	45
OBJETIVOS, MATERIALES Y MÉTODOS	47
2.1. Objetivos Generales del Trabajo de Tesis Doctoral	47
2.2. Materiales y métodos.	49

2.2.1.	Pesticidas y reactivos utilizados	49
2.2.1.1.	Pesticidas	49
2.2.1.2.	Fotocatalizadores	50
2.2.1.3.	Reactivos	50
2.2.2.	Estudios de la cinética de degradación de los pesticidas	50
2.2.2.1.	Dispositivos y equipos utilizados para la degradación de los pesticidas	50
2.2.2.2.	Procedimiento de la degradación fotocatalítica con TiO ₂	52
2.2.2.3.	Procedimiento de las reacciones de la degradación de pesticidas con reacción Fenton y foto - Fenton	54
2.2.2.4.	Procedimiento de los estudios preliminares de biodegradación.....	55
2.2.2.4.1.	Ensayos de adsorción-absorción sobre grava y picado vegetal.....	55
2.2.2.4.2.	Acondicionamiento de la grava y el picado	56
2.2.2.4.3.	Tratamiento biológico	56
2.2.3.	Estudios de adsorción sobre los fotocatalizadores de TiO ₂	56
2.2.4.	Técnicas de análisis	57
2.2.4.1.	Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	57
2.2.4.2.	Carbono orgánico total (COT)	59
2.2.4.3.	Análisis FTIR	60
2.2.4.4.	Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina <i>Vibrio fischeri</i> (toxicidad)	61
2.2.4.5.	Medición de la colonia de bacterias.....	63
2.2.4.6.	Equipos auxiliares para la experimentación.....	64
Capítulo 3	65
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPANIL SOBRE FOTOCATALIZADORES DE ÓXIDO DE TITANIO (IV), FENTON Y FOTOFENTON		67
3.1.	Antecedentes.....	67
3.2.	Características químicas y físicas	72
3.3.	Toxicidad.....	73
3.4.	Aplicaciones en la agricultura	73
3.5.	Cinética de degradación fotocatalítica del PROPANIL.....	75
3.5.1.	Efecto del pH.....	75
3.5.2.	Estudios cinéticos de la degradación del propanil con P25 y ECT1023t. 82	
3.5.3.	Efecto de la concentración del herbicida	85

3.5.4.	Efecto del peróxido de hidrógeno como fuente adicional de hidroxilos ..	87
3.5.5.	Aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich en los estudios de adsorción	89
3.6.	Análisis de los espectros FTIR	92
3.7.	Degradación de Propanil mediante el Proceso Fenton	94
3.7.1.	Diseño experimental	94
3.7.2.	Efecto de las cantidades de hierro sobre la reacción de degradación del propanil	94
3.7.3.	Efecto de las cantidades de peróxido de hidrógeno.....	96
3.7.4.	Influencia de la radiación UV sobre la reacción	97
3.7.5.	Influencia de la temperatura sobre la reacción	99
3.8.	Aplicación de técnicas combinadas para la degradación de propanil.....	100
3.9.	Tratamiento biológico de propanil.....	106
3.9.1.	Degradación biológica preliminar de propanil sobre grava y picado vegetal	106
3.9.2.	Estudios de adsorción-absorción de propanil sobre grava y picado vegetal	109
3.9.3.	Inoculación del caldo de bacterias sobre los sustratos y adaptación de la flora microbiana al propanil.	110
3.9.4.	Reacciones de biodegradación de propanil con diferentes concentraciones iniciales	111
3.9.5.	Medición de carbono orgánico total de los productos de la reacción de degradación	113
3.9.6.	Comparación de técnicas sobre la degradación y mineralización de propanil	116
3.10.	Conclusiones	119
3.11.	Bibliografía	122
Capítulo 4	125
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PICLORAM SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE TITANIO (IV), REACCIONES FENTON Y FOTOFENTON.....		127
4.1.	Introducción.....	127
4.2.	Características químicas y físicas	130
4.3.	Toxicidad.....	131
4.4.	Usos del PICLORAM en los cultivos de arroz	132
4.5.	Cinética de degradación del PICLORAM.....	133
4.5.1.	Efecto de la concentración del herbicida	146

4.5.2.	Estudios cinéticos de la fotodegradación de picloram con P25 y ECT1023.	148
4.5.3.	Efecto del peróxido de hidrógeno sobre la degradación de picloram a diferentes valores de pH.	152
4.6.	Aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich en los estudios de adsorción con Degussa P25 y ECT1023t.	155
4.7.	Degradación de Picloram mediante el Proceso Fenton.	158
4.7.1.	Diseño experimental	158
4.7.2.	Efecto de las cantidades de hierro sobre la reacción de degradación del picloram	158
4.7.3.	Efecto de las cantidades de peróxido de hidrógeno.	159
4.7.4.	Influencia de la radiación UV sobre la reacción	161
4.7.5.	Influencia de la temperatura sobre la reacción	162
4.8.	Aplicación de técnicas combinadas para la degradación de picloram	164
4.9.	Conclusiones.	168
4.10.	Bibliografía	172
Capítulo 5		175
ESTUDIO PRELIMINAR DE LA DEGRADACIÓN DE LOS FUNGICIDAS DIFENOCONAZOL Y PROPICONAZOL POR MEDIO DE FOTOCATÁLISIS CON OXIDO DE TITANIO Y REACCIONES FENTON Y FOTOFENTON		
5.1.	Introducción.	177
5.2.	Características químicas y físicas	180
5.2.1.	Difenoconazol.	180
5.2.2.	Propiconazol.	181
5.3.	Toxicidad.	182
5.3.1.	Compuestos intermedios o metabolitos del DFCNZ	183
5.3.2.	Compuestos intermedios o metabolitos del PCNZ.	185
5.4.	Aplicaciones del Difenoconazol y Propiconazol en los cultivos de banano ..	187
5.5.	Estudio de la cinética de degradación del DIFENOCONAZOL Y PROPICONAZOL por catálisis heterogénea con TiO ₂ .	187
5.5.1.	Estudio cinético del DIFENOCONAZOL	188
5.5.2.	Estudios cinéticos de la fotodegradación de Difenoconazol con P25 y ECT1023t.	193
5.6.	DEGRADACIÓN DE DIFENOCONAZOL MEDIANTE EL PROCESO FENTON.	194
5.6.1.	Diseño experimental	194

5.6.2.	Efecto de las cantidades de hierro y peróxido de hidrógeno sobre la reacción de degradación del difenoconazol	195
5.6.3.	Influencia de la radiación UV sobre la reacción	197
5.7.	Conclusiones.....	199
5.8.	Cinética de degradación del PROPICONAZOL	200
5.9.	Estudios cinéticos de la fotodegradación de Propiconazol con P25 y ECT1023t.....	204
5.10.	Efecto del peróxido de hidrógeno sobre la degradación de propiconazol a diferentes valores de pH.	206
5.11.	DEGRADACIÓN DE PROPICONAZOL MEDIANTE EL PROCESO FENTON.....	209
5.11.1.	Diseño experimental	209
5.11.2.	Efecto de las cantidades de hierro sobre la reacción de degradación del propiconazol	209
5.11.3.	Efecto de las cantidades de peróxido de hidrógeno.....	210
5.11.4.	Influencia de la radiación UV sobre la reacción	212
5.12.	Conclusiones	213
5.13.	Bibliografía	214
ANEXOS.....		215

Índice de figuras

Figura 1.1: Superficie sembrada de banano y arroz - Región Costa.....	4
Figura 1.2: Evolución de las importaciones de herbicidas.....	5
Figura 1.3: Clasificación de las técnicas avanzadas de oxidación.....	11
Figura 1.4: Esquema del estado de un semiconductor en estado intrínseco (a) y en estado excitado (b).....	12
Figura 1.5: Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación.....	13
Figura 1.6: Procesos de óxido-reducción en la interfase semiconductor-electrolito en condiciones de iluminación.....	14
Figura 1.7: Representaciones gráficas del comportamiento cinético según el modelo Langmuir-Hinshelwood.....	25
Figura 1.8: Comportamiento de la velocidad de reacción en relación a la intensidad de la iluminación.....	26
Figura 2.1: Reactor para fotodegradación de pesticidas.....	51
Figura 2.2: Espectro de irradiancia de la lámpara Philips HB 175.....	52
Figura 2.3: Lámpara Philips HB 175.....	52
Figura 2.4: Sistema HPLC Varian ProStar 325.....	59
Figura 2.5: Analizador TOC Shimadzu, modelo VCSH.....	60
Figura 3.1: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PPN con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 – 4.85mM de H ₂ O ₂	76
Figura 3.2: Mineralización de 0.53 mM de PPN con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 – 4.85 mM de H ₂ O ₂	76
Figura 3.3: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PPN con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 – 4.85mM H ₂ O ₂	80
Figura 3.4: Mineralización de 0.53 mM de PPN con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 – 4.85mM H ₂ O ₂	80
Figura 3.5: Cinética de degradación de PPN (0.53 mM) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferente pH _i :(■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 –H ₂ O ₂ (4.85mM).....	82
Figura 3.6: Cinética de degradación de PPN(0.53 mM) con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferente pH _i :(■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 – H ₂ O ₂ (4.85mM).....	82

Figura 3.7: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PPN con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferente pH _i : (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 – H ₂ O ₂ (4.85mM).....	83
Figura 3.8: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PPN con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferente pH _i : (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 –H ₂ O ₂ (4.85mM)	83
Figura 3.9: Constantes de degradación de PPN.....	84
Figura 3.10: Constantes aparentes de velocidad por área superficial de P25 y ECT1023t a diferente pH _i	85
Figura 3.11: Cinética de degradación de PPN con 1 g·L ⁻¹ de P25 a pH _i = 5, C _i =100 ppm (■) y C _i =50 ppm (◆) y de ECT1023t a pH _i = 5, C _i =100 ppm (■) y C _i =50 ppm (◆)...	86
Figura 3.12: Mineralización de PPN con P25 y ECT1023t a diferentes concentraciones	86
Figura 3.13: Efecto del H ₂ O ₂ en la fotodegradación de PPN y diferentes valores de pH _i : C _i = 0.53 mM, 1 g·L ⁻¹ de P25: (■) pH _i = 3, (◆)pH _i =5 y (▲)pH _i =7.....	88
Figura 3.14: Efecto del H ₂ O ₂ en la mineralización de PPN a diferentes valores de pH _i : C _i = 0.53 mM, 1 g·L ⁻¹ de P25: (■)pH _i = 3, (◆)pH _i =5 y (▲) pH _i =7.....	88
Figura 3.15: Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PPN sobre el fotocatalizador P25	90
Figura 3.16:Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PPN sobre el fotocatalizador ECT1023t.	90
Figura 3.17: Espectros FTIR del PPN (a), y de su interacción con el P25	93
Figura 3.18: Espectros FTIR del PPN (a), y de su interacción con el ECT1023t	93
Figura 3.19: Mineralización de PPN: Concentración inicial de 115.6 ppm [0.53 mM], 250 μL H ₂ O ₂ (2.43 mM) y concentración variable de Fe ²⁺ :(◆) 20 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ , (▲) 25 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ , (●) 30 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ , (■) 40 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺	95
Figura 3.20: Efecto de la concentración de H ₂ O ₂ en la mineralización de PPN con una C _i =115.6 ppm [0.53 mM], 30 ppm de Fe ²⁺ y concentración variable H ₂ O ₂ :(■) 125μL H ₂ O ₂ (1.21 mM), (◆) 250 μL H ₂ O ₂ (2.43 mM), (▲) 500 μL H ₂ O ₂ (4.85mM).	96
Figura 3.21: Mineralización de PPN [0.53mM], 30 ppm Fe ²⁺	98
Figura 3.22: Efecto de la temperatura en la mineralización de PPN [0.53 mM], 150 ppm Fe ²⁺	99
Figura 3.23: Efecto de las TAOs en la mineralización de PPN concentración inicial 0.53 mM - 1g·L ⁻¹ de fotocatalizador y cantidades variables de H ₂ O ₂	101
Figura 3.24: Cromatogramas de una reacción de degradación de PPN con reactivos Fenton a diferentes tiempos de reacción	102

Figura 3.25A: Evolución de la toxicidad y COT durante el tratamiento fotocatalítico de una disolución acuosa 0.53mM de PPN con 1 g·L ⁻¹ de P25 a pH 7.....	103
Figura 3.25B: Evolución de la toxicidad y COT durante el tratamiento fotocatalítico de una disolución acuosa 0.53mM de PPN con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a pH 7.....	103
Figura 3.26A: Evolución de la toxicidad y COT durante el tratamiento combinado de una disolución acuosa de PPN con una concentración 0.53mM con reactivos Fenton: 30 ppm Fe ²⁺ (0.54 mM) y 500 µL H ₂ O ₂ (4.85 mM), en los primeros 15 minutos y después con adición de 1 g·L ⁻¹ de fotocatalizador P25.....	104
Figura 3.26B: Evolución de la toxicidad y COT durante el tratamiento combinado de una disolución acuosa de PPN con una concentración 0.53mM con reactivos Fenton: 30 ppm Fe ²⁺ (0.54 mM) y 500 µL H ₂ O ₂ (4.85 mM), en los primeros 15 minutos y después con adición de 1 g·L ⁻¹ de fotocatalizador ECT1023t.....	104
Figura 3.27: Degradación de PPN, concentración inicial de 10 ppm, a pH 7 sobre un lecho de 100 g de grava con carga bacteriana mixta.	107
Figura 3.28: Cromatogramas de los productos de degradación biológica de PPN con una concentración inicial de 10 ppm, a 30, 60 minutos y después de 24 horas utilizando un lecho de 100 g de grava con carga bacteriana mixta.	108
Figura 3.29: Cromatogramas de la degradación biológica de PPN con una concentración inicial de 10 ppm, a 30, 60 minutos y después de 24 horas utilizando un lecho de 30 g de picado vegetal con carga bacteriana mixta.	108
Figura 3. 30: Adsorción-absorción de PPN, C _i : 50 y 100 ppm sobre un lecho de 100 g de grava y 30g de picado vegetal lavado.	110
Figura 3.31: Degradación biológica de PPN a diferentes concentraciones de 25 ppm (*), 50 ppm (▲), 100 ppm (◆) y 200 ppm (■) sobre 30 g de picado vegetal con carga bacteriana mixta.....	111
Figura 3.32: Degradación biológica de PPN a diferentes concentraciones de 25 ppm (*), 50 ppm (▲), 100 ppm (◆) sobre 100 g de grava con carga bacteriana mixta.	111
Figura 3.33: Cromatogramas de la degradación biológica de PPN a los 30 minutos de iniciada la reacción	113
Figura 3.34: Mineralización de los productos de la degradación biológica de PPN a diferentes concentraciones de 25 ppm (◆), 50 ppm (■) y 100 ppm (*) sobre 30 g de picado vegetal.	114
Figura 3.35: Mineralización de los productos de la degradación biológica de PPN a diferentes concentraciones de 25 ppm (◆), 50 ppm (▲) y 100 ppm (*) sobre 100 g de grava.....	114
Figuras 3.36A y B: Comparación de la degradación de PPN con aplicación de varias técnicas: A: C _i = 50 ppm, B: C _i = 100 ppm.....	117

Figuras 3.37A y B: Resultados de la mineralización de PPN de acuerdo a las técnicas aplicadas	118
Figura 4.1: Espectro de IR de PCL a pH 5 sobre el fotocatalizador P25	135
Figura 4.2: Espectro de IR de PCL a pH 5 sobre el fotocatalizador ECT1023t.....	135
Figura 4.3: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH _i : (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 – H ₂ O ₂ . .	136
Figura 4.4: Mineralización de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH _i : (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7, (●) pH _i 5 – H ₂ O ₂	136
Figura 4.5: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7	141
Figura 4.6: Mineralización de 0.53 mM de PCL(128 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7 y (●) pH 5-H ₂ O ₂	141
Figura 4.7: Esquema de un mecanismo tentativo de la degradación de PCL: A: Descarboxilación por reducción, B Hidroxilación y descloración, C: Hidroxilación y desaminación	143
Figura 4.8A: Cromatograma de la reacción fotocatalítica de PCL a los 90 minutos, concentración inicial de PCL 100 ppm a pH 5 y 1g·L ⁻¹ de P25.....	145
Figura 4.8B: Cromatograma de la reacción fotocatalítica de PCL a los 90 minutos, concentración inicial de PCL 100 ppm a pH 5 y 1g·L ⁻¹ de ECT1023t.....	145
Figura 4.8C: Cromatograma de la reacción fotocatalítica de PCL a los 30 minutos, concentración inicial de PCL 100 ppm a pH 5 y 1g·L ⁻¹ de ECT1023t, 4.85mM de H ₂ O ₂	146
Figura 4.9: Efecto de la concentración sobre la degradación de PCL con 1 g·L ⁻¹ de P25 a pH _i = 7, C _i =100 ppm (■) y C _i =50 ppm (◆) y con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a pH _i = 7, C _i =100 ppm (■) y C _i =50 ppm (◆).	147
Figura 4.10: Efecto de la concentración de PCL en la mineralización con 1 g·L ⁻¹ de P25 a pH _i = 7, C _i =100 ppm (■) y C _i =50 ppm (◆) y con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a pH _i = 7, C _i =100 ppm (■) y C _i =50 ppm (◆).	147
Figura 4.11: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7 y (●) pH 5-H ₂ O ₂ (4.85mM).....	148
Figura 4.12: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7 y (●) pH 5-H ₂ O ₂ (4.85mM).....	148
Figura 4.13: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH:	149

Figura 4.14: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7 y (●) pH _i 5- ..	149
Figura 4.15: Constante de degradación aparente de primer orden de PCL a distintos valores de pH: C _{PCL} :0.53mM (128 ppm), 1 g·L ⁻¹ de fotocatalizador, 4.85mM de H ₂ O ₂	150
Figura 4.16: Constante de degradación de PCL por área superficial a distintos valores de pH – C _{PCL} :0.53mM (128 ppm), 1 g·L ⁻¹ de fotocatalizador y 4.85mM de H ₂ O ₂	151
Figura 4.17: Efecto de la adición de H ₂ O ₂ en la reacción de PCL- C _i = 0.53mM (128 ppm), 1 g·L ⁻¹ de P25 y 4.85 mM de H ₂ O ₂	152
Figura 4.18: Efecto del H ₂ O ₂ en la mineralización de PCL- C _i = 0.53mM (128 ppm), 1 g·L ⁻¹ de P25 y 4.85 mM de H ₂ O ₂	152
Figura 4.19: Efecto de la adición de H ₂ O ₂ en la reacción de PCL: C _i = 0.53mM (128 ppm), 1g·L ⁻¹ de ECT1023t y 4.85mM de H ₂ O ₂	154
Figura 4.20: Efecto de la adición de H ₂ O ₂ en la mineralización de PCL, C _i = 0.53mM (128 ppm), 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t y 4.85mM de H ₂ O ₂	154
Figura 4.21: Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PCL sobre el fotocatalizador P25.	156
Figura 4.22: Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PCL sobre el fotocatalizador ECT1023t.	156
Figura 4.23: Mineralización de PCL con concentración inicial de 128 ppm [0.53 mM], 250 μL H ₂ O ₂ (2.43 mM) y concentración variable de Fe ²⁺ como FeSO ₄ ·7H ₂ O:(◆) 20 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ , (▲) 25 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ , (●) 30 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ ,	158
Figura 4.24: Mineralización de PCL con una concentración inicial de 128 ppm [0.53 mM], 150 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ y concentración variable de H ₂ O ₂ : (▲) 250 μL H ₂ O ₂ (2.43M), (■) 500 μL H ₂ O ₂ (4.85 mM), (◆) 1000 μL H ₂ O ₂ (9.7 mM)	160
Figura 4.25: Mineralización de PCL [0.53 mM], con irradiación UV	161
Figura 4.26: Efecto de la temperatura (323K) y concentración de H ₂ O ₂ en la mineralización de PCL (0.53mM), 0.54 mM de Fe ²⁺ , sin irradiación UV	163
Figura 4.27: Porcentaje de mineralización de PCL: Concentración inicial 0.53 mM, 1g·L ⁻¹ de fotocatalizador y pH 5.(Efecto TAOS)	164
Figura 4.28: Evolución de la toxicidad y COT de la reacción de PCL con concentración de 0.53mM, 1 g·L ⁻¹	166
Figura 4.29: Evolución de la toxicidad y COT de la reacción de PCL con concentración de 0.53mM, 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t, pH 7	166
Figura 4.30: Evolución de la toxicidad y COT de la reacción Fenton combinada de PCL con concentración de 0.53mM, 1 g·L ⁻¹ de P25.....	167

Figura 4.31: Evolución de la toxicidad y COT de la reacción Fenton combinada de PCL con concentración de 0.53mM, 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t	167
Figura 5.1: Cinética de fotodegradación de DFCNZ (12 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3,	188
Figura 5.2: Mineralización de DFCNZ (12 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5,	188
Figura 5.3: Adsorción de DFCNZ 12 ppm, 1 g·L ⁻¹ de P25.....	190
Figura 5.4: Cinética de fotodegradación de DFCNZ: concentración 12 ppm, 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7.....	191
Figura 5.5: Mineralización de DFCNZ: concentración 12 ppm, 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7.	191
Figura 5.6: Concentración DFCNZ adsorbida en función del pH: C _i = 12 ppm, 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t.	191
Figura 5.7: Cinética de fotodegradación de 0.03 mM de DFCNZ (12 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH:	193
Figura 5.8: Cinética de fotodegradación de 0.03 mM de DFCNZ (12 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7.....	193
Figura 5.9: Constante de degradación aparente de DFCNZ a distintos valores de pH: C _i =0.03mM	194
Figura 5.10: Mineralización de DFCNZ con concentración inicial de 12 ppm [0.03 mM] y concentración variable de Fe ²⁺ y H ₂ O ₂ : (◆) 25 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ y 250 μL H ₂ O ₂ , (▲) 25 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ y 500 μL H ₂ O ₂ , (■) 30 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ y 250 μL H ₂ O ₂ ,.....	195
Figura 5.11: Mineralización de DFCNZ [0.03 mM], 25 ppm Fe ²⁺ (0.09mM) y 250 μL·L ⁻¹ de H ₂ O ₂	197
Figura 5.12: Cinética de fotodegradación de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH:.....	200
Figura 5.13:Mineralización de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25a diferentes valores de pH:.....	200
Figura 5.14: Adsorción de PCNZ sobre P25	201
Figura 5.15: Cinética de fotodegradación de 0.292 mM PCNZ (100 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7.....	203
Figura 5.16:Mineralización de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH:	203
Figura 5.17: Concentración adsorbida de PCNZ en función del pH, 100 ppm, 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t	204

Figura 5.18: Cinética de fotodegradación de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7	204
Figura 5.19: Cinética de fotodegradación de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH _i 3, (◆) pH _i 5, (▲) pH _i 7	204
Figura 5.20: Constante aparente de primer orden para la fotodegradación de PCNZ a distintos valores de pH: C _i =0.292 mM -100 ppm, 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t	205
Figura 5.21: Efecto de la adición de H ₂ O ₂ en la reacción de PCNZ- C _i = 0.292 mM, ..	206
Figura 5.22: Efecto del H ₂ O ₂ en la mineralización de PCNZ- C _i = 0.292 mM-100 ppm, 1 g·L ⁻¹ de P25 y (◆) 250, (■) 500 y (▲) 1000 μL H ₂ O ₂ , (●) sin H ₂ O ₂	206
Figura 5.23: Efecto de la adición de H ₂ O ₂ en la reacción de PCNZ: C _i = 0.292 mM (100 ppm), 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t, pH5 y (◆) 250, (■) 500, (▲) 1000 μL H ₂ O ₂ , (■) sin H ₂ O ₂	208
Figura 5.24: Efecto de la adición de H ₂ O ₂ en la mineralización de PCNZ- C _i = 0.292 mM (100 ppm), 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t, pH5 y (◆) 250, (■) 500, (▲) 1000 μL H ₂ O ₂ , (■) sin H ₂ O ₂	208
Figura 5.25: Mineralización de PCNZ con una concentración inicial de 100 ppm [0.292 mM], 250 μL H ₂ O ₂ (2.43 mM) y concentración variable de Fe ²⁺ : (✱) 25 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ (0.45 mM); (□) 30 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ (0.54 mM); (▲) 40 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ (0.72 mM).	210
Figura 5.26: Mineralización de PCNZ con una concentración inicial de 100 ppm [0.292 mM], 40 mg·L ⁻¹ Fe ²⁺ (0.72 mM) y concentración variable de H ₂ O ₂ : (◆) 250 μL·L ⁻¹ H ₂ O ₂ (2.43 mM), (■) 500 μL·L ⁻¹ H ₂ O ₂ (4.85 mM), (▲) 1000 μL·L ⁻¹ H ₂ O ₂ (9.7 mM)	211
Figura 5.27: Mineralización de PCNZ [0.292 mM], 40 ppm Fe ²⁺ (0.72 mM) y diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ con irradiación UV	212

Índice de tablas

Tabla 1.1: Parámetros del potencial hídrico en condiciones de régimen natural y cobertura de la distribución del agua en el Ecuador continental	1
Tabla 1.2: Indicadores económicos del aporte del sector agrícola a la economía del Ecuador.....	2
Tabla 1.3: Superficie en hectáreas por categorías de uso de suelo a nivel nacional.....	4
Tabla 1.4: Importación total de fungicidas.....	6
Tabla 1.5: Límite máximo permisible de pesticidas totales en diferentes cuerpos de agua.	8
Tabla 1.6: Productos comerciales utilizados en los cultivos de arroz.....	9
Tabla 1.7: Productos comerciales utilizados en los cultivos de banano.	9
Tabla 1.8: Reacciones de oxidación de iones de Fe^{2+} en presencia de H_2O_2	32
Tabla 1.9: Reacciones limitantes con iones de Fe^{3+}	32
Tabla 1.10: Reacciones radicales complementarias	32
Tabla 1.11: Reacciones de radicales reactivos con iones de hierro.....	34
Tabla 2.1: Tiempo de retención de pesticidas	58
Tabla 3.1A: Productos intermedios que se forman durante la degradación de PPN	70
Tabla 3.1B: Productos intermedios que se forman durante la degradación de PPN.....	70
Tabla 3.2: Combinación de herbicidas utilizados en los cultivos de arroz	75
Tabla 3.3: Concentraciones de PPN degradado en la disolución a $t=30$ min.....	83
Tabla 3.4: Constantes cinéticas aparentes k^o - Degradación de PPN con $1g \cdot L^{-1}TiO_2$ - P25 y ECT1023t y los coeficientes de determinación r^2	84
Tabla 3.5: Valores de las constantes aparentes de primer orden k^o a diferentes concentraciones iniciales de PPN y $pH=5$	86
Tabla 3.6: Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich- PPN	91
Tabla 3.7: Bandas de las vibraciones PPN identificadas por IR	92
Tabla 3.8: Toxicidad de la disolución de PPN medida en porcentaje de la disminución de la luminiscencia durante el tratamiento fotocatalítico de una disolución acuosa $0.53mM$ de PPN con $1g \cdot L^{-1}$ de P25 a $pH 7$ – $1g \cdot L^{-1}$ de ECT1023t a $pH 7$	104

Tabla 3.9: Toxicidad de PPN expresados en porcentaje de disminución de luminiscencia durante el tratamiento combinado de una disolución de PPN (0.53mM) con reactivos Fenton durante 15 minutos y con 1 g·L ⁻¹ de P25 y ECT1023t.....	105
Tabla 3.10A: Compilación de datos sobre la biodegradación de PPN (50 ppm) sobre 100 g de grava y 30 g de picado vegetal.	116
Tabla 3.10B: Compilación de datos sobre la biodegradación de PPN (50 ppm) sobre 100 g de grava y 30 g de picado vegetal.	116
Tabla 4.1: Esquema sobre los compuestos intermedios que se forman durante las reacciones de degradación del PCL	129
Tabla 4.1: Concentraciones tóxicas de PCL en especies acuáticas	131
Tabla 4.2: Combinación de PCL y otros herbicidas utilizados en cultivos varios	132
Tabla 4.3: Asignación de las bandas observadas en el espectro de referencia.....	133
Tabla 4.4: Porcentaje de COT eliminado en 120 min para la degradación de 128 ppm de PCL en presencia de 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes pH _i	137
Tabla 4.5: Porcentaje de COT eliminado en 120 min para la degradación de 128 ppm de PCL en presencia de 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes pH _i	141
Tabla 4.6: Composición de compuestos intermedios formados por la reacción fotocatalítica del PCL a pH 5 con una concentración de 100 ppm, 1 g·L ⁻¹ de P25;1 g·L ⁻¹ ECT1023t y con una concentración de 128 ppm, 1 g·L ⁻¹ ECT1023t a pH= 5 y H ₂ O ₂ (4.85mM).....	146
Tabla 4.7: Concentraciones de PCL eliminado a los 30 minutos, C _i = 128 ppm de PCL, 4.85 mM de H ₂ O ₂ , 1g·L ⁻¹ fotocatalizador.....	148
Tabla 4.8: Constantes cinéticas aparentes de primer orden <i>k</i> ^o de la degradación de PCL con 1g·L ⁻¹ TiO ₂ - P25 y ECT1023t y los coeficientes de determinación, <i>r</i> ²	149
Tabla 4.9: Constantes iniciales de la fotodegradación de PCL (0.53mM) 1 g·L ⁻¹ de P25, 4.85 mM de H ₂ O ₂	152
Tabla 4. 10: Comparación del efecto del H ₂ O ₂ (4.85 mM) sobre la mineralización de PCL (0.53mM) con 1g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH.....	153
Tabla 4.11: Constantes iniciales de la fotodegradación de PCL (0.53mM) 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t y H ₂ O ₂ (4.85 mM).....	154
Tabla 4.12: Comparación del efecto del H ₂ O ₂ (4.85 mM) sobre la mineralización de PCL (0.53mM) con 1g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH.....	155
Tabla 4.13: Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich - PCL.....	157
Tabla 4.14: Mineralización de PCL en función de la concentración de H ₂ O ₂ , concentración constante de Fe ²⁺ (0.54mM) a los 120 minutos de reacción.....	161

Tabla 4.15: Efecto de la temperatura y concentración de H ₂ O ₂ en la mineralización de PCL: C _i = 0.53 mM; C _i = 30 mg·L ⁻¹ de Fe ²⁺	163
Tabla 5.1: Rangos de toxicidad de DFCNZ y PCNZ	182
Tabla 5.2A: Metabolitos de DFCNZ	183
Tabla 5.2B: Metabolitos de DFCNZ.....	183
Tabla 5.3A: Metabolitos de PCNZ	185
Tabla 5.3B: Metabolitos de PCNZ	185
Tabla 5.4: Porcentaje de COT eliminado en 120 min: DFCNZ (12 ppm), 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes pH.....	189
Tabla 5.5: Porcentaje de COT eliminado en 120 min: DFCNZ (12 ppm), 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a distintos valores de pH _i	191
Tabla 5.6: Concentraciones de DFCNZ eliminado a los 15 minutos: C _i = 12 ppm de DFCNZ; 1g·L ⁻¹ fotocatalizador	192
Tabla 5.7: Constantes cinéticas aparentes k° de la fotodegradación de DFCNZ con 1g·L ⁻¹ TiO ₂ -P25 y ECT1023t y los coeficientes de determinación, r ²	193
Tabla 5.8: Mineralización de DFCNZ en función de la concentración de H ₂ O ₂ , t= 120 minutos de reacción.	196
Tabla 5.9: Porcentaje de COT eliminado de la degradación de PCNZ con 1 g·L ⁻¹ de P25 a diferentes pH _i , t=120 min	202
Tabla 5.10: Porcentaje de COT eliminado de la degradación de PCNZ en presencia de 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes pH _i , t=120 min.....	203
Tabla 5.11: Constantes cinéticas aparentes k° de la degradación de PCNZ con 1 g·L ⁻¹ TiO ₂ -P25 y ECT1023t y los coeficientes de determinación, r ²	205
Tabla 5.12: Efecto de la adición de H ₂ O ₂ sobre las constantes iniciales aparentes de la fotodegradación de PCNZ(0.292 mM),	207
Tabla 5.13: Comparación del efecto del H ₂ O ₂ sobre la mineralización de PCNZ (0.292mM) con 1g·L ⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH.	207
Tabla 5.14: Constantes iniciales de la fotodegradación de PCNZ:C _i =0.292 mM; 1 g·L ⁻¹ de ECT1023t, pH=5 y diferentes concentraciones de H ₂ O ₂	208
Tabla 5.15: Comparación del efecto del H ₂ O ₂ sobre la mineralización de PCNZ (0.292mM) con 1g·L ⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH.....	209
Tabla 5.16: Mineralización de PCNZ en función de la concentración de H ₂ O ₂ , concentración constante de Fe ²⁺ (0.72 mM) a los 120 minutos de reacción.	211

Simbología

atm	Atmósferas de presión
$C_{ads-abs}$	Concentración por adsorción y absorción
C_i	Concentración inicial
cm	Centímetros
COT	Carbono Orgánico Total
DFCNZ	Difenoconazol
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
3,4-DCA	3,4-dicloroanilina
ECT1023t	Fotocatalizador de dióxido de titanio
E_g	Ancho de la banda de energía prohibida
ϕ	Flujo Fotónico
g	Gramos
ρ	Densidad (gramos por litro)
$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados
K	Grados Kelvin
k°	Constante Cinética aparente de primer orden
hab	habitante
hm^3	Hectómetros Cúbicos
km^2	Kilómetros Cuadrados
L	Litros
m^3	Metros Cúbicos
MCPA	Ácido 2 metil-4-clorofenoxiacético
mg	Miligramos
μL	Microlitros
min	Minutos
mL	Mililitros
mM	Milimolar
mW	Milivatios
nm	Nanómetros
P25	Catalizador de óxido de titanio Evonik- P25
pH	Logaritmo negativo base 10 de la actividad de los iones de hidrógeno
pH_{pzc}	Potencial de carga cero
pKa	Constante de Disociación Ácida
PCL	Picloram
PCNZ	Propiconazol
PPN	Propanil
US\$	Dólares Americanos
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-Visible
V	Voltios
v:v	Relación volumen-volumen
W	Vatios
w/w	Relación peso/peso



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El Ecuador en sus 256370 km² de extensión territorial posee una riqueza hídrica con una disponibilidad de agua media de 43500 m³ por habitante al año distribuida a través de las 79 cuencas hidrográficas y 137 subcuencas que corren a lo largo de dos vertientes que nacen en la sierra ecuatoriana; la vertiente occidental del Pacífico y la oriental del Amazonas. La primera conformada por 72 cuencas que ocupan 123216 km² del territorio y cubre los ríos Cañar, Cayapas, Balao, Chone, Esmeraldas, Gala, Guayas, Jubones, Santiago y Tenguel.

La vertiente del Amazonas posee 7 cuencas que ocupan 131726 km² del territorio nacional y tienen una disponibilidad de agua 69906 m³·año⁻¹·hab⁻¹ distribuida por sus ríos San Miguel, Aguarico, Napo, Pastaza, Morona y Santiago, entre otros [1-2].

(Anexo 1: Mapa de las cuencas hidrográficas del Ecuador).

A pesar de los datos positivos, la distribución natural de los recursos hídricos presenta un desequilibrio causado por la concentración del 80% de la población en la vertiente occidental, cuya consecuencia es la reducción de la disponibilidad real de agua; además de la existencia de dos áreas deficitarias; Manabí y el sur del Golfo de Guayaquil.

En la Tabla 1.1 se muestra un resumen de los datos, algunos de ellos estimados en el año 1989 mediante el “Plan Nacional de Recursos Hídricos del Ecuador” (Consejo Nacional de Recursos Hídricos, en la actualidad Secretaría Nacional del Agua – SENAGUA) y otros corresponden bibliografía publicada en los últimos 10 años.

Parámetros	Vertiente del Pacífico	Vertiente del Amazonas
Superficie territorial [km ²]	123216	131726
Ocupación territorial [%]	48.06	51.38
Porcentaje población nacional [%]	87	12.5
Disponibilidad de agua [m ³ ·hab ⁻¹ ·año ⁻¹][3]	5300	91600
Potencial hídrico [hm ³ ·año ⁻¹]	79000	215000
Potencial de agua subterránea [m ³ ·año ⁻¹]	10400	No hay datos

Tabla 1.1: Parámetros del potencial hídrico en condiciones de régimen natural y cobertura de la distribución del agua en el Ecuador continental

En general, los problemas ambientales relacionados con el agua giran alrededor de los diferentes usos que se le da al recurso en las diferentes actividades productivas o

domésticas. Desde el ámbito del presente trabajo de tesis nos interesa el uso del agua por el sector agrícola, cuya actividad tiene una participación importante dentro de la economía ecuatoriana. De acuerdo a las estadísticas de comercio exterior del 2011, el sector agrícola ha contribuido con el 40.06 % del PIB del Ecuador, dentro del rubro de exportaciones no petroleras (Tabla 1.2) [4].

Indicadores económicos en relación al PIB	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Tasa de crecimiento anual del sector agrícola [%]	4.4	2.2	6.4	1.0	3.3	8.0
Exportaciones excluido el petróleo [%]			37.48	46.01	41.67	40.06
Producción agrícola [10 ⁶ US\$]	1877	1959	2061	2076	2062	2184

Tabla 1.2: Indicadores económicos del aporte del sector agrícola a la economía del Ecuador.

Fuente: Banco Central del Ecuador- SENPLADES

1.1. Usos del agua

En el Ecuador, el consumo de agua para riego, el uso doméstico y el industrial suman la cantidad de 22500 hm³·año⁻¹; de los cuales, el 81.1% lo absorbe el riego, mientras que el uso doméstico es de 12.3%, el industrial de 6.3% y a otros usos le corresponde el 0.3% [5]. Estos datos corresponden al año 2002 elaborados por el CNHR y no hay datos actualizados.

Otro uso importante es la generación de energía hidroeléctrica que representa el 50.97% del total nacional de la producción de electricidad en el país (CONELEC, 2012) [6].

La demanda de agua de 13.000 m³ por hectárea al año se obtiene principalmente de las fuentes superficiales, las cuales suministran cerca del 99% del recurso a la superficie sembrada (Fontaine *et al.*, 2008) con cultivos permanentes (caña de azúcar, banano) y los transitorios (arroz).

El impacto negativo sobre la calidad del agua proviene por una parte, por la falta de una infraestructura adecuada y generalizada de riego y por otro, por el uso indiscriminado de pesticidas y fertilizantes aplicados en la actividades agrícolas, fundamentalmente en los cultivos de mayor producción (banano, caña de azúcar, arroz,

flores), cuya consecuencia es la contaminación de los suelos, del agua superficial y el deterioro de la salud de los habitantes [7,8].

Las deficiencias en los sistemas de saneamiento y de abastecimiento de agua potable, el control marginal de los tratamientos de aguas residuales por parte de los municipios se suma a la contaminación de los ríos. Los efluentes industriales de todo origen (plásticos, petrolero, minero, agroindustrial) agravan el problema, sin que todavía exista un régimen de control adecuado. La generación de eléctrica por represas también impacta los cauces de ríos. En la zona costera se observa además una salinización de las reservas de agua dulce y ecosistemas alterados en los humedales costeros y los manglares [9].

1.2. Generalidades sobre la agricultura ecuatoriana

En el Anexo 2 se muestra el mapa de la distribución o cobertura y uso del suelo en el Ecuador, en él se observa (área de color verde) que los territorios dedicados a las actividades agrícolas se concentran en la parte occidental del territorio coincidentes con la región litoral o costa en la que se ubica la cuenca del Río Guayas, formada principalmente por el Río Daule, Vinces y Babahoyo alimentados por afluentes en una extensión de 34500 km² que se constituyen como la fuente principal de riego para los cultivos específicos de las 8 provincias que conforman la cuenca: Los Ríos, Bolívar y parcialmente las provincias de Santo Domingo de los Tsáchilas, Cotopaxi, Chimborazo, Guayas, Manabí y Santa Elena.

Hacia el suroeste se encuentra la provincia de El Oro que aloja las cuencas de los ríos Pagua, Jubones, Santa Rosa, Arenillas, Zarumilla y el estero Guajabal.

En la Tabla 1.3 se presenta los totales nacionales de las superficies utilizadas para los diferentes tipos de cultivos en los últimos 3 años, en la que se observa que la superficie total dedicada a los cultivos permanentes varía entre 0.5 al 1.75%, mientras que los cultivos transitorios presentan una variabilidad de cerca del 10%.

En la Figura 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 [10].

TOTAL NACIONAL: SUPERFICIE POR CATEGORÍAS DE USO DEL SUELO						
Uso del suelo	2009 ¹⁾		2010 ¹⁾		2011 ¹⁾	
	Superficie en uso [ha]	Porcentaje	Superficie en uso [ha]	Porcentaje	Superficie en uso [ha]	Porcentaje
Cultivos Permanentes	1349258	11.42%	1391380	11.83%	1379475	11.83%
Cultivos Transitorios y Barbecho	1028621	8.71%	992370	8.44%	982313	8.43%
Descanso	170776	1.45%	193957	1.65%	173442	1.49%
Pastos cultivados	3561947	30.15%	3409953	29.00%	3425412	29.38%
Pastos naturales	1423943	12.05%	1509971	12.84%	1385549	11.88%
Paramos	498436	4.22%	539473	4.59%	565858	4.85%
Montes y bosques	3548735	30.04%	3504126	29.80%	3536454	30.33%
Otros usos	232598	1.97%	217056	1.85%	210584	1.81%
Total	11814314	100.00%	11758286	100.00%	11659087	100.00%

Tabla 1.3: Superficie en hectáreas por categorías de uso de suelo a nivel nacional.

¹⁾ INEC - ESPAC. En el total se considera solamente a las 7 Zonas y no toma en cuenta a la Zona Especial (Galápagos) y las zonas en conflicto.

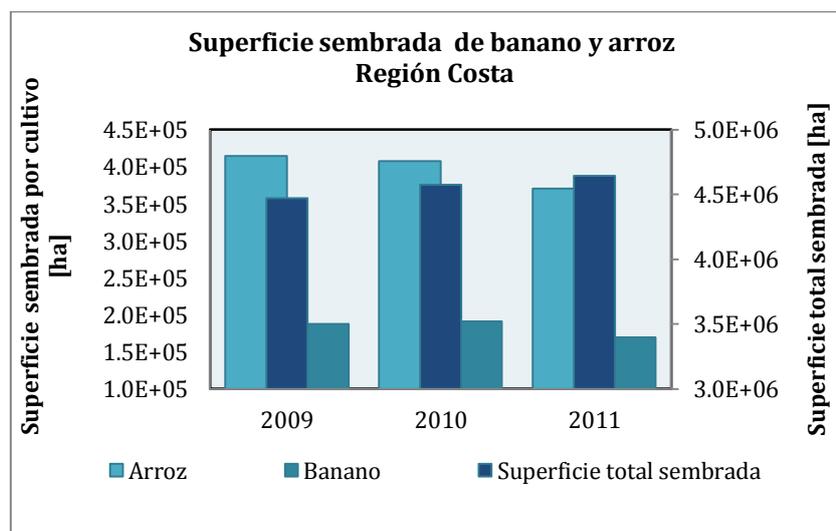


Figura 1.1: Superficie sembrada de banano y arroz - Región Costa

En el año 2011, el 7.97 % de la superficie total sembrada en la región Litoral está dedicada al sembrío de arroz, principalmente en las provincias del Guayas (65.05%), Los Ríos (30.65 %) y el Oro (3.44 %) con una producción de 1421958 toneladas métricas [11].

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 (34.13%),

El Oro (32.54%), Guayas (26.66%), Manabí (4.71), Santa Elena (0.1%) y Bolívar (2.22%) (Anexo 3) (MAGAP, 2012).

1.3. Uso de Plaguicidas en la producción agrícola

En el Ecuador, los plaguicidas se utilizan para controlar o eliminar plagas que afectan los cultivos, principalmente aquellos de mayor incidencia económica como banano y arroz y para las campañas de salud pública para el control del *Aedes aegypti*, trasmisor del dengue [12].

La aplicación de fertilizantes y plaguicidas en los cultivos usuales en la costa ecuatoriana es una actividad importante ya que la producción agrícola depende de su participación.

La comercialización de plaguicidas se basa en la oferta de marcas con una variedad de nominaciones de productos que se diferencian entre sí por la proporción variada de sus componentes. Los productos fabricados son formulados en el país por empresas nacionales, cuyos ingredientes activos no son de producción nacional, sino de importación, para realizar formulaciones y envasado en presentaciones de menor volumen y distribución final a nivel nacional. También se comercializan productos que ingresan al país en formulaciones establecidas.

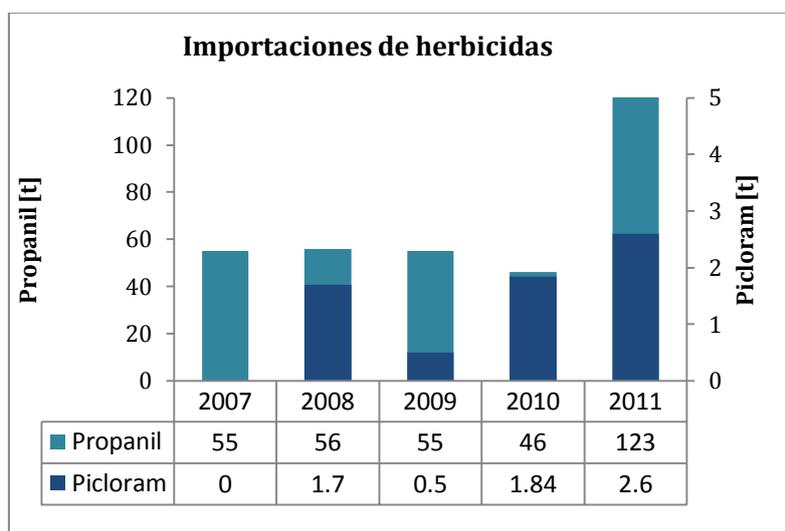


Figura 1.2: Evolución de las importaciones de herbicidas.

En la Figura 1.2 se muestran las cantidades importadas de PPN y PCL durante los 5 últimos años, notándose que la aplicación del PPNes mayor a la del PCL, lo que

demuestra que la aplicación de pesticidas hormonales de post emergencia en los sembríos de arroz es marginal.

En cuanto a las importaciones de DFCNZ y PCNZ, que son los fungicidas utilizados para combatir las enfermedades fungosas en el banano, éstos se importan dentro de una única partida arancelaria (3808921900) que incluyen otros fungicidas como mancozeb, tridemorph, imazalil etc. (Tabla 1.4).

	2007	2008	2009	2010	2011
Fungicidas [t]	1374.56	1773.99	2455.7	2322.74	1816.75

Tabla 1.4: Importación total de fungicidas
Fuente: Estadísticas del Banco Central del Ecuador.

Los estudios realizados sobre los efectos de los plaguicidas dan cuenta sobre la incidencia negativa en el suelo, por la acumulación de los componentes activos, resistencia de las plagas que obligan al uso irracional de los plaguicidas provocando desordenes ambientales y riesgos en la salud a causa de la aplicación de mayores cantidades de plaguicidas solos o combinados, cuyos efectos se reportan en las diferentes referencias bibliográficas.

La agricultura constituye una fuente difusa evidente de la contaminación por el uso de pesticidas e insecticidas, por las descargas de residuos de insumos agrícolas y restos de vegetales y animales. El principal efecto de estas actividades es el incremento en la movilización de sedimentos, nutrientes y material particulado que afectan negativamente la calidad del agua [13].

Por otro lado, los pesticidas que no son absorbidos por los cultivos se depositan en los alimentos y otros recorren el suelo hasta llegar a los recursos hídricos [14] utilizados todavía para la pesca y faenas domésticas por los habitantes de las poblaciones asentadas en las riberas de los ríos.

La situación es compleja porque a lo largo del curso de los ríos Daule, Vinces y Babahoyo se encuentran poblaciones y recintos que adolecen de la falta de sistemas adecuados de agua potable y alcantarillado y están obligados a abastecerse de agua directamente de los ríos.

1.4. Marco legal del agua

En el Ecuador las acciones tendientes a preservar, conservar o recuperar la calidad del recurso agua se rigen por la Ley de Gestión Ambiental (2004) por sus reglamentos y normas técnicas contempladas en el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), en particular, el Libro VI, Anexo 1 sobre calidad ambiental que regula el tema sobre contaminación de agua.

Dicha norma contempla las siguientes definiciones:

Aguas residuales:

Aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, que hayan sufrido degradación en su calidad original.

Carga contaminante:

Cantidad de un contaminante aportada en una descarga de aguas residuales, expresada en unidades de masa por unidad de tiempo.

Carga máxima permisible:

Es el límite de carga que puede ser aceptado en la descarga a un cuerpo receptor o a un sistema de alcantarillado.

Pesticidas o plaguicidas:

Sustancias usadas para evitar, destruir, repeler o ejercer cualquier otro tipo de control de insectos, roedores, plantas, malezas indeseables u otras formas de vida inconvenientes. Los pesticidas se clasifican en: Organoclorados, organofosforados, organomercuriales, carbamatos, piretroides, biperidilos, y warfarineos, sin ser esta clasificación limitativa.

De acuerdo a los diferentes tipos de agua, la norma establece las cantidades máximas permisibles de contaminantes entre los que se reseñan en la Tabla 1.5 [15].

A pesar de que el Estado Ecuatoriano cuenta con la reglamentación para la comercialización de plaguicidas, así como una lista de 41 plaguicidas de prohibida importación [16], aún hace falta definir el marco regulatorio y de gestión de sustancias químicas potencialmente tóxicas en el país [17].

	Agua subterráneas ¹	Agua de consumo humano y uso doméstico ²	Agua fría, agua cálida y dulce ³	Agua para uso agrícola
	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Carbamatos	0.05-0.06	0.1		
Organoclorados	0.005-0.5	0.01	10	0.2
Organofosforados		0.1	10	0.1
Piretroides			50	
Organonitrogenados	0.05-0.75			

Tabla 1.5: Límite máximo permisible de pesticidas totales en diferentes cuerpos de agua.

¹ Agua subterránea: Contenido de arcilla hasta el 25% y materia orgánica hasta el 10%.

² Agua de consumo humano y uso doméstico que solo requieren tratamiento convencional o solo desinfección.

³ Para la preservación de la flora y fauna, también en aguas marinas y de estuario.

El Instituto de las Naciones Unidas para la Investigación y Capacitación (UNITAR) en cooperación con la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), Organización Mundial de la Salud (OMS), el Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI) y el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) han elaborado un programa para enfocar sus esfuerzos en explorar la factibilidad de introducir un registro de emisiones y transferencias de contaminantes (RETCE) en los países en vías de desarrollo; entre los que se encuentra Ecuador, para implementar esta herramienta para la gestión de sustancias químicas y la prevención y el control de la contaminación ambiental.[18,19].

1.5. Herbicidas utilizados en la producción de arroz - *Oryza sativa*

Las condiciones de humedad y temperatura de las zonas de cultivo son propicias para que las malezas desarrollen grandes poblaciones que pueden reducir el rendimiento de los granos entre el 30 al 50% e incluso llevar a las pérdida de las cosechas [20].

Para combatir la maleza en las diferentes fases del cultivo se aplican plaguicidas como el propanil y el picloram usado en concentraciones variadas, solo o combinado con otros herbicidas (Tabla 1.6) en función de su efectividad de acuerdo al tipo de maleza predominante.

Producto comercial	Nombre genérico	Composición [g·L ⁻¹]
Bandito	Butaclor y PPN	50:50
Amimet 506 SL	2,4-D y Metsulfuron metil	500:6
Compuesto arrocero	PPN + 2,4-D	480:60
Cristalpyr	PPN y triclopyr	380:40
Nox MCP	PPN y MCPA	480:60
Pendanil	PPN y Pendimetalina	360:120
Propacet	PPN y quinclorac	480:60
Propanex	PPN	480
Terminator	2,4-D y PCL	160:80

Tabla 1.6: Productos comerciales utilizados en los cultivos de arroz

1.6. Fungicidas utilizados en la producción de banano – *Musa sp.*

La sigatoka negra es considerada la enfermedad de mancha foliar más perjudicial causadas por el hongo *Mycosphaerella fijiensis* que afecta el banano provocando la disminución de la producción [21,22].

En la siguiente tabla se muestran los productos comerciales que se expenden para combatir la enfermedad (Tabla 1.7).

Nombre comercial	Nombre común	Categoría toxicológica
Calixin	Tridemorf	Altamente peligroso
Tilt, Bumper	Propiconazole	Moderadamente peligroso
Triziman, Dithane	Mancozeb	Levemente peligroso
Benlate	Benomyl	Levemente peligroso
Sico	Difenoconazole	Moderadamente peligroso
Baycor	Bitertanol	Moderadamente peligroso
Bankit	Azoxystrobin	Levemente peligroso
Mertect	Thiabendazole	Moderadamente peligroso
Imazalil	Imazalil	Altamente peligroso
Indar	Fenbucozanole	Moderadamente peligroso

Tabla 1.7: Productos comerciales utilizados en los cultivos de banano.

Dentro de la gama de los fungicidas se ha seleccionado el estudio del DFCNZ y el PCNZ que se usa en diferentes concentraciones para el tratamiento foliar o de semilla con el fin de proteger los cultivos y asegurar la calidad del banano.

1.7. Aplicación de técnicas avanzadas de oxidación

La presencia de contaminantes emergentes generados por las actividades urbanas, industriales y agrícolas como los pesticidas y fertilizantes constituyen una importante fuente de contaminación, que aunque se encuentran en bajas concentraciones alteran la calidad del recurso agua [23].

Los métodos tradicionales de tratamientos de aguas residuales domésticas e industriales no han podido remover los contaminantes tóxicos [24-26], a partir de lo cual se derivan otras alternativas tecnológicas que involucran operaciones de transferencia de masa y procesos químicos que resultan más costosas y de mayor complejidad. [27].

Por otro lado, la incapacidad de los sistemas biológicos para remover de manera efectiva algunos contaminantes industriales tóxicos o recalcitrantes ha contribuido al desarrollo e implementación de nuevas tecnologías entre las que se encuentran las técnicas avanzadas de oxidación (TAOS) (Figura 1.3), que aplicadas en forma apropiada ofrecen la oportunidad de eliminar una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios menos dañinos [28].

Las Técnicas Avanzadas de Oxidación son aquellas que involucran la formación de radicales no selectivos (HO^{\bullet}), potencial de oxidación (2.80 V) y altamente reactivos en cantidades suficientes para descomponer contaminantes y formar dióxido de carbono, agua y ácidos minerales o en su defecto compuestos intermedios con menor efecto tóxico (Domenech *et al.*, 2004). A pesar de ello existen en el tratamiento de aguas residuales algunas moléculas orgánicas simples como el ácido maleíco [29], oxálico, acético, fórmico [30], oxámico [31], acetona, el cloroformo y el tetracloroetano que resultan difícil de degradar [32].

En la Figura 1.3 se muestran las TAO's que involucran procesos para destoxificar aguas contaminadas.

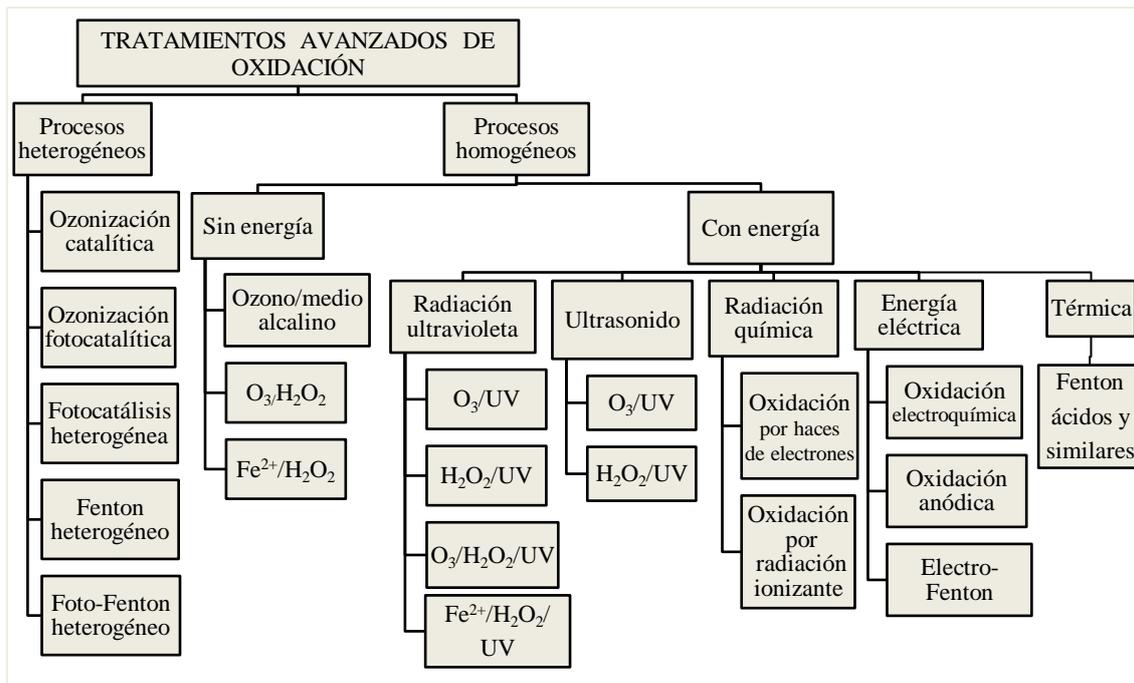


Figura 1.3: Clasificación de las técnicas avanzadas de oxidación.

La aplicación de las TAO's presenta sus ventajas frente a los métodos convencionales:

- Posibilita la eliminación de los contaminantes por transformación química.
- No producen residuos que requieren de tratamiento o disposición final
- Generalmente la mineralización de los contaminantes es completa.
- El coste energético es más bajo que el de los métodos convencionales
- Permiten tratar contaminantes en concentraciones bajas
- No forman subproductos de reacción o lo hacen en bajas concentraciones
- Eliminan el uso de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Pueden ser usadas como técnicas de pre o post tratamiento para aliviar el proceso de detoxificación de compuestos recalcitrantes.

También es factible la combinación de las TAO's, incluyendo el tratamiento biológico para resolver problemas puntuales de contaminación, tal como se propone en este trabajo con la detoxificación de disoluciones de PPN.

1.8. Fundamentos de la Fotocatálisis

El propósito de los procesos de detoxificación solar fotocatalítica es lograr la mineralización de contaminantes químicos disueltos en agua por medio de reacciones de oxidación y reducción desencadenadas con la intervención de la radiación solar

ultravioleta (UV). Estos procesos tienen un potencial valor medioambiental porque aplica fotocatalizadores no tóxicos en los procesos de catálisis heterogénea y sistemas de reacciones de óxido-reducción en fase homogénea que pueden ser utilizadas en condiciones ambientales normales [33-35].

1.8.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa de fotones o indirecta de energía radiante visible o UV (inyección de electrones por moléculas adsorbidas excitadas previamente) por un sólido que actúa como fotocatalizador con las características de un semiconductor de banda ancha [36].

En un semiconductor los electrones ocupan estados electrónicos en la banda de valencia virtualmente llena y una banda de conducción vacía. Entre ambas bandas existe un nivel energético o nivel de Fermi caracterizado como una banda prohibida o band gap (E_g) que en equilibrio termodinámico se encuentra en la media.

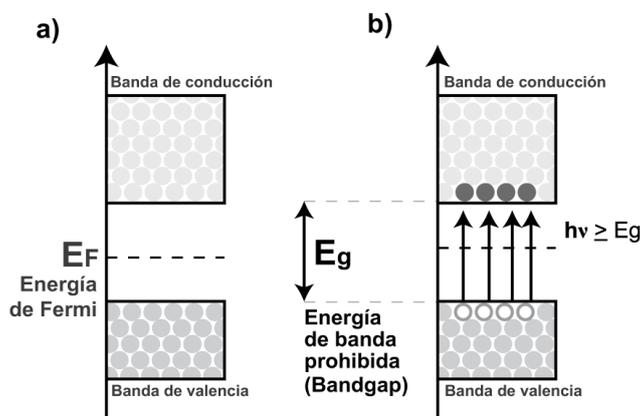
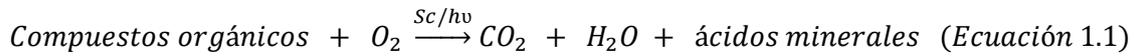


Figura 1.4: Esquema del estado de un semiconductor en estado intrínseco (a) y en estado excitado (b) [37]

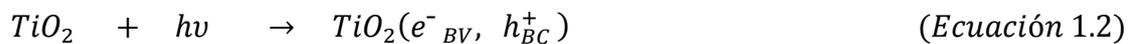
Por la activación fotónica el semiconductor es capaz de absorber energía E_g suficiente mayor a la energía de Fermi, para que sea posible excitar electrones de la banda de valencia a la de conducción ($h\nu \geq E_g$) [37].

El semiconductor utilizado en este trabajo es el dióxido de titanio y actúa como fotocatalizador por su capacidad de adsorber reactantes en forma simultánea que pueden ser reducidos y oxidados de acuerdo a su potencial redox, cuando es excitado por los fotones a una longitud de onda menor a 400 nm.

Dicho proceso se realiza en la interfase entre el fotocatalizador excitado y la disolución acuosa de los contaminantes, donde tienen lugar las reacciones de transformación de las moléculas de acuerdo a la siguiente ecuación general.



Cuando incide la radiación ultravioleta sobre las partículas del fotocatalizador (TiO_2), los fotones de energía $h\nu$ igual o mayor a la brecha de energía del E_g o bandgap del semiconductor, son absorbidos por éste. Esta energía es aprovechada por los electrones e^- de la banda de valencia (BV), que en estado excitado se promueven hacia los estados energéticos de la banda de conducción (BC), produciendo pares electrón – hueco. [38].



Los pares electrón – hueco migran a la superficie del semiconductor y reaccionan con las especies adsorbidas y los que no logran separarse y reaccionar con las especies en la superficie; en las fracciones de segundos que dura el proceso, se recombinan tanto en la superficie (ruta 3) como en el seno de la partícula (ruta 4) con liberación de energía en forma de calor (Figura 1.5).

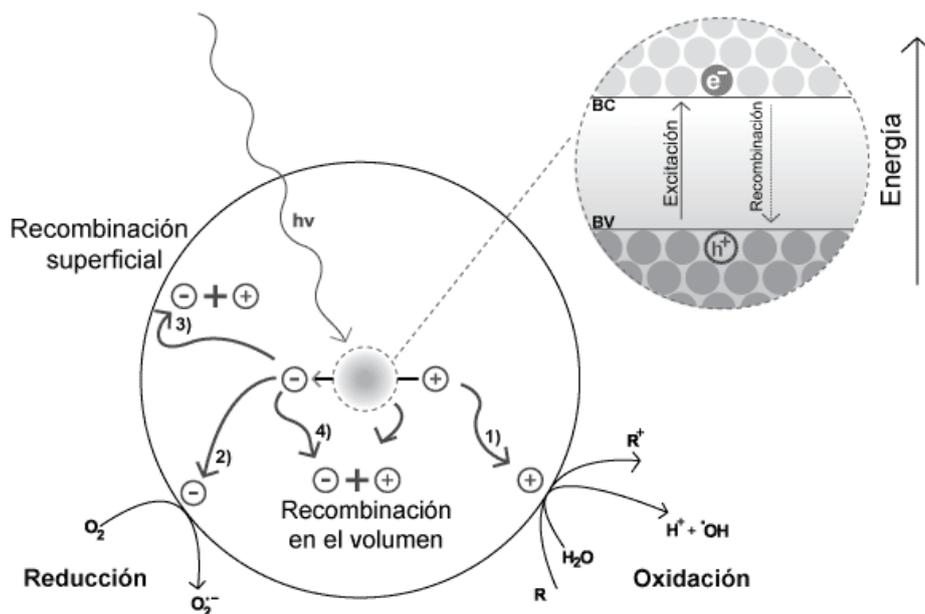


Figura 1.5: Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación [36,39]

En la transferencia electrónica que ocurre en la superficie de la partícula con sustratos adsorbidos, los electrones reducen a un aceptor de electrones A (ruta 2) dando lugar a la formación de un anión radical A^- (Ecuación 1.3) y los huecos aceptan electrones de un donador de electrones B (ruta 1) provocando la oxidación de la especie involucrada B^+ (Ecuación 1.4).



Los iones radicales formados son muy reactivos y pueden dar lugar a otras reacciones involucrando a otros adsorbidos, pudiendo desplazarse desde la superficie del semiconductor al interior de la disolución y propiciar reacciones químicas [40.41].

La capacidad de un semiconductor para transferir electrones fotogenerados a una partícula adsorbida se rige por la posición de los bordes de la banda de energía del semiconductor y el potencial redox de los adsorbidos.

El nivel de energía del fondo de la banda de conducción corresponde al potencial de reducción de fotoelectrones y el nivel de energía del borde superior de la banda de valencia determina la capacidad oxidante de los fotohuecos, de manera que los valores del potencial representan la capacidad del sistema para promover las reacciones de oxidación y reducción (Figura 1.6).

