



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales

TEMA DE TESIS DE MAESTRÍA

”DEGRADACIÓN DEL HERBICIDA QUINCLORAC MEDIANTE
MÉTODOS DE OXIDACIÓN AVANZADA”

Tesis de Grado previa a la obtención del Título de:

MAGÍSTER EN MANEJO INTEGRAL DE LABORATORIOS DE
DESARROLLO

Presentado por:

QF. Marianita A. Pazmiño Peña

Director:

Ph.D. Olga González Sánchez

Guayaquil – Ecuador

2013

AGRADECIMIENTO

Mi agradecimiento intenso a mi DIOS querido autor de todo lo que he podido lograr hasta este momento.

A mi directora de Tesis, Ph.D. Olga González, por ser un pilar importante en la realización de esta tesis.

A mi familia y amigos que siempre me dieron ánimo para no desistir.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis hijos, Arianna por su paciencia y ayuda incondicional y a Fabián, por tratar de comprenderme en su corta edad, porque con su amor y sabiduría han sabido entender y aceptar el tiempo que he utilizado en este trabajo de tesis.

Los amo.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Francisco Vera Alcívar Ph.D.
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

Olga González S Ph.D.
DIRECTOR DE TESIS

Mariano Montaña Ph.D.
VOCAL DEL TRIBUNAL

DECLARACIÓN EXPRESA

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

Marianita Alexandra Pazmiño Peña

RESUMEN

En muchos países y culturas los cultivos de arroz forman parte de su principal fuente de alimentación y esto incide en las formas de cosecha, métodos de siembra y procesos adecuados creando estrategias para su desarrollo patrimonial. En el año Internacional del arroz, celebrado en el 2004, se examinó las escalas de necesidad y hambre mundiales, tratándose además sobre el medio ambiente y el modo de vida de la población.

El uso de herbicidas debido a la presencia de malezas para mantener cultivos sanos y obtener una impecable producción ha sido intenso, porque estas malas hierbas son difíciles de eliminar, perjudican los cultivos y dañan las plantaciones, de ahí la búsqueda de herbicidas más potentes que permanecen en el suelo por largos períodos, y lo que es peor, son arrastrados por los ríos.

Debido al tipo de contaminación que provocan los herbicidas se ha recurrido al uso de las TAOs (técnicas avanzadas de oxidación), conjunto de métodos fotoquímicos basados en la producción y aplicación de sustancias muy oxidantes, principalmente por la presencia del radical $\text{HO}\cdot$, que actúa químicamente con cualquier espécimen de compuesto orgánico o inorgánico.

Las TAOs tienen la ventaja de que durante la degradación se puede utilizar alternativamente la presencia de luz solar, disminuyendo los costos. Se puede hacer también uso de variedad de agentes oxidantes, catalizadores y condiciones de reacción. Por otro lado tienen el inconveniente que solo son aplicables en

materia orgánica disuelta, porque si no es así obstaculizan la transmisión de la radiación al centro de la solución. Además se aplican cuando la contaminación es baja porque si es alta la sustancia se vuelve resistente al proceso oxidativo.

El propósito de este trabajo es conseguir la degradación del herbicida Quinclorac (QCL) utilizado en las plantaciones de arroz, mediante métodos fotoquímicos, por catálisis heterogénea y homogénea, desarrollando una metodología analítica para la determinación de los niveles de mineralización y degradación.

Para ambos procesos se utilizó una concentración inicial del herbicida (0.207 mM) y el uso del tiempo como variable independiente. En la fotocatalisis heterogénea se utilizó el catalizador TiO_2 Evonik-P25, y un agente oxidante H_2O_2 en presencia de luz UV y un flujo de O_2 . En búsqueda de la mejor mineralización se manejó la variable pH, en los niveles de 3, 5 y 7, variando además las concentraciones del agente oxidante H_2O_2 . Durante la fotocatalisis heterogénea la presencia del O_2 es imprescindible debido a que actúa como aceptor de electrones evitando la recombinación. Por último se varió la concentración del herbicida a 0.041 mM y 0.103 mM encontrándose que la relación entre las concentraciones del contaminante y H_2O_2 juega un papel importante, produciendo un resultado de 96 % de mineralización con 0.103 mM de QCL.

Durante la catálisis homogénea se utilizó en primera instancia el reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sin presencia de luz UV. Para este proceso se realizó la búsqueda y estudio de la concentración adecuada de ambos reactivos para degradar el herbicida, encontrándose que 0.90 mM de Fe^{2+} y 1.21 o 2.42 mM de H_2O_2 es la mejor relación. Al variar las temperaturas a 318 K, mejoró la velocidad de mineralización hasta un 70 %. La presencia de luz UV (reacción Foto-Fenton),

mejora marcadamente la mineralización. Variando las concentraciones del herbicida se obtiene 85.32 % de mineralización.

Se utilizó el equipo HPLC para la determinación de la concentración del herbicida durante los tiempos de reacción, es decir la degradación, encontrándose en el proceso de fotocátalisis un porcentaje del 99.5 % sin utilizar el agente oxidante, produciéndose ya a los 60 minutos de tratamiento el 99.9 % de degradación. Utilizando el agente oxidante el porcentaje llegó a 99.8 % a los 30 min.

Comparando los dos métodos, ambos fueron capaces de eliminar en un alto porcentaje al herbicida presente en la solución acuosa (máx. 99.88 %). El proceso Fenton realiza la degradación en cuestión de segundos. Ambos métodos demostraron ser eficaces para degradar el herbicida Quinclorac.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	II
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	XI
ABREVIATURAS.....	XIII
OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	XV
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2	
Fundamento Teórico.....	9
2.1 Estudio de la degradación del Quinclorac mediante aplicación de las TAOs.....	9
2.2 Técnicas avanzados de Oxidación.....	10
2.2.1 Ventajas.....	10
2.2.2 Desventajas.....	11

2.2.3 Fotocatálisis heterogénea.....	12
2.2.4 Fotocatálisis homogénea.....	16
2.2.4.1 Reacción Fenton y Foto-Fenton.....	17
2.3 Parámetros predominantes en el tratamiento.....	22
2.3.1 pH.....	22
2.3.2 Radiación.....	23
2.3.3 Temperatura.....	24
2.3.4 Adsorción.....	24
2.3.5 Propiedades del semiconductor.....	25
2.3.6 TiO ₂ Evonik- P25.....	26
2.3.7 Agentes oxidantes utilizados.....	28
2.3.8 Radical hidroxilo.....	30
2.3.9 Concentración del contaminante.....	30
2.4 Antecedentes	
2.4.1 Características del herbicida Quinclorac.....	34
2.4.2 Modo de acción del herbicida Quinclorac.....	35
2.4.3 Estudios realizados sobre el herbicida Quinclorac.....	38
2.4.4 Degradación del Quinclorac.....	40

CAPÍTULO 3

Materiales y Métodos

3.1 Experimentación.....	43
3.2 Reactivos utilizados para el estudio fotocatalítico.....	43
3.3 Materiales utilizados para el estudio fotocatalítico.....	44
3.4 Equipo utilizado para la detección de la mineralización.....	44
3.5 Reactivos y materiales utilizados para la detección de la degradación.....	44
3.6 Equipos utilizados para la degradación.....	45
3.7 Procedimiento.....	45
3.7.1 Sistema de reacción en el fotoreactor.....	46
3.7.2 Protocolo de degradación fotocatalítica.....	47
3.7.2.1 Con respecto a la fotocatálisis heterogénea	47
3.7.2.2 Con respecto a la fotocatálisis homogénea.....	48
3.7.3 Técnicas de análisis.....	50
3.7.3.1 Cromatografía líquida de alta eficiencia.....	50
3.7.3.2 Analizador de carbono orgánico total.....	54

CAPÍTULO 4

Análisis e Interpretación de Resultados

4.1 Estudio de las reacciones fotocatalíticas del Quinclorac en presencia

de TiO ₂	57
4.1.1 Influencia del pH en la destrucción de Quinclorac.....	57
4.1.2 Efecto de la concentración del H ₂ O ₂	64
4.1.3 Efecto de la concentración del herbicida.....	68
4.2 Fotocatálisis homogénea	
4.2.1 Reacción Fenton.....	75
4.2.2 Efecto de variar la concentración Fe ²⁺ sobre la mineralización de QCL.....	76
4.2.3 Efecto de la concentración de H ₂ O ₂	76
4.2.4 Reacción Foto-Fenton.....	79
4.2.5 Efecto de la temperatura.....	80
4.2.6 Reacción de mineralización foto-Fenton con diferentes concentraciones iniciales de QCL.....	82
4.2.7 Estudio de comparación de diferentes TAOs realizadas sobre la mineralización.....	84
CONCLUSIONES.....	87
RECOMENDACIONES.....	91
BIBLIOGRAFÍA	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Malezas comunes (tipo arrocillo) en plantaciones del Cantón Nobol. Provincia del Guayas.....	6
Figura 2	Reacciones en la interfase semiconductor – analito en presencia de luz UV.....	14
Figura 3	Anillo Quinolínico.....	34
Figura 4	Estructura del ácido Quinolínico.....	34
Figura 5	Fórmula estructural del ácido 3,7 dicloro quinolínico 8, carboxílico (Quinclorac).....	35
Figura 6	3, 7 Dicloroquinolin.....	42
Figura 7	Disposición del Fotoreactor.....	46
Figura 8	Equipo de Cromatografía de alta eficacia (HPLC).....	50
Figura 9	Equipo analizador de carbono orgánico total	55
Figura 10	Propuesta de formación de base conjugada en la degradación de Quinclorac.....	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Producción de cereales en América Latina y el Caribe.....	2
Tabla 2	Malezas asociadas al arroz.....	6
Tabla 3	Nombre comercial y principio activo de los herbicidas utilizados en el control de <i>Echinochloa</i> spp.....	33
Tabla 4	Características físicas, químicas y toxicológicas del herbicida Quinclorac.....	37
Tabla 5	Resultados experimentales de los estándares para la calibración del HPLC.....	53
Tabla 6	Datos de constante k de la reacción a diferentes pH.....	64
Tabla 7	Comparación de los datos de mineralización y degradación sin y con la presencia de peróxido de hidrógeno.....	67
Tabla 8	Datos de la constante k sin y con la utilización de H_2O_2	68
Tabla 9	Datos de la velocidad de reacción de QCL con diferentes concentraciones.....	69
Tabla 10	Datos de la constante de velocidad de reacción de QCL con diferentes concentraciones con la presencia de H_2O_2	74

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Producción de arroz en el Ecuador, años entre 2000-2011.....	3
Gráfico 2	Porcentaje de producción de arroz en las provincias del Ecuador.....	4
Gráfico 3	Curva de estándares de calibración HPLC para determinar concentraciones del contaminante tratado por procesos fotocatalíticos.....	52
Gráfico 4	Reacción de degradación de QCL: C_0 : 0.207 mM, 1g.L ⁻¹ de Evonik-P25.....	58
Gráfico 5	Reacción de mineralización de QCL: C_0 : 0.207 mM, 1g.L ⁻¹ de Evonik-P25.....	60
Gráfico 6	Porcentaje de mineralización de QCL: C_0 : 0.207 mM, 1g.L ⁻¹ Evonik-P25.....	61
Gráfico 7	Adsorción de QCL en la superficie del catalizador: C_0 : 0.207 mM, 1g.L ⁻¹ Evonik-P25.....	62
Gráfico 8	Efecto del pH sobre la velocidad de degradación de QCL: C_0 : 0.207 mM, 1g.L ⁻¹ Evonik-P25.....	62
Gráfico 9	Mecanismo de reacción de QCL a diferentes pH: C_0 : 0.207mM, 1g.L ⁻¹ Evonik-P25.....	63
Gráfico 10	Efecto de los cambios de concentraciones de H ₂ O ₂ sobre la mineralización del QCL, pH 5, C_0 : 0.207 mM, 1g.L ⁻¹ Evonik-P25.....	65
Gráfico 11	Efecto de los cambios de concentraciones de H ₂ O ₂ sobre la degradación fotocatalítica del QCL, pH5, 1g.L ⁻¹ Evonik-P25, C_0 : 0.207 mM.....	66

Gráfico 12	Cinética de degradación de QCL, 1 g.L^{-1} Evonik-P25, pH 5, diferentes C_0 de QCL.....	69
Gráfico 13	Comparación del efecto de la concentración de QCL sobre la mineralización en ausencia y presencia de $2.42 \text{ mM H}_2\text{O}_2$	70
Gráfico 14	Reacciones fotocatalítica Evonik-P25, pH5, $2.42 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ y diferentes concentraciones iniciales de QCL.....	72
Gráfico 15	Adsorción de QCL en la superficie del catalizador, pH 5, C_0 : 0.207 mM , 0.103 mM , 0.041 mM	73
Gráfico 16	Cinética de reacción del QCL, 1 g.L^{-1} de fotocatalizador Evonik-P25; diferentes concentraciones iniciales de QCL, $2.42 \text{ mM H}_2\text{O}_2$	74
Gráfico 17	Reacciones Fenton utilizando 1.21 mM de H_2O_2 con diferentes concentraciones de Fe^{2+}	76
Gráfico 18	Reacción Fenton utilizando C_0 : 0.207 mM de QCL, 0.90 mM de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con diferentes concentraciones de H_2O_2	77
Gráfico 19	Reacción foto-Fenton utilizando C_0 : 0.207 mM QCL, 0.90 mM Fe^{2+} y diferentes concentraciones de H_2O_2	79
Gráfico 20	Efecto de la temperatura sobre las reacciones Fenton, 0.36 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2	81
Gráfico 21	Efecto de diferentes concentración de QCL sobre la mineralización foto-Fenton, 0.90 mM Fe^{2+} , 2.42 mM	83
Gráfico 22	Resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas en la mineralización de QCL, pH 5.....	85

ABREVIATURAS

ACC	enzima 1-amino ciclopropano -1 carboxílico sintasa
Bv	Banda de valencia
Bc	Banda de conducción
COT	Carbono orgánico Total
e ⁻	electrón
eV	electrón voltio
E _{gap}	Energía de banda prohibida
EPA	Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos
FAO	Organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura
g	gramo
HPLC	cromatografía líquida de alta eficacia
ha	hectárea
h ⁺	hueco
k ⁰	constante de velocidad
K	Kelvin
kJ	kilo Joule
L-H	Langmuir-Hinshelwood
λ	longitud de onda
MAGAP	Ministerio de agricultura, ganadería, acuacultura y pesca
min	minutos
mL	mililitro

mm	milímetro
mV	milivoltios
mW	milivatios
mg	miligramo
mM	milimolar
Mt	Millones de toneladas
nm	nanómetro
PIB	Producto interno bruto
psi	libras de presión
pH	Potencial hidrógeno
ppm	partes por millón
pka	Constante de disociación ácida
PIBA	Producto interno bruto agrícola
QCL	Quinclorac
rpm	revoluciones por minuto
SC	Semiconductores
spp.	Especies
t	tonelada
TAOs	Técnicas avanzadas de oxidación
UV	radiación ultravioleta
UPA	unidades productivas agrícolas
μm	micra
μL	microlitro
UVV	radiación ultravioleta-visible

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Las malezas constituyen el 10 % de la pérdida de producción de arroz a nivel mundial. Con la caracterización de este problema se han planteado destrezas de manejo integral para alcanzar el equilibrio, permanencia y beneficio del agro-ecosistema arrocero.

El uso no racional de los herbicidas está provocando efectos negativos en el medio ambiente, en la salud, producción y ganancias monetarias, por los perjuicios ocasionados en el cultivo. Se trata de buscar entonces métodos de degradación de herbicidas que sean sensibles y fácilmente aplicables para reparar el daño causado.

Entre los métodos conocidos que se han puesto en práctica se encuentran los estudios mediante procesos heterogéneos, fotolíticos, fotocatalíticos y/o procesos bacteriológicos, llamadas técnicas de oxidación avanzada, cuya ventaja es la de lograr degradar y mineralizar la sustancia contaminante en su totalidad y cuyos reactivos se descomponen en sustancias inocuas durante el proceso.

Este estudio se fundamenta en la investigación, degradación y análisis del herbicida Quinclorac (principio activo ácido 3,7-dicloroquinolin 8 carboxílico) en preparaciones acuosas, comúnmente utilizadas en las plantaciones de arroz, evaluando los diferentes niveles de destrucción mediante el uso de técnicas de oxidación avanzada, fotocatalisis heterogénea y catálisis homogénea (Fenton – Foto-Fenton)

en búsqueda de las concentraciones óptimas de los agentes degradativos con respecto a una concentración conocida del herbicida como una medida de remediación o restauración de daños ocasionados al medio ambiente.

Los Objetivos Específicos de este estudio se sintetizan en lo siguiente:

- Acondicionar la técnica de análisis por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), mediante la investigación de estudios previos realizados ajustándolos al equipo y materiales existentes.
- Establecer parámetros para determinar la sustancia contaminante por el método (HPLC), cuantificando las concentraciones del herbicida durante el tratamiento, mediante la realización de una curva estándar de calibración.
- Efectuar las reacciones de degradación catalítica del herbicida Quinclorac en diferentes condiciones utilizando diferentes variables, entre ellas: pH, temperatura, concentraciones del catalizador, del agente oxidante y del herbicida.
- Realizar reacciones de degradación no fotoquímica del Quinclorac utilizando reactivo Fenton, efectuando además el estudio en presencia de radiación UV (reacción Foto-Fenton).
- Determinar la influencia de condiciones de tratamiento en los posibles mecanismos de reacción del Quinclorac.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los países en desarrollo, el arroz, gramínea monocotiledónea, perteneciente a la familia Poaceae del tipo *Oryza sativa* [1], es el cereal de mayor valor alimenticio [2] y energético; debido a la presencia de almidón que ofrece en la dieta un total de 698 calorías por día [3], conteniendo además el 6.7 % de proteínas en arroz blanco y 7.5 % en arroz integral en forma de lisina [4]. Consecuentemente el arroz constituye el sustento básico de la mitad de la población mundial, principalmente en los países asiáticos y latinoamericanos [5].

Según la FAO, el consumo por persona es de 58.2 kg por año [6] por lo que este cereal comparado con el trigo es apreciado como uno de los alimentos más significativo del mundo.

La producción de arroz, en el mundo durante el 2011 fue de 720 millones de toneladas [7], en ese mismo año, en América Latina y el Caribe alcanzó a 29.2 millones de toneladas [8], con 7 millones de hectáreas de arroz de superficie sembrada aproximadamente.

En la región andina de Latinoamérica la siembra de arroz es muy apreciada y ha alcanzado un gran valor, porque este grano ofrece una considerable fuente de energía necesaria para nutrir a la región [9]. La producción de arroz en América

del Sur en el año 2011, fue de 26.5 millones de toneladas, estimándose para el año 2012 un volumen de 24.5 millones de toneladas [10] (Tabla 1).

Tabla 1. Producción de cereales en América Latina y el Caribe (Mt) [10]

Año	Trigo			Arroz			Cereales secundarios			Total cereales		
	2010	2011	2012 (p)	2010	2011	2012 (p)	2010	2011	2012 (p)	2010	2011	2012 (p)
América del Sur	26.7	23.8	20.9	23.5	26.5	24.5	102.8	106.4	122.3	153.1	156.6	167.7
Mesoamérica y el Caribe	3.7	3.6	3.3	2.8	2.7	2.7	35.8	29.6	35.4	42.3	35.9	41.4
Total ALC	30.4	27.4	24.2	26.3	29.2	27.2	138.6	136	157.7	195.4	192.5	209.1

Los principales países que cultivan arroz en América Latina son Brasil, Colombia, Ecuador, Perú y Venezuela [11], considerándose que su producción deberá aumentar alrededor del 30 % en los próximos años para satisfacer la demanda, debido al aumento de la población en esos países [12].

En el Ecuador, los sembríos de arroz constituyen uno de los 5 cultivos más importantes. Durante los últimos años, se ha cultivado alrededor de 400 mil hectáreas, logrando constituirse como la extensión sembrada más grande, situando el país como el de mayor extensión de sembríos de arroz dentro de la Comunidad Andina [13] [14].