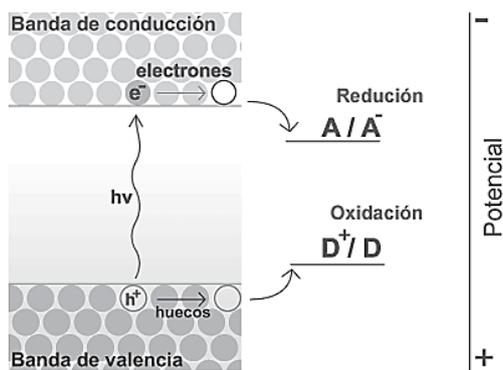


Figura 1.6: Procesos de óxido-reducción en la interfase semiconductor-electrolito en condiciones de iluminación

La diferencia entre los niveles de energía del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas posibilita el proceso de transferencia de electrones en la interfase.

Desde el punto de vista termodinámico, las especies adsorbidas ($\Delta G < 0$) se pueden reducir si el potencial del fondo de la banda de conducción es más negativo que el potencial de reducción y pueden ser oxidadas por los huecos fotogenerados si el potencial redox es menos positivo que el potencial del límite superior de la banda de valencia (O. Carp *et al.*, 2004).

En la interfase entre el semiconductor y el electrolito se producen además, fenómenos de transferencias y de separación de cargas que establecen diferencias de potencial en la superficie del sólido que dependen de las posiciones iniciales de la energía de Fermi y el potencial redox. Por otro lado, el electrolito juega un papel importante en las reacciones protolíticas que se suceden sobre la superficie del semiconductor, cuyos equilibrios generan un potencial superficial asociado a la carga y la formación de doble capas eléctricas por la presencia de contraiones (Candal *et al.* 2001).

La recombinación de los portadores de cargas (e_{BV}^- , h_{BC}^+), también forma parte del mecanismo de las reacciones fotocatalíticas y tiene efecto sobre la eficiencia del proceso fotocatalítico por la falta de electrones y huecos suficientes para efectuar las reacciones de óxido-reducción.

1.8.2. Mecanismo de reacción de las especies adsorbidas

Las reacciones de degradación de los compuestos orgánicos en suspensiones acuosas de TiO_2 pasan por la formación de compuestos intermedios hidroxilados antes de llegar a la mineralización completa.

Los siguientes mecanismos pueden ocurrir con la participación de los huecos y electrones fotogenerados:

Oxidación

Los huecos fotogenerados podrían oxidar en forma directa a los compuestos adsorbidos en la superficie del semiconductor, la especie así oxidada puede reaccionar después con moléculas de agua (*Ecuación 1.5*).

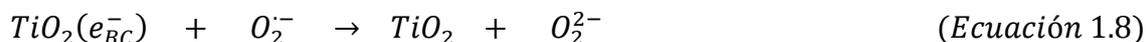
Otra vía posible es la oxidación de los grupos OH^- por los huecos fotogenerados para formar radicales hidroxilo, los que a su vez reaccionan con el compuesto adsorbido en la superficie del fotocatalizador y generar los intermedios hidroxilados (*Ecuación 1.6*).



Ambos mecanismos pueden efectuarse indistintamente durante el proceso y dependerán de las condiciones específicas de la reacción como de la estructura de las moléculas del sustrato.

Reducción

En la superficie del semiconductor, el oxígeno adsorbido actúa como aceptor de los electrones fotogenerados y se reduce para formar anión radical superóxido $(\text{O}_2^\cdot)_{\text{ads}}$, que en una reducción consecutiva da lugar al dianión peróxido $(\text{O}_2^{2-})_{\text{ads}}$ (*Ecuaciones 1.7 y 1.8*)

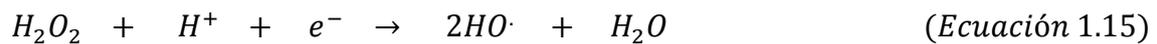


Adicionalmente pueden ocurrir algunas combinaciones entre especies iónicas y radicales como la protonación del radical superóxido y formar el radical hidroperóxido (HO_2^\cdot) (*Ecuación 1.9*), este radical a su vez puede descomponerse en peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular (*Ecuación 1.10*) y también combinarse con el radical superóxido y formar el ión hidroperóxido (*Ecuación 1.11*).

La intervención del peróxido de hidrógeno en la generación de radicales hidroxilo; responsables de la degradación de contaminantes, está presente como resultado de la protonación del ión hidroperóxido (*Ecuación 1.12*).

El peróxido de hidrógeno actúa como promotor de la formación de radicales hidroxilos al reaccionar con el ión superóxido (*Ecuación 1.13*), al aceptar directamente electrones de la superficie del catalizador (*Ecuación 1.14-1.15*) y por la ruptura

homolítica de la molécula (*Ecuación 1.16*). También actúa directamente en la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos por su capacidad oxidante.



1.8.3. Factores que influyen en el proceso fotocatalítico

Los resultados de numerosas investigaciones confirman que algunos parámetros operacionales influyen en la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas como son la carga del catalizador, la concentración inicial del compuesto, la intensidad de la radiación (UV), la temperatura, el pH, la adsorción y la presencia de sustancias oxidantes.

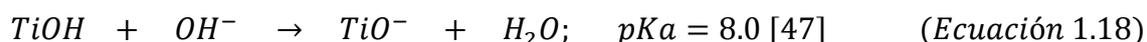
1.8.3.1. Efecto del pH

El ajuste del pH de las suspensiones es una práctica que se aplica para lograr cambios en la velocidad y en el rendimiento de las reacciones de degradación de contaminantes, debido a la perturbación que causa en las propiedades superficiales del fotocatalizador y la característica química del compuesto que se requiere degradar, cuyas consecuencia puede ser la formación de intermedios diferentes dependiendo del pH de trabajo [42].

Tratándose del TiO_2 en suspensión dentro de un electrolito es importante considerar el papel que juegan los iones (H^+ y HO^-) que determinan el potencial en la estructura de

la banda de semiconductor en la interfase y en consecuencia en la carga superficial de las partículas y en el tamaño de los agregados; pues si la concentración de los iones varía, también lo hace la diferencia del potencial de la doble capa eléctrica entre el electrolito y el semiconductor [43-46].

Empecemos reconociendo que la superficie del TiO_2 tiene sitios anfotéricos que se cargan en forma positiva o negativa (Ecuaciones 1.17-1.18).



Por otro lado, los contaminantes orgánicos presentes en las aguas naturales o efluentes industriales difieren en sus características químicas, en solubilidad e hidrofobicidad, en consecuencia las condiciones de pH pueden influir significativamente en el comportamiento de la degradación fotocatalítica.

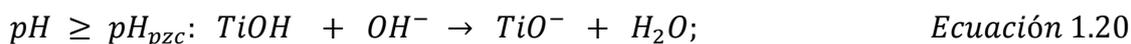
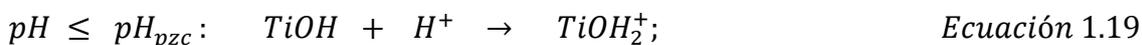
Las moléculas orgánicas en disoluciones acuosas pueden exhibir comportamientos ácidos o básicos de acuerdo a sus grupos funcionales, de manera que los valores de pKa, la ionización y la carga superficial del fotocatalizador puede verse muy afectada por el pH de la solución.

La interacción electrostática entre las moléculas del disolvente, la superficie del fotocatalizador, el sustrato y los radicales cargados formados durante la oxidación fotocatalítica dependen en gran medida del pH de la solución.

La protonación y desprotonación de los contaminantes orgánicos también es un resultado del valor del pH de la solución, llegando incluso a ser más estables bajo la radiación UV que sus compuestos originarios [48].

En consecuencia, el pH de la disolución puede desempeñar un papel clave en la adsorción de las moléculas con diferente especiación que pueden estar protonadas o desprotonadas en condiciones ácidas o alcalinas.

El punto de carga cero del TiO₂ ha sido determinado en varios estudios con un valor de $pH_{pzc} = 6.25$ para el P25 [49] y de $pH_{pzc} = 5.00$ para el ECT1023t¹ que establece un rango en el que la superficie del fotocatalizador mantiene cargas positivas o negativas según las ecuaciones 1.19 y 1.20.



Cuando el pH disminuye, la carga positiva de la superficie del TiO₂ aumenta y sobre el valor de pH_{pzc} , la carga negativa sobre la superficie del fotocatalizador aumenta con el incremento de pH.

Visto así, el pH de la solución también afecta la formación de los radicales hidroxilos favoreciendo la reacción entre el ion hidróxido y el hueco fotogenerado sobre la superficie del TiO₂ (*Ecuación 1.6*).

Los huecos fotogenerados son considerados como el paso de oxidación mayor a pH bajos, mientras que el radical hidroxilo es considerado como la especie predominante a pH neutro y alto por la mayor presencia de grupos hidroxilos que dan paso a una disponibilidad equivalente de radicales hidroxilos [50].

Hay que recordar además, que la secuencia detallada de las reacciones (*Ecuaciones 1.9-1.16*) constituye una fuente adicional de radicales hidroxilos que se forman en medio ácido y que se agregan a los formados por la oxidación del agua y de los iones hidróxidos.

Para aclarar el efecto del pH sobre la degradación de contaminantes orgánicos existen estudios que hacen referencia al comportamiento cinético variable en relación al pH, en el que también la molécula contaminante y el catalizador juegan un papel importante. En el estudio de la degradación del piridaben sobre TiO₂, la velocidad inicial tiene una mejora marcada a pH=3, mientras que ésta decrece cuando se acerca a pH=11 (Zhu *et al.*, 2005), sin embargo la degradación de la piridina va más rápido en condiciones alcalinas (Zhao *et al.* 2004). Con moléculas neutras como el terbufos, se

¹Dato otorgado por el Centro Instrumental Químico Físico para el Desarrollo de la Investigación Aplicada, CIDIA –ULPGC.

observa que la velocidad inicial disminuye conforme disminuye el pH y aumenta a pH alto [51].

El efecto del pH también es observado en la degradación del 2,4-D con diferentes catalizadores; con P25 las reacciones son más rápidas a pH cercanos al pH_{pzc} , y con el ECT1023t la degradación mejora a $pH=5$, ($pH_{dis} = pH_{pzc}$) y a pH 9 los resultados son menos favorables [52]. Este hecho en particular se atribuye a la reducida adsorción de los intermedios aromáticos hidroxilados que existen en forma de aniones a dichos valores de pH. Con esta observación cabe reconocer que el pH también tiene su efecto en los compuestos intermedios que se forman [53].

El TiO_2 es el catalizador más usado en fotocatalisis y tiene una tendencia a formar agregados en agua con tamaños que fluctúan entre 30 y 400 nm dependiendo del fabricante [54].

El tamaño de los agregados puede facilitar la formación de coágulos que le confieren heterogeneidad a la suspensión y afectar la capacidad de la suspensión para absorber la radiación. Estas condiciones técnicamente pueden resolverse con operaciones de agitación y resultan beneficiosas en el caso de recuperación del fotocatalizador por sedimentación.

El pH de la suspensión influye en la agregación de las partículas del catalizador y ésta puede modificarse por la quimisorción de aniones y cationes que garanticen altas cargas superficiales en las partículas. El pH cambia el potencial de interacción entre las partículas (atracción-repulsión) y adopta valores elevados lejanos al pH_{pzc} , (P25= 6.25; ECT1023t= 5.0), debido a la ausencia de carga electrostática en estos valores que no permite mantener separadas las partículas (estado de potencial mínimo).

Los cambios de las cargas superficiales en las partículas del catalizador por adición de disoluciones ácidas o alcalinas se garantizan por la presencia de iones con carga opuesta a la de la superficie (contraiones) que se concentran en sus inmediaciones. Las disoluciones más usadas son el ácido clorhídrico, sulfúrico y el hidróxido de sodio.

Adicionalmente hay que anotar que en condiciones reales y a pH altos, la presencia de iones carbonatos y bicarbonatos (dureza del agua) pueden constituirse como competidores de las reacciones de oxidación puesto que atrapan radicales hidroxilos según las ecuaciones 1.21 y 1.22.



1.8.3.2. Efecto del oxígeno

Es conocido que el oxígeno se adsorbe sobre la superficie del TiO_2 y se reduce por la fotoactivación del electrón en la banda de conducción generando las especies reducidas O_2^- y O_2^{2-} que pasan a formar parte importante en la fotomineralización al evitar la recombinación de los pares e^-/h^+ [55].

El nivel de O_2 disuelto en las suspensiones parece influir en la velocidad de formación del radical hidroxilo [56]. Sin embargo estos radicales no son los únicos responsables de la fotooxidación, pues hay otras especies que intervienen en el proceso (Ecuaciones 1.7, 1.11, 1.13), con lo cual el oxígeno cumple un rol que va más allá de atrapar electrones.

En consecuencia podría esperarse una dependencia de la velocidad inicial y de la mineralización de los compuestos orgánicos con respecto a la presencia de oxígeno durante la fotocatalisis con TiO_2 [57].

Wang *et al.* señala que la mineralización es significativa a presiones altas y establece una dependencia similar del oxígeno en la degradación de los intermedios hidroxilados [58-59].

1.8.3.3. Efecto de la concentración inicial del sustrato

Desde la perspectiva del mecanismo de reacción de la degradación es importante estudiar el efecto de la concentración inicial del sustrato en la velocidad de la reacción. En general, se observa que la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos es inversamente proporcional a su concentración [60]. Este comportamiento se lo relaciona con un proceso de saturación que se puede explicar con lo siguiente:

Los pasos principales del proceso fotocatalítico transcurren en la superficie del fotocatalizador sólido, sobre la que se forman con alta probabilidad los radicales $HO\cdot$ que a su vez reaccionan con las moléculas del contaminante orgánico, de manera que si la adsorción del sustrato es proporcional, la reacción es favorecida. Sin embargo, a

medida que la concentración del sustrato aumenta, la eficiencia de la degradación disminuye porque la generación de los radicales HO• en la superficie de catalizador se limita porque los sitios activos estarían cubiertos por iones del contaminante [61].

Otra posible causa es el efecto del mismo contaminante; que a una concentración alta, la radiación UV puede ser adsorbida por las moléculas del sustrato en lugar de partículas del TiO₂ provocando la reducción de su eficacia por la menor producción de radicales HO⁻ y O₂⁻.

La formación de los productos intermedios durante el proceso fotocatalítico también afecta la constante de velocidad de la degradación, pues a mayor concentración inicial, mayor concentración de compuestos intermedios que entran a competir por los centros activos del catalizador.

La transferencia de masa en el proceso de degradación de compuestos orgánicos por fotocatalisis heterogénea se describe en forma cuantitativa mediante la aplicación del modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [62-63], en tanto se cumpla con los siguientes eventos (Konstantinou *et al.*, 2004):

- La reacción tiene lugar entre dos sustancias adsorbidas;
- La reacción ocurre entre un radical en la disolución y el sustrato adsorbido;
- La reacción tiene lugar entre el radical enlazado a la superficie y el sustrato en la disolución y que,
- La reacción ocurre entre ambas especies en disolución.

La expresión de la velocidad de reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) ha sido ampliamente usada para describir reacciones gas-sólido por fotocatalisis heterogénea [64-65] y también es útil para representar el comportamiento cuantitativo de reacciones líquido-sólido [66-67], cuyos parámetros podrían utilizarse para la optimización de reactores pero no ofrecen información sobre los procesos superficiales y las especies que intervienen en ellos [68].

Este modelo matemático L-H supone que:

- La reacción se produce en la superficie del catalizador: el sustrato y el disolvente se adsorben sin competir por los centros activos o entran en competencia por los mismos.

- La velocidad de reacción ($-r$) es proporcional a la fracción de superficie cubierta por las partículas del sustrato (θ).

$$(-r) = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{Ecuación 1.23}$$

De acuerdo a la isoterma de Langmuir tenemos:

Caso I

$$(-r) = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{Ecuación 1.24}$$

Caso 2:

$$(-r) = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + K_s C_s} \quad \text{Ecuación 1.25}$$

De donde:

C : Concentración del sustrato (M) en tiempo t

K : Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir Hinshelwood (Mol^{-1})

k : Constante de velocidad de la reacción superficial ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$)

K_s : Constante de adsorción del disolvente

C_s : Concentración del disolvente ($C_{s(\text{agua})} = 55.5 \text{ M}$)

Dado que $C_s \gg C$ y C_s permanece constante (la parte del fotocatalizador cubierta por agua se mantiene constante sobre el rango de C)

Por integración de la *ecuación 1.23* se obtiene:

$$\ln \frac{C_o}{C} + K \cdot (C_o - C) = k \cdot K \cdot t \quad \text{Ecuación 1.26}$$

y para el caso 2:

$$\ln \frac{C_o}{C} + \frac{K}{1 + K_s \cdot C_s} \cdot (C_o - C) = \frac{k \cdot K \cdot t}{1 + K_s \cdot C_s} \quad \text{Ecuación 1.27}$$

Los modelos generados a partir de las ecuaciones 1.26 y 1.27 se apartan de los perfiles de concentración experimentales por la aparición de los intermedios de reacción. Con objeto de evitar esta circunstancia que nos impide obtener los parámetros cinéticos del modelo, se aplica la ecuación de velocidad particularizada para las condiciones iniciales, esto es, las ecuaciones 1.24 y 1.25 se particularizan para las velocidades iniciales y para las concentraciones iniciales de sustrato. En general, y en la mayoría de los casos en los que la concentración inicial C_o es muy baja ($< 10^{-3}$ M), el modelo de L-H puede simplificarse a una cinética de primer orden aparente.

$$\ln \frac{C}{C_o} = k^o \cdot t \quad \text{Ecuación 1.28}$$

Donde k^o representa la constante aparente de primer orden que involucra el coeficiente de velocidad del ataque directo a los huecos, a los radicales hidroxilos fotogenerados y además de la adsorción sobre la superficie del fotocatalizador.

En una representación gráfica de $\ln(C_o/C)$ vs tiempo, se puede obtener la pendiente que corresponde a la constante aparente de la reacción k^o .

Las constantes de velocidad (k) y de adsorción (K) pueden calcularse aplicando la ecuación L-H a velocidades y concentraciones iniciales.

Caso 1:

$$(-r_o) = -\frac{k \cdot K \cdot C_o}{1 + K \cdot C_o} \quad \text{ó} \quad k^o = -\frac{k \cdot K}{1 + K \cdot C_o} \quad \text{Ecuación 1.29}$$

Caso 2:

$$(-r_o) = -\frac{k \cdot K \cdot C_o}{1 + K \cdot C_o + K_s C_s} \quad \text{ó} \quad k^o = -\frac{k \cdot K \cdot C_o}{1 + K \cdot C_o + K_s C_s} \quad \text{Ecuación 1.30}$$

Utilizando los datos experimentales y de las ecuaciones linealizadas 1.29 y 1.30 es posible obtener 3 representaciones gráficas:

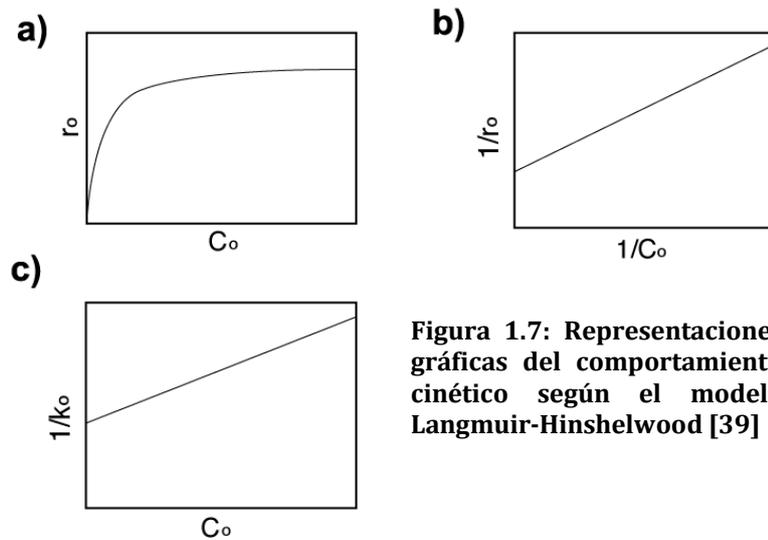


Figura 1.7: Representaciones gráficas del comportamiento cinético según el modelo Langmuir-Hinshelwood [39]

En la Figura 1.7a se aprecia el efecto de la concentración inicial en la velocidad de degradación, que se mantiene en una relación proporcional hasta que por saturación de la superficie del semiconductor por el incremento de la concentración del contaminante la velocidad disminuye hasta que llega a ser constante.

La Figura 1.7b muestra la linealización $1/r_o$ vs $1/C_o$, cuya pendiente es igual a $1/k.K$ (caso 1) ó $(1+K_s.C_s)/kK$ (caso 2).

La Figura 1.7c representa la linealización que vincula el inverso de la constante ($1/k^o$) con la concentración inicial C_o , donde la pendiente es $1/k$ ó $(1+K_s/K)/k$.

La degradación de contaminantes genera compuestos intermedios que pueden entrar en competición por la superficie del fotocatalizador, cuya concentración varía conforme avanza la reacción hasta llegar a su completa mineralización. Para estos casos es válida la siguiente expresión:

$$(-r_o) = - \frac{k.K.C_o}{1 + K.C + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \tag{Ecuación 1.31}$$

1.8.3.4. Efecto de la intensidad de la luz

La velocidad de reacción ($-r$) es proporcional a la intensidad de la luz (I) [69], lo que confirma la naturaleza foto inducida de la activación del proceso catalítico con la participación de cargas eléctricas (electrón-hueco) en el mecanismo de reacción.

Sin embargo, se ha demostrado que el comportamiento lineal no es igual para todos los flujos fotónicos Φ .

A baja intensidad de luz; entre 0-20 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la velocidad aumenta en forma lineal [70] (primer orden) (Figura 1.8), a valores aproximados a 25 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la velocidad se ralentiza con una relación de $I^{0.5}$ (orden medio) [71-72] y a intensidades altas la velocidad es independiente de la intensidad de luz. Esto es posible porque las reacciones a baja intensidad implican la formación de electrón-hueco que favorece la velocidad de reacción, mientras a una intensidad de la luz alta, el flujo fotónico provoca un aumento en la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco.

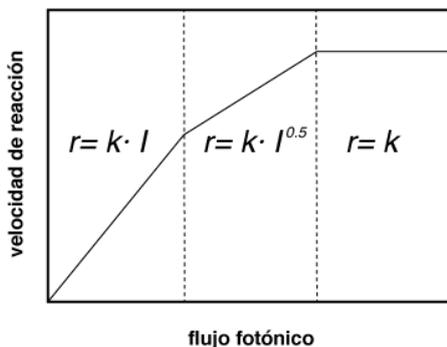


Figura 1.8: Comportamiento de la velocidad de reacción en relación a la intensidad de la iluminación [127].

En la Figura 1.8 se observa el comportamiento de la velocidad de reacción, destacando que en el último tramo, la radiación no afecta la reacción fotocatalítica y la velocidad solo depende de la transferencia de masa. Este efecto podría darse por la falta de oxígeno que atrape los electrones fotogenerados o de las moléculas del sustrato, también es posible por el exceso de moléculas compitiendo por los mismos centros y agitación defectuosa, etc [73].

Estudios experimentales con pesticidas como clorsulfurón [74], piridaben (Zhu *et al.*, 2005), imazapyr [75], thiram [76], atrazina [77-78] demuestran una relación lineal entre el flujo radiante y la constante de degradación.

1.8.3.5. Efecto de la temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no está afectada por pequeñas variaciones de la temperatura. Esta dependencia de la velocidad de fotodegradación con

la temperatura se ve reflejada en un valor muy pequeño de la energía de activación (E_a) y no tiene casi ninguna contribución en la activación de la energía de Fermi (la brecha de banda ancha) del TiO_2 (O. Carp *et al.*, 2004).

El proceso de adsorción y desorción de los reactantes pueden ser favorable o no, de acuerdo a la temperatura; a temperaturas bajas se favorece la adsorción de los reactantes y la desorción se torna lenta convirtiéndose en el paso limitante del proceso [79], mientras que a temperaturas altas la desorción de los sustratos y productos intermedios es más rápida desde el catalizador y es probablemente un factor que conduce a la mayor disponibilidad de superficie (θ) para la reacción [80].

1.8.3.6. Efecto de los oxidantes

En la fotocatalisis heterogénea la recombinación electrón-hueco puede convertirse en un problema por la pérdida de energía en ausencia o presencia limitada de un aceptor de electrones [81]. Un camino a seguir para inhibir la recombinación del par electrón-hueco es agregar; aparte del oxígeno, un aceptor irreversible de electrones a la reacción. La adición pueden tener varios efectos diferentes (Qamar *et al.*, 2004), tales como:

- Aumento del número de electrones atrapados y con ello evitar la recombinación;
- Generar más radicales y otras especies oxidantes;
- Incrementar la velocidad de oxidación de los compuestos intermedios;
- Reducir los problemas por la poca solubilidad del oxígeno y
- Conducir la disociación del oxidante en productos no peligrosos.

En la práctica se utiliza el peróxido de hidrógeno y aniones (BrO_3^- , ClO_2^- , ClO_3^- , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) para mejorar la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos en aguas tóxicas [82-83].

1.8.3.7. Peróxido de hidrógeno

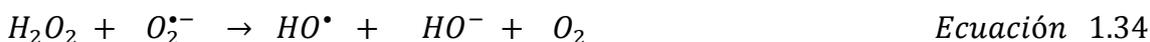
El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) Es una sustancia química de uso común, de bajo costo, térmicamente estable, alta solubilidad en agua, no posee características biocidas, lo que facilita el post-tratamiento biológico. Por estas razones y principalmente por su poder oxidante, el H_2O_2 es usado en la destoxificación de aguas que contienen

contaminantes orgánicos, cuyos resultados positivos o limitantes [84] constan en numerosas publicaciones.

El peróxido de hidrógeno tiene la capacidad de aceptar los electrones de la banda de conducción y producir radicales hidroxilos necesarios para provocar la degradación y mineralización de los contaminantes orgánicos según la siguiente ecuación [85].



Adicionalmente, el H_2O_2 puede combinarse con el radical superóxido y formar radicales adicionales según la *Ecuación 1.34*:



La adición del peróxido de hidrógeno puede tener un efecto beneficioso en tanto se incrementa la velocidad de la reacción por la generación adicional de radicales hidroxilos hasta una concentración óptima. Sobre dicha concentración se produce la inhibición de la reacción por la modificación de la superficie del TiO_2 por la adsorción del H_2O_2 y ocupación de los mismos sitios por donde la molécula de agua se adsorbe [86], por la reacción con los radicales hidroxilos [87] (*Ecuación 1.35-1.36*) y la interacción con los huecos fotogenerados formando oxígeno y en otros casos radicales hidroperóxido menos reactivos el radical hidroxilo (*Ecuación 1.37-1.38*).



Adicionalmente se asume que dentro del proceso fotocatalítico se produce peróxido de hidrógeno (Malato *et al.*, 1998).

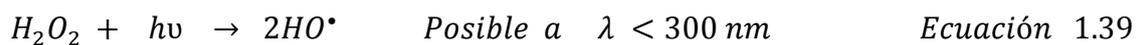
La inhibición de la adsorción no solamente depende de la concentración del sustrato sino también de la relación de la concentración H_2O_2 / sustrato.

Partiendo de la expresión cinética de Langmuir Hinshelwood, si la concentración del sustrato (C) es muy baja y la del H_2O_2 muy alta, la adsorción del sustrato disminuye a

causa de la ocupación de los sitios activos de la superficie del TiO₂ por el H₂O₂ y por lo tanto la velocidad disminuye. Por el contrario si la concentración del sustrato es alta, los radicales reaccionan más rápido con las moléculas y por lo tanto la velocidad de reacción aumenta.

Si la concentración del sustrato es aún mayor, la velocidad no es afectada por la adsorción, solamente por la concentración de los radicales hidroxilos ($1 + KC \approx KC$; $k = r$); entonces dependerá solamente de las reacciones que predominan en el proceso: Las reacciones según las *ecuaciones 1.33-1.34* o las de las *ecuaciones 1.35-1.38*.

Finalmente, también el peróxido de hidrógeno puede sufrir una ruptura homolítica y formar radicales hidroxilos a longitudes de onda menores a 300 nm, en cuyo caso es necesario la utilización de lámparas de no han formado parte de la experimentación en este trabajo de tesis.



1.8.3.8. Adsorción

La adsorción de los sustratos sobre a superficie del catalizador es un paso importante en la eficiencia de la fotodegradación [88-89]. El comportamiento de la adsorción se evalúa mediante la aplicación de las isotermas de adsorción, en las que se mide la cantidad de soluto adsorbido por gramo de fotocatalizador mediante la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V \quad \text{Ecuación 1.40}$$

De donde:

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

Los modelos que más se usan para describir los procesos de adsorción en disoluciones acuosas son los propuestos por Langmuir y Freundlich:

Langmuir

El modelo Langmuir asume que todos los centros activos de adsorción son equivalentes, que no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente si hay o no sitios ocupados y solo se considera las interacciones químicas por lo que la adsorción se limita a una monocapa y está representada por la ecuación:

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ecuación 1.41}$$

De donde:

q_e : Masa adsorbida por gramo de TiO_2

b : Constante de equilibrio de Langmuir

Q_o : Adsorción máxima para cubrir una monocapa de la superficie

C_e : Concentración en equilibrio

Freundlich

Este modelo asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, con grupos de sitios de adsorción de energías características, que existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa y se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 1.42}$$

De donde:

q_e : Masa adsorbida por gramo de TiO_2 para una cobertura máxima de una monocapa

K_F : Adsorción máxima.

C_e : Concentración en equilibrio

n : Constante relacionada con la naturaleza y fortaleza del proceso de adsorción y la heterogeneidad de la superficie.

La ecuación de Freundlich se puede linealizar aplicando logaritmos:

$$\text{Log } q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 1.43}$$

1.9. Procesos Fenton y foto-Fenton

La aplicación de la reacción Fenton es una alternativa relevante en el tratamiento químico de aguas residuales. La ventaja del proceso Fenton en los tratamientos de aguas residuales es la de transformar los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos (dióxido de carbono, agua y sales orgánicas) en condiciones fáciles de controlar como la concentraciones del catalizador, contaminante, pH, temperatura) [90].

La efectividad del proceso Fenton se deriva a partir de la concurrencia de los iones de hierro que actúan como catalizadores para activar la descomposición de las moléculas de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, responsables de la oxidación de las moléculas contaminantes, cuya velocidad de reacción puede ser mejorada si se aplica radiación ultravioleta, en cuyo caso se hace referencia a procesos foto-Fenton [91-92].

Las características principales de proceso Fenton en fase homogénea están relacionadas con las condiciones de la reacción: concentración de los iones de hierro (Fe^{2+} , Fe^{3+}), de H_2O_2 , componentes orgánicos e inorgánicos [93].

Los mecanismos de la reacción Fenton, la cinética y la estequiometría han sido ya definidos por muchos autores [94-96] y aplicado en sistemas de tratamientos de efluentes industriales para la remoción de pesticidas [97].

1.9.1. Química de la reacción Fenton

La reacción Fenton es la combinación del ión de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno, en la que el ión de hierro (II) inicia y cataliza la descomposición del H_2O_2 y produce radicales hidroxilos desencadenando un conjunto de reacciones en solución acuosa: [98].

Reacción	$k[\text{Mol}\cdot\text{s}^{-1}]$	Referencia	Ecuación
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$	70	[99]	1.44
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$3.2\cdot 10^{-8}$	[100]	1.45

Tabla 1.8: Reacciones de oxidación de iones de Fe^{2+} en presencia de H_2O_2 .

Los iones Fe^{3+} formados pueden descomponer el H_2O_2 en H_2O y O_2 , además de iones de hierro (II) y otros iones y radicales como se describe en las *ecuaciones 1.46-1.50*

Reacción	$k[\text{Mol}\cdot\text{s}^{-1}]$	Referencia	Ecuación
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+} + \text{H}^+$	0.01	[101]	1.46
$[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$3.2\cdot 10^{-8}$	[102]	1.47
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$1.3\cdot 10^{-6}$	[103]	1.48
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$1.2\cdot 10^{-6}$	[103]	1.49
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	$3.3\cdot 10^{-7}$	[100]	1.50

Tabla 1.9: Reacciones limitantes con iones de Fe^{3+}

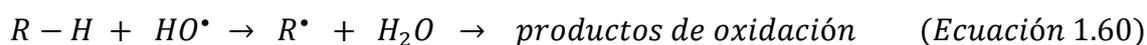
La *ecuación 1.50* puede considerarse como contribuyente/ limitante de la reacción de degradación, debido a que se obtiene agua como producto y el radical hidroperóxido que es menos reactivo que el hidroxilo (Domenech *et al.*, 2001).

Reacción	$k[\text{Mol}\cdot\text{s}^{-1}]$	Referencia	Ecuación
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$			1.51
$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)^+ + \text{H}^+$			1.52
$2\text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$			1.53
$2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$			1.54
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$			1.55
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^\bullet$			1.56
$\text{HO}_2^\bullet \rightleftharpoons \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$			1.57
$\text{HO}^\bullet \rightleftharpoons \text{O}^{\bullet-} + \text{H}^+$			1.58
$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$			1.59

Tabla 1.10: Reacciones radicales complementarias

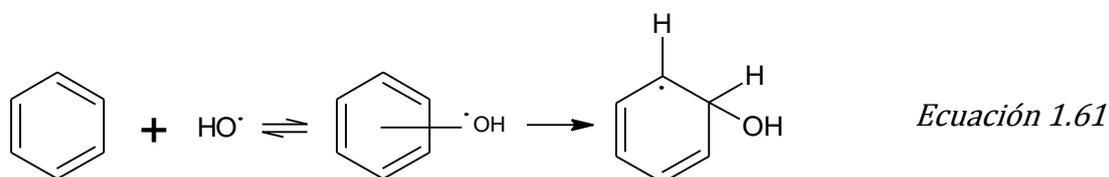
Dentro del proceso Fenton se efectúan reacciones complementarias que dan lugar a la recombinación de radicales que limitan su efectividad y que deben ser consideradas en la práctica. (Ecuación 1.51-1.59).

Los radicales hidroxilos generados pueden oxidar rápidamente los compuestos orgánicos por diferentes vías: (i) abstracción de un protón, (ii) la adición del radical hidroxilo y (iii) la transferencia de electrones [104].



La reacción por abstracción de un átomo de hidrógeno por acción de los radicales hidroxilos se debe a la mayor energía de disociación del enlace HO-H frente a la del enlace C-H y se forma un radical del compuesto orgánico, el mismo que en reacciones sucesivas da como resultado los productos oxidados. La efectividad de las reacciones radicalarias depende de los grupos funcionales de las moléculas presentes en la disolución acuosa y también de la relación RH/H₂O₂, por lo que la conversión completa de los contaminantes es mayor si la constante de velocidad de la reacción para la formación de los radicales hidroxilos (Ecuación 1.44) es mayor a la de la formación de los radicales hidroperóxido (Ecuación 1.47) (Neyens *et al.*, 2003).

Si el compuesto orgánico presenta dobles enlaces del tipo C=C y C=N, la eliminación de un átomo de hidrógeno es insignificante frente a la adición al doble enlace y es más favorable cuando los sitios de adición están ocupados por halógenos [105].



La reacción de transferencia electrónica es termodinámicamente más favorable y compite con la adición, pero en caso de que los aromáticos tengan grupos sustituyente que sean donadores de electrones en la posición orto y para; entonces se privilegia la transferencia de electrones [106].

De todas maneras, las reacciones continúan mientras existan los radicales reactivos reaccionando con Fe^{2+} , con Fe^{3+} o recombinando radicales.

Reacción	Ecuación
$R^{\bullet} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow R-H + Fe^{3+}$	1.62
$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$	1.63
$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R-R$	1.64

Tabla 1.11: Reacciones de radicales reactivos con iones de Fe.

La reacción Fenton es instantánea y su velocidad se sitúa alrededor de 10^7 - 10^{10} Mol.s⁻¹[107] y demuestra mejores resultados cuando se inicia con iones Fe^{2+} .

La eficiencia y la velocidad inicial de mineralización aumentan cuando se parte de Fe^{2+} . La reducción de Fe^{3+} juega un rol importante porque recupera el catalizador durante el proceso permitiendo continuar con la reacción siempre y cuando los intermedios de oxidación tengan capacidad reductora.

1.9.2. Parámetros que afectan la reacción Fenton

El pH, la concentración de los iones de hierro, del peróxido de hidrógeno, la temperatura y presencia de compuestos inorgánicos son factores que deben considerarse a la hora de aplicar el método Fenton en la descontaminación de aguas. El valor óptimo del pH en una reacción Fenton oscila entre 2.8 y 3 [108].

El valor del pH se relaciona con el estado de oxidación de los iones de hierro; así a valores de $pH \approx 3$ mantiene un efecto positivo sobre la formación de radicales hidroxilos en una reacción rápida. Con valores de pH más ácidos se favorece la formación de los iones $Fe(HO_2)^{2+}$ que reaccionan lentamente con el H_2O_2 , produce iones hidroperóxido ralentizando la reacción (Ecuación 1.47).

Con un valor de pH más alto, el Fe^{3+} precipita como $Fe(OH)_3$ debido a su baja solubilidad ($K_{ps}(Fe(OH)_3) = 10^{-37}$) (Malato *et al.*, 2009) y descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O [109] (Ecuaciones 1.46,1.47,1.49,1.50,1.52).

La cantidad de los iones de hierro en la reacción Fenton determina la velocidad de la degradación de la materia orgánica, mientras que un incremento en la concentración de H_2O_2 mejora el grado de mineralización. Sin embargo, la dosificación de ambos

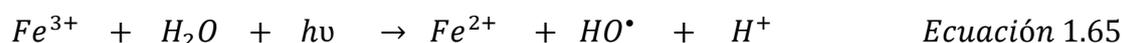
componentes deben ser ajustados para lograr un buen rendimiento del proceso limitando las reacciones competitivas (*Ecuaciones 1.50-1.52*).

La temperatura ha demostrado tener un efecto beneficioso en la cinética de la reacción con el aumento de la temperatura en un rango entre 20 y 50°C [110-111]. Con dicho aumento también se consume mayor cantidad de peróxido para facilitar la reducción del ion de hierro (III) y alcanzar el mismo grado de mineralización de acuerdo a las *ecuaciones 1.46, 1.47 y 1.49*.

Durante la reacción Fenton, los contaminantes orgánicos pueden formar intermedios que originan complejos con el Fe^{3+} , eliminando la posibilidad reducirse a Fe^{2+} inhibiendo la oxidación. [112,113].

Los aniones inorgánicos en altas concentraciones también forman complejos con el ion de hierro (III) que afectan el rendimiento de la reacción [114].

La aplicación de radiación ultravioleta en las reacciones Fenton se conoce como foto-Fenton y es usualmente utilizada cuando se requiere eliminar altas concentraciones de compuestos orgánicos. La radiación UV-Vis incrementa el poder de oxidación por la foto-reducción de Fe(III) a Fe(II), la cual produce más radicales hidroxilo según la siguiente ecuación:



De esta forma se restablece el ciclo del reactivo de Fenton Fe^{2+}/Fe^{3+} y se producen los radicales hidroxilo para la oxidación de contaminantes orgánicos (*Ecuación 1.62*).

La propuesta del uso de la radiación solar es cada vez es más extendida por la reducción de los costos de la radiación UV [115] y las condiciones simples de operación y equipamiento [116]. Sin embargo, su aplicación ha sido limitada, debido a los altos requerimientos de H_2O_2 , y la subsiguiente generación de grandes volúmenes de lodos de $Fe(OH)_3$ [117].

Estos inconvenientes pueden aliviarse mediante la combinación del proceso Fenton con el tratamiento biológico, reduciendo con el primero la mayor cantidad de carga orgánica y hacer manejable la degradación biológica [118-120].

1.10. Tratamientos biológicos de compuestos orgánicos persistentes

Una estrategia para reducir al mínimo el tiempo de residencia de las aguas residuales o tóxicas en los tratamientos y el consumo de reactivos costosos en las etapas de los procesos de oxidación avanzada, es la integración de los tratamientos biológicos una vez que se ha alcanzado la biodegradabilidad (Malato *et al.*, 2009)

La degradación biológica de un compuesto químico se entiende a la destrucción de contaminantes por la acción metabólica de organismos vivos esencialmente de microorganismos como bacterias y hongos propios de las aguas naturales y suelos.

Los procesos biológicos convencionales aplicados en aguas residuales industriales no siempre presentan resultados favorables porque su contenido químico es tóxico o resistente a la biodegradación [121-122].

Ya se ha indicado antes que las técnicas avanzadas de oxidación (TAO's) basadas en la oxidación química resultan ser la alternativa más eficiente para degradar los compuestos orgánicos persistentes. Sin embargo la mineralización completa es costosa debido a que los compuestos intermedios que se generan son más difíciles de degradar requiriendo mayor consumo de energía, de reactivos y tiempo.

El objetivo principal del uso de tratamientos combinados es realizar un pre-tratamiento químico para eliminar los contaminantes orgánicos que son biológicamente persistentes y producir intermedios biodegradables que se mineralizarán en el tratamiento biológico. Existe una apreciable cantidad de bibliografía que hace referencia a estudios experimentales sobre diversos tratamientos combinados para descontaminación de aguas residuales, sin embargo debido a las características particulares de cada contaminante y los factores que influyen en el desarrollo óptimo del tratamiento queda todavía el camino abierto para la búsqueda de estrategias para optimizar los procesos de destoxificación [123-126].

1.11. Bibliografía

- [1] Instituto Geográfico Militar-Ecuador, Geografía Económica II: Recursos, Sectores e Infraestructura (2010) 140.
- [2] Consejo Nacional de Recursos Hídricos: Gestión de los Recursos Hídricos del Ecuador: Políticas y Estrategias. Informe ejecutivo (2002) 72.
- [3] P. Vivero, Oferta y demanda hídrica en Ecuador, Proyecto CEPAL-GIZ, Senagua (2011).
- [4] Banco Central del Ecuador – Secretaría Nacional de Planificación SENPLADES.
- [5] G. Fontaine, I. Narváez, P. Cisneros, GEO ECUADOR 2008-FLACSO, MAE, PNUMA (2008) 55, Fuente citada: Consejo Nacional de Recursos Hídricos (2002) Informe ejecutivo, ídem (2006) Gestión General de Recursos Hídricos del Ecuador-información básica. Informe ejecutivo, ídem (2006) Gestión General de Recursos Hídricos del Ecuador-información básica.
- [6] Estadísticas del sector eléctrico 2011-CONELEC-2012: www.conelec.gob.ec/indicadores.
- [7] CEDA -2001: La certificación ambiental: un reto para los productos ecuatorianos de exportación, El caso del banano, camarón y flores. Centro Ecuatoriano de Derecho Ambiental.
- [8] PNUMA, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, (2005). Comisión Permanente del Pacífico Sur (CPPS). Corriente de Humboldt, GIWA Valoración Regional 64. Kalmar: Universidad de Kalmar.
- [9] Estudio Exploratorio: “Problemática y Conflictos sobre los Recursos Hídricos por efectos del cambio Climático”: Secretaría Nacional del Agua (Senagua-2009).
- [10] Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC)-ESPAC.
- [11] Ministerio de Agricultura Ganadería, Acuacultura y Pesca (MAGAP) – CGSIN: Dirección de Investigación y Generación de Datos Multisectoriales-septiembre 2012.
- [12] P. Reiter y M.B. Nathan, Guías para la evaluación de la eficacia del rociado espacial de insecticidas para el control del vector del dengue WHO/CDS/CPE/PVC/2001.1

- [13] J. Escobar, A. Dourojeanni, A. Jouravlev, CEPAL - SERIE Recursos Naturales e Infraestructura N° 50, Pub. Naciones Unidas (2002) 10.
- [14] E.G. Primel, R. Zanella, M. H.S. Kurz, F. F. Gonçalves, M. L. Martins, S. L.O. Machado, E. Marchesan, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 18, No. 3, 585-589, 2007.
- [15] Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes : Recurso agua, Libro VI, Anexo 1-TULSMA (Ecuador)
- [16] Fuente: Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro-MAGAP
- [17] Ministerio del Ambiente-Proyecto “Monitoreo, reporte y difusión de información sobre COP’s mediante un registro de emisiones y transferencias de contaminantes (RECT) en Ecuador”-2010
- [18] Propuesta ejecutiva nacional: Registro de emisiones de contaminantes del Ecuador-Ministerio del Ambiente, junio 2012.
- [19] Propuesta Ejecutiva Nacional RETCE-MAE-Ecuador-Agosto 2012.
- [20] V. A. Esqueda, O.Tosquy, *Agronomía Mesoamericana* 15(2) (2004) 173-178.
- [21] M. Sánchez, W. Cárdenas, *Revista Tecnológica-ESPOL*. Vol. 15, No. 1, Diciembre 2002.
- [22] M. Orozco-Santos; J. Orozco-Romero; O. Pérez-Zamora; G. Manzo-Sánchez; J. Farías-Larios; W. da Silva Moraes, *Trop. Plant Pathol.*, Vol. 33 No.3 (2008) 189-196.
- [23] C. García-Gómez, P. Gortáres-Moroyoqui, P. Drogui, *Rev. Química Viva*, No.2 (2011) 96.
- [24] M.T. Ascencio, *Solar Safe Water*, Instituto Mexicano de Tecnologías del Agua. 63-72.
- [25] J. Dougherty, P. Swarzenski, R. Dinicola, M. Reinhard, *J Environ Qual*. 39 (2010) 1173-80.
- [26] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.
- [27] I. Quesada Peñate, *Métodos no convencionales para el tratamiento de agua contaminadas con productos farmacéuticos (Univ de Toulouse)* (2009).
- [28] X. Domenech, W.F. Jardim, M.I. Litter, *Contaminants removal by heterogeneous photocatalysis*, Ed. CIEMAT, Cap. 1(2004) 3.
- [29] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda S., J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera M., J. Pérez Peña, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 113–124.

- [30] C.B. Maugans, C. Ellis, Wet Air Oxidation: A Review of Commercial Sub-critical Hydrothermal Treatment. IT3'02 Conference, May, New Orleans, Louisiana (2002).
- [31] A. Özcan, Y. Şahin, A. Savaş, M. Coparal, M. A. Oturan, J. Hazardous Materials 153 (2008) 718–727.
- [32] E. Pelizzetti, C. Minero, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 151(1999) 321–327
- [33] E. Pelizzetti, E. Pramauro, C. Minero, Waste Management, Volume 10, Issue 1, 1990, Pages 65–71.
- [34] J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech., (1994). 540-550.
- [35] D.F. Ollis, C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie/ Chemistry 3 (2000) 405 – 411.
- [36] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33–177.
- [37] R. J. Candal, S. A. Bilmes, Semiconductores con actividad fotocatalítica, Red CYTED VIII-G, M. A. Blesa Ed, La Plata, Argentina, Cap. 4 (2001) 92.
- [38] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Journal of Environmental Management 92 (2011) 311- 330.
- [39] E. Pulido, Estudio de la degradación de m-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol mediante fotocatalisis heterogénea: síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂ (2010) Tesis Doctoral, ULPGC.
- [40] N. Serpone, Solar Energy Materials and Solar Cells 38 (1995) 369-379.
- [41] M.A. Fox, M.T. Dulay, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 98 (1996) 91-101.
- [42] L. M. Canle, J.A. Santaballa, E. Vulliet, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 175(2005)193.
- [43] W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque, Catalysis Today 124 (2007) 133–148.
- [44] H.K. Singh, M. Saquib, M.M. Haque, M. Muneer, Journal of Hazardous Materials 142 (2007) 374–380.
- [45] M. Qamar, M. Saquib, M. Muneer, Desalination 171 (2004) 185-193.
- [46] M. A. Rahman, M. Muneer, Desalination 181 (2005) 161-172.

- [47] H. Zhao, S. Xu, J. Zhong, X. Bao, *Catalysis Today* 93–95 (2004) 857–861.
- [48] J. Saien, S. Khezrianjoo, *J. Hazardous Material* 157 (2008) 269-276.
- [49] X. Zhu, Ch. Yuan, Y. Bao, J. Yang, Y. Wu, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 229 (2005) 95–105.
- [50] C. Shifu, C. Gengyu, *Solar Energy* 79 (2005) 1-9.
- [51] R. Wu, C. Chena, M. Chen, C. Lu, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 945-963.
- [52] E.I. Seck, J.M. Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J. Pérez-Peña, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012).
- [53] G. D. Lee, S. K. Jung, Y. J. Jeong, H.J. Park, K.T. Lim, B. H. Ahn, S. S. Hong, *Appl. Catal. A: Gen.* 239 (2003) 197-208.
- [54] P. Fernández Ibáñez, *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico de aguas*. Univ. De Granada. Tesis doctoral, 2003.
- [55] C. Grätzel, M. Jirausck, M. Grätzel, *J. Mol. Catal.* 60 (3) (1990) 375-387.
- [56] P.F. Schwarz, N.J. Turro, S. H. Bossmann, M. Braun, A. Wahab, H Duerr, J. *Phys. Chem. B* 101 (36) (1997) 7127-7134.
- [57] H. Al-Ekabi, A. Safarzadeh-Amiri, W. Sifton, J. Story, *Int. J. Environ. Pollut.* 1 (1991) 125.
- [58] Y. Wang, Ch.-S. Hong, *Water Res.* 34 (2000) 2791-2797.
- [59] Ch.-S. Hong, Y. Wang, B. Bush, *Chemosphere*, Vol. 36 7 (1998) 1653–1667.
- [60] W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque, *Catalysis Today* 124 (2007) 133–148.
- [61] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis/*Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1–14.
- [62] H. Al-Ekabi, N. Serpone, *Journal of Physical Chemistry* 92, (1988) 5726-5731.
- [63] H. Al-Ekabi, N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox, R. Barton (1989), *Langmuir* 5 (1989) 250–255.
- [64] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
- [65] W.F. Jardim, S.G. Moraes, M.M.K. Takiyama, *Wat. Res.* 31 (1997) 1728.
- [66] G. Sivalingam, M. H. Priya, G. Madras, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 67-76.
- [67] E. Kusvuran, A. Samil, O. M. Atanur, O. Erbatur, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 211-216.

- [68] A. Bianco-Prevot, C. Baiocchi, M.C. Brussino, E. Pramauro, P.Savarino, V. Augugliaro, G. Marci, L. Palmisano, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 971.
- [69] A.E. Cassano, O.M Alfano, *Catalysis Today* 58 (2000) 167-197.
- [70] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
- [71] J. M. Herrmann, *Catal. Today* 24 (1995) 157-164.
- [72] D. F. Ollis, Kluwer Academic Publishers (1991) 593-622.
- [73] V. Pareek, S. Chong, M. Tade, A. Adesina, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 3 (2008) 171-201.
- [74] F. Fresno, C. Guillard, J. Coronado, J-M. Chovelon, D. Tudela, J. Soria, J. Herrmann, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2005) 173, 13- 20.
- [75] M. Carrier, N. Perol, J.M. Herrmann, C. Bordes, S. Horikoshi, J. O. Paise, R. Baudot, C. Guillard, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 11-20.
- [76] S. Kaneco, K. Itoh, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, *Chemical Eng. Journal* 148 (2009) 50-56.
- [77] T.A. McMurray, P.S.M. Dunlop, J.A. Byrne, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 182 (2006) 43-51.
- [78] S. Parra, Stanca, S.E., Guasaquillo, I.Thampi, *Applied Catalysis B: Environmental* 51(2004) 107-116.
- [79] J. M. Hermann, *Catal. Today* 53 (1999)115.
- [80] J. J. Kiwi, *Phys Chem*, 89 (1985) 2437.
- [81] S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, A. Campos, *Appl. Catal. B: Environ.*, 28 (2000) 163-174.
- [82] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catalysis Today* 147 (2009) 1–59.
- [83] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M. I. Maldonado. *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 347-360.
- [84] J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H. D. Mansilla, *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 205-211.
- [85] E. Pelizzeti, V. Carlin, C. Minero, M. Grätzel, *J. Chem.* 15 (1990) 351-359.
- [86] Y. Wang C. S. Hong, *Wat. Res.* 33 (1999) 2031-2036.
- [87] O. E. Kartal, M. Erol, H. Oguz, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 645-649.
- [88] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 51–58.

- [89] H.Y. Chen, O. Zahraa, M.J. Bouchy, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108 (1997) 37–44.
- [90] C. Bouasla, M.E. Samar, F. Ismail, Desalination 254 (2010) 35–41.
- [91] G. Lofrano, L. Rizzo, M. Grassi, V. Belgiorno, Desalination 249 (2009) 878–883.
- [92] M. Aleksic, H. Kusic, N. Koprivanac, D. Leszczynska, A.L. Bozic, Desalination 257 (2010) 22–29.
- [93] E. Neyens, J. Baeyens, J. Hazard. Mater. 98 (2003) 33–5.
- [94] P.R. Gogate, A.B. Pandit, , Adv. Environ. Res. 8 (2004) 501–551.
- [95] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, Desalination 239 (2009) 229–246.
- [96] F. Emami, A.R. Tehrani-Bagha, K. Gharanjig, F.M. Menger, Desalination 257 (2010) 124–128.
- [97] K. Barbusinski, K. Filipek, Pol. J. Environ. Stud. 10 (2001) 207–212.
- [98] J.Yoon, Y.Lee, S. Kim, Wat. Sci. Technol. 44 (5) (2001) 15–21.
- [99] T. Rigg, W. Taylor, J. Weiss, J. Chem. Phys. 22 (4) (1954) 575–577.
- [100] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (2) (1988) 513–886.
- [101] C. Walling, A. Goosen, J. Am. Chem. Soc. 95 (9) (1973) 2987–2991.
- [102] J. De Laat, H. Gallard, Environ. Sci. Technol. 33 (16) (1999) 2726–2732.
- [103] B.H.J.Bielski, D.E.Cabelli, R.L.Arudi, J. Phys.Chem., 4 (4) (1985) 1041–1100.
- [104] S.H. Lin, C. C. Lo, Water. Res. 31(8) (1997)2050–2056.
- [105] M. Sievers, Treatise on Water Science, Volume 4, 2011, Pages 377-408.
- [106] C. Von Sonntag, A chemical perspective-Free Radical Induced DNA Damage- Springer Verlag Berlin Heidelberg (2006) 50.
- [107] F. J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J. L. Acero, F.J. Rubio, Chemosphere 41(8) (2000) 1271-1277.
- [108] Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A., Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. (2006) 36(1), 1-84.
- [109] Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S. N. Water Res. 35(9) (2001) 2129-2136.
- [110] G.Sagawe, A. Lehnard, M. Lubber, G. Rochendorf, D. Bahnemann, Helv. Chim.Acta 84(2001) 3742.
- [111] W. Gernjak, M. Fuerhacker, P. Fernández-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, Appl. Catal. B: Environ.64 (2006)121.
- [112] P. Mazellier, B. Sulzberger, Environ. Sci.Technol.35(2001)3314.

- [113] J. Ma, W. Ma, W. Song, C. Chen, Y. Tang, J. Zhao, Y. Huang, Y. Xu, Z. Ling, *Environ. Sci. Technol.* 40(2)(2006) 618-624.
- [114] J. De Laat, H. Gallard, S. Ancelin, B. Legube, *Chemosphere* 39(15) (1999) 2693-2706.
- [115] Q. Chen, Y. P. Wu, Y. Li, N. Zhu, Z. Dang, *J. of Hazardous Materials*: 168 (2009), 901-908.
- [116] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, *Water Res.* 36(4) (2002) 1034-1042.
- [117] P. Cañizares, R. Paz, C. Sáez, M. A. Rodrigo, *J. Environ. Manage.* 90(1) (2009) 410-420.
- [118] D. Mantzavinos, E. J. Psillakis, *Chem. Technol. Biotechnol.* 79(5) (2004), 431-454.
- [119] I. Oller, S. Malato, J. A Sánchez-Pérez, M.I. Maldonado, W. Gernjak, L. A. Pérez Estrada, *Water Sci. Technol.* 55 (2007) 229-235.
- [120] C.S. Rodrigues, L. M. Madeira, R.A. Boaventura, *J. Hazard. Mater.* 172(2-3) (2009) 1551-1559.
- [121] R. Muñoz, B. Guieysee, *Water Res* 40 (2006) 2799–2815.
- [122] M. Lapertot, C. Pulgarín, P. Fernández-Ibañez, M.I Maldonado, L. Pérez-Estrada, I. Oller, *Water Res* 40 (2006) 1086–1094.
- [123] G.B. Tabrizi, M. Mehrvar, *J. Environ. Sci. Health* 39 (2005) 3029–3081.
- [124] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria J., *J. Photochem. Photobiol.* 7 (2006) 127–44.
- [125] A. Zapata, I. Oller, C. Sirtoria, A. Rodríguez, J.A. Sánchez-Pérez, A. López, M. Mezcuca, S. Malato J., *Chemical Engineering* 160 (2010) 447–456.
- [126] F. C. Moreira, Vítor J.P. Vilar, A.C.C. Ferreira, F.R.A. dos Santos, M. Dezotti, M.A. Sousa, C. Gonçalves, R.A.R. Boaventura, M.F. Alpendurada, *J. Chem. Eng.* 209 (2012) 429–441.
- [127] J. Blanco, S. Malato, C. A. Estrada, E. R. Bandala, S. Gelover, T. Leal, M. A. Blesa Ed., Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Capítulo 3, Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte, p. 51.



CAPÍTULO 2

OBJETIVOS, MATERIALES Y MÉTODOS

OBJETIVOS, MATERIALES Y MÉTODOS

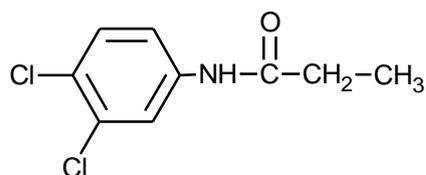
2.1. Objetivos Generales del Trabajo de Tesis Doctoral

Los plaguicidas han adquirido especial relevancia por sus características tóxicas y peligrosas, tanto para los seres humanos como para el medio ambiente que ha orientado numerosos trabajos de investigación en la búsqueda de alternativas para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados hasta alcanzar la inocuidad.

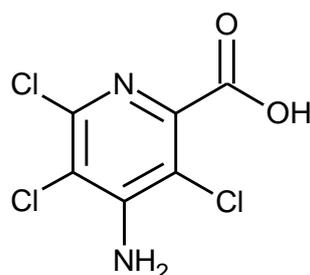
De especial interés es la descontaminación de efluentes generados en la industria formuladoras de agroquímicos que contienen una concentración variable de pesticidas y de aguas procedentes de las plantaciones de banano sujetas a la aplicación intensiva de fungicidas y de los tratamientos durante postcosecha de la fruta de banano que contaminan los esteros que colindan con los campos agrícolas.

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral es evaluar la aplicación de diferentes técnicas avanzadas de oxidación para degradar y detoxificar los herbicidas post emergentes PPN y PCL. Estos son utilizados para combatir la maleza específica de los cultivos de arroz (*Oryza sativa*):

Propanil: (N-(3,4.diclorofenil)-propanamida)



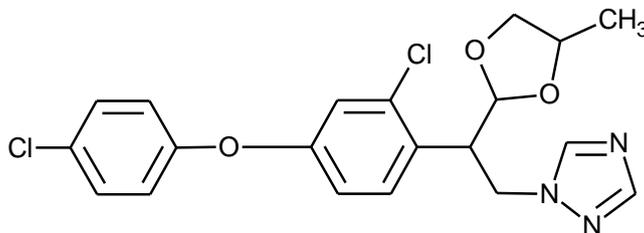
Picloram: Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico)



También se han realizado estudios preliminares de la eficiencia de estas técnicas en la degradación de los fungicidas DFCNZ y PCNZ:

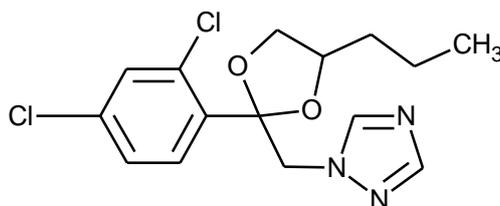
Difenoconazol:

(1-{2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-2-(4-metil-1,3-dioxolan-2-il)etil}-1H-1,2,4-triazol)



Propiconazol

1-[{2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il] metil}-1H-1,2,4-triazol



Estos fungicidas son usados para combatir la sigatoka negra (*Mycosphaerella fijiensis* Morelet) en los cultivos de banano (*Musa* spp.).

Para alcanzar el objetivo principal se aplicaron las Técnicas Avanzadas de la Oxidación (TAOs) basadas en la capacidad de generación in-situ de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), caracterizados por un elevado potencial de oxidación:

La aplicación de la fotocatalisis heterogénea se realizó con dos catalizadores de óxido de titanio; el TiO_2 comercial - Evonik P25 y el TiO_2 ECT1023t, sintetizado en el laboratorio del Centro de Instrumental para el Desarrollo de Investigación Aplicada. Adicionalmente se evaluó el efecto de la adición del peróxido de hidrógeno, de la concentración de los pesticidas, del pH sobre la degradación y mineralización de los pesticidas.

El comportamiento de los pesticidas también fue objeto de estudio por catálisis homogénea usando el método Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y foto-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, variando las condiciones de reacción, relacionadas con las concentraciones de sulfato de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como fuente de Fe^{2+} , de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y temperatura.

La ejecución de un análisis preliminar sobre la aplicación de técnicas combinadas inicialmente con TiO₂ y reacciones Fenton con pruebas de degradación biológica del propanil sobre lechos de grava y picado vegetal de palma fue también parte de este trabajo.

La mineralización de los contaminantes orgánicos fue seguida mediante un análisis de carbono orgánico total (COT) y la toxicidad por la determinación de la disminución de la luminiscencia de la bacteria marina bioluminiscente *Vibrio fischeri*.

2.2. Materiales y métodos.

2.2.1. Pesticidas y reactivos utilizados

A continuación se describen los reactivos, métodos de análisis y procedimientos utilizados para estudiar la degradación de los herbicidas propanil, picloram y los fungicidas DFCNZ y PCNZ con diferentes técnicas de oxidación.

2.2.1.1. Pesticidas

- N-(3,4-diclorofenil)propanamida (Propanil): 99.6 %
CAS: 709-98-8 –45639 Pestanal, Sigma Aldrich
- Ácido carboxílico de 4-Amino-3,5,6-tricloro-2-piridina (Picloram): 99.4 %
CAS: 1918-02-1–36774- Pestanal, Sigma Aldrich
- 3-cloro-4-[4-metil-2-(1,2,4-triazol-1-ilmetil)-1,3-dioxolan-2-il]fenil 4-clorofenil éter (Difenoconazol): 99.5%
CAS: 119446-68– 36531- Pestanal, Sigma Aldrich
- 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-ilmetil]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol): 99.5%
CAS: 60207-90-1– 45642- Pestanal, Sigma Aldrich
- Propanil técnico: 80 %: Cortesía de Agripac
- Picloram técnico: 95%: Cortesía de la Empresa Protectores Químicos para el Campo S.A.- Dupocsa.
- Difenoconazol técnico: Cortesía de la Empresa Interoc-Custer
- Propiconazol técnico: Cortesía de Interoc-Custer

2.2.1.2. Fotocatalizadores

- Dióxido de titanio TiO_2 : Evonik: 80% Anatasa – 20% rutilo; área superficial: $52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tamaño promedio de partícula 27 nm, ancho de banda de energía prohibida: 3.18 eV –CAS-No. 13463-67-7
- Dióxido de titanio TiO_2 ECT1023t: (sintetizado en el Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada (CIDIA), 89-94% Anatasa – 11-6% rutilo; área superficial: $18.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tamaño promedio de partícula 71 nm, ancho de banda de energía prohibida: 2.9 eV.

2.2.1.3. Reactivos

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4): 96%
CAS: 7664-93-9, Panreac Química 211058.
- Hidróxido de sodio (NaOH): 98%
CAS: 1310-73-2- Panreac Química.
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 99%
CAS: 7782-63-0, F8048– Sigma Aldrich.
- Peróxido de hidrógeno H_2O_2 : 30 % w/w.
CAS: 7722-84-1, H1009 – Sigma Aldrich.
- Acetonitrilo (CH_3CN): 99.9%.
CAS: 75-05-8, Panreac 361881.
- Ácido fosfórico (H_3PO_4): 85%.
CAS: 7664-38-2, W290017-Sigma Aldrich.
- Agua ultra pura del sistema integral de purificación de agua Milli-Q: COT (18 ppb), resistividad mayor a $5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

2.2.2. Estudios de la cinética de degradación de los pesticidas

2.2.2.1. Dispositivos y equipos utilizados para la degradación de los pesticidas

Para el seguimiento de las reacciones de degradación se utilizó como reactor una botella de lavado de gas de borosilicato con una capacidad 250 mL con boca esmerilada y fondo plano (Alamo referencia # 00149010).

El reactor se lo dispone sobre un agitador magnético con velocidad regulable (IKAMAG 3671000). Para la agitación se utiliza una barra magnética y se mantiene una velocidad de agitación a 700 revoluciones por minuto.

Para el suministro de aire se usa una manguera de silicona, cuyo extremo se inserta en una pipeta Pasteur que ingresa al reactor para garantizar el burbujeo del aire, el mismo que se abastece con un motor Tetratec APS 50 controlado mediante una válvula para mantener la velocidad del flujo de aire de $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Las muestras se toman utilizando una jeringa de 10 mL.

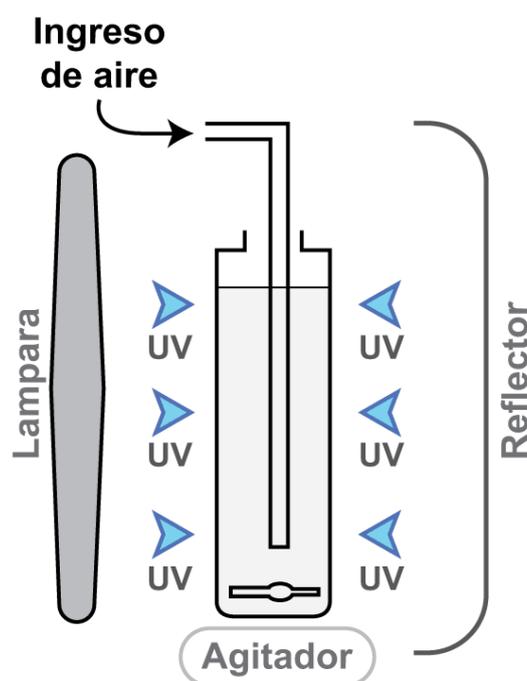


Figura 2. 1: Reactor para fotodegradación de pesticidas.

Para la iluminación externa se utilizó una lámpara Philips HB175 de 4 tubos fluorescentes CLEO de 15W colocada a 15 cm del reactor. El espectro de radiación de la lámpara presenta una emisión máxima a los 365 (Figura 2.1).

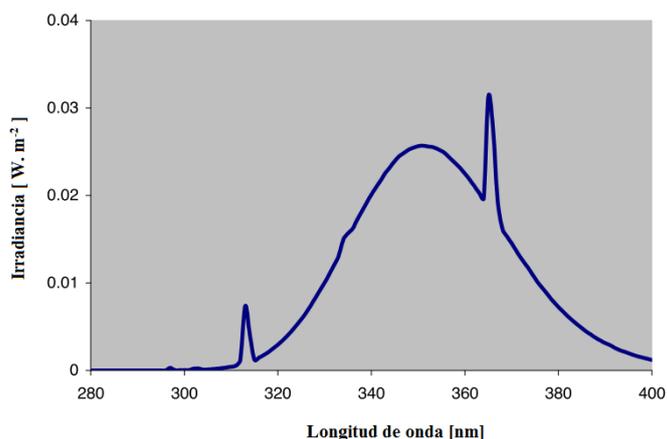


Figura 2. 2: Espectro de irradiancia de la lámpara Philips HB 175 [1]²

El rango de iluminación durante el reacción se mantuvo entre 9.77 y 10.35 mW. Para mantener la eficiencia de la radiación se utilizó una lámina de reflexión en la parte posterior del reactor.



Figura 2. 3: Lámpara Philips HB 175

2.2.2.2. Procedimiento de la degradación fotocatalítica con TiO₂

Para el seguimiento de las reacciones de degradación se utilizaron condiciones específicas que apoyan la reproducibilidad de los resultados.

En un ambiente de temperatura de 298 K, 1 atm de presión, se aplicaron condiciones específicas de reacción:

Concentración inicial: 0.53 mM, otras concentraciones han sido utilizadas con fines de comparación.

²E. Pulido: Estudio de la degradación de m-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol mediante fotocatalisis heterogénea: Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂- Tesis Doctoral-ULPGC.

Potencial de hidrógeno (pH):	3, 5 y 7
Carga del catalizador:	1 g·L ⁻¹
Concentración H ₂ O ₂ :	4.85 mM (500 μL·L ⁻¹)—fuente de grupos hidroxilos para reacciones específicas.

En el reactor instalado se agregan 200 mL de una disolución del pesticida con una concentración 0.53 mM y una carga de catalizador de 1g·L⁻¹, la suspensión es ajustada al pH de trabajo con un medidor de pH (Crison modelo BASIC 20) utilizando gotas de disoluciones de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio según sea el caso.

Bajo una agitación de 700 rpm y suministro de aire de 300 mL·min⁻¹, se mantiene la suspensión sin iluminación durante 15 minutos para conseguir la condición de equilibrio de adsorción del pesticida sobre el fotocatalizador. Se toma la primera muestra.

Se da paso a la iluminación y se inicia el seguimiento de la reacción durante 120 minutos, tomando 10 mL de muestras cada 15 minutos.

Cada muestra tomada fue analizada por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con el cromatógrafo Varian ProStar con un detector de matriz de diodos, y una longitud de onda seleccionada a 248 nm, adquiriéndose, a su vez, los datos correspondientes a los espectros UV-Visible en el rango de 200 a 400 nm de cada cromatograma.

El contenido de carbono orgánico total (COT) fue medido por el analizador TOC-VCSH de SHIMADZU. La curva de calibración del orden de 1 a 100 ppm es elaborada con disoluciones ácido ftálico.

Los datos de cada medición fueron graficados, analizados estadísticamente y registrados.

De acuerdo al diseño experimental se realizaron adicionalmente análisis de toxicidad con la bacteria *Vibrio fischeri* utilizando el luminómetro OPTOCOMP de MGM Instruments, Inc.

2.2.2.3. Procedimiento de las reacciones de la degradación de pesticidas con reacción Fenton y foto - Fenton

Los reactores, equipos y dispositivos para las reacciones de degradación mediante el método Fenton y foto-Fenton tienen las mismas características que los usados en las reacciones de degradación por fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .

Las condiciones para la reacción Fenton que se usaron fueron concentraciones de pesticidas de 0.53 mM.

La concentración de los iones de hierro (II) fueron calculadas a partir del uso de sulfato de hierro heptahidratado al 99% ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), utilizando en una primera fase concentraciones variadas en cada reacción hasta lograr la concentración óptima de Fe^{2+} : 0.36 mM (100 ppm), 0.45 mM (125 ppm), 0.54 mM (150 ppm) y 0.72 mM (200 ppm). La concentración del peróxido de hidrógeno se la mantuvo constante.

Una vez determinada la concentración óptima, se la establece como condición de trabajo para luego proseguir con la siguiente variable.

La concentración óptima de peróxido de hidrógeno también se la determina siguiendo el mismo procedimiento; esto es mantener la concentración óptima de Fe^{2+} y variar las concentraciones de peróxido de hidrógeno, las que fueron agregadas en volúmenes de 250, 500 y 1000 μL por litro de suspensión que corresponden a las concentraciones de 2.42, 4.85 y 9.7 mM, en su orden.

Durante las reacciones Fenton no se utiliza la iluminación con las lámparas UV, estas se usan en los procesos foto-Fenton.

Para las reacciones Fenton se utiliza 200 mL de la disolución acuosa del pesticida (0.53mM), se agrega la cantidad correspondiente de sulfato de hierro heptahidratado y se mantiene 5 minutos en agitación bajo iluminación natural; se toma la primera muestra, paso seguido se agrega el volumen determinado de peróxido de hidrógeno e inmediatamente se comienzan a tomar las muestras filtradas en tiempos de 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos.

En vista de que las reacciones de degradación de los pesticidas estudiados son inmediatas es recomendable observar el tiempo en que termina la degradación completa

del pesticida. Las muestras siguientes ya no tienen el pesticida parental pero contienen precipitados que pueden dificultar el análisis cromatográfico.

Las concentraciones del sustrato se analizan igualmente por cromatografía líquida HPLC y el contenido de carbono orgánico por el analizador COT de Shimadzu. Para la reacción Fenton y foto-Fenton no requieren de suministro de aire.

2.2.2.4. Procedimiento de los estudios preliminares de biodegradación

Para el estudio de la biodegradación del pesticida se utilizan recipientes de vidrio abiertos como reactores biológicos de lecho fijo para trabajo en forma discontinua.

Como lecho se utilizaron grava y un sustrato preparado con picado vegetal de palma. El acondicionamiento de ambos lechos sigue una secuencia orientada a garantizar el buen funcionamiento de la biomasa fijada sobre la grava y el sustrato, así como la obtención de resultados confiables.

2.2.2.4.1. Ensayos de absorción-adsorción sobre grava y picado vegetal

Dado que tanto la grava como el picado vegetal tienen un importante grado de absorción-adsorción del pesticida, se realizaron ensayos preliminares para determinar dicha capacidad de absorción durante la fase de experimentación. Esto ha permitido averiguar las pérdidas en los valores de la concentración de pesticida debido a estos procesos fisicoquímicos; el valor de concentración residual en el sobrenadante y el valor de la concentración de pesticida degradado. Para estos ensayos fue necesario esterilizar los sustratos y así eliminar la posibilidad de degradación de los pesticidas por presencia de bacterias.

La grava y el picado vegetal natural tienen un cierto contenido de materia orgánica; siendo mayor en el picado que en la grava, esta materia orgánica emerge hacia la disolución durante los ensayos en fase acuosa, lo que constituye un inconveniente al determinar la concentración del pesticida en el cromatógrafo, pues podría ocasionar problemas en las columnas. Para eliminar esta posibilidad se realizó inicialmente un lavado con agua caliente (80°C) solo del picado, para eliminar la mayor cantidad de materia orgánica.

Eliminada gran parte de la materia orgánica y exenta de bacterias por esterilización, se inicia la determinación del grado de adsorción-absorción del pesticida sobre la grava y el picado, para lo cual se añaden concentraciones del pesticida en cantidades variadas comenzando primero con 50 ppm y luego con 100 ppm. Por HPLC se determina la concentración del pesticida que queda en la fase líquida en diferentes tiempos (1 día).

2.2.2.4.2. Acondicionamiento de la grava y el picado

Después del proceso anterior, sigue el acondicionamiento del picado y la grava con el efluente que contiene carga bacteriana, para lo cual se añade de 150 a 200 mL de agua residual necesaria para cubrir por completo cada sustrato dejándolo 48 horas para su colonización completa.

A continuación, se prepara una disolución de 10 ppm de pesticida utilizando el agua residual que se agrega al sistema para la adaptación bacteriana durante 24 horas. Este procedimiento se repite 3 veces.

2.2.2.4.3. Tratamiento biológico

Antes de iniciar el tratamiento biológico es necesario realizar el ajuste de las disoluciones contaminadas con el pesticida a pH= 7 con disoluciones de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio y de este modo evitar la destrucción de la flora bacteriana.

Finalmente se agrega a cada uno de estos sistemas la disolución preparada de pesticida y se comienzan a tomar las muestras necesarias en los tiempos establecidos para que sean analizadas en el cromatógrafo, en el analizador COT y la toxicidad. Estos ensayos fueron realizados a temperatura ambiente y en constante agitación.

2.2.3. Estudios de adsorción sobre los fotocatalizadores de TiO₂

Para los ensayos de adsorción de propanil y picloram sobre los fotocatalizadores de TiO₂ se prepararon 100 mL de una disolución del herbicida en diferentes concentraciones con una carga de catalizador de 1g·L⁻¹. Después del ajuste del pH (pH=5) se sometieron a una agitación constante (700 rpm) durante 1 hora a 298 K y en la oscuridad. Transcurrido el tiempo las alícuotas fueron tomadas usando filtros Millipore de 0.45 μm. Los ensayos fueron realizados por triplicado y la concentración

del herbicida en equilibrio fue determinada por HPLC en las mismas condiciones establecidas para los estudios de la cinética.

2.2.4. Técnicas de análisis

2.2.4.1. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HLPC)

Para la medición de la concentración de los contaminantes estudiados durante la experimentación se usó el sistema de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) Varian ProStar 325 con detector UV-Vis y lámpara de deuterio L2D2 prealineada con arreglo de diodos, celda de flujo 1000 psi y una bomba para trabajo isocrático con presión máxima de trabajo de hasta 400 atm.

Los análisis cromatográficos por HPLC para determinar la concentración de todos los pesticidas se realizaron utilizando la misma columna Discovery C18 de 46 mm x 25 cm (Supelco), con un tamaño de partícula de 0.45 μm .

Las condiciones específicas de análisis para cada uno de los pesticidas se describen a continuación:

Propanil

Longitud de onda:	248 nm
Fase móvil (v:v):	Acetonitrilo/agua en una proporción 50:50
Flujo de la fase móvil:	1.2 mL por minuto
Cantidad de muestra:	50 μL

Picloram

Longitud de onda:	234 nm
Fase móvil (v:v):	Acetonitrilo/Ácido fosfórico al 1%: 75:25
Flujo de la fase móvil:	1.0 mL por minuto
Cantidad de muestra:	50 μL

Difenoconazol

Longitud de onda:	210 nm
Fase móvil (v:v):	Acetonitrilo/Agua: 60:40
Flujo de la fase móvil:	1.2 mL por minuto

Cantidad de muestra: 50 μ L

Propiconazol

Longitud de onda: 210 nm

Fase móvil (v:v): Acetonitrilo/Agua: 60:40

Flujo de la fase móvil: 1.0 mL por minuto

Cantidad de muestra: 50 μ L

La adquisición de datos y edición de los cromatogramas se realizó utilizando el programa Star de Varian.

Las curvas de calibración fueron elaboradas utilizando disoluciones patrón de los pesticidas en concentraciones específicas preparadas con agua MiliQ.

Bajo las condiciones indicadas se inyectaron 50 μ L de cada una de las muestras, las que fueron previamente filtradas con filtros Milipore de 0.45 μ m. Los datos obtenidos fueron graficados utilizando el programa Excel o SigmaPlot y analizados estadísticamente.

En la Tabla 2.1 se muestran el tiempo de retención de cada uno de los pesticidas:

Pesticida	Tiempo de retención [min]
PPN	8.05
PCL	7.15
PCNZ	9.13
DFCNZ	9.23

Tabla 2. 1: Tiempo de retención de pesticidas



Figura 2. 4: Sistema HPLC Varian ProStar 325

2.2.4.2. Carbono orgánico total (COT)

La determinación del carbono orgánico total de una muestra indica el grado de mineralización del contaminante durante el proceso fotocatalítico con TiO_2 , foto-Fenton, Fenton y de biodegradación.

Para el propósito indicado, se ha usado un Analizador de Carbono Orgánico Total marca Shimadzu modelo TOC-VCSH, cuya función es la de combustionar 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 y producir dióxido de carbono, que es transportado por un flujo de 150 mL por minuto de aire de alta pureza, enfriado y secado por deshumidificación. El CO_2 seco es analizado mediante un detector de infrarrojos que genera una señal, cuya área es proporcional a la concentración de carbono presente en la muestra.

La medición del COT se lleva a cabo tomando 8-10 mL en la muestra y el analizador toma la muestra por triplicado, se toman los datos para el subsiguiente análisis estadístico.



Figura 2. 5: Analizador TOC Shimadzu, modelo VCSH

2.2.4.3. Análisis FTIR

El análisis de Espectroscopía infrarroja se realiza con un Analizador de infrarrojo con transformada de Fourier Marca Thermo, modelo iS10 con el propósito de estudiar la interacción que existe entre las moléculas de los pesticidas propanil y picloram y la superficie de los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y ECT1023t. Para este fin se preparan disoluciones de 200 ppm de propanil y picloram por separado, se agrega $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ del fotocatalizador, se ajusta el pH del ensayo (pH= 3, 5 y 7) y finalmente en agitación se los mantiene en la oscuridad durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se procede a la filtración y secado sobre filtros de celulosa. Una vez que las muestras están secas se recogen cuidadosamente y se prepara una pastilla de la muestra con KBr.

El análisis en el FTIR se inicia tomando un espectro de fondo, que recoge las frecuencias de los compuestos que pudieran estar en el ambiente; entre ellos agua. 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 se toma un espectro de referencia.

A continuación se coloca la pastilla en el soporte del analizador FTIR y se registra el espectro que será comparado con las siguientes muestras a otros valores de pH.

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} .

2.2.4.4. Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (toxicidad)

Este ensayo determina la toxicidad aguda de compuestos puros y muestras medioambientales en función de la disminución de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*) y se expresa como la concentración del agente de la contaminación que produce una reducción del 50% de la luminiscencia inicial (EC50) para el primer caso y para las muestras de aguas residuales como porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia en el segundo.

El mecanismo de la bioluminiscencia bacteriana está ligado al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y responde al estado metabólico de la célula, por lo que un decaimiento en la luminiscencia emitida, es un indicativo de que la respiración bacteriana está comprometida por algún daño ocasionado por agentes externos que afectan la suspensión del ensayo como sustancias insolubles, solubles, concentraciones de NaCl mayor a $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, por adsorción o dispersión de luz; entre otros.

Para el propósito de la presente tesis doctoral se determina la toxicidad de las muestras tomadas a diferentes tiempos durante la reacción de degradación hasta la mineralización parcial o total; según sea el caso, por lo que para dicha medida se considera el porcentaje de inhibición o disminución de la bioluminiscencia por la presencia de los pesticidas y sus intermedios.

El ensayo se basa en la diferencia entre la luminiscencia emitida por las bacterias *Vibrio fischeri* en condiciones favorables y la luminiscencia resultante después de exponer las bacterias a las disoluciones problema.

Todas las muestras tomadas de los ensayos en los diferentes intervalos de tiempo que se examinan, deben ser ajustadas a un pH entre 7 y 8.5 para no afectar el estado de la muestra y ocasionar resultados erróneos.

Las suspensiones de bacterias utilizadas para las medidas de toxicidad se preparan a partir de las bacterias liofilizadas que han sido conservadas en congelación entre -18°C y -20° , por esta razón es necesario reconstituirlas con una disolución salina (NaCl no tóxica al 2% en peso) antes de su uso.

El equipo utilizado para estos bioensayos es el OPTOCOMP de MGM Instruments.

Previamente se lleva el termobloque o Peltier a 15°C y se lo mantiene a esa temperatura durante todo el ensayo.

Las muestras que son examinadas corresponden a las alícuotas que se toman durante los intervalos de tiempo durante una reacción de degradación y mineralización.

Los datos de la muestra patrón y el blanco construyen la curva de calibración mediante el programa del OPTOCOMP.

En el Peltier se disponen todos los tubos de ensayos que serán utilizados para la medición completa: (3 para las muestras patrón, 3 para los blancos y 1 tubo por cada muestra problema y 2 tubos para las réplicas de la disoluciones preparadas con la suspensión de bacterias y la muestra problema.

Una vez alcanzada la temperatura, se prepara 1 mL de cada muestra-problema, tomando 900 µL de la alícuota ($t=0$, $t= n$) y 100 µL de una disolución de NaCl al 20% en peso. Las muestras se agitan ligeramente con un agitador Vortex.

Todas las disoluciones preparadas (muestras problema) se llevan al Peltier y se las mantiene durante 15 minutos (15°C).

Mientras tanto se prepara una cantidad suficiente de suspensión de bacterias con una disolución salina al 2% en peso (100 µL por cada tubo de ensayo) y se la reserva en el Peltier por 15 minutos.

Luego se inicia una secuencia de preparación de muestras problema y medición de la bioluminiscencia que debe mantenerse para reducir los errores en vista de que el ensayo es muy sensible.

1. Tomar 100 µL de la suspensión de bacterias y llevarla a cada uno de los 3 tubos de ensayos que se constituyen como muestras patrón (mayor luminiscencia) y otros 100 µL a cada una de las réplicas.
2. Llevar 100 µL de la disolución salina al 2% en peso a cada uno de los 3 tubos de blanco. Agregar otros 100 µL de disolución salina en cada tubo de los blancos y en cada tubo de los patrones (suspensión de las bacterias)

3. Luego se toma cada vez 100 μL de la muestra problema y se la agrega a cada uno de los dos tubos de las réplicas de la respectiva muestra problema.
4. Cada adición de bacterias, disolución salina, muestra problema y lectura debe hacerse con un intervalo de 15 segundos.
5. La medición se realiza en el mismo orden con el que se prepararon las muestras.
6. Finalmente se mide la luminiscencia de las bacterias siguiendo el protocolo del equipo. Los datos se reportan como porcentaje de disminución de luminiscencia vs concentración o COT.

2.2.4.5. Medición de la colonia de bacterias.

El contaje de las bacterias presentes en el efluente con carga bacteriana utilizado para la biodegradación fue realizado utilizando el agar como medio general de cultivo, que fue necesario hidratar. Para la preparación del medio de cultivo se pesa la cantidad necesaria del polvo liofilizado. El agar se coloca en tubos y se los lleva a baño María para fundirlos y luego se esterilizana 121 °C en autoclave. El medio estéril fundido y atemperado a unos 50°C en ambiente estéril se rellena en placas Petri bajo una campana de siembra.

Antes de realizar las diluciones se prepara una suspensión de una mezcla homogénea de alimento y microorganismos o dilución madre (10 gramos de efluente y 90 gramos de agua estéril) que corresponde a una primera dilución de 1:10.

Para preparar las diluciones sucesivas se agrega 1 mL de la dilución madre a un tubo con 9 mL de agua (diluyente), se homogeniza usando un agitador excéntrico de tubos (Vortex) durante pocos segundos (Dilución 2: 1:100).

Repetir la operación 3 veces más para lograr diluciones 1:1000, 1:10000, 1: 100000.

Se agrega 1 mL de cada dilución en placas estériles vacías y después 15 a 20 mL del medio de cultivo previamente fundido y mantenido a unos 47 °C, se agita la placa tapada con movimientos para mezclar el inóculo con el agar. Se deja solidificar el agar a temperatura ambiente y se llevan las placas a incubación.

Transcurrido el tiempo de incubación las colonias habrán crecido dentro del agar, toca elegir las placas que presenten un número de colonias entre 30 y 300 por placa.

El conteo se realiza con un cuenta-colonias, colocando la base de la placa hacia arriba, si es necesario se divide la placa por sectores para facilitar el conteo del número de unidades formadoras de colonia o UFC por gramo de la muestra original

$$\text{Número de UFC/g} = \text{Número de colonias} \times \text{factor de dilución}$$

2.2.4.6. Equipos auxiliares para la experimentación

Para la experimentación, control de parámetros y actividades complementarias se utilizaron adicionalmente los siguientes equipos:

- Balanza electrónica digital A&D, 210 g, precisión 0.1 mg
- Medidor de pH CRISON, modelo Basic 20
- Desionizador de agua MiliQ-Milipore
- Baño de ultrasonido Selecta



CAPÍTULO 3

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPANIL SOBRE FOTOCATALIZADORES DE ÓXIDO DE TITANIO, FENTON Y FOTOFENTON

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPANIL SOBRE FOTOCATALIZADORES DE ÓXIDO DE TITANIO (IV), FENTON Y FOTOFENTON

3.1. Antecedentes

El propanil es un herbicida de contacto, post-emergente, selectivo de amplio espectro de uso común en los cultivos de arroz (*Oryza sativa*), que actúa sobre las malezas de hoja ancha inhibiendo el proceso de fotosíntesis, cuya consecuencia es la clorosis foliar y la posterior necrosis [1].

El mecanismo de acción de la molécula de PPN se realiza por el bloqueo de la captura de electrones fotogenerados en la membrana de los tilacoides de los cloroplastos interrumpiendo la cadena de transporte de electrones que da lugar a las reacciones redox que ocurren en el fotosistema II [2-4].

La bibliografía existente hace referencia a varios estudios sobre las posibilidades de control de la maleza; en particular a la que ofrece mayor resistencia a los herbicidas como la especie *Echinochloa* spp., entre las cuales se encuentra la especie *E. crus-galli*, habitual en todo el mundo [5-7] y la *E. colona* que se desarrolla en los países cálidos [8-10].

Los efectos de la aplicación de los herbicidas sobre la población de la maleza *Echinochloa* presentan variaciones que dependen de la estructura de su población no necesariamente con la sensibilidad a los herbicidas [11,12]. En Arkansas (EEUU) y México, se ha experimentado con PPN en combinación con otros herbicidas, encontrando una actividad de control variable de las malezas. [13,14].

En los países tropicales se desarrollan grandes poblaciones de malezas que ocasionan la reducción del rendimiento de los granos entre el 30 al 60% e incluso la pérdida de las cosechas, debido a las condiciones de humedad y temperatura en las zonas de cultivo de arroz, en donde también se reportan casos de resistencia por el intenso uso de los herbicidas paraquat, 2,4-D y PPN [15].

La resistencia de la especie *E. colona* al PPN en los cultivos de arroz en México, América Central, Venezuela y Colombia ha permitido el desarrollo de nuevos pesticidas alternativos con diferentes modos de acción, en los que se incluye el uso de sinergias así como la aplicación de diversas prácticas agronómicas [16-18].

Entre los años 1960's y 1970's se desarrollaron estudios que condujeron a la búsqueda de cantidades residuales de PPN y sus metabolitos en suelos enriquecidos con flora microbiana, encontrando que éste permanece solo poco tiempo en el suelo y es hidrolizado a la correspondiente 3,4-DCA y al ácido propanoico [19].

D. Kaufman y Blake (1973) lograron aislar los microorganismos activos: *Aspergillus ustus*, *A. versicolor*, *Fusarium oxysporum*, *F. solani*, *Penicillium chrysogenum*, *P. janthinellum*, *P. rugulosum*, *Trichoderma viride*, *Pseudomonas striata* y *Achromobacterspp.*, que degradan el PPN y los productos de condensación de su metabolito: 3,4- dicloroanilina, como:

- 3, 3', 4, 4'-tetracloroazobenceno;
- 1,3-bis(3,4-diclorofenil)triazina;
- 4-(3,4-dicloroanilino)-3,3',4'-tetracloroazobenceno;
- 3,3',4,4'-tetracloroaxobenceno.

La preocupación generalizada por la pérdida de capacidad de los herbicidas para combatir las malezas a causa de los microorganismos del suelo que evitan su acción prolongada, condujo en los años 70's y 80's a la realización de estudios de degradabilidad biológica de herbicidas, a partir de los cuales se recomendó la rotación de los herbicidas para evitar la adaptación biológica propia de los suelos, la aplicación de sustratos para limitar la presencia de microorganismos que degradan los pesticidas, el aumento de las concentraciones de los pesticidas y la frecuencia de las aplicaciones para lograr los resultados deseados en cuanto a la producción agrícola[20].

Monteiro *et al.*, observó que el PPN experimenta degradación al contacto con el suelo en condiciones de inundación por la presencia de bacterias y hongos debido a la adaptación de los microorganismos [21].

E. Papadopoulou y colaboradores presenta estudios sobre la contaminación de residuos de PPN y otros contaminantes en el agua de los canales de drenaje y en el límite de la capa freática y revela la presencia del herbicida en el horizonte freático que

sugiere que éste sea transportado en forma horizontal por las condiciones de saturación del suelo por debajo de los campos de arroz contribuyendo a la contaminación generalizada del agua del suelo, hacia las aguas subterráneas y la consiguiente contaminación de las cuencas hidrográficas [22].

En otro estudio similar, el PPN ha sido detectado también en el suelo de arroz y en muestras de agua en humedales a los 14 días después del tratamiento [23].

El PPN se transforma en la naturaleza en 3,4-DCA, cuya cinética de degradación ha sido estudiada mediante tratamiento biológico con resultados del 90 % de eficiencia utilizando lechos con población adaptada con bacterias de los géneros *Enterococcus*, *Rhodococcus* y *Brevundimonas* [24].

Tanto el PPN como el 3,4-DCA tienen efectos adversos en la salud y en el ecosistema, así se reseña en los ensayos de toxicidad con *Daphnia magna* [25] y con *Anguilla* spp. [26] realizados en concentraciones letales y subletales, con resultados que deben ser tomados en cuenta para determinar el impacto que causan los herbicidas en la supervivencia de las especies.

Otro estudio muestra también la capacidad de degradación de cepas de bacterias *E. coli* BL 2, que convierten el PPN en un producto hidrolizado: 3,4-DCA) y luego en 3,4 diclorocatecol, así como la ruptura del anillo aromático [27].

A pesar de que los microorganismos del suelo degradan el PPN, los mecanismos biológicos necesarios para la biodegradación completa de las moléculas no están fácilmente disponibles en la naturaleza, lo que da lugar a su acumulación o a la transformación parcial en sus productos intermedios que debe ser eliminado de las aguas y suelos contaminados. Como consecuencia de lo expuesto, se ha estudiado la degradación del PPN de estos compartimentos hídricos, mediante el empleo de Técnicas Avanzadas de Oxidación, tales como la fotocatálisis, siendo el objetivo central de su aplicación lograr la mineralización completa de los contaminantes e intermedios derivándolos hacia productos inocuos, cuya naturaleza, mecanismo de reacción e identificación ha sido determinada por diversas técnicas analíticas [28-30].

Mediante un proceso complejo de hidroxilación, descloración, desalquilación y oxidación se originan los intermedios de degradación del PPN, que han sido identificados por K. Konstantinou y colaboradores [31] después de realizar reacciones

bajo radiación solar simulada en disoluciones acuosas utilizando suspensiones de TiO₂ (Tabla 3.1A y 3.1B).

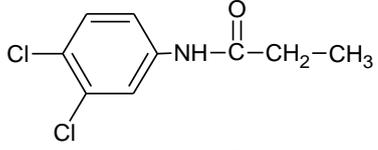
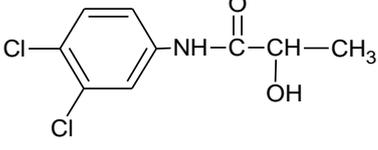
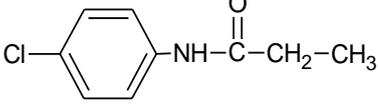
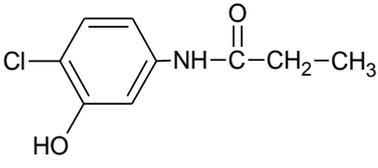
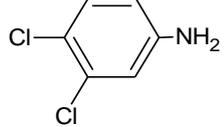
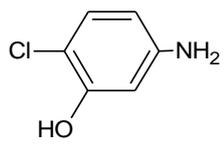
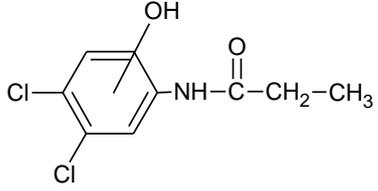
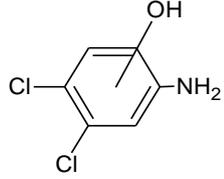
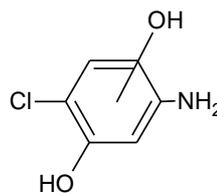
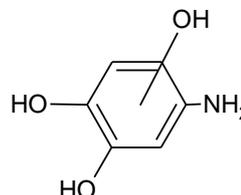
<i>N</i> -(3,4-diclorofenil)propanamida(Propanil)	
<i>N</i> -(3,4-diclorofenil)-1-hidroxi-propanamida(Hidroxi-propanil)	
<i>N</i> -(4-clorofenil)-propanamida	
3-hidroxi-4-cloro-propanamida	
3,4-DCA	
<i>p</i> -cloroanilina	
3-amino-6-clorofenol(3-hidroxi-4-cloroanilina)	
<i>N</i> -(3,4-dicloro-hidroxi-fenil)-propanamida	
2-amino-3,4-dicloro-fenol	

Tabla 3.1A: Productos intermedios que se forman durante la degradación de PPN

2-amino-5-cloro-1,4-bencenodiol
2-amino-5-cloro-hidroquinona



6-amino-1,3,4-bencenotriol
5-amino-hidroxi- catecol



Ácido propanoico



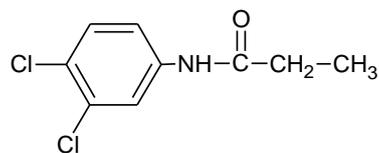
Tabla 3.1B: Productos intermedios que se forman durante la degradación de PPN

Con la aplicación de los reactivos Fenton ha sido posible degradar el 70 % de un compuesto orgánico nitrogenado como la piridina [32]. Con respecto al PPN, en un trabajo reciente de O.M.A. Mbaye y colaboradores presenta un estudio comparativo de la degradación con una concentración de 0.1mM aplicando la fotólisis directa e indirecta así como por el proceso foto-Fenton [33].

La combinación de técnicas para lograr la mineralización completa de los contaminantes es una posibilidad abierta que requiere de la optimización de los parámetros que afectan las reacciones de oxidación. Se ha reportado estudios para degradar contaminantes orgánicos con la aplicación de reactivos Fenton y biodegradación [34-36], sin embargo sobre la aplicación combinada del proceso Fenton, fotocatalisis heterogénea y degradación biológica del PPN no hay documentación publicada.

3.2. Características químicas y físicas

Estructura química:



Fórmula Química:

$C_9H_9Cl_2NO$

Nomenclatura IUPAC:

N-(3,4-diclorofenil)-propanamida

Otra nomenclatura:

N-(3,4-diclorofenil)-propionamida

Dicloropropionanilida

3,4-dicloropropionanilida

Peso Molecular:

218.09

N° CAS:

709-98-8

Aspecto físico:

Sólido cristalino café claro con ligero olor característico

Punto de fusión:

85 a 89°C en estado puro

Densidad relativa:

1.34 g·mL⁻¹

Solubilidad en agua:

225 ppm a temperatura ambiente

Solubilidad en etanol:

540 g·kg⁻¹

Solubilidad en acetona:

1700 g·L⁻¹ a 25°C.

Presión de vapor:

12 mPa a 60°C

Constante de la Ley de Henry:

4.5·10⁻⁹ atm·m³·mol⁻¹ a 298 K

Constante de disociación ácida:

pKa= 19.1 a 298 K

3.3. Toxicidad

El PPN es considerado moderadamente tóxico (categoría toxicológica III) y requiere cuidado durante la exposición y manipulación.

El PPN se absorbe fácilmente por ingestión y provoca sensación ardiente e irritación en la boca, garganta y esófago acompañada de tos, náusea, vómito, fiebre, vértigos, somnolencia y cianosis. La inhalación produce irritación en la nariz y la garganta, e incluso somnolencia, dolor de cabeza, náusea, vértigos, estupor e inconsciencia.

Al contacto con los ojos puede causar irritación y conjuntivitis y con la piel puede ocasionar además de la irritación, dermatitis por sensibilización.

La exposición al PPN causa depresión del sistema nervioso central y metahemoglobinemia.

La toxicidad del PPN varía, considerando siempre el producto comercial con el 96-98% del ingrediente activo. El PPN es tóxico para los organismos acuáticos y en concentraciones diferentes; es casi nula en moluscos, de ligera a alta en el zooplancton y de ligera a moderada en anfibios, crustáceos y peces, moderadamente tóxico para aves y ligeramente tóxico para insectos, pero no es tóxico para abejas. La fitotoxicidad es alta si se mezcla con carbamatos o pesticidas organofosforados que hayan sido usados antes o después del PPN. Las hojas técnicas de los productos comerciales informan acerca de la incompatibilidad con el empleo de fertilizantes [37].

3.4. Aplicaciones en la agricultura

El PPN se utiliza en los cultivos de arroz para controlar las malezas que compiten con el cereal, las más comunes que se encuentran presentes en los arrozales de la costa ecuatoriana pertenecen a las gramíneas, ciperáceas y dicotiledóneas:

Gramíneas:

Echinochloa colona (Paja de patillo), *Echinochloa crus-galli* (Moco de pavo), *Eleusineindica* (Paja de burro), *Leptochloa filiformis* (Paja blanca), *Ischaemum rogosum* (Paja de trigo), *Rottboellia cochinchinensis* (Caminadora) *Panicum máximum* (Paja cauca), *Panicum fasciculatum* (Paja colorada).

Ciperáceas:

Cyperus spp. (Cabezonillo), *Fimbristilis annua* (Arrocillo), *Eleocharis geniculata* (Cebolletas).

Dicotiledóneas:

Jussiaea linifolia (Clavo de agua), *Amarantus* spp. (Bledo), *Sesbania exaltata* (Sesbania), *Eclipta alba* (Botoncillo), *Euphorbia* spp. (Lechosa)

Las concentraciones que aplican los agricultores en los campos de arroz localizados en los dos sectores de estudio: Río Daule a la altura de la población Santa Lucía y el Río Pula a la altura de la población Las Maravillas- Cantón Daule- Provincia del Guayas se encuentra entre 2.5-3.5 kg·ha⁻¹ de PPN. Esta cantidad varía en función del desarrollo de la maleza (1 a 2 o 3 a 5 hojas) y del tipo de maleza predominante. La aplicación puede ocurrir en una sola dosis o dos con una diferencia de 8-10 días entre cada dosificación.

Las estadísticas del Ministerio de Agricultura Ganadería Acuicultura y Pesca reporta que la superficie sembrada de arroz ha disminuido en un 2.8 % y que la producción de arroz experimenta un decrecimiento del 4.2% en promedio en los años 2005 - 2008(INEC–2005-2008, MAGAP–SIGAGRO-2009). A pesar de ello, no existen estudios sobre los factores que influyen en el decrecimiento reportado, tampoco hay datos documentados sobre las prácticas agrícolas de los agricultores y en consecuencia no hay registros de las cantidades de herbicidas (PPN) empleadas en los cultivos de arroz.

Es de anotar que el rendimiento logrado de 3.97 t·ha⁻¹ (2008) de arroz en el Ecuador, frente a los rendimientos reportados por la FAO de otros países productores como Colombia; con un rendimiento de 5.9 t·ha⁻¹ y Perú con 6.84 t·ha⁻¹[38], en donde se controlan las malezas de la misma especie que interfieren en desarrollo de los cultivos de arroz, hace presumir que el menor rendimiento es una consecuencia de la resistencia de las malezas a la acción del herbicida usado; el PPN, que ha obligado a los agricultores a utilizarlo en combinación con otros herbicidas como práctica agrícola de la zona de estudio, tal como se presenta en la Tabla 3.2.

Nombre genérico	Composición en g·L ⁻¹ en mezcla
PPN	480
PPNy 2,4-D	480:60
PPN y triclopyr	380:40
PPN y MCPA	480:60
PPN y pendimetalina	360:120
PPN y quinclorac	480:60
PPNy butaclor	50:50

Tabla 3. 2: Combinación de herbicidas utilizados en los cultivos de arroz

3.5. Cinética de degradación fotocatalítica del PROPANIL

La bibliografía existente constituye un aporte para el estudio del comportamiento del PPN frente a condiciones que facilitan su degradación, sin embargo es necesario realizar un estudio sistemático que permita comparar diferentes técnicas para degradar el PPN y lograr la mineralización.

Este apartado presenta el estudio de PPN bajo la aplicación de fotocatálisis heterogénea, homogénea y biodegradación, así como la combinación de técnicas con miras a lograr la completa mineralización.

3.5.1. Efecto del pH

La influencia del pH en la fotodegradación del PPN sobre los catalizadores de óxido de titanio P25 y ECT1023t se describe en lo que sigue:

TiO₂- P25

En la Figura 3.1, se observa que la degradación de PPN sigue la tendencia:

$$\text{pH } 5 - \text{H}_2\text{O}_2 > \text{pH } 5 > \text{pH } 3 > \text{pH } 7$$

A los 120 minutos las concentraciones del PPN en la solución han disminuido desde 115.6 ppm (0.53mM) a 4.44 ppm (pH 3), 5.44 ppm (pH 5), 5.38 ppm (pH 5 - 100 μ L H_2O_2) y 7.04 ppm (pH 7), estos valores son comparables e independientes del pH.

La mineralización sigue una dependencia diferente con respecto al pH, siendo a pH 5 y 7 muy similar. En cambio a pH 3 durante los primeros 90 minutos no se observa mineralización, tampoco a pH 5 con adición de peróxido de hidrógeno en los 60 minutos iniciales (Figura 3.2).

La presencia de peróxido de hidrógeno provoca un aumento en los valores de la constante cinética aparente de velocidad de primer orden, k^o : 2.37 (pH 3), 2.22 (pH 5), 2.18 (pH 7), 2.42 (pH 5 + H_2O_2).

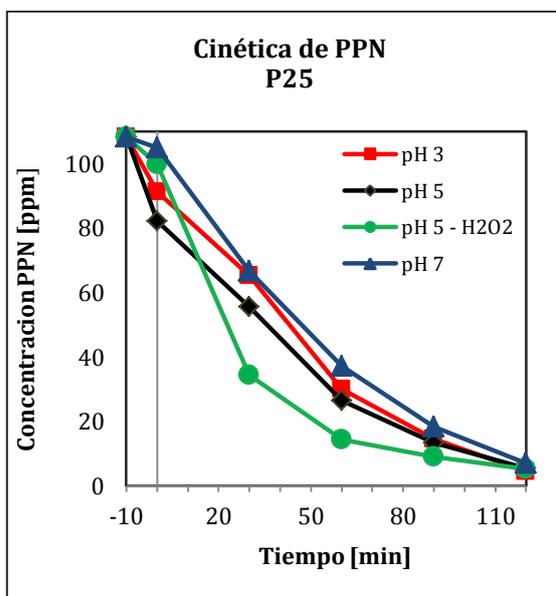


Figura 3. 1: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PPN con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i7, (●) pH_i 5 - 4.85mM de H₂O₂.

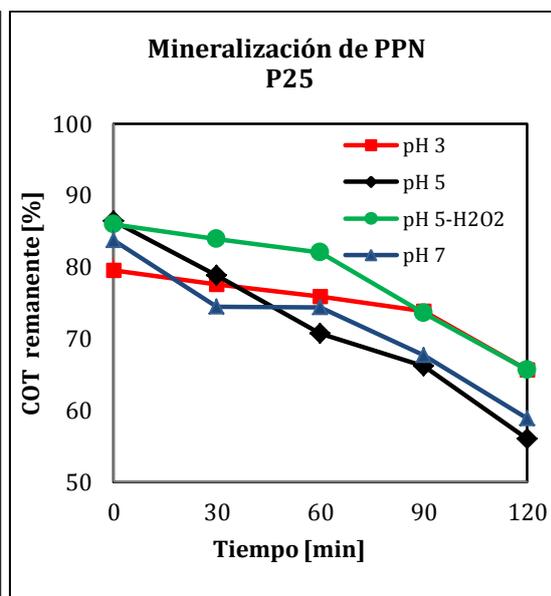


Figura 3. 2: Mineralización de 0.53 mM de PPN con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i7, (●) pH_i 5 - 4.85 mM de H₂O₂.

Los perfiles de la degradación del PPN muestran que ésta se efectúa de preferencia en medio ácido, aunque no se exhiben diferencias significativas como resultado del efecto de cada pH de trabajo. Al final de los 120 minutos la fotodegradación del PPN es casi completa.

Los estudios de adsorción a pH 5, descritos más adelante, muestran una adsorción de alrededor de 50% de PPN sobre la superficie del catalizador, lo que explicaría en

primera instancia, la degradación completa del PPN en este medio. Sin embargo, desde el punto de vista de la interrelación electrostática entre la especiación (carga) del sustrato y la superficie del fotocatalizador, utilizada para explicar este fenómeno, hay que dar una respuesta que más se ajuste a la esclarecimiento de este comportamiento, ya que la coincidencia de cargas positivas entre la superficie del fotocatalizador y el PPN protonado dentro de todo el rango de pH ensayado ($pK_a= 19.1$) no lo ilustra en forma conveniente.

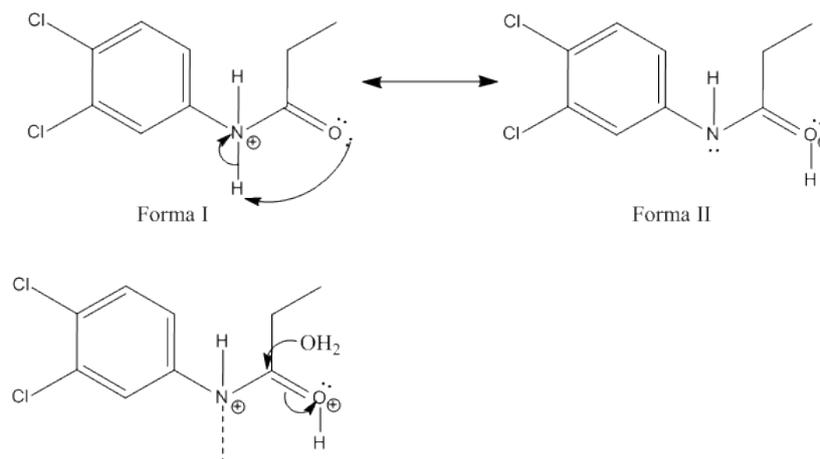
Como se ha descrito en la introducción, en condiciones ácidas la carga positiva de la superficie del fotocatalizador aumenta, dado que se favorece el desplazamiento hacia los productos de la reacción (*Ecuación 3.1*).

En efecto, a valores de pH por debajo del valor del potencial de carga cero del P25 ($pH_{pzc}=6.25$) [39] se verifica en el fotocatalizador un exceso superficial de carga positiva, generalmente producido por la protonación de los hidroxilos superficiales:



Dicha protonación aumenta el efecto inductivo (la electronegatividad del átomo de oxígeno protonado es elevada) hacia el átomo de oxígeno protonado, por lo que podría favorecerse una interacción nucleofílica entre el par de electrones no enlazante del nitrógeno de la molécula de PPN y los átomos de titanio superficiales que quedan con cierto déficit electrónico[40].

Ahora bien, la molécula de PPN debido a su elevado carácter básico se encuentra protonada en todo el rango de valores de pHs ensayados en este Trabajo de Tesis Doctoral, por lo que el par de electrones del átomo de nitrógeno lo tiene comprometido con el protón.



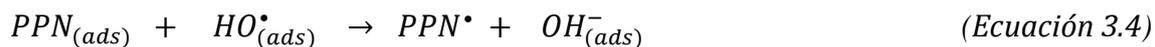
No obstante, la cercanía de un sistema conjugado con el oxígeno del grupo carbonilo puede acabar estabilizando la carga y dejando nuevamente el par de electrones disponible para el ataque nucleofílico (Forma II del anterior esquema), al tiempo que convierte al átomo de carbono carbonílico en un centro susceptible para recibir ataques nucleofílicos, por parte, por ejemplo, de las moléculas de agua del medio.

Bajo estas circunstancias podría ocurrir la escisión del grupo amino del PPN por reacción directa con los huecos fotogenerados (Ecuación 3.2) Esta escisión genera una molécula catión-radical tipo propanilinio, que podría derivar hacia un catión bivalente propanilio, lo que significaría la transferencia del electrón hacia la banda de conducción del semiconductor, esto es poco probable, o la reacción con radicales oxigenados presentes en el medio. Al tratarse de una amida, se podría generar la escisión que conduce a la formación de la 3,4-DCA y ácido propanoico. Se podría dar la escisión de la molécula en el seno de la disolución, a través de la hidrólisis, no obstante no está descrita en el rango de pH 3 – 9, sino a valores más bajos o más altos de pH, mediante el empleo de ácidos minerales o bien de alcalis fuertes, respectivamente (Konstantinou *et al.*, 2001)



La presencia de radicales hidroxilos; generados por la reacción de las moléculas de agua adsorbidas con los huecos (Ecuación 3.3), contribuyen a oxidar el PPN adsorbido en la superficie del semiconductor y generar los intermedios hidroxilados (Ecuación 3.4).





El aporte de la combinación de estos mecanismos explicarían la mayor degradación del PPN a valores de pH menor a 7, aunque las diferencias no son significativas.

A pesar de ello, durante el tiempo de reacción ensayado, la mineralización se ve desfavorecida a pH= 3, cuyas posibles causas podrían ser la formación de intermedios difíciles de degradar, como es el caso del intermedio 3,4-DCA, la recombinación de las especies radicales para generar tanto agua y oxígeno (Ecuación 3.5 y 3.6) como el peróxido de hidrógeno, que parecería no estar actuando en forma eficiente al atrapar un electrón en medio ácido y formar radicales hidroxilos, sino que actúa con la superficie del TiO₂ inhibiendo la fuente de radicales con la captura de los huecos fotogenerados (Ecuación 3.7, 3.8).



Siguiendo con el análisis de la mineralización, los protones a pH 5 protonarían el intermedio 3,4-dicloroanilina lo que explicaría que en medio moderadamente ácido, este paso parecería predominante en detrimento de la menor adsorción por la repulsión electrostática entre la superficie cargada positivamente y la amina protonada, lo que no impide que se efectúen reacciones de hidroxilación en favor de una mayor mineralización a pH= 5 antes que a los otros valores de pH.

Por otro lado, a pH =7 la fotodegradación y la mineralización están favorecidas con un rendimiento mayor que a pH = 3 y 5, como resultado de la hidroxilación del anilloaromático mediante los radicales hidroxilos ($pH_i > pH_{pzc}$). La superficie del fotocatalizador tiene un predominio de carga negativa, y tanto el sustrato como su principal intermedio se encuentran protonados. Hay un acercamiento, por interacción electrostática, entre ambos. Al aumentar el pH se produce un aumento en la producción de radicales hidroxilo por aumento de la concentración de los iones OH⁻.

La mejor tendencia en la fotodegradación del PPN se manifiesta bajo la presencia de peróxido de hidrógeno por la existencia de una cantidad adicional de radicales hidroxilos, según la *Ecuación 3.8*. Sin embargo, la mineralización no es mejor que a pH=5 y 7, este hecho refuerza el criterio de que la reacción de mineralización requiere de la disponibilidad de huecos fotogenerados en el fotocatalizador.

TiO₂- ECT1023t

La fotodegradación de PPN sobre el catalizador ECT1023t sigue una tendencia diferente a la observada en el P25 y el efecto del H₂O₂ parece ser más beneficioso en este fotocatalizador (Figura 3.3 y 3.4).

$$\text{pH } 5 - \text{H}_2\text{O}_2 > \text{pH } 7 > \text{pH } 3 > \text{pH } 5$$

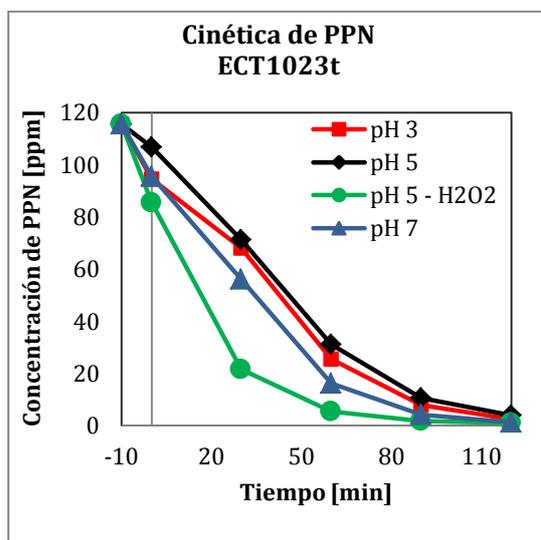


Figura 3. 3: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PPN con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i7, (●) pH_i 5 - 4.85 mM H₂O₂

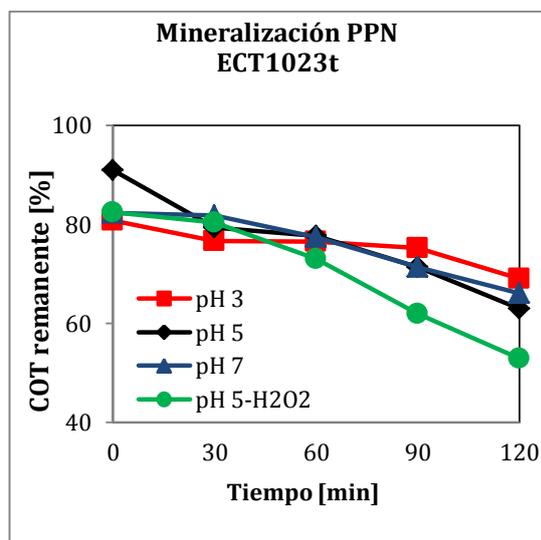


Figura 3. 4: Mineralización de 0.53 mM de PPN con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i7, (●) pH_i 5 - 4.85 mM H₂O₂

Las concentraciones del PPN en la disolución disminuyen desde 115.6 ppm (0.53 mM) a 2.48 ppm (pH 3), 3.91 ppm (pH 5), 1.00 ppm (pH 5- 500 μL H₂O₂) y 1.27 ppm (pH 7).

En cuanto a la mineralización, a diferencia de lo observado con el P25, a pH 3, 5 y 7 durante los primeros minutos de reacción apenas se observan variaciones del COT. Solo en presencia de H₂O₂ se observa un progresivo incremento de la mineralización a

partir de los primeros 30 minutos de reacción. La relación entre la mineralización y el pH también es diferente (Figura 3.5).

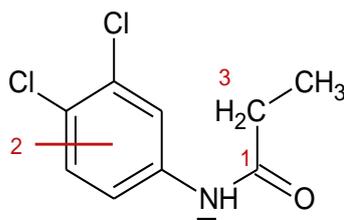
$$\text{pH } 5 - \text{H}_2\text{O}_2 > \text{pH } 5 \approx \text{pH } 7 \approx \text{pH } 3$$

Otro aspecto a destacar es que al final de los 120 minutos la degradación del PPN es mayor con el ECT1023t que con el P25.

El punto de carga cero (pH_{pzc}) del ECT1023t es 5 [41], lo cual es significativo para el estudio de los probables mecanismos de las reacciones que explican el comportamiento variable de la fotodegradación y mineralización. El $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$ hace referencia a la neutralidad de la superficie del fotocatalizador, con lo quea valores de pH inferiores al mismo, la superficie presentará un predominio de carga neta positiva producto de la formación del TiOH_2^+ facilitando la adsorción del PPN por el centro nucleofílico de la molécula (par de electrones enlazantes del nitrógeno, de acuerdo al mismo esquema presentado para el P25). Este efecto, podría aportar al mismo tiempo la probable ruptura de la molécula por el enlace nitrógeno – carbono vía ionización del nitrógeno por los huecos positivos y la hidroxilación del anillo aromático [42].

En relación a la mineralización, el efecto es inverso, a pH 5 la mineralización es mayor que a pH 3, esto se explicaría por la competencia con la formación de la amina protonada en disolución, que ocurre a valores bajos de pH y la consiguiente repulsión electrostática de ésta con la superficie protonada del fotocatalizador y a la posible, descomposición del peróxido de hidrógeno a este valor de pH tan bajo.

A pH 5 con adición de H_2O_2 y a pH 7, los resultados mejoran en cuanto a la fotodegradación del herbicida. Dichos resultados podrían explicarse, en el primer caso, en términos de una mayor disponibilidad de radicales hidroxilos de acuerdo a la *Ecuación 3.7* y en el segundo caso, por razones meramente electrostáticas, dado que la molécula del sustrato sigue estando como PPNH^+ y el fotocatalizador tiene predominio de carga negativa superficial, debido a su capacidad adicional de formar a valores de $\text{pH} \geq 7$, un mayor número de grupos hidroxilos aislados por la interacción con moléculas de agua disponibles para efectuar reacciones de hidroxilación tanto sobre el anillo aromático (Canle *et al.*, 2005), como provocar la sustracción del hidrógeno α al grupo carbonilo[43].



- 1: Ataque nucleofílico al carbono del grupo carbonilo;
- 2: Hidroxilación al anillo aromático
- 3: Sustracción del hidrógeno alfa al grupo carbonilo y posterior adición radicalaria del radical hidroxilo.

3.5.2. Estudios cinéticos de la degradación del propanil con P25 y ECT1023t.

Las Figuras 3.5 y 3.6 son las representaciones gráficas; expresadas en porcentaje, de la cinética de degradación del PPN a diferentes valores de pH. En ellas se observa que las curvas de fotodegradación del PPN, tanto con P25 como con ECT1023t se comporta en forma lineal hasta los 30 minutos.

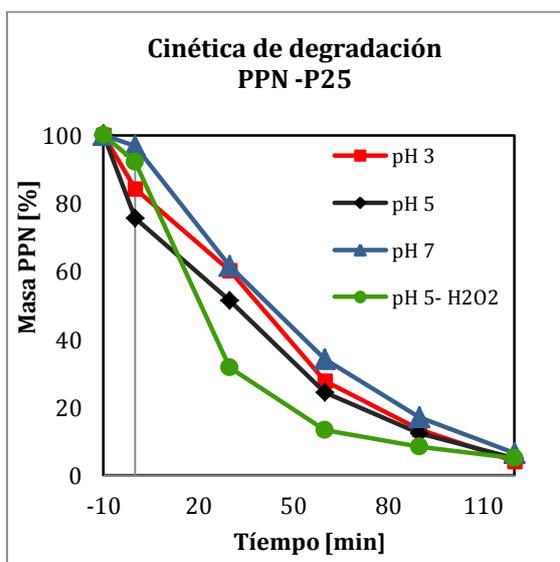


Figura 3. 5: Cinética de degradación de PPN(0.53 mM) con 1 g·L⁻¹de P25 a diferente pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i7, (●) pH_i 5 - H₂O₂ (4.85mM)

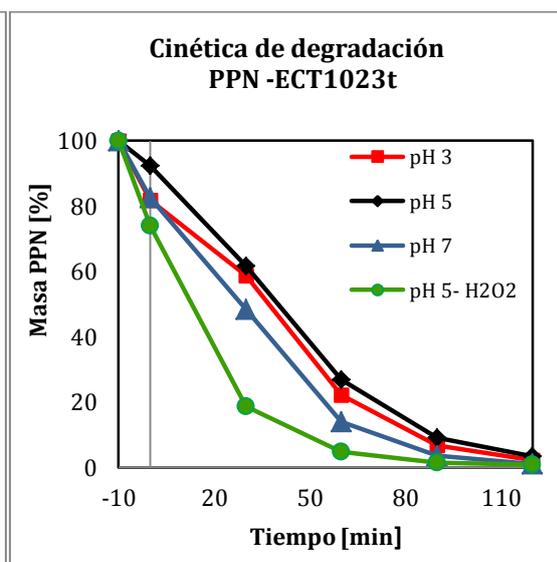


Figura 3. 6: Cinética de degradación de PPN(0.53 mM) con 1 g·L⁻¹de ECT1023t a diferente pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i7, (●) pH_i 5 - H₂O₂ (4.85mM)

Después de este tiempo, la cinética continúa con una convergencia asintótica a causa de la presencia de los intermedios que compiten con el PPN en la adsorción sobre la superficie de los fotocatalizadores y en la degradación resultante, que deben ser consideradas en la ecuación cinética general (Ecuación 1.23).

En la Tabla 3.3 se presentan las concentraciones de PPN que se han degradado con los dos catalizadores a $t = 30$ minutos de reacción.

Concentración de PPN [ppm]		
pH	P25	ECT1023t
3	39.7 ppm	41.2 ppm
5	48.7 ppm	38.3 ppm
7	38.4 ppm	51.6 ppm
5 + H ₂ O ₂	68.3 ppm	81.3 ppm

Tabla 3. 3: Concentraciones de PPN degradado en la disolución a t=30 min

En las Figuras 3.7 y 3.8 se observa que las reacciones de degradación fotocatalítica del PPN sobre los catalizadores P25 y ECT1023t; ambos con una concentración inicial de 0.53 mM (115.6 ppm) a diferentes valores de pH, al inicio siguen una tendencia lineal que responde a la cinética de pseudo primer orden (Ecuación 1.28), pero al graficar $\ln(C/C_0)$ vs t se pierde la linealidad al llegar a los 120 minutos como consecuencia de la acción de los intermedios que alteran la cinética de la reacción [44].

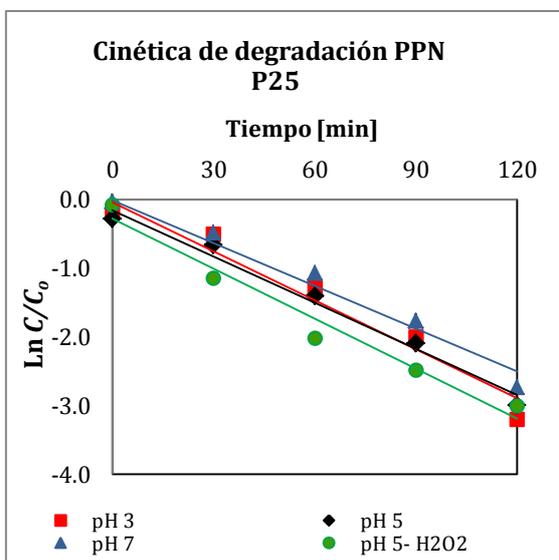


Figura 3. 7: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PPN con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferente pHi: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i7, (●) pH_i 5 - H₂O₂ (4.85mM)

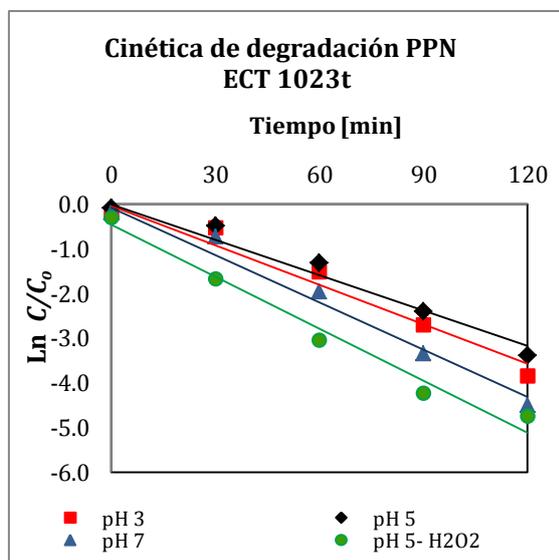


Figura 3. 8: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PPN con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferente pHi: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i7, (●) pH_i 5 - H₂O₂ (4.85mM)

En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de las constantes cinéticas aparentes de primer orden (k^o) en función del pH.

$$k \cdot 10^2 \text{min}^{-1}$$

pH _i	P25	r ²	ECT1023t	r ²
3	2.37	0.9710	3.17	0.9686
5	2.22	0.9877	2.84	0.9767
7	2.18	0.9818	3.75	0.9825
5 + H ₂ O ₂	2.42	0.9770	3.82	0.9842

Tabla 3. 4: Constantes cinéticas aparentes k° - Degradación de PPN con $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO₂ P25 y ECT1023t y los coeficientes de determinación r^2

Los datos de las constantes que están graficados en las Figura 3.9 nos permite comparar la velocidad de degradación del PPN frente a los catalizadores usados. Aquí se observa que las constantes de degradación del PPN son similares para la reacción con P25 y por lo tanto la velocidad de degradación marca una relativa independencia con respecto al pH, mientras que la reacción con ECT1023t presenta diferencias, demostrando mayor rapidez de fotodegradación a pH_i= 5 con peróxido de hidrógeno y a pH_i= 7, que a pH_i= 3 y pH_i=5.

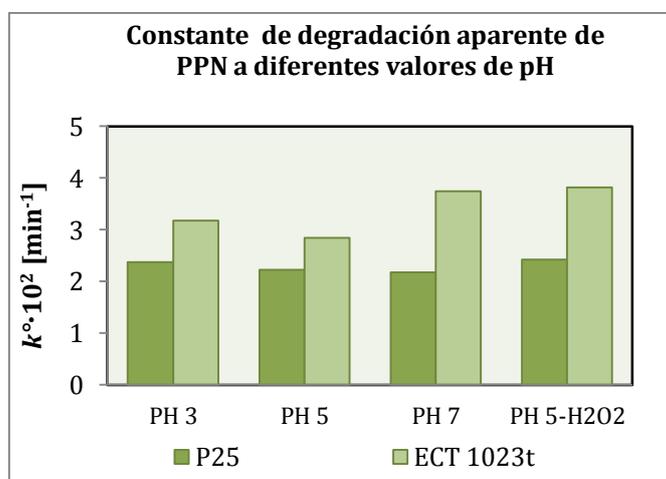


Figura 3. 9: Constantes de degradación de PPN (0.53 mM) con $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 y ECT1023t a diferentes valores de pH_i

También hay que destacar que a todos los pH estudiados, el fotocatalizador ECT1023t presenta constantes de velocidad de fotodegradación para el PPN mayores que el P25.

Los valores de las constantes de velocidad aparente de 0.0416 y 0.1623 min^{-1} , obtenidos de la fotodegradación de PPN por Konstantinou y colaboradores (2003), en

suspensiones con 100 y 500 mg·L⁻¹ de P25 y con concentraciones iniciales de 13.2 mg·L⁻¹ de PPN son comparables, aunque la concentración inicial de PPN utilizada en nuestro estudio es 10 veces mayor y la carga del fotocatalizador es de 1 g·L⁻¹.

El área superficial del TiO₂- P25 es de 51 m²·g⁻¹[47] y del catalizador ECT1023t es 18.3 m²·g⁻¹[45]. Al considerar el área superficial de los catalizadores, la diferencia de la relación de las constantes de degradación se acentúa a favor de ECT1023t lo que demuestra que éste es más eficiente que el catalizador P25 a pesar que tiene mayor área superficial y por lo tanto mayor disponibilidad de centros activos (Figura 3.10).

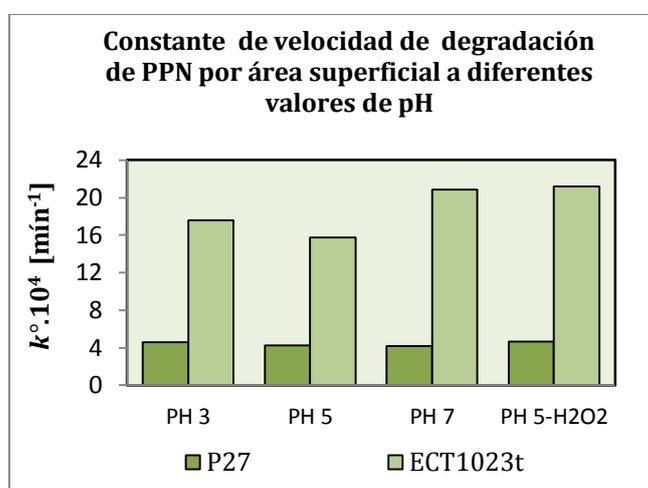


Figura 3. 10: Constantes aparentes de velocidad por área superficial de P25 y ECT1023t a diferente pH_i

3.5.3. Efecto de la concentración del herbicida

Las concentraciones iniciales de los contaminantes también juegan un papel importante, pues a mayor concentración se espera que la superficie del catalizador se sature dando lugar a la inhibición de la reacción.