El cultivo de arroz es una labor que favorece a muchas familias cuyas categorías socioeconómicas son medias y bajas, con beneficio económico también para aquellos trabajos vinculados de alguna manera con esta actividad. Tal es el caso de comerciantes minoristas, mayoristas y trabajadores en piladoras que comprenden el 31 % [15] de la población económicamente activa según el III Censo Nacional Agropecuario y que producen aproximadamente el 97 % de los alimentos

de consumo interno y materias primas para elaboración de nuevos productos y procesos.

Durante el año 2010 en el Ecuador el producto interno bruto agrícola (PIBA) fue de 6.44 % [16], lo que muestra el nivel productivo del sector agrícola y su importancia, indicando además el desempeño en el mercado nacional e internacional [17].

Según el Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca (MAGAP) la producción de arroz en el año 2010 fue de 1 132 267 t [18] (Gráfico 1). Para los años venideros se estima que va a disminuir la producción de arroz debido a problemas ocasionados por factores climáticos fluctuantes, como las precipitaciones fluviales, de alrededor de 2 500 mm·año⁻¹ en el trópico húmedo y 500 mm·año⁻¹ en el trópico seco [19] y por otro lado debido al agotamiento del suelo por el uso intensivo de pesticidas y fertilizantes químicos artificiales.

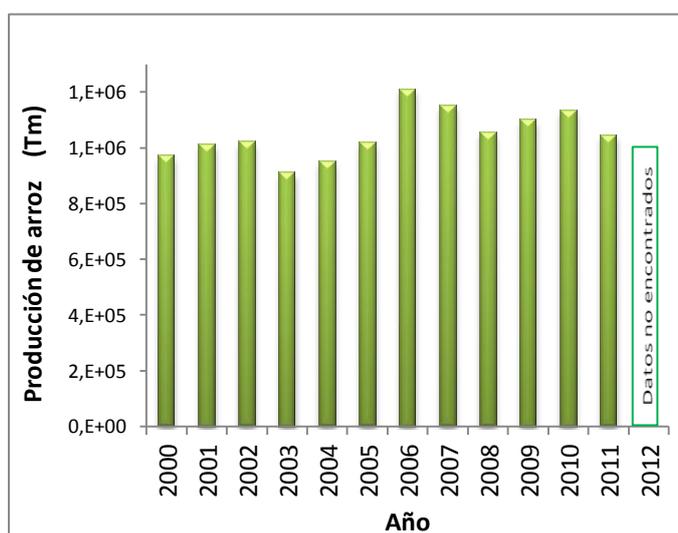


Gráfico 1. Producción de arroz en el Ecuador, años 2000 - 2011 [18]

En las provincias del Guayas y Los Ríos se encuentra el 83 % de la superficie sembrada de la gramínea en el Ecuador, mientras que el restante 17 % se distribuye en las provincias de Manabí, Esmeraldas, Loja, Bolívar entre otras.

En el 2011, la provincia del Guayas obtuvo un promedio de producción de 130 quintales por ha [20] correspondiente al 47 %, los Ríos al 40 % y Manabí al 8 %. las restantes provincias representan producciones menores y su rendimiento también es menor que las principales zonas productoras [21] (Gráfico 2).

El aporte total de las 2 provincias de mayor rendimiento fue de 75 813 unidades productivas agropecuarias (UPA) [23].

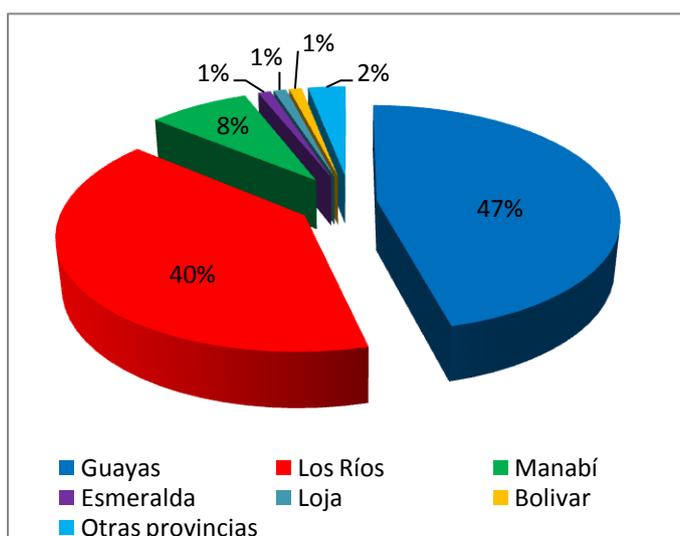


Gráfico 2. Porcentaje de producción de arroz en las provincias del Ecuador [21]

Dentro de la provincia del Guayas, las principales zonas arroceras son Daule, Nobol, Salitre, Santa Lucía, Palestina, Samborondón y Balzar. Estas zonas se caracterizan por poseer suelos arcillosos que retienen muy bien el agua con pH y

temperaturas óptimas [22], condiciones que estimulan una buena cosecha y por lo tanto un rendimiento adecuado.

Los cantones de la Provincia del Guayas correspondientes a Daule, Samborondón y Salitre, son considerados zonas de pequeños productores agropecuarios, con producción de arroz de 29 720 ha, 24 400 ha y 21 700 ha respectivamente, identificándose también con pequeños y medianos negocios rurales que dependen de la actividad arrocería [24].

Para conservar y mejorar los rendimientos indicados, el agricultor tiene que utilizar destrezas agrarias [25] para conseguir un buen estado del cultivo, trabajo que representa esfuerzo adicional por la existencia de plagas, en particular las malezas [26].

Estas malezas llamadas malas hierbas, crecen inesperadamente, perturbando el desenvolvimiento normal de la planta, causando daños no solo en los cultivos sino también en los ríos, en las propiedades de la dieta de los animales de pasto, en la calidad y rendimiento de la cosecha, entorpeciendo su crecimiento, avance y producción [27] [28] [29].

Las malezas durante su crecimiento elaboran sustancias tóxicas que provocan un efecto negativo en otras plantas retrasando su desarrollo, efecto denominado alelopatía [30], además de esto, ellas albergan insectos y enfermedades que causan aún más problemas en el cultivo [31] porque el grano se deteriora, disminuyendo su calidad y por consiguiente elevando los costos de producción [32] (Figura 1).



Figura 1. Malezas comunes (tipo arrocillo) en plantaciones del cantón Nobol, Provincia del Guayas

Existen varios tipos de malezas que tienen relación con el arroz, siendo las más comunes las del género *Echinochloa* spp. llamadas en forma general como arrocillo, entre las que se cuentan: *Echinochloa colonum*, *E. crus-galli* y la *E. oryzoides* y otras que constan en la Tabla 2 [33- 35].

Tabla 2. Malezas asociadas con el arroz

Nombre científico de la maleza	Nombre común
<i>Cyperus Iria</i>	coquito
<i>Echinochloa cruss-galli</i>	pata de gallo o amor de hortelano
<i>Cyperus ferax</i>	cotadera
<i>Rottboellia cochinchinensis</i>	caminadora
<i>Murdania nudiflora</i>	piñita
<i>Ipomoea</i> spp.	betilla
<i>Echinochloa colona</i>	arrocillo silvestre o liendrepuerco
<i>Euphorbia</i> spp.	lecherón

Este tipo de malezas en los cultivos de arroz son persistentes porque tienen la característica de reproducirse de manera violenta, engendrando en poco tiempo tallos y nuevas vegetaciones [36]. El problema se agudiza con el uso de

tecnologías que son inevitables para el cultivo como es el riego y los fertilizantes. La irrigación contribuida por el agricultor (irrigación) o proveniente de las lluvias (secano) aceleran su crecimiento, por otro lado el uso de fertilizantes alimenta sin distinción a todas las plantas [37] [38].

El control de malezas se hace imperante en estos cultivos, si este falla o falta, puede provocar la pérdida parcial o total de la cosecha [39].

Existen varios métodos para lograr el control de las malas hierbas, entre ellas están las acciones preventivas, culturales, mecánicas, químicas y genéticas. Según los estudios de la FAO para el control de malezas [40] el procedimiento más seguro y eficaz es la utilización de agroquímicos (pesticidas, insecticidas, herbicidas); su uso representa múltiples ventajas, como la simplicidad y versatilidad en su aplicación y el beneficio económico consecuente [41]. Estas operaciones a su vez son las más contaminantes del planeta al impurificar la atmósfera, contaminar las aguas y perjudicar a los seres vivos.

La utilización de herbicidas para el control de malezas data desde los años 1900's [42] considerándose desde esa fecha compuestos biológicamente eficaces. Hoy por hoy el uso de agroquímicos es inevitable para mantener un cultivo sin agentes perjudiciales aunque se han transformado en materiales nocivos, caracterizándose por acabar con todas las especies incluyendo a las que no forman parte del problema como los seres humanos y animales [43]. Los expertos han encontrado nuevos productos mucho más destructibles y con efectos residuales [44], tal es el caso de los herbicidas del tipo pre-emergentes que son utilizados antes de que crezca la maleza, colocándolos en la tierra, contiguo a las raíces del arroz y los post-emergentes, aplicables después que el cultivo y malezas han crecido y se caracterizan por su persistencia en el suelo [45].

La problemática derivada de esta actividad es trascendental porque los herbicidas causan tanta contaminación que su uso indiscriminado ha provocado daños en otros organismos arruinando el ecosistema [46]; ayudar a la naturaleza a deshacerse de esos contaminantes es una búsqueda incesante.

El estudio de esta situación se ha concentrado en procesos que degraden los materiales contaminantes de una manera fácil y a bajo costo; los métodos de degradación son acciones modernas que se están poniendo en práctica.

Actualmente existen varias formas de degradación [47], como la disipación por volatilización del suelo (método físico), como el caso de la degradación del herbicida molinato y thiobencarb [48], otros como el propanil que sufre hidrólisis a pH bajo (método químico) [49] y otros como glifosato [50] utilizan organismos y enzimas microbianas para su degradación (método bacteriológico) [51] [52] [53].

Algunos de estos métodos son económicos, fáciles de aplicar porque utilizan equipos asequibles; otros procesos requieren equipos especializados, grandes y costosos que en muchas ocasiones imposibilita su uso en forma continua.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Estudio de la degradación de los herbicidas mediante aplicación de las TAOs

Los herbicidas son sustancias químicas orgánicas cuya formulación está creada para eliminar o atacar las malezas antes o después de su desarrollo; todo herbicida tiene un agente activo que es la sustancia que provoca la destrucción de la maleza y un excipiente que es el vehículo donde se encuentra el activo disuelto o en suspensión [54]. En el mercado existen varios tipos de herbicidas, que tienen utilidad específica, como los herbicidas selectivos, que atacan solo a las malezas; los herbicidas totales, que acaban con toda vegetación; los residuales, que perduran en el suelo; los pre-emergentes y post-emergentes, utilizados antes después de los brotes; los sistémicos, que actúan trasladándose de una parte a otra de la planta; y los de contacto, que intervienen directamente en el lugar de aplicación [55].

Muchas tecnologías se han desarrollado en búsqueda de la eliminación de contaminantes en el medio ambiente, incluyendo los tratamientos físicos como adsorción y percolación, hasta los tratamientos biológicos.

Blanco *et al.* (2006) hacen referencia a la aplicación de procesos de oxidación avanzada cuyos estudios de catálisis y fotocátalisis están agrupados bajo el nombre de técnicas o métodos avanzados de oxidación. Estos estudios

modernos se basan en reacciones de oxidación exoergónicas utilizando catalizadores heterogéneos u homogéneos, participando en el proceso pero no interviniendo en la estequiometría de la reacción [56] [57].

Con la noción de catálisis se entiende a una serie de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad se incremente mientras transcurre una reacción.

2.2 Técnicas avanzadas de oxidación

La TAOs son tratamientos de tipo físico-químicos que utilizan el radical hidroxilo capaz de originar agudas transformaciones en la reacción química de los contaminantes. El radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) se caracteriza por ser un producto temporal muy poderoso que se genera por métodos foto-químicos ya sea por la luz solar o por otra fuente de energía y goza de alta garantía en la oxidación de la materia orgánica [58].

La degradación de contaminantes que contienen halógenos o metales y que son muy difíciles de oxidarse requiere métodos de oxidación que utilizan reductores químicos como radiólisis, ozonización en medio alcalino o fotocatalisis, etc [59].

Estas técnicas se utilizan complementariamente a los procesos de cloración o tratamientos biológicos usuales.

Las ventajas de las TAOs [60] [61] son más amplias que las desventajas [62] en relación a los métodos comunes.

2.2.1 Ventajas

- Modifican y disocian químicamente los contaminantes hasta llegar a la mineralización y/o degradación.

- No forman subproductos que demanden un proceso posterior.
- Son muy útiles para contaminantes reacios que resisten otros tratamientos.
- Mejoran la biodegradabilidad.
- Son utilizados antes de un tratamiento biológico.
- Las condiciones de operación son fáciles de aplicar.
- Se utilizan para el tratamiento de contaminantes a baja concentración.
- Consumen mucho menos energía que otros métodos.
- Optimizan las características del agua a ser tratada.

2.2.2 Desventajas

- Dificultad de escoger el método específicamente cuando se trata de mezclas complejas.
- No se aplican cuando las concentraciones de los contaminantes son altas.
- La materia orgánica puede interferir en la técnica.

Los procesos fotocatalíticos que comprenden las TAOs se presentan de dos maneras:

1. Procesos no fotoquímicos: en los cuales se encuentran la ozonización en medio alcalino, ozonización con peróxido de hidrógeno, procesos Fenton ($\text{Fe}^{+}/\text{H}_2\text{O}_2$), oxidación electroquímica, radiólisis gamma y tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y ultrasonido [63].

2. Procesos fotoquímicos: relacionados con aquellos métodos que utilizan de una u otra manera la luz, como son oxidación de agua sub y supercrítica, procesos fotoquímicos, fotólisis del agua en ultravioleta al vacío (UVV), UV con peróxido de hidrógeno, UV con ozono, procesos Foto-Fenton y la fotocatalisis heterogénea [64].

2.2.3 Fotocatálisis Heterogénea

Domènech *et al.* (2012) definen a la fotocatalisis heterogénea como un método utilizado como alternativa a las tecnologías habituales por la producción de radicales HO• el cual puede atacar a cualquier molécula orgánica y convertirla en compuestos inertes de manera segura e indiscriminadamente.

El radical HO• tiene un alto poder de oxidación $E^0 = 2.8 \text{ V}$ en comparación al Cloro, al peróxido de hidrógeno e incluso al O₃ cuyos valores son de 1.36, 1.78 y 2.07 respectivamente brindando una velocidad de reacción superior con respecto a la oxidación de las sustancias orgánicas [65].

En este tipo de reacción catalítica, un catalizador (semiconductor) de banda ancha absorbe energía radiante proveniente del espectro solar con longitudes de onda de $\approx 300 \text{ nm}$ o proveniente de alguna fuente de iluminación artificial.

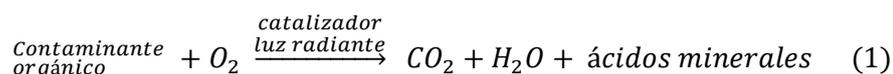
Muchas son las especies de catalizadores utilizados, entre ellos el ZnO, Al₂O₃, Fe₂O₃ y TiO₂, que son de cómoda adquisición, reaccionan

fácilmente con la luz UV y se encuentran en el medio ambiente, interviniendo en procesos químicos naturales.

Los estudios se han centrado en los óxidos metálicos como es el caso del TiO_2 por poseer superior equilibrio químico. Una de las particularidades más relevantes de estos catalizadores es que no son solubles en los ámbitos químicos en los cuales provoca la transición y forman una fase distinta cuyo estado de agregación generalmente es sólido, dando como resultado dos fases.

La región de contacto donde se desarrollan las foto-reacciones (banda de interfaz) entre el sólido (semiconductor TiO_2) estimulado y la solución donde se encuentran moléculas que todavía no han sido transformadas se alcanza la mineralización y degradación de muchas sustancias orgánicas contaminantes, expresadas en la reacción (1) [66].

El catalizador no se alterará químicamente durante la reacción.



El semiconductor se puede activar por excitación continua del mismo, absorbiendo los fotones que van a ser utilizados en el proceso o por estimulación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador y que transfieren los electrones al semiconductor [67].

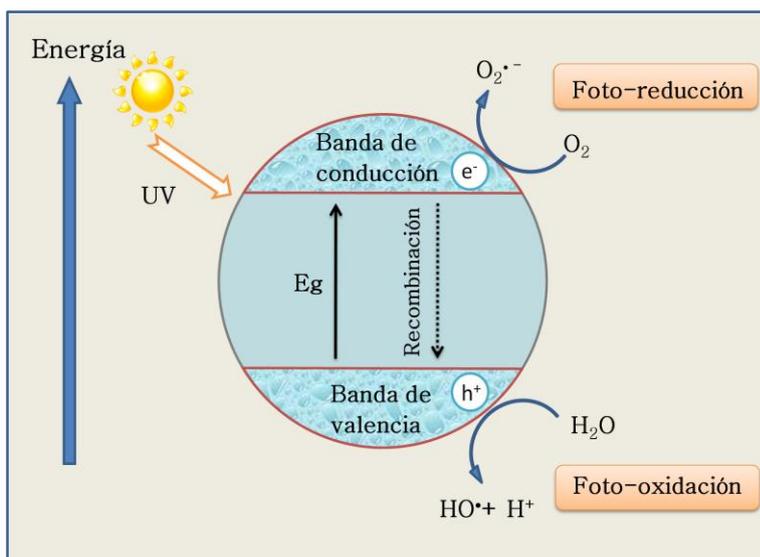
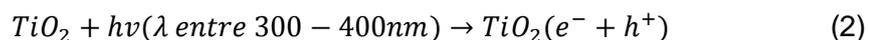


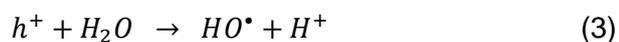
Figura 2. Reacciones en la interfase semiconductor – analito en presencia de luz UV

Mientras evoluciona el proceso fotocatalítico se suscita una oxidación y luego una reducción de moléculas orgánicas e inorgánicas, que en su inicio genera una pareja electrón-hueco en la zona superficial del catalizador.

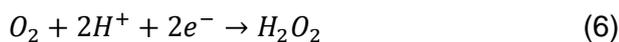
La generación de un electrón (e⁻) acontece cuando un fotón con energía ($h\nu$) se equipara o sobrepasa la energía del salto de banda del catalizador (E_{gap}) atacándolo de tal manera que el electrón se traslada desde la banda de valencia hacia la banda de conducción generando un hueco (h⁺) en la banda de valencia [68] (Reacción 2).



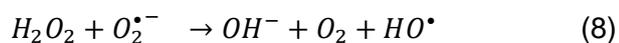
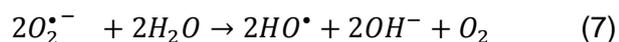
Los huecos (h^+) reaccionan con el agua adsorbida y con grupos OH^- en la superficie del catalizador para formar radicales hidroxilos (HO^\bullet) (Reacción 3-4).



Los electrones (e^-) que se encuentran en exceso, reaccionan con el oxígeno molecular para formar peróxido de hidrógeno y radicales superóxido (Reacciones 5 - 6).



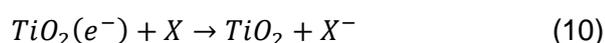
Las reacciones continúan provocando más radicales HO^\bullet formados por el peróxido de hidrógeno y el radical superóxido (Reacciones 7 - 9) [69].



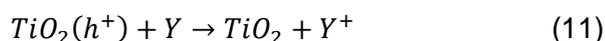
Los electrones (e^-) de la banda de conducción y los huecos (h^+) de la banda de valencia fotogenerados en la superficie del catalizador pueden continuar diferentes sendas, así que pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor y ahí intervenir en una transmisión electrónica

con especies adsorbidas que pueden ser complejos orgánicos, inorgánicos o el propio disolvente.

Las especies pueden reducirse u oxidarse, los electrones reducen a un aceptor de electrones que puede ser una especie X adsorbida en la superficie del semiconductor, en este caso la captura del electrón crea un anión radical como se muestra en la Reacción 10.