En la Figura 3.11 se describen los resultados de las reacciones de fotodegradación de PPN con concentraciones iniciales de 100 y 50 ppm. En la reacción con P25, a los 60 minutos el 5.9% del PPN permanece en la disolución con C_i de 50 ppm, mientras que para la reacción con la C_i de 100 ppm se mantienen finalmente en 17.94 %. El fotocatalizador ECT1023t logra degradar casi totalmente el PPN de la disolución con 50 ppm (0.28%), mientras que en la disolución con C_i de 100 ppm queda un remanente del 20.56%, mayor que en la reacción con P25.

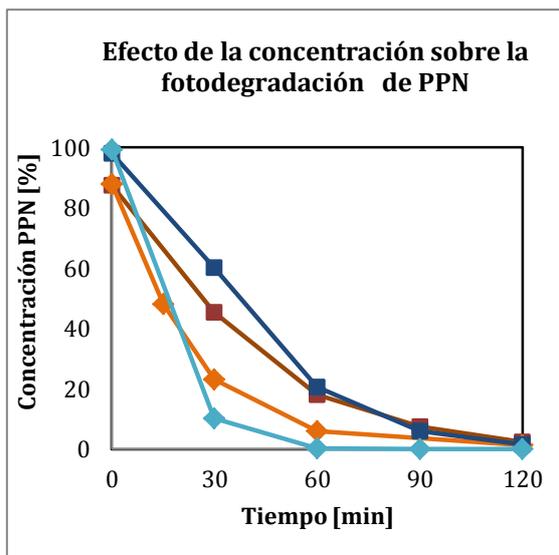


Figura 3. 11: Reacción de degradación de PPN con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 a $\text{pH}_i = 5$, $C_i=100$ ppm (■) y $C_i=50$ ppm (◆) y de ECT1023t a $\text{pH}_i = 5$, $C_i=100$ ppm (■) y $C_i=50$ ppm (◆).

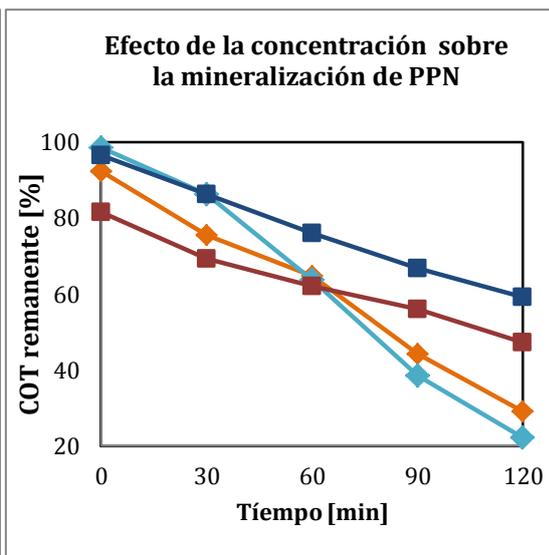


Figura 3. 12: Mineralización de PPN con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 a $\text{pH}_i = 5$, $C_i=100$ ppm (■) y $C_i=50$ ppm (◆) y de ECT1023t a $\text{pH}_i = 5$, $C_i=100$ ppm (■) y $C_i=50$ ppm (◆).

La masa eliminada de herbicida en este estudio presenta mejores resultados que los indicados por Konstantinou en su trabajo, que muestra una reducción de la concentración del herbicida en 22.65% a los 180 minutos y a pH natural. Dicha diferencia podría ser una consecuencia de la aplicación en la reacción de un valor de pH diferente, que en nuestro caso es a $\text{pH}=5$.

La comparación de los resultados de suspensiones con diferentes concentraciones iniciales de contaminante y una concentración fija del fotocatalizador ECT1023t en $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ produce el efecto esperado al aplicar disoluciones con concentraciones bajas de PPN, pues el valor de k^o es mayor con C_i de 50 ppm, debido al incremento de la superficie activa del fotocatalizador expuesta al herbicida en la suspensión.

Constante de degradación aparente $k \cdot 10^2$ [min^{-1}]

Concentración de PPN [ppm]	P25	r^2	ECT1023t	r^2
50	3.57	0.9966	9.78	0.9833
100	2.64	0.9904	3.52	0.9767

Tabla 3. 5: Valores de las constantes aparentes de primer orden k^o a diferentes concentraciones iniciales de PPN y $\text{pH}=5$

Con C_i de 100 ppm el valor de k° es menor, lo que se atribuye a la disminución del número de centros activos que producen radicales hidroxilos por la adsorción competitiva de las moléculas del contaminante y sus intermedios, además de la disminución de la formación de pares electrón/hueco por interferencia del mayor número de moléculas que absorben mayor cantidad de radiación impidiendo la excitación de un mayor número de partículas de fotocatalizador [46].

Ya en el epígrafe anterior se ha mencionado que la constante aparente k° de la fotodegradación del PPN con P25 es indiferente al pH de las suspensiones, los valores de k° de las reacciones con P25 con ambas concentraciones iniciales, expuestos en la Tabla 3.5 observan también valores cercanos, a diferencia del ECT1023t que muestra un valor de k° tres veces mayor a la reacción con $C_i = 50$ ppm, lo que demuestra la mayor capacidad del ECT1023t para degradar el PPN.

En la Figura 3.12 se puede apreciar que el porcentaje de mineralización del contaminante a la menor concentración es más alto, estos datos revelan que la mineralización del PPN con P25 y ECT1023t no es proporcional a la concentración inicial y que la mayor mineralización ocurre; como ya se indicado, por la disponibilidad de centros activos del fotocatalizador. Hay que enfatizar que la mineralización es más eficiente con el ECT1023t a C_i bajas, mientras que con el P25 lo es a concentraciones altas.

3.5.4. Efecto del peróxido de hidrógeno como fuente adicional de grupos hidroxilos en la oxidación

Ya en la sección 3.5.1 se indican los datos de la reacción de PPN con una adición de 500 μL de H_2O_2 (30 % w/w) y en las Figuras 3.1 y 3.3 se registran los perfiles de la degradación fotocatalítica del PPN con los catalizadores Evonik P25 y ECT1023t a la misma concentración de H_2O_2 .

En ambos casos se observa que el H_2O_2 mejora la velocidad de degradación del contaminante, sin embargo para el caso del P25 esto no favorece la mineralización mientras que para el ECT1023t muestra un efecto positivo cuya causa se asienta en la diferencia del punto de carga cero de los fotocatalizadores (pH_{pzc}) y su incidencia en la adsorción y mecanismo de reacción. Debido al efecto menos favorable a pH 5 con P25 se realizaron además estudios a pH 3 y 7.

En la Figura 3.13 se observa un efecto positivo del H_2O_2 en la cinética de la fotodegradación de PPN a todos los valores de pH y en la mineralización de PPN con P25 solo a pH=3 y 5 y no así a pH=7 (Figura 3.14) que muestra un menor porcentaje de eliminación de contaminantes e intermedios demostrando una tendencia diferente con respecto a la degradación.

A pH=3 se observa además, que la mineralización es efectiva a partir de los 30 minutos, a pH=5 a los 60 minutos y a pH=7 es continua logrando mineralizar el 55% PPN al finalizar los 120 minutos.

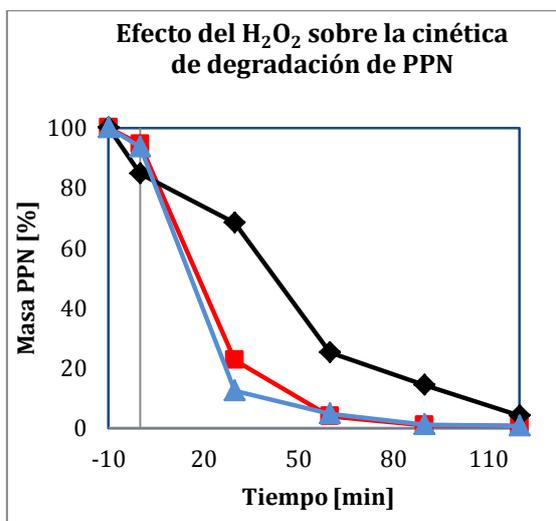


Figura 3. 13: Efecto del H_2O_2 en la fotodegradación de PPN y diferentes valores de pH; $C_i= 0.53 \text{ mM}$, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25: (■) pH= 3, (◆)pHi =5 y (▲)pHi =7.

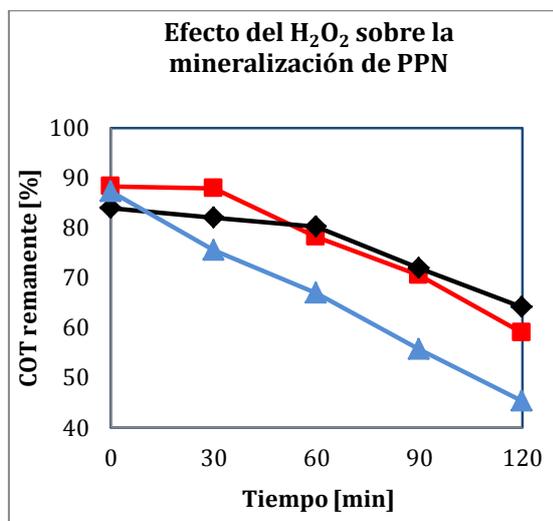


Figura 3. 14: Efecto del H_2O_2 en la mineralización de PPN a diferentes valores de pH; $C_i= 0.53 \text{ mM}$, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25: (■)pHi = 3, (◆)pHi =5 y (▲) pH=7

El efecto poco favorable a pH=5 resultaría por la repulsión electrostática de la superficie ligeramente positiva del fotocatalizador con los intermedios formados (amina protonada y ácido propanoico) que también estarían contribuyendo con el retardo inicial de la reacción a pH=3.

Hay que resaltar que a los 60 minutos se observa que el PPN a pH=3 y 7 se ha degradado casi en su totalidad, mientras que a pH=5 lo hace a los 120 minutos.

3.5.5. Aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich en los estudios de adsorción

La adsorción de PPN fue seguida en la oscuridad durante dos horas a partir de disoluciones con diferentes concentraciones iniciales, en condiciones similares de volumen (50 mL), masa del catalizador (50 mg) temperatura (298.15 K), velocidad de agitación (700 rpm) y pH 5.

Para representar la capacidad de adsorción de PPN en ambos catalizadores se aplicaron las isotermas Langmuir y Freundlich, usadas comúnmente para ajustar los datos a las ecuaciones que se describen a continuación:

Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

De donde:

q_e : masa adsorbida por gramo de TiO_2

b : Constante de equilibrio de Langmuir

Q_0 : Adsorción máxima para cubrir una monocapa de la superficie

C_e : Concentración en equilibrio

Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

De donde:

q_e : masa adsorbida por gramo de TiO_2 para una cobertura máxima de una monocapa

K_F : Adsorción máxima.

C_e : Concentración en equilibrio

n : constante relacionada con la naturaleza y fortaleza del proceso de adsorción y la heterogeneidad de la superficie.

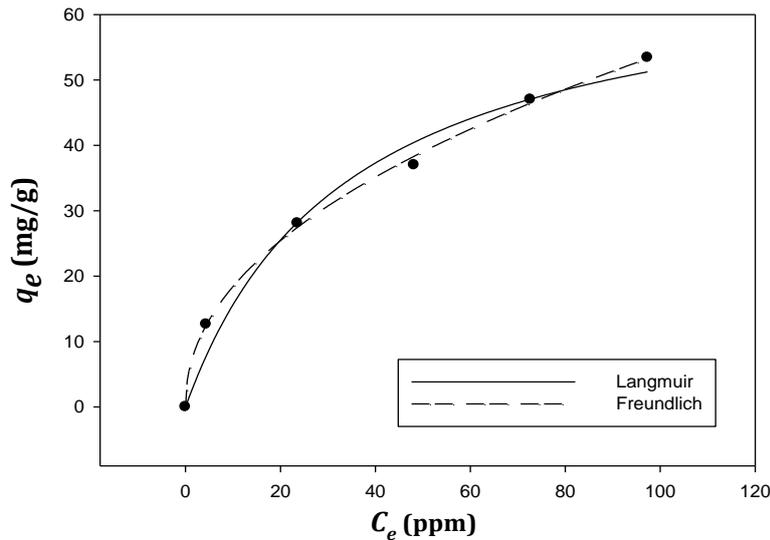


Figura 3. 15: Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PPN sobre el fotocatalizador P25

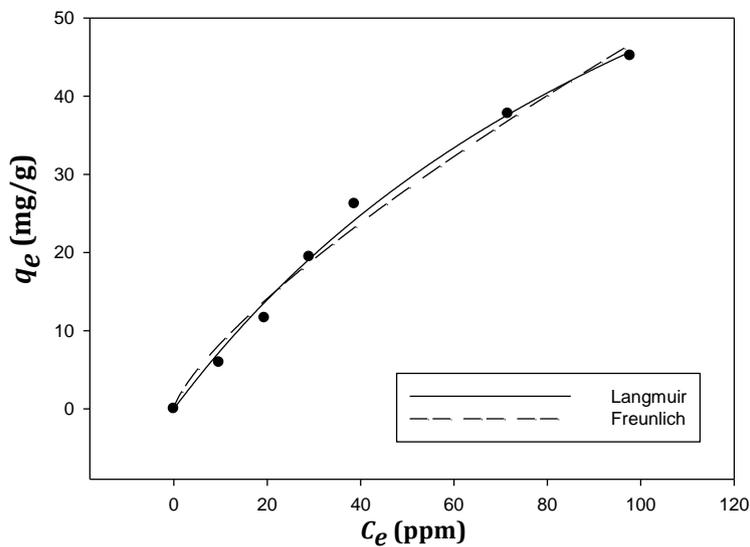


Figura 3. 16: Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PPN sobre el fotocatalizador ECT1023t.

En la Figura 3.15 se muestran los datos experimentales de las isotermas de PPN sobre P25 y en la Figura 3.16 sobre ECT1023t, ajustados a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

Los datos de q_e y C_e se ajustaron por regresión no lineal a las Ecuaciones 1.41 y 1.42, aplicando el programa estadístico SigmaPlott 11.0 para determinar los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, aunque hay otros investigadores que prefieren utilizar las siguientes formas linealizadas de las ecuaciones para calcular dichos parámetros [44,47].

Langmuir:
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

Freundlich:
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

En la Tabla 3.6 se indican los parámetros obtenidos a partir de los gráficos de adsorción con unos coeficientes de regresión r^2 mayores a 0.9810 para todos los casos en los que se realizó el ajuste de los datos experimentales a ambas ecuaciones, que le confieren un valor representativo a las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción del PPN sobre los fotocatalizadores P25 y ECT1023t.

El límite superior de concentración de PPN aplicado para los estudios de adsorción fue de 100 ppm, cantidades superiores dieron resultados muy dispersos, lo que no favorece la aplicación de los modelos.

	P25	ECT1023t
LANGMUIR		
Concentración Máxima [ppm]	100	100
$Q_o \cdot b$	2.0199	0.8004
$b[\text{ppm}^{-1}]$	0.0291	0.0073
$Q_o[\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}]$	69.41	109.64
r^2	0.9810	0.9937
FREUNDLICH		
$K_F [\text{mg} \cdot \text{ppm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}]$	6.2748	1.5714
n	2.1408	1.3484
r^2	0.9988	0.9971

Tabla 3. 6: Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich- PPN

Las isothermas de Langmuir y Freundlich representadas nos dicen que la adsorción del PPN para ambos catalizadores es significativa. Los parámetros de Q_o y b constan en la Tabla 3.6 y permiten observar que la capacidad de adsorción por la superficie del ECT1023t es mayor que el P25 y también de mayor heterogeneidad, que se deduce por el valor de $1/n$ más alto y la probable formación en multicapa producto de la quimisorción y la fisisorción.

El parámetro n se relaciona además con la energía de los sitios de adsorción y establece que a valores mayores a 1 se ejerce una fuerte interacción entre el sustrato y el catalizador-TiO₂, circunstancia que se cumple tanto para el P25 como para el ECT1023t, aunque el valor para el P25 es mayor, lo que indica su mayor fortaleza en la adsorción. Este hecho se fortalece con el valor de K_F que es más alto para el P25.

La adsorción del PPN sigue una isoterma de tipo L, cuya curvatura inicial describe la ocupación de los sitios del sustrato con moléculas del soluto agregando dificultad conforme disminuyen los sitios de adsorción disponibles. Otro argumento es que no existe una competencia fuerte del disolvente.

3.6. Análisis de los espectros FTIR

En las Figuras 3.17 y 3.18 se muestra el espectro de referencia del PPN y el correspondiente a la interacción a pH 3, 5 y 7 con los catalizadores P25 y ECT1023t respectivamente. La asignación de las bandas del PPN se indica en la Tabla 3.7

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
1661	$\nu_{C=O}$
1580	$\nu_{C=C}$
1517	$\nu_{C=C}, \nu_{N-H}$
1471	ν_{CH_3}
1383	ν_{CH_3}
1362	ν_{CNH} -aromático secundario
1289	ν_{CNH} -aromático
1231	ν_{C-O}
1196	ν_{CNH} -alifático

Tabla 3. 7: Bandas de las vibraciones PPN identificadas por IR

La interacción del PPN con el P25 a pH 3 y 5 da lugar a la desaparición de la banda atribuida a la vibración ν_{CNH} -aromática (1362 cm⁻¹). A pH 7 se observa esta banda aunque con mucha menos intensidad que en el espectro de referencia. Como consecuencia de esta interacción se observa un importante desplazamiento de las bandas atribuidas a las vibraciones $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ y ν_{CH_3} .

Por su parte, en la interacción del PPN con el ECT1023t se observa sólo una disminución en intensidad relativa de la banda atribuida a la vibración ν_{CNH} -aromático

(1362 cm^{-1}) y el desplazamiento de las bandas atribuidas a las vibraciones $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}}$ y ν_{CH_3} es mucho menor que el observado en el P25. Esto indicaría una interacción más débil de esta molécula en el ECT1023t que en el P25.

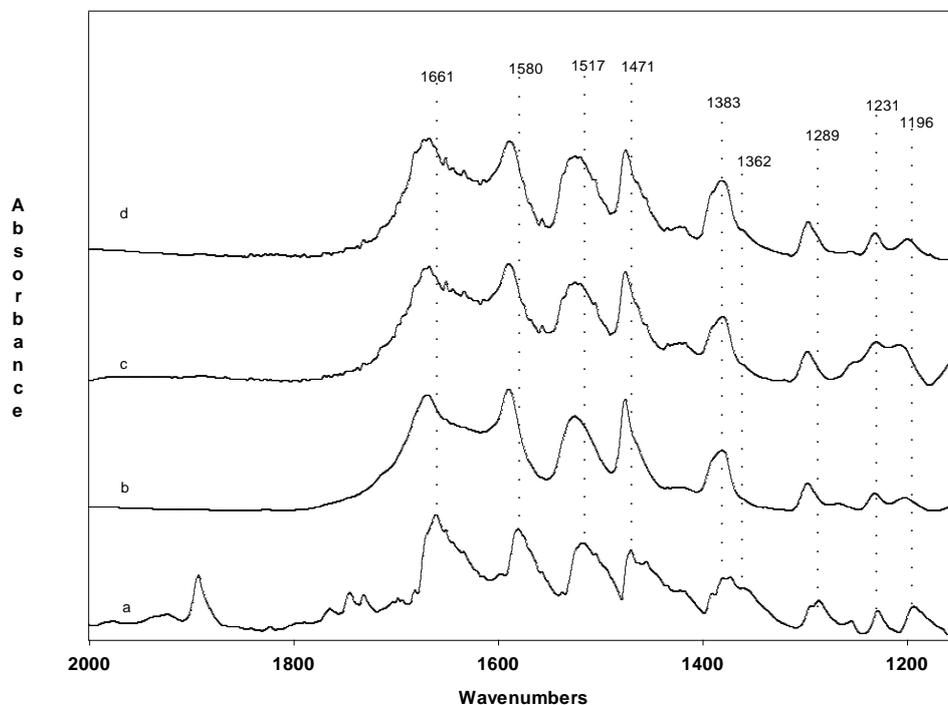


Figura 3. 17: Espectros FTIR del PPN (a), y de su interacción con el P25 a pH 3 (b), pH 5 (c) y pH 7 (d)

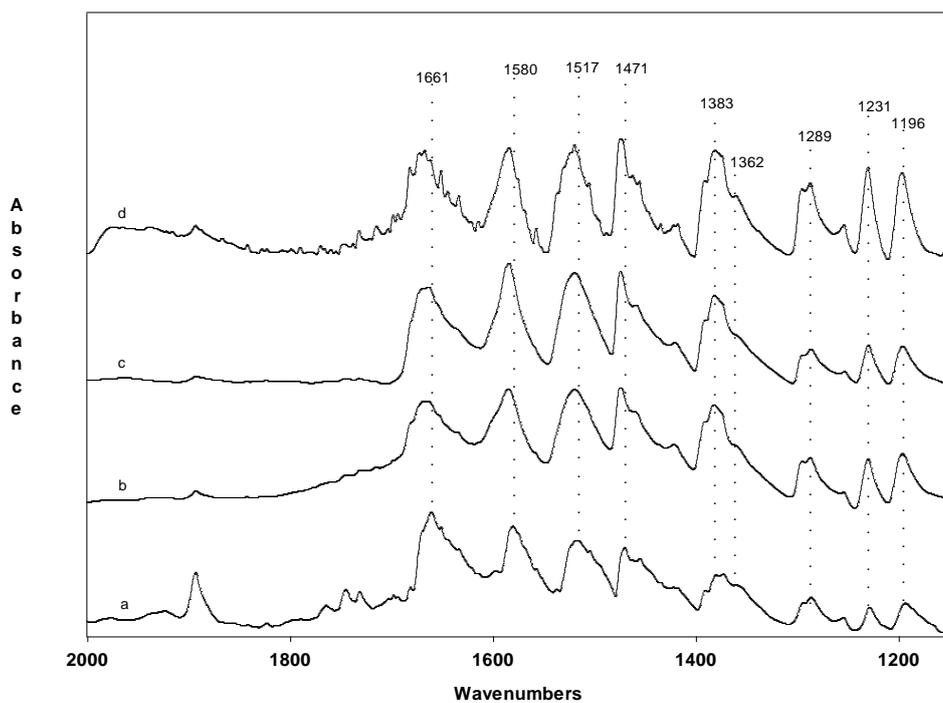


Figura 3. 18: Espectros FTIR del PPN (a), y de su interacción con el ECT1023t a pH 3 (b), pH 5 (c) y pH 7 (d)

A partir de los resultados obtenidos se propone las siguientes estructuras para la interacción del PPN con la superficie de cada catalizador:



3.7. Degradación de Propanil mediante el Proceso Fenton

3.7.1. Diseño experimental

Para determinar la efectividad de la aplicación del método Fenton en la degradación del 3,4-N-diclorofenilpropanamida (PPN) se realizaron ensayos para determinar las cantidades óptimas de iones de Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y de peróxido de hidrógeno, además de realizar el seguimiento para determinar la mineralización por medición del carbono orgánico total (COT).

3.7.2. Efecto de las cantidades de hierro sobre la reacción de degradación del propanil

El PPN fue ensayado en una concentración de 115.6 ppm (0.53 mM), agregando cantidades diferentes de Fe^{2+} en forma de sulfato de hierro (II) heptahidratado: 20 ppm (0.36 mM), 25 ppm (0.45 mM), 30 ppm (0.54 mM) y 40 ppm (0.72 mM), 250 μL de H_2O_2 al 30% (2.43 mM), bajo agitación y luz natural.

La degradación del PPN mediante la reacción de Fenton fue inmediata en todas las condiciones ensayadas. En cambio la mineralización varió en función de las condiciones estudiadas. En las Figura 3.19 se muestra el efecto de la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 en la mineralización del PPN mediante la reacción de Fenton. Como se puede observar la mineralización es muy pequeña (apenas el 2%) cuando la $[\text{Fe}^{2+}]$ es 0.36 mM. Al aumentar la $[\text{Fe}^{2+}]$ aumenta la mineralización ligeramente (entre 6-12 %).

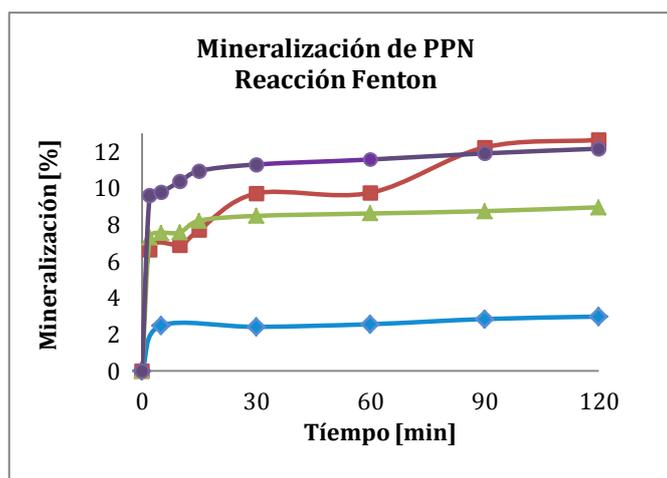
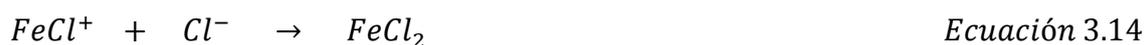


Figura 3. 19: Mineralización de PPN: Concentración inicial de 115.6 ppm [0.53 mM], 250 μ L H_2O_2 (2.43 mM) y concentración variable de Fe^{2+} : (◆) 20 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} , (▲) 25 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} , (●) 30 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} , (■) 40 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} .

Sin embargo, en todos los casos dicha mineralización tiene lugar durante los primeros 5-15 minutos de reacción, no observándose apenas variación el resto del tiempo. Sólo con la más alta $[Fe^{2+}]$ se observó un ligero aumento al extenderse el tiempo.

El mecanismo de degradación propuesto para el PPN comienza con la ruptura del enlace N-C=O [Konstantinou *et al.*, 2001], formando la dicloroanilina y el ácido propanoico. A continuación los radicales $HO\cdot$ pueden atacar el anillo aromático substituyendo los átomos de cloro o al ácido carboxílico dando lugar a la mineralización. La substitución de los átomos de cloro en el anillo aromático daría lugar a la salida a la disolución de cloruros. Se ha indicado que estos iones pueden reaccionar con los iones de hierro (II) mediante las reacciones [48]:



De esta forma los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} son capturados por los iones Cl^- formando complejos que inhiben la reacción de Fenton paralizando la mineralización. Es decir, la principal etapa en la degradación del PPN parece ser la sustitución de los átomos de cloro en el anillo aromático dando lugar a cloruros que ralentizan la degradación mediante las reacciones indicadas. La pequeña mineralización observada se atribuiría a la degradación del ácido carboxílico.

3.7.3. Efecto de las cantidades de peróxido de hidrógeno.

Ya se ha indicado anteriormente que la dosificación de peróxido de hidrógeno en la reacción Fenton juega un papel importante.

En este trabajo se ensayaron diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno manteniendo constante la concentración de Fe^{2+} de 30 ppm (0.54mM) para conseguir la concentración óptima de H_2O_2 para la degradación y mineralización del PPN.

En la Figura 3.20 se aprecia que en los primeros minutos se alcanza una mineralización del 7.75% con la adición de 125 μL de H_2O_2 (1.21 mM), el 10.9% con 250 μL de H_2O_2 (2.43 mM) y 9.64% con 500 μL de H_2O_2 (4.85 mM).

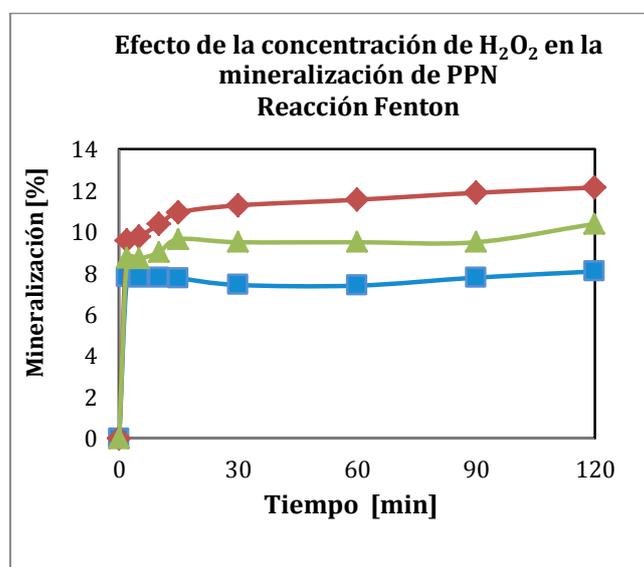
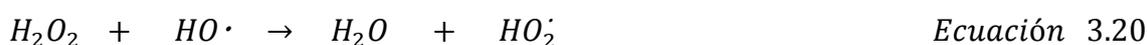
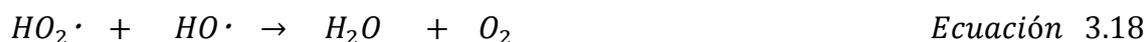


Figura 3. 20: Efecto de la concentración de H_2O_2 en la mineralización de PPN con una $C_i=115.6$ ppm [0.53 mM], 30 ppm de Fe^{2+} y concentración variable H_2O_2 : (■) 125 μL H_2O_2 (1.21 mM), (◆) 250 μL H_2O_2 (2.43 mM), (▲) 500 μL H_2O_2 (4.85mM).

De los resultados se puede observar que el máximo de mineralización a los 15 minutos se logra con la adición de 250 μL H_2O_2 . Después de este tiempo no se percibe un cambio sustancial hasta los 120 minutos y la tendencia se mantiene en cada una de las curvas.

A pesar de la fuerza oxidante del peróxido de hidrógeno, la adición de 500 μL de H_2O_2 por L de disolución de PPN, no logra mejorar la mineralización con la misma proporcionalidad de 1:2:4 ($V_{\text{H}_2\text{O}_2}$), como se podría de esperar, sino que al agregar el volumen de H_2O_2 , la reacción se inhibe.

La aplicación de peróxido de hidrógeno en exceso para mejorar la degradación del compuesto parental y, por ende, de los intermedios no siempre resulta favorable, pues queda claro que la cantidad de H_2O_2 debe ser ponderada para que se pueda restringir las reacciones de recombinación entre los radicales hidroperoxilo HO_2^\bullet (Ecuación 3.18) e hidroxilo y entre 2 radicales hidroxilos (Ecuación 3.19) y la reacciones del peróxido de hidrógeno con el radical hidroxilo (Ecuación 3.20) [49].



La relación de la concentración del peróxido de hidrógeno adecuada para la degradación del PPN es próxima a $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{PPN}] = 2.43 \text{ mM} / 0.53 \text{ mM} = 4.58/1$. A pesar del exceso no se llega al 100% de mineralización a causa de intermedios recalcitrantes difíciles de degradar o como se ha indicado anteriormente a la inhibición producida por los complejos del hierro con los cloruros.

3.7.4. Influencia de la radiación UV sobre la reacción

En este apartado se revisa el efecto de la aplicación de la radiación en el rango ultravioleta en la degradación del PPN a escala de laboratorio. Las condiciones de reacción son las mejores condiciones referidas en los epígrafes 3.7.2 y 3.7.3.

La reacción foto-Fenton fue observada durante 120 minutos y se tomaron muestras frecuentes durante los primeros 30 minutos para observar el comportamiento de la

mineralización de PPN, en vista de que la reacción ocurre muy deprisa en los primeros minutos, logrando en este tiempo la degradación completa.

Pignatello y colaboradores (2006) refieren que la reacción Fenton se acelera en presencia de luz y produce mayores grados de mineralización, esto se observa en la Figura 3.23, en la que se muestran los datos para las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno.

El pH de la disolución de PPN sometida al proceso Fenton tuvo una dispersión desde el 3.24 como pH inicial y terminó con un pH de 2.94 al final de los 120 minutos.

La tendencia de la degradación y mineralización del herbicida en la reacción Fenton y foto-Fenton con 250 μL H_2O_2 por litro de disolución de PPN es similar, no obstante la reacción en presencia de luz muestra mayor eficiencia en la mineralización, tal como se aprecia en la misma Figura 3.21.

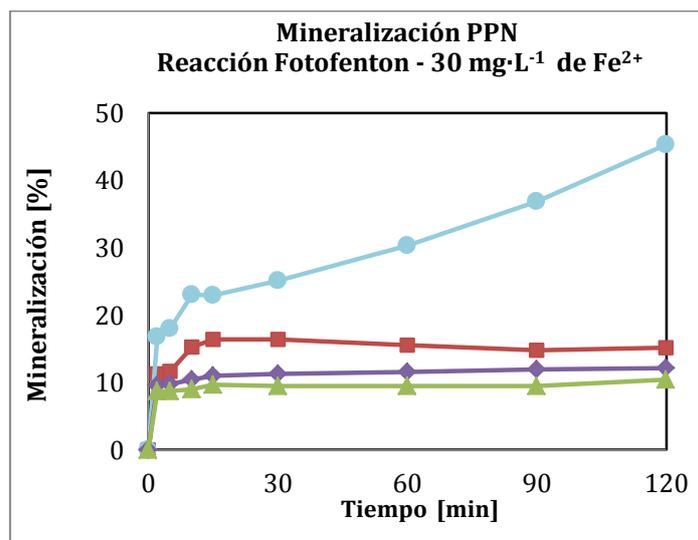


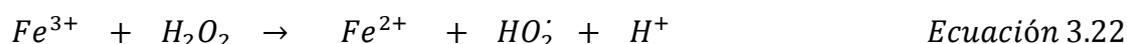
Figura 3. 21: Mineralización de PPN [0.53mM], 30 ppm Fe^{2+} y con diferentes concentraciones de H_2O_2 : (◆) 250 μL de H_2O_2 (2.43 mM), (■) 250 μL de H_2O_2 -UV (2.43 mM), (▲) 500 μL de H_2O_2 (4.85 mM), (●) 500 μL de H_2O_2 (4.85 mM)-UV.

En cambio, con la concentración de 500 μL de H_2O_2 , a diferencia de lo observado en la reacción Fenton ocurre un progresivo incremento de la mineralización al aumentar el tiempo de reacción que va desde 10.34 al 45.24%. Estos resultados indican que el exceso de H_2O_2 contribuye a la mineralización del contaminante e intermedios en la medida que junto con los iones de Fe^{3+} regenera el Fe^{2+} y lo devuelve al proceso catalítico, cuya eficiencia también depende de la capacidad reductora de los intermedios que se forman.

Este efecto se explica por la mayor disponibilidad de radicales hidroxilos que se forman durante la reacción y por la regeneración significativa de Fe^{2+} a pH=3, que se incrementa por acción de la luz (Fe^{2+}/H_2O_2), originando un equivalente adicional de radicales hidroxilos (Ecuación 3.21) [50, 51].



Es decir, parece que la reacción del complejo $Fe(OH)^{2+}$ con la luz es más rápida que la de formación de los complejos con los iones cloruro, por lo que la etapa limitante del proceso es la reacción del ión férrico con el peróxido de hidrógeno (Ecuación 3.22):



3.7.5. Influencia de la temperatura sobre la reacción

Bajo las siguientes condiciones; concentración de 0.53mM de PPN, 0.54 mM de Fe^{2+} , 9.7 mM de H_2O_2 , pH inicial de 3.24 y sin uso de radiación UV artificial, se estudió el efecto de la temperatura sobre la degradación de PPN en disolución acuosa y los resultados se muestran en la Figura 3.22. En ella se puede observar que la temperatura tiene un efecto significativo sobre la degradación de PPN.

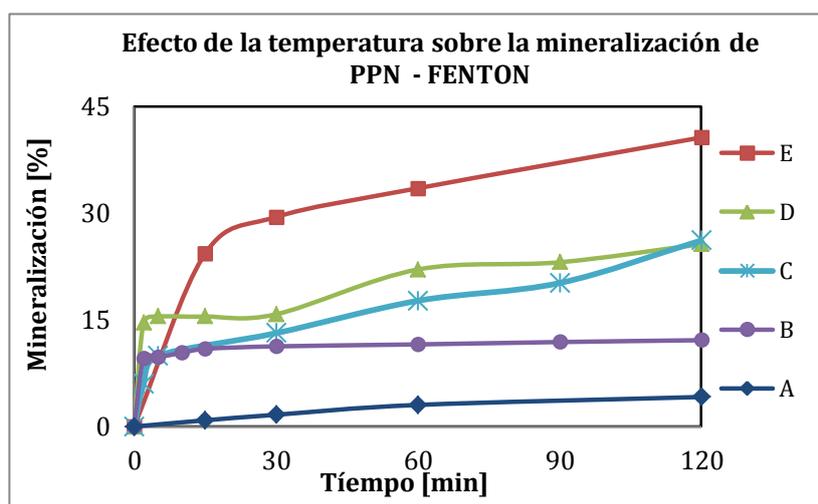


Figura 3. 22: Efecto de la temperatura en la mineralización de PPN [0.53 mM], 150 ppm Fe^{2+}

- A: (◆) 250 μ L de H_2O_2 (2.43 mM), 343 K;
- B: (●) 250 μ L de H_2O_2 (2.43 mM), 298 K;
- C: (*) 500 μ L de H_2O_2 (4.86 mM), 323 K;
- D: (▲) 1000 μ L de H_2O_2 (9.7 mM), 298 K;
- E: (■) 1000 μ L de H_2O_2 (9.7 mM), 323 K.

En los trabajos sobre la degradación del *p*-nitrofenol de J.-H. Sun (2008) ya se hace referencia a la influencia de la temperatura en la mejora de la velocidad de reacción y el rendimiento del producto como resultado de mayor implicación química por parte del H₂O₂ y de cualquier forma iónica de hierro; incluso de los quelatos, al aumentar la generación de los radicales hidroxilos.

Anteriormente se analizó el comportamiento de los reactivos Fenton en la disolución acuosa de PPN con adición de 250 y 500 µL de H₂O₂ por litro de disolución PPN y se llegó a la conclusión que el aumento de la concentración de H₂O₂ no provoca una mejora en la mineralización.

Sin embargo, en la Figura 3.22 se puede observar que la eficiencia de degradación y por ende de la mineralización del PPN e intermedios aumenta de 25.64% (D) a 40.65% (E) cuando se incrementa la temperatura de 298 K a 323K a pesar de haber incrementado la dosificación de H₂O₂ a 1000 µL (9.7 mM).

En la misma Figura se ha incluido un ejemplo de disminución de la mineralización en la reacción Fenton con 250 µL de H₂O₂ (A) cuando se aumenta la temperatura de 298 K a 343 K. La reducción del porcentaje de mineralización va desde 12.12% a 4.16%, lo que significa que la temperatura es un parámetro crítico que se debe valorar y considerarlo a la hora de aplicar procesos Fenton en la descontaminación de aguas y evitar las pérdidas de eficiencia por efecto de la temperatura.

Con esta observación los tiempos de reacción pueden reducirse ostensiblemente ya que en los primeros 2 minutos de iniciada la reacción, el porcentaje de mineralización se multiplica, si se compara con las reacciones realizadas a temperatura de laboratorio (298K).

Hay que destacar que el mayor grado de mineralización 41% obtenido al aumentar la temperatura, es prácticamente igual al obtenido en las mejores condiciones en la reacción de foto-Fenton. La etapa $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ es endotérmica y muy lenta, y parece ser la limitante del proceso [52].

3.8. Aplicación de técnicas combinadas para la degradación de propanil

En los apartados anteriores se ha analizado la eficacia de las diferentes técnicas aplicadas para la degradación del compuesto parental y de los intermedios, sin embargo

no se ha logrado la mineralización completa. Las causas están en la formación de compuestos intermedios durante la reacción de difícil degradación y mineralización que algunos estudios lo consideran como compuestos “recalcitrantes”. Tal es el caso del compuesto 3,4 dicloroanilina (3,4-DCA), que ha sido estudiado en matriz agua y suelo por algunos autores por su persistencia y mayor grado de toxicidad frente que el mismo PPN.

Con estos antecedentes, este trabajo propone combinar técnicas para determinar la mejor opción posible que favorezca el 100% de mineralización.

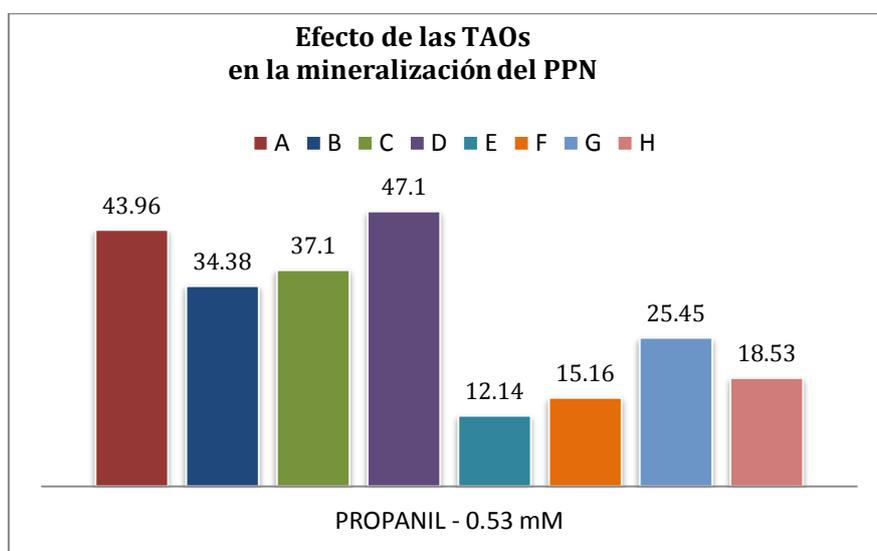


Figura 3. 23: Efecto de las TAOs en la mineralización de PPN concentración inicial 0.53 mM - 1g·L⁻¹ de catalizador

- | | |
|---|--|
| A: P25 | E: 30 mM Fe ²⁺ + 250 μL H ₂ O ₂ |
| B: ECT1023t | F: 30 mM Fe ²⁺ + 250 μL H ₂ O ₂ + UV |
| C: P25 + 500 μL H ₂ O ₂ | G: 30 mM Fe ²⁺ + 250 μL H ₂ O ₂ + UV - P25 |
| D: ECT1023t + 500 μL H ₂ O ₂ | H: 30 mM Fe ²⁺ + 250 μL H ₂ O ₂ + UV -ECT1023t |

En la Figura 3.23 se ha incluido los resultados de las tendencias de la mineralización del PPN en solución, que facilitan la comparación de los resultados de la aplicación de fotocátalisis sobre los catalizadores de TiO₂- P25 y TiO₂- ECT1023t, reacción fotoFenton utilizando la concentración de H₂O₂ como variable y la combinación de reactivos Fenton y adición de fotocatalizador después de 15 minutos de iniciada la reacción.

De la misma figura se desprende que la mineralización del PPN en disoluciones acuosas resulta ser más eficiente cuando se aplican las técnicas con fotocatalizadores solos y con adición de peróxido de hidrógeno que con las reacciones con reactivos Fenton y éstas últimas combinadas con catalizador. Siendo la reacción del PPN con el

catalizador ECT1023t y 500 μL de H_2O_2 por litro de disolución (4.85 mM) la que alcanza el 47.1 % (D) de mineralización al finalizar los 120 minutos y pH inicial = 5.

Al comparar los resultados de las reacciones Fenton y las reacciones combinadas; iniciadas con reactivos Fenton y luego con aplicación de catalizador a los primeros 15 minutos, se puede anotar que la combinación de técnicas Fenton-catalizador no son favorables, lo que se deduce al contrastar los datos de los porcentajes de mineralización de las reacciones A (43.96%) y G (25.45%) y también B (34.38%) y H (18.53%) que en ambos casos disminuyen. No obstante, si se compara entre los resultados de la reacción foto-Fenton y foto-Fenton – catalizador, se aprecia un incremento en la mineralización del 10.29% (F- G) al aplicar P25 y solo 3.37% al utilizar ECT1023t (H).

El bajo porcentaje de mineralización logrado por el ECT1023t frente al P25 puede explicarse por la menor área superficial del catalizador y la presencia de iones que compiten con los intermedios por ocupar los centros activos del catalizador ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$).

Las reacciones tanto Fenton como fotoFenton son reacciones rápidas que a los pocos minutos degradan el PPN, esto se aprecia en los cromatogramas de los resultados de la reacción Fenton hasta los 30 minutos graficados en la Figura 3.24.

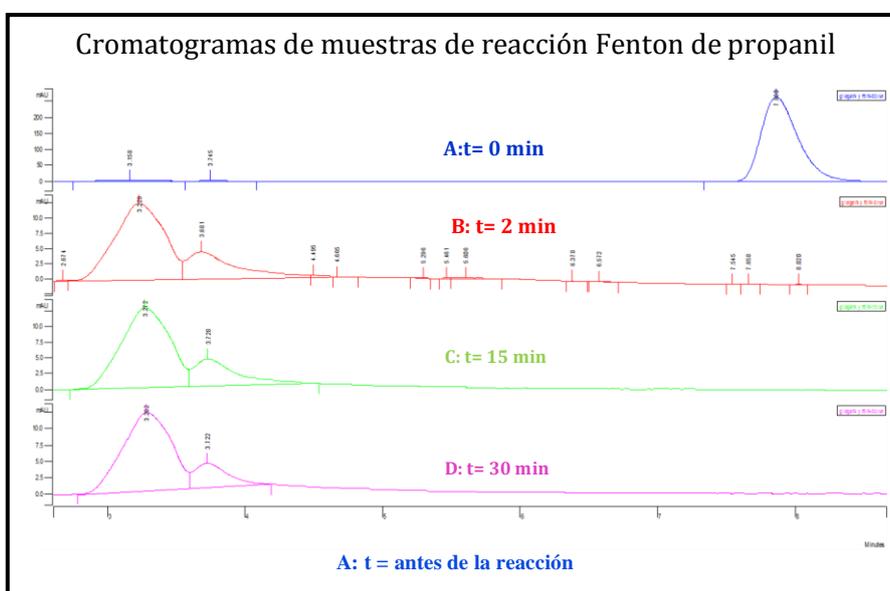


Figura 3. 24: Cromatogramas de una reacción de degradación de PPN con reactivos Fenton a diferentes tiempos de reacción

- A: PPN antes de la reacción;
- B: productos intermedios a t= 2 minutos;
- C: productos intermedios a t= 15 minutos;
- D: productos intermedios a t= 30 minutos.

Bajo esta consideración los intermedios se mineralizan con dificultad porque probablemente se produzca una inhibición por parte de los complejos cloroferro indicados anteriormente.

Con fines de evaluación de los resultados de las reacciones combinadas se realizaron mediciones de carbono orgánico total (COT) con reacciones en tiempo prolongado hasta obtener valores bajos que permitan establecer el tiempo de menor carga orgánica contaminante y determinar su toxicidad sobre las bacterias luminiscentes *Vibrio fischeri*.

En la Figura 3.25 se observa la evolución del COT de la reacción de degradación fotocatalítica del PPN en disolución acuosa bajo las condiciones descritas, a pH 7 con P25 (A) y ECT1023t (B), en ella se distingue que en el primer caso, la mineralización progresa en forma menos acelerada hasta las 4 horas (Figura 3.25A); tiempo en el que se manifiesta la mayor toxicidad, llegando incluso a ser más alta que el compuesto parental, esto coincide con lo reportado en estudios de algunos autores sobre la mayor toxicidad de los productos de la degradación del PPN, que consideran al 3,4-DCA, más tóxico que el PPN (G. Carvalho *et al.*, 2010).

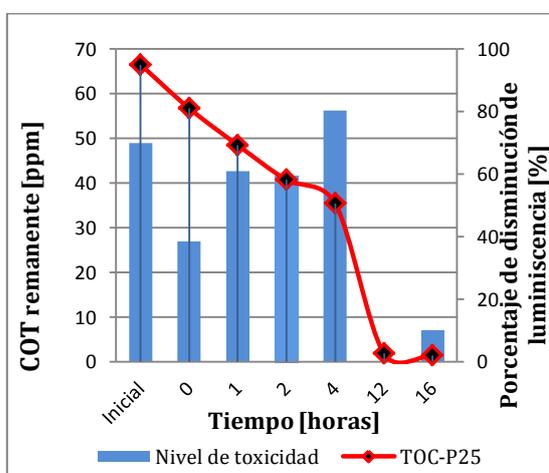


Figura 3. 25A: Evolución de la toxicidad y COT durante el tratamiento fotocatalítico de una disolución acuosa 0.53mM de PPN con 1 g·L⁻¹ de P25 a pH 7.

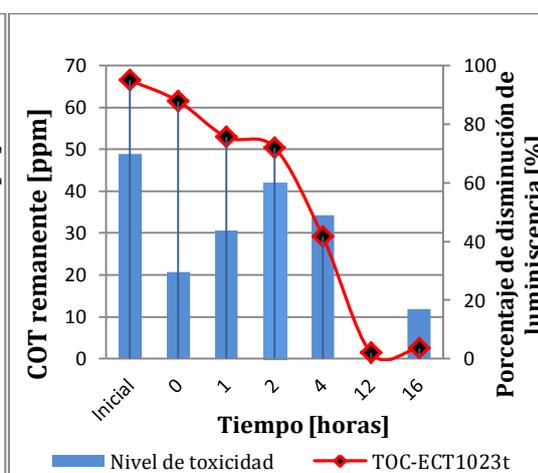


Figura 3. 25B: Evolución de la toxicidad y COT durante el tratamiento fotocatalítico de una disolución acuosa 0.53mM de PPN con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a pH 7.

Después de 4 horas la mineralización se acelera hasta finalizar con un COT remanente de 1.26 ppm a las 16 horas. En el lapso de las últimas 12 horas se observa una reducción variable de la toxicidad, cuyos valores constan en la Tabla 3.8.

En la Figura 3.25B se observa que la tendencia de menor mineralización del PPN con ECT1023t se mantiene hasta las 2 horas y logra un valor de COT remanente de 43.41

ppm. A partir de este tiempo se produce la disminución rápida de carbono orgánico total hasta llegar 4.85 ppm a las 8 horas y 2.14 ppm hasta las 16 horas.

En cuanto a la toxicidad, no se presentan porcentajes de disminución de la luminiscencia más altos que el compuesto parental, con lo cual los compuestos intermedios que se forman; dadas las características del catalizador ECT1023t de promover ataques de radicales hidroxilos ($\text{pH} \geq 5$ y $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$) resultan ser menos tóxicos (Tabla 3.8).

P25		ECT1023t	
Tiempo [h]	Disminución de la luminiscencia%	Tiempo [h]	Disminución de la luminiscencia%
4	80.31	4	48.92
8	-0.07	8	0.01
12	10.17	12	16.88
16	-0.18	16	-0.01

Tabla 3. 8: Toxicidad de la disolución de PPN medida en porcentaje de la disminución de la luminiscencia durante el tratamiento fotocatalítico de una disolución acuosa 0.53mM de PPN con 1 g·L⁻¹ de P25 a pH 7 - 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a pH 7

Las Figuras 3.26A y 3.26B presentan la evolución de la mineralización y toxicidad de las reacciones de PPN (0.53 mM) con aplicación de técnicas combinadas en las condiciones señaladas al inicio.

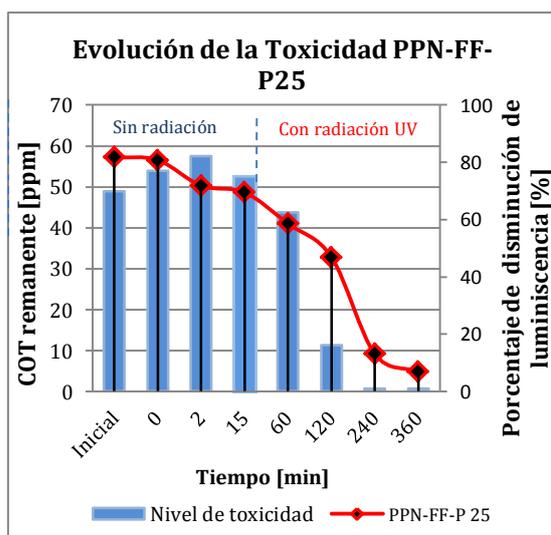


Figura 3. 26A: Evolución de la toxicidad y COT durante el tratamiento combinado de una disolución 0.53mM de PPN con reactivos Fenton: 30 ppm Fe²⁺ (0.54 mM) y 500 µL H₂O₂ (4.85 mM), en los primeros 15 minutos y después con adición de 1 g·L⁻¹ de P25

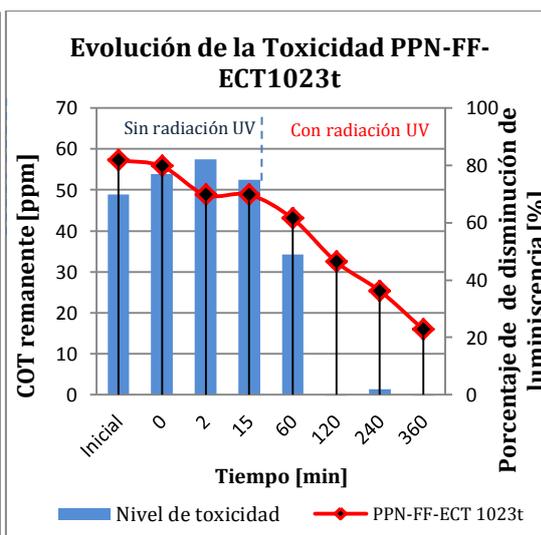


Figura 3. 26B: Evolución de la toxicidad y COT durante el tratamiento combinado de una disolución 0.53mM de PPN con reactivos Fenton: 30 ppm Fe²⁺ (0.54 mM) y 500 µL H₂O₂, en los primeros 15 minutos y después con adición de 1 g·L⁻¹ de ECT1023t.

Con los resultados expuestos en las Figura 3.26A se puede establecer que después de los 15 minutos de iniciada la reacción; cuando se agrega el catalizador P25 y luz UV, ésta experimenta una mejora en la degradación con disminución de tiempo de mineralización y toxicidad hasta conseguir niveles no tóxicos. Así, el COT remanente disminuye de 48.66 ppm (15 minutos) a 4.84 ppm (360 minutos) y el porcentaje de disminución del crecimiento de la bacteria *Vibrio fischeri* a los 15 minutos es de 74.93% y llega al final de los 360 minutos al 0.1 % (Tabla 3.9).

En contraste con los resultados con P25, la reacción de degradación con ECT1023t después de los 15 minutos (48.66 ppm) presenta mayores valores en COT, 42.97 ppm a los 60 minutos hasta llegar a los 15.89 ppm (360 minutos). A pesar de ello, la toxicidad a los 120 minutos ya no existe, de lo que se desprende a partir de los datos del porcentaje de disminución de la luminiscencia que constan en la (Tabla 3.9).

Con lo expuesto en el párrafo anterior podemos decir que algunos de los compuestos que se forman durante la degradación con ECT1023t son diferentes a los que se generan con P25 que no son tóxicos. Habría que, en lo posterior, avanzar en la degradación de compuestos hidroxilados utilizando el fotocatalizador ECT1023t.

P25		ECT1023t	
Tiempo [min]	Disminución de luminiscencia [%]	Tiempo [min]	Disminución de luminiscencia [%]
15	74.93	15	74.93
60	62.44	60	49
120	16.07	120	-0.10
240	1	240	1.90
360	0.1	360	-0.10

Tabla 3. 9: Toxicidad de PPN expresados en porcentaje de disminución de luminiscencia durante el tratamiento combinado de una disolución de PPN (0.53mM) con reactivos Fenton durante 15 minutos y luego con 1g·L⁻¹ de catalizador de P25 y ECT1023t a pH 7

3.9. Tratamiento biológico de propanil

La degradación biológica resulta ser otra posible vía para lograr la mineralización completa de pesticidas. Carvalho *et al.*, ha logrado degradar el PPN y el 3,4-DCA con una eficiencia del 90% mediante la utilización de un cultivo enriquecido con especies microbianas con inóculo obtenido de suelos contaminados. El tiempo utilizado para la biodegradación de una concentración crítica de PPN (0.59mM) es de 1 día para el PPN y 5 días para el 3,4-DCA.

Por otro lado, la mineralización casi completa de PPN en suelos inoculados con *Pseudomona putida* ha sido presentada en estudios realizados por Procopio y colaboradores (2007).

Con la perspectiva de mejora en los tratamientos de destoxificación, este trabajo propone la combinación de la técnica de oxidación fotocatalítica con P25 y el tratamiento biológico aplicando un cultivo mixto de bacterias sobre lechos de grava y de picado vegetal de palmera, para mejorar el tiempo de mineralización.

3.9.1. Degradación biológica preliminar de propanil sobre grava y picado vegetal

El estudio apuntó a realizar pruebas preliminares de biodegradación y luego ensayos sobrelechos de grava y picado vegetal con concentraciones iniciales de PPN de 10 ppm hasta llegar a 100 ppm con el objeto de ajustar las condiciones de trabajo. En los estudios hay que tomar en cuenta que los resultados de la degradación sobre ambos sustratos involucran cantidades de PPN que son adsorbidas y otras que son absorbidas integrándose a las estructuras de las fibras pudiendo incluso llegar a la transformación.

Pruebas de adaptación de los microorganismos al herbicida.

Sobre un lecho preparado por separado de 100 g de grava y 30 g de picado vegetal (hojas de palmera) se agregó el caldo de bacterias durante 3 días con el fin de que las bacterias alimenten los sustratos.

Al final de los 3 días se agrega una disolución de 10 ppm de PPN para facilitar la adaptación de los microorganismos e impedir la mortalidad de los mismos a causa del contaminante.

Pruebas preliminares de biodegradación sobre grava

Una solución de 10 ppm de PPN ajustada a pH 7, fue sometida a biodegradación sobre un lecho de 100 g de grava, previamente alimentada con una carga mixta de bacterias adaptadas con una solución de 10 ppm de PPN. La reacción se realizó a temperatura ambiente bajo agitación constante en un reactor discontinuo abierto.

Los resultados obtenidos sobre grava muestran la degradación del contaminante de 61.03% en 30 minutos, 68.48% en 1 hora y de 96.3% después de 24 horas, tal como se puede ver en la Figura 3.27.

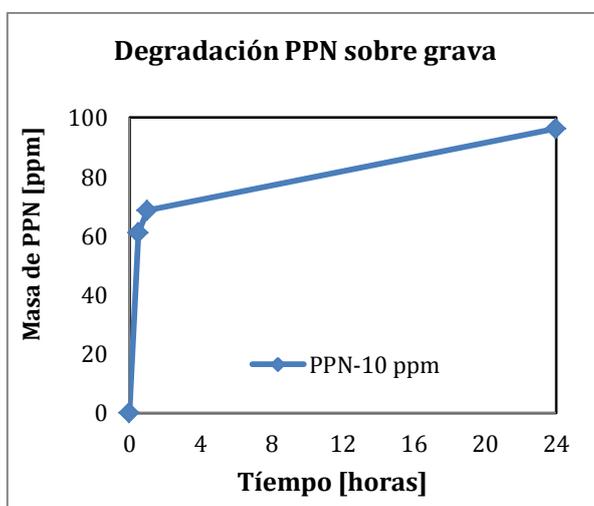


Figura 3. 27: Degradación de PPN, concentración inicial de 10 ppm, a pH 7 sobre un lecho de 100 g de grava con carga bacteriana mixta.

En la Figura 3.28 se pueden observar 4 análisis cromatográficos de los productos intermedios que se generan durante la reacción de PPN en los tiempos señalados.

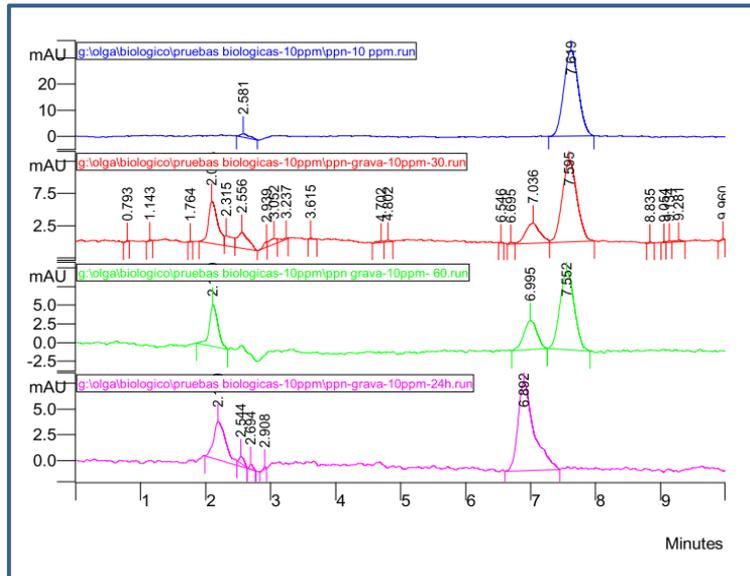


Figura 3.28: Cromatogramas de los productos de degradación biológica de PPN con una C_i de 10 ppm, a 30, 60 minutos y 24 horas sobre un lecho de 100 g de grava con carga bacteriana mixta.

Pruebas preliminares de biodegradación sobre lecho vegetal

Sobre 30 g de lecho vegetal se realizó la biodegradación de la solución de 10 ppm bajo las mismas condiciones anotadas, consiguiendo una disminución de PPN del 96.3% a los 30 minutos. Sin embargo este valor no representa solo degradación sino que incluye la cantidad de PPN que se adsorbe y absorbe en el picado vegetal, lo cual se desprende de la lectura de los cromatogramas de la Figura 3.29.

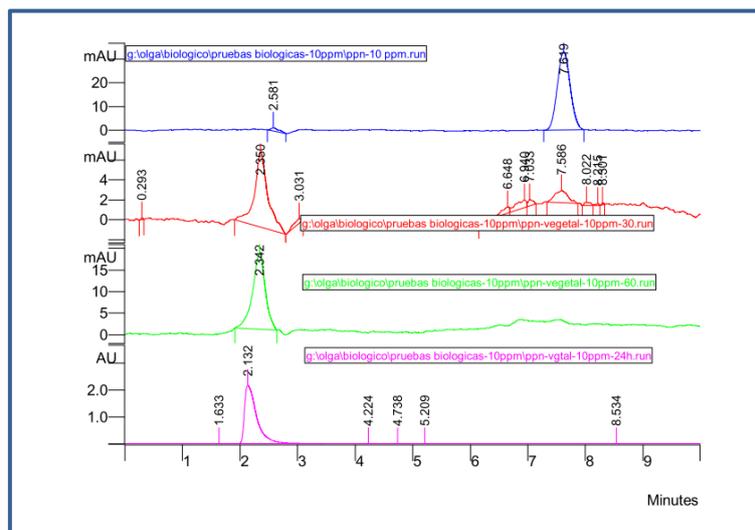


Figura 3. 29: Cromatogramas de la degradación biológica de PPN con una C_i de 10 ppm, a 30, 60 minutos y 24 horas sobre un lecho de 30 g de picado vegetal con carga bacteriana mixta.

3.9.2. Estudios de adsorción-absorción de PPN sobre grava y picado vegetal

En los estudios de adsorción-absorción sobre la grava no se presentaron problemas analíticos puesto que con concentraciones bajas se obtuvieron cromatogramas con buena resolución y reproducibilidad. Sin embargo en el picado vegetal con el transcurso del tiempo, se observaron picos cromatográficos de gran tamaño que dificultan la aplicación de las técnicas de HPLC.

Por la razón indicada se consideró necesario implementar otra técnica que permita estudiar el comportamiento de la adsorción-absorción y biodegradación. Se probó realizar extracciones del PPN con diferentes solventes y no fue posible eliminar la presencia de lignina. La técnica finalmente aplicada en este trabajo consiste en lavar el picado vegetal con agua caliente a los 60°C durante 4 horas con el propósito de eliminar la mayor cantidad posible de lignina para no interferir en el buen desempeño de la columna cromatográfica.

Las pruebas de adsorción-absorción sobre lechos se realizaron en forma separada en 100 g de grava y en 30 g de picado vegetal, que fueron sometidos a esterilización a 121°C, con el objeto de eliminar la posible degradación bacteriana, luego se agregaron 100 mL de las disoluciones de PPN de 50 y 100 ppm en recipientes de vidrio bajo constante agitación y a temperatura ambiente.

Durante 120 minutos se hizo el seguimiento de la adsorción-absorción tomando las muestras por duplicado y determinando la concentración de la disolución sobrenadante utilizando las técnicas analíticas descritas en el capítulo de materiales y métodos.

En la Figura 3.30 se aprecia que la adsorción-absorción sobre picado vegetal es mayor que sobre grava alcanzando en la primera el 97.87 % en masa con la disolución de 50 ppm y de 94.57 % con la de 100 ppm. La adsorción-absorción sobre grava es del 32.48% en masa para la disolución de 50 ppm y 19.6 % con la disolución de 100 ppm.

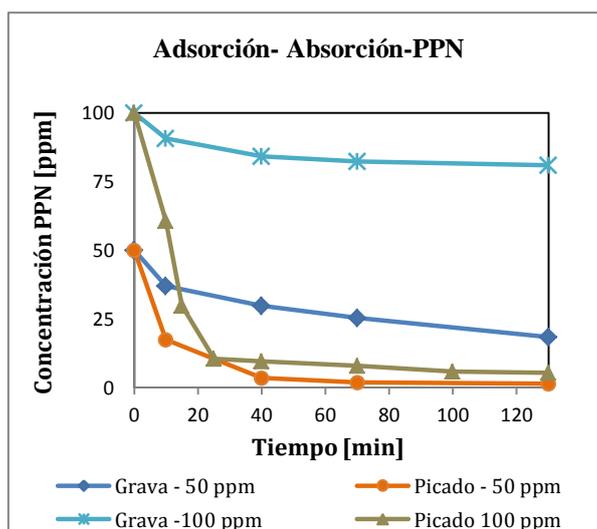


Figura 3. 30: Adsorción-Absorción de PPN, C_i : 50 y 100 ppm sobre un lecho de 100 g de grava y 30g de picado vegetal lavado.

La diferencia resulta a los 120 minutos de iniciado los ensayos y se corresponde con la extensión de la superficie disponible de la grava; que es menor que la del vegetal, puesto que en el picado la superficie es mayor por los espacios que deja la lignina entre la fibras vegetales al desplazarse hacia la fase acuosa y por las moléculas del herbicida que pasan a ocupar dichos espacios con el correr del tiempo hasta que el sustrato se satura. También se aprecia que la adsorción-absorción es rápida y mayor durante los primeros minutos y que con el tiempo se ralentiza.

3.9.3. Inoculación del caldo de bacterias sobre los sustratos y adaptación de la flora microbiana al propanil.

Sobre los sustratos preparados grava y picado vegetal se agrega un caldo de bacterias hasta cubrir totalmente el sustrato y dejar que las bacterias colonicen el sustrato durante 2 a 3 días a temperatura ambiente.

Después de este tiempo se elimina el líquido sobrenadante y se agrega una disolución de 10 ppm de PPN hasta cubrir la superficie y se la deja en fase de adaptación de las bacterias durante 2 días más. Pasado este tiempo se retira la disolución sobrenadante para realizar la determinación del número de colonias mediante la técnica establecida en el capítulo 2 y las reacciones de biodegradación.

3.9.4. Reacciones de biodegradación de propanil con diferentes concentraciones iniciales

Sobre los sustratos preparados según 3.9.3 se realizaron las pruebas de biodegradación con disoluciones preparadas de 25, 50, 100 y 200 ppm de PPN que deben ajustarse a pH 7 para luego agregarlas sobre 30 g de un sustrato de picado vegetal de palmera y 100 g de grava en experimentos separados.

En la Figura 3.31 se aprecian los resultados de la degradación del PPN sobre picado vegetal con diferentes concentraciones (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 200 ppm) que muestran la disminución inicial rápida de la concentración del PPN por adsorción-absorción en el picado con pequeñas variaciones de la concentración durante los 120 minutos, que involucran tanto la adsorción-absorción como la degradación. En la misma figura se ha incluido el gráfico de la reacción de PPN con una $C_i = 200$ ppm para enfatizar la tendencia del fenómeno físico y el bioquímico.

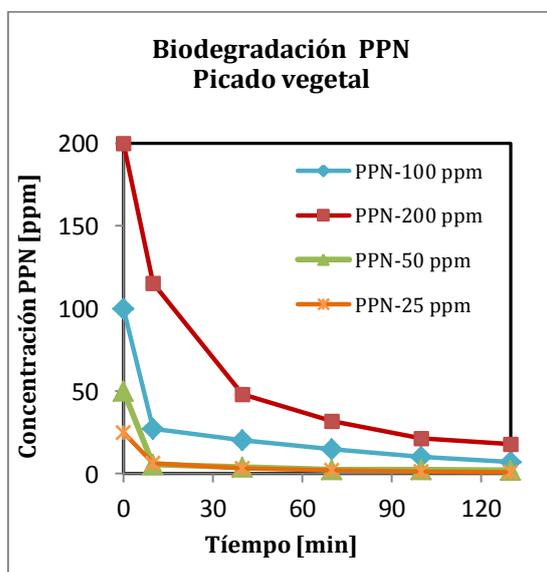


Figura 3. 31: Degradación biológica de PPN a diferentes concentraciones de 25 ppm (*), 50 ppm (▲), 100 ppm (◆) y 200 ppm (■) sobre 30 g de picado vegetal con carga bacteriana mixta.

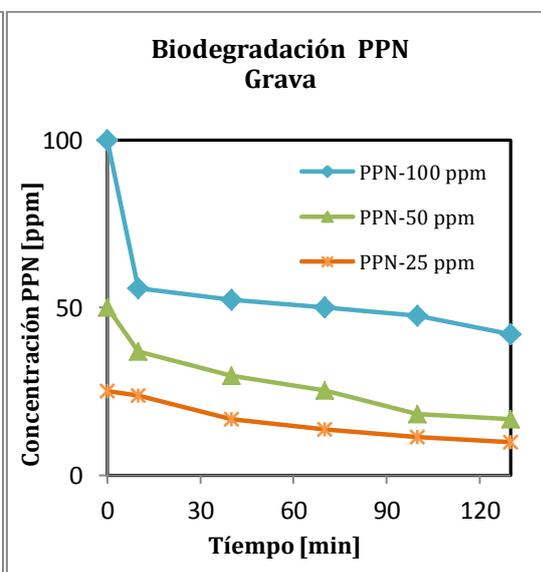


Figura 3. 32: Degradación biológica de PPN a diferentes concentraciones de 25 ppm (*), 50 ppm (▲), 100 ppm (◆) sobre 100 g de grava con carga bacteriana mixta.

La degradación del PPN sobre picado ocurre solo al inicio y se mantiene con ligeros cambios durante los 120 minutos. Este comportamiento puede ser una consecuencia de los siguientes eventos:

- Las moléculas de PPN adsorbidas y absorbidas ocupan el espacio entre las fibras vegetales y están menos expuestas al ataque de las bacterias.
- Las cantidad medida por a adsorción-absorción y degradación mantienen valores similares, lo que supone que la degradación es poca o nula, porque las moléculas de PPN adsorbidas y absorbidas solo afloran por desplazamiento de los intermedios; 3,4-DCA y del ácido propanoico, dado que ambas moléculas son más polares y pueden formar puentes de hidrógeno con la celulosa de la fibra vegetal, similar al proceso de esterificación empleado para cambiar de polaridad la superficie de la fibra vegetal.
- Muerte inicial de las bacterias por la falta de adaptación de las bacterias a las nuevas moléculas, mayor toxicidad de los intermedios o falta de nutrientes.
- En caso de la nueva adaptación de las bacterias, estas condensarían el 3,4-DCA en moléculas de mayor peso molecular más difíciles de degradar.

En la Figura 3.32 se presenta la degradación del PPN sobre grava con tres concentraciones 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm.

En los gráficos de biodegradación se percibe la misma tendencia de la adsorción-absorción que en el picado; es decir, que la adsorción-absorción inicial es mayor y disminuye conforme transcurre el tiempo hasta llegar a un valor de saturación.

Para todas las concentraciones iniciales utilizadas, la degradación de PPN sobre grava aumenta paulatinamente en cantidad proporcional a sus concentraciones. Es de anotar que en la curva de degradación también está involucrada la cantidad adsorbida y absorbida. Sin embargo, los datos reflejan una degradación efectiva como resultado de la buena adaptación de las colonias de bacterias y su capacidad de degradación.

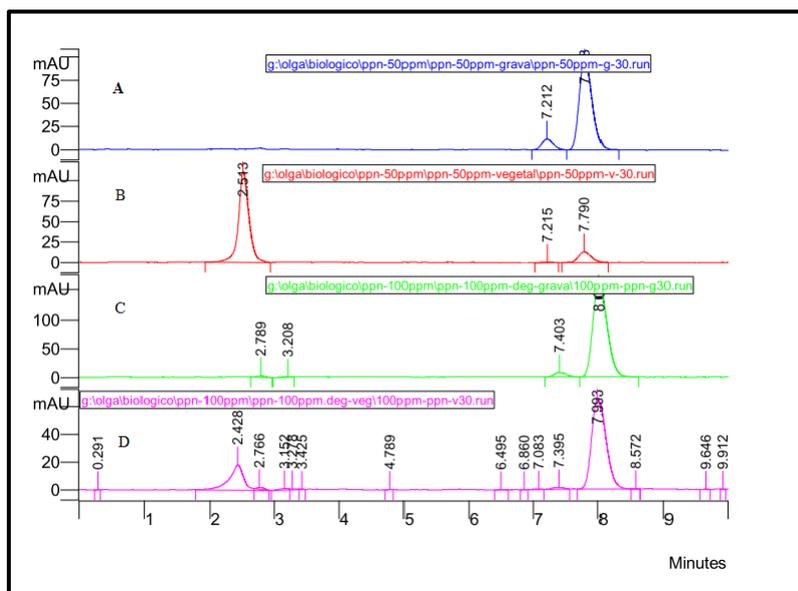


Figura 3. 33: Cromatogramas de la degradación biológica de PPN a los 30 minutos de iniciada la reacción

De acuerdo a los datos de la degradación sobre el picado, esta reacción ofrece mejores resultados que en la grava. También se observa en los cromatogramas de la Figura 3.33, que a $C_i = 100$ ppm existe mayor degradación que a $C_i = 50$ ppm, a causa de la mayor disponibilidad de colonias de bacterias, que para el caso del picado vegetal presenta un promedio de $2.4 \cdot 10^6$ unidades formadoras de colonias por gramo de sustrato y para la grava un promedio de $2 \cdot 10^5$.

3.9.5. Medición de carbono orgánico total de los productos de la reacción de degradación

Los datos obtenidos del COT de las reacciones de degradación sin importar cuál sea el sustrato, no involucran los valores correspondientes a la adsorción-absorción, pero abarcan los componentes orgánicos que forman parte del sustrato y del cultivo.

Una vez que el PPN se adsorbe y absorbe en el picado, se excluye la cantidad correspondiente de COT por adsorción-absorción, queda en la solución una cantidad determinada de contaminante que puede sufrir degradación, pero también el picado aporta una cantidad de compuestos fenólicos que van a la disolución y provoca el consiguiente aumento del COT, que tiende a seguir aumentando hasta que llegar a un valor máximo que luego disminuye como un indicio de la mineralización del contaminante. Lo indicado explica el comportamiento de la medición del COT durante la biodegradación y que se aprecia en la Figura 3.34.

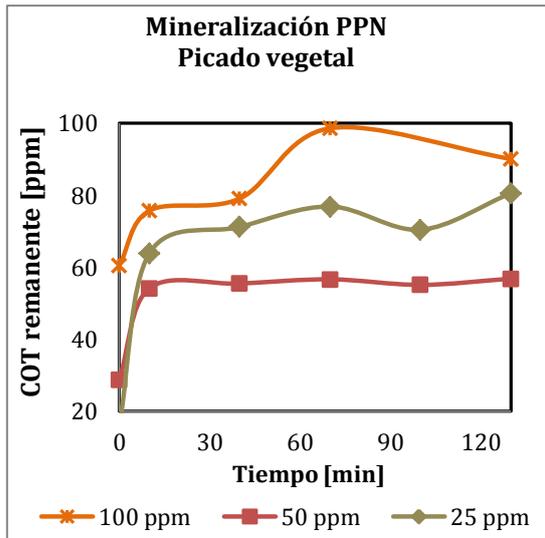


Figura 3. 34: Mineralización de los productos de la degradación biológica de PPN a diferentes concentraciones de 25 ppm (◆), 50 ppm (■) y 100 ppm (*) sobre 30 g de picado vegetal.

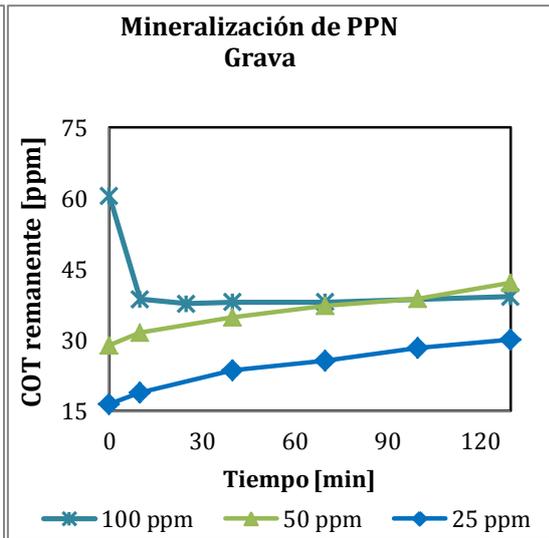


Figura 3. 35: Mineralización de los productos de la degradación biológica de PPN a diferentes concentraciones de 25 ppm (◆), 50 ppm (▲) y 100 ppm (*) sobre 100 g de grava

De acuerdo a la tendencia señalada en 2.10.4, que la biodegradación del PPN sobre ambos sustratos es mayor al inicio, que disminuye paulatinamente tanto sobre picado como grava y que los datos de medición del COT remanente guardan proporcionalidad con la concentración; esto es a mayor concentración, mayor valor de COT. En la Figura 3.34 se puede observar que los datos del COT se incrementan al inicio para todas las concentraciones iniciales, debido al aporte adicional de contenido orgánico del picado y del cultivo.

La disolución con $C_i = 100$ ppm presenta los valores más altos hasta llegar a un COT_{max} de 98.64 ppm a los 60 minutos y luego disminuye a 90.10 ppm a los 120 minutos, lo que da cuenta de una degradación efectiva D_{ef} .

$$D_{ef} = (C_t) - (C_{ads-abs})$$

- D_{ef} : Degradación efectiva en ppm
- C_t : Concentración de PPN en la solución a tiempo t
- $C_{ads-abs}$: Concentración de PPN adsorbida-absorbida en tiempo t

La disolución con una concentración de 25 ppm presenta un valor promedio de COT de 74 ppm durante los 120 minutos lo que nos dice que la mineralización se efectúa solo al inicio y no es significativa durante el resto del tiempo.

Los datos del COT para la disolución con una concentración de 50 ppm mantienen un promedio de 55 ppm, que resulta menor al compararlos con los de las disoluciones de otras concentraciones.

Los datos bajos del COT_{50 ppm} indican por una parte que el PPN se mantiene adsorbido-absorbido y que la degradación ocurre en mayor grado, esto se corrobora al comparar los cromatogramas B y D de la Figura 2.33y los datos de la Tabla 3.10A.

En la Figura 3.35 se muestra la evolución de las curvas de la mineralización de la disolución de PPN para concentraciones iniciales de 25 y 50 ppm sobre grava, cuyos datos se incrementan progresivamente por la presencia adicional de los componentes orgánicos procedentes de la grava que ocasionan valores de COT combinados. Al mismo tiempo, la adsorción-absorción aumenta y de todas maneras se observa una degradación efectiva de acuerdo a los resultados presentados de la concentración a 50 ppm del contaminante (Tabla 3.10A).

En la biodegradación con 100 ppm de PPN se observa que no sigue la misma tendencia que las otras curvas, los datos del COT disminuyen solo al inicio y luego se mantiene con valores de COT próximos 35 ppm. Esto nos indica que el PPN de la disolución continúa el proceso de adsorción-absorción y no se puede prever que ocurra una mineralización hasta corroborar por otros análisis la presencia de compuestos inorgánicos en el sustrato, lo cual puede ser objeto de futuro estudio.

En las tablas 3.10A y B se encuentran los datos, cuyos valores permiten obtener la degradación efectiva del PPN tanto en grava como en vegetal.

Los valores negativos de la degradación efectiva se refieren a la concentración de PPN que abandona los espacios de las fibras vegetales a la disolución y da oportunidad a la degradación biológica. La desorción de las moléculas de PPN es posible debido al desplazamiento de la molécula de ácido propanoico; que se forman durante la degradación, por el tamaño y la afinidad de éste con la celulosa de la superficie de las fibras vegetales.

Sustrato	Grava			Picado		
Concentración inicial [ppm] de PPN	50			50		
Tiempo [min]	0	30	120	0	30	120
Concentración $C_{ads-abs}$ [ppm]	11.99	15.92	16.24	32.51	46.51	48.59
Concentración en la solución a tiempo t - C_t	13.05	20.33	33.28	44.28	46.09	47.84
Carbono orgánico total COT [ppm]	31.51	34.78	42.12	54.19	55.48	56.84
Degradación efectiva - D_{ef} [ppm]	1.06	4.41	17.04	11.77	-0.42	-0.75

Tabla 3. 10A: Compilación de datos sobre la biodegradación de PPN (50 ppm) sobre 100 g de grava y 30 g de picado vegetal.

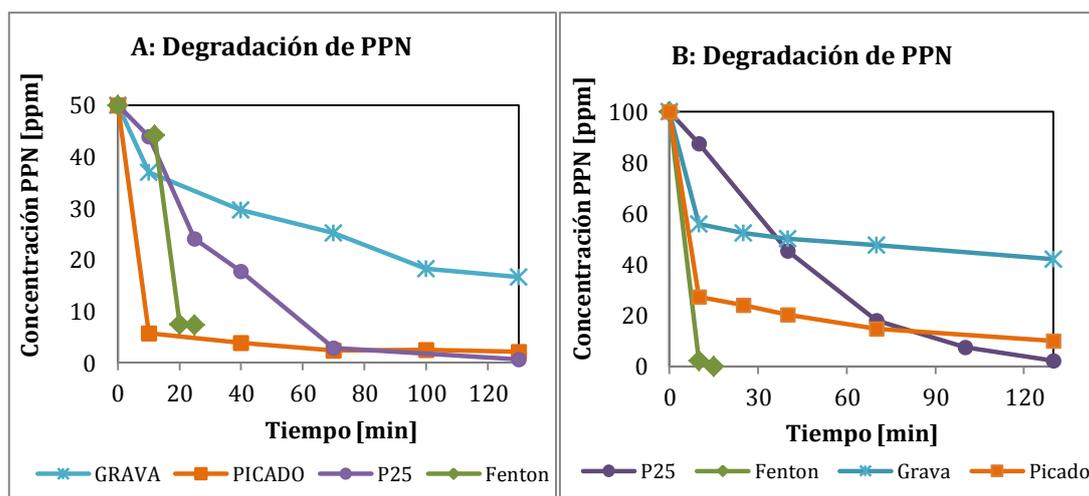
Sustrato	Grava			Picado		
Concentración inicial [ppm] de PPN	100			100		
Tiempo (min.)	0	30	120	0	30	120
Concentración $C_{ads-abs}$ [ppm]	9.21	15.85	19.00	39.35	90.38	94.57
Concentración en la solución a tiempo t- C_t	44.24	50.00	57.98	72.70	79.69	89.86
Carbono orgánico total COT [ppm]	38.65	38.01	39.20	75.74	79.11	69.78
Degradación efectiva - D_{ef} [ppm]	35.03	34.15	38.98	33.35	-13.69	-4.71

Tabla 3.10B: Compilación de datos sobre la biodegradación de PPN (50 ppm) sobre 100 g de grava y 30 g de picado vegetal.

La probabilidad de condensación del intermedio 3,4-DCA mediante los microorganismos existe, sin embargo no se percibe un aporte de éstas en la solución de PPN.

3.9.6. Comparación de técnicas sobre la degradación y mineralización de PPN

Con fines de comparación de la biodegradación del PPN se realizaron; en una primera etapa, reacciones fotocatalíticas con concentraciones de 50 y 100 ppm, en presencia de $1g \cdot L^{-1}$ de catalizador P25, con un $pH_i = 7$ e irradiación con lámpara UV durante una hora, así como la reacción Fenton con $30 mg \cdot L^{-1}$ de Fe^{2+} y $250 \mu L$ de H_2O_2 por L de disolución de PPN. En las Figuras 3.36A y B se aprecian las tendencias de degradación de cada una de las técnicas aplicadas.

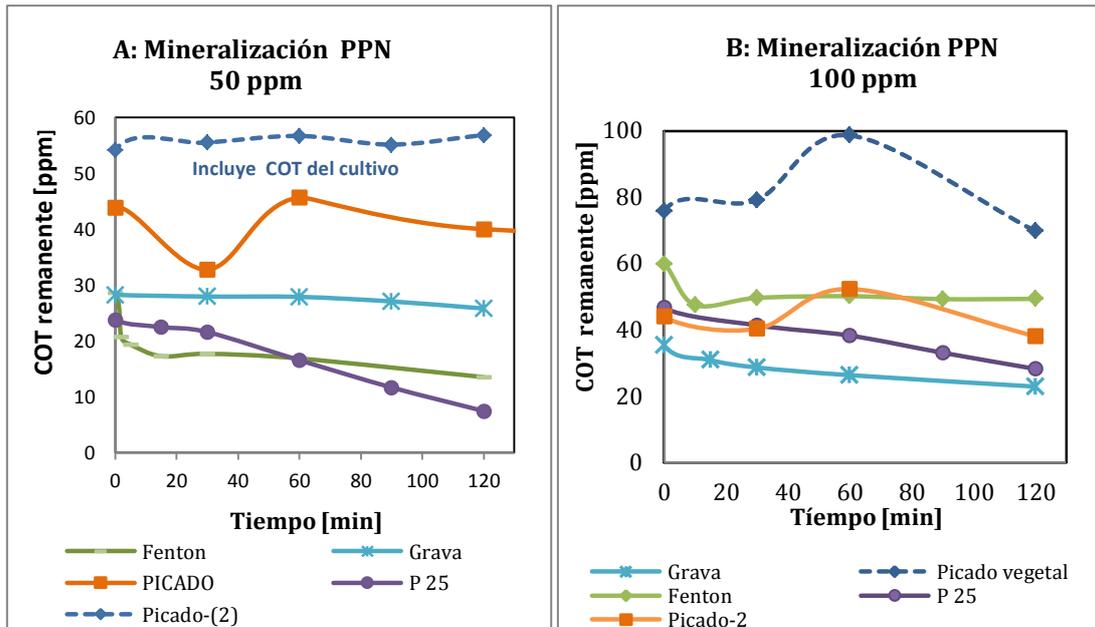


Figuras 3. 36A y B: Comparación de la degradación de PPN con aplicación de varias técnicas: A: $C_i= 50$ ppm, B: $C_i= 100$ ppm.

- (*) Biodegradación sobre 200 g de grava;
- (■) Biodegradación sobre 30 g de picado;
- (●) Degradación con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P 25-pH 5;
- (◆) Degradación con reactivos Fenton- $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $250 \mu\text{L H}_2\text{O}_2$.

En las Figuras 3.37 A y B se proyectan las tendencias de mineralización de PPN y sus intermedios, encontrándose las siguientes observaciones:

- La aplicación de reactivos Fenton sobre la reacción de la disolución de PPN con $C_i= 50$ ppm logra degradar el 90 % de PPN a los 15 minutos y mineraliza el 52.11% a las 2 horas, mientras que a $C_i= 100$ ppm se degrada completamente al mismo tiempo que se mineraliza solo el 17.5 % al final de las 2 horas.
- La reacción con P25 degrada el PPN con $C_i= 50$ ppm casi completamente y mineraliza el 68.6 % al término de 2 horas y con $C_i= 100$ ppm, a mineralización del contaminante es del 39.5%.
- La biodegradación sobre grava a $C_i= 50$ ppm es más rápida que a $C_i= 100$ ppm; sin embargo, el porcentaje de mineralización es del 8.67%, menor que con la concentración de 100 ppm, que alcanza el 41%.
- En el gráfico sobre la biodegradación sobre vegetal se puede observar la caída de la concentración a causa de la adsorción y después la concentración cambia en favor de la degradación y de la mineralización del 8.93% del contaminante con $C_i= 50$ ppm y del 13.37% con $C_i= 100$ ppm.



Figuras 3. 37A y B: Resultados de la mineralización de PPN de acuerdo a las técnicas aplicadas

- (*) Biodegradación sobre 200 g de grava;
- (■) Biodegradación sobre 30 g de picado;
- (●) Degradación con 1 g·L⁻¹ de P25-pH 5;
- (◆) Degradación con reactivos Fenton- 30 mg Fe²⁺, 50 μL H₂O₂,
- (♦) Degradación sobre vegetal incluye los datos de TOC de los componentes orgánicos del caldo del cultivo: A: C_i= 50 ppm, B: C_i= 100 ppm.

3.10. Conclusiones

- El pH_i óptimo para la degradación del PPN con P25 es 5 y coincide con la mineralización, no así con la adsorción que ocurre mejor a pH = 3.
- Con ECT1023t, el pH_i óptimo para la degradación del PPNes 7 y coincide con la adsorción, sin embargo la mineralización ocurre mejor a un pH = 5.
- La mineralización del PPNes más eficiente cuando se aplica P25 que con ECT1023t. El H₂O₂ tiene un efecto negativo en la mineralización. Mientras que las reacciones del PPN y sus intermedios sobre ECT1023t mejoran un 20% con la adición de H₂O₂.
- Las cinéticas de fotodegradación del PPN han sido ajustadas a cinéticas aparentes de primer orden que pueden derivarse a partir de la aproximación, aplicable, a concentraciones bajas de sustrato, sobre el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Las constantes aparentes de primer orden para la fotodegradación del PPN son similares para la reacción con P25 y por lo tanto la velocidad de degradación marca una relativa independencia con respecto al pH, mientras que la reacción con ECT1023t presenta diferencias, demostrando mayor rapidez de degradación a pH= 7 y a pH= 5 con H₂O₂.
- La fotodegradación y la mineralización del PPN con ambos catalizadores tienden a mejorar cuando la concentración inicial es menor.
- Al considerar el área superficial específica de los fotocatalizadores, la diferencia de la relación de las constantes de fotodegradación (k^o ECT1023t/ k^o P25) se acentúa a favor de ECT1023t probando ser más eficiente que el P25.
- El efecto de los intermedios sobre la cinética de fotodegradación del PPN provoca la pérdida de linealidad de la representación $\ln(C/C_0)$ vs t como consecuencia de la acción de los intermedios que alteran la cinética de la reacción. Este efecto se inicia a diferentes porcentajes de fotodegradación: Con P25 al 35% (pH 3), 73.5% (pH 5), 63% (pH 7), y 66% (pH 5 y H₂O₂) y con ECT1023t al 32% (pH 3), 69 % (pH 5), 84% (pH 7), y 78 % (pH 5 y H₂O₂).

- Las isothermas de Langmuir y Freundlich representadas nos dicen que la adsorción del PPN para ambos fotocatalizadores es significativa. Los parámetros de Q_0 y b demuestran que la capacidad de adsorción por la superficie del ECT1023t es mayor que el P25 y también de mayor heterogeneidad, que se deduce por el valor de $1/n$ más alto y la probable formación en multicapa, producto de procesos combinados de quimisorción y fisisorción.
- El parámetro n tiene valores mayores a 1, esto relaciona la fuerte interacción entre el sustrato y el catalizador-TiO₂, circunstancia que se cumple tanto para el P25 como para el ECT1023t, aunque el valor para el P25 es mayor, lo que indica su mayor fortaleza en la adsorción. Este hecho se corrobora con el valor de K_F que es más alto para el P25.
- En los estudios FTIR también se ha observado una más intensa interacción del herbicida con el P25. A partir de los resultados obtenidos se ha propuesto una diferente interacción para cada catalizador.
- Mediante la reacción de Fenton la degradación del PPN es muy rápida. Sin embargo, la mineralización se ralentiza después de los primeros minutos de reacción por la formación de complejos Fe-Cl.
- Las mejores condiciones obtenidas para la mineralización del PPN (0.53mM) mediante el uso de reactivos Fenton son: 30 ppm de Fe²⁺ (0.54 mM), 250 μL de H₂O₂ (30% w/w) (2.43 mM). Con la utilización de radiación UV, la mineralización mejora, sin embargo ésta no llega a ser completa, aún si se agrega mayor cantidad de H₂O₂.
- La temperatura en la reacción Fenton es un parámetro crítico que hay que controlar. La temperatura de 323 K favorece la reacción Fenton, temperaturas más altas disminuyen la eficiencia.
- La mineralización del PPN en disoluciones acuosas resulta ser más eficiente cuando se aplica la técnica de oxidación con los fotocatalizadores solos, ya que con las reacciones combinadas Fenton – Fotocatálisis se obtienen menores rendimientos.

Sin embargo, con la aplicación de las técnicas combinadas se logra optimizar el tiempo de degradación y mineralización con igual porcentaje de rendimiento.

- El PPN en presencia de fotocatalizadores degradan aproximadamente en 120 minutos, los productos intermedios llegan a mineralizarse a las 16 horas, tiempo en el que presenta el 0.1% de disminución de la luminiscencia.
- Con la aplicación de las técnicas combinadas Fenton-Fotocatálisis se logra reducir el COT a 10 ppm a las 4 horas cuando se usa P25 y a 15 ppm en 6 horas con ECT1023t. A pesar de esto, las disoluciones de PPN dejan de ser tóxica a las 4 horas (P25) y con ECT1023t a las 2 horas.

3.11. Bibliografía

- [1] C. Tomlin, British Crop Protection Council, Pesticide Manual, 15th Ed., (2011) 944-945.
- [2] M.D. Devine, A. Shukla, Crop Protection 19 (2000) 881.
- [3] E.G. Primel, R. Zanella, M.H.S. Kurz, F. F. Gonçalves, M. L. Martins, S., L.O. Machado, E. Marchesan, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 18, No. 3, (2007) 586.
- [4] S. O. Duke, Dayan F. E., Uso de Herbicidas en la Agricultura del Siglo XXI, 2001, 31-44. Servicio de Publicaciones. Universidad de Córdoba, España
- [5] S.M. Haefele, D.E. Johnson, S. Diallo, M.C.S. Wopereis, I. Janin, Field Crops Research 66 (2000) 103 – 107
- [6] J. M. Leah, J. C. Caseley, C. R. Riches, B. E. Valverde. Pesticide Science. 49: (1997) 141-147.
- [7] F. Vidotto, F. Tesio, M. Tabacchi, A. Ferrero, Crop Protection 26 (2007) 286.
- [8] J. E. Garro, R. de la Cruz, A. Merayo, Manejo Integrado de Plagas. 26 (1992) 39-43.
- [9] A. J. Fischer, E. Granados, D. Trujillo (1993) Weed Science. 41: 201-206.
- [10] B. E. Valverde, Management of herbicide resistant weeds in Latin America: the case of propanil-resistant *Echinochloa colona* in rice. Proceedings of the Second International Weed Control Congress, Copenhagen, Denmark, (1996) 415-420.
- [11] B.S. Chauhan, D.E. Johnson, Crop Protection 30 (2011) 1390.
- [12] I. Garita, B. E. Valverde, E. Vargas, L. A. Chacón, R. De la Cruz. Occurrence of propanil resistance in *Echinochloa colona* in Central America. Brighton Crop Protection Conference: Weeds. Proceedings of an international conference, Brighton, UK, 20-23 November 1995. 1: 193-196.
- [13] J.K. Norsworthy, S. K. Bangarwa, R. C. Scott, J. Still, G.M. Griffith, Crop Protection 29 (2010) 259.
- [14] V. A. Esqueda, O. Tosquy, Agronomía Mesoamericana, Vol. 20: 1 (2009) 117.
- [15] I. Heap & LeBaron, CRC Press (2001) 1-22.
- [16] B. E Valverde, K. Itoh, CRC Press (2001) 195-249.
- [17] B. Valverde, I. Garita, E. Vargas, L. Chaves, F. Ramírez, A.J. Fischer, & Pabón, WSSA Abstracts 39 (1999) 318.
- [18] B. E. Valverde, L. Chaves, I. Garita, F. Ramírez, E. Vargas, J. Carmiol, C. R. Riches, & Caseley, Weed Sci. 49 (2001) 395-405.

- [19] D. D. Kaufman, J. Blake, *Soil Biol. Biochem.* Vol. 5, (1973) 307.
- [20] Z. Arbeli, C. L. Fuentes, *Crop Protection* 26 (2007) 1733–1746.
- [21] R.T.R. Monteiro, A. M. Spessoto y J. C. LeHo, Centro de Energía Nuclear de Agricultura, Piracicaba, S.P., Brazil. (2001).
- [22] E. Papadopoulou-Mourkidou, D. G. Karpouzas, J. Patsias, A. Kotopoulou, A. Milothridou, K. Kintzikoglou, P. Vlachou, *Science of the Total Environment* 321 (2004) 147–164.
- [23] A. Pereira, J. R. Burleigh, C. B. Davis, *Ecosystems and Environment* 72 (1999) 255-263.
- [24] G. Carvalho, R. Marques, A.R. Lopes, C. Faria, J.P. Noronha, A. Oehmen, O.C. Nunes, M.A.M. Reis, *Water Research* 44 (2010) 4980-4991
- [25] M. J. Villarroel, E. Sancho, M. D. Ferrando, E. Andreu, *Chemosphere* 53 (2003) 862.
- [26] C. Fernández V., *Servei de Publicacions de Universitat de València*, 2008.
- [27] Ji Zhang, Ji-Quan Sun, Qiao-Yun Yuan, Chao Li, Xin Yan, *Journal of Hazardous Materials* 196 (2011) 412– 419.
- [28] M. Sturini, E. Fasani, C. Prandi, A. Albit, *Chemosphere*, Vol. 35, No. 5, pp. 931-937, 1997.
- [29] A. Munoz de la Pena, M.C. Mahedero, A. Bautista-Sanchez, *Talanta* 60 (2003) 279-285.
- [30] S. Devipriya, S. Yesodharan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 86 (2005) 309–348.
- [31] I. K. Konstantinou, V. A. Sakkas, T. A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001) 227–239.
- [32] P. Maletzky, R. Bauer, *Chemosphere* 37 (1998) 907.
- [33] O.M.A. Mbaye, M.A. Oturan, N. Oturan, M. D. Gaye Seye, J.J. Aaron, A. Coly, A. Tine, BALWOIS, North America, *Int. Sci. Conf. on Water, Climate and Environment* Feb. 2012.
- [34] M.M. Ballesteros Martín, J.A. Sánchez Pérez, F.G. Ación Fernández, J.L. Casas López, A.M. García-Ripoll, A. Arques, I. Oller, S. Malato Rodríguez, *Chemosphere* 70 (2008) 1476.
- [35] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, *Science of the Total Environment* 409 (2011) 4144.

- [36] J. A. Zimbron, K. F. Reardon, *Water Research* 45 (2011) 5705.
- [37] M. D. Howard, *Enciclopedia de Toxicología*, 531-532.
- [38] Instituto Nacional de Estadísticas y Censos-INEC-Ecuador, *Análisis del Sistema Agroalimentario del Arroz en el Ecuador-* (2009) 6.
- [39] X. Zhu, Ch. Yuan, Y. Bao, J. Yang, Y. Wu, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 229 (2005) 98.
- [40] M. Canle L., J.A. Santaballa, E. Vulliet, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 175 (2005)195.
- [41] Dato suministrado por el Grupo de Catálisis de CIDIA- ULPGC- Julio 2012.
- [42] I. K. Konstantinou.T. A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 327.
- [43] J. Araña, A. Peña Alonso, J. M. Doña Rodríguez, G. Colón G., J.A.Navío, J. Pérez Peña, *Applied Catalyst B: Environmental* 89, (2009) 206.
- [44] E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. Araña, Doña Rodríguez J. M., E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, *Catalysis Today* 129 (2007) 256–262.
- [45] J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, D. Portillo Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J.M.Doña Rodríguez., O. González Díaz, J. A. Navío, M. Macías, *Applied Catalyst B: Environmental* 100, (2010) 348.
- [46] T. A. Egerton, P. A. Christensen, R. W. Harrison, J. W. Wang, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 799-813.
- [47] E. Ayrañci, N. Hoda, *Chemosphere* 57 (2004) 755–762.
- [48] M. Lu, Y. Chang, I. Chen, Y. Huang, *Journal of Environmental Management* 75 (2005) 177–182.
- [49] Jian-Hui Sun, Sheng-Peng Sun, Mao-Hong Fanc, Hui-Qin Guoa, Yi-Fan Lee, Rui-Xia Sun, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 187–193.
- [50] I.B.S. Will, J.E.F. Moraes, A.C.S.C. Teixeira, R. Guardani, C.A.O. Nascimento, *Separation and Purification Technology* 34 (2004) 51–57.
- [51] V. Kavitha, K. Palanivelu, *Water Research* 39 (2005) 3062–3072.
- [52] J. Araña, J.A. Ortega-Méndez, J.A. Herrera Melián, J.M. Doña-Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña, *Applied Catalysis B: Environmental* 113– 114 (2012) 107– 115.



CAPÍTULO 4

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PICLORAM SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE TITANIO (IV), REACCIONES FENTON Y FOTOFENTON

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PICLORAM SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE TITANIO (IV), REACCIONES FENTON Y FOTOFENTON

4.1. Introducción

Picloram es un herbicida sistémico post emergente tardío para el control de las malezas de hojas anchas (dicotiledóneas y ciperáceas) en los cultivos de arroz, que actúa como un regulador del crecimiento que imita a las auxinas vegetales o a la hormona del ácido indolacético e inhibe la síntesis de proteínas. [1].

El PCL se emplea también para el control anual de malezas en pastizales [2] y como herbicida de preemergencia en los cultivos de caña de azúcar, piña[3], soja, avena, durazno[4].

El PCL es el herbicida de la familia de las piridinas considerado como el más persistente de la familia de los ácidos benzoicos clorados que puede mantenerse durante algunos años en el suelo en concentraciones tóxicas para las plantas, cuya permanencia varía de acuerdo al tipo, humedad y temperatura del suelo [5-6].

Varios autores advierten sobre la movilidad, alta persistencia y facilidad del PCL para ser adsorbido por suelos arcillosos y la materia orgánica, pudiendo ser lixiviado y alcanzar las aguas superficiales y subterráneas si el suelo es pobre en arcilla o en contenido de materia orgánica [7-12].

Meru y colaboradores determinaron la presencia de PCL en aguas de escorrentías alejadas del lugar de aplicación [13] y G. Palma y su grupo de trabajo encontraron el herbicida en las aguas superficiales del río Traiguén (Chile) con un cociente de riesgo $RQ < 0$, lo que no produciría efectos adversos, pero también hacen notar que la variación de sus concentraciones depende de la estación climática [14].

$$RQ = \frac{LC_{50} \text{ más bajo en toxicidad de la base de datos (PAN y USEPA)}}{\text{Concentración mínima medida en el medio (río)}} \quad [14]$$

La degradación de PCL en fase acuosa ha sido objeto de estudio bajo diferentes técnicas de oxidación y condiciones de reacción, tales como pH, concentración del

fotocatalizador, del sustrato, diferentes tipos de catalizadores de TiO_2 y en presencia de aceptores de electrones como peróxido de hidrógeno (H_2O_2), bromato de potasio (KBrO_3), persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) y de oxígeno molecular.

La eliminación de PCL ha sido controlada usando disoluciones acuosas tamponadas cargadas en reactores cónicos con hierro en polvo [15].

Mediante la aplicación de reacciones fotocatalíticas por Fenton, Houston y Pignatello lograron eliminar el 100% de PCL en 120 minutos con una concentración inicial de $2.09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de H_2O_2 y $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de Fe^{3+} [16].

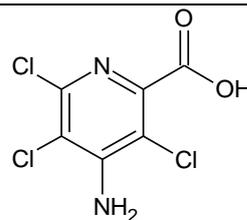
Rahman y Muneer ensayaron reacciones fotocatalíticas de PCL en presencia de catalizadores de óxido de titanio (IV) como Hombikat UV 100, P25, Millenium PC 500 y Travancore TTP en concentraciones de 0.25, 0.5, 0.7 y 1 mM de sustrato y 0.2, 0.5, 1 y 2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de fotocatalizador presentando el Hombikat UV 100 una ligera mejora en la eficiencia de la velocidad de degradación y mineralización de PCL con respecto a los otros catalizadores [17]. También proponen los compuestos intermedios que se forman durante la reacción, reconociendo a los radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$) y el radical del ión superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) como las principales especies oxidantes del proceso de oxidación del PCL.

Entre los compuestos intermedios que se han identificado durante la reacción de fotodegradación están el ácido 3,5,6-tricloro-piridina-2-carboxílico, 4-amino-2,3,5-tricloropiridina y el ácido 4-amino-5,6-dicloro-3-hidroxipicolínico (Tabla 4.1).

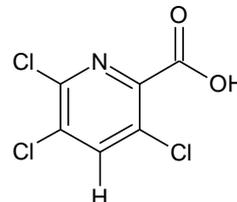
Adicionalmente Özcan y colaboradores identifican además el ácido 5,6-dicloro-3-hidroxipiridina-2-carboxílico y los ácidos fórmico, oxámico, glicólico y oxálico como productos de la degradación de los intermedios iniciales del PCL por electro-Fenton, a partir de las reacciones de descloración, descarboxilación e hidroxilación [18].

Abramović, *et al.*, han seguido la cinética de pseudo-primer orden de la degradación fotocatalítica de PCL con TiO_2 Wackherr y P25 y examinado el efecto del etanol como un eliminador de radicales hidroxilo para demostrar que la degradación fotocatalítica de PCL tiene lugar principalmente a través de los radicales hidroxilos, mientras que los huecos fotogenerados en la banda de valencia tienen un papel menos importante. [19].

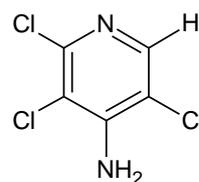
Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico (PCL)



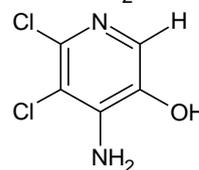
Ácido 3,5,6-tricloro-piridina-2-carboxílico



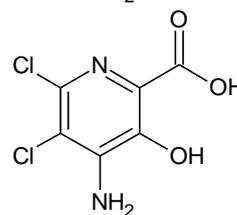
4-amino-2,3,5-tricloropiridina



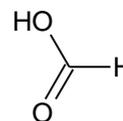
Ácido 4-amino-5,6-dicloro-3-hidroxicolinico



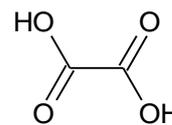
Ácido 5,6-dicloro-3-hidroxipiridina-2-carboxílico



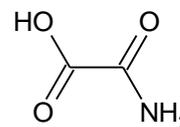
Ácido fórmico



Ácido oxálico



Ácido oxámico



Ácido glicólico

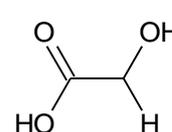
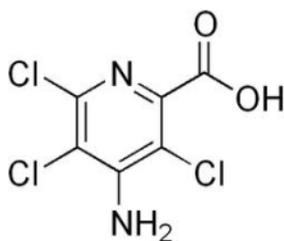


Tabla 4. 16: Esquema sobre los compuestos intermedios que se forman durante las reacciones de degradación del PCL. [18]

4.2. Características químicas y físicas



Estructura química:

Fórmula Química:

$C_6H_3Cl_3N_2O_2$

Nomenclatura IUPAC:

Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico

Otra nomenclatura:

Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico

Ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-
piridinacarboxamida

Peso Molecular:

241.46

N° CAS:

1918-02-1

Aspecto físico:

Sólido cristalino blanco

Punto de fusión:

174-183 °C

Densidad relativa:

1.34 g·mL⁻¹

Solubilidad en agua³: [20]

560 mg·L⁻¹ a 293 K y pH 3- 120 mg·L⁻¹ a 298 K

Presión de vapor:

8·10⁻⁸ Pa a 298 K

Característica de disociación:

pKa= 2.3, pKb= 4.0

Constante de la Ley de Henry:

4.5·10⁻⁹ atm·m³·mol⁻¹ a 298 K

³N del A: El valor de la solubilidad reportada de 560 mg·L⁻¹ a 25°C no fue lograda en los trabajos experimentales.

4.3. Toxicidad

Estudios preliminares sobre los efectos de la toxicidad han sido efectuados en seres humanos con dosificación por vía oral o dérmica desde 0.5 o 5.0 mg·kg⁻¹ de peso corporal, encontrándose que el PCL se absorbe rápidamente a través del tracto gastrointestinal y que después de 72 horas más del 90% del PCL pasa sin cambios en la orina, sin que se reporten efectos adversos [20].

Estudios posteriores indican que la exposición humana a niveles altos del PCL puede causar daños al sistema nervioso central, al sistema reproductivo, pérdida de peso, diarrea y debilidad. También se sospecha que el PCL es un disruptor endocrino [21-22].

Muchos grupos de investigadores han realizado estudios para evaluar la toxicidad aguda de PCL en diferentes especies acuáticas, algunas de ellas se muestran en la Tabla 4.2. Adicionalmente existen numerosas contribuciones disponibles en la base de datos de pesticidas de la organización Pesticide Action Network, North America [23].

Nombre común	Nombre científico	CL ₅₀ [mg·L ⁻¹]
Trucha arco iris	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	19.3- 36[6,24]
Tilapia	<i>Oreochromis niloticus</i>	1.28 [25]
Carpa herbívora	<i>Ctenopharyngodon idella</i>	4.43 [26]
Alga	<i>Algae spp.</i>	39.79[23]
Pez agalla azul	<i>Lepomis macrochirus</i>	19[25]
Carpita	<i>Pimephales promelas</i>	55 [25]
Dafnia	<i>Daphnia magna</i>	50.7[23]

Tabla 4. 17: Concentraciones tóxicas de PCL en especies acuáticas

Para aves y mamíferos pequeños la LD₅₀ varía entre 2000-5000 mg·kg⁻¹, siendo estos valores considerados como ligeramente tóxicos o de toxicidad nula. Sin embargo, estudios realizados por M. Reuber, pudieron mostrar que el PCL es altamente cancerígeno en ratas y ratones [27].

La influencia de la toxicidad de una combinación comercial de PCL y 2,4-D sobre la fase de crecimiento exponencial de la enterobacteria *Escherichia coli* también ha sido estudiada por Botelho y colaboradores [28].

En vista del peligro y el carácter del PCL, la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (EPA) ha propuesto como nivel máximo de contaminante (MCL) de $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el PCL en el agua potable y advierte que la exposición constante al pesticida causa problemas hepáticos [29].

4.4. Usos del PICLORAM en los cultivos de arroz

El PCL en uso en las actividades agrícolas para controlar malezas en estados avanzados de crecimiento, sobre todo la de hojas anchas anuales y perennes como *Echinochloa colona* (arrocillo silvestre), *Eleusine indica* (pata de gallina) en cultivos de arroz.

Pero no solamente se utiliza en dichos cultivos sino también para el control de malezas frecuentes en potreros como *Sida acuta* (escoba amarilla), *Ambrosia peruviana* (altamisa), *D. tortuosum* (cadillo pega-pega), *M. pigra* (espino de sabana), *Lantana sprucei* (mastrante) y *Tridax procumbens* (hierba de sapo) (Espinoza *et al.*, 2008).

El PCL también se usa combinado con 2,4-D, metsulfuron metil o fluroxypyr para el control de malezas en cultivos de soya, piña, cebada, durazno (Albuja *et al.*, 2008) en dosificaciones que van desde 2 a 4 litros por hectárea (Tabla 4.3).

Presentaciones combinadas de PCL

Composición	Formulación [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Dosis [$\text{L}\cdot\text{ha}^{-1}$]
PCL	240	2-3
PCL y 2,4- D	80 y 160	2-4
PCL y Metsulfuron metil	64 y 4	2-3
PCL+ Fluroxypyr	80 y 80	2-3

Tabla 4. 18: Combinación de PCL y otros herbicidas utilizados en cultivos varios

4.5. Cinética de degradación del PICLORAM

El estudio del comportamiento de picloram (PCL) bajo diferentes condiciones que facilitan su degradación y posterior mineralización se realizó con la aplicación de técnicas de fotocatalisis heterogénea, homogénea y la combinación de ellas. Adicionalmente se analizan la interacción del PCL con el P25 y ECT1023t mediante los espectros IR.

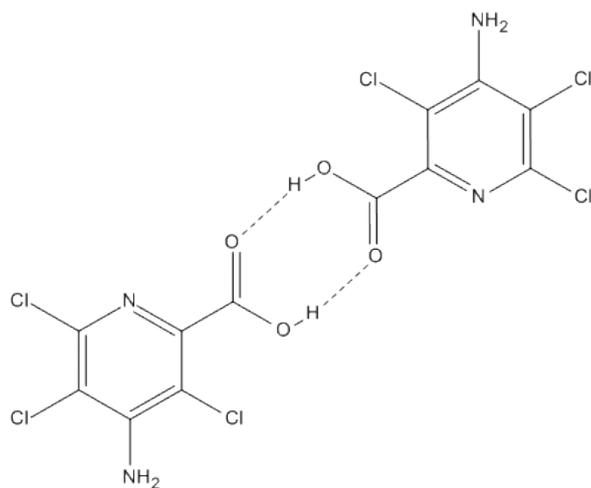
Estudios FTIR

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestra el espectro de referencia del PCL y los correspondientes a su interacción con el P25 y ECT1023t a diferentes valores de pH respectivamente. En la Tabla 4.4 se indican las asignaciones a las diferentes bandas observadas en el espectro de referencia.

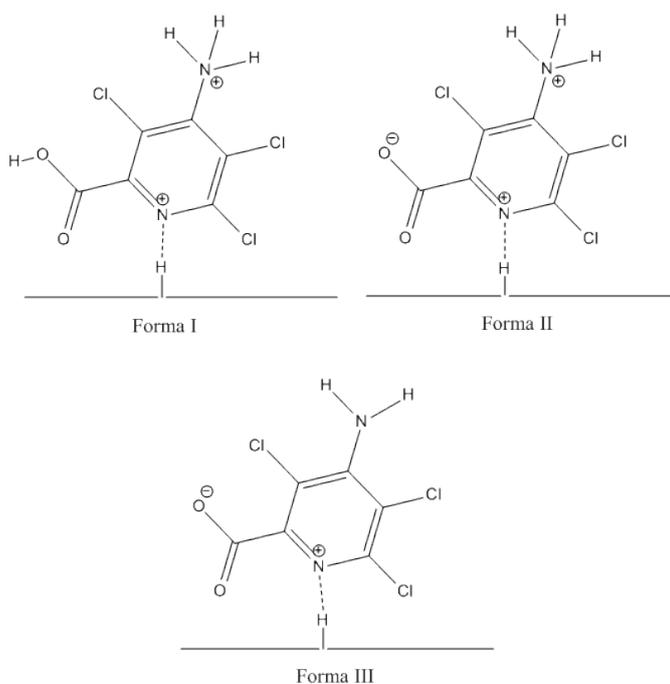
Banda (cm ⁻¹)	Asignación
1710	$\nu_{C=O}$
1600	ν_{CCN}
1600	δ_{NH}
1539	ν_{CCN-H}
1460	ν_{CCN}
1456	
1433	

Tabla 4. 19: Asignación de las bandas observadas en el espectro de referencia

En ambos catalizadores se observa que a pH 5 y 7 el espectro se encuentra dominado por dos bandas a 1718 y 1697 cm⁻¹ atribuidas a las vibraciones $\nu_{C=O}$ de un dímero tipo con interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos de la molécula:



En cambio a pH 3 además de las bandas del dímero se observan bandas a 1609, 1539 y 1435 cm^{-1} que se atribuyen a especies tipo:



Donde las formas predominantes a este valor de pH sean probablemente la II y la I. Es decir, los estudios FTIR indican que a pH 5 y 7 se favorece la formación en la superficie de los fotocatalizadores de un dímero del PCL. En cambio a pH 3, además de dicho dímero, se observa la formación de interacciones mediante puentes de hidrógeno con el nitrógeno piridínico del PCL. Es de destacar que en el ECT1023t a pH5 se intuyen, mucho más que en el P25, las bandas del PCL interaccionando a través del nitrógeno piridínico.

En los estudios de adsorción, con el P25, se ha observado una significativa mayor adsorción a pH 3 que al resto de pH. Lo cual se correlaciona con lo observado mediante los estudios FTIR. La formación del dímero parece dificultar el mayor acceso de esta molécula a la superficie del fotocatalizador. En los estudios de adsorción con el ECT1023t se observó una significativa adsorción a pH5 y al igual que en el P25, una mayor presencia del PCL interaccionando a través de puentes de hidrógeno con el nitrógeno piridínico a pH3, aunque también se observó, con más intensidad que en el P25, las bandas de esta especie a pH 5.

Los estudios de degradación han puesto de manifiesto que a pH3 la degradación del PCL se ralentiza, lo cual puede ser debido a la mayor interacción de esta molécula mediante puentes de hidrógeno.

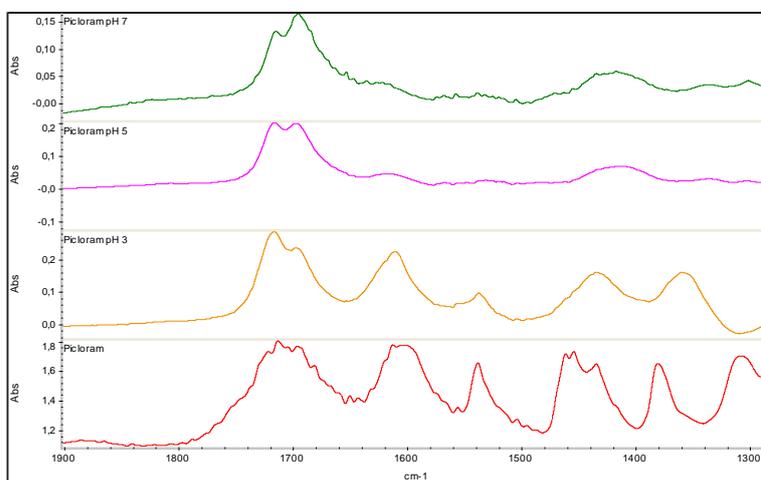


Figura 4. 1: Espectro de IR de PCL a pH 5 sobre el fotocatalizador P25

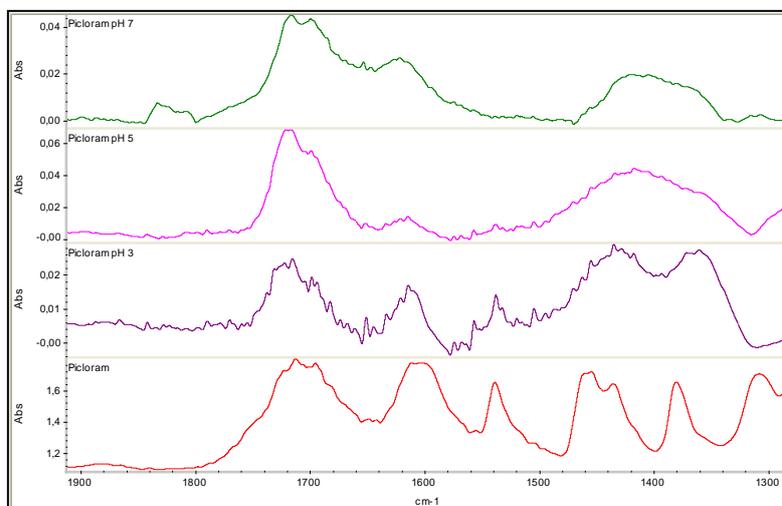


Figura 4. 2: Espectro de IR de PCL a pH 5 sobre el fotocatalizador ECT1023t

Efecto del pH

En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestran los resultados de los estudios de degradación y mineralización del PCL sobre los fotocatalizadores P25 y ECT1023t.

TiO₂- P25

En primer lugar hay que destacar que después de 120 minutos de reacción en ninguno de los pH estudiados se alcanza la degradación total del herbicida

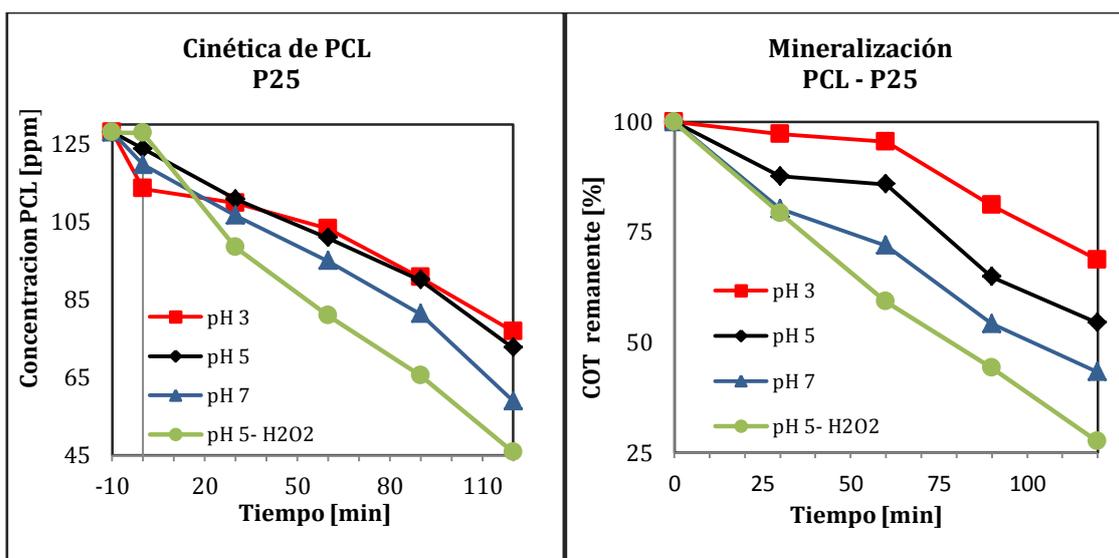


Figura 4. 3: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH_i: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7, (●) pH_i 5 - H₂O₂.

Figura 4. 4: Mineralización de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH_i: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7, (●) pH_i 5 - H₂O₂.

El comportamiento de la degradación del PCL sobre el fotocatalizador P25 frente a diferentes valores de pH inicial (pH_i) muestra la siguiente tendencia:

$$\text{pH } 5\text{- H}_2\text{O}_2 > \text{pH } 7 > \text{pH } 5 \approx \text{pH } 3$$

En la Figura 4.3 se observa que al inicio de la reacción, la degradación del contaminante a pH_i= 3 es lenta hasta los 60 minutos, luego se acelera hasta llegar a 76.84 ppm a los 120 minutos.

A pH_i = 5 y pH_i= 7 la tendencia se mantiene paralela hasta finalizar con una degradación de 55.4 ppm y 69.09 ppm respectivamente. Como se puede observar, la diferencia en la degradación entre pH =3 y pH=5 no es muy significativa.

La adición de 100 μL de H_2O_2 en 200 mL de la disolución 0.53 mM de PCL produce una degradación del 64.25 % a los 120 minutos, por cuya razón se analizará su efecto más adelante.

La Figura 4.4 muestra la misma dependencia de la mineralización de PCL con respecto al pH inicial (pH_i). El valor de pH_i óptimo es 7, con el que se logra el mayor porcentaje de COT eliminado. También hay que destacar que el mayor grado de mineralización se obtiene en presencia de H_2O_2 (Tabla 4.5).

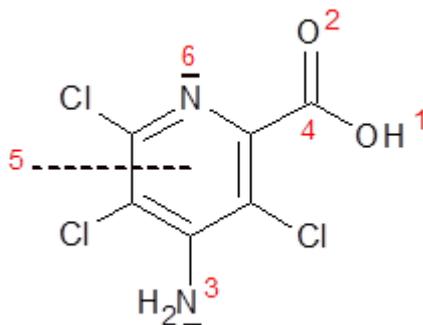
pH_i	COT eliminado 120 min [%]
3	31.29
5	45.54
7	56.72
5 + H_2O_2	72.45

Tabla 4. 20: Porcentaje de COT eliminado en 120 min para la degradación de 128 ppm de PCL en presencia de 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 a diferentes pH_i .

Como se ha descrito al inicio, tanto el pH como la estructura de la molécula ejercen una influencia importante en el mecanismo de reacción que sigue la degradación de los sustratos orgánicos.

El PCL es un ácido con un $\text{pK}_a = 2.3$ y también una base débil $\text{pK}_b = 4.0$ [30], presenta en su estructura grupos funcionales con características particulares que influyen de manera diferente en la cinética de la reacción.

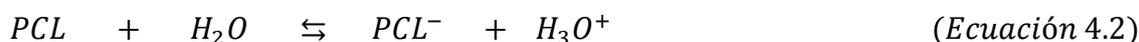
Para explicar el comportamiento del PCL en la disolución y la superficie del fotocatalizador desde el punto de vista electroestático, resulta interesante recordar que de manera general, la molécula de PCL podría pasar por diferentes mecanismos de reacción que dependen del pH, como desprotonarse por el grupo carboxílico, pudiendo el PCL mantenerse como carboxilato ($\text{R}\text{-COO}^-$), protonarse por el nitrógeno del grupo amino y quedarse con una carga positiva, sufrir el ataque de radicales hidroxilos sobre el carbono del grupo carboxílico como sobre el anillo aromático provocando la sustitución nucleofílica radicalaria de los átomos de cloro.



Como se ha indicado el pKa del PCL es 2.3 y el valor del pH donde se alcanza el punto de carga cero del P25 es $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.25$ con estas condiciones se espera que a $\text{pH} = 3$, la superficie del fotocatalizador tenga predominio de densidad de carga superficial positiva (Ecuación 4.1).



De esta forma la fracción de moléculas de PCL que están en forma de carboxilato procedentes de la disociación del PCL estarían en una proporción mayor con respecto a las moléculas de PCL sin disociar:



$$K_a = 10^{-2.3} \cong \frac{C_{\text{PCL}^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{PCL}}} = \frac{10^{-2.3}}{10^{-3}} = \frac{C_{\text{PCL}^-}}{C_{\text{PCL}}} = 10^{0.7} \cong 5$$

La proporción de moléculas de PCL disociadas es aproximadamente 5 veces superior a las de las moléculas de PCL, por lo que aquellas podrían acercarse hacia el fotocatalizador, por el lado del grupo carboxilo y posibilitar la adsorción.

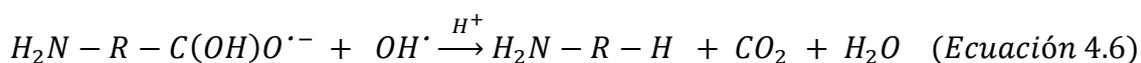
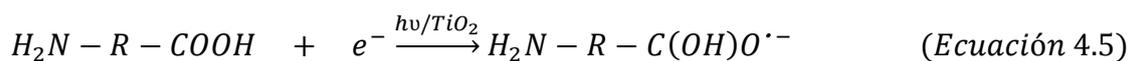
No obstante, se debe destacar que a este valor de pH también hay una fracción importante de moléculas de PCL que estarían en forma protonada a través del átomo de nitrógeno, dado que el PCL es también una base moderadamente débil:



$$K_b = 10^{-4} \cong \frac{C_{\text{PCLH}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{PCL}}} = \frac{10^{-4}}{10^{-11}} = \frac{C_{\text{PCLH}^+}}{C_{\text{PCL}}} = 10^7$$

A la vista de este sencillo cálculo se puede apreciar que la mayoría de las moléculas de PCL se encuentran con el átomo de nitrógeno protonado, $PCLH^+$, lo que podría explicar que a pH 3, la interacción a través del átomo de N con la superficie del fotocatalizador sea poco probable.

Bajo estas condiciones es posible la reducción del PCL originando productos que implican reacciones de transferencia de electrones y la reacción con radicales hidroxilo formados por las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del catalizador (Ecuación 4.4). Raman y Muneer (2007) proponen un mecanismo por transferencia de electrones con la formación de un radical anión que puede someterse a la adición de un radical hidroxilo (Ecuación 4.5) y producir 4-amino-3,5,6-tricloropiridina, dióxido de carbono y agua (Ecuación 4.6)



R: C_5Cl_3N

A pesar de estas posibilidades, la mineralización de PCL a pH = 3 no se ve favorecida, probablemente por la competencia entre las moléculas de PCL por la superficie del catalizador debido a la presencia de los grupos funcionales con las características anotadas (zwitterión) dispuestos en la misma molécula. Otra causa que explicaría el retardo en la degradación del sustrato en la primera hora de reacción es que las moléculas del PCL formarían dímeros, como lo muestran mas adelante los espectros IR, antes que efectuar un acercamiento a la superficie del fotocatalizador. De acuerdo a estas consideraciones, la degradación lograda del 30% a este valor de pH, apuntaría a la mayor participación del nitrógeno piridínico.

Otra posible causa podría ser la combinación del intermedio descarboxilado con el oxígeno molecular (Ecuación 4.7) [31] y dar paso a nuevos intermedios que pueden retardar la velocidad de reacción.



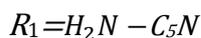
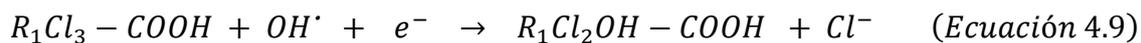
A $pH_i = 5$ la degradación es continua y las concentraciones de degradación son similares a las de $pH_i = 3$ después de los 60 minutos y la mineralización del PCL obtiene mayores resultados que a $pH_i = 3$.

En un medio moderadamente ácido; en el que el $pK_a < pK_b < pH_i < pH_{pzc}$, el PCL presenta un mayor grado de disociación que a $pH_i = 3$, por lo que en principio, habría un mayor número moléculas de PCL en forma de carboxilatos, menor cantidad de $PCLH^+$ y otras capaces de interactuar con moléculas similares para formar dímeros que estarían desfavoreciendo la adsorción. Queda entonces asignar a la interacción del par de electrones no apareados del nitrógeno piridínico un rol importante en el mayor rendimiento en las reacciones de degradación y posterior mineralización, efecto que muestra coherencia con lo registrado tanto en los espectros IR (que se indican más adelante) como en los estudios de la adsorción a este valor de pH.