En el mismo tiempo los huecos (h^+) pueden aceptar un electrón de una especie donadora de electrones Y, y esta se oxida creando un catión radical Y^+ (Reacción 11) [70].



En resumen tanto el e^- promovido como el h^+ pueden participar en reacciones redox, debido a que el hueco que se encuentra en la banda de valencia es poderosamente oxidante y el electrón en la banda de conducción se reduce discretamente.

2.2.4 Fotocatálisis Homogénea

En la fotocatálisis homogénea todas las especies cinéticamente activas incluyendo al catalizador constituyen una misma fase. En este proceso catalítico el oxidante (H_2O_2 , O_3), y el catalizador (sales de Fe^{2+}) están en disolución y se basa en la transmisión electrónica entre el catalizador y el agente oxidante. Después de realizar el tratamiento, la separación de los iones de Fe en solución presenta inconvenientes. Liu *et al.* (2009)

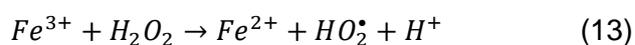
indican que para mejorar esta situación se están perfeccionando fotocatalizadores dopados con iones Fe [71].

2.2.4.1 Reacción Fenton y Foto-Fenton

La reacción Fenton, llamada así por el nombre de la persona que la desarrolló, utiliza una mezcla de peróxido de hidrógeno que va a actuar como oxidante y el sulfato ferroso (catalizador), a presión atmosférica y temperatura entre 20 – 40 °C. Para lograr la degradación de compuestos orgánicos se provoca:

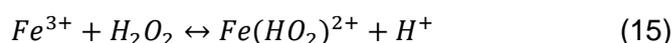
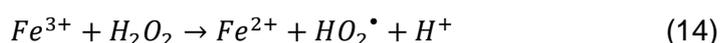
- Una variación en la estructura de las sustancias orgánicas.
- Una oxidación parcial que incita a una disminución de la toxicidad.
- Una oxidación total de los compuestos orgánicos que permiten la utilización del material íntegramente sin necesidad de ejecutar otro proceso adicional.

Así como en la fotocatalisis heterogénea el agente responsable de la oxidación es el radical HO•, formado por la catálisis del H₂O₂ en medio ácido (pH 3 - 5), el hierro en este tipo de catálisis realiza el mismo papel, y se añade como sal ferrosa o férrica [72], como se indica en las siguientes reacciones (12 - 13).



El radical HO• es una especie muy reactiva, que puede generarse por procesos fotoquímicos o por otras fuentes de energía [73], emprendiendo una sucesión de reacciones idóneas para eliminar compuestos orgánicos. A pH mayor de 3 existe la tendencia de formarse hidróxido férrico, precipitado de naturaleza coloidal que luego se puede eliminar por filtración, coagulación o sedimentación. Por otro lado a pH inferiores a 3 las reacciones se vuelven autocatalíticas porque el Fe³⁺ formado transforma al agente oxidante en H₂O y O₂ [74].

La fase limitante del período catalítico está proporcionada por la regeneración de iones ferrosos a partir de los iones férricos cuando el hierro se encuentra en concentraciones bajas. Las reacciones 14 – 18, se inician por la creación de complejos de iones férricos con H₂O₂ disgregándose para dar lugar a iones ferrosos (Reacciones 16 -18) [75].

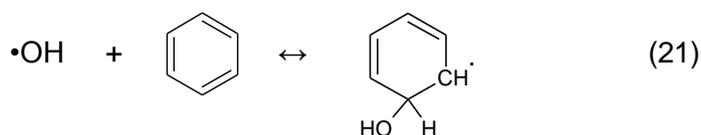


En presencia de compuestos orgánicos la transformación oxidativa puede ocurrir de 3 formas:

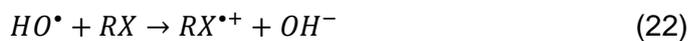
- Abstracción de un átomo de hidrógeno de los enlaces C-H, O-H y N-H (Reacción 19):



- Anexión electrofílica a dobles enlaces C=C o a anillos aromáticos (Reacciones 20 y 21):

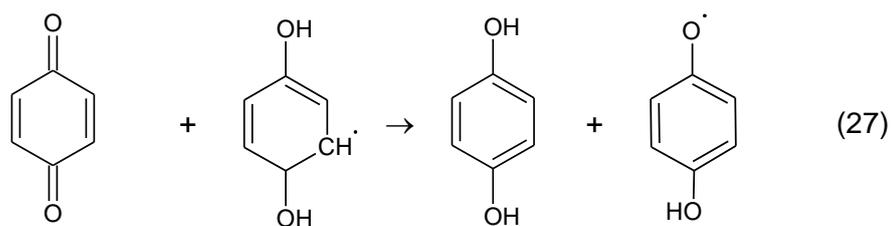
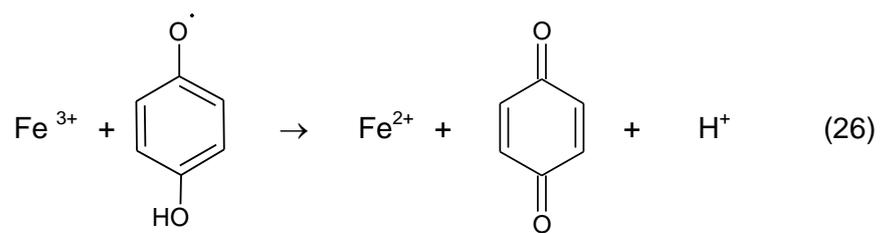
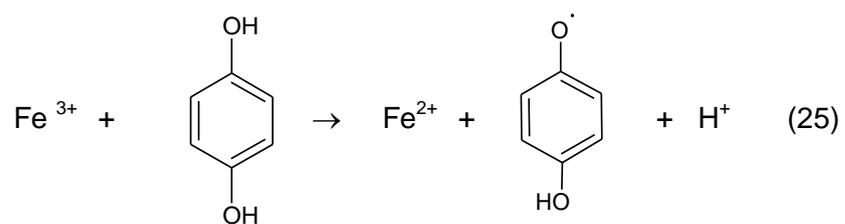
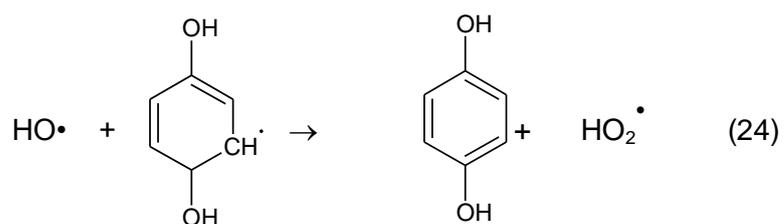
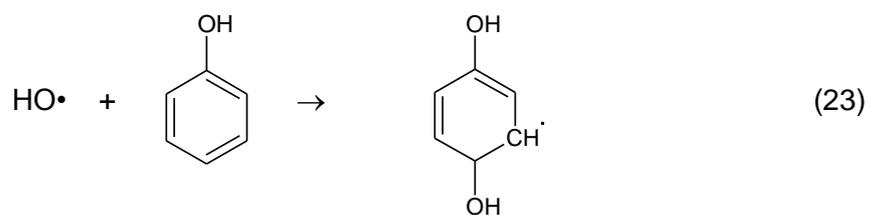


- Transmisión de electrones (Reacción 22):



Los anillos aromáticos acostumbran a sufrir hidroxilación en presencia de radicales HO• previo a la ruptura oxidativa del anillo. La formación de compuestos intermedios como quinonas o hidroquinonas suelen aparecer acelerando la regeneración de iones ferrosos al reducirse las benzoquinonas como en las Reacciones 23 y 24, favoreciendo de esta manera el proceso catalítico al participar en la regeneración (Reacciones 25, 26 y 27).

Si el anillo se rompe por el ataque de los radicales HO• el ciclo se interrumpe [76].



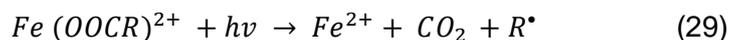
Los ácidos carboxílicos que se forman al final, crearán complejos estables con el hierro no permitiendo la ofensiva de los grupos HO• a las moléculas, interrumpiendo de esta manera el ciclo catalítico, por lo que este proceso no mineraliza completamente la sustancia orgánica [77].

Existen contaminantes que no se alteran con el reactivo Fenton como los alcanos clorados, acetonas, n-parafinas, y ácidos carboxílicos de cadena corta como ácido acético, oxálico, maleico y malónico [78] pero es muy efectivo para compuestos aromáticos clorados, PCBs, colorantes, PCP, fenoles, nitroaromáticos, formaldehidos, octacloro-p-dioxina y fenoles clorados [79].

La radiación UV/VIS adicionada a Fenton (Foto-Fenton), activa las reacciones beneficiando la degradación de sustancias orgánicas, incorporando compuestos alifáticos y aromáticos dependiendo además de la composición y toxicidad del contaminante [80]. El pH es una variable importante en este proceso. A pH \approx 3, se evita la precipitación de hidróxidos y el complejo de hierro en mayor proporción es $[Fe(OH)]^{2+}$ con superior fotoactividad (Reacción 28).



En el caso de la presencia de ácidos carboxílicos puede ocurrir la fotodegradación de intermedios o de complejos con Fe^{3+} [81] (Reacción 29).



2.3 Parámetros predominantes en el tratamiento

Diferentes parámetros influyen en las reacciones fotocatalíticas tales como: presencia de oxígeno, pH de la solución, concentraciones tanto del semiconductor como de la sustancia a degradar, intensidad de la radiación, temperatura, adsorción, presencia de oxidantes [82].

2.3.1 pH

Cuando se degrada un herbicida utilizando catalizador es preferible que la reacción se realice a un pH óptimo, parámetro que influye en el proceso fotocatalítico. El catalizador debido a su característica de semiconductor puede desarrollarse como ácido o como base de acuerdo al medio donde se encuentre. El pH ácido activa las transformaciones fotocatalíticas, afectando las características superficiales del catalizador y al compuesto que se va a atacar, mostrándose en los cambios de velocidad del proceso, obteniéndose mayor porcentaje de mineralización, no obstante también se presenta la predisposición a la floculación del catalizador y la aparición o desaparición de intermedios como ocurre con el *o*-dihidroxibenceno en la degradación del fenol que se desvanece al cambiar el pH de 7 a 4.

La superficie de las partículas de óxidos metálicos es anfótera, con un punto isoelectrico cambiante, alrededor de pH 6.5. El titanol, $TiOH$, es el más importante grupo funcional anfótero del TiO_2 , presentando el siguiente equilibrio ácido-base [83] [84] (Reacciones 30 -31):



El pka del $TiOH_2^+$ es 2.4 y el pka del $TiOH$ es 8; la abundancia de todas las especies en función del pH se deduce así [85]:

$-TiOH \geq 80\%$ si $3 < pH < 10$; $TiO^- \geq 20\%$ si $pH > 10$; $-TiO_2^+ \geq 20\%$ si $pH < 3$

2.3.2 Magnitud de la radiación

La velocidad de reacción poco depende de la magnitud de la intensidad de radiación, la eficiencia del sistema se basa en el porcentaje alto de fotones UV de los componentes del espectro solar en el cual la dependencia disminuye de un orden parcial 1 al 0.5, en este caso aunque la radiación aumente la velocidad de reacción permanecerá constante. Esto puede suceder cuando el flujo de oxígeno falta porque este actúa como aceptor de e^- , o cuando la velocidad de agitación se vuelve lenta a tal punto que provoca menos superficie de contacto, lo mismo sucede en un cambio a orden cero donde el sustrato no puede

generar más pares aunque se acreciente la magnitud de la radiación [86].

2.3.3 Temperatura

Los procesos fotocatalíticos operan a temperatura ambiente y por lo tanto no necesitan calor extra, debido a su actividad fotónica a temperaturas de 20 °C - 80 °C la energía de activación es cero, mientras que la energía de activación aparente es baja. A temperaturas altas la energía de activación aparente llega a ser negativa y la adsorción exotérmica de los reactantes no se favorece, a bajas temperaturas la energía llega a ser positiva, favoreciendo la adsorción de los intermedios, mediante una reacción exotérmica y espontánea.

En todo caso para uso industrial se prefiere que la reacción se realice a temperatura ambiente porque se evita el uso excesivo de energía.

2.3.4 Adsorción

Este factor importante influye en la degradación de los compuestos orgánicos ocurrida en la superficie del semiconductor. La utilización de isothermas de adsorción ayuda a evaluar el comportamiento que sigue la adsorción de un contaminante (sustrato). Se puede obtener el valor de esta variable con la siguiente ecuación:

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V$$

Donde:

q es el valor de adsorción

C_o es la concentración inicial de sustrato

C_e es la concentración en condiciones de equilibrio de sustrato

V es el volumen de la disolución

m es la masa de catalizador

La carga superficial del semiconductor (TiO_2) y el estado de ionización de la molécula orgánica condicionan la adsorción del contaminante durante el proceso fotodegradativo.

La oxidación fotocatalítica de un contaminante adsorbido depende del equilibrio adsorción/desorción e incide en la eficiencia de su degradación oxidativa.

2.3.5 Propiedades del semiconductor

Los semiconductores son los fotocatalizadores del proceso catalítico. Poseen elevada área superficial, carencia de porosidad interna, estructura esférica de la partícula y repartición uniforme del tamaño de la misma. Son agentes que aumentan la conductividad eléctrica cuando incrementa la temperatura, suelen ser sólidos, como óxidos y calcogenuros (compuestos binarios de los elementos del grupo 16) [87].

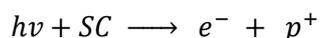
Se caracterizan por catalizar o iniciar una extensa categoría de reacciones químicas. Un buen catalizador debe tener:

- Alto potencial redox para hacer posible la mineralización de la materia orgánica.
- Fotoactividad UV-VIS menor a 4.1 eV para beneficiarse de la luz solar.
- Resistencia a la fotocorrosión.

- Toxicidad baja.
- Fuerza mecánica y estabilidad química.
- Bajo costo.

Los fotocatalizadores se relacionan también con la velocidad de reacción del proceso fotocatalítico al provocar la disminución de la (E_a), energía mínima requerida para iniciar una reacción química.

En los procesos fotoquímicos los semiconductores (SC) de banda ancha son muy investigados porque trabajan en un alto rango de pH debido a su estabilidad química generando reacciones de formación de un par e^-/h^+ :



2.3.6 TiO₂ Evonik-P25

Es el óxido metálico más utilizado en las TAOs, se presenta como un polvo químicamente inerte, no perjudicial, abundante, barato, inalterable al deterioro fotoquímico y químico, posee una E_{gap} de 3.2 eV capaz de ser excitado por la luz UV solar de longitudes de onda de alrededor de 300 nm.

Sus partículas tienen radios micrométricos [88]. Sus átomos constituyen una malla tridimensional sin fin que forma zonas de momentos electrónicos consecuentes de una especie de sobreposición de los orbitales atómicos induciendo una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí. Estas zonas son citadas como la banda de valencia que tiene menor energía y la banda de conducción

de mayor energía; entre estas bandas no existe estados electrónicos permitidos y se denomina banda de energía prohibida (banda gap), cuyos niveles no pueden ser ocupados por ningún electrón.

En estos semiconductores la magnitud de la banda prohibida es de 1 eV y mientras aumenta la temperatura o en presencia de luz UV algunos electrones alcanzan niveles de energía dentro de la banda de conducción aumentando la conductividad [89].

El Dióxido de Titanio se puede presentar en tres formas cristalinas: rutilo, brookita y anatasa, siendo el rutilo y la anatasa las más ventajosas en los procedimientos degradativos. La anatasa tiene mayor área superficial y alta densidad de zonas activas pero es termodinámicamente menos estable que el rutilo, a pesar de eso tiene mayor capacidad de fotoadsorción y por lo tanto mejor posibilidad fotocatalítica [90]. La E_{gap} para la anatasa es de 3.2 eV y del rutilo 3.0 eV.

El TiO_2 Evonik-P25 es el más empleado siendo una mezcla de dos formas cristalinas (anatasa : rutilo, 80:20), con 99.5 % de pureza, área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de 21 nm [91]; es anfótero y su punto isoeléctrico es de pH 6.5.

Este fotocatalizador goza de la particularidad de absorber eficientemente al mismo tiempo dos reactantes, los cuales se reducen y se oxidan durante una actividad fotónica ($h\nu \geq E_g$) [92].

El regreso de los e^- excitados de la banda de conducción a la banda de valencia (estado basal) con liberación de energía (recombinación) es un fenómeno no deseado en este tipo de reacciones; el TiO_2 permite la disminución de recombinaciones de pares e^-/h^+ [93].

2.3.7 Agentes oxidantes utilizados

Las sustancias oxidantes son indispensables para la mineralización y degradación del contaminante en los procesos fotoquímicos porque participan en la reacción al no competir con otros reactivos en los diferentes sitios de la superficie del semiconductor donde ocurren los procesos de óxido-reducción. Uno de los oxidantes más utilizados es el oxígeno, por ser económico, su principal función es no permitir la recombinación entre los pares e^-/h^+ actuando como una especie aceptora de electrones para evitarla. Al intervenir el oxígeno molecular se crea el radical superóxido (Reacción 32), que promueve la presencia de más radicales hidroxilos, para que exista una oxidación segura [94].



La velocidad de reacción depende de la concentración de O_2 . Si la presión parcial del oxígeno en la atmósfera aumenta, la velocidad aumentará. Se puede utilizar flujo de aire en las reacciones ya que las investigaciones indican que no existe mucha diferencia con el uso de oxígeno puro. La circulación de aire permite la continua suspensión del catalizador y facilita su homogenización en la disolución, acrecentando la degradación; se conoce que si el O_2 es la única especie oxidante la

eficiencia de la reacción se reducirá (1 – 5 %) y el proceso fotocatalítico se suspenderá totalmente [95].

Los investigadores indican que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el agente oxidante más estudiado; su competencia es heterogénea, interviene con los huecos (h^+) y con los electrones (e^-) generados, actuando en medio ácido como oxidante o reductor produciendo radicales HO^\bullet capaces de reaccionar con los contaminantes y también con sus intermediarios [96].

El peróxido de hidrógeno H_2O_2 se caracteriza por ser un compuesto químico binario con cantidad superior de oxígeno que los óxidos simples; es incluso más estable que el ozono y más oxidante que el O_2 [97]. Esta sustancia química es muy polar, a temperatura ambiente es un líquido viscoso, transparente y amargo, su densidad a 0 °C es de 1.47 g/cm³, su punto de ebullición de 151 °C, y fusión de -0.4 °C y se disocia en agua y oxígeno con emisión de calor, mediante la siguiente Reacción exotérmica [98] (Reacción 33).



El H_2O_2 es un aceptor de electrones mucho más eficiente que el oxígeno, reaccionando con los electrones de la banda de conducción para generar radicales hidroxilo, necesarios para la fotomineralización de contaminantes orgánicos (Reacción 34).



2.3.8 Radical hidroxilo

Un radical es una molécula con un e^- desapareado en su nivel exterior de energía, que puede iniciar reacciones en cadena por eliminación de e^- de otras moléculas para lograr completar su propio orbital. El radical $HO\bullet$ es el radical libre más potente porque está implicado en reacciones de peroxidación y generación de nuevos radicales [99], necesarias para la destrucción de contaminantes.

Este radical puede ser formado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía y tiene alta efectividad para la degradación de las sustancias orgánicas. La velocidad de reacción que produce es muy alta, encontrándose en el orden de $10^6 - 10^9 \text{ ms}^{-1}$ lo que significa $10^6 - 10^{12}$ veces superior a otros oxidantes como el O_3 (máx. 10^3). En soluciones acuosas su carácter es básico. Se caracteriza además por su elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) y por su forma de actuar no selectiva con la posibilidad de mineralizar una amplia variedad de contaminantes orgánicos.

2.3.9 Concentración del contaminante

La concentración de los herbicidas y su persistencia en el suelo depende de su solubilidad en agua, de la adsorción al suelo, de la temperatura, condiciones de aplicación en la que interviene (área, dosis y número de aplicaciones), presión de vapor y capacidad de degradarse de manera química o microbiana.

La fotocatalisis es efectiva para tratar contaminantes persistentes o no biodegradables, para contaminantes peligrosos (forman complejos) y para contaminantes difíciles de degradarse por medios tradicionales.

Las concentraciones bajas (pocos ppm) de contaminantes son fáciles de tratar con las TAOs cuya acción depende de la naturaleza del mismo. La mineralización total de estos contaminantes no se alcanza con facilidad y pueden aparecer una serie de compuestos intermedios en la reacción.

La descomposición química depende no sólo de la estructura del herbicida, sino también de los factores edáficos y climáticos. La degradación química de un herbicida involucra reacciones tales como hidrólisis, reducción y oxidación.

La concentración de los contaminantes está relacionada con la velocidad de degradación por fotocatalisis y sigue una ecuación expresada por la Ley de Langmuir-Hinshelwood (L-H), bajo los siguientes términos:

- Debe existir una reacción entre dos sustancias adsorbidas.
- Debe suceder una reacción entre un radical y un sustrato adsorbido.
- La reacción se realiza entre el sustrato en disolución y el radical ligado a la superficie.
- La reacción ocurre entre ambas sustancias en disolución [100].

La Ecuación 1 describe la cinética de un proceso fotocatalítico.

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = -k \times \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

Esta Ecuación posibilita el ajuste del mecanismo de reacción donde intervienen una reacción lenta superficial y un pre-equilibrio de adsorción. Esta ecuación es una función tácita de la concentración, al aumentar esta, representará una transformación gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero. La presencia de intermediarios hace más compleja la reacción, debido a que disminuye la velocidad de desaparición del reactivo, la ecuación L-H previene esto (Ecuación 2).

$$\frac{dC}{dt} = -k \times \frac{KC}{1+KC+\sum K_i C_i} \quad (2)$$

donde: $\sum K_i C_i$ es la suma de los intermediarios formados en el proceso [101-103].

2.4 Antecedentes

El herbicida Quinclorac es un agroquímico orgánico que presenta actividad auxínica equivalente a los fenoxiácidos, ácidos benzoicos y compuestos piridínicos, actuando como inhibidor en la biosíntesis de la pared celular, controla malezas del tipo *Aeschynomene* spp., *Sesbania* spp., *Ipomoea* spp., *Echinochloa* spp. que se presentan en el cultivo del arroz [104].

Los principales herbicidas comerciales que se utilizan para el control de malezas tipo *Echinochloa* spp. del arroz se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Nombre Comercial y principio activo de los herbicidas utilizados en el control de la *Echinochloa* spp. en arroz [105]

Nombre Comercial	Principio activo
Unico - GR	Bensulfuron 0.08% [mg] + molibdato 8% p/p
Focus Ultra	Cicloxidin 10% [EC] p/v
Gullivera	Azimsulfuron 50% [wg] p/p
Clincher 200 EC	Cihalofop-butilo 20% [ec] p/v
Yucamate -5g	Dimepiperato 5% [GR] p/p
Saturn - S	Molinato 4,5% + Tiobencarb 4,5% [GR] p/p
Alconate 7,5 g	Molinato 7,5 % GR p/p
Pronil	Propanil 35% [EC] p/v
Facet LA	Quinclorac 25% [SC] p/v
Saturn-G	Tiobencarb 10% [GR] p/p
Liizar 80 EDF	Propanil 80 % p/p
Herbamil	Molinato 72 % p/v

El herbicida Quinclorac (QCL) se expende en el mercado bajo diferentes nombres comerciales y variadas concentraciones, es reconocido por ser uno de los herbicidas más peligrosos debido a su alta persistencia en el medio ambiente. Es un fitotóxico generalmente utilizado en plantaciones de arroz, se lo considera residual y por lo tanto tiene preeminencia en el medio ambiente. No obstante, pocos son los estudios realizados para indagar su conducta ambiental y degradación.

2.4.1 Características del herbicida Quinclorac

La molécula del Quinclorac tiene como base un anillo quinolínico (Figura 3) [106] y su precursor es el Ácido Quinolín carboxílico (Figura 4).

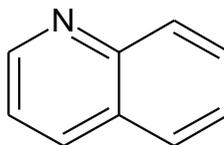
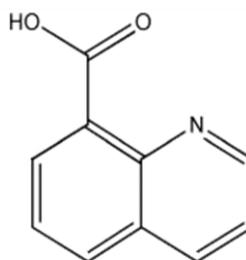


Figura 3. Anillo quinolínico



**Figura 4. Estructura del Ácido Quinolín
carboxílico**

El herbicida Quinclorac cuyo nomenclatura IUPAC es 3,7 dicloro quinolin 8 carboxílico (Figura 5) [107] tiene un peso molecular de 242.1, su fórmula molecular es $C_{10}H_5Cl_2NO_2$ [108], su solubilidad en agua es 0.065 mgKg^{-1} a pH 7 y $20 \text{ }^\circ\text{C}$, es soluble en acetona y etanol y prácticamente insoluble en otros disolventes inorgánicos. Es inalterable al calor y a la luz cuando se encuentra en un rango de pH 3 - 9. Tiene un pKa de 4.34, que corresponde a la protonación del nitrógeno quinolínico. El pKa de disociación del grupo carboxilo debe ser muy ácido [109].

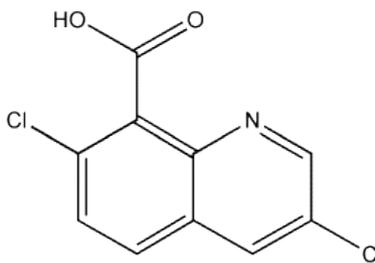


Figura 5. Fórmula estructural del Ácido 3,7 di Cloroquinolin, 8 carboxílico (QCL)

2.4.2 Modo de acción del herbicida Quinclorac

El Quinclorac es considerado por sus propiedades físicas y químicas (Tabla 4) un herbicida inhibidor del crecimiento de las malezas o exterminador de ellas donde la auxina, fitohormona del crecimiento vegetal juega un papel importante; su trabajo está relacionado con la producción de la enzima ACC.

El herbicida funciona actuando sobre la velocidad de acción de la enzima 1-aminociclopropano-1-carboxílico (ACC sintasa), reguladora de la producción de etileno. Esta estimulación desarrolla la elaboración de etileno en la planta lo cual incita respuestas como envejecimiento y maduración prematuras por la acumulación de CN^- , sustancia muy tóxica adquirida como producto en la biosíntesis del etileno.

El principal sitio de actividad entre el Quinclorac y la enzima se sitúa en los retoños de la planta [110].

El efecto que produce el Quinclorac en la maleza se asemeja a una sobredosis de auxina, una vez que el herbicida es absorbido por la planta y se traslada hacia el interior de su tallo, provocando la síntesis del etileno y el almacenamiento de ácido abscísico (hormona vegetal), causando un agotamiento hídrico y provocando un cierre de estomas, reduciendo la transpiración e inhibiendo el crecimiento y desarrollo de la planta, hasta su extinción [111].

Los cultivos de arroz no son atacados por el herbicida Quinclorac, porque el arroz es tolerante a su acción [112], es decir, tiene una acción selectiva capaz de detoxificar o desdoblar el activo llegando a ser inofensivo, pero es letal para la maleza [113], acarreando un alto costo porque a pesar de todo esto provoca efectos nocivos en la naturaleza, mostrando problemas de contaminación debido a la modernización y al uso indiscriminado del herbicida [114].

El Quinclorac se caracteriza por poseer una toxicidad ligeramente tóxica según la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA) y toxicidad de inhalación baja; así como también su alta persistencia en el suelo.

Tabla 4. Características Físicas, Químicas y toxicológicas del herbicida Quinclorac [115]

Características	Descripción
Fórmula	IUPAC:3,7-dichloroquinoline-8-carboxylic acid CAS: 3,7-dichloro-8-quinolinecarboxylic acid
Clasificación	Post – emergencia
Acción	Contacto, traslocación. Absorción a través del follaje. Actividad auxínica.
Grupo Químico	Ácido Carboxílico
Escala de Toxicidad	Poco peligroso, grado III Clasificación OMS: poco peligroso Clasificación USP; EPA: ligeramente tóxico.
Primeros auxilios	En caso de ingestión provocar vómito introduciendo dos dedos en la boca hasta la garganta. No tiene antídoto; tratamiento sintomático.
Malezas	<i>Echinochloa</i> spp. – <i>Ipomoea</i> spp.
Degradación de suelo (días)	450, persistencia muy alta.
Ecotoxicología	Mamífero, ratas, bajo Pájaros, aves, moderado Pez , moderado Invertebrados acuáticos, moderado Crustáceos acuáticos, moderado Plantas acuáticas , algas , moderado

Aunque Quinclorac no ha sido evaluado por la Joint Meeting on Pesticide Residues, Food and Agriculture Organization, World Health

Organization, (JMPR FAO WHO), ha sido clasificado por la Organización Mundial de la Salud y la International Programme on Chemical Safety (OMS IPCS) como un ingrediente activo poco probable de presentar un peligro agudo en uso normal [116].

2.4.3 Estudios realizados sobre el herbicida Quinclorac

El Quinclorac es un herbicida eficiente del tipo post-emergente que tiene la característica de intervenir en una gran variedad de especies de malezas y hierbas de larga duración (desde un mes hasta 90 días); controla además el pasto incluso en sus ciclos de madurez; elimina malas hierbas de hoja ancha sin estropear el césped y es excelente para siembra y resiembra antes o después de la aplicación [117].

El control de malezas de hojas anchas es un problema que enfrentan los productores de arroz en los EEUU. En experimentos realizados para el control de malezas *S. spinosa* e *Ipomoea wrightii* y evaluando la efectividad del herbicida Quinclorac mezclado con Propanil y con 2,4-D, encontraron que con el segundo el Quinclorac logró disminuir la presencia de malezas en un 80% [118].

Varios herbicidas auxínicos se utilizan para el control de malezas de hojas anchas, entre ellos 2,4-D, MCPA, dicamba, fluroxipir, picloram, triclopir, pero el Quinclorac se usa específicamente para controlar *Echinochloa* spp.; en su acción auxínica conduce la acumulación de cianuro, compuesto muy nocivo, aunque se ha encontrado que especies de *Echinochloa* han adquirido resistencia [119].

Es raro encontrar malezas que sean resistentes a los herbicidas Post-emergentes pero se conoce que en los campos de golf (Fischer, 2002; Reicher *et al.* 2009) existen biotipos insensibles al Quinclorac. Así mismo se conoce que el herbicida más eficaz en el pasto pata de ganso es el Fenoxaprop, al contrario del Quinclorac que en este caso no es eficiente [120].

Al encontrar herbicidas provenientes de aguas de cultivo de arroz en la desembocadura del canal Andreoni en una playa uruguaya, se realizaron análisis químicos y análisis de toxicidad del Quinclorac y Clomazone para evaluar la mortalidad del cangrejo Topo Emerita Brasiliensis, demostrándose que no se encontró relación entre la mortalidad del cangrejo y el uso de los herbicidas [121].

El Quinclorac y otros herbicidas como Carbendazim, malatión, iprodiona, tebuconazol y triciclazon fueron hallados en el procesamiento de arroz, estableciéndose que las concentraciones de los herbicidas disminuyen en el producto final, pero todavía no existen estudios de concentraciones en procesos iniciales [122].

Mabury y Crosby, (1996), estudiaron la reactividad del radical HO• con diferentes herbicidas entre ellos, atrazina, carbaril, cabofuran, hexazinone, picloram, propanil, 2,4-D y Quinclorac, Las velocidades de reacción fueron estimadas mediante una cinética de competencia, utilizando p-nitroso-N,N-dimetilanilina como un estándar competidor. Dichos estudios fueron realizados para describir los mecanismos de

reacción de los herbicidas en forma natural, intermedios y productos finales [123] [124].

Los procedimientos para determinar residuos de herbicidas como el Quinclorac, Bentazone, 2,4-D, clomazone y propanil, se basan en el uso de SPE y HPLC – UV, siendo el método validado y aplicado a niveles de concentración de $0.1 - 0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, los rangos promedios de recuperación fueron de $85.7 - 109.8 \%$ con un SD entre $1.8 - 13.4 \%$ [125].

2.4.4 Degradación del Quinclorac

El Quinclorac no se degradó al realizar estudios con soluciones acuosas en presencia de luz solar, pero agregando dióxido de Titanio (TiO_2) además de la radiación el herbicida mejoró en su proceso degradativo. En presencia de compuestos orgánicos como el carbono orgánico disuelto se encontró que se logra disminuir la adsorción del Quinclorac debido a su disolución en sustancias orgánicas [126].

Investigaciones en agua ultrapura, mediante procesos de fotólisis directa y fotocátalisis con TiO_2 el Quinclorac llegó a degradarse en la primera hasta un 54% utilizando una máxima irradiación de 700 Wm^{-2} , mientras que en la fotocátalisis utilizando TiO_2 , a 40 minutos se alcanzó la degradación y a 130 min se logra una degradación de 98% , utilizando agua de campo de arroz. La estructura de los productos de transformación fue determinada por espectrometría de masa de tiempo

de vuelo de ionización cuadrupolo en cromatografía – electrospray líquida [127].

Utilizando cepas bacterianas llamadas LS (*Ochrobactrum* SP), se consiguieron degradaciones de 90 y 67 % del Quinclorac en mezcla con Bensulfuronmethyl. Esto indica que es preferible mezclas para mejorar el proceso degradativo. La adición de extracto de levadura puede mejorar el proceso de degradación de ambos herbicidas. Esta Cepa LS puede degradar otros compuestos aromáticos como Catecol y propisochlor entre otros [128].

Estudios de degradación del Quinclorac en diferentes soluciones buffer y en agua natural de cultivo de arroz fueron analizadas por método HPLC, exponiendo las muestras a una lámpara de mercurio a alta presión y a diferentes pH (3, 5, 7, 9, 11). Como resultado se encontró que la vida media en soluciones buffer fueron de 82.51, 69.31, 31.50, 13.48 y 8,45 min, respectivamente. La vida media de degradación de QCLen agua de cultivos de arroz fue de 35.72, 27.84, 11.29, 10.45 y 8,64 min, respectivamente [129].

Para la degradación del Quinclorac se han aislado unas bacterias degradantes cuya cepa se llama WZ1 la cual secreta algunas proteínas protectoras como Mn – SOD. Las proteínas que participan en la degradación del Quinclorac son ptalato dioxigenasa reductosa y chlorocatechol 1, 2-dioxigenas [130].

El Quinclorac es estable en hidrólisis acuosa a pH 3 - 9, se degrada naturalmente en el suelo en presencia de luz UV y la luz del Sol produciendo nuevas sustancias de clorinadas. La degradación del Quinclorac en agua estéril y no estéril bajo exposición de luz UV fue de 8 a 18 horas respectivamente. El principal fotoproducto fue identificado como 3,7 dicloroquinolin y es el resultado de la decarboxilación de la molécula madre [131] (Figura 6).

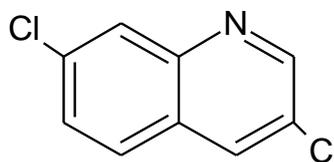


Figura 6. 3,7 dicloroquinolin

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 EXPERIMENTACIÓN

Con el propósito de evaluar los efectos ocasionados por las variables de la reacción de degradación por fotocatalisis heterogénea del Quinclorac (QCL) se realizaron ensayos modificando las condiciones de pH, concentraciones del catalizador, agente oxidante y del herbicida.

La experimentación con las reacciones Fenton y Foto-Fenton se efectuó siguiendo una metodología similar a la de la fotocatalisis, utilizando concentraciones variables de Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno (reacción Fenton), una fuente de irradiación (reacción foto-Fenton), y utilizando además diferentes temperaturas de reacción para estudiar el comportamiento durante la catálisis y fotocatalisis homogénea.

3.2 Reactivos utilizados para el estudio fotocatalítico

Dióxido de Titanio: Evonik-P25, 80 % Anatasa, 20 % Rutilo.

Sulfato ferroso $7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98 %, Panreac.

Peróxido de hidrógeno: 30 % H_2O_2 , Sigma – Aldrich

Solución NaOH 4%

Solución H_2SO_4 0.5%

3.3 Materiales utilizados para el estudio fotocatalítico:

Agitador magnético: marca IKA modelo: colo squide S1

Motor para suministro de aire: marca AirTech 2K2

Fuente de radiación: Lámpara Philips CLEO de 4 tubos de 15 W cada uno

Fotoreactor: Recipiente de borosilicato, cilíndrico de 250 mL, con boca esmerilada y fondo plano

Mangueras de silicona

Pipetas Pasteur

Jeringuilla de 10 mL

Filtros Millipore con porosidad de 0.45 μm

Pantalla de aluminio

Barra magnética

3.4 Equipo utilizado para la detección de la mineralización

COT, Equipo Shimadzu, modelo TOC - V_{CSN}, serial HS1204635262 CS

3.5 Reactivos y materiales utilizados para la detección de la degradación

Quinclorac standard de referencia (98 %), Dupocsa

Ácido Fosfórico grado analítico, 85 %, Merck

Metanol grado HPLC, J-T Backer

Agua purificada

Filtros millipore 0.45 μm

Jeringuilla de 50 μL

3.6 Equipos utilizados para la degradación

Equipo HPLC, marca Thermo Finnigan, cuyos módulos tienen los siguientes modelos:

Desgasificador SCM 1000

Bomba asociada con Rheodyne, modelo P4000

Puerto de inyección con válvula de 20 μL

Detector UV-VIS con arreglo de diodos UV4000, conectado a un integrador modelo Interfase SN4000

Columna analítica marca ALLTECH Prevail C18, 5 μm , longitud de 250mm x 4.6 mm ID

Baño de ultrasonido, Fisher Scientific, modelo FS60D

Medidor de pH modelo SPER Scientific, # 840035

Deionizador de agua MilliQ, Ellix, Millipore

3.7 Procedimiento

En los ensayos para determinar la cinética de reacción bajo la consideración de las variables (pH, concentraciones del pesticida y H_2O_2) y su efecto en la degradación y mineralización del pesticida se utilizaron concentraciones diluidas similares a las que se utilizan en las formulaciones agrícolas que se expenden en el mercado. La solubilidad del Quinclorac en agua es 65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 293 K y pH 7.

Condiciones de reacción

Las reacciones se realizaron con disoluciones de 0.207 mM (50 ppm), 0.103 mM (25 ppm), 0.041 mM (10 ppm) y 0.269 mM (65 ppm) del herbicida y a diferentes valores de pH (pH 3, 5 y 7). La carga del catalizador se mantuvo a $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Adicionalmente se varió las cantidades de peróxido de hidrógeno (1.21 mM, 2.42 mM, 4.85 mM, 9.69 mM) para incrementar la presencia del radical hidroxilo que podría ayudar al proceso de degradación. La velocidad de agitación (700 rpm) se mantuvo constante durante los 120 minutos de reacción, así como el flujo de aire de $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La temperatura de trabajo fue de 298 K. La radiación UV proveniente de la lámpara Philips mantuvo un promedio de 300 – 400 mW.

3.7.1 Sistema de reacción en el fotoreactor

La instalación para llevar a cabo las reacciones consta de un reactor cilíndrico de vidrio de 250 mL, que se ubica sobre el agitador magnético que facilita la agitación de la muestra con ayuda de una barra magnética colocada dentro del reactor.

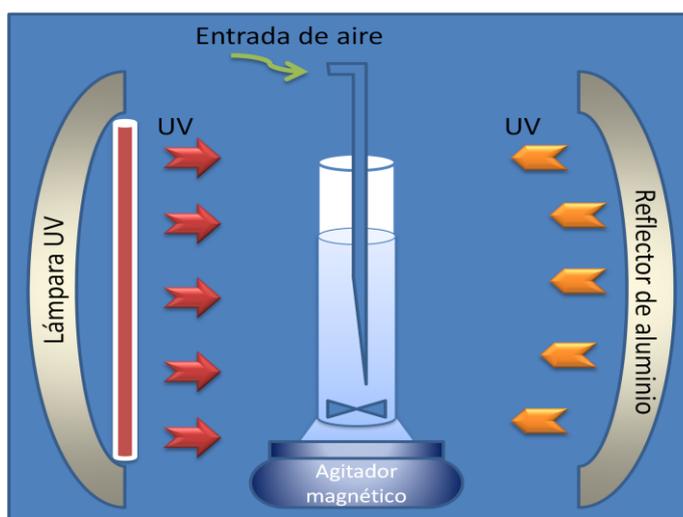


Figura 7. Disposición del Fotoreactor

La lámpara UV equipada con 4 tubos fluorescentes se ubica frente al reactor a una distancia de alrededor de 15 cm.