A $pH_i = 7$, se produce la mayor degradación y mineralización de PCL, por lo que se podría convenir que la adsorción sobre la superficie del fotocatalizador se ajustaría a favorecer la interacción de las especies que guardan relación con el aumento de la concentración de iones OH^- ($pH > pH_{pzc}$), capaces de ser oxidados a radicales hidroxilos y desencadenar un mecanismo de degradación congruente con el grado de adsorción sobre la superficie del fotocatalizador (Ecuación 4.8), como la participación de la amina protonada.



El ataque indirecto de los radicales hidroxilos (hidroxilación) para sustituir el átomo de cloro en posición 3 en la molécula de PCL (Ecuación 4.9) es propuesto por Abramović *et al.* (2011) como el de mayor participación en el proceso fotocatalítico.



ECT1023t

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran los resultados de la degradación y mineralización del PCL con ECT1023t.

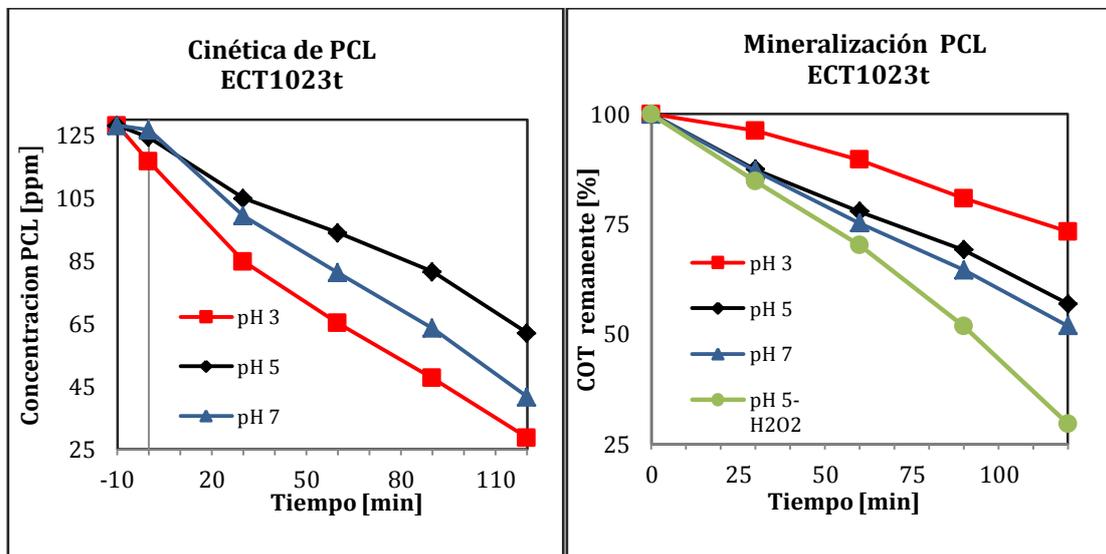


Figura 4. 5: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7

Figura 4. 6: Mineralización de 0.53 mM de PCL(128 ppm) con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7 y (●) pH 5-H₂O₂ (4.85 mM)

La degradación del PCL sobre el fotocatalizador ECT1023t guarda la siguiente dependencia con relación a diferentes valores de pH inicial.

$$pH\ 3 > pH\ 7 > pH\ 5$$

Al final de los 120 minutos de reacción, la concentración del PCL disminuye desde 128 ppm a 28.66 ppm (pH_i=3), 61.95 a (pH_i= 5) y 41.66 ppm (pH_i= 7) (Figura 4.5). La mineralización de PCL es menor a pH= 3 y aumenta a pH= 5 y 7, en su orden (Figura 4.6).

pH _i	COT eliminado 120 min [%]
3	26.74
5	43.15
7	48.14
5 + H ₂ O ₂	70.51

Tabla 4. 21: Porcentaje de COT eliminado en 120 min para la degradación de 128 ppm de PCL en presencia de 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes pH_i

Los datos resultantes de la degradación y mineralización del PCL a los diferentes valores de pH muestran una dependencia asociada a la mayor adsorción del contaminante orgánico sobre el ECT1023t; puesto que presenta mayor eficiencia en la degradación que con el fotocatalizador P25, a $\text{pH}_i=3$, el porcentaje de degradación es el más alto (77.6 %), a $\text{pH}_i=5$ es del 51.6% y a $\text{pH}_i=7$ se logra degradar el 67.5 %. La mineralización muestra una tendencia diferente, siendo ésta mayor a pH 7 que a pHs ácidos (pH 3 = 27%, pH 5= 43.1%, pH 7= 48.1%) (Tabla 4.6).

En general, el efecto electroestático que actúa entre el sustrato y la superficie del fotocatalizador resulta útil para explicar el comportamiento fotocatalítico en función del pH, que en este caso, se deriva de las particularidades observadas en la degradación y mineralización del PCL que estarían relacionadas con la naturaleza química del contaminante al promover mecanismos de reacción, en los que la adsorción es relevante.

A todos los valores de pH estudiados, la molécula de PCL se encuentra en forma aniónica de acuerdo a su valor de $\text{pK}_a = 2.3$, pero además, a un valor de pH de alrededor de 3.15 (pH_{ie}) es posible la formación de un anfólito (zwitterion), como resultado de la protonación del grupo amino ($R-NH_2$) de la molécula, transformándose en el grupo amonio $R-NH_3^+$, el mismo que junto con el grupo carboxilato ($R-COO^-$) de la misma molécula son capaces de interactuar con la superficie del catalizador dependiendo de la carga del mismo (Figura 4.7, columna C).

Mediante los estudios de FTIR se observa que aparte de dichas especies se forma a todos los valores de pH un dímero del PCL, cuya presencia está fortalecida más a $\text{pH}_i=5$ y 7 que a $\text{pH}_i=3$, en el que además se evidencian interacciones mediante puentes de hidrógeno con el nitrógeno piridínico del PCL.

De esta manera se podría justificar los mayores porcentajes de degradación obtenidos a $\text{pH}_i=3$, por la intervención del nitrógeno piridínico o la del carboxilato en reacciones de transferencia de electrones que favorecen la descarboxilación por vía radicalaria (Figura 4.7, columna A) y la formación reducida de los dímeros que también están presentes durante la degradación.

Otro mecanismo posible que contribuiría al mayor porcentaje observado, es la salida del grupo amonio de la molécula de PCL; formado por la protonación del grupo amino,

por ataque de los aniones hidroxilo durante una sustitución nucleofílica aromática, dada las características de pH de la disolución de PCL ($\text{pH}_i \approx \text{pH}_{ic}$).

La viabilidad de este mecanismo podría sustentarse con los resultados obtenidos por Abramovic, *et al*, (2011) de la evolución creciente de la concentración de los iones cloruros y amonio en una relación de $\frac{\text{iones Cl}^-}{\text{iones NH}_4^+} = \frac{7}{4}$, de una reacción de degradación de PCL en un rango de pH entre 2.7 y 3.1 en un tiempo de 2 horas.

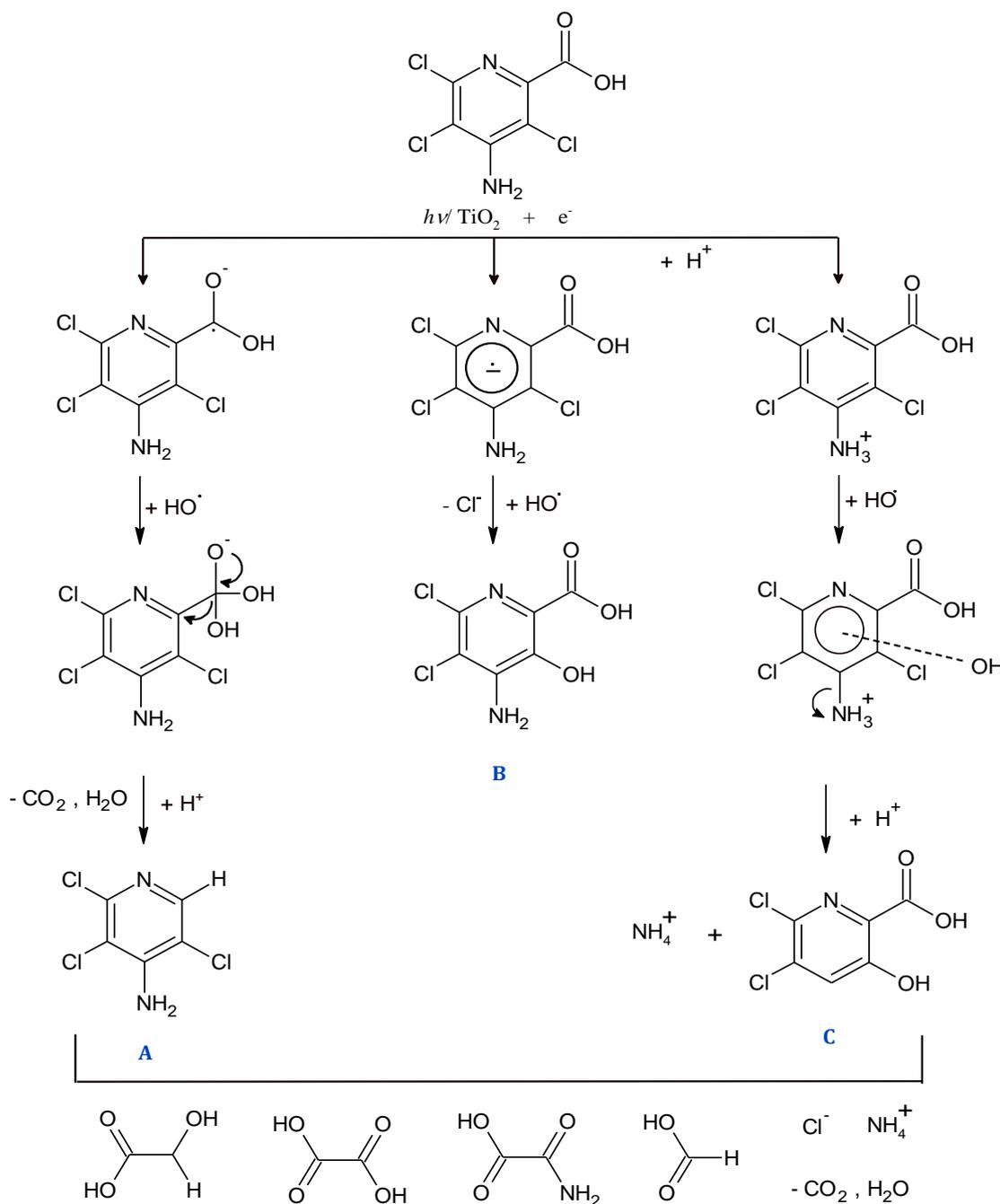


Figura 4. 7: Esquema de un mecanismo tentativo de la degradación de PCL: A: Descarboxilación por reducción [17], B Hidroxilación y descloración, C: Hidroxilación y desaminación

Por otro lado, parecería que $pH_i = 5$, los mecanismos de reacción no se activan en el mismo grado que en el caso anterior, probablemente debido a que el potencial de carga cero ($pH_{pzc}=5$) del fotocatalizador coinciden en el mismo valor ($pH_i= pH_{pzc}$), lo que no favorece la formación de los radicales hidroxilos por la combinación de los iones hidroxilos con los huecos fotogenerados (h^+) (Ecuación 4.10) [32], manifestándose una menor degradación del contaminante orgánico.



A $pH_i=7$ la degradación se incrementa a causa de la presencia de radicales hidroxilo que predominan a pH mayores que el pH_{pzc} y que propician las reacciones de hidroxilación.

La mineralización no se desarrolla con igual dependencia que la degradación, pero se observa un incremento conforme aumenta el pH de 3 a 7. La tendencia en la mejora de la mineralización con respecto al incremento del pH puede explicarse por la mayor presencia de los radicales hidroxilos en la suspensión de PCL a medida que aumenta el pH, propiciando la mineralización de los intermedios.

Esta evidencia nos conduce a justificar los resultados mediante la acción del mecanismo relacionado con la naturaleza química de la molécula, orientado hacia la hidroxilación del anillo aromático de la molécula por la sustitución del átomo de cloro vecinal al grupo amino, tal como lo propone Abramovic *et al.* (2011), al identificar el ácido 4-amino-5,6-dicloro-3-hidroxipicolínico.

Las diferencias en los mecanismos de la reacción pueden distinguirse al analizar los cromatogramas de la degradación de PCL a pH 5, bajo la consideración de que en las condiciones anotadas, el rendimiento de la reacción a los 90 minutos con los fotocatalizadores ensayados es muy similar.

Observando los componentes intermedios que se forman tanto con P25 como con el ECT1023t se encuentran dos diferencias:

Bajo la consideración de que en las condiciones de reacción del PCL ($C_i=100$ ppm) tanto con P25 ($1g \cdot L^{-1}$) como con el ECT1023t ($1g \cdot L^{-1}$) a pH 5 y que el rendimiento de la reacción a los 90 minutos con los fotocatalizadores ensayados es muy similar, se

distinguen diferencias en los mecanismos de la reacción al analizar los cromatogramas de la degradación de PCL (Figura 4.8 y Tabla 4.7):

- La presencia de un componente adicional en el tiempo de retención de 3.74 minutos en el cromatograma de la reacción con el P25 (Figura 4.8A).

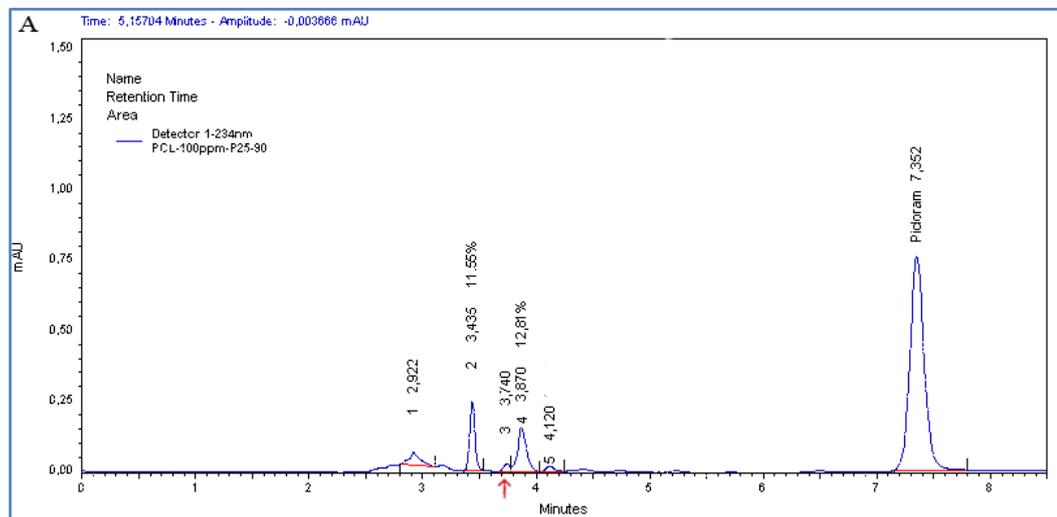


Figura 4. 8A: Cromatograma de la reacción fotocatalítica de PCL a los 90 minutos, concentración inicial de PCL 100 ppm a pH 5 y 1g·L⁻¹ de P25

- La composición relativa de los componentes 2 y 4 varía con respecto al compuesto parental, si se observa los 2 cromatogramas de la reacción con P25 y ECT1023t (Figura 4.8A y B).

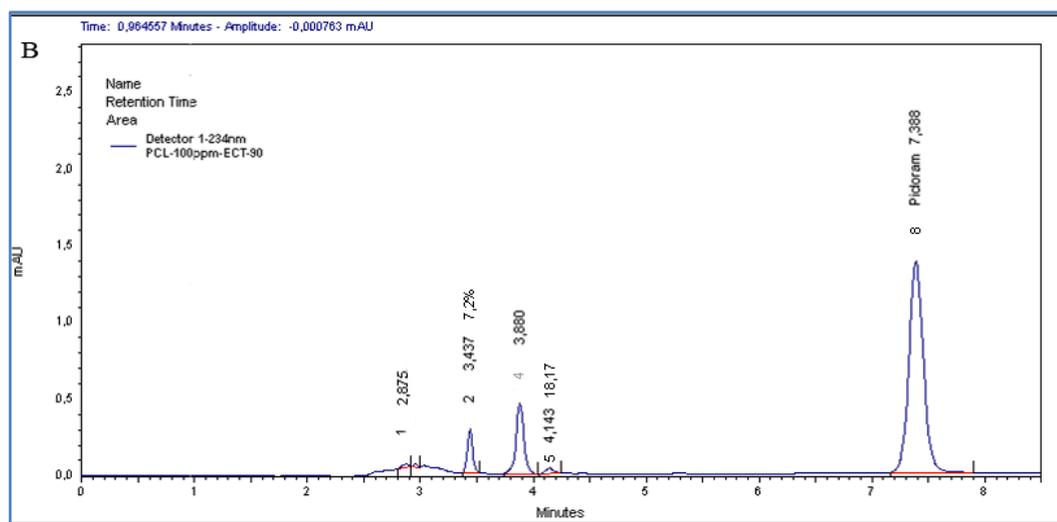


Figura 4.8B: Cromatograma de la reacción fotocatalítica de PCL a los 90 minutos, concentración inicial de PCL 100 ppm a pH 5 y 1g·L⁻¹ de ECT1023t

- La adición de peróxido de hidrógeno produce nuevos intermedios visibles en los tiempos de retención 4.6 y 6.75. También se observa una relación mayor del componente 4/componente 3 (Figura 4.8 C).

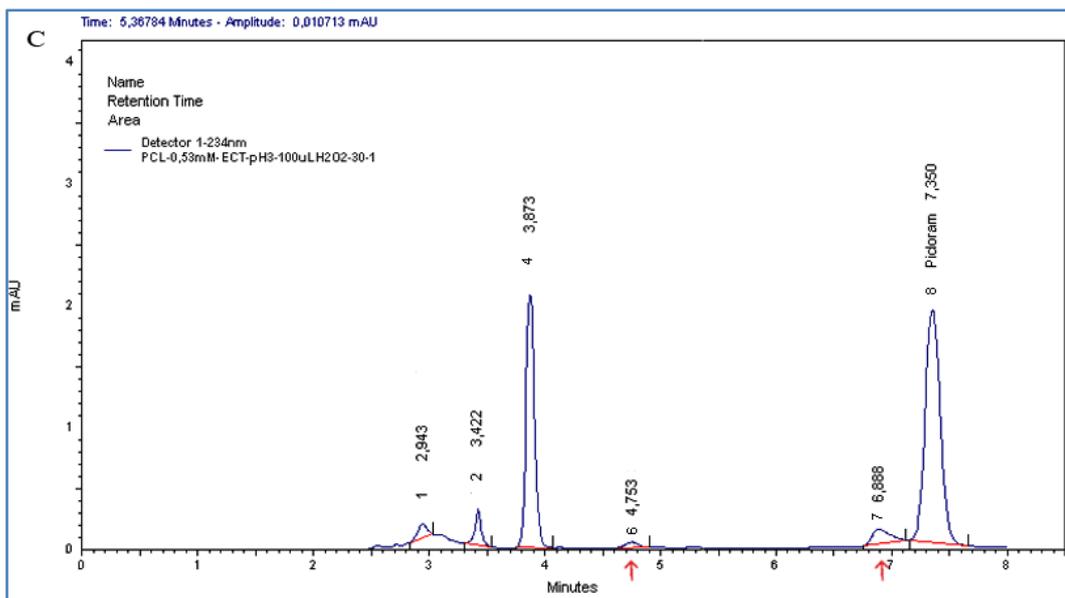


Figura 4.8C: Cromatograma de la reacción fotocatalítica de PCL a los 30 minutos, concentración inicial de PCL 128 ppm a pH 3, 1g·L⁻¹ de ECT1023t y H₂O₂ (4.85mM)

Componente	P25		ECT1023t		ECT1023t H ₂ O ₂
	Tiempo de retención	Composición [%]	Tiempo de retención	Composición [%]	Composición [%]
2	3.436	11.56	3.437	7.210	6.05
4	3.870	13.43	3.880	18.17	62

Tabla 4. 22: Composición de compuestos intermedios formados por la reacción fotocatalítica del PCL a pH 5 con una concentración de 100 ppm, 1 g·L⁻¹ de P25; 1 g·L⁻¹ ECT1023t y con una concentración de 128 ppm, 1 g·L⁻¹ ECT1023t a pH= 5 y H₂O₂ (4.85mM)

A partir de los intermedios identificados por Abramović y Ozcan durante las reacciones de fotodegradación con diferentes fotocatalizadores y técnicas se ha expuesto en la Figura 4.7 un mecanismo tentativo para la degradación del PCL.

4.5.1. Efecto de la concentración del herbicida

Los resultados de la aplicación de concentraciones iniciales de 50 y 100 ppm de PCL fueron estudiados para evaluar el efecto sobre la superficie del catalizador y la correspondiente degradación y mineralización del contaminante. En razón de que las concentraciones ensayadas a diferentes valores de pH se ha escogido realizar el estudio comparativo a pH_i= 7.

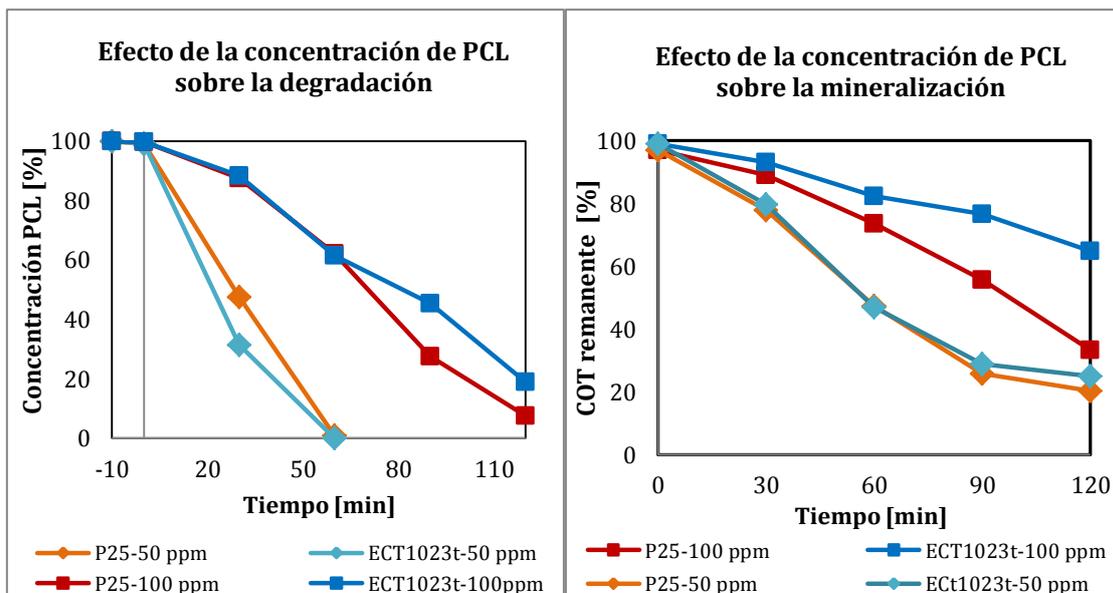


Figura 4. 9: Efecto de la concentración de PCL sobre la degradación con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 a $\text{pH}_i = 7$, $C_i = 100 \text{ ppm}$ (■) y $C_i = 50 \text{ ppm}$ (◆) y con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ECT1023t a $\text{pH}_i = 7$, $C_i = 100 \text{ ppm}$ (■) y $C_i = 50 \text{ ppm}$ (◆).

Figura 4. 10: Efecto de la concentración de PCL en la mineralización con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 a $\text{pH}_i = 7$, $C_i = 100 \text{ ppm}$ (■) y $C_i = 50 \text{ ppm}$ (◆) y con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ECT1023t a $\text{pH}_i = 7$, $C_i = 100 \text{ ppm}$ (■) y $C_i = 50 \text{ ppm}$ (◆).

En la Figura 4.9 se muestran los resultados de las reacciones de fotodegradación de PCL con concentraciones iniciales de 50 y 100 ppm sobre P25 y ECT1023t.

A primera vista se observa que a menor concentración la degradación ocurre con mayor rapidez lográndola en forma completa a los 60 minutos con ambos fotocatalizadores, mientras que la suspensión de PCL con 100 ppm se ha degradado el 40% tanto con el P25 como con ECT1023t. Al mismo tiempo se observa que al inicio la degradación es muy similar para ambos fotocatalizadores hasta los 60 minutos y a las 2 horas la degradación es mayor con el P25 (92%) que con el ECT1023t (81%).

En cuanto a la mineralización, el ECT1023t (38%) resulta ser menos eficiente que el P25 (66%) cuando se aplica una concentración inicial de 100 ppm. Con 50 ppm la mineralización avanza a la par con ambos fotocatalizadores manifestando una pequeña diferencia del 5% a partir de los 90 minutos hasta llegar al 80% con P25 y 75% con ECT1023t a los 120 minutos, tal como se aprecia en la Figura 4.10.

El efecto de la concentración del herbicida sobre la degradación y su mineralización demuestra claramente que a menor concentración las reacciones son más efectivas probablemente a causa de la mayor disponibilidad de los centros activos de

ambos fotocatalizadores y en particular del P25 debido a la mayor área superficial frente al ECT1023t.

4.5.2. Estudios cinéticos de la fotodegradación de picloram con P25 y ECT1023t.

En las Figuras 4.11 y 4.12 se muestran las cinéticas de degradación del PCL con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 y ECT1023t, ambas con una concentración inicial de 0.53 mM (128 ppm) y a diferentes valores de pH inicial (pH_i).

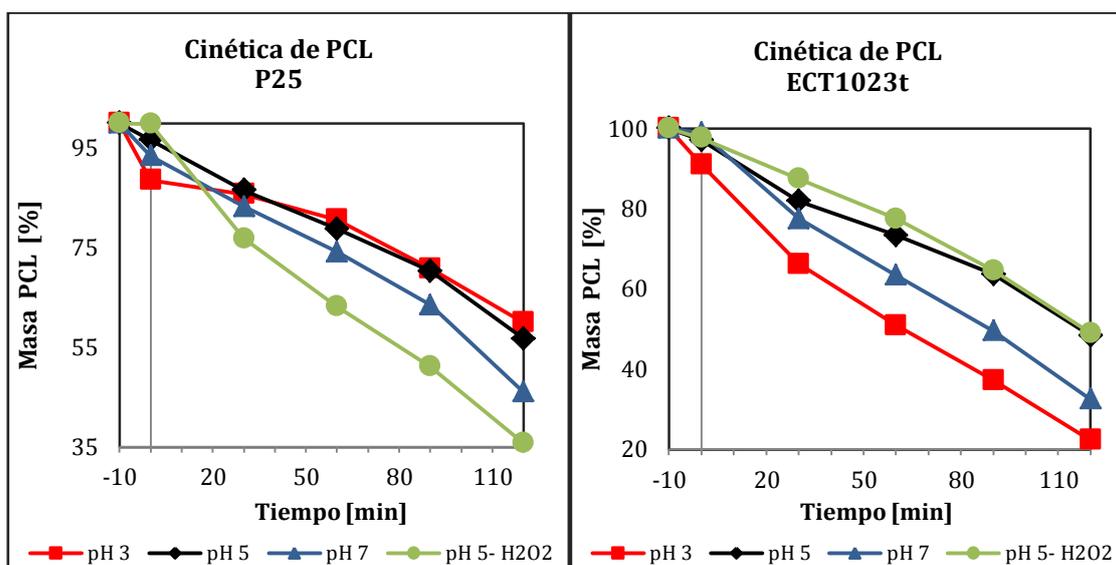


Figura 4.11: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7 y (●) pH_i 5- H_2O_2 (4.85 mM)

Figura 4. 12: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7 y (●) pH_i 5- H_2O_2 (4.85 mM)

Concentración de PCL [ppm]		
pH	P25	ECT1023t
3	18.24	43.26
5	17.19	23.16
7	21.37	28.76
5 + H_2O_2	29.69	16.07

Tabla 4. 23: Concentraciones de PCL eliminado a los 30 minutos- $C_i = 128 \text{ ppm}$ de PCL - 4.85 mM de H_2O_2 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ fotocatalizador

Con excepción de la fotodegradación a $\text{pH}= 3$ con P25 y con ECT1023t a $\text{pH}=5$, los perfiles gráficos se muestran cuasi lineales hasta los 90 minutos, aunque el rendimiento

de la degradación en general es menor, si se lo compara con el estudio realizado con propanil bajo las mismas condiciones. Con fines de comparación se muestra en la Tabla 4.8 las concentraciones de PCL eliminado durante los primeros 30 minutos a diferentes valores de pH inicial.

A partir de los gráficos de las Figuras 4.13 y 4.14 se obtienen los valores de las constantes aparentes de velocidad k^o , calculadas a partir de las pendientes de la linealización ($\ln(C/C_o)$ vs t) con buenos coeficientes de correlación. (Tabla 4.9).

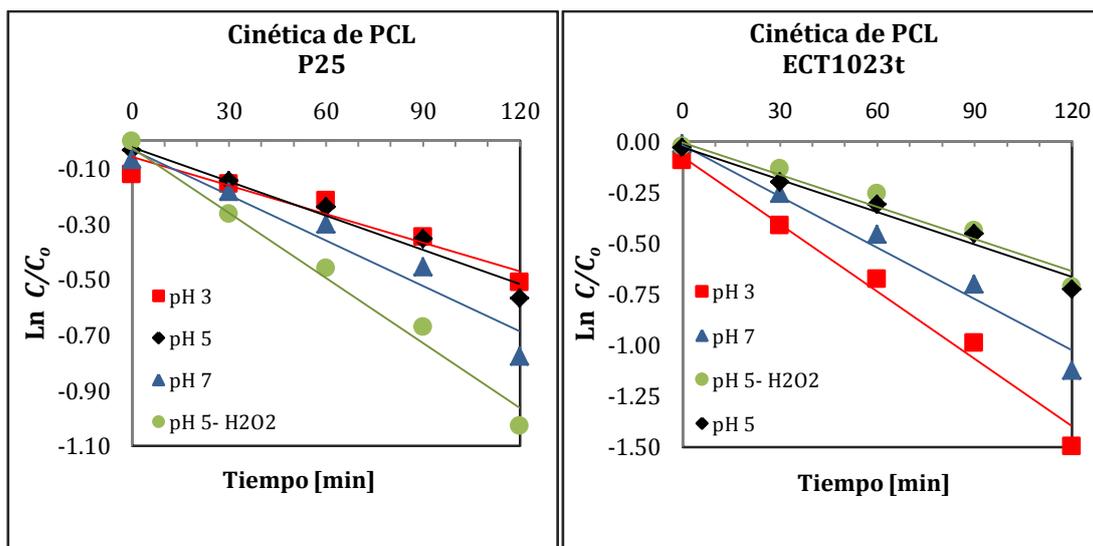


Figura 4. 13: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7 y (●) pH_i 5- 4.85 mM de H₂O₂.

Figura 4. 14: Cinética de fotodegradación de 0.53 mM de PCL (128 ppm) con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7 y (●) pH_i 5- 4.85 mM de H₂O₂.

pH	$k^o \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$			
	P25	r^2	ECT 1023t	r^2
3	1.60	0.9708	9.80	0.9987
5	3.50	0.9987	4.60	0.9957
7	4.40	0.9953	7.20	0.9936
5 + H ₂ O ₂	7.30	0.9959	4.30	0.9839

Tabla 4. 24: Constantes cinéticas aparentes de primer orden k^o de la degradación de PCL con 1g·L⁻¹ TiO₂ P25 y ECT1023t y los coeficientes de determinación, r^2

Las constantes k^o de la cinética de la fotodegradación del PCL con P25 aumentan conforme lo hace el valor de pH y para el caso del ECT1023t las constantes no guardan

dependencia con respecto al pH, probablemente a causa de las características específicas de la molécula de PCL que influyen en los diferentes mecanismos de reacción.

Las concentraciones bajas de PCL degradado que se obtienen durante los 120 minutos se debe probablemente a la particularidad de la molécula para formar dímeros que dificulta en el acceso a la superficie de fotocatalizador.

La Figura 4.15 permite realizar la comparación entre las constantes aparentes de la fotodegradación k^o de PCL y el pH para establecer la eficiencia de los catalizadores P25 y ECT1023t. Se observa que con el catalizador ECT1023t, los valores de las constantes aparentes de primer orden k^o son mayores que las del P25 a pH =3, 5 y 7 sin manifestar proporcionalidad.

La adsorción del sustrato sobre el fotocatalizador parece no favorecer las reacciones con los huecos fotogenerados, por lo que la desaminación y la descarboxilación vía foto- Kolbe resultan poco probable. En la misma condición estaría la formación de la amina protonada en valores de pH que no sean ácidos.

Los resultados muestran que la eficiencia de la degradación fotocatalítica con ambos fotocatalizadores dependen en gran medida de la estructura de la molécula de PCL.

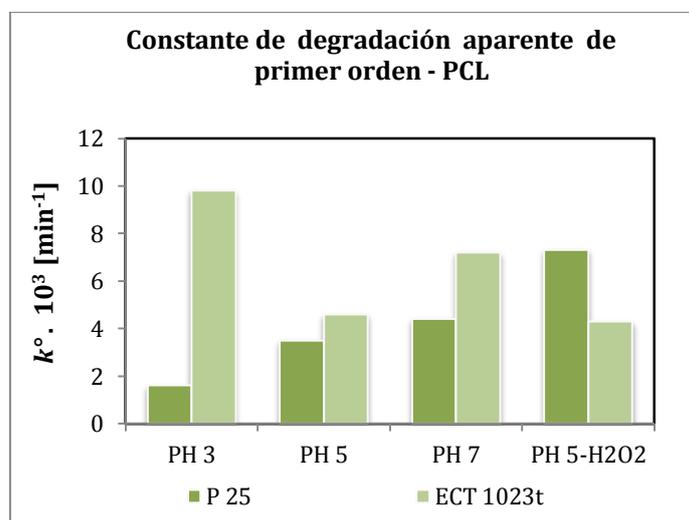


Figura 4. 15: Constante de degradación aparente de primer orden de PCL a distintos valores de pH: C_{PCL} :0.53mM (128 ppm),1 g·L⁻¹ de fotocatalizador, 4.85mM de H₂O₂

Sin embargo, a pH=5 y en presencia de peróxido de hidrógeno, la relación es inversa ($k_{P25}^o > k_{ECT1023t}^o$), siendo ésta el resultado de la inhibición de la generación de radicales hidroxilos, a causa de la pérdida de eficiencia por bloqueo de los centros

activos [33] del fotocatalizador o por la competencia con las moléculas de agua por ocupar los mismos centros activos [34-35].

Cabe señalar que bajo las circunstancias descritas en el párrafo anterior y tomando en consideración que el area superficial del ECT1023t es menor que la del P25, el ECT1023t demuestra ser más efectivo que el P25 en cuanto a la rapidez de la degradación, tal como se aprecia en la Figura 4.16, donde todas las constantes $k_{ECT1023t}^o$ aparecen mayores inclusive la que representa la degradación con adición de H_2O_2 .

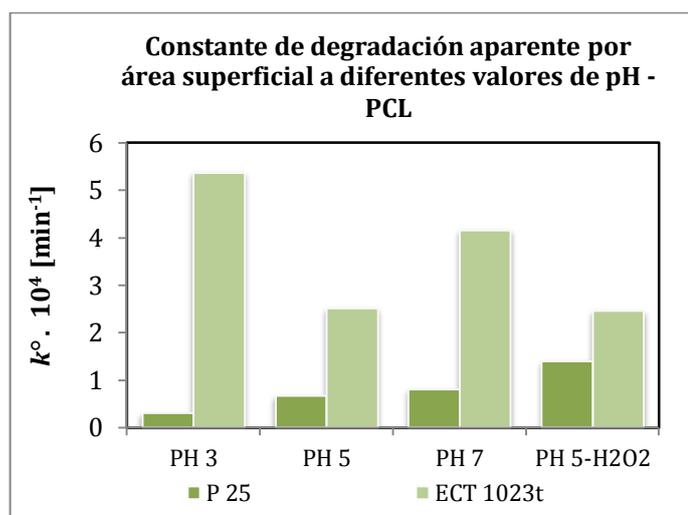


Figura 4. 16: Constante de degradación de PCL por área superficial a distintos valores de pH - C_i de PCL:0.53mM (128 ppm), $1 g \cdot L^{-1}$ de fotocatalizador y $4.85 mM H_2O_2$

B. Abramović y colaboradores presenta en su trabajo una constante de velocidad de pseudo primer orden de $8.1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la fotodegradación del PCL con TiO_2 -Wackherr y de $4.8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la reacción con P 25 ($C_i = 1.0 \text{ mM}$ y $2 g \cdot L^{-1}$ de fotocatalizador y 120 minutos, pH natural).

En el presente trabajo; bajo las condiciones estudiadas ($C_i = 0.53 \text{ mM}$, $1 g \cdot L^{-1}$ de fotocatalizador, pH=3), se obtuvo un valor de $k^o = 9.8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la reacción con ECT1023t y de $k^o = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la ensayada con P25.

Es de anotar que los resultados de las constantes aparentes de primer orden k^o son cercanos, aunque las condiciones de concentración del PCL y de carga del fotocatalizador son algo similares. Al comparar la eficiencia del ECT1023t ($18 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$) en la degradación del PCL frente al fotocatalizador Wackherr y al P25 se logra mejores resultados con el ECT1023t que con el Wackherr ($8.5 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$, tamaño de partícula= 300nm, forma cristalina anatasa) y el P25.

4.5.3. Efecto del peróxido de hidrógeno sobre la degradación y mineralización de picloram a diferentes valores de pH.

La aplicación de H₂O₂ como fuente adicional de hidroxilos en las reacciones de fotodegradación del PCL con P25 y ECT1023t conduce al análisis de su comportamiento a diferentes valores de pH, a causa del efecto positivo que ejerce sobre la mineralización con ambos fotocatalizadores a pH=5 y además a pH=3 con ECT1023t.

Los resultados presentados en las Figuras 4.17 y 4.19 validan que la tendencia es favorable para la degradación del PCL con P25 a pH= 3 y 5 en presencia de H₂O₂ y menos a pH=3 (Tabla 4.10). También se observa que dicha tendencia difiere de la resultante de las reacciones sin peróxido añadido (Tabla 4.9).

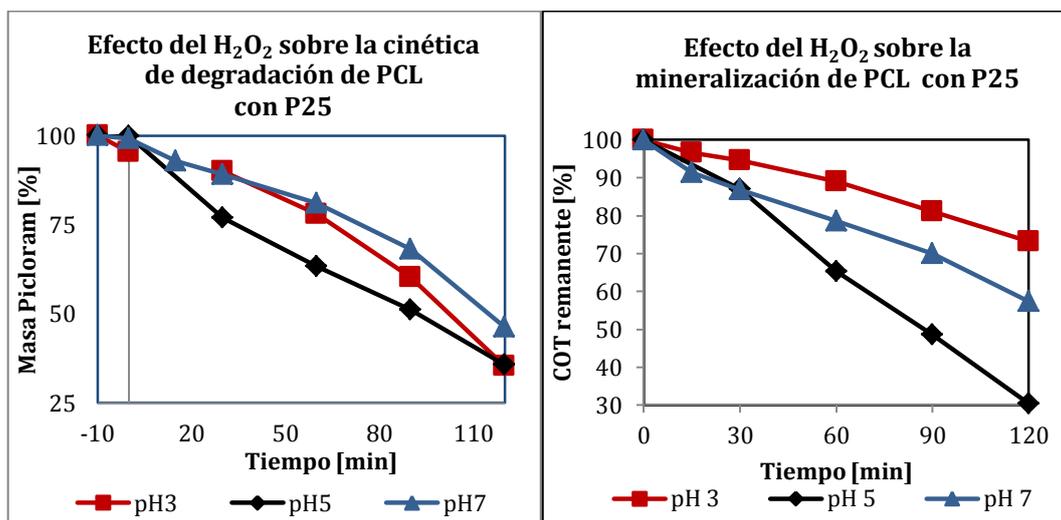


Figura 4. 18: Efecto de la adición de H₂O₂ en la reacción de PCL- C_i = 0.53mM (128 ppm), 1 g·L⁻¹ de P25 y 4.85 mM de H₂O₂.

Figura 4. 17: Efecto del H₂O₂ en la mineralización de PCL- C_i = 0.53mM (128 ppm), 1 g·L⁻¹ de P25 y 4.85 mM de H₂O₂.

Constantes iniciales de la fotodegradación de PCL con P25 y H ₂ O ₂		
pH	k ^o ·10 ³ [min ⁻¹]	r ²
pH 3	4.2	0.9859
pH 5	7.6	0.9928
pH 7	3.3	0.9925

Tabla 4. 25: Constantes iniciales de la fotodegradación de PCL (0.53mM) 1 g·L⁻¹ de P 25, 4.85 mM de H₂O₂.

La escasa adsorción del PCL sobre el P25 a pH =5 parece permitir que el H₂O₂ se combine con los electrones de la banda de conducción (*Ecuación 1.33*) y aporte con los radicales hidroxilos necesarios para el aumento de la velocidad de degradación y la consiguiente fotomineralización. A pH_i=3 y 7 la adsorción del PCL experimenta un aumento poco significativo que parece no favorecer la mineralización. Se observa entonces, una relación inversamente proporcional al grado de adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador; esto es a mayor adsorción del contaminante, menor es el efecto positivo del H₂O₂ sobre la mineralización (Tabla 4.11).

Comparación del efecto del H₂O₂ en la mineralización de PCL sobre P25

	COT remanente [%]	
	Sin H ₂ O ₂	Con H ₂ O ₂
pH 3	68.71	73.11
pH 5	54.46	30.29
pH 7	43.28	57.38

Tabla 4. 26: Comparación del efecto del H₂O₂ (4.85 mM) sobre la mineralización de PCL (0.53mM) con 1g.L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH.

Las posibles causas de la inhibición de la degradación del PCL a pH=7 deben buscarse en la competencia del H₂O₂ con el H₂O por los mismos centros, por la captura de los huecos fotogenerados para formar radicales hidroperóxido con menor capacidad de oxidación y probablemente a la menor disponibilidad de los centros activos del fotocatalizador.

En las Figuras 4.19 y 4.20 se registran los perfiles de la degradación del PCL con el fotocatalizador ECT1023t que muestran una tendencia diferente a la observada con P25 a la misma concentración de H₂O₂, pues la velocidad de degradación del PCL es mayor a pH= 3 y 7 que a pH=5.

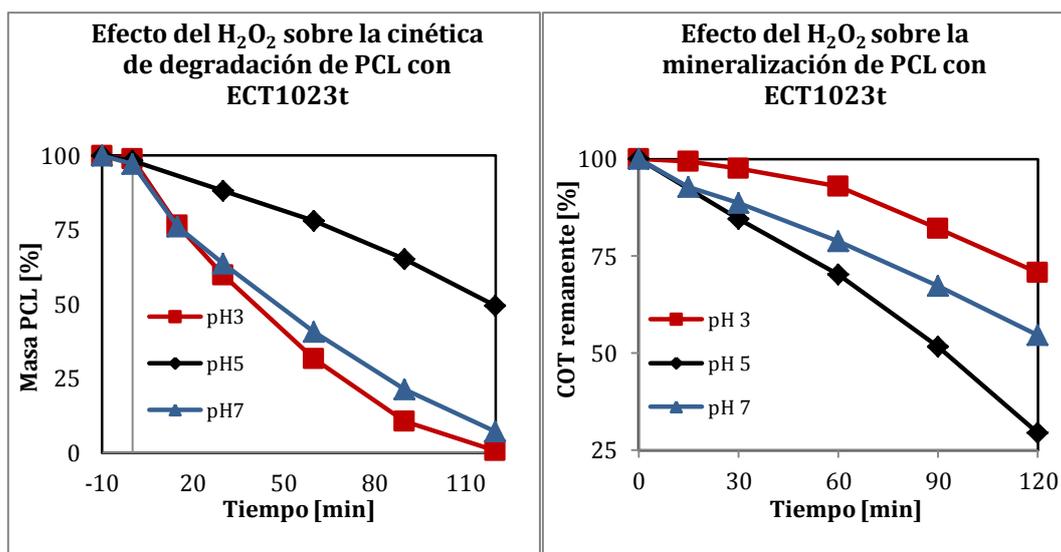


Figura 4. 19: Efecto de la adición de H₂O₂ en la reacción de PCL: C_i= 0.53mM (128 ppm), 1g·L⁻¹ de ECT1023t y 4.85mM de H₂O₂

Figura 4. 20: Efecto de la adición de H₂O₂ en la mineralización de PCL, C_i=0.53mM (128 ppm), 1 g·L⁻¹ de ECT1023t y 4.85mM de H₂O₂

La coincidencia entre el pH de la disolución y el del ECT1023t (pH_{dis} = pH_{pzc} = 5) muestra su incidencia en el mecanismo de reacción, cuyo resultado es la inhibición de la degradación del PCL (Tabla 4.12), aunque la presencia del peróxido de hidrógeno produce un efecto positivo durante la fotomineralización por el aporte de grupos hidroxilos que actúan sobre el centro aromático de la molécula.

Constantes aparentes de la fotodegradación de PCL con ECT1023t

pH	$k^{\circ} \cdot 10^3$ [min ⁻¹]	r ²
pH 3	19	0.9959
pH 5	3.8	0.9992
pH 7	14.4	0.9979

Tabla 4. 27: Constantes iniciales de la fotodegradación de PCL (0.53mM) 1 g·L⁻¹ de ECT1023t y H₂O₂ (4.85 mM)

En la misma Tabla se observa que a pH=3 y 7, los fenómenos que ocurren sobre la superficie del fotocatalizador actúan en favor de un aumento de la velocidad de degradación (Tabla 4.12), estableciendo una marcada diferencia con respecto a pH5.

En cuanto a la mineralización parece haber un efecto diferente, nuevamente los centros activos ocupados por el contaminante y sus intermedios no dan cabida para que

el H₂O₂ intervenga en forma considerable en la mineralización del contaminante como se observa en la Tabla 4.13.

Comparación del efecto del H₂O₂ en la mineralización de PCL sobre ECT1023t

	COT remanente	COT remanente
	Sin H ₂ O ₂	Con H ₂ O ₂
pH 3	73.26	70.79
pH 5	56.85	29.49
pH 7	51.86	54.75

Tabla 4. 28: Comparación del efecto del H₂O₂ (4.85 mM) sobre la mineralización de PCL (0.53mM) con 1g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH.

4.6. Aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich en los estudios de adsorción con Degussa P25 y ECT1023t

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, para el estudio de la adsorción de los sustratos en la superficie de los fotocatalizadores se aplican los modelos de Langmuir y de Freundlich descritos en las siguientes ecuaciones.

Langmuir:
$$q_e = \frac{Q_o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Ecuación 4.11})$$

En donde q_e corresponde a la masa adsorbida del sustrato por gramo de fotocatalizador, b es la constante de equilibrio de Langmuir, Q_o es la adsorción máxima para cubrir una monocapa de la superficie y C_e la concentración en equilibrio.

Freundlich:
$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Ecuación 4.12})$$

En la ecuación de Freundlich los parámetros K_f y n son constantes relacionadas con la capacidad e intensidad de la adsorción.

En la Figura 4.21 se observa que hasta los 15 ppm, la adsorción de PCL sobre P25 aumenta lentamente, al tiempo que también se incrementan las concentraciones del sustrato en disolución y a valores alrededor de los 25 ppm del PCL no se observan grandes variaciones de la concentración PCL_{ads}. Este comportamiento se ajusta muy bien al modelo de Langmuir, pero también se ha ajustado los datos al modelo de Freundlich con buen coeficiente de correlación. Los parámetros fueron obtenidos

aplicando los mismos procedimientos que para el propanil y se presentan en la Tabla 4.14. Dichos resultados dan cuenta de una adsorción moderada del PCL sobre la superficie del P25 y un valor de n relativamente alto que se relaciona con una distribución irregular de la energía en los sitios de adsorción, que sugieren que la interacción entre el sustrato y el catalizador es de naturaleza química[36].

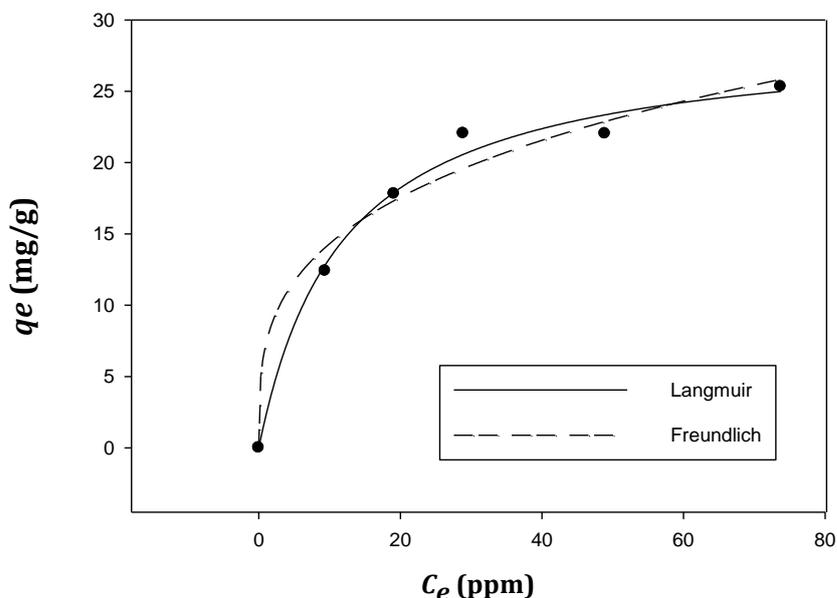


Figura 4. 21: Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PCL sobre el fotocatalizador P25.

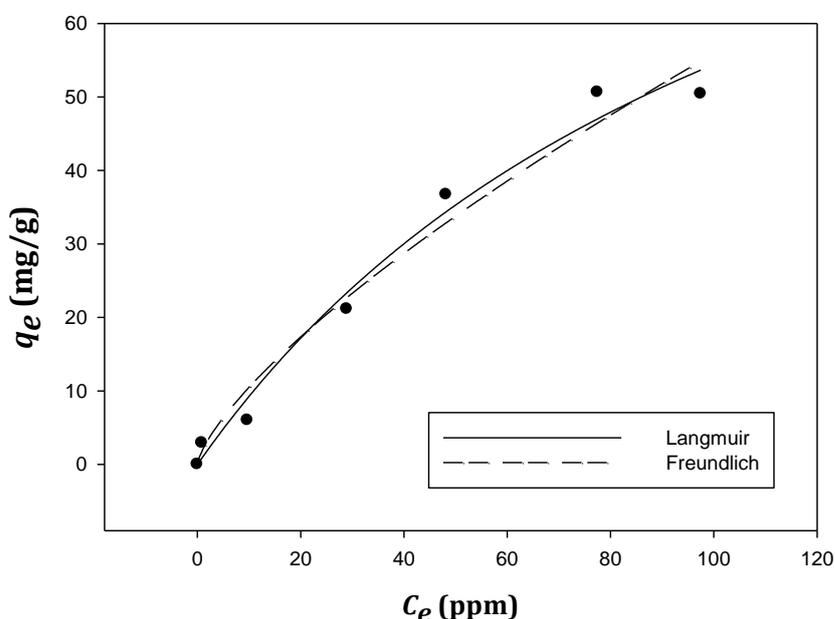


Figura 4. 22: Isotermas de Adsorción de Langmuir y Freundlich de PCL sobre el fotocatalizador ECT1023t.

El comportamiento del PCL sobre la superficie del ECT1023t también fue ajustado a los modelos Langmuir y Freundlich. En las isotermas de adsorción del PCL sobre

ECT1023t (Figura4.22) se observa que a medida que se incrementa la concentración de PCL, mayor es la cantidad en equilibrio en la disolución. A los 80 ppm parece haber alcanzado el plateau por saturación de los centros de adsorción. La isoterma se ajusta a los dos modelos usados que ha permitido obtener los parámetros con buenos coeficientes de correlación indicados en la Tabla 4.14.

	P25	ECT1023t
LANGMUIR		
Concentración Máxima [ppm]	75	100
Q_{ob}	2.4552	1.0049
b [ppm ⁻¹]	0.0847	0.0085
Q_o [mg·g ⁻¹]	28.989	118.22
r^2	0.9902	0.9838
FREUNDLICH		
K_F [mg·ppm ⁻¹ ·g ⁻¹]	7.2523	1.9662
n	3.3852	1.3757
r^2	0.9884	0.9746

Tabla 4. 29: Parámetros de las isotermas de Langmuir and Freundlich - PCL

Los parámetros de las isotermas muestran que el ECT1023t tiene mayor capacidad de adsorción (Q_o) que el P25 y por lo que podría lograr un uso más eficiente de la irradiación que el P25.

El parámetro n supera el valor de 1, lo que sugiere una interacción fuerte entre el sustrato y el catalizador, así como una distribución irregular de la energía en los sitios de adsorción. En la tabla 4.14 se observa la diferencia entre los valores de los parámetros de Freundlich de cada fotocatalizador que muestran la menor interacción entre el sustrato y el ECT1023t que con el P25.

4.7. Degradación de Picloram mediante el Proceso Fenton

4.7.1. Diseño experimental

La aplicación del método Fenton es otra técnica de oxidación que también ha sido ensayada bajo diferentes condiciones con la finalidad de lograr la degradación y mineralización del Ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico (PCL).

4.7.2. Efecto de las cantidades de hierro sobre la reacción de degradación del picloram

El PCL fue ensayado con una concentración de 128 ppm (0.53 mM), agregando cantidades diferentes de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 100, 125, 150 y 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ que corresponde a las concentraciones de 0.36, 0.45, 0.54 y 0.72 mM de Fe^{2+} . La cantidad añadida de peróxido de hidrógeno al 30% fue de 250 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ de disolución de PCL (2.43 mM).

Hay que indicar, que al igual que en los ensayos con propanil, la degradación del PCL en todos los estudios de Fenton tuvo lugar en los primeros minutos de iluminación.

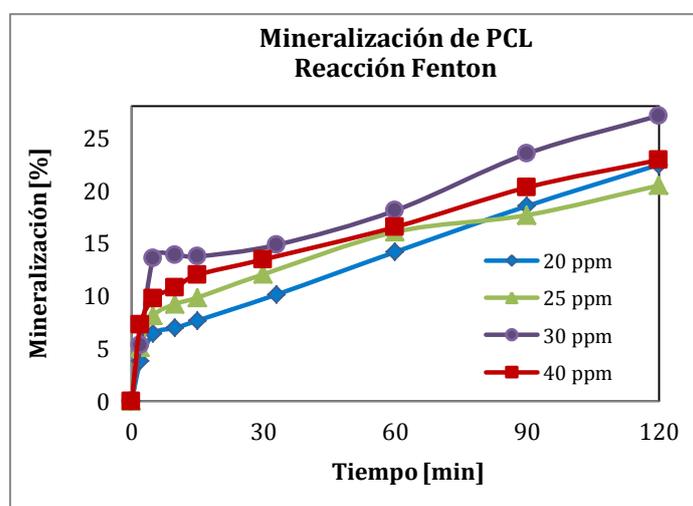


Figura 4. 23: Mineralización de PCL con concentración inicial de 128 ppm [0.53 mM], 250 $\mu\text{L} \text{H}_2\text{O}_2$ (2.43 mM) y concentración variable de Fe^{2+} como $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: (◆) 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, (▲) 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, (●) 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, (■) 40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$.

En la Figura 4.23 se puede apreciar las curvas de mineralización para cada una de las concentraciones. En los primeros 5 minutos de reacción tiene lugar una importante mineralización, alcanzándose el mayor porcentaje (13.6%) 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} . Después

luego la mineralización se torna lenta, hasta llegar al 27.10 % en 120 minutos. La concentración óptima de Fe^{2+} obtenida se aplicó en los ensayos siguientes.

Hay que destacar, que a diferencia de lo observado con el propanil, en estos estudios no se observa la paralización total de la mineralización después de los primeros 15 minutos de reacción. Es decir, parece que en este caso la formación de los ferrocomplejos, que se consideraron responsables de la ralentización de la mineralización en los estudios con propanil, no tiene lugar en tanta extensión en la degradación del PCL.

Podría esperarse que con el aumento de la concentración de hierro a $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} , la mineralización mejore, pero por el contrario ésta decae logrando al final de las 2 horas el 22.89%. A esta concentración ocurre la formación de precipitados a causa de la presencia de iones Fe^{3+} y OH^- (Ecuaciones 4.13-4.15) [34].



También es probable que al aumentar la concentración de hierro se favorezca la formación de los ferrocomplejos.

4.7.3. Efecto de las cantidades de peróxido de hidrógeno

La dosificación de peróxido de hidrógeno en la reacción Fenton juega un papel importante y resulta conveniente establecer la concentración óptima de H_2O_2 para degradar y mineralizar la mayor concentración posible del contaminante y en menor tiempo.

En este trabajo se ensayaron diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno manteniendo una concentración constante de Fe^{2+} de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (30 ppm) en forma de sulfato de hierro (II) heptahidratado ($150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

En la Figura 4.24 se observa que la mineralización de PCL inicialmente se incrementa mientras aumenta la concentración añadida de H_2O_2 . A los 60 minutos no se producen cambios en todas las reacciones y coinciden con la formación de precipitados

durante los ensayos, en los últimos 30 minutos la mineralización continúa en ascenso, sin embargo, ésta no mantiene la tendencia inicial, pues la mayor mineralización se logra con el menor volumen añadido de H₂O₂ (250 µL H₂O₂-2.43 mM).

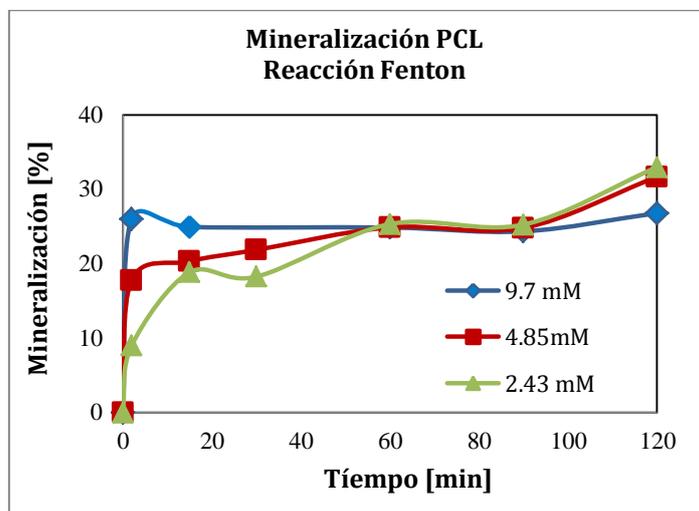


Figura 4. 24: Mineralización de PCL con una concentración inicial de 128 ppm [0.53 mM], 150 mg·L⁻¹ Fe²⁺ y concentración variable de H₂O₂: (▲) 250 µL H₂O₂ (2.43M), (■) 500 µL H₂O₂ (4.85 mM), (◆) 1000 µL H₂O₂(9.7 mM)

Con el aumento del H₂O₂ la mineralización inicial también se incrementa, sin embargo se torna improductiva al final de los 120 minutos, como se muestra en la Tabla 4.15.

El descenso de la eficiencia de la reacción se produce por el exceso de radicales provenientes del H₂O₂, que posibilitan las reacciones de recombinación entre los radicales hidroperoxilo HO₂[·] e hidroxilo y entre 2 radicales hidroxilos y las reacciones del peróxido de hidrógeno con el radical hidroxilo (Ecuación 4.16-4.18).



También hay que considerar que al aumentar la concentración de H₂O₂ se formen más radicales, la sustitución de los átomos de Cl en la molécula del PCL sea más efectiva formándose más iones cloruros Cl⁻ que pueden ser atrapados por los iones Fe²⁺

y Fe^{3+} que forman complejos que inhiben la reacción de Fenton y detienen la mineralización.

Mineralización de PCL en función de la concentración de H_2O_2		
Volumen de H_2O_2	Concentración de H_2O_2	Mineralización
[μL]	[mM]	[%]
250	2.42	32.95
500	4.85	31.66
1000	9.70	26.78

Tabla 4. 30: Mineralización de PCL en función de la concentración de H_2O_2 , concentración constante de Fe^{2+} (0.54mM) a los 120 minutos de reacción.

4.7.4. Influencia de la radiación UV sobre la reacción

El efecto de la radiación en el rango UV en la degradación del PCL a escala de laboratorio fue estudiada utilizando las mejores condiciones de degradación: $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} (0.54mM) y cantidades variables de H_2O_2 .

En vista de que la reacción foto-Fenton es rápida, ésta fue observada en forma minuciosa durante los 30 minutos para observar su comportamiento y la velocidad de mineralización, de esta manera se observa en la Figura 4.25 que ésta se incrementa en presencia de luz (A–C).

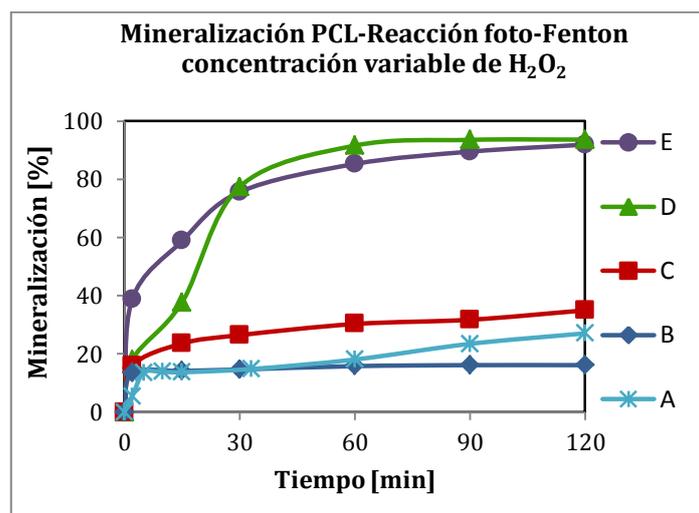


Figura 4. 25: Mineralización de PCL [0.53 mM], $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$ (0.54 mM) y diferentes concentraciones de H_2O_2 :

- (♦) $125 \mu\text{L}$ de H_2O_2 -UV (1.21 mM); (*) $250 \mu\text{L}$ de H_2O_2 (2.43 mM);
- (■) $250 \mu\text{L}$ de H_2O_2 -UV (2.43 mM); (▲) $500 \mu\text{L}$ de H_2O_2 -UV (4.85mM);
- (●) $1000 \mu\text{L}$ de H_2O_2 -UV (9.7 mM).

En presencia de irradiación UV se producen mayores grados de mineralización conforme se incrementa las cantidades de H_2O_2 (B—C—D), esto se observa en los resultados iniciales de la mineralización en todas las cantidades de peróxido de hidrógeno añadido, luego la mineralización se torna lenta hasta el final del tiempo de seguimiento de la reacción.

También se observa que los porcentajes de mineralización son similares cuando se agrega 500 y 1000 μL de H_2O_2 (4.85 y 9.7 mM). Con ambas concentraciones se logra mineralizar el 92% del PCL, por lo que se orientará a aplicar 4.85 mM como concentración óptima para los siguientes ensayos.

Estos resultados se correlacionan con los obtenidos con el propanil. Es decir, parece que la reacción del Fe^{3+} con la luz podría estar inhibiendo, total o parcialmente, la formación de complejos con los cloruros y de esta forma acelerando la mineralización.

Estos resultados son similares a los obtenidos por Houston y Pignatello aunque en condiciones diferentes como la concentración de 0.2 mM de PCL, 0.05 mM de Fe^{3+} , 10 mM de H_2O_2 y a 298 K, que lograron degradar el 100 % de PCL en 30 minutos y mineralizar el 91.3% en 120 minutos.

Con la aplicación de electro-Fenton; Özcan y colaboradores, indican en su trabajo que la degradación del PCL ocurre en los primeros 60 minutos, a los 120 minutos el COT llega a un valor de 12.09 ppm en condiciones de concentración del sustrato de 0.25mM y 0.2 mM de Fe^{3+} y que la mineralización se completa a las 8 horas.

A pesar de la diferencia en las condiciones iniciales ensayadas con la aplicación de técnicas diferentes por los mencionados autores, en este trabajo se han logrado resultados similares.

4.7.5. Influencia de la temperatura sobre la reacción

La acción de la temperatura sobre la reacción de PCL con reactantes Fenton ha sido estudiada con diferentes cantidades añadidas de H_2O_2 y manteniendo constante la cantidad de 0.54mM de Fe^{2+} . La temperatura de trabajo se mantuvo a 323 K (50°C).

En la Figura 4.26 se advierte que el incremento de la temperatura a 323 K no favorece la mineralización del contaminante cuando se utiliza la menor concentración

estudiada de 2.43 mM. Se observa además que cuando se duplica y cuadruplica la concentración del H₂O₂, apenas se logra un aumento del 5%.