Para aprovechar la iluminación se coloca al otro lado del recipiente una pantalla reflectora de papel aluminio a igual distancia de la lámpara con el objetivo de que la luz regrese a la muestra y no se disipe. El flujo de aire que procede de una bomba, ingresa al reactor mediante mangueras de silicona, cuyo flujo se regula mediante una válvula.

3.7.2 Protocolo de degradación fotocatalítica

El siguiente diseño procedimental explica el estudio de mineralización y degradación del herbicida Quinclorac, aplicando técnicas de oxidación avanzada y estableciendo parámetros para la evaluación de los resultados.

3.7.2.1 Fotocatálisis heterogénea

1. Preparar una disolución del herbicida Quinclorac de 0.207 mM del herbicida.
2. Verter 200 mL de la disolución en el reactor y agregar 200 mg de catalizador
3. Con la suspensión en agitación ajustar el pH a un valor de 3, con disoluciones de hidróxido de sodio al 4 % o de ácido sulfúrico al 0.5 %.

4. Luego del ajuste del pH, se lleva la suspensión a agitación constante y se deja burbujear el aire alrededor de 10 min. Se enciende la lámpara UV y a partir de este momento se contabiliza el tiempo hasta 120 min.
5. Las muestras son recolectadas a 0, 15, 30, 60, 90 y 120 min con ayuda de una jeringa de 10 mL, se filtran con un filtro Millipore de 0.45 μm . y son colocadas en tubos identificados apropiadamente.
6. Se realiza el mismo procedimiento ajustando el pH a 5 y 7.
7. Luego se realiza el mismo proceso utilizando el agente oxidante, H_2O_2 .
8. Se escoge la reacción que obtenga mayor mineralización y a ese mismo pH se agregan diferentes concentraciones de H_2O_2 (25, 50 y 100 μL) (1.21, 2.42, 4.85 mM).
9. Para seguir con el proceso de mineralización se mantiene las mejores variables obtenidas de los pasos anteriores y se realiza el proceso utilizando 2 diferentes concentraciones del herbicida (0.041 mM y 0.103 mM), tomando las muestras respectivas a los mismos tiempos estipulados.
10. Las muestras obtenidas serán analizadas primero en el equipo HPLC y luego en el equipo COT para determinar carbono orgánico total y conocer su mineralización.

3.7.2.2 Fotocatálisis homogénea

1. Las muestras fueron preparadas en las mismas concentraciones de la fotocatalisis heterogénea pero en este

caso sin ajuste del pH. Solo como control se determinó el pH (valores entre 3 y 4).

2. Las reacciones Fenton (sin uso de la luz UV) se realizaron colocando 200 mL de la disolución en el reactor y sobre el agitador. Antes de agregarle H_2O_2 se espera alrededor de 10 min. y una vez que se agrega el agente oxidante se toma las diferentes muestras a los tiempos de 0, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 min.

3. Se trata de buscar las concentraciones mínimas del catalizador, en este caso el Fe^{2+} y el H_2O_2 capaces de mineralizar el contaminante. Para este caso se utilizaron las concentraciones de H_2O_2 de 1.21, 2.42, 4.85 y 9.69 mM, tomando el set de muestras respectivas de cada uno. Las cantidades de Fe^{2+} fueron de 0.36 mM, 0.54mM, 0.72 mM y 0.90 mM

4. Luego se experimentó la cinética con temperatura (318 K - 323 K), utilizando tres concentraciones de H_2O_2 (1.21, 2.42 y 4,85 mM) con respecto a la mejor concentración de Fe^{2+} .

5. Una vez encontradas las concentraciones óptimas para degradar el herbicida se realizan las reacciones Foto-Fenton (con UV).

6. Se coloca en el reactor disoluciones de 200 mL de 3 diferentes concentraciones (0.041 mM, 0.103 mM y 0.207 mM), se enciende el agitador y la lámpara UV, se agrega la cantidad de Fe^{2+} óptima y luego de 10 minutos se agrega la cantidad de

H₂O₂ óptima encontradas en las reacciones Fenton. Se recogen las muestras para análisis a 0, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 min.

7. Se separan las muestras en tubos de ensayo para su respectivo análisis.

3.7.3 Técnicas de análisis

3.7.3.1 Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) High Performance Liquid Chromatography (Figura 8)



Figura 8. Equipo de Cromatografía de alta eficacia (HPLC)

Este equipo es utilizado para identificar el herbicida y determinar las concentraciones durante las reacciones de degradación utilizando para ello las siguientes condiciones cromatográficas:

Fase móvil: metanol-agua-ácido fosfórico diluido 1:10 hasta pH 4 (70:30: ácido fosfórico).

Flujo de la fase móvil: 0.80 mL·min⁻¹

Longitud de onda λ : 240 nm

Tiempo total de corrida = 10 min

Tiempo de elución del activo = 8 min.

El tipo de análisis con el equipo HPLC es de fase reversa, porque la fase estacionaria es de carácter apolar y la fase móvil es polar. Una vez que todas las condiciones del equipo están listas, se realiza una curva de calibración de la siguiente manera:

Preparación de la curva de calibración

1. Preparar las soluciones estándares conocidos, de 0.5 ppm, 5 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 40 ppm y 50 ppm, disueltos en agua.
2. Encender el equipo en el siguiente orden, primero el desgasificador, la bomba, el detector, el integrador y PC.
3. La PC tiene un programa adecuado para la interpretación de los picos obtenidos. Se crea un método de trabajo con el nombre de Quinclorac, los datos serán guardados en el programa.
4. El equipo tiene válvulas de purga que se deberá utilizar cada vez que se cambie de fase móvil.
5. Una vez purgado el equipo se fija a un flujo de 0.8 mL / min como se creó el método, dejando que la fase móvil atraviese por la columna y por todo el sistema.
6. La presión del sistema tiene que mantenerse estable y no pasar de 2000 psi.

7. Se controlará la línea base y cuando esté estable se toman 50 μL con una jeringuilla y se abre el inyector en posición de carga hacia la izquierda. Se inyecta la solución y se cierra, girando el inyector hacia la derecha.
8. Se inyectan los estándares 3 veces cada uno hasta lograr áreas con valores cercanos entre sí. Apenas se cierra el equipo, automáticamente comenzará a realizar las corridas observables en la PC.
9. A los 10 min. el equipo terminará e integrará los picos resueltos, manualmente se puede ingresar los tiempos encontrados, para que el resto de muestras sean integrados a ese mismo tiempo.
10. Los valores obtenidos del área de los picos los guardará el equipo (Tabla 5) y se identificarán como datos para la curva de calibración.
11. Con los datos registrados se puede preparar la curva Área vs Concentración (Gráfico 3), la pendiente bajo la curva y el coeficiente de correlación.
12. Las muestras obtenidas de los procesos fotocatalíticos serán extrapoladas produciendo los resultados cuantitativos de la degradación del Quinclorac.

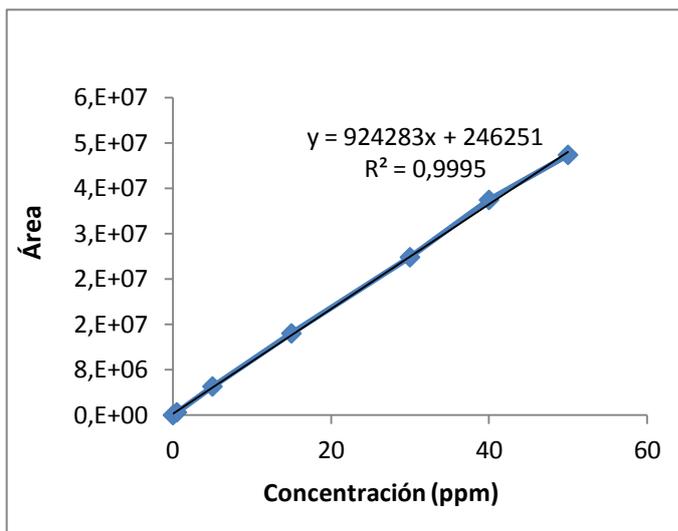


Gráfico 3. Curva de estándares de calibración HPLC para determinar concentraciones del contaminante tratado por procesos fotocatalíticos

Esta curva está representando gráficamente la concentración de los estándares con respecto al área del pico, su pendiente es la siguiente:

$$y = 924283x + 246251; \text{ resultando un } r^2 = 0.9995$$

La curva de calibración estándar permite determinar las concentraciones del Quinlorac obtenidas del estudio fotocatalítico.

Las muestras fueron recolectadas en tubos de ensayo perfectamente identificados, se realizaron tres inyecciones de cada muestra.

A medida que pasa el tiempo de tratamiento, las concentraciones del Quinlorac disminuyen y esto provoca que los picos se vayan deformando y el equipo pierda sensibilidad.

Por lo que las sustancias degradadas deben ser analizadas inmediatamente después de tomadas las muestras.

Tabla 5. Resultados experimentales de los estándares para la calibración del equipo HPLC

Concentración Estándar QCL (ppm)	Áreas promedio
0	0.00E+00
0.5	4.95E+05
5	5.05E+06
15	1.44E+07
30	2.78E+07
40	3.79E+07
50	4.59E+07

3.7.3.2 Analizador del carbono orgánico total (COT)

El carbono orgánico total determina la cantidad de CO₂ obtenido por la mineralización total del contaminante. Su valor no tiene relación con el estado de oxidación de los compuestos presentes en el proceso.

Se determina inyectando una cantidad en µL de la sustancia tratada en un equipo especializado que trabaja a altas temperaturas (≈600°C), cuyo interior está formado por un agente catalizador oxidante. El agua luego se vaporiza y el carbón orgánico se transforma en CO₂ y agua.

El CO₂ que se genera es transportado por el gas portador y medido en un analizador del tipo infrarrojo – no dispersivo. Así

se obtiene la cantidad de carbón total, luego se realiza la determinación del carbón inorgánico, la diferencia de los dos datos da la cantidad de Carbón Orgánico Total (COT).

Los datos de COT indican el grado de mineralización u oxidación y además el avance del proceso fotocatalítico. Valores de COT cercanos a cero garantizan que no se almacenen contaminantes difíciles de eliminar, intermediarios persistentes, que exista acumulación y/o toxicidad.

Consecuentemente el COT provee información sobre cuánto ha disminuido la concentración de las sustancias orgánicas y por consiguiente el grado de mineralización producida por la fotocatalisis.

Este equipo COT se ha utilizado para determinar el estado de mineralización de los contaminantes durante el proceso fotocatalítico (Figura 9).

El COT determina el carbono presente en la muestra, la cual es transportada por succión hacia un detector de tipo IR, donde se oxida a CO_2 mediante combustión con un catalizador de Pt. El analizador COT logra diferenciar el carbono inorgánico del orgánico, el orgánico se combustiona en el horno pero el inorgánico se volatiliza cuando se acidifica la solución. Los resultados se expresan en ppm de C, obtenidos por la diferencia entre la cantidad de carbono total y el inorgánico.



Figura 9. Equipo analizador de Carbono Orgánico Total (COT)

Los datos obtenidos se grafican en un plano cartesiano conc. vs t.

El equipo debe previamente calibrarse. Las muestras obtenidas del tratamiento físico - químico, son inyectadas en el equipo COT, previa filtración con filtros 0.45 μm en triplicado.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Con la finalidad de establecer la eficiencia de las técnicas avanzadas de oxidación aplicadas en la degradación y mineralización del herbicida Quinclorac (QCL), se ha realizado el estudio del efecto de los parámetros que influyen en el proceso de oxidación.

4.1 Estudio de las reacciones fotocatalíticas del Quinclorac en presencia de TiO_2

4.1.1 Influencia del pH en la destrucción del QCL

En esta reacción se empleó $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ del fotocatalizador Evonik-P25 y una concentración de 0.207 mM de la disolución de Quinclorac, ajustando la reacción a 3 diferentes valores de pH (3, 5 y 7).

En el Gráfico 4 se muestran las reacciones de degradación a diferentes valores de pH, observándose que la degradación a pH 3 es ligeramente mayor que a pH 5 y 7. A pesar de la pequeña diferencia inicial, a los 60 minutos se observa la eliminación completa del herbicida a todos los valores de pH estudiados.

La degradación del QCL muestra una dependencia con relación al pH, en la siguiente forma:

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

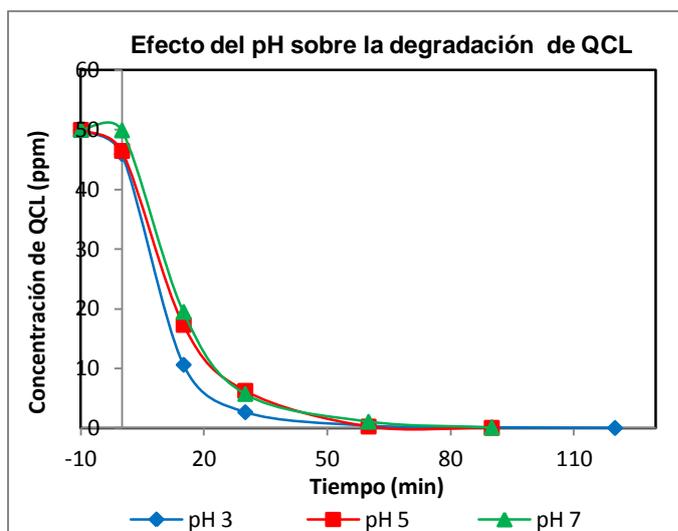
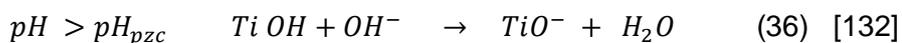
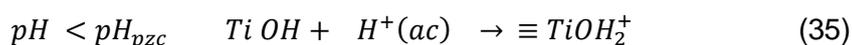


Gráfico 4. Reacción de degradación de QCL:
C_o: 0.207 mM, 1g.L⁻¹ de Evonik-P25

Como se ha mencionado en el capítulo 2 en medio ácido la superficie del fotocatalizador adquiere cargas positivas según la reacción 35 y 36, se espera entonces, que a pH 3 se produzca la desprotonación del grupo carboxílico del QCL, dando oportunidad para que ocurra el acercamiento del carboxilato a la superficie del fotocatalizador P25.



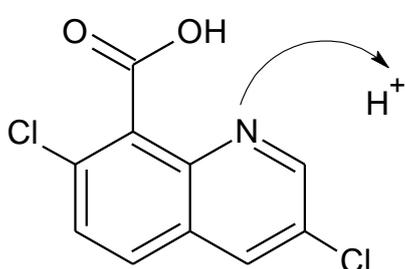
Se conoce además que a pKa 4.34 del QCL se produce la protonación del N del anillo quinolínico, que incidiría en la menor adsorción del QCL sobre el P25.



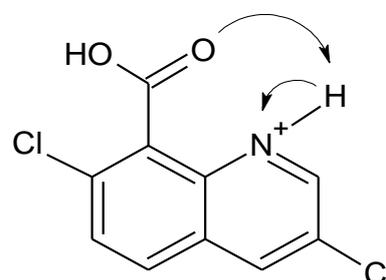
$$k_a = 10^{-4.34} = \frac{[QCL^+][^-OH]}{[QCL]} = \frac{10^{-4.34}}{10^{-11}} = 10^{6.66}$$

$$\frac{[QCL^+]}{[QCL]} = 10^{6.66}$$

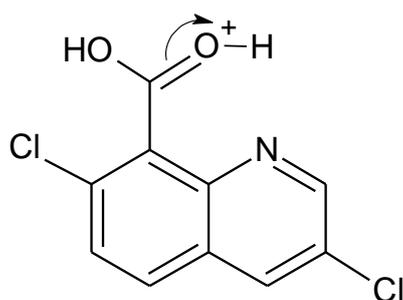
Estos resultados no explican la mayor degradación a pH 3 y nos da un indicio de que la molécula pasa todo el tiempo protonada durante todos los valores de pH experimentados. Se propone entonces la formación de un “sistema conjugado” similar al propuesto por O. González (2013) [133].



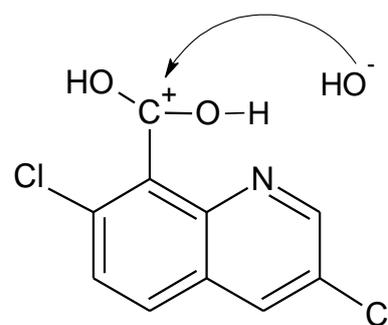
a. Protonación del N
Quinolínico



b. Sistema conjugado del
Oxígeno del grupo
Carbonilo



c. Escisión del doble
enlace del oxígeno del
grupo carbonilo



d. Ataque nucleofílico del
grupo hidroxilo al carbono
del grupo carbonilo

Figura 10. Propuesta de formación de base conjugada
en la degradación de QCL

La formación de un sistema conjugado da lugar a que la molécula del QCL busque la estabilización, por un lado durante la protonación del N quinolínico (Figura 10a) en el cual el par de e^- se encuentra comprometido con el protón al mismo tiempo que el oxígeno del grupo carbonilo (Figuras 10b y 10c) al estabilizar las cargas deja libre el par de e^- no enlazados del N Quinolínico aptos para al ataque oxidativo por el acercamiento entre el P25 y el sustrato debido a una diferencia de cargas (Figura d), provocándose finalmente la descarboxilación a pH bajo (3) [134].

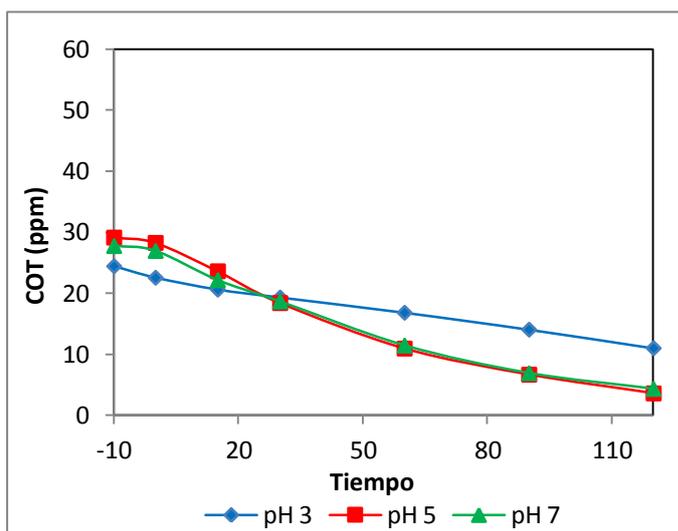


Gráfico 5. Reacción de mineralización de QCL:
 C_o : 0.207 mM, 1g.L⁻¹ Evonik- P25

Por otro lado durante la mineralización (Gráfico 5), se presenta una relación contraria a la degradación con respecto al pH 3 mientras que a pH 5 y 7 se mantuvo una tendencia similar.

La mineralización muestra la siguiente tendencia:

$$\text{pH}3 < \text{pH}5 \approx \text{pH}7$$

Como se observa en el Gráfico 5 los resultados muestran el efecto del pH en la velocidad de mineralización cuyas posibles causas pueden explicarse por la formación de intermedios durante el proceso, uno de ellos conocido como el compuesto 3,7 dicloroquinolino (DCLQ) de difícil degradación, [135] (Reacción 37).

Los porcentajes de mineralización logrados durante éstas reacciones fueron de 54.95 % a pH 3, 87.62% y 84.36% a pH 5 y 7 respectivamente (Gráfico 6).

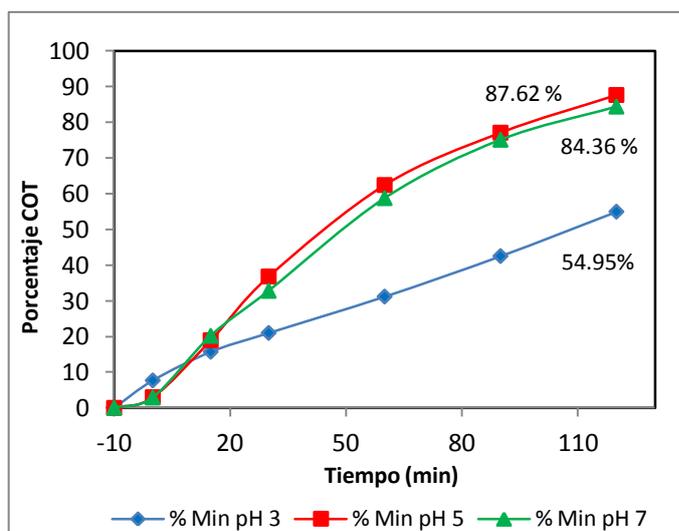
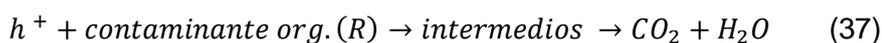


Gráfico 6. Porcentaje de mineralización de QCL:
 C_0 : 0.207 mM, 1g.L⁻¹ Evonik-P25

En cuanto a la adsorción sobre el fotocatalizador P25 los datos concuerdan con los obtenidos en la degradación, en el cual los mejores resultados se dieron a pH 3 y 5 y una ligera adsorción del QCL a pH 7,

que se explica por el acercamiento del QCL a la superficie del catalizador ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.5$) por afinidad electrostática, provocando la oxidación de las moléculas y sus intermedios y con las condiciones mecanísticas anotadas anteriormente (Gráfico 7).

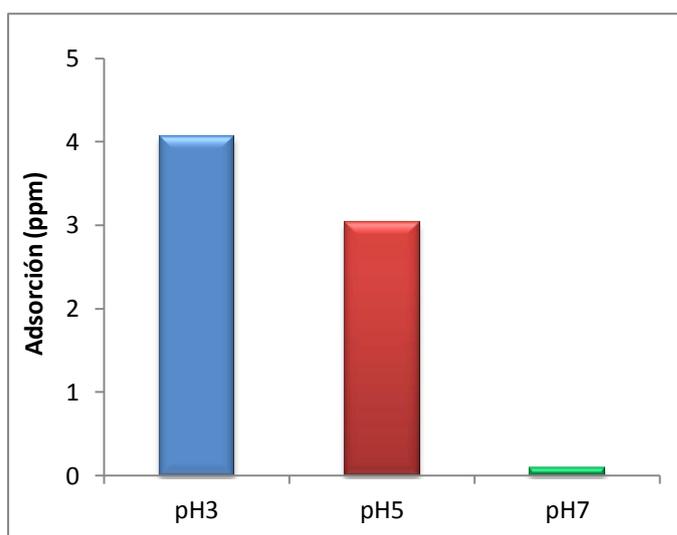


Gráfico 7. Adsorción de QCL en la superficie del catalizador:
 C_o : 0.207 mM, 1g.L^{-1} Evonik-P25

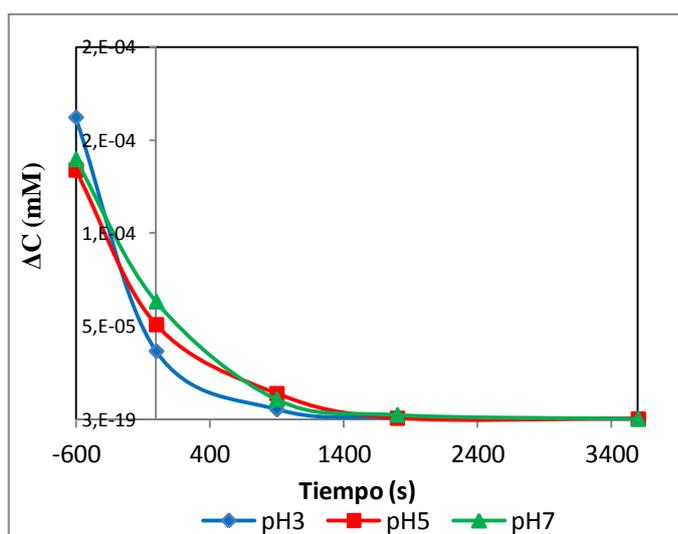


Gráfico 8. Efecto del pH sobre la velocidad de degradación de QCL: C_o : 0.207 mM, 1g.L^{-1} Evonik-P25

La velocidad de degradación del QCL observada en el Gráfico 8 demuestra lo indicado anteriormente sobre la rapidez en que el contaminante se degrada a pH 3 ligeramente superior a los otros pH (5 - 7), cuyos valores de degradación se ponen de manifiesto con las bajas concentraciones obtenidas a los 30 min, siendo de 2.65 ppm (pH3), 6.24 ppm (pH5) y 5.71 ppm (pH7), y casi completamente a los 90 min, con valores de 0.10 ppm, 0.04 ppm y 0,06 ppm en el mismo orden. Se obtiene además velocidades de degradación de alrededor de $1.4 \text{ E-}04 \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$ al inicio de las reacciones comunes a los 3 pHs estudiados y al final de la reacción los datos de $1.99 \text{ E-}07 \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$ (pH3), $8.73 \text{ E-}08 \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$ (pH5) y $1.27 \text{ E-}04 \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$ (pH7).

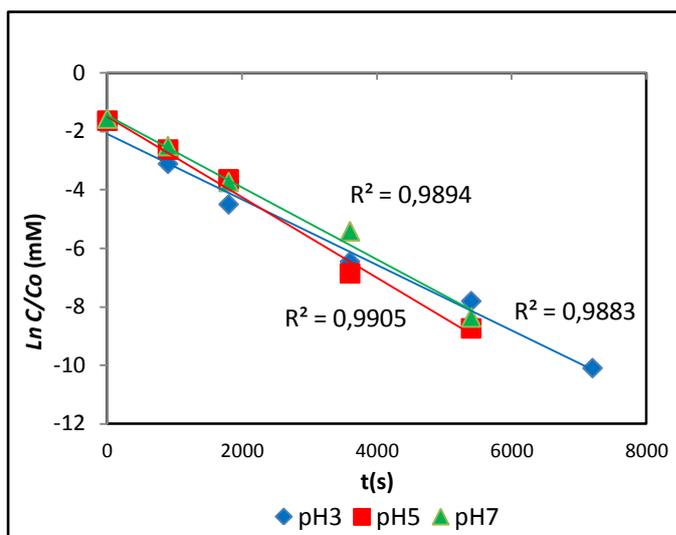


Gráfico 9. Mecanismo de reacción de QCL a diferentes pH: C_o : 0.207 mM, $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Evonik-P25

En el Gráfico 9 la cinética de reacción destaca la tendencia de un posible primer orden de reacción expresada por la ecuación:

$$\ln \frac{C}{C_o} = -kt \quad \text{donde la pendiente } m = -k$$

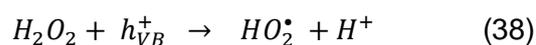
Los resultados de la constante de degradación aparente de primer orden para los 3 valores de pH se observan en la (Tabla 6).

Tabla 6: Datos de constante (k^0) aparente de la cinética de reacción a diferentes pH y su coeficiente de correlación.

Reacción	$k^0(s^{-1})$	r^2
pH 3	1.54E-03	0.9883
pH 5	1.13E-03	0.9894
pH 7	1.36E-03	0.9905

4.1.2 Efecto de la concentración del H_2O_2

La presencia de un agente oxidante como el H_2O_2 durante el estudio de degradación fue necesaria para estudiar el efecto sobre la degradación. Se adicionó H_2O_2 a la reacción en diferentes concentraciones para determinar la cantidad óptima del agente oxidante que como se conoce, reacciona con los huecos (h^+) (Reacción 38) y con los e^- (Reacción 39), generando por un lado, radicales hidropoxilo HO_2^* , y por otro lado los radicales HO^* , siendo capaz de reaccionar tanto con el sustrato como también con algunos intermedios.



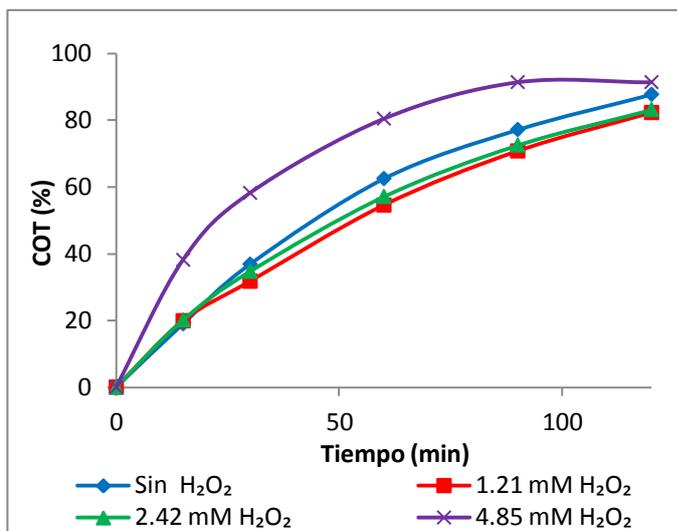


Gráfico 10. Efecto de los cambios de concentraciones de H₂O₂ sobre la mineralización del QCL, pH 5
C₀: 0.207 mM, 1g.L⁻¹ Evonik-P25

El Gráfico 10 muestra las reacciones de mineralización sin y con la adición de H₂O₂ en concentraciones de 1.21 mM (25 μL), 2.42 mM (50 μL) y 4.85 mM (100 μL), se observa que con mayor cantidad de H₂O₂ (4.85 mM) mejora la mineralización llegando a 91.26 % en un tiempo de 90 minutos de reacción. Con cantidades menores de H₂O₂ (25 μL y 50 μL) que están en relación de 1:0.5 y 1:1 con la concentración inicial del contaminante no se observa diferencias entre ellos, quedando remanente valores de 17 - 18 % superiores al primero.

Parece ser que durante los procesos en concentraciones altas del H₂O₂ aporta mayor cantidad de radicales HO• que atrapan los huecos disminuyendo la recombinación y activando la oxidación del herbicida, afectando en la velocidad de mineralización. Se da como resultado en este caso que la cantidad de 4.85 mM de H₂O₂ y 0.207 mM del QCL

forman una óptima relación (1:2) que favorece inicialmente la mineralización. Sin embargo después de los 90 minutos la mineralización no manifiesta cambios sustanciales con respecto a las concentraciones menores ensayadas y mantiene un porcentaje final de mineralización similar.

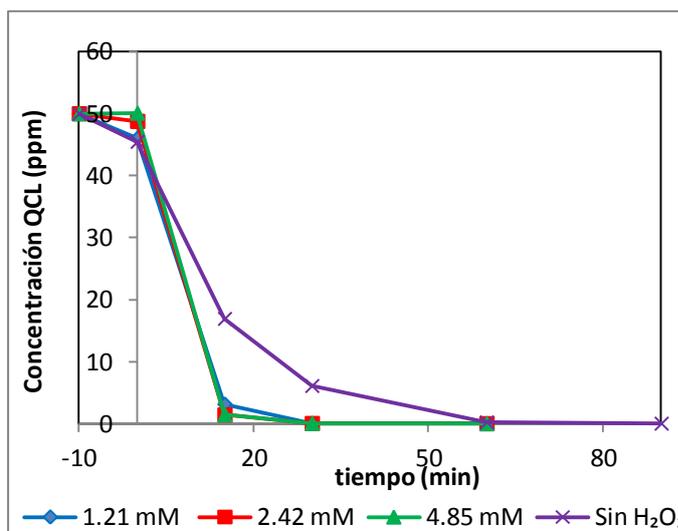


Gráfico 11. Efecto de los cambios de concentraciones de H₂O₂ sobre la degradación fotocatalítica del QCL, pH 5, 1g.L⁻¹ Evonik-P25, C_o 0.207 mM

En las reacciones de degradación del Gráfico 11, con las tres cantidades de H₂O₂ agregadas, el comportamiento es muy diferente al de la mineralización, observándose que a los 30 minutos existe una degradación casi completa con las tres cantidades de H₂O₂ utilizadas, con valores de alrededor de 99.9 %. Los datos de reacción fotocatalítica sin la presencia de H₂O₂ presentan valores de 87.78 % a los 30 min, degradándose un 99.47 % a los 60 min. A medida que se agrega cantidades mayores de H₂O₂, se observa mayor degradación, en

éste caso se agregó hasta 100 μL de H_2O_2 con respecto a 50 ppm de C_0 de QCL.

El proceso degradativo en este caso indica que con cantidades mínimas adicionales de peróxido de hidrógeno en este caso de 25 μL (1.21 mM), reaccionan con los e^- de la banda de valencia del catalizador produciendo radicales $\text{HO}\cdot$ que por su disponibilidad destruyen con más velocidad al herbicida convirtiéndolo en otro tipo de compuesto.

Una tabla comparativa de los porcentajes de mineralización y degradación indica los diferentes valores obtenidos en éstas reacciones. (Tabla 7).

Tabla 7. Comparación de los datos de mineralización y degradación sin y con la utilización de peróxido de hidrógeno, $\text{C}_0 = 0.207 \text{ mM}$, pH 5

%	Sin H_2O_2	1.21 mM H_2O_2	2.42 mM H_2O_2	4.85 mM H_2O_2
Mineralización (90 min)	87.62	82.17	83.06	91.26
Degradación (15 min)	66.14	93.66	99.93	99.94

La constante de velocidad (k^0) obtenidas en estas reacciones por la adición de H_2O_2 , dio los siguientes valores, $1.13\text{E-}3$ (sin peróxido), $8.11\text{E-}2$ (1.21 mM), $2.47\text{E-}2$ (2.42 mM) y $2.40\text{E-}2$ (4.85 mM), indicando un aumento en la velocidad de reacción, por disponibilidad de radicales $\text{HO}\cdot$ en la superficie del catalizador (Tabla 8).

Tabla 8. Datos de la constante de velocidad k^0 sin y con la utilización de peróxido de hidrógeno. $C_o=0.207$ mM, pH 5

Concentración QCL (0.207 mM)	k^0	r^2
sin H ₂ O ₂	1.13E-3	0.9883
1.21 mM H ₂ O ₂	8.11E-2	0.9892
2.42 mM H ₂ O ₂	2.47E-2	0.9988
4.85 mM H ₂ O ₂	2.40E-2	0.9987

4.1.3 Efecto de las concentraciones del herbicida.

Se conoce que la concentración de los contaminantes juega un papel importante en los procesos degradativos, porque la expectativa es que con mayores cantidades de contaminante no se desarrolle la reacción debido a la saturación en la superficie del catalizador y por lo tanto la velocidad disminuya. Los resultados de las concentraciones remanentes obtenidos durante las reacciones de degradación de QCL sin la adición de H₂O₂ se observan en el Gráfico 12.

En este Gráfico, se detallan las reacciones de degradación de concentraciones iniciales de 10 ppm, 25 ppm y 50 ppm de QCL sin la presencia de H₂O₂, en las que se muestra que a partir de los 15 minutos la reacción de menor concentración se degrada 84.40% (remanente 15.6 %), en comparación a las otras dos reacciones con concentraciones de (25 ppm y 50 ppm) con 76.52 % y 65.39 % con remanentes de 23.48 % y 34.61 % respectivamente. A los 30 minutos la tendencia se mantiene, finalmente a los 60 minutos la degradación de

las tres concentraciones es de alrededor de 99.6 % (remanente 0.40 %), esto revela que a bajas concentraciones iniciales de QCL y en condiciones adecuadas el sustrato se adsorbe convenientemente en la superficie de catalizador mientras que por otro lado la reacción superficial se vuelve lenta, en el caso de mayores cantidades de contaminante.

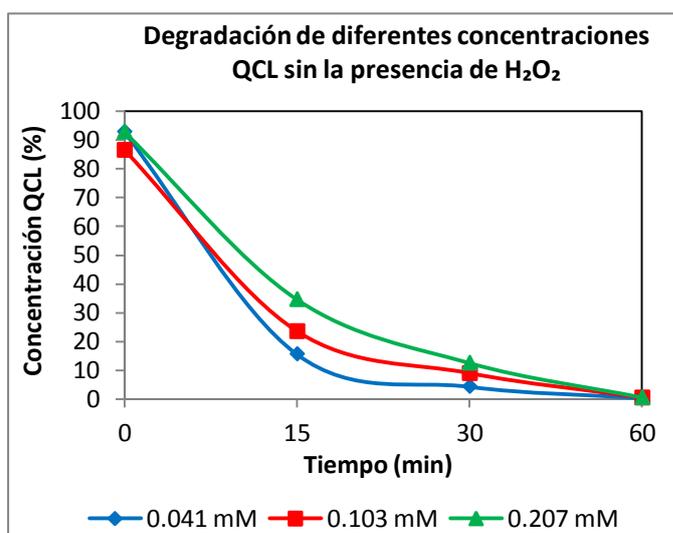


Gráfico 12. Cinética de degradación de QCL, 1 g.L⁻¹ Evonik-P25, pH 5, diferentes C₀ de QCL

La comparación de las constantes de velocidad (k^0) con diferentes concentraciones se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos de constante de velocidad de reacción de QCL con diferentes concentraciones

Concentraciones de QCL	r^2	k^0
0.041 mM	0.9836	5.51E-03
0.103 mM	0.9883	2.59E-04
0.207 mM	0.9933	1.27E-04

Las reacciones con concentraciones de 0.041 mM, tienen alto valor de k^0 debido al incremento de la superficie activa del fotocatalizador expuesta al herbicida en la disolución. Las concentraciones de 0.103 mM y 0.207 mM presentan constantes con valores cercanos entre sí y la mayor velocidad se debe a la disponibilidad de centros activos que producen radicales $\text{HO}\cdot$ y mejoran la degradación. .

Y para comprobar los datos anteriormente obtenidos en las reacciones de mineralización con respecto a la adición o no de H_2O_2 , se realizaron reacciones con la presencia de diferentes concentraciones de QCL dando los resultados del Gráfico 13.

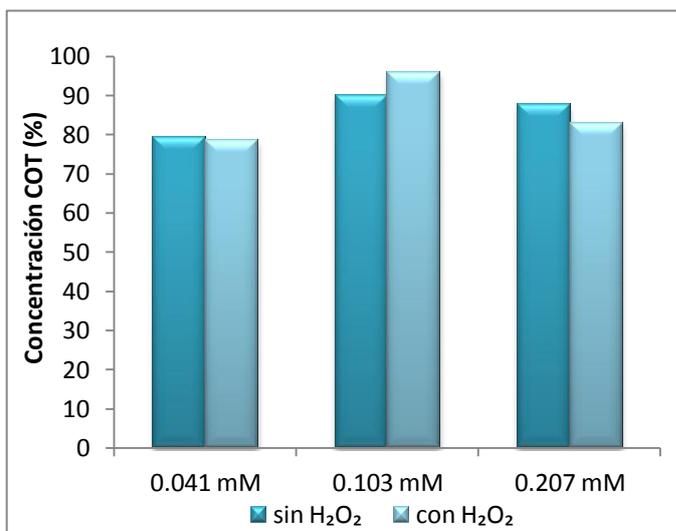


Gráfico 13. Comparación del efecto de la concentración de QCL sobre la mineralización en ausencia y presencia de 2.42 mM H₂O₂

En el Gráfico 13 se observa que comparando los porcentajes de mineralización obtenidos de las reacciones con diferentes concentraciones de QCL sin la presencia y con la presencia de H_2O_2 , no

existe diferencias significativas entre ellas durante los tiempos estudiados. Sin H_2O_2 los valores están alrededor de 70 - 90 % de mineralización para las tres concentraciones estudiadas a los 120 min, mientras que con la adición de H_2O_2 se observa solo un ligero aumento de mineralización (6 %) durante la reacción de 0.103 mM QCl y 50 μL de H_2O_2 [relación 1:2]. Estos datos ponen de manifiesto que durante la mineralización, la adición de H_2O_2 no coadyuva la destrucción del contaminante, debido a que este debe estar en concentraciones adecuadas en relación al agente oxidante para que exista una buena reacción con los e^- en la banda de valencia de la superficie del catalizador.