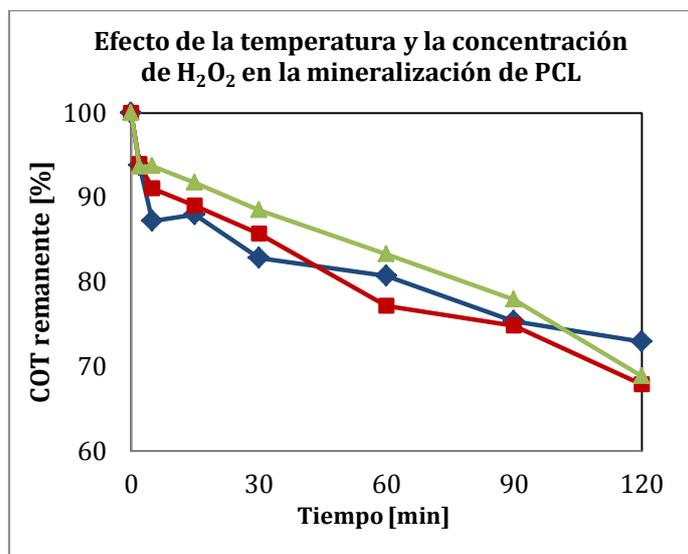


Figura 4. 26: Efecto de la temperatura (323 K) y concentración de H₂O₂ en la mineralización de PCL (0.53mM), 0.54 mM de Fe²⁺, sin irradiación UV
 (♦) 250 µL de H₂O₂ (2.43 mM),
 (■) 500 µL de H₂O₂ (4.85 mM),
 (▲) 1000 µL de H₂O₂ (9.70 mM).

Aunque el aumento de la mineralización no es muy significativa, la adición de 500 µL de H₂O₂ por litro de disolución de PCL continua siendo la mejor relación de concentración H₂O₂/ contaminante para la mineralización por Fenton del PCL.

El incremento del 5% de la mineralización cuando se añade 1000 µL·L⁻¹ disolución de PCL a 323 K con respecto a la reacción a 298 K, probablemente se debe a la menor pérdida de H₂O₂ que se sufre al aumentar la temperatura, que siempre está presente aún con muy buen cuidado en la experimentación (Tabla 4.16).

Efecto de la temperatura y concentración de H₂O₂ en la mineralización de PCL

Volumen de H ₂ O ₂ [µL·L ⁻¹ disolución]	Concentración de H ₂ O ₂ [mM]	Mineralización [%]	
		298 K	323 K
250	2.43	32.95	27.06
500	4.85	31.66	32.14
1000	9.70	26.78	31.13

Tabla 4. 31: Efecto de la temperatura y concentración de H₂O₂ en la mineralización de PCL: C_i= 0.53 mM de PCL; C_i= 30 mg·L⁻¹ de Fe²⁺

4.8. Aplicación de técnicas combinadas para la degradación de picloram

El comportamiento de la degradación y mineralización del PCL ha sido estudiado utilizando las diferentes técnicas de oxidación, sin embargo, no se ha logrado eliminar en forma completa los compuestos intermedios que se forman durante la reacción.

En la Figura 4.27 se muestran los resultados de la aplicación de fotocátalisis sobre TiO_2 –Evonik P25 y TiO_2 –ECT1023t, reacción Fenton y fotoFenton utilizando H_2O_2 en concentraciones variables y la combinación de reactivos Fenton y fotocatalizador a los 15 minutos de iniciada la reacción.

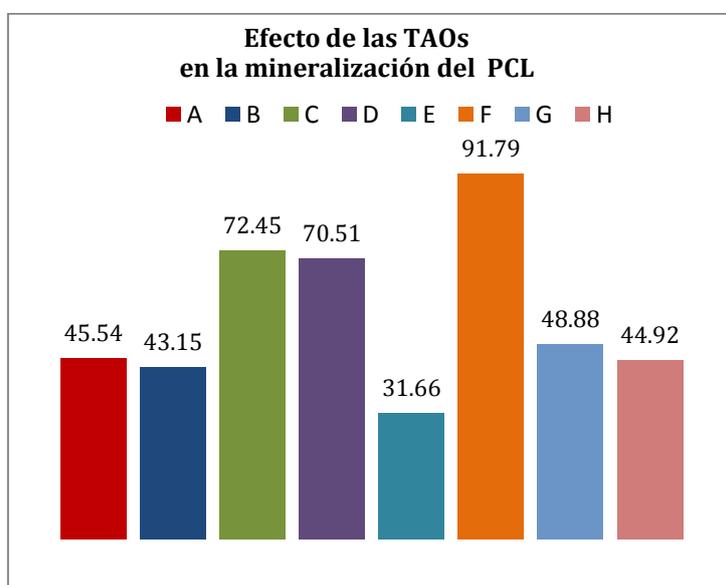


Figura 4. 27: Porcentaje de mineralización de PCL: Concentración inicial 0.53 mM, $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalizador y pH 5.

- A: P25
- B: ECT1023t
- C: P25 + 4.85 mM H_2O_2
- D: ECT1023t + 4.85 mM H_2O_2
- E: 0.54 mM Fe^{2+} + 2.43 mM H_2O_2
- F: 0.54 mM Fe^{2+} + 4.85 mM H_2O_2 + UV
- G: 0.54 mM Fe^{2+} + 1.21 mM H_2O_2 + UV - P25
- H: 0.54 mM Fe^{2+} + 1.21 mM H_2O_2 + UV - ECT1023t

A partir de los datos presentados en este capítulo se puede señalar, que el mayor porcentaje de mineralización logrado del 91.79 % se obtiene en la reacción foto-Fenton, con una concentración del contaminante de 0.53mM, 0.54 mM de Fe^{2+} (30 ppm) y 4.85 mM de H_2O_2 ($500\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ disolución).

Como ya se ha mencionado las técnicas utilizadas no logran el resultado deseado a causa de los intermedios que se forman durante la reacción y que resultan difíciles de degradar, sobre todo los ácidos orgánicos; el ácido fórmico, oxámico, glioxílico, glicólico y oxálico: siendo éste último, el más persistente.

Es de anotar que los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones, indican que existe una degradación y mineralización comparable entre el PCLy el PPN y tampoco se logra obtener el 100% de mineralización del PCL con la aplicación de las técnicas hasta aquí utilizadas, por lo que se propone combinar técnicas para mejorar el tiempo mineralización completa.

La tendencia general de la mineralización del PCL observada en la misma figura nos muestra que ésta resulta ser más eficiente cuando se adiciona peróxido de hidrógeno.

La adición de H₂O₂ a las reacciones fotocatalíticas con P25 y ECT1023t produce mayor rendimiento en la mineralización, puesto que con el P25 el aumento va del 45.54% (A) al 72.45% (C) y con el ECT1023t del 43.14% (B) al 70.5% (D) demostrando ambos una eficiencia similar.

Al comparar los resultados de la reacción Fenton (E) y las combinadas Fenton – fotocatalizador (G y H), se puede notar que éstas últimas son favorables, lo que se deduce al contrastar los datos de los porcentajes de mineralización de las reacciones E (31.66%) y G (48.88%) y H (44.92%), resultando ser la reacción combinada con P25 la de mayor eficiencia que con ECT1023t, aunque el incremento no es importante, lo que puede explicarse por la mayor disponibilidad de centros activos del fotocatalizador del P25 para la degradación de los intermedios.

En las reacciones Fenton el compuesto parental se degrada rápidamente al agregar el H₂O₂ y se espera que la actividad de los catalizadores en las reacciones combinadas produzca la mineralización de los productos intermedios.

Para evaluar los resultados de las reacciones combinadas se realizaron mediciones de carbono orgánico total (COT) durante 6 horas para establecer el tiempo de menor carga orgánica y determinar la toxicidad sobre las bacterias luminiscentes *Vibrio fischeri*.

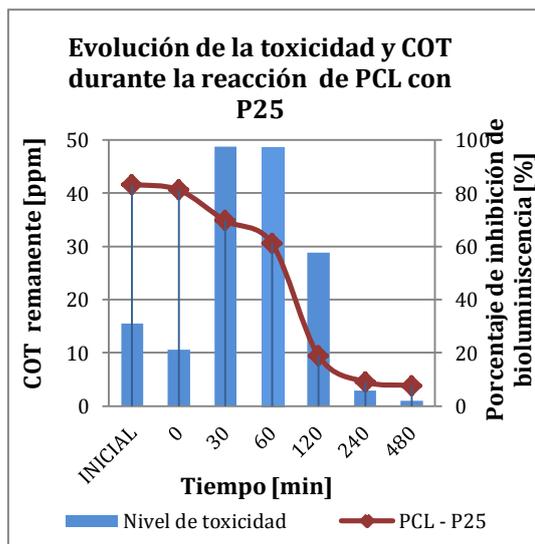


Figura 4. 28: Evolución de la toxicidad y COT de la reacción de PCL con concentración de 0.53mM, 1 g·L⁻¹ de P25, pH 7

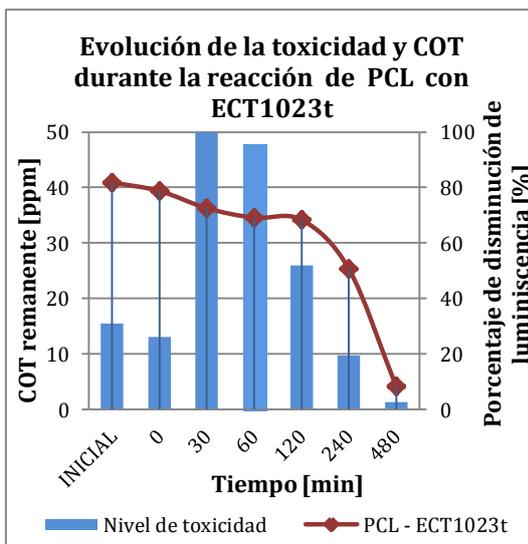


Figura 4. 29: Evolución de la toxicidad y COT de la reacción de PCL con concentración de 0.53mM, 1 g·L⁻¹ de ECT1023t, pH 7

En la Figura 4.28 se observa la evolución del COT de la reacción de degradación fotocatalítica del PCL en disolución acuosa bajo las condiciones descritas, a pH 7 con P25 y en la Figura 4.29 los resultados con ECT1023t.

Con P25 la mineralización avanza en forma poco acelerada hasta los 60 minutos con una reducción del contaminante del 26.6% y luego se sostiene una reducción paulatina hasta llegar al 89.07% de mineralización a las 4 horas y 90.75% al terminar las 8 horas.

Con ECT1023t la tendencia poco acelerada en la reducción del COT se extiende hasta los 120 minutos con un porcentaje de 16.42%, esto es una hora más que con el P25, a partir de este tiempo ocurre una disminución del COT hasta llegar al 89.73% al finalizar las 8 horas.

Como se puede apreciar, a pesar de la diferencia en las variaciones del COT la mineralización con ambos catalizadores llega a casi los mismos valores y en el mismo tiempo.

En las mismas figuras también se aprecia las variaciones de los niveles de toxicidad del PCL durante 8 horas de reacción tanto con el P25 como con el ECT1023t. Al inicio el compuesto parental presenta una toxicidad moderada, que luego se incrementa a los 30 y 60 minutos y después de los 120 minutos comienza un descenso que culmina a las

8 horas con valores de alrededor del 2% de disminución de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*.

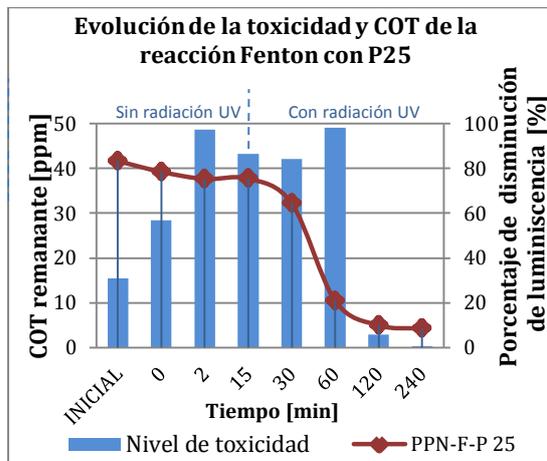


Figura 4. 30: Evolución de la toxicidad y COT de la reacción Fenton combinada de PCL con concentración de 0.53mM, 1 g·L⁻¹ de P25

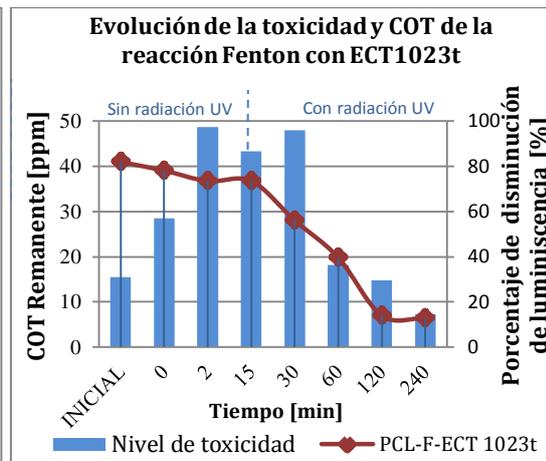


Figura 4. 31: Evolución de la toxicidad y COT de la reacción Fenton combinada de PCL con concentración de 0.53mM, 1 g·L⁻¹ de ECT1023t

La combinación de la reacción Fenton y el uso de fotocatalizador a los 15 minutos de iniciada la reacción resulta una alternativa para la degradación y mineralización de PCL, pues reduce el 88.1% del COT a los 120 minutos con el uso de P25 y el 82.93% con ECT1023t.

Al finalizar las 4 horas la mineralización del contaminante llega al 89.9% con P25 y 84.26% con ECT1023t.

En relación a la toxicidad, se observa que el compuesto parental tiene una toxicidad moderada del 30.94% (pH=7), al tiempo 0; cuando la disolución contiene cantidades de hierro, la toxicidad aumenta y muestra el 56.89% de disminución de la luminiscencia de las fotobacterias. Conforme continúa la reacción, la toxicidad aumenta a 98.26% a los 60 minutos con P25, lo que demuestra que los intermedios poseen características más tóxicas que el compuesto parental. Con ECT1023t la toxicidad se mantiene alta con un valor de 95.75% en la disminución de la bioluminiscencia hasta los 30 minutos. A partir de este tiempo la toxicidad disminuye a valores de 0.5% con P25 y con ECT1023t se reduce hasta alcanzar el 14% a las 4 horas. Los resultados presentados agregan una buena posibilidad de reducir el tiempo de destoxificación de aguas contaminadas con un contenido alto de carga orgánica tóxica, siendo la combinación Fenton-P25-UV la que presenta mejores resultados.

Conclusiones

- El ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico (PCL) presenta a $\text{pH}_i=7$ los mejores resultados en la degradación con P25 y coincide con la mineralización. La adsorción es mayor a $\text{pH}_i=3$ que al resto de valores de pH estudiados, 5 y 7, aunque en todos los casos es poco significativa.
- Con ECT 1023t, el pH_i óptimo para la degradación del PCL es 3 y hay coincidencia con la adsorción del sustrato, aunque la mineralización ocurre mejor a $\text{pH}_i=7$.
- Los estudios FTIR han mostrado dos tipos de interacción diferente, una formando dímeros y otra mediante una interacción que implica al par de electrones del átomo de nitrógeno piridínico. La correlación con los estudios de degradación parecen indicar que la primera de estas interacciones es la más efectiva para la degradación.
- La degradación y la mineralización del PCL es más eficiente, a medida que el valor de la concentración inicial es menor. La reducción de la concentración de PCL de 100 a 50 ppm redujo el tiempo de degradación a la mitad con los fotocatalizadores utilizados (P25 y ECT1023t). El progreso de la mineralización del sustrato es muy similar con ambos fotocatalizadores, manifestando una ligera diferencia al término de la reacción.
- Los datos cinéticos experimentales de la fotodegradación del PCL se ajustaron a cinéticas de primer orden como aproximación del modelo de Langmuir-Hinshelwood, para concentraciones bajas de sustrato, dando buenos resultados. Los valores de la constante cinética aparente así obtenidos presentaron una dependencia con el valor del pH inicial de la reacción. Con P25, los valores de la constante aparente de orden uno k° aumentan conforme aumenta el valor del pH inicial de la suspensión, mientras que para el ECT el valor del k° a $\text{pH}_i=3$ es mayor que a $\text{pH}_i=7$ y $\text{pH}_i=5$. Los valores óptimos de k° para la reacción con P25 es de $k^\circ=4,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a $\text{pH}_i=7$ ($r^2=0,9943$) y $k^\circ=9,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la reacción con ECT1023t a $\text{pH}_i=3$ ($r^2=0,9987$).

- Al realizar la comparación de las constantes de degradación aparente por área superficial de los catalizadores utilizados, ($k^o_{ECT1023t}/k^o_{P25}$), el ECT1023t demuestra ser más eficiente que el P25.
- El efecto de los intermedios sobre la cinética de fotodegradación del PCL produce la pérdida de linealidad de la representación $\ln(C/C_0)$ vs t como consecuencia de su acción que alteran la cinética de la reacción, acelerándola (P25) o produciendo el efecto contrario (ECT1023t). Este efecto tiene lugar a diferentes porcentajes de degradación: Con P25 al 21.2% (pH 3), 29.68% (pH 5), 36.48% (pH 7), y 23.17% (pH 5-H₂O₂) y con ECT1023t al 33.8% (pH 3), 18.1 % (pH 5), 22.47% (pH 7), y 22.54 % (pH 5-H₂O₂).
- Las isotermas de Langmuir y Freundlich representadas nos muestra que la adsorción del PCL sobre la superficie del P25 es moderada y el valor de n relativamente alto en el esquema de Freundlich, lo que implica la distribución irregular de la energía en los sitios de adsorción, que sugieren que la interacción podría poseer cierta naturaleza química.
- Los parámetros de las isotermas del ECT1023t nos muestran que este fotocatalizador tiene mayor capacidad de adsorción (Q_0) para el PCL que el P25. El parámetro n determinado es mayor que 1 para ambos fotocatalizadores, aunque en el caso del P25 n es mayor, lo que indicaría la existencia de una mayor interacción de la molécula de PCL con el P25 que con el ECT1023t. Este hecho se fortalece con el valor de la adsorción máxima, K_F , del modelo Freundlich que resulta ser mayor en el caso del P25. Un valor de n alto pudiera estar relacionado con mayores interacciones laterales entre las moléculas de sustrato sobre la superficie del fotocatalizador, dato que se correlaciona con las observaciones de señales debidas a dímeros de PCL a través de los espectros FTIR.
- La aplicación de peróxido de hidrógeno contribuye a mejorar la degradación fotocatalítica del PCL: Con P25, una concentración 4.85 mM de H₂O₂ y pH_i=5 se elimina el 64.21% del sustrato y mineraliza el 69.71% en dos horas. Con ECT1023t, la misma concentración de H₂O₂ y pH_i=3, el PCL se degrada el

99.28% y a $\text{pH}_i=5$ se logra el mayor porcentaje de mineralización (70.5%) en 2 horas.

- Las mejores condiciones obtenidas para la degradación del PCL (0.53mM) por reacción Fenton son: 150 ppm de Fe^{2+} (0.54 mM), 250 μL de H_2O_2 (30% w/w) (2.43 mM). La máxima mineralización obtenida bajo las condiciones descritas es 32.95%. Con utilización de irradiación UV la eliminación de la carga orgánica mejora y se logra mineralizar el 92% de PCL utilizando la misma concentración de Fe^{2+} (0.54 mM) y el doble del volumen añadido de H_2O_2 (500 μL por litro de disolución=4.85mM). La adición de cantidades mayores de H_2O_2 no tiene efecto positivo en esta reacción.
- El incremento de la temperatura de reacción a 323K no produce un efecto significativo en el rendimiento de la reacción y mantiene el mismo comportamiento que la reacción Fenton a 298 K; esto es, que el incremento de H_2O_2 disminuye el porcentaje de mineralización. El efecto positivo apenas representa el 0,5% con adición de una concentración 4.85 mM de H_2O_2 .
- La mineralización del PCL en disoluciones acuosas presenta mejores resultados cuando se aplica la técnica combinada Fenton – P25 que la de Fenton-ECT1023t, sin embargo éstos solo representan el 5% adicional. La técnica combinada con el ECT1023t tiene resultados adversos con respecto a la reacción solo con fotocatalizador. La aplicación de las técnicas combinadas reducen el tiempo de reacción de 8 a 4 horas para alcanzar resultados similares que la reacción no combinada.
- El pH óptimo para la degradación de PCL (0.53mM) con P25 ($1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) es 7, con estas condiciones se degrada el 54% en 120 minutos. A $\text{pH}_i= 3$ y con el fotocatalizador ECT1023t se degrada el 77.6% de PCL, manteniendo el resto de las condiciones iguales.
- Ambos fotocatalizadores mineraliza mejor a $\text{pH}_i=7$, el 56.7% con P25 y el 48.1% con ECT1023t. El PCL y sus productos intermedios no logran mineralizarse completamente a las 8 horas quedando un COT remanente del 3.85 ppm con el P25 y de 4.2 ppm con ECT1023t.

- La toxicidad residual en porcentaje de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* es de 2.1% (P25) y de 2.69% (ECT1023t).
- En los estudios de Fenton y fotoFenton se han obtenido mejores resultados de mineralización que los obtenidos con propanil, poniendo en evidencia la menor formación de ferrocomplejos que inhiben el proceso.
- Aplicando las técnicas combinadas Fenton-fotocatalizador se logra reducir el COT a 4.2 ppm a las 4 horas cuando se aplica P25 y a 6.44 ppm en el mismo tiempo con el empleo de ECT1023t. A pesar de esto, las disoluciones de PCL mantienen una toxicidad de 0.5% a las 4 horas (P25) y de 14.65% con ECT 1023t, probablemente a causa de la presencia de intermedios ácidos difíciles de degradar.

4.9. Bibliografía

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2007, FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides. Picloram. <http://www.fao.org>.
- [2] Y-B. G. Espinoza Gil, J. Rodríguez A., FIMCP-ESPOL (2008).
- [3] L.B.O. dos Santos, J.C. Masini, Talanta 72 (2007) 1023–1029.
- [4] L. M. Albuja I., C. Cazco, Fac. Ing. CC. Agrop. Univ. Técn. del Norte, (2008).
- [5] M.E. Close, L. Pang, J.P.C. Watt, K.W. Vincent, Geoderma 84 (1998) 45.
- [6] Mandy Tu, C. Hurd, J. M. Randall, Weed Control Methods Handbook: The Nature Conservancy (2001) All U.S. Government Documents (Utah Regional Depository).Paper 533.
- [7] R. Zhang, A. J. Krzyszowska-Waitkus, G. F. Vance, J. Qi, Adv. in Environmental Research 4 (2000) 59-68.
- [8] Y.C.Berisford, P. B. Bush, J. W.Taylor, Weed Science, 54 (2006) 391–400.
- [9] R. W. Bovey, C. W Richardson, J. Environ. Qual, V. 20, No. 3 (1991) 528-531.
- [10] L.B. O. dos Santos, C. M. C. Infante, J. C. Masini, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 21, No. 8 (2010) 1557-1562.
- [11] A. L Cerdeira, N. A. G dos Santos, M. C. P. Y Pessoa, M. A. F Gomes, V. L. Lanchote, J. Environ. Sci. Health, Part B: 40 (2005) 159.
- [12] A. P. Pinho, A. T., Matos, L. A. Morris, L. M. Costa, Planta Daninha 25 (2007) 125.
- [13] S.Meru, K. Liber, K.Stonefiel, K. Solomon, G. Stephenson, Arch. Env. Cont. Toxicol. 19 (1990) 572.
- [14] G. Palma, A. Sanchez, Y. Olave, F. Encina, R. Palma, R. Barra, Chemosphere 57 (2004)770-767.
- [15] A.Ghauch, Chemosphere 43 (2001)1109-1117.
- [16] P.L. Houston, J. Pignatello, Wat. Res. Vol. 33, No. 5(1999) 1238-1246.
- [17] M. A. Rahman, M. Muneer, J. Environ. Sci.and Health 40 (2005) 247–267.
- [18] A. Özcan, Y. Şahin, A. Savaş, M. Coparal, M. A. Oturan, J. Hazardous Materials 153 (2008) 718–727.
- [19] B. Abramovic, D. Šojića, V. Despotović, D. Vioneb, M. Pazzib, J.Csanádi, Applied Catalysis B: Environmental105 (2011) 191–198.

- [20] J. T. Stevens, D. D. Sumner, *Herbicides: Chapter 20 in Handbook of pesticide toxicology*, Vol. 3 Classes of herbicides (1991). W.J. Hayes Jr., E. R. Laws Jr. Eds. Academic Press, Inc. San Diego, California. 1576.
- [21] M. R. C. Massaroppi, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14 No. 1 (2003) 113-119.
- [22] G-M. Zeng, Yi Zhang, Lin Tang, Li-Juan Chen, Ya Pang, Chong-Ling Feng, Guo-He Huang, Cheng-Gang, Niu, *Int. Journal of Environmental Analytical Chemistry* 92:6 (2010)729-741.
- [23] PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America (San Francisco, CA) (2011), <http://www.pesticideinfo.org>.
- [24] J. F. Fairchild, K.P. Feltz, K.P. Allert, A.L. Sappington, L.C. K. J. Nelson, J.A. Valle, *Environ. Toxicol. Chem*, V 27 (2008) 623–630.
- [25] R.G. Botelho, J. B. Santos, T. A. Oliveira, R.R. Braga, E.C.M. Byrro, *Planta Daninha*, V. 27, No. 3 (2009) 621-626.
- [26] R.G. Botelho, J. B. Santos, K. M. Fernandes, C. A. Neves, *Tox. Environ. Chem.*, Vol. 94, No. 1 (2012) 121–127.
- [27] M. Reuber, *J. of Toxicology and Environmental Health.*, Vol. 7, 2 (1981).
- [28] R.G. Botelho, C.M. Froes, J.B Santos, *Braz. J. Biol.*, Vol. 72, No. 1 (2012) 141-146.
- [29] U.S. EPA, *Drinking Water Advisory: Pesticides*, Second Ed., Lewis Publishers, Chelsea, 1991, 819.
- [30] FAO Specifications and evaluations for picloram (2004) p.12:<http://www.fao.org/ag/agp/agpp/pesticid/>.
- [31] J. Araña, J.A. Ortega Méndez, J.A. Herrera M., J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J. Pérez Peña, *Applied Catalysis B: Environmental* 113–114 (2012) 107–115.
- [32] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 317.
- [33] C. Maillard, C. Guillard, P. Pichat, *Chemosphere* 24 (1992) 1085-1094.
- [34] G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo, *J. Chem. Soc. Faraday trans I* 75 (1979) 736.
- [35] Y. Wang C. S. Hong, *Wat. Res.* 33 (1999) 2031-2036.
- [36] E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. Araña, J. M. Doña Rodríguez, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, *Catalysis Today* 129 (2007) 256–262.



CAPÍTULO 5

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA DEGRADACIÓN DE LOS FUNGICIDAS DIFENOCONAZOL Y PROPICONAZOL POR MEDIO DE FOTOCATÁLISIS CON ÓXIDO DE TITANIO Y REACCIONES FENTON Y FOTOFENTON

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA DEGRADACIÓN DE LOS FUNGICIDAS DIFENOCONAZOL (DFCNZ) Y PROPICONAZOL (PCNZ) POR MEDIO DE FOTOCATÁLISIS CON ÓXIDO DE TITANIO Y REACCIONES FENTON Y FOTOFENTON

5.1. Introducción

El banano (*Musa spp*) es un componente básico de la dieta ecuatoriana y consumido por los habitantes de algunos países desarrollados hacia donde el Ecuador exporta casi un tercio de la producción mundial.

La *Mycosphaerella fijiensis* es un hongo patógeno que causa la enfermedad de la Sigatoka negra y que está presente en la mayoría de las plantaciones de banano que crecen en las regiones tropicales y subtropicales del planeta, constituyéndose en una amenaza para la producción de la fruta y la seguridad alimentaria de las poblaciones de escasos recursos. Por otro lado, las plantaciones de banano requieren del uso intensivo de fungicidas como medio primario de control de la enfermedad en los monocultivos de gran superficie, cuya aplicación se efectúa generalmente por aspersión aérea.

Las aspersiones aéreas de los pesticidas utilizados para evitar las enfermedades del banano dependen del modo de la aplicación y de las condiciones meteorológicas, por lo que generalmente éstas no se aprovechan, dejando sin cubrir hasta el 90 % de la superficie afectada por los patógenos [1].

Gran parte de los pesticidas aplicados se pierden en la atmósfera [2] por volatilización, por deriva e influencia del viento, dependiendo de sus propiedades físicas como presión de vapor, temperatura y humedad [3], con lo cual puede esperarse que los sistemas acuáticos y terrestres cercanos y los alimentos presenten algún grado de contaminación [4], lo que ha despertado el interés en estudios sobre la presencia de los fungicidas, métodos de análisis, degradación y el grado de afectación a la salud [5], fundamentalmente de aquellos que habitan cerca de las plantaciones.

El difenoconazol (DFCNZ) y el propiconazol (PCNZ) son fungicidas de amplio espectro de la familia de los triazoles [6], que actúan como inhibidores de la biosíntesis del ergosterol de las membranas celulares, deteniendo el desarrollo de los patógenos. El DFCNZ actúa principalmente deteniendo el desarrollo de las hifas secundarias del

patógeno dentro de los tejidos de la planta y con menor intensidad sobre el desarrollo y la virulencia de los conidios de los hongos [7-8], mientras que el PCNZ lo hace en el momento de la penetración, primordialmente en la formación de haustorios secundarios del hongo dentro del tejido vegetal.

El PCNZ ha podido encontrarse en concentraciones altas en agua de drenes adyacentes a las bananeras en Costa Rica, con valores hasta de $24.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de agua [9].

En muestras de alimentos, el DFCNZ ha dado resultados positivos en el 43 % de una muestra de 106 jugos de frutas [10]. También está presente en el 16.1% de muestras de papaya y uvas que dieron resultados positivos en el contenido de triazoles⁴ [11].

Existe numerosa bibliografía que hace referencia a las aplicaciones del PCNZ y el DFCNZ en una amplia gama de cultivos debido a su capacidad para controlar diversas enfermedades de hongos [12-13]. Sin embargo, también presentan una eficacia variable que depende de los diferentes géneros de hongos.

El tratamiento con PCNZ a las semanas 25 y 30 en parcelas de banano pobladas con *M. fijiensis* no resulta ser muy eficaz, pues permite el desarrollo de la enfermedad en las semanas siguientes [14].

En otros casos, se ha detectado resistencia cruzada de la *M. fijiensis* hacia algunos grupos químicos de fungicidas, como benomyl [15], PCNZ [16] y azoxistrobin [17].

La literatura científica presenta algunos estudios de disipación de ambos fungicidas; entre ellos, los de DFCNZ en arroz [18], manzanas, uvas [19] y suelos [20] siguiendo una cinética de primer orden.

Estudios experimentales realizados por Bing *et al.* sobre la degradación de PCNZ y DFCNZ en suelos tropicales dieron como resultados que el tiempo de vida media es de 15.8 y 13.8 días respectivamente y que el residuo de los fungicidas eran inferiores a $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en un tercer muestreo [21].

Aparte de la degradación natural en suelos de tipo arcilloso, se ha podido degradar el DFCNZ depositado sobre una superficie de cuarzo en presencia de oxidantes

⁴Fungicidas que tienen en su estructura química 1 anillo de con átomos de carbono, 3 átomos de nitrógeno en lugar del carbono y dos dobles enlaces.

atmosféricos con una constante de degradación de $7.1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (radicales HO•) y por ozonólisis siguiendo modelos Langmuir Rideal (L-R) and Langmuir-Hinshelwood (L-H). Los resultados obtenidos en ambas experiencias muestran que el tiempo de vida atmosférica del DFCNZ es del orden de varios meses, lo que significa que este plaguicida es relativamente persistente, y puede ser transportado a largas distancias [22].

El DFCNZ; sometido a una oxidación electroquímica usando diamante dopado con boro como ánodo, ha demostrado ser adecuado para eliminar casi por completo el fungicida con una constante de velocidad aparente que aumenta con la densidad de corriente y la presencia como electrólito de fondo (electrólito soporte) de una disolución de NaCl, mientras que es poco afectado por la temperatura y el pH [23].

El PCNZ ha sido encontrado en aguas tratadas y no tratadas, lo que significa que no es afectado por el tratamiento del agua. En estudios de incubación con lodos activados se ha demostrado una ligera degradación y alta absorción de PCNZ [24].

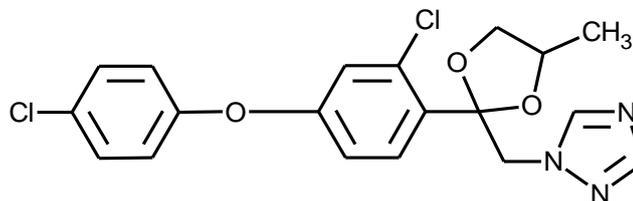
Varias técnicas analíticas han sido validadas y empleadas para determinar las concentraciones de los PCNZ y DFCNZ en aguas superficiales y subterráneas, entre ellas GC-MS basadas en el método DI-SPME [25], LC-MS/MS [26].

En la literatura disponible no han sido encontrados estudios realizados de degradación por fotocátalisis heterogénea y homogénea o por medio de reacciones Fenton en ausencia de irradiación UV.

5.2. Características químicas y físicas

5.2.1. Difenoconazol (DFCNZ)

Estructura química:



Fórmula Química:

$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$

Nomenclatura IUPAC:

1-[2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-4-metil-1,3-dioxolan-2-ilmetil]-1H-1,2,4-triazol

Otras nomenclaturas:

1-[[2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-4-metil-1,3dioxolan-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol

(Chemical Abstract)

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

Peso Molecular:

406.26

N° CAS:

119446-68-3

Aspecto físico:

Sólido cristalino blanco

Punto de fusión:

82.5 °C

Densidad relativa:

1.37 g·mL⁻¹

Solubilidad en agua:

15 mg·L⁻¹ a 293 K

Presión de vapor:

3.33·10⁻⁸ Pa a 298 K

Característica de disociación:

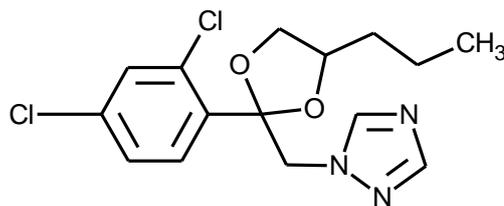
pKa= 1.07

Constante de la Ley de Henry:

8.22 x 10⁻¹² atm· m³·mol⁻¹ a 298 K

5.2.2. Propiconazol (PCNZ)

Estructura química:



Fórmula Química:

$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$

Nomenclatura IUPAC:

1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-ilmetil]-1*H*-1,2,4-triazol.

Otras nomenclaturas:

1-[[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il]metil]-1,2,4-triazol (ChemicalAbstract).

Peso Molecular:

342.22

N° CAS:

60207-90-1

Aspecto físico:

Líquido viscoso amarillo

Punto de fusión:

-23 °C

Densidad relativa:

1.32 g·mL⁻¹

Solubilidad en agua:

100 mg·L⁻¹ a 293 K

Presión de vapor:

0.056·10⁻⁸ Pa a 298 K

Característica de disociación:

pKa= 1.09

Constante de la Ley de Henry:

9.08 x 10⁻¹⁰ atm·m³·mol⁻¹ a 298 K

5.3. Toxicidad

Los triazoles; entre ellos el DFCNZ y PCNZ, son considerados de baja toxicidad por vía oral.

Las exposiciones continuas y prolongadas a estos fungicidas por las diferentes vías producen trastornos que requieren atención:

- La inhalación del polvo puede causar irritación respiratoria, laringitis y dolores en el pecho;
- El contacto continuo de la piel con PCNZ y DFCNZ produce irritación, sequedad y resquebrajamiento de la piel;
- El contacto con los ojos causa irritación, dolor, lagrimeo, sensación de ardor, visión borrosa y riesgo de serio daño ocular;
- La intoxicación por ingestión provoca dolor abdominal y náuseas.

El riesgo ecológico por el uso de los triazoles va dirigido principalmente hacia los organismos acuáticos, con algunas diferencias en cuanto al grado de toxicidad.

Fungicida	Ratas ¹⁾	Conejos ²⁾	Aves ³⁾	Peces ⁴⁾	Abejas ⁵⁾
	LD ₅₀	LD ₅₀			
	[mg·kg ⁻¹]			ppm	
Difenoconazol	1.453	2.010	PNT	HT	PNT
Propiconazol	1.517	> 4.00	PNT	MT	PNT

Tabla 5. 1: Rangos de toxicidad de DFCNZ y PCNZ

1) LD50: dosis oral

2) LD50: dosis dermal

3) Aves LD 50(oral): Prácticamente no tóxico (PNT > 2000); ligeramente tóxico (ST = 501 - 2,000); moderadamente tóxico (MT= 51 - 500); altamente tóxico (HT = 10 - 50); excesivamente tóxico (VHT<10).

4) Peces LC 50: PNT >100; ST = 10 - 100; MT = 1 - 10; HT = 0.1-1; VHT <0.1.

5) Abejas: HT (muerte al contacto o con residuos); MT (muerte si se aplica directamente sobre las abejas); PNT = (con relativa poca precaución).

En la tabla 5.1 se detallan los rangos de toxicidad para los mamíferos y las especies silvestres [27]. En ella se observa que sólo el DFCNZ es altamente tóxico para los peces.

5.3.1. Compuestos intermedios o metabolitos del difenoconazol

Estudios realizados sobre el metabolismo en plantas, animales y en el medio ambiente de las moléculas de DFCNZ; marcadas con carbono-14 en el anillo clorofenoxi, clorofenilo y en el de triazol, presentan un conjunto de metabolitos que se forman, determinándose que el DFCNZ es metabolizado rápidamente en 1-[2-cloro-4-(4-hidroxi-fenoxi)-fenil]-2-(1,2,4-triazol)-1-il-etanol (MD2) eliminando el anillo de oxalano, luego se produce la escisión de la molécula en el anillo triazol (MD11) y la fracción de clorofenoxifenil. Otros metabolitos se muestran en la Tabla 5.2A y B [28].

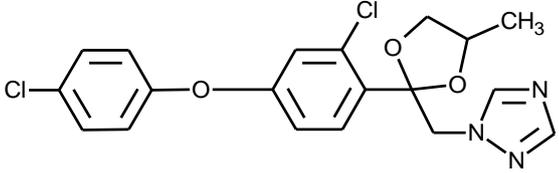
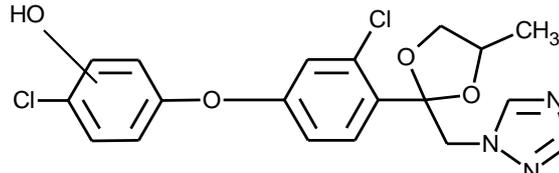
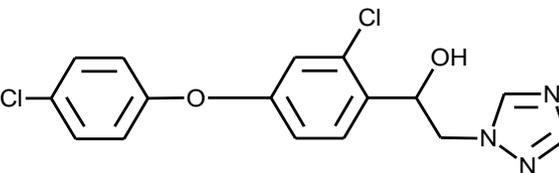
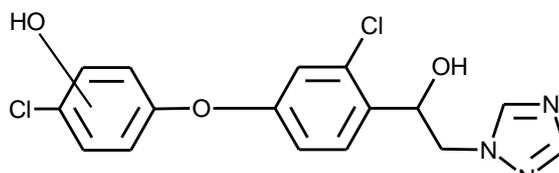
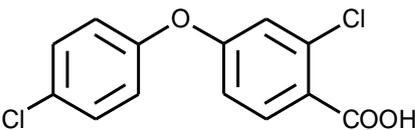
Difenoconazol 1-[2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-4-metil-1,3-dioxolan-2-il-metil]-1H-1,2,4-triazol	
Hidroxidifenoconazol (MD1)	
1-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)-fenil]-2-(1,2,4-triazol)-1-il-etanol (MD2)	
1-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)-fenil]-2-(1,2,4-triazol)-1-il-etanol (MD3=M2-hidroxilado)	
Ácido 2-cloro-4-(4-clorofenoxi)-benzoico (MD4)	

Tabla 5. 2A: Metabolitos de DFCNZ

Ácido 2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil-hidroxi-etanoico. (MD5)	
2-cloro-4-(4-clorofenoxi)-benzoato de metilo (MD6)	
2-clorofenil-(4-metil-1,3-dioxolan-2-il)metil-1H-1,2,4-triazol (MD7)	
Ácido 2-amino-3-(1,2,4-triazol-1-il)propanoico (MD8)	
Ácido 2-(1,2,4-triazol-1-il)etanoico (MD9)	
Ácido 2-hidroxi-3-(1,2,4-triazol-1-il)propanoico (MD10)	
1,2,4-triazol (MD11)	

Tabla 5. 2B: Metabolitos de DFCNZ

Los niveles más altos de los residuos tóxicos totales (RTT) se localizan en el hígado y en los tejidos de las ratas y en tejidos y leche de cabras lactantes. La mayor cantidad de los RTT se excretan rápidamente según Capps *et al.*-1990.

En muestras de vegetales se determina que el DFCNZ es absorbido y metabolizado lentamente, por lo que el compuesto parental es el residuo dominante.

Los metabolitos de DFCNZ en este tipo de muestras son diferentes a los que se producen en el metabolismo animal, como son el ácido 2-amino-3-(1,2,4-triazol)-1-il-propanoico (MD8), ácido 2-(1,2,4-triazol)-1-il etanoico (MD9) y ácido 2-amino-3-(1,2,4-triazol)-1-il-propanoico (MD10).

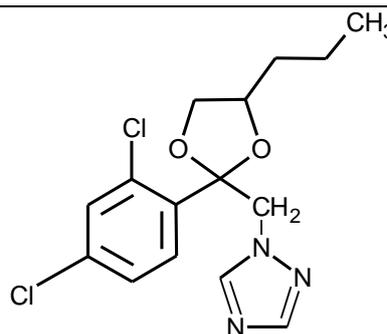
5.3.2. Compuestos intermedios o metabolitos del propiconazol

El PCNZ es una mezcla racémica de cuatro estereoisómeros, que están separados en *cis* y *trans*diastereómeros. Los cuatro estereoisómeros de PCNZ proporcionan un alto nivel de actividad biológica a causa de la acción combinada de todos los isómeros, que además varía entre patógenos. El metabolismo del PCNZ en las plantas, en los animales y en el ambiente ha sido objeto de estudio marcando el grupo fenilo y el triazol con ^{14}C . Los principales metabolitos encontrados se relacionan con la hidroxilación de la cadena lateral del grupo oxalano (MP8) [29].

Los niveles más altos del residuo radiactivo total (RRT) obtenidos (metabolitos) se presentan más en el hígado que en otros tejidos y la mayor parte se excreta rápidamente. Sin embargo, estudios realizados en ratones machos observan el aumento en la incidencia de tumores en el hígado cuando son expuestos a dosis extremadamente altas de PCNZ [30].

La fotólisis del PCNZ en hexano y en una disolución metanólica bajo la irradiación de una lámpara de mercurio originó una mezcla de 8 productos (Tabla 5.3A, 5.3B) el mayor producto aislado es el anillo de triazol, un producto monoclorado con la eliminación del anillo de dioxalano. El anillo de triazol también fue el producto identificado en mayor proporción cuando el PCNZ fue expuesto a una película delgada dentro de una botella pirex con luz natural durante un mes [31].

Propiconazol
1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il]metil-1H-1,2,4-triazol



1-[2-(2-clorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il]metil-1H-1,2,4-triazol (MP1)

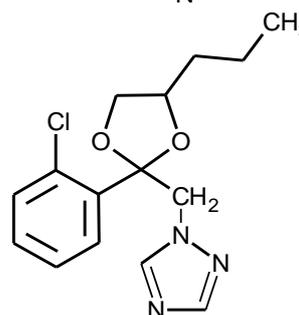
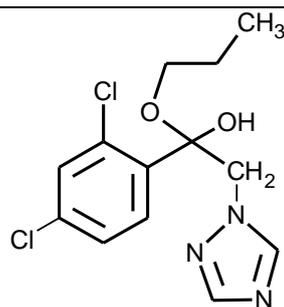
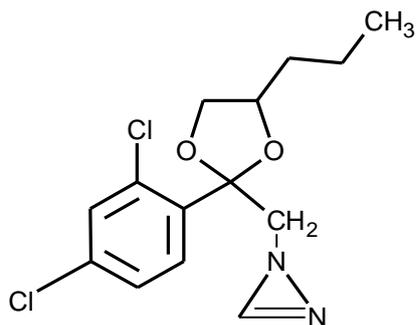


Tabla 5. 3A: Metabolitos de PCNZ

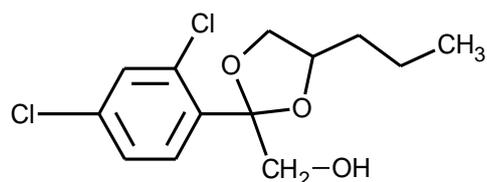
1-(2,4-diclorofenil)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-1-propoxi-etanol;
(MP2)



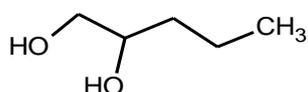
1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il]metil-1H-2H-diazirina (MP3)



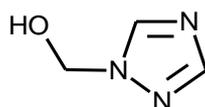
2-[(2,4-diclorofenil)-4-propil-1,3-dioxolan-2-il]metanol (MP4)



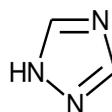
1,2-pentanodiol (MP5)



1,2,4-triazolilmetanol (MP6)



1,2,4-triazol (MP7)



Propiconazol hidroxilado en la cadena lateral del anillo oxolano (MP8)

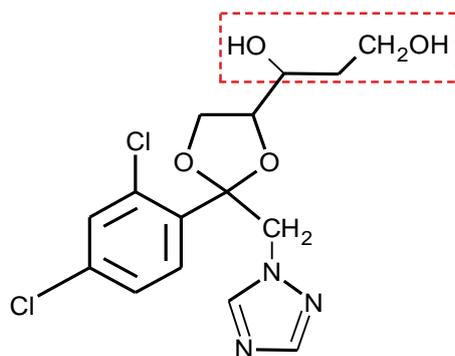


Tabla 5. 3B: Metabolitos de PCNZ

5.4. Aplicaciones del Difenconazol y Propiconazol en los cultivos de banano

El DFCNZ y el PCNZ se usan contra enfermedades complejas en frutas como las uvas, en tubérculos (patatas, remolacha), semillas oleaginosas: soja, cereales (trigo y cebada, arroz), plantas ornamentales, entre otros, en aplicaciones que varían entre 25 - 125 g·ha⁻¹.

Ambos fungicidas proporcionan una actividad preventiva, curativa y erradicante contra: Ascomicetos, Basidiomicetos y Deuteromicetos incluyendo *Alternaria*, *Ascochyta*, *Cercospora*, *Cercosporidium*, *Colletotrichum*, *Guignardia*, *Mycosphaerella*, *Phoma*, *Ramularia*, *Rhizoctonia*, *Septoria*, *Uncinula*, *Venturiaspp.*, *Erysiphaceae*, Uredinales (royas) y varios agentes patógenos transmitidos por la semilla.

En las plantaciones de banano de gran extensión, los fungicidas se aplican con equipos aéreos tomando en consideración las condiciones atmosféricas; como evitar las aplicaciones con viento, humedad excesiva en las hojas, el riesgo de lluvias o temperatura superior a 28° C.

La aplicación del fungicida (DFCNZ o PCNZ) se la efectúa en suspensiones de aceite o emulsiones de aceite-agua. La dosis puede variar dependiendo de la intensidad de la infección.

Se recomienda aplicar máximo 8 veces al año entre los meses de diciembre a agosto; entre los cuales se encuentra la época de lluvia (enero-mayo), alternándolos con otros fungicidas que tenga otros grupos químicos y diferente modo de acción debido a la resistencia de la *Mycosphaerella* causantes de la sigatoka.

5.5. Estudio de la cinética de degradación del Difenconazol y Propiconazol por catálisis heterogénea con TiO₂.

En el presente apartado se realiza el seguimiento de la degradación y mineralización de los fungicidas DFCNZ y PCNZ bajo la aplicación de fotocátalisis heterogénea con TiO₂ comercial y ECT1023t así como de la reacción Fenton en presencia y ausencia de irradiación UV.

5.5.1. Estudio cinético del DIFENOCONAZOL

Efecto del pH

A continuación se expone el estudio realizado sobre la degradación por fotocátalisis heterogénea con los fotocatalizadores Evonik P25 y ECT1023t de las suspensiones de DFCNZ con una concentración inicial de 12 ppm (0.0295 mM).

TiO₂- P 25

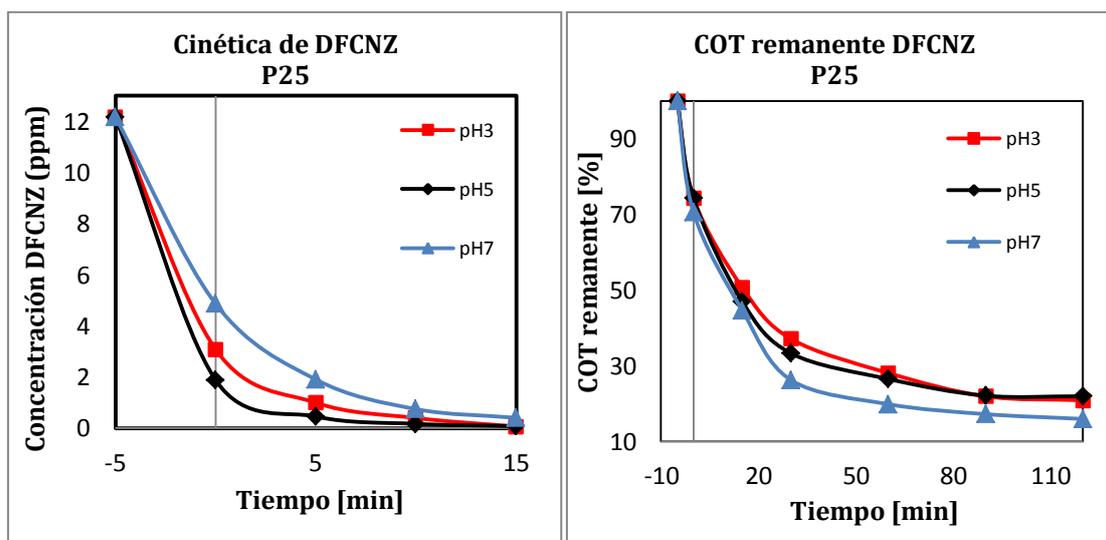


Figura 5. 1: Cinética de fotodegradación de DFCNZ (12 ppm) con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7.

Figura 5. 2: Mineralización de DFCNZ (12 ppm) con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7.

La degradación del DFCNZ sobre el fotocatalizador P25 frente a diferentes valores de pH inicial (pH_i) presenta la siguiente tendencia:

$$pH\ 5 > pH\ 3 > pH\ 7$$

En la Figura 5.1 se observa que al inicio de la reacción, la degradación del contaminante a todos los valores de pH es rápida, hasta llegar a 0.066 ppm a los 15 minutos y a pH_i = 3.

A pH_i = 5 la degradación se presenta con mayor rapidez y continua así hasta finalizar con una concentración de 0.083 ppm. A pH_i = 7 es apreciable que la degradación del fungicida transcurre a menor velocidad y finalmente alcanza 0.41 ppm. La diferencia en la degradación entre pH_i = 3 y pH_i = 5 no es muy significativa.

La Figura 5.2 muestra la dependencia de la mineralización deDFCNZ con respecto al pH inicial (pH_i).El valor de pH óptimo es 7, con el que se logra el mayor porcentaje de COT eliminado (Tabla 5.4).

pH_i	COT eliminado 120 min [%]
3	79.12
5	78.05
7	84.05

Tabla 5. 4: Porcentaje de COT eliminado en 120 min: DFCNZ (12 ppm), 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes pH

Para poder explicar el posible mecanismo de reacción por el cual se degradan estos fungicidas es necesario observar el comportamiento de la reacción frente al pH, así como la estructura de la molécula.

El DFCNZ posee un $\text{pK}_a = 1.07$ [32] lo que le confiere características ácidas. El punto de carga cero del fotocatalizador P25 es $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.25$ [33] y un pH menor a este valor provoca que la superficie del fotocatalizador quede cargada positivamente y favorezca la adsorción de la molécula de DFCNZ y su posterior oxidación. El moderadamente fuerte carácter ácido se debe, probablemente, a la labilidad del hidrógeno triazólico de la molécula, que puede ser cedido en forma de protón al agua, el carbanión correspondiente queda muy estabilizado por resonancia.

La adsorción del DFCNZ sobre el P25 es importante y el valor máximo de 85% se logra a $\text{pH}_i=5$, le sigue el 75% a $\text{pH}_i= 3$ y 60% a $\text{pH}_i=7$ y la degradación del DFCNZ a todos los valores de pH es casi completa lo que demuestra que la degradación es independiente de la adsorción.

El mecanismo de degradación más probable para la fotodegradación pudiera iniciarse por la ruptura del anillo de oxalano favoreciendo la formación de radicales e intermedios catiónicos [34], como paso previo para la hidroxilación de la fracción alquímica proveniente del oxalano. La adsorción del fungicida sobre el fotocatalizador ocurriría a través de los electrones no enlazantes de los átomos de oxígeno del oxalano.

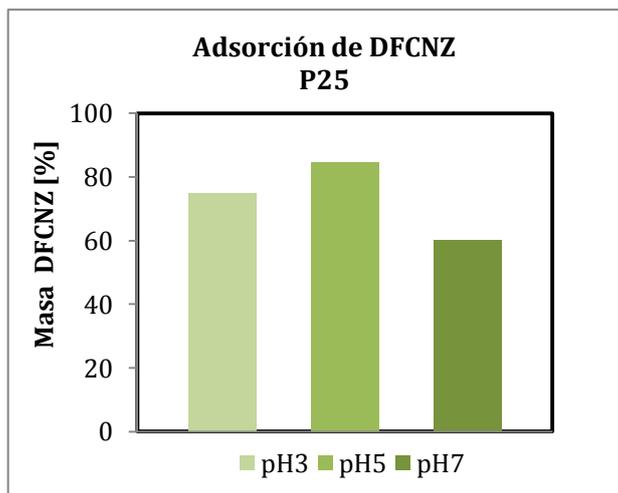


Figura 5. 3: Adsorción de DFCNZ 12 ppm, 1 g·L⁻¹ de P25

A pH_i= 7, el fotocatalizador y el DFCNZ en disolución interactúan originando una menor adsorción, aunque presenta mayor porcentaje de mineralización en este medio.

A este pH la carga negativa de la superficie del fotocatalizador produce adicionalmente el ataque del radical hidroxilo al anillo de oxalano y a los anillos bencénicos de la molécula, para formar compuestos de cadenas abiertas y aromáticos hidroxilados, lo que se ve reflejado en un aumento de la mineralización del DFCNZ. [35].

ECT1023t

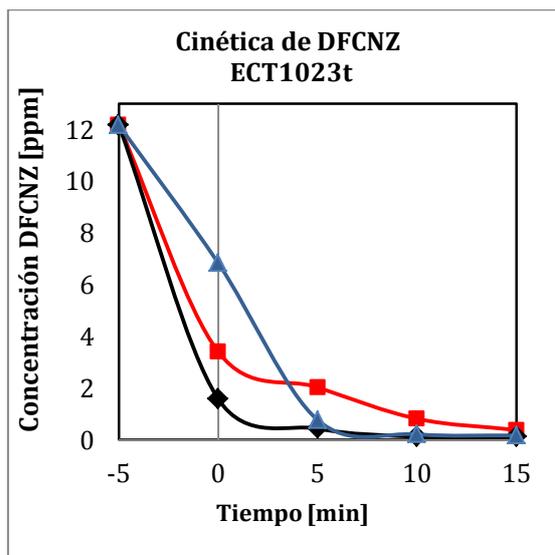


Figura 5.4: Cinética de fotodegradación de DFCNZ: concentración 12 ppm, 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7.

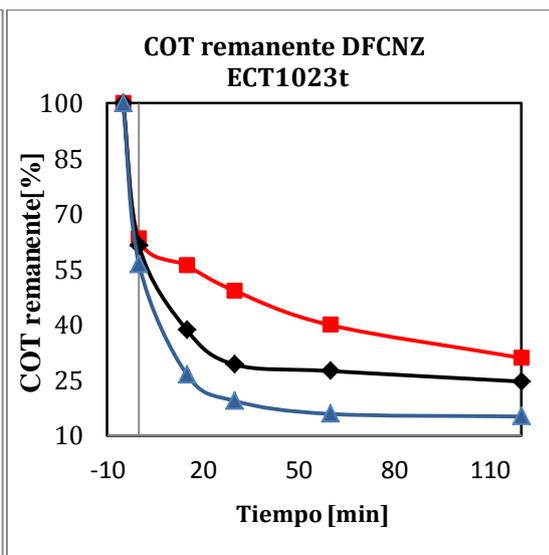


Figura 5.5: Mineralización de DFCNZ: concentración 12 ppm, 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7.

La degradación del DFCNZ sobre el fotocatalizador ECT1023t muestra un comportamiento diferente al P25 en relación al pH. En los primeros 15 minutos se observa una degradación casi completa, cuyas concentraciones disminuyen desde 12 ppm a 0.37 ppm ($pH_i=3$), 0.11 ppm ($pH_i=5$) y 0.16 a ($pH_i=7$) (Figura 5.4).

En la Figura 5.5 se observa que la mineralización es menor a $pH=3$ y aumenta a $pH=5$ y 7 . Al igual que con el P25, la mayor mineralización resulta a $pH=7$ (Tabla 5.5), lo que fortalece el papel que juega la hidroxilación.

pH_i	COT eliminado 120 min [%]
3	68.97
5	75.38
7	84.84

Tabla 5. 5: Porcentaje de COT eliminado en 120 min: DFCNZ (12 ppm), 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a distintos valores de pH_i .

También se puede observar que la adsorción es considerable a todos los valores de pH estudiados, registrando a $pH_i=5$ el valor más alto (Figura 5.6). A pesar de las diferencias en la adsorción, la fotodegradación completa ocurre en forma rápida, lo que manifiesta una significativa independencia de la adsorción.

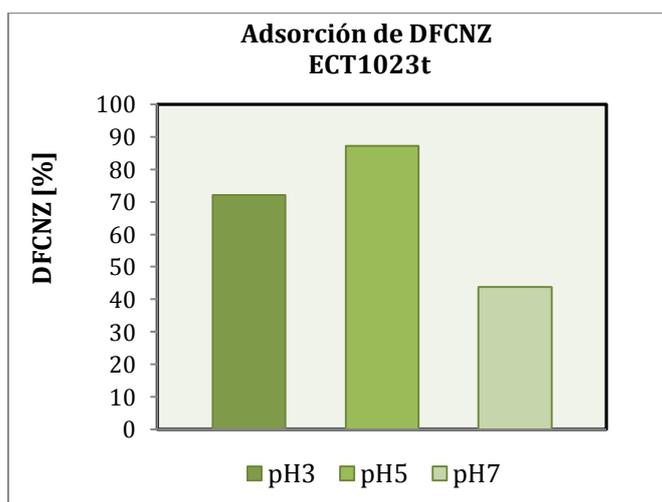


Figura 5. 6: Concentración DFCNZ adsorbida en función del pH: $C_i=12$ ppm, 1 g·L⁻¹ de ECT 1023t.

El punto de carga cero (pH_{pzc}) del ECT1023t es 5, de modo que a $pH=3$ ($pH_i < pH_{pzc}$) la superficie positiva del fotocatalizador daría paso a la adsorción del DFCNZ

por afinidad electrostática. A pH 5, el acercamiento del DFCNZ parecer favorecer también la adsorción, mientras que a pH= 7, la interacción estaría disminuida a causa de la carga negativa tanto del fotocatalizador como del DFCNZ.

Bajo las consideraciones cualitativas descritas parece que a pH=7 se obtiene una mayor descomposición de sus intermedios catiónicos en compuestos hidroxilados, producto de las reacciones con los radicales HO[•] y otros radicales que se encuentren en la disolución[34].

Entre los productos generados que pueden existir son los que se producen por la apertura del anillo oxalano (MD8-MD11), los compuestos aromáticos hidroxilados y sus productos de oxidación como pueden ser hidroquinonas, pirocatecol y resorcinol [35].

En las Figuras 5.1 y 5.4 se muestran las concentraciones de degradación del DFCNZ para ambos catalizadores, que se los puede aproximar a una tendencia exponencial durante los 15 minutos que dura la reacción de degradación. En la Tabla 5.6 se muestran las concentraciones finales de DFCNZ durante los 15 minutos de reacción para los diferentes valores de pH inicial, notándose que a pH_i=5 presenta la mayor degradación aunque la diferencia con los otros valores de pH no es sustancial.

Concentración de DFCNZ [%]		
pH	P25	ECT1023t
3	94.5	96.9
5	99.3	99.1
7	96.6	98.7

Tabla 5. 6: Concentraciones de DFCNZ eliminado a los 15 minutos: C_i= 12 ppm de DFCNZ; 1g·L⁻¹ fotocatalizador

5.5.2. Estudios cinéticos de la fotodegradación de Difenconazolcon P25 y ECT1023t.

En las Figuras 5.7 y 5.8 se muestra la cinética de degradación de DFCNZ a 12 ppm, con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de los catalizadores P25 y ECT1023t y a diferentes valores de pH inicial (pH_i).

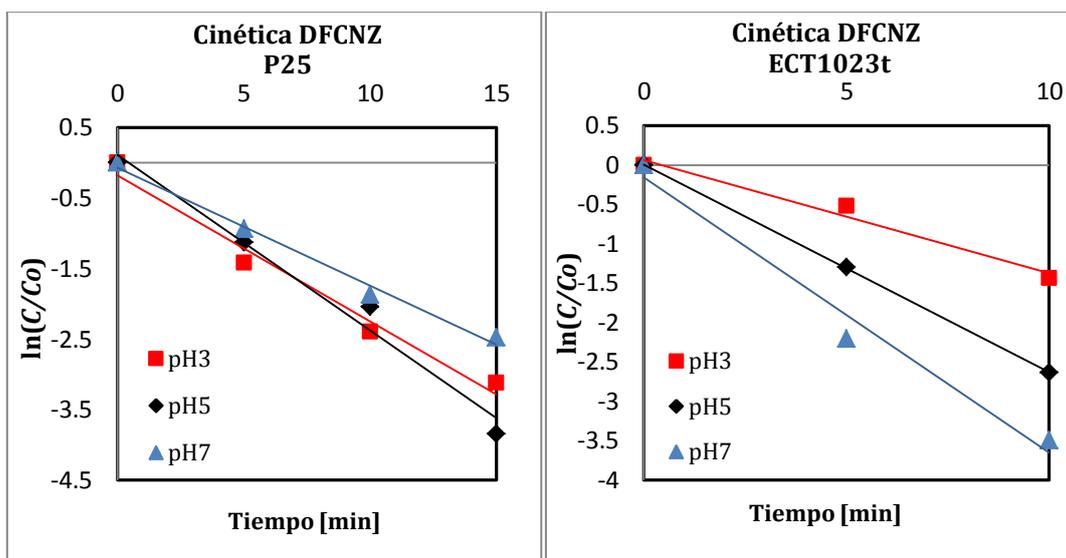


Figura 5. 7: Cinética de fotodegradación de 0.03 mM de DFCNZ (12 ppm) con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7

Figura 5. 8: Cinética de fotodegradación de 0.03 mM de DFCNZ (12 ppm) con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7

A partir de las Figuras 5.7 y 5.8 se obtienen los valores de las constantes aparentes de velocidad k° , calculadas desde las pendientes de la linealización de la ecuación de pseudo primer orden ($\ln(C/C_0)$ vs t) de Langmuir-Hinshelwood con buenos coeficientes de correlación. (Tabla 5.7).

pH	k° [min^{-1}]			
	P25	r^2	ECT 1023t	r^2
3	0.206	0.978	0.143	0.974
5	0.283	0.981	0.263	0.999
7	0.186	0.999	0.349	0.978

Tabla 5. 7: Constantes cinéticas aparentes k° de la fotodegradación de DFCNZ con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO_2 -P25 y ECT1023t y los coeficientes de determinación, r^2 .

Con los datos de k^o no se observa una dependencia de la constante k^o de la cinética de la fotodegradación de DFCNZ con P25 con respecto a los valores iniciales de pH. Para el caso del ECT1023t la constante k^o aumenta con el pH. Los datos de las constantes que están graficados en la Figura 5.9 nos permite comparar de manera general la velocidad de degradación de DFCNZ para ambos catalizadores, obteniéndose mayor rapidez de degradación a pH= 5 para el P25 y a pH = 7 para el ECT1023t.

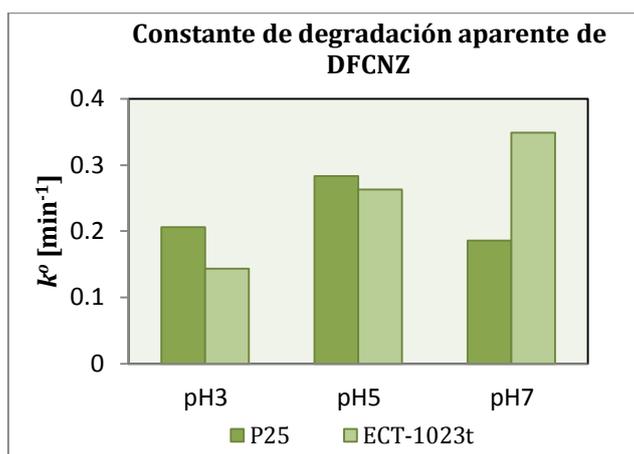


Figura 5. 9: Constante de degradación aparente de DFCNZ a distintos valores de pH: $C_i=0.03\text{mM}$ (12 ppm), $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ECT1023t y P25

5.6. DEGRADACIÓN DE DIFENOCONAZOL MEDIANTE EL PROCESO FENTON

5.6.1. Diseño experimental

En primer lugar hay que indicar que al igual que en los estudios con los anteriores herbicidas la degradación del DFCNZ mediante Fenton fue inmediata. De esta forma, las reacciones Fenton de DFCNZ fueron efectuadas bajo las mismas consideraciones experimentales que los herbicidas; como son realizando ensayos variando las concentraciones de hierro y de peróxido de hidrógeno hasta lograr la mayor mineralización.