En la sección 4.1.2 se expresan los resultados obtenidos por la adición de H_2O_2 . En el Gráfico 10, la adición de 4.85 mM de H_2O_2 , logró mejor mineralización que su uso en menores cantidades, mientras que en el Gráfico 11 bajo las mismas condiciones, la degradación dio mejor resultado por el agregado de la menor cantidad de H_2O_2 (1.21 mM), indicando que la presencia de radicales $\text{HO}\cdot$ aporta con la mejor oxidación del QCL adsorbido en la superficie del TiO_2 , en contraste con la producción de intermedios que al rivalizar con el herbicida obstaculizan su destrucción con cantidades menores de H_2O_2 durante la mineralización.

El estudio de las velocidades de degradación confirmará las concentraciones adecuadas para la óptima degradación.

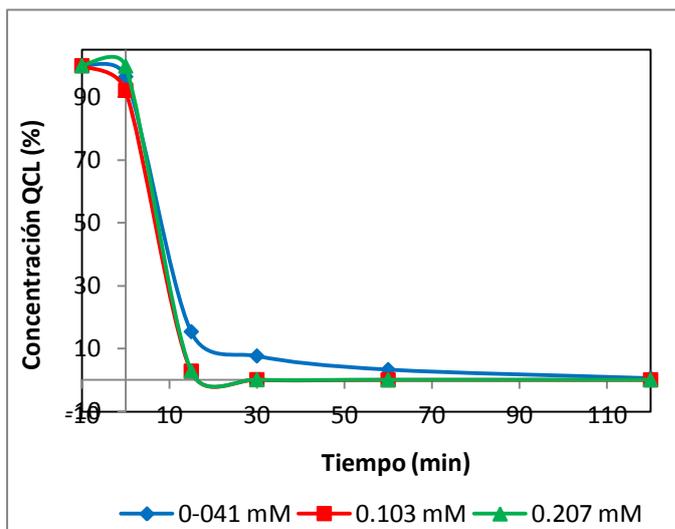


Gráfico 14. Reacciones fotocatalítica Evonik - P25, pH 5, 2.42 mM H₂O₂ y diferentes concentraciones iniciales de QCL

El efecto de la adición de H₂O₂ sobre la degradación utilizando concentraciones diferentes de QCL se muestran en el Gráfico 14, en él se observa que a los 15 minutos de reacción las concentraciones del herbicida de 0.103 mM y 0.207 mM con la presencia de H₂O₂ en relación 1:2 y 1:1, disminuyeron en un 97 %, mientras que la de 0.041 mM, (1:5), llegó a 84.6 %, lo que supone que las concentraciones de QCL con respecto a la cantidad de H₂O₂ cumplen un papel determinante en la degradación, dando lugar a que si las concentraciones de H₂O₂ son muy altas, la adsorción del QCL disminuirá debido a la competencia de adsorción de H₂O₂ en la superficie del catalizador y por lo tanto la generación de radicales HO• disminuirá la eficiencia, aunque las cantidades del contaminante hayan bajado.

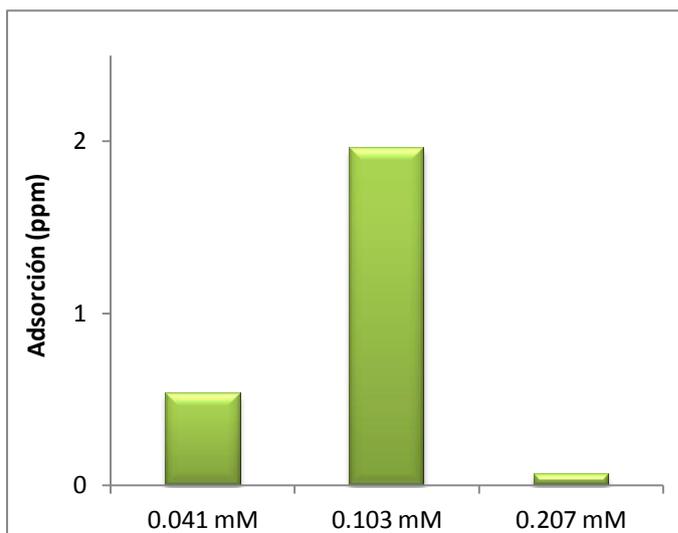


Gráfico 15. Adsorción de QCL en la superficie del catalizador, pH 5, C_o : 0.207 mM, 0.103 mM, 0.041 mM

La cantidad de sustrato adsorbido se evalúa en el Gráfico 15, donde existe mayor adsorción en concentraciones utilizadas de QCL de 0.103 mM, esto hace considerar que a menores concentraciones de QCL y en cantidades muy altas de H_2O_2 la velocidad de reacción disminuye y en cantidades óptimas del H_2O_2 se produce una mayor interacción entre las moléculas participantes lo que incrementa el proceso de adsorción, obteniéndose un consecuente aumento de velocidad.

La cinética de reacción para estas reacciones representadas por la ley de Langmuir-Hinshelwood, utilizando la ecuación de $\ln C/C_o = -kt$, proporciona una curva de primer orden de reacción (Gráfico 16)

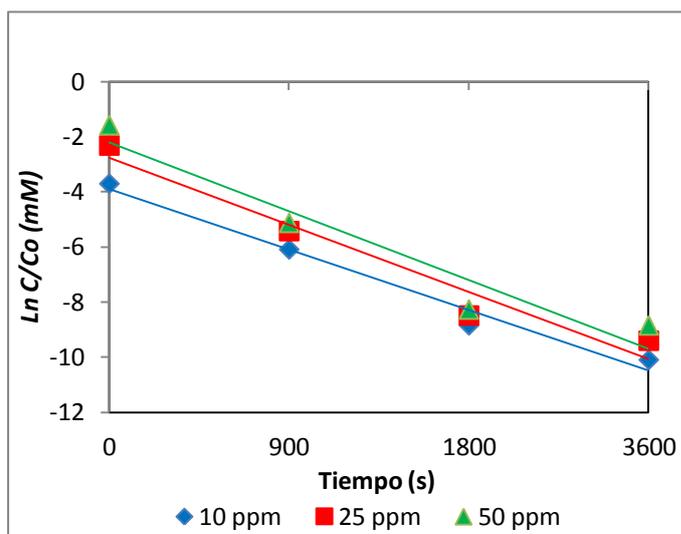


Gráfico 16. Cinética de reacción del QCL, 1g.L⁻¹ de fotocatalizador Evonik-P25; diferentes concentraciones iniciales de QCL, 2.42 mM H₂O₂

Los valores de k^0 para estas reacciones fotocatalíticas se encuentran en la Tabla 10 las constantes de velocidad de las reacciones de degradación con la presencia de H₂O₂ revela la rapidez con que se realizan las reacciones, las diferencias son bien altas comparándolas con las k^0 sin la presencia de H₂O₂.

Tabla 10. Datos de constante de velocidad de reacción con diferentes concentraciones de QCL en presencia de H₂O₂

Concentración QCL	k^0 (s ⁻¹)	r^2
0.041 mM	5.85E-03	0.9929
0.103 mM	3.49E-02	0.9928
0.207 mM	3.74E-02	0.993

4.2 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA

4.2.1 Reacción Fenton

Para poder evaluar la degradación del contaminante QCL con el reactivo Fenton, se realizaron pruebas para encontrar las relaciones de concentración óptimas de sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) manteniendo constante la concentración inicial del herbicida QCL de 0.207 mM. La determinación de las cantidades de pesticida y de intermedios mineralizados se efectuaron por mediciones del carbono orgánico total (COT) [136].

4.2.2 Efecto de la concentración de hierro [Fe^{2+}] sobre la mineralización de QCL

Para la selección de las concentraciones adecuadas del proceso se empezó utilizando una concentración de QCL de 0.207 mM (50 ppm), adicionando diferentes cantidades de FeSO_4 heptahidratado: 20 mg (0.36mM), 30 mg (0.54mM), 40mg (0.72mM), 50 mg (0.90mM) y una concentración constante de 1.21 mM de H_2O_2 al 30 %, sin el uso de lámparas UV, a temperatura ambiente y sin ajustar el pH.

Durante los 120 minutos que dura la reacción de degradación y posterior mineralización del QCL se observa su comportamiento, demostrando el incremento de mineralización a medida que la concentración de Fe^{2+} también aumenta (Gráfico 17). Se establece una mejora del 18.99 % de mineralización con una concentración de 0.36

mM de Fe^{2+} hasta llegar al 39.01 % con la mayor concentración de Fe^{2+} ensayada de 0.90 mM.

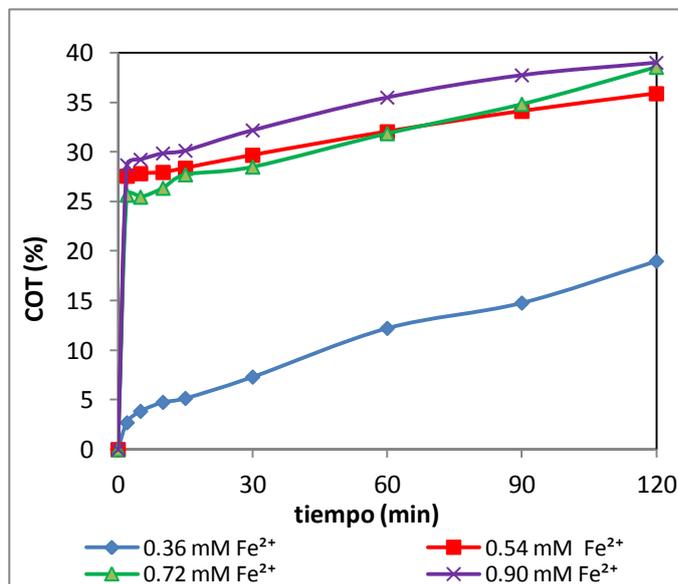
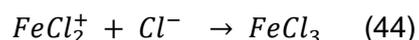
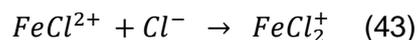
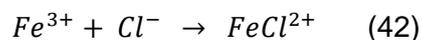
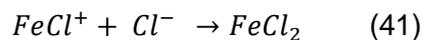
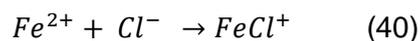


Gráfico 17. Reacciones Fenton utilizando 1.21 mM de H_2O_2 con diferentes concentraciones de Fe^{2+}

Se observa además que durante los primeros minutos la reacción es lenta para la concentración de 0.36 mM de Fe^{2+} y marcando una rapidez inicial a concentraciones mayores. Después de los primeros minutos la reacción se ralentiza, probablemente por la formación de complejos de hierro y cloro (Reacciones 40 - 41) que desfavorecen la mineralización.

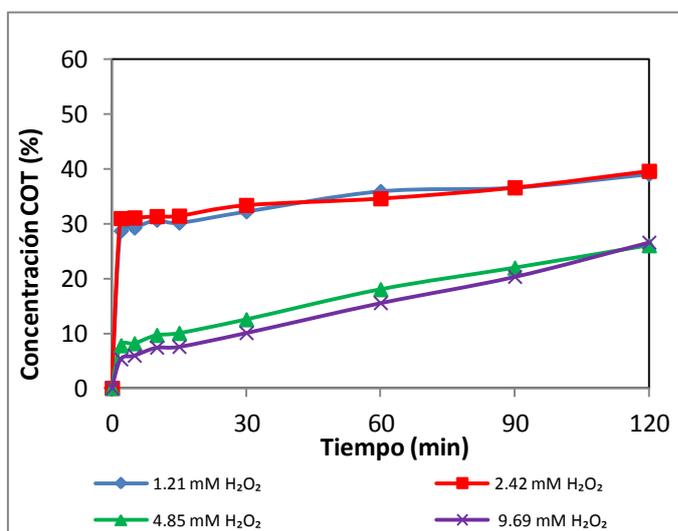
Esto significa que la disminución de la mineralización puede ocurrir por el exceso de iones Fe^{2+} que son apresados por los iones Cl^- de la molécula del contaminante de la misma manera que lo hacen con los iones $\text{HO}\cdot$, formando complejos que detienen la destrucción. (Reacciones 40 - 44)



Finalmente la mayor mineralización se estabiliza en valores alrededor de 35 - 39 % sin mayor dependencia de la cantidad de hierro añadido a partir de la concentración de 30 ppm (0.54 mM).

4.2.3 Efecto de la concentración de H₂O₂

La adición de H₂O₂ es otro parámetro importante que tiene influencia en la aplicación eficiente de la técnica mejorando la mineralización.



Gráfica 18. Reacción Fenton utilizando Co: 0.207 mM de QCL, 0.90 mM de FeSO₄·7H₂O con diferentes concentraciones de H₂O₂

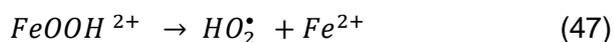
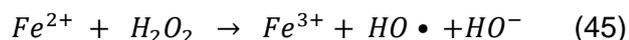
El Gráfico 18 muestra la reacción de una concentración inicial de QCL de 0.207 mM y la mejor $[Fe^{2+}]$ para la mayor mineralización encontrada en los ensayos preliminares expuestos en la sección anterior (0.90 mM Fe^{2+}), con diferentes concentraciones de H_2O_2 .

Los resultados revelan que con 1.21 mM y 2.42 mM de H_2O_2 a los primeros minutos mineralizan en un 30 %, mientras que a concentraciones mayores de H_2O_2 solo lo hacen en un 9.65% [4.85mm] y 7.40 % [9.69 mM] lo que indica que la mayor mineralización se logra con las concentraciones de 1.21 mM y 2.42 mM de H_2O_2 , cuyos perfiles se muestran muy similares.

Al igual que en el caso anterior, la reacción se acelera inicialmente y luego la velocidad de mineralización no se incrementa con la misma intensidad a pesar que las $[H_2O_2]$ aumentan.

Esto indica que el exceso de H_2O_2 no es beneficiosa y como se dijo en las reacciones fotocatalíticas, las cantidades de H_2O_2 deben ser definidas con respecto al Fe^{2+} para evitar la recombinación y/o la formación de iones hidroperoxilo.

La cantidad de H_2O_2 actúa fundamentalmente sobre la eficacia del proceso. A concentraciones altas de H_2O_2 el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en segundos o minutos, el Fe^{3+} sigue el ciclo transformándose en Fe^{2+} pero en forma lenta, lo que parece ser determinante en la reacción [137], tal como se indica en las Ecuaciones 45 - 47.



La mejor relación de las concentraciones encontradas son:

Concentración inicial de QCL: 0.207 mM

Concentración de Fe^{2+} : 0.90 mM

Concentración de H_2O_2 : 1.21 - 2.42 mM

4.2.4 Reacción Foto-Fenton

La influencia de las radiaciones UV en las reacciones de mineralización de QCL se las observa utilizando las mejores relaciones obtenidas de las secciones 4.2.2 y 4.2.3 (0.207 mM QCL, 0.90 mM Fe^{2+} , 1.21 mM y 2.42 mM H_2O_2). De igual manera que en las reacciones Fenton, estas reacciones fueron realizadas durante un tiempo de 120 minutos y sin ajustar el pH.

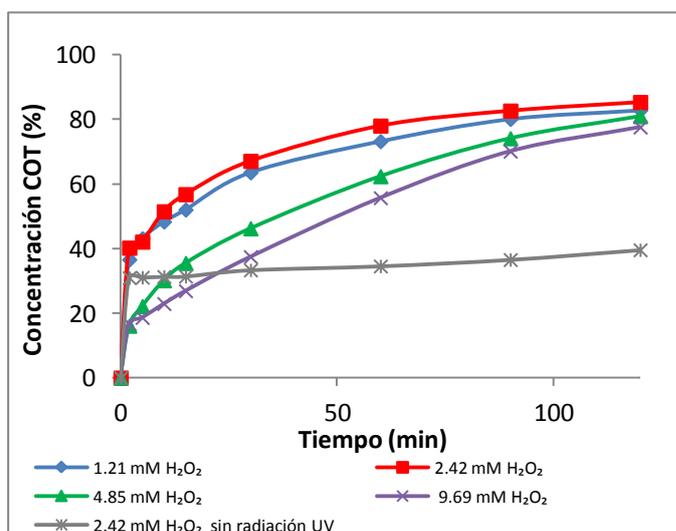


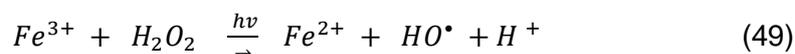
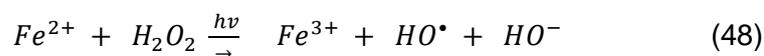
Gráfico 19. Reacción foto-Fenton utilizando Co : 0.207 mM QCL, 0.90 mM Fe^{2+} y diferentes concentraciones de H_2O_2

El Gráfico 19 muestra las reacciones con diferentes concentraciones de H_2O_2 , donde se observa que la mineralización fue de 85.32 % (0.90 mM

$Fe^{2+}/2.42 \text{ mM } H_2O_2$) y de 82.82 % para la de $0.90 \text{ mM } Fe^{2+}/1.21 \text{ mM } H_2O_2$, que comparándola con los valores de mineralización en la reacción Fenton (39.57 %), se incrementó en un 45.75 %.

También se puede apreciar que los valores de mineralización no reflejan una relación directa con la $[H_2O_2]$ por lo que éste no contribuye a mejorar la mineralización a concentraciones mayores a 1.21 mM de peróxido de hidrógeno.

El aumento en general de los valores de mineralización se debe a que la presencia de Fe^{2+} acelera la descomposición del H_2O_2 en radicales $HO\cdot$ y son incrementados por la luz UV produciendo radicales adicionales (Reacciones 48 - 49).



La absorción de luz visible del complejo formado entre Fe^{3+} y el peróxido provoca la formación de intermedios de hierro causantes de la formación de sustancias oxidantes responsables de la degradación de la materia orgánica [138].

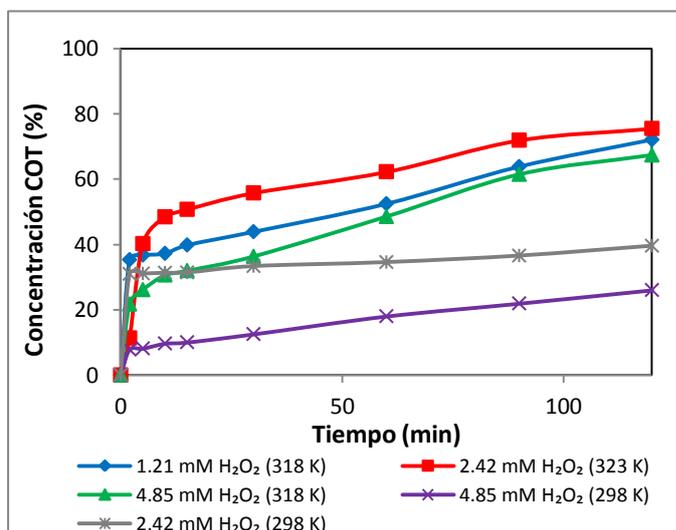
4.2.5 Efecto de la temperatura

La Temperatura en las reacciones Fenton fueron estudiadas en esta sección utilizando las condiciones de reacción siguientes: 0.207 mM

QCL, 0.90 mM Fe^{2+} , 1.21, 2.42 y 4.85 mM H_2O_2 , pH 3 – 4, temperatura ambiente inicial 298 K, temperaturas controladas de 318 - 323 K y ausencia de luz UV. Los resultados se muestran en el Gráfico 19 donde la temperatura logra un papel significativo sobre la mineralización de QCL.

Existe una relación directa de la temperatura con la velocidad de reacción [139], se considera que debido a la presencia de sustancias recalcitrantes las temperaturas elevadas en este proceso incrementan la oxidación del contaminante.

En la sección 4.2.3 se analizó la influencia de H_2O_2 sobre la mineralización con 1.21 mM, 2.42 mM y 4.85 mM H_2O_2 con los resultados de que la concentración de peróxido de hidrógeno no manifiesta una proporción directa con respecto a la velocidad de reacción.