Las mediciones de carbono orgánico total para el DFCNZ se realizaron hasta un tiempo de 24 horas para conocer la máxima mineralización posible y determinar el efecto de las variables (concentraciones de Fe^{2+} y de H_2O_2).

5.6.2. Efecto de las cantidades de hierro y peróxido de hidrógeno sobre la reacción de degradación del difenoconazol

Se ensayó el DFCNZ con una concentración de 12 ppm (0.03 mM), agregando dos cantidades diferentes de Fe^{2+} : 25 ppm (0.45 mM), 30 ppm (0.54 mM). La cantidad probada de peróxido de hidrógeno al 30% fue de 250 μ L y 500 μ L por litro de disolución de fungicida (2.43mM y 4.85 mM respectivamente).

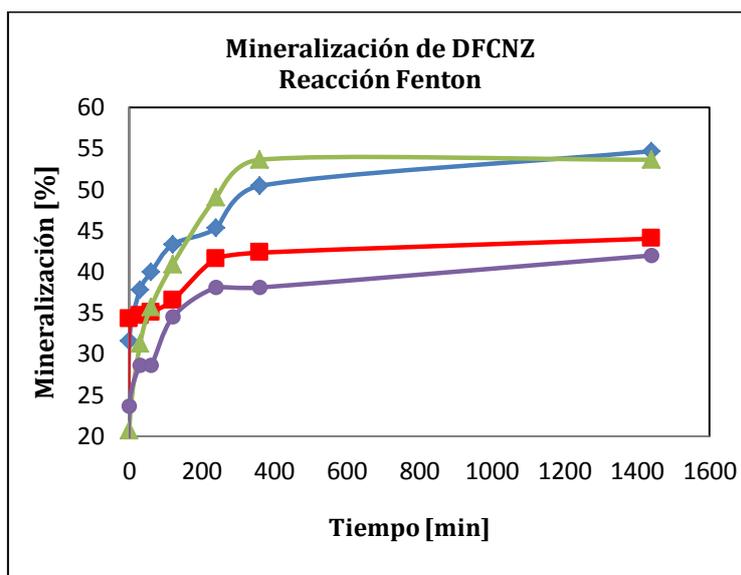
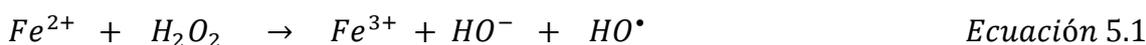


Figura 5. 10: Mineralización de DFCNZ con concentración inicial de 12 ppm [0.03 mM] y concentración variable de Fe^{2+} y H_2O_2 : (◆) 25 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} y 250 μ L H_2O_2 , (▲) 25 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} y 500 μ L H_2O_2 , (■) 30 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} y 250 μ L H_2O_2 , (●) 30 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} y 500 μ L H_2O_2

En la Figura 5.10 se puede apreciar las curvas de mineralización para cada una de las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 utilizadas. Al inicio se observa una reacción rápida durante los primeros 120 minutos coincidentes con la mayor probabilidad en la formación de los radicales hidroxilos (Ecuación 5.1), en los próximos 120 minutos, la velocidad decae y al término de 1440 minutos (24 horas), la mineralización bordea el 5%.



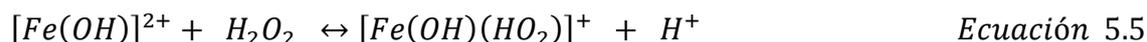
Se evidencia además que las dos reacciones efectuadas con 30 $mg \cdot L^{-1}$ de Fe^{2+} presentan los menores porcentajes de degradación, esto es debido a que un exceso de los

iones de Fe^{2+} pueden combinarse con los radicales formados dando lugar a la inhibición de la reacción (Ecuación 5.2 y 5.3).



Con el análisis de carbono orgánico total para las reacciones Fenton de DFCNZ se pudo encontrar que la concentración óptima de sulfato de hierro heptahidratado y peróxido de hidrógeno es $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} (0,45 mM) y 250 μL de H_2O_2 por litro de disolución de DFCNZ (2.43mM), ya que se logra mineralizar hasta el 54.65% de DFCNZ (Tabla 5.8).

La misma reacción efectuada con 500 μL de H_2O_2 por litro de disolución de DFCNZ (4.85mM) logra una mejor mineralización, lo que hace presumir que existe un exceso de H_2O_2 que torna la reacción improductiva por la formación de complejos de Fe^{3+} con las especies oxidadas, limitando la degradación de los intermedios (Ecuación 5.4 y 5.5), o bien por la formación de complejos Fe-Cl como los indicados en los estudios con propanil.



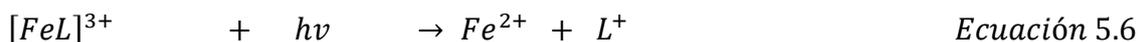
Los datos de la mineralización de la carga orgánica a $t= 120$ minutos de la Tabla 5.8, dan cuenta del efecto inhibitorio citado.

Volumen de H_2O_2 [μL]	Concentración de Fe^{2+} [mM]	Concentración de H_2O_2 [mM]	Mineralización [%]
250	0.45	2.43	54.65
500	0.45	4.85	53.62
250	0.54	2.43	44.02
500	0.54	4.85	41.97

Tabla 5. 8: Mineralización de DFCNZ en función de la concentración de H_2O_2 , $t= 120$ minutos de reacción.

5.6.3. Influencia de la radiación UV sobre la reacción

El propósito de la luz ultravioleta es favorecer la descomposición de los hidroxocomplejos de Fe^{3+} en Fe^{2+} y compuestos más simples, reiniciando de esta manera el proceso de degradación y mineralización en un rango de longitudes de onda desde los 300 nm hasta el de luz visible.



El efecto de la radiación UV en la degradación del DFCNZ por el proceso Fenton a escala de laboratorio fue estudiada utilizando las mejores condiciones de degradación obtenidas: $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} (0.45mM) y $250\mu\text{L}$ de $H_2O_2\cdot\text{L}^{-1}$ disolución DFCNZ (2.43mM).

En la Figura 5.11 se logra apreciar el incremento de la mineralización del DFCNZ llegando a 63.22% con la concentración óptima de Fe^{+2} y H_2O_2 que se obtuvo en pruebas anteriores.

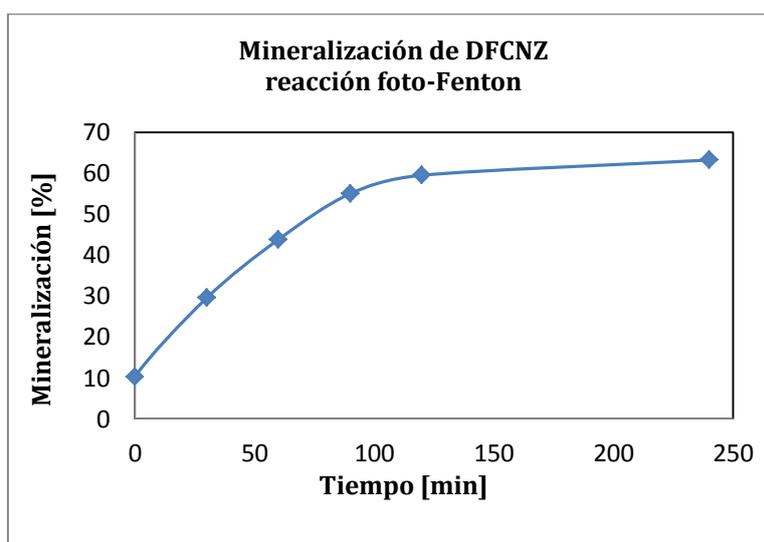


Figura 5. 11: Mineralización de DFCNZ [0.03 mM], 25 ppm Fe^{2+} (0.09mM) y $250 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Con la reacción foto-Fenton se obtuvo un mayor porcentaje de mineralización que la reacción sin irradiación UV, comprobándose de esta manera el efecto de la luz en la descomposición del peróxido de hidrógeno.

5.7. Conclusiones

- El DFCNZ presenta una de fotodegradación casi completa a los 15 minutos y a todos los valores de pH estudiados tanto en la reacción con P25 como con ECT1023t.
- El mayor porcentaje de mineralización se obtiene a pH = 7, alcanzado el 84.05 % con el P25 y el 84.84% con el ECT1023t.
- La adsorción del DFCNZ sobre el P25 y ECT 1023t es mayor a pH5 y la fotodegradación no depende significativamente de ella.
- Los datos cinéticos experimentales obtenidos de la fotodegradación del DFCNZ se ajustan al modelo de Langmuir-Hinshelwood y permiten obtener la constante de degradación aparente de degradación. Con P25 los valores de k° son independientes al valor del pH inicial de la suspensión, mientras que para el ECT1023t el valor del k° aumenta con el incremento del pH inicial. El mayor valor de k° obtenido para la reacción con P25 es de $k^\circ = 0.283 \text{ min}^{-1}$ a $\text{pHi} = 5$ y de $k^\circ = 0.349 \text{ min}^{-1}$ a $\text{pHi} = 7$ para el ECT1023t. Este hecho podría permitir tratar los efluentes contaminados con este pesticida directamente, sin necesidad de realizar una inversión en corregir el pH del efluente, ya que el valor de 7 para el pH se acerca más a los valores que presenta este parámetro para los efluentes acuosos naturales.
- Las mejores condiciones obtenidas para la degradación del DFCNZ(12 ppm) por reacción Fenton son: 25 ppm de Fe^{2+} (0.09 mM), $250 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 (30%) (2.43 mM). La máxima mineralización obtenida bajo estas condiciones es 54.65%.
- Con utilización de irradiación UV aumenta el porcentaje de mineralización llegando hasta el 63.22% de DFCNZ, utilizando una concentración de 0.09 mM de Fe^{2+} , 2.43mM de H_2O_2 ($250 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ disolución de DFCNZ).

5.8. Cinética de degradación del propiconazol

Al igual que con el DFCNZ se aplicó la degradación fotocatalítica con TiO_2 y el proceso Fenton y foto-Fenton para lograr la mayor degradación y mineralización posible en las condiciones ensayadas a nivel de laboratorio.

Efecto del pH

TiO_2 - P25

Se realizaron reacciones de degradación a diferentes pH a partir de 100 ppm (0.292 mM) de propiconazol (PCNZ), preparando una suspensión de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalizador TiO_2 P25 en 200 mL de disolución de fungicida.

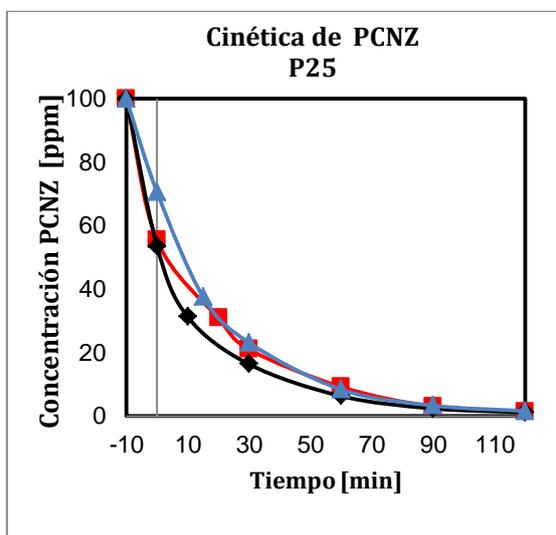


Figura 5. 12: Cinética de fotodegradación de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7.

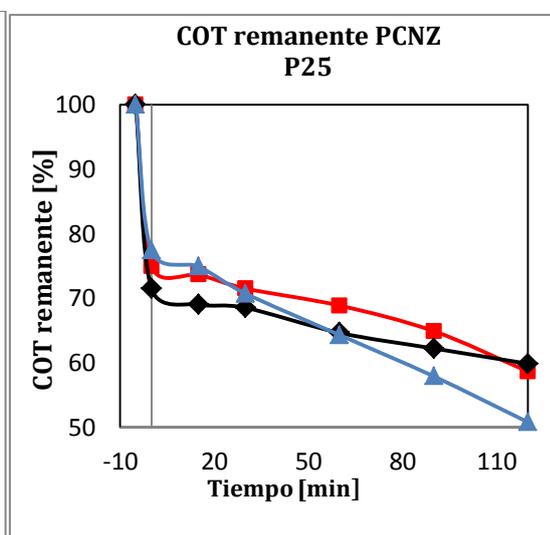


Figura 5. 13: Mineralización de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7.

En la Figura 5.12 se observa que la adsorción inicial del PCNZ sobre la superficie del catalizador es apreciable a $\text{pH}_i=3$ y 5, quedando en disolución 53 ppm de PCNZ, mientras que a $\text{pH}_i=7$, la concentración adsorbida es de 30 ppm.

A pesar de la diferencia observada en la adsorción, las velocidades de degradación a los diferentes valores de pH son muy similares.

La curva de degradación del contaminante sigue un comportamiento casi exponencial. Se puede afirmar que la degradación es independiente del pH puesto que las curvas no presentan diferencias significativas entre sí y los porcentajes de

degradación alcanzados son 98.69% a $pH_i=3$, 98.80% a $pH_i=5$ y 98.36% a $pH_i=7$ al finalizar los 120 minutos.

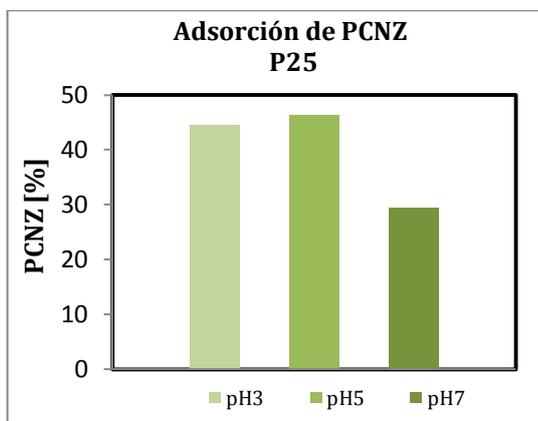
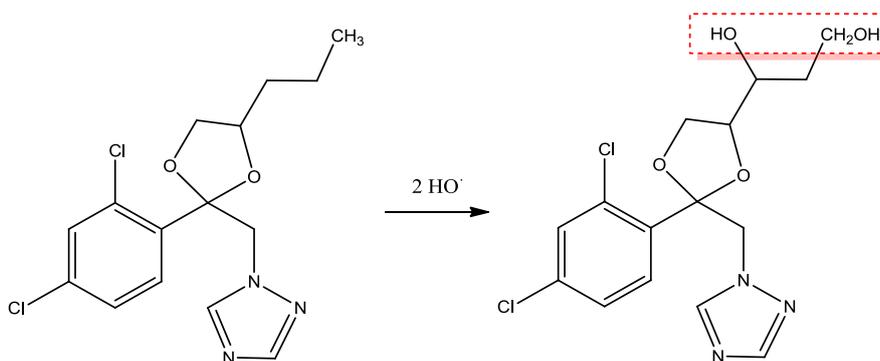


Figura 5. 14: Adsorción de PCNZ: 0.292 mM, 1 g·L⁻¹ de P25

La adsorción importante del PCNZ a $pH_i=3$ y 5 (Figura 5.14), los altos porcentajes de degradación para todos los valores de pH y la cinética de mineralización que resulta menor a $pH_i=3$ y 5 que a $pH=7$ (Figura 5.13), nos aproxima a la idea de que la adsorción sobre el P25 en medio ácido ($pH \leq pH_{pzc}$) se realiza por alguno de los átomos de oxígeno, dejando expuesto al anillo de oxalano para la hidroxilación del grupo alquílico y la apertura del mismo e incluso la formación de un grupo carboxílico por oxidación del alcohol primario.



Adicionalmente el anillo aromático estaría expuesto al ataque del radical hidroxilo formando un producto monoclorado. Todas las opciones de reacción mencionadas son contribuciones que explican la casi completa degradación del PCNZ durante el tiempo de reacción.

A $pH=7$ se logra el mayor porcentaje de COT eliminado (Tabla 5.9), sin embargo la carga orgánica se mantiene sobre los 50 ppm a los 120 minutos y la diferencia en la

mineralización con los otros valores de pH no son sustanciales. Estos resultados podrían explicar una buena adsorción de los intermedios o una independencia de la adsorción sobre el fotocatalizador.

Según Dureja *et al.* el grupo triazol de la molécula de PCNZ es el mayor producto aislado, lo que demuestra ser la fracción de la molécula que más resiste a la degradación [31].

pH_i	COT eliminado 120 min [%]
3	41.37
5	40.17
7	49.23

Tabla 5. 9: Porcentaje de COT eliminado de la degradación de PCNZ con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes pH_i, t=120 min

Más adelante se revisa el efecto de la adición de peróxido de hidrógeno como agente oxidante para la reacción a pH_i= 5, ya que bajo esta condición se obtuvo la mayor degradación del contaminante.

ECT1023t

Se realizaron reacciones de degradación de PCNZ con TiO₂ ECT1023t a pH_i=3, pH_i=5 y pH_i=7 a partir de una suspensión preparada con 100 ppm de PCNZ, g·L⁻¹ de fotocatalizador TiO₂-ECT1023t.

Las curvas de degradación de PCNZ no presentan diferencias significativas entre pH_i = 5 y pH_i = 7, a pH_i = 3, sin embargo se puede apreciar una degradación más lenta durante la primera hora.

Al final de los 120 minutos de reacción, la concentración del PCNZ disminuye desde 100 ppm a 1.93 ppm (pH_i=3), 1.37 ppm (pH_i= 5) y 2.01 a (pH_i= 7) (Figura 5.15).

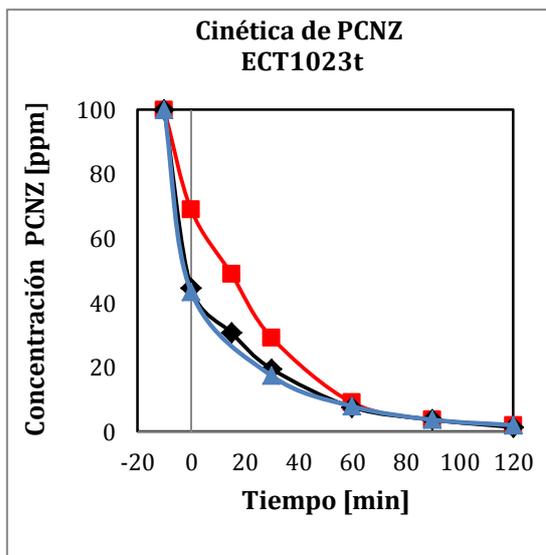


Figura 5. 15: Cinética de fotodegradación de 0.292 mM PCNZ (100 ppm) con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7

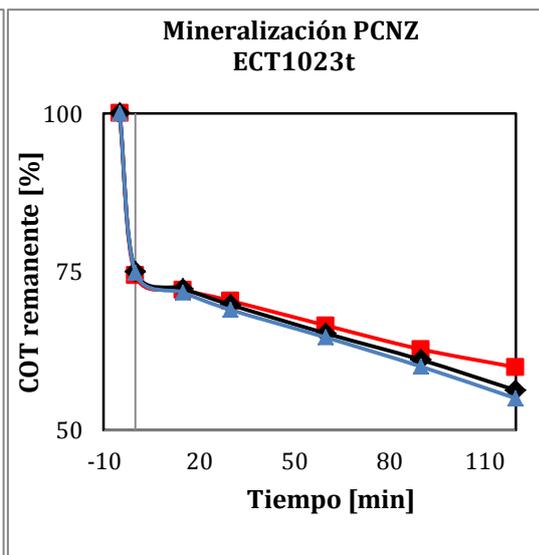


Figura 5. 16: Mineralización de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7

La mineralización de PCNZ presenta poca diferencia con respecto al pH, ya que se obtuvieron porcentajes de mineralización cercanos (Tabla 5.10), llegando a la concentración de 55.05 ppm de COT a pH_i = 7, siendo está la de mayor eficacia.

pH _i	COT eliminado 120 min [%]
3	40.04
5	43.68
7	44.95

Tabla 5. 10: Porcentaje de COT eliminado de la degradación de PCNZ en presencia de 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes pH_i, t=120 min

La adsorción del PCNZ sobre el ECT1023t presenta una relación inversa a la adsorción sobre el P25. De acuerdo a la Figura 5.17 la adsorción a pH_i= 5 y 7 es mayor que a pH_i=3 y llega al valor máximo de 55%, mientras que a pH_i= 3 es menor al 30%, no obstante la degradación es casi completa lo que demuestra una independencia de la adsorción.

En la misma figura se observa que a pH= 5 y 7 la mineralización también es mayor, lo que significa que el mecanismo de destrucción del contaminante se orienta hacia el mecanismo de la hidroxilación.

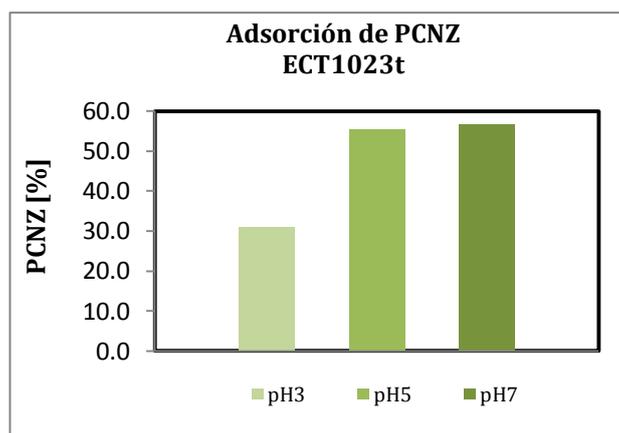


Figura 5. 17: Concentración adsorbida de PCNZ en función del pH, 100 ppm, 1 g·L⁻¹ de ECT1023t

5.9. Estudios cinéticos de la fotodegradación de Propiconazol con P25 y ECT1023t.

Se construyeron las curvas de degradación siguiendo una cinética de pseudo primer orden puesto que los resultados obtenidos de las curvas de degradación para PCNZ se ajustan a este tipo de tendencia exponencial. En la ecuación cinética, el valor de la constante k^o sólo involucra la velocidad de reacción del contaminante inicial, este no abarcan los fenómenos que ocurren en la superficie del catalizador o la tasa de degradación de los compuestos intermedios generados.

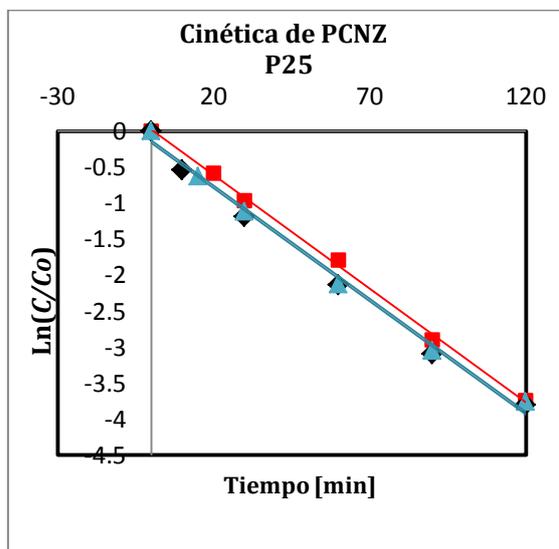


Figura 5. 18: Cinética de fotodegradación de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7

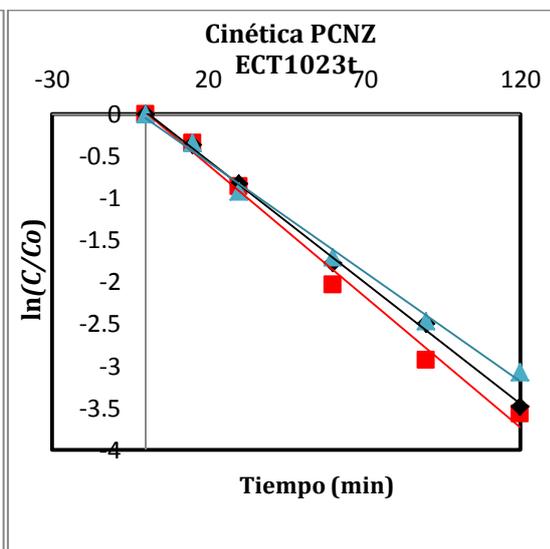


Figura 5. 19: Cinética de fotodegradación de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7

Las curvas cinéticas de degradación del PCNZ con 1 g·L⁻¹ de P25 y ECT1023t presentan un comportamiento lineal durante los 120 minutos (Figuras 5.18 y 5.19) por lo que se puede establecer que la degradación del fungicida bajo este catalizador como una reacción con cinética de pseudo primer orden ($\ln(C/C_0)$ vs t), a partir de las curvas se obtuvieron las constantes aparentes de degradación y los coeficientes de correlación para cada pH evaluado.

pH	$k \cdot 10^2 [\text{min}^{-1}]$			
	P25	r^2	ECT1023t	r^2
3	3.2	0.9985	3.1	0.991
5	3.1	0.994	2.9	0.996
7	3.1	0.9944	2.6	0.994

Tabla 5. 11: Constantes cinéticas aparentes k° de la degradación de PCNZ con 1g·L⁻¹ TiO₂ P25 y ECT1023t y los coeficientes de determinación, r^2

Las constantes k° de la cinética de la fotodegradación del PCNZ con P25 se mantienen constantes conforme aumenta valor de pH y para el caso del ECT1023t las constantes disminuyen con respecto al pH.

La Figura 5.20 permite realizar la comparación entre las constantes aparentes de la fotodegradación k° de PCNZ y el pH para establecer la eficiencia de los catalizadores P25 y ECT1023t. Se observa que con el catalizador P25, los valores de k° son mayores que los del ECT1023t a pH =3, 5 y 7 sin manifestar proporcionalidad con el pH.

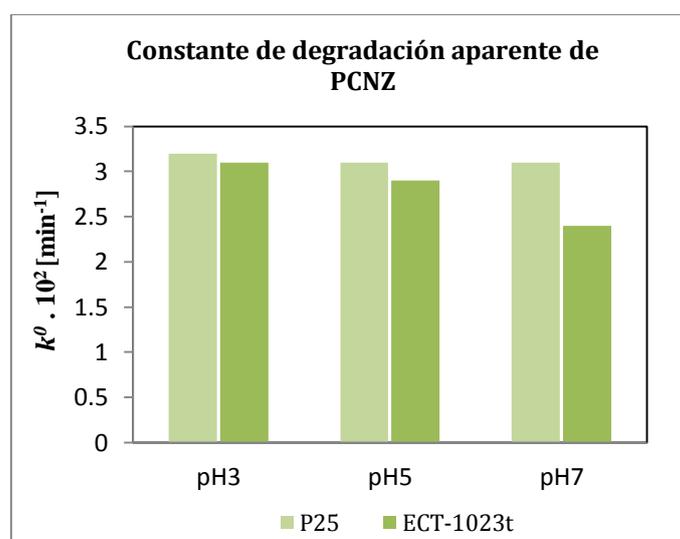


Figura 5. 20: Constante aparente de primer orden para la fotodegradación de PCNZ a distintos valores de pH; C_i -0.292 mM -100 ppm, 1 g·L⁻¹ de ECT1023t

5.10. Efecto del peróxido de hidrógeno sobre la degradación de propiconazol a diferentes valores de pH.

El rendimiento de la reacción de degradación del PCNZ a diferentes valores de pH_i son similares y la reducción de la carga orgánica no supera el 50 %, por lo que se consideró necesario adicionar diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno con el fin de obtener mayores porcentajes de degradación y mineralización.

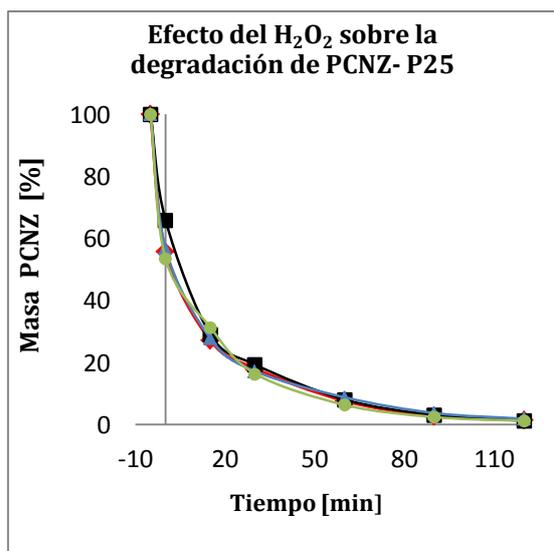


Figura 5. 21: Efecto de la adición de H₂O₂ en la reacción de PCNZ- C_i= 0.292 mM, 1 g·L⁻¹ de P25 y (♦) 250, (■)500 y (▲) 1000 µL H₂O₂, (●) sin adición de H₂O₂.

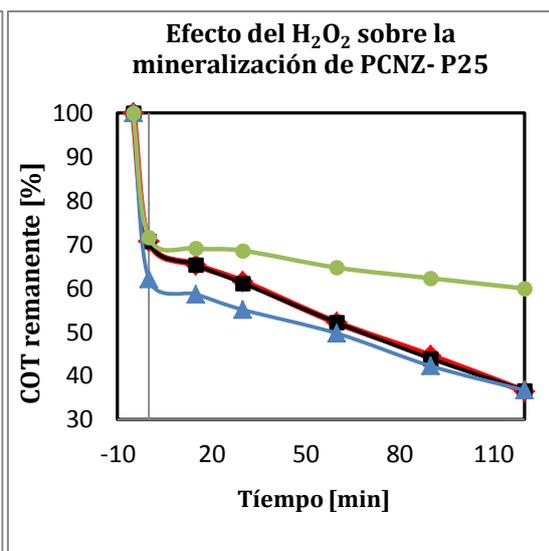


Figura 5. 22: Efecto del H₂O₂ en la mineralización de PCNZ- C_i= 0.292 mM-100 ppm, 1 g·L⁻¹ de P25 y (♦) 250, (■)500 y (▲) 1000 µL H₂O₂, (●) sin H₂O₂.

A simple vista se observa que no se producen cambios en la velocidad de degradación del PCNZ con respecto a los valores de pH (Figura 5.21). Sin embargo la adición de peróxido de hidrógeno incrementa la velocidad de mineralización del pesticida (Figura 5.22).

Esto se puede explicar debido a que la adición de peróxido es una fuente adicional de radicales hidroxilo que aportan a la oxidación de los productos intermedios de la degradación y por ende mejoran significativamente la mineralización de los contaminantes orgánicos.

La adición de peróxido de hidrógeno a la reacción de PCNZ sobre el catalizador P25 no tiene un efecto significativo en la velocidad de reacción o en la degradación, de acuerdo a los resultados expuestos en la Tabla 5.12, la constante aparente de

degradación permanece prácticamente constante en proporción al aumento de la concentración de H₂O₂.

Concentración H ₂ O ₂ [mM]	$k^{\circ} \cdot 10^2$ [min ⁻¹]	r ²
2.43	3.0	0.992
4.85	3.1	0.993
9.70	2.7	0.988

Tabla 5. 12: Efecto de la adición de H₂O₂ sobre las constantes iniciales aparentes de la fotodegradación de PCNZ(0.292 mM), 1 g·L⁻¹ de P25 y pH_i=5

Como puede observarse en la Tabla 5.13, el H₂O₂ tiene incidencia en la mineralización del contaminante, sin embargo sólo es necesario adicionar 250 µL por litro de disolución para lograr el mayor porcentaje de mineralización, ya que con 500 y 1000 µL de H₂O₂ no se obtuvieron mejores resultados, debido a la competencia de las moléculas de peróxido en exceso con las especies oxidantes en la reacción.

pH	COT remanente Sin H ₂ O ₂	Concentración H ₂ O ₂ [mM]	COT remanente Con H ₂ O ₂ [ppm]
pH 3	30.78	2.43	19.1
pH 5	31.41	4.85	19.18
pH 7	26.65	9.7	19.21

Tabla 5. 13: Comparación del efecto del H₂O₂ sobre la mineralización de PCNZ (0.292mM) con 1g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH.

ECT1023t

El efecto de la adición del peróxido de hidrógeno en las reacciones con TiO₂-ECT1023t otorga una característica de mayor degradación del PCNZ, llegando a degradar el 98% del pesticida en los primeros 30 minutos de reacción (Figura 5.23).

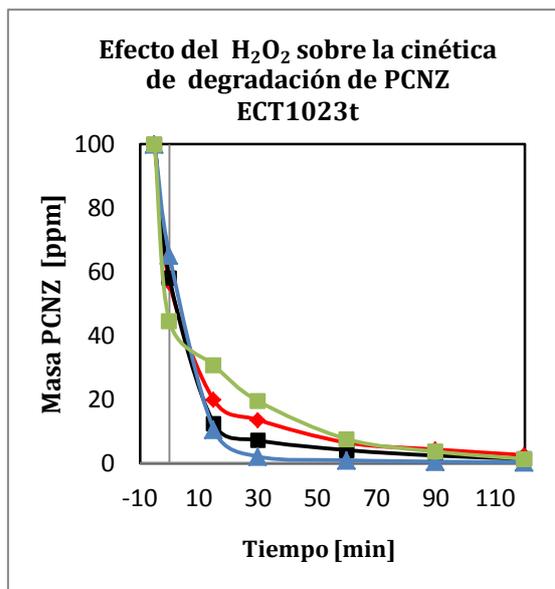


Figura 5. 23: Efecto de la adición de H₂O₂ en la reacción de PCNZ: C_i= 0.292 mM (100 ppm), 1 g·L⁻¹ de ECT1023t, pH5 y (♦)250,(■) 500, (▲) 1000 µL H₂O₂, (■) sin H₂O₂

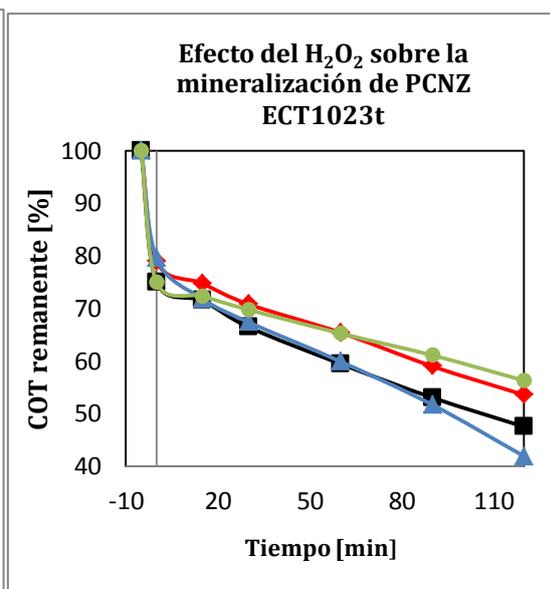


Figura 5. 24: Efecto de la adición de H₂O₂ en la mineralización de PCNZ- C_i= 0.292 mM (100 ppm), 1 g·L⁻¹ de ECT1023t, pH5 y (♦)250,(■) 500, (▲) 1000 µL H₂O₂, (■) sin H₂O₂

La mineralización de PCNZ (Figura 5.24) se incrementa al agregar peróxido de hidrógeno, que como ya se ha mencionado, la mayor producción de radicales hidroxilo y de otras especies oxidan la molécula de PCNZ y sus derivados en especies minerales y ácidos orgánicos.

Concentración H ₂ O ₂ [mM]	k°·10 ⁻² [min ⁻¹]	r ²
2.43	1.7	0.9959
4.85	1.8	0.9992
9.7	1.9	0.9979

Tabla 5. 14: Constantes iniciales de la fotodegradación de PCNZ:C_i=0.292 mM; 1 g·L⁻¹ de ECT1023t, pH=5 y diferentes concentraciones de H₂O₂.

Los valores de las constantes iniciales aparentes de degradación k° de las reacciones con el fotocatalizador ECT1023t son menores que los obtenidos con el P25, esto se atribuye a los fenómenos superficiales que ocurren y que dependen del área del fotocatalizador así como la adsorción del sustrato sobre el mismo. Se observa un ligero incremento del valor de la constante al aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno aunque no es considerable.

pH	COT remanente Sin H ₂ O ₂ [ppm]	Concentración H ₂ O ₂ [mM]	COT remanente Con H ₂ O ₂ [ppm]
pH 3	31.48	2.43	28.13
pH 5	29.57	4.85	24.95
pH 7	28.90	9.7	22

Tabla 5. 15: Comparación del efecto del H₂O₂ sobre la mineralización de PCNZ (0.292mM) con 1g·L⁻¹ de ECT1023t a diferentes valores de pH

Los resultados expuestos en la Tabla 5.15 se puede afirmar que la adición de H₂O₂ interviene mejorando la mineralización del contaminante y que la adición de mayores cantidades de peróxido de hidrógeno no produce un efecto retardante en la mineralización del fungicida, sin embargo no se obtienen mejores resultados que con el fotocatalizador P25, debido a que éste mineraliza hasta 81 ppm de PCNZ.

5.11. DEGRADACIÓN DE PROPICONAZOL MEDIANTE EL PROCESO FENTON

5.11.1. Diseño experimental

Para las reacciones Fenton se experimentó con diferentes concentraciones de Fe²⁺ y H₂O₂ con el propósito de determinar las condiciones que conllevan a una degradación más rápida y eficaz y poder comparar los resultados obtenidos con aquellos que se obtuvieron después del tratamiento fotocatalítico con TiO₂.

5.11.2. Efecto de las cantidades de hierro sobre la reacción de degradación del propiconazol

Se ensayó el PCNZ con una concentración inicial de 100 ppm (0.292 mM) en reacciones Fenton, utilizando concentraciones variables de sulfato de hierro (II) heptahidratado como fuente de Fe²⁺: 25 ppm (0.45 mM), 30 ppm (0.54 mM) y 40 ppm (0.72 mM). Se añadió una concentración de peróxido de hidrógeno de 250 µL·L⁻¹ de disolución de PCNZ (2.43 mM).

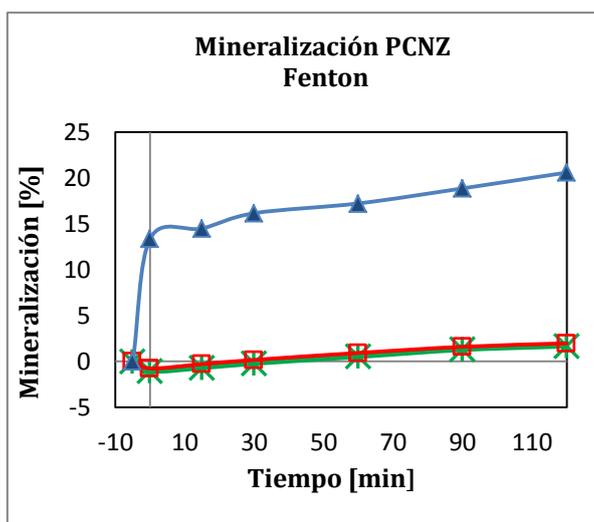


Figura 5. 25: Mineralización de PCNZ con una concentración inicial de 100 ppm [0.292 mM], 250 μL H_2O_2 (2.43 mM) y concentración variable de Fe^{2+} : (*) 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+} (0.45 mM); (□) 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+} (0.54 mM); (▲) 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+} (0.72 mM).

En la Figura 5.25 se puede apreciar el comportamiento del PCNZ ante el reactivo Fenton para cada una de las concentraciones de Fe^{2+} ensayadas. Las reacciones con 25 ppm (0.45 mM) y 30 ppm de Fe^{2+} (0.54 mM) poseen muy bajo rendimiento ya que sólo llegan a mineralizar el 2% del contaminante en los 120 minutos de reacción. Con una concentración de 40 ppm de Fe^{2+} (0.72 mM) es evidente que el exceso de este ión permite reaccionar con el H_2O_2 de la disolución y generar los radicales hidroxilo necesarios para oxidar la molécula y promover su mineralización, llegando hasta 20.6 % en 120 minutos. Esta concentración de Fe^{2+} será utilizada en ensayos posteriores.

5.11.3. Efecto de las cantidades de peróxido de hidrógeno

Es necesario encontrar la dosis óptima de peróxido hidrógeno que permita obtener altos porcentajes de mineralización en el menor tiempo posible.

En la Figura 5.26 se observa que la mineralización de PCNZ bajo la reacción Fenton con diferentes cantidades de H_2O_2 se incrementa de manera rápida durante los primeros 10 minutos de reacción. La adición del peróxido produce un efecto beneficioso, ya que induce el aumento del porcentaje de mineralización, finalmente con 1000 μL de $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ de disolución de PCNZ se logra mineralizar el 26.08% de PCNZ.

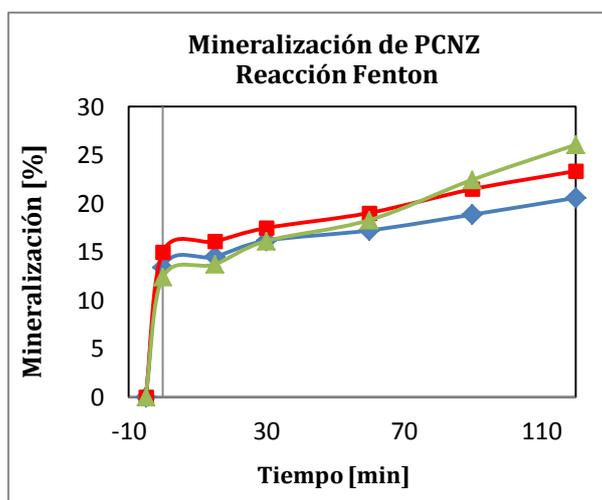


Figura 5. 26: Mineralización de PCNZ con una concentración inicial de 100 ppm [0.292 mM], 40 mg·L⁻¹ Fe²⁺ (0.72 mM) y concentración variable de H₂O₂:

- (◆) 250 µL·L⁻¹ H₂O₂ (2.43M),
- (■) 500 µL·L⁻¹ H₂O₂ (4.85 mM),
- (▲) 1000 µL·L⁻¹ H₂O₂ (9.7 mM).

Encontrar la concentración óptima de peróxido de hidrógeno es importante para mineralizar el contaminante PCNZ en el menor tiempo. No se evidenció un detrimento de la mineralización al experimentar con concentraciones de hasta 1000 µL·L⁻¹ de H₂O₂, esto indica que la proporción entre las concentraciones de Fe²⁺ y H₂O₂ es adecuada para generar la suficiente cantidad de radicales hidroxilo que provocan la mayor mineralización, por esta razón se escogió la reacción con 40 mg·L⁻¹ de Fe²⁺ y 1000 µL·L⁻¹ de H₂O₂, para realizar la degradación por el método foto-Fenton.

Volumen de H ₂ O ₂ [µL·L ⁻¹]	Concentración de H ₂ O ₂ [mM]	Mineralización [%]
250	2.42	20.59
500	4.85	23.35
1000	9.70	26.08

Tabla 5. 16: Mineralización de PCNZ en función de la concentración de H₂O₂, concentración constante de Fe²⁺ (0.72 mM) a los 120 minutos de reacción.

5.11.4. Influencia de la radiación UV sobre la reacción

Se estudió el efecto de la radiación UV para mineralizar el PCNZ a escala de laboratorio por el proceso foto-Fenton. Se trabajó con las mejores condiciones obtenidas a partir de los resultados del proceso Fenton: 40 ppm de Fe^{2+} (0.72 mM) y $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 (9.7 mM).

En la Figura 5.27 se observa que con irradiación UV y las mejores condiciones de reacción, se logra incrementar el porcentaje de mineralización de PCNZ. Los resultados obtenidos de la reacción con foto-Fenton permiten demostrar la acción de la luz en los procesos de degradación de los pesticidas, puesto que con la mejor dosis de sulfato de hierro II heptahidratado y peróxido de hidrógeno probada en ausencia de luz solo se llegó a degradar el 15.61% del pesticida, lo cual es superado ampliamente al aplicar foto-Fenton obteniendo un 75.26% en 120 minutos.

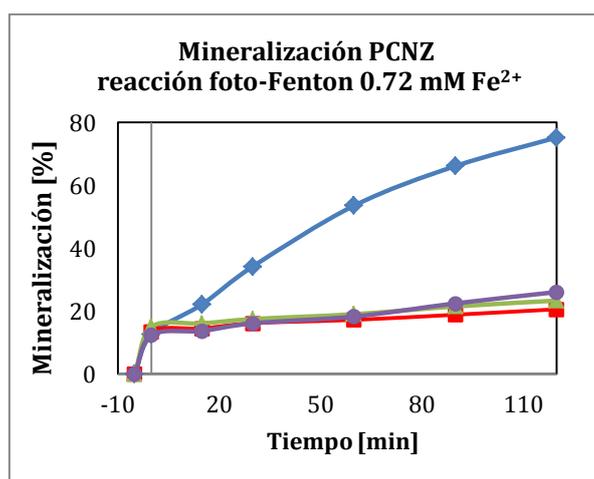


Figura 5. 27: Mineralización de PCNZ [0.292 mM], 40 ppm Fe^{2+} (0.72mM) y diferentes concentraciones de H_2O_2 :
 (◆) $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 -UV (9.71 mM);
 (■) $250 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 (2.43 mM);
 (▲) $500 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 (4.85mM);
 (●) $1000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 (9.71 mM).

Con esto queda también demostrado la eficiencia del proceso foto-Fenton para descomponer complejos de hierro en iones Fe^{2+} y Fe^{3+} (Ecuaciones 5.6 -5.9) y aumentar el rendimiento de la reacción (Ecuaciones 5.7, 5.8).

Como se ha observado también en anteriores estudios no se puede descartar tampoco la posible formación de cloroferro complejos que ralenticen el proceso y que en presencia de UV se favorezca la reacción fotoquímica según la Ecuación 5.6.

5.12. Conclusiones

- El PCNZ se degrada tanto con el P25 como con el ECT1023t, obteniéndose los mejores resultados a pH= 5 con ambos fotocatalizadores.
- La adsorción del PCNZ sobre ambos fotocatalizadores también es mayor a pH=5 y la degradación del contaminante no depende significativamente de ella a todos los valores de pH estudiados.
- La mineralización del PCNZ está favorecida a pH = 7 con ambos fotocatalizadores.
- La fotodegradación de PCNZ a través de los fotocatalizadores P25 y ECT1023t presenta un comportamiento cinético exponencial que puede ajustarse a la ecuación de pseudo primer orden del modelo de Langmuir-Hinshelwood. Con P25 los valores de las constantes aparentes k° no guardan dependencia con respecto al valor del pH inicial de la suspensión, mientras que para el ECT1023t el valor del k° a pH_i= 3 es mayor que a pH_i=5 y pH_i=7. La mayor velocidad de reacción para ambos fotocatalizadores se da a pH_i= 3.
- La aplicación de peróxido de hidrógeno generó un incremento de la fotodegradación de PCNZ: Con P25 se obtuvieron mejores resultados al adicionar menores cantidades de H₂O₂ y pH_i=5, se alcanzó el 62% de mineralización con 250 μL de H₂O₂ en 120 min y la adición de mayores concentraciones de peróxido (500 y 1000 μL) no mejoraron la mineralización. Con el ECT1023t se llegó a mineralizar el 46 % con 250 μL de H₂O₂. Al agregar mayor cantidad de peróxido de hidrógeno la eliminación de la carga orgánica llega al 52.5% con 500 μL y a 59.1% con 1000 μL de H₂O₂.
- Las reacciones foto-Fenton pueden alcanzar hasta 75% de mineralización para PCNZ con 40 mg·L⁻¹ de Fe²⁺ y 1000 μL·L⁻¹ de peróxido de hidrógeno expuestas a la luz ultravioleta. Las reacciones sin luz ultravioleta probaron ser poco eficientes, ya que con la misma cantidad de H₂O₂ solo se llega a mineralizar el 26% del PCNZ.

5.13. Bibliografía

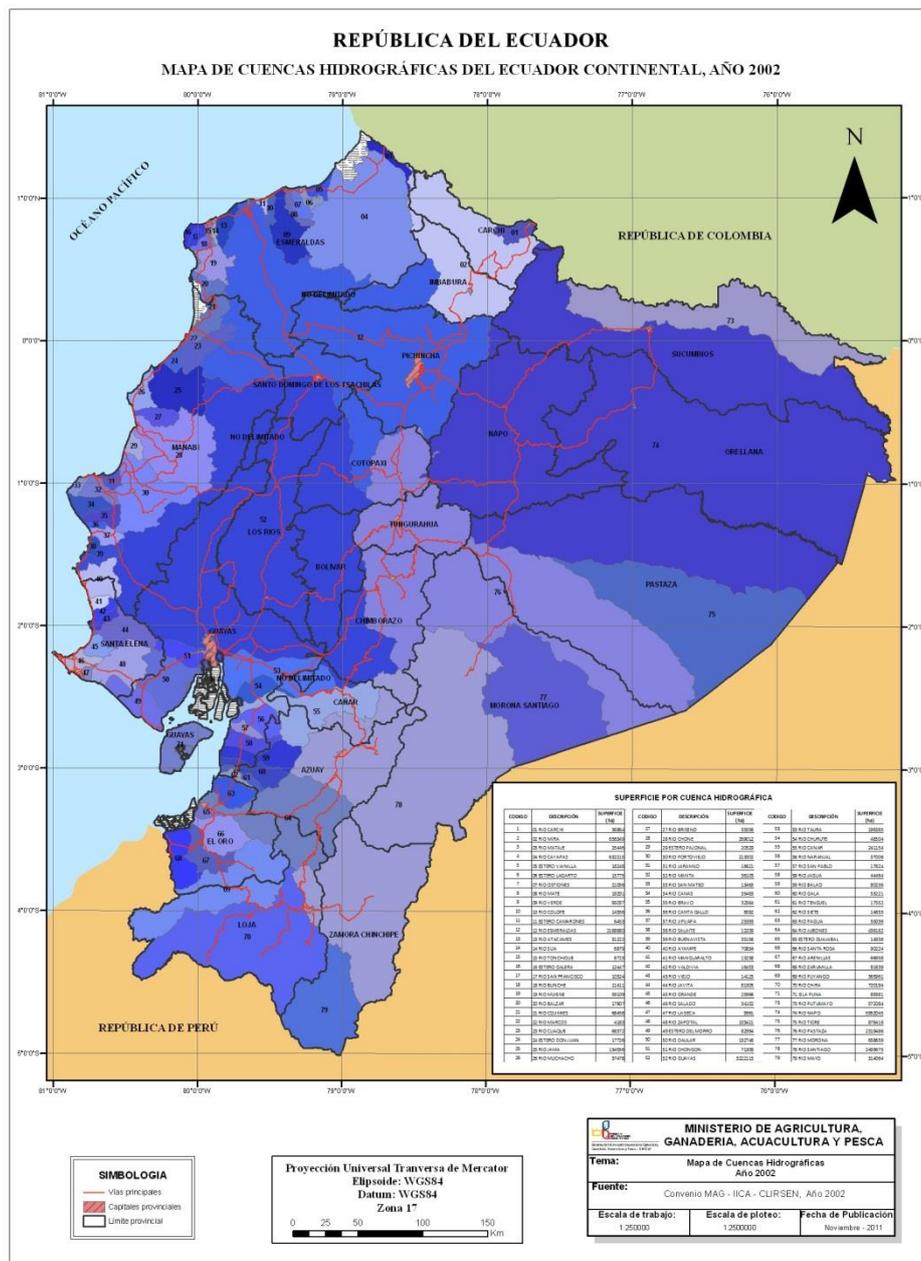
- [1] Y. Gil, C. Sinfort, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 5183-5193.
- [2] F. Van Den Berg, R. Kubiak, W. G. Benjey, M.S. Majewski, S.R. Yates, G. L. Reeves, H. Smelt, A.M.A. Linden, *Water, Air, and Soil Pollution* 115 (1999), 195-218.
- [3] N. Sauret, H. Wortham, J.P. Putaud, P. Mirabel, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 544-553.
- [4] W. Henriques, R.D. Jeffers, T.E. Leacher, R.J. Kendall, *Toxicology and Chemistry*, 16: (1997) 91-99.
- [5] L. Martínez-Bolaños, D. Téliz-Ortiz, J.C. Rodríguez-Macie, J.A., D. Nieto-Ángel, J.L. Cortés-Flores, D. Mejía-Sánchez, D., G. Silva-Aguayo, G., *Agrociencia* 46 (7) (2012) 707-717.
- [6] ZhiHua Wang, Tong Yang, Dong Mei Qin, Yong Gong, Ying Ji, *Chinese Chemical Letters* 19 (2008) 969–972.
- [7] M. Reuveni, D. Sheglov, *Crop Protection* 21(2002) 951–955.
- [8] M. S. Hamada, Y.N.N. Yin, Z.H. Ma, *Crop Protection* 30 (2011) 1028–1033.
- [9] S. R. Mortensen, K.A. Johnson, C.P. Weisskopf, M.J. Hooper, T.E. Lacher, R.J. Kendall, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 60: (1998) 562-568.
- [10] C. Ferrer, M.J. Martínez-Bueno, A. Lozano, A.R. Fernández-Alba C. Ferrer, *Talanta* 83 (2011) 1552–1561.
- [11] N. Andreia, O Jardim, E. D. Caldas, *Food Control* 25(2012) 607-616.
- [12] O. Friday Obanor, M.V. Jaspers, E. Eirian Jones, Monika Walter, *Crop Protection* 27(2008) 1335–1342.
- [13] E. Gachango, W. W. Kirk, R. Schafer, *Crop Protection* 41 (2012) 42-48.
- [14] L. Pérez, A. Hernández, L. Hernández, M. Pérez, *Crop Protection* 21 (2002) 17–23.
- [15] R.R. Romero, T.B. Sutton, *Plant Disease* 82: (1998) 931-934.
- [16] R.R. Romero, T.B. Sutton, *Phytopathology*, 87: (1997) 96-100.
- [17] H. Sierotzki, J. Wullschleger; U. Gisi, *Pest Biochem. Physiology* 68 (2000) 107-112.
- [18] K. Wang, J.X. Wu, H.Y. Zhang, *Ecotoxic and Environ. Safety* 86 (2012) 111–115.

- [19] K. Banerjee, D. P. Oulkar, S. H. Patil, S. Dasgupta, P.G. Adsule, *PestManag. Sci.* 64:3 (2008) 283–289.
- [20] E. J. Thom, C.G.Ottow, G. Benckiser, *Environ. Pollut.* 96 (1997) 409–414.
- [21] J.H. Bing, X.C. Li, X. P. Li, *Journal of Food, Agriculture and Environment* 7:1 (2009) 197-200.
- [22] M. Al Rashidi, O. El Mouden, A. Chakir, E. Roth, R. Salghi, *Atmospheric Environment* 45 (2011) 5997-6003.
- [23] O. Id El Mouden, M. Errami, R.Salghi, A. Zarrouk, M.Assouag, H. Zarrok, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 4 (7) (2012) 3437-3445.
- [24] M. Kahle, I. J. Buerge, A. Hauser, M. D. Müller, T.Poiger, *Environ. Sc. and Techn.* 42: 19 (2008) 7193-7200.
- [25] A. Menezes, F. Neves dos Santos, P. A. de P. Pereira, *MicrochemicalJournal* 96 (2010) 139–145.
- [26] M. Hiemstra, André de Kok, *J. of Chromatography A*, 1154 (2007) 3–25.
- [27] F. M. Fishel, *Pesticide Toxicity Profile: Triazole Pesticides*. University of Florida, IFAS Ext PI 6 (2005).
- [28] T.M. Capps, W. Anderson W, 1993 Supplemental report on the metabolism of 14C-phenyl-CGA 169374 in rats—identification of the major urinary metabolites. Ciba-Geigy Corp., Greensboro, United States. Report ABR-90019.
- [29] H. Wamhoff, H. Koch, R. Förster, C. Herrmann, M.S. Sanaa, M. Atta, M. Refat Mahran, M.M. Sidky *Z. Naturforsch* 49b (1994) 280-287.
- [30] T. M. Capps, H. P. Barr, T. J. Carlin, 1990, Characterization and identification of major triazole-14C and phenyl-14CCGA, 169374 metabolites in rats. Ciba-Geigy Corp., Greensboro, United States. Report ABR-90019.
- [31] P. Dureja, R. Khazandri, S.K.Mukerjee, *Toxicol. Environm. Chem.* 15 (1987) 293-300.
- [32] J. Stulz, Propiconazole - Dissociation constant, Ciba-Geigy Münchwilen AG, Switzerland (1994) Syngenta archive No CGA64250/2455.
- [33] X. Zhu, Ch. Yuan, Y. Bao, J. Yang, Y. Wu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 229 (2005) 98.
- [34] F. Machuca, J. Colina, J. Effect of the initial pH and the catalyst concentration on TiO₂-based photocatalytic degradation of three commercial pesticides. Universidad del Valle, Universidad de Cartagena, Colombia, (2011) 9.

- [35] S. Kamble, S. Sawant, S. V. Pangarkar, Photocatalytic Mineralization of Phenoxyacetic acid using concentrated solar radiation and titanium dioxide in slurry Photoreactor. Environmental Materials Unit, National Environmental Engineering Research Institute, Nehru Marg, Nagpur, India Chemical Engineering Department, Institute of Chemical (4) Technology, University of Mumbai, Matunga, Mumbai, India.

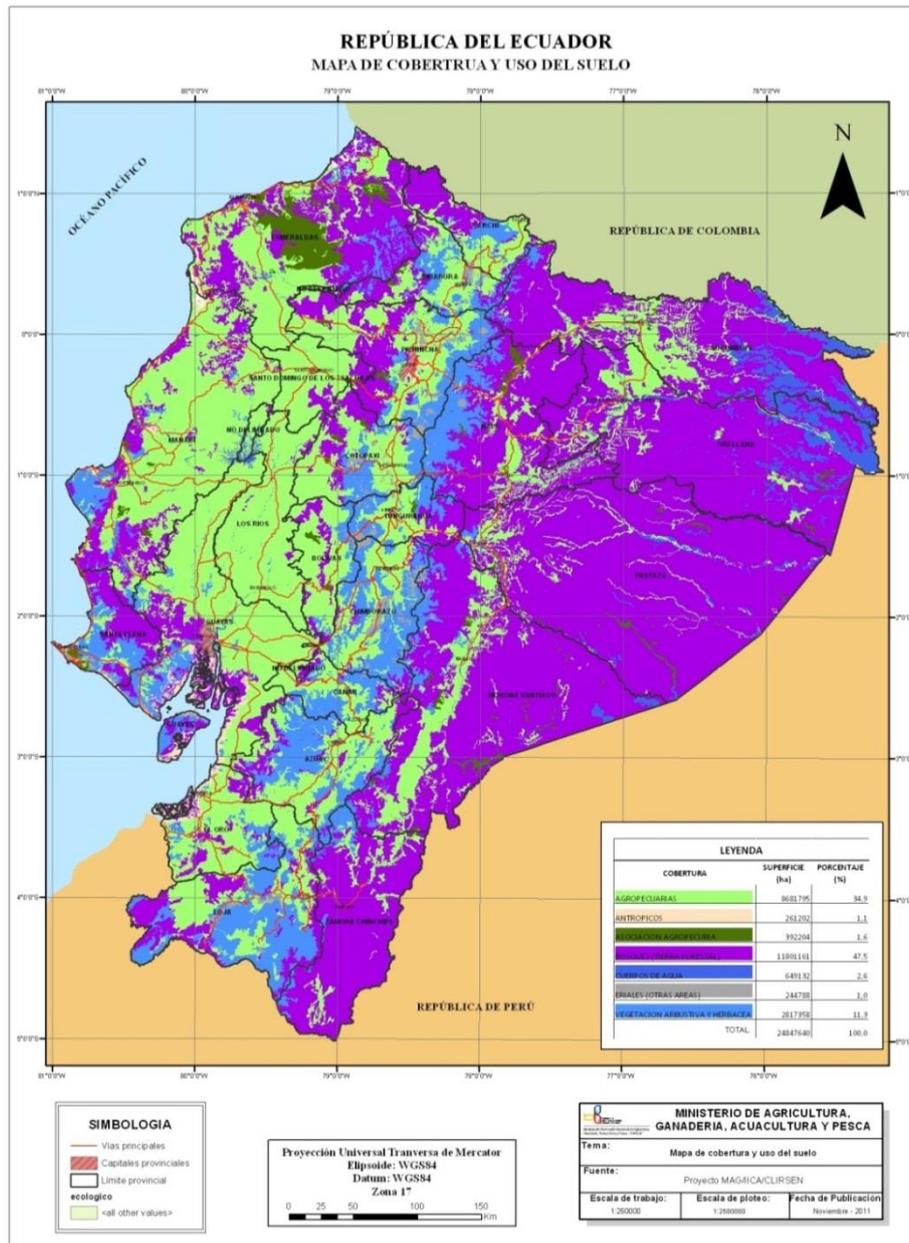
ANEXOS

Anexo 1:



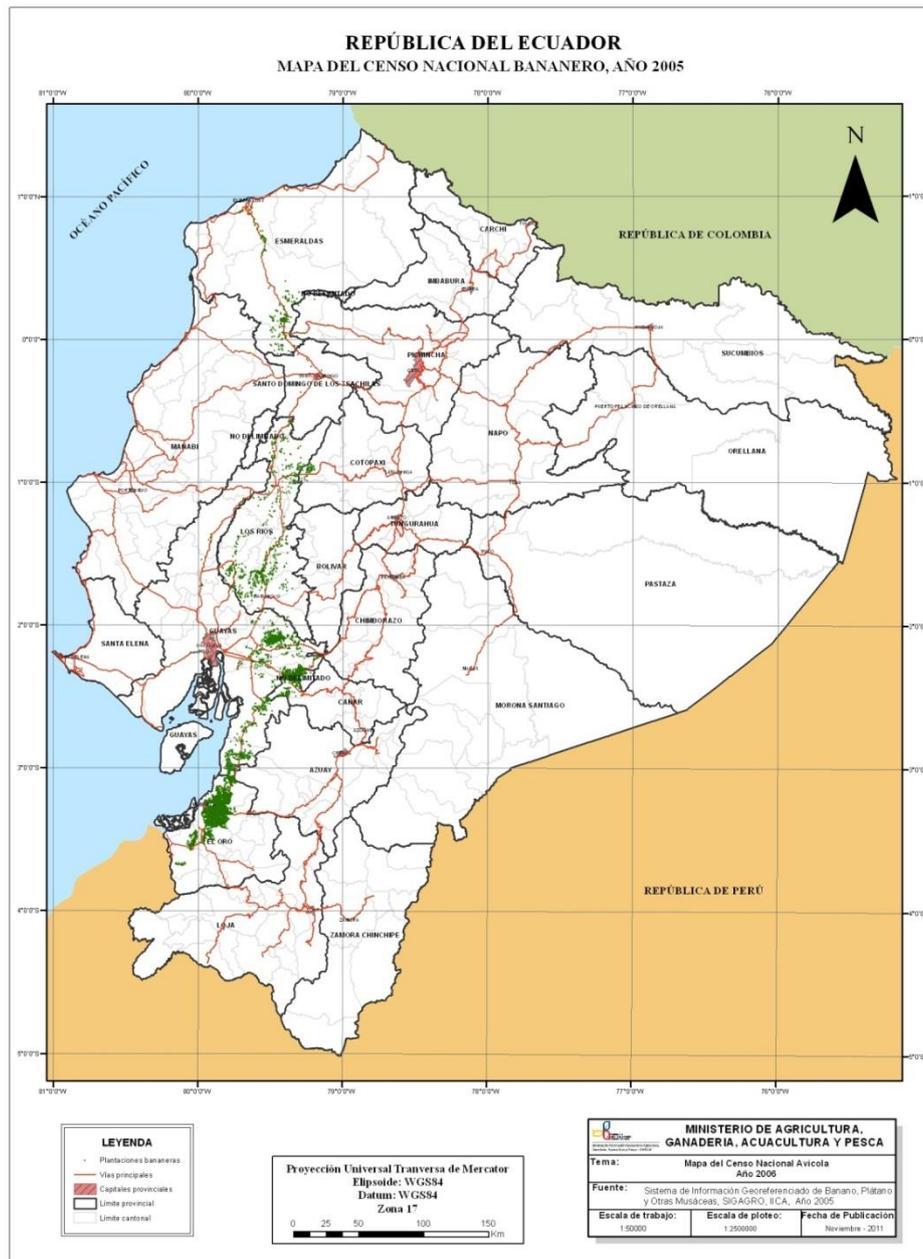
Anexo 1: Mapa de cuencas hidrográficas del Ecuador
Fuente: Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca-
MAGAP, SIGAGRO, Nov 2011

Anexo 2:



Anexo 2: Mapa de cobertura y uso de suelo- Ecuador
Fuente: Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca -
MAGAP - Sistema de Información Nacional de Agricultura, Ganadería,
Acuacultura y Pesca - SINAGAP – 2012

Anexo 3

**Anexo 3: Mapa del censo bananero -2005**

Fuente: Ministerios de Agricultura ganadería, Acuacultura y Pesca-
MAGAP-SIGAGRO