Gráfica 20. Efecto de la temperatura sobre las reacciones Fenton, 0.90 mM de Fe^{2+} con diferentes concentraciones de H_2O_2

Las reacciones Fenton con temperatura controlada de 318 K, se expresan en el Gráfico 20, donde se observa que a medida que se aumenta la temperatura de incrementa el porcentaje de mineralización. Con concentraciones de 2.42 mM H_2O_2 aumenta la mineralización cuando la temperatura pasa de 298 K a 323 K, lo mismo sucede con la concentración de 4.85 mM H_2O_2 con temperaturas de 298 K y 318 K, se observa además que con bajas concentraciones de H_2O_2 (1.21 mM) también aumenta la mineralización pero en menor proporción.

Cabe anotar que los valores de mineralización son ligeramente inferiores a los obtenidos en las reacciones foto-Fenton. El control de la temperatura es un problema limitante por la descomposición del H_2O_2 en O_2 y agua a temperaturas elevadas y también por la formación de Fe^{3+} en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que al precipitar provocan la disminución de la constante de solubilidad impidiendo que progrese en la mineralización [140].

4.2.6 Reacciones de mineralización Foto-Fenton con diferentes concentraciones iniciales de QCL

Con las mejores relaciones concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 , utilizando luz UV, a pH 3 - 4, se determinó la mineralización con diferentes concentraciones de QCL: 0.041 mM, 0.103 mM, 0.207 mM y 0.269 mM.

Se conoce que a menores cantidades de contaminante las técnicas de oxidación avanzada funcionan mejor. Los resultados de la mineralización foto-Fenton con diferentes concentraciones de QCL,

ponen de manifiesto que aunque existe concentraciones menores, [0.041mM], los resultados son diferentes.

En el Gráfico 21 se observan los resultados de la degradación de QCL, durante 120 minutos. La concentración de 0.207 mM QCL en los primeros minutos llegaba a 40 % y a los 15 minutos pasa los 60 % de mineralización con valores finales de 85.32 %, mientras que la [0.041mM] fue de 46.51 % y la [0.103 mM] de 78.13 %. La mineralización utilizando 0.269 mM (65 ppm) tampoco incrementó la mineralización. En estos casos la disminución de la mineralización en concentraciones menores de QCL puede deberse a que la relación de las concentraciones $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ con respecto al contaminante se incrementó y el exceso de estos reactivos detuvo la mineralización por la formación de iones Fe^{3+} menos reactivos, como se explicó anteriormente.

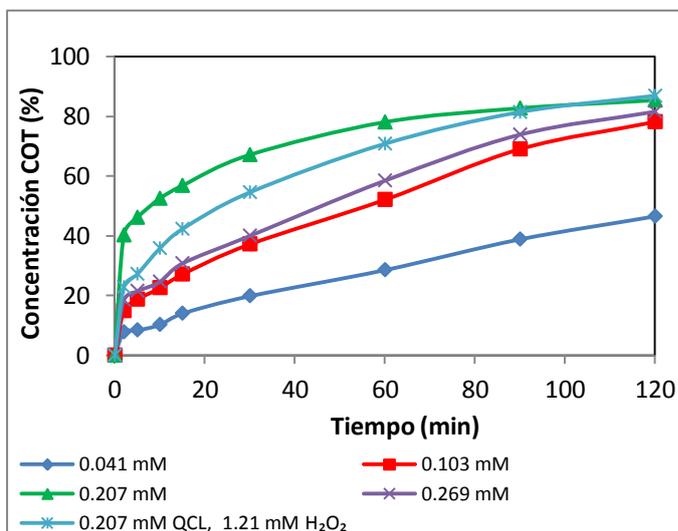


Gráfico 21. Efecto de diferentes concentración de QCL sobre la mineralización foto-Fenton, 0.90 mM Fe^{2+} , 2.42 mM H_2O_2

Por otro lado con concentraciones más altas de contaminante [0.269 mM], solo se observa una mineralización de 20 % durante los primeros minutos pero luego decae y la mineralización solo se mantiene.

Para comprobar esta situación se realizó la prueba utilizando 1.21 mM H_2O_2 y la [0.207 mM QCL), observándose que al inicio se superaron los porcentajes de mineralización con 40 % hasta los 15 minutos, al igual que las otras a los 60 minutos tiene un porcentaje de mineralización de 70.71 % no superable en la que se utilizó 2.42 mM H_2O_2 , al final de los 120 min obtuvo una mineralización de 86.82 %.

Las concentraciones del contaminante con respecto a los reactivos forman una relación idónea necesaria para la mineralización. La mejor relación para una mejor mineralización obtenida variando las concentraciones de QCL fue de 0.207 mM QCL, 2.42 mM H_2O_2 y 0.90 mM Fe^{2+} .

4.2.7 Estudio de comparación de las diferentes TAOs realizadas sobre la mineralización

Los estudios de las diferentes técnicas avanzadas de oxidación para la mineralización de QCL y de sus intermedios, muestran que en algunas de ellas no se logró completamente debido a la presencia de intermedios, difíciles de destruir y que en el peor de los casos son considerados contaminantes más agresivos que el mismo QCL.

En el Gráfico 22, se observan los resultados que proporcionan la comparación de las técnicas de fotocatalisis utilizando el catalizador

Evonik-P25 y las reacciones Fenton y foto-Fenton con diferentes cantidades de H_2O_2 en ambos casos.

Se aprecia además que las mineralizaciones de QCL durante las reacciones fotocatalíticas dieron mejor resultados que las de Fenton, y que las de foto-Fenton muestran resultados similares que las fotocatalíticas. Durante la reacción con Evonik-P25, $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 5 y con $4.85\text{ mM H}_2\text{O}_2$ se obtuvo un 91.26 % al término de los 120 min.

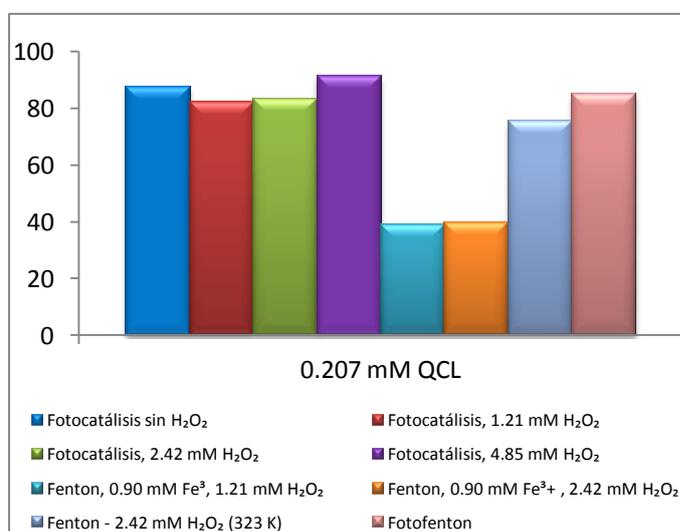


Gráfico 22. Resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas en la mineralización de QCL, pH 5

Al comparar las reacciones Fenton se observa que en las dos primeras reacciones representadas en el Gráfico 22, la presencia de H_2O_2 no incita la mineralización incluso los resultados son muchos menores que en la reacción con fotocatalizador (39.0 – 39.57 %), sin embargo un aumento de temperatura (323 K), hace que aumente la mineralización a un 75.49 %. La presencia de luz UV en las reacciones Fenton, hacen

que incremente la mineralización en alrededor de un 10 %, esto es 85.32 % en las mejores condiciones descritas.

En cuanto a la degradación, las reacciones Fenton y Foto-Fenton son reacciones tan rápidas que en cuestión de segundos ya no hay QCL capaz de ser identificado en el equipo HPLC.

CONCLUSIONES

El estudio fotocatalítico para la degradación de QCL se realizó en primera instancia utilizando una concentración inicial de 0.207 mM ajustando a pH 3, 5, 7.

Durante los primeros minutos la degradación del QCL es mejor a pH 3 que a pH 5 y 7. La tendencia es $\text{pH}3 > \text{pH}5 \approx \text{pH}7$.

A los 60 minutos de reacción se observa la degradación completa del herbicida con los 3 pH ensayados.

Los datos de constante de velocidad indican que a todos los pH estudiados la molécula del contaminante permanece protonada, que puede ser debido a la formación de un sistema conjugado.

Durante la mineralización de QCL se muestra una tendencia $\text{pH}3 < \text{pH}5 \approx \text{pH}7$. Los porcentajes de mineralización a pH 5 es 87.62 %.

La adsorción de QCL sobre la superficie del catalizador concuerda con los valores obtenidos en la degradación dando mejores resultados a pH 3 siguiéndole el de pH 5 y muy poco a pH 7.

La cinética de reacción según la ley de Langmuir Hinshelwood muestra una tendencia de aparente primer orden de reacción con una constante de velocidad de alrededor de $1.3 \text{ E-}3 \text{ s}^{-1}$.

La adición de H_2O_2 1.21 mM y 2.42 mM a la reacción fotocatalítica da porcentajes de mineralización similares entre ellos de alrededor de 70 % , la mineralización mejora con la adición de 4.85 mM H_2O_2 con resultados de 91.26 % a los 90 minutos.

Durante la degradación con adición de H_2O_2 se obtuvo valores de 99.9 % a los 30 minutos, a ese tiempo sin H_2O_2 fue de 87.78 %, indicando que en estas reacciones la presencia de mínimas cantidades de H_2O_2 aumentan la degradación.

La constante de velocidad obtenida utilizando 4.85 mM H_2O_2 es de $2.4 \text{ E}-2$.

A diferentes concentraciones de QCL y sin agregar H_2O_2 , la degradación a los 15 minutos es de 84.4 % (0.041 mM QCL), 76.52 % (0.103 mM) y 65.39 % (0.207 mM), observándose mejor degradación con menores concentraciones por adsorción del sustrato en la superficie del catalizador. A 60 minutos la degradación las tres concentraciones de QCL da resultados de 99.6 % (remanente 0.40 %).

Los datos de mineralización obtenidos al agregar o no H_2O_2 sobre diferentes concentraciones de QCL indican que existe un ligero aumento de mineralización al adicionar H_2O_2 dando como resultado en el mejor de los casos [0.103 mM] de 90 % sin H_2O_2 a 96 % con H_2O_2 a los 90 min, lo que indica que este agente oxidante no contribuye mayormente en la mineralización de QCL.

Durante la degradación en presencia de H_2O_2 las concentraciones de 0.103 mM y 0.207 mM da resultados de 97 % y la de 0.041 mM de 84.6 %, la constante de velocidad fue alta para la concentración de 0.103 mM.

La mejor relación para la degradación fotocatalítica es 0.103 mM QCL y 2.42 mM H_2O_2 .

Para la catálisis homogénea (Fenton) se utilizó la C_0 de 0.207 mM variando en primera instancia las concentraciones de Fe^{2+} (0.36 mM, 0.54 mM, 0,72 mM y 0.90 mM) con una concentración fija de 1.21 mM H_2O_2 sin ajustar el pH.

La mejor concentración de Fe^{2+} encontrada fue la de 0.90 mM con 39.01 % lo que implica que a mayor concentración de Fe^{2+} la mineralización aumenta.

Los menores porcentajes obtenidos se deben a la formación de complejos formados por Fe^{2+} e iones Cl^- de molécula de QCL que obstaculizan la mineralización.

La adición de H_2O_2 en diferentes concentraciones utilizando la mejor concentración encontrada de Fe^{2+} , sobre 0.207 mM QCL da resultados de 30 % con 1.21 mM y 2.42 mM, mientras que con 4.85 mM y 9.69 mM la mineralización solo fue de 9.65 %, indicando que en este tipo de reacciones la cantidad altas de H_2O_2 no beneficia la mineralización.

La presencia de luz UV en las reacciones conocidas como foto-Fenton los resultados de mineralización de QCL fueron de 82.82 % con 1.21 mM H_2O_2 y 85.32 % con 2.42 mM H_2O_2 , aumentando un 45 % con respecto a la reacción Fenton en las mismas condiciones, valores superiores de H_2O_2 no mejoran en primera instancia la mineralización.

La Temperatura de 318 K y 323 K durante las reacciones Fenton dieron resultados de 70% con 2.42 mM H_2O_2 .

Una aumento de temperatura superiores a 323 K el Fe^{3+} se precipita en forma de $Fe(OH)_3$ y el H_2O_2 se separa en O_2 y H_2O .

La relación idónea para la mineralización foto-Fenton es de 0.207 mM QCL, 0.90 mM Fe^{2+} y 2.42 mM H_2O_2 .

Al comparar los resultados de mineralización de QCL pone en evidencia que ambas técnicas logran degradar al herbicida QCL, con datos ligeramente superiores obtenidos en la fotocatalisis.

Las degradaciones Fenton son reacciones muy rápidas que logra destruir al contaminante en segundos posteriores a la adición de los reactivos.

RECOMENDACIONES

El uso de reactivos inorgánicos durante el ajuste del pH es necesario para impedir que se afecten las velocidades del proceso, el Hidróxido de Sodio y los ácidos sulfúrico o clorhídrico contienen contraiones (especies químicas que mantienen la neutralidad eléctrica sin interferir en la reacción).

Es preferible no utilizar ácidos o bases orgánicos para el ajuste del pH porque utilizan el $\text{HO}\cdot$ que se produce durante la reacción.

Es contraproducente también utilizar ácidos y bases que sean tóxicos.

Se recomienda realizar también un estudio de la masa del fotocatalizador, ya que la adsorción del contaminante sobre este es específica y puede ser evaluado mediante el uso de isotermas de adsorción.

En el proceso Foto-Fenton cuando se presenta precipitado del tipo coloidal (hidróxidos de hierro), es necesario separarlos mediante el uso de otras técnicas como coagulación, sedimentación o filtración.

Se recomienda además realizar un estudio de reconocimiento de los productos de degradación (intermedios) producidos durante el proceso.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Infoagro. Cultivo de arroz. Infoagro.1° Parte, pág. 1-2

<http://www.infoagro.com/herbaceos/cereales/arroz.htm>

[2] [9] [11] [32] Pantoja, A., Ramirez, A., & Sanint, L. A. MIP en arroz, manejo integrado de plagas, artrópodos, enfermedades y malezas. Nociones Básicas del MIP en arroz, ISBN 958-9439-58-6, Capítulo 1, (2009) pág 3-10 .

[3] R. F. Chandler, Arroz en los trópicos: guía para el desarrollo de programas nacionales. ISBN-92-9039-028X, (1984) Pág. 15

[4] M. Hernandez Rodriguez, A. Sastre Gallegos, Libro Tratado de Nutrición, ISBN 84-7978-387-7, (1999) pág. 404

[5] Año Internacional del Arroz 2004, Documento Base, Arroz en el mundo, FAO, (2004), pág. 4

[7] Documento Seguimiento del mercado del arroz, FAO, (2012).

[8] [46] V. Degionvanni, C.P. Martínez, F.Motta, Producción eco-eficiente de arroz en América latina y el Caribe, ISBN-978-958-694-103-7, (2010), cap. 1 pág. 3.

[6] Depósitos de documentos de la FAO, Perspectivas a plazo medio de los productos básicos agrícolas, FAO, ISBN 92-5-305077-2 (2010), 27.

[10] Boletín Trimestral de la Seguridad Alimentaria y Nutricional. Julio a Septiembre de 2012, Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe, 2012, cuadro 1.

[12] Valverde, B. E., Riches, C. R., & Caseley, J. C. (2000). Prevención y manejo de malezas resistentes a herbicidas en arroz: Experiencias en América Central con *Echinochloa colona.*, 2000), VII.

[13] E. Arroba Salvador, G. Cabanilla Guerra, E. Cisneros, C. Monteverde, Maximizando el cultivo del arroz, Cuadernillos de Investigación Sectorial, (1999-2000), pág. 58.

[14] E. González Jiménez, Proyecto Estrategia Regional de Biodiversidad para los Países del Trópico Andino, Agrobiodiversidad, (2002), pág. 21-25.

[15] Representación FAO, Proyecto Desarrollo rural en el Ecuador, (2011), pág. 1

[16] Principales indicadores del Ecuador, Embajada del Ecuador en la república China, composición del producto interno bruto por clase de actividad económica, (2010). Fuente: Banco Central del Ecuador, Tabla 3.

[17] Producto Interno bruto agrícola del Ecuador. Observatorio del cambio rural. Ocaru.org.ec. Tablas PIB total.

[19] R. Celi, INIAP, Programa Nacional de arroz, tecnologías desarrolladas, sede: estación experimental litoral sur. 2012.

[18] [20] W. B. Barcia Ruiz, Ámbito Económico. Producción de arroz en el Ecuador, fuente MAGAP, (2012), pág. 1

[21] [38] F. Delgado Ormaza, Cultivo de arroz, Arroz del Ecuador Panorama Nacional, Ecuaquímica, cap 2 (2011), pág. 1

[23] [24] Diagnóstico: "Grupo diálogo Rural, USM, El territorio del norte de Guayas y los Ríos" GTPR, (2008), equipo de investigación, pág. 12, 25-26

[22] Incremento del nivel productivo, social y económico del sector arrocero ecuatoriano, a través de la inversión pública para la generación y transferencia de tecnología del INIAP”, Proyecto MEF arroz, (2006) pág. 4-7

[25] [28] [30] [36] [54] A.C. Medina, Manejo integrado de plagas en el cultivo de arroz, Investigación Fondo Nacional del Arroz, FEDEARROZ, Cúcuta, (2011) pág. 5-17

[26] Problemas y limitaciones en la producción de arroz, Depósito de documentos de la FAO, (2010). Pág. 1

[27] Sistema de producción de arroz. Agricultura climática inteligente, FAO, (2012), pág. 1

[29] [35] E. Rosales Robles, T. Medina Cazares, Manejo de maleza en cultivos básicos, pág. 1

[31] G. I. Guzmán, A. M. Alonso, Manejo de malezas en agricultura ecológica, (2001), pág. 6.

[33] N. López Martínez, Efectos de los herbicidas Quinclorac y Propanil sobre diferentes especies de Echinochloa, (1998), pág. 1

[39] A. P. Morales Almeida , Evaluación del herbicida post-emergente “certrol ce” (loxinil octanoato + 2,4 d ester isooctílico) en arroz de secano en la zona de Babahoyo, (2010), pág. 7.

[37] Perspectivas de la agricultura y del desarrollo rural en las Américas: una mirada hacia América Latina y el Caribe, CEPAL, FAO, IICA, ISBN13: 978-92-9248-364-7, (2011-2012), pág. 33.

[40] [45] [51] J.C.Caseley, Manejo de malezas para países en desarrollo. (Estudio FAO producción y protección vegetal-120), Departamento de agricultura, ISSN 1020-1238 (1996), cap 10.

[34] [41] [113] [114] A. Ferrero, Dpto. agricultura, Arroz-maleza, características biológicas y control, depósito de documentos de la FAO (2010).

[42] V.A Exqueda, Control de malezas en arroz de temporal con Clomazone solo o mezcla con Propanil, Agronomía mesoamericana, ISSN: 1021-7444, (2000) pág. 2.

[43] C. Bolognesi, F. D. Merlo, Pesticides: Human Health Effects. National Cancer research Institute, Genoa, Italy, (2011), pág. 438-453.

[44] C.L Fuentes, Manejo de malezas de arroz en América Latina, Producción eco – eficiente de arroz en América Latina, IBN 978-958-694-103-7, (2010) capítulo 21, pág. 415-427.

[47] [49] [52] [81] D. Nuñez Segurado, Estudios de procesos de oxidación avanzada aplicados a la eliminación de contaminantes orgánicos, (2009), pág. 16-18-20, 177.

[48] D. Gómez de Barreda Ferraz, Comportamiento de herbicidas residuales en suelos posible contaminación de acuíferos, (1999), pág. 92.

[50] P. Martínez- Nieto, J. Bernal- Castillo, E. Agudelo-Fonseca y S. Bernier-López, Tolerancia y degradación del glifosato por bacterias aisladas de suelos con aplicaciones frecuentes de Roundup sl, (2012), pág. 2

[53] A. Fischer, y B. E. Valverde, Evolución de resistencia a herbicidas, diagnóstico y manejo en malezas del arroz, (2005), pág. 2-3.

[55] [109] [110] [134] S. Pintado Benzal, Estudios electroquímicos de herbicidas imidazolinícos, triazínicos y quinolínicos, ISBN-13: 978-84-693-8929-4, (2010), pág. 5, 41.

[56] [57] [59] [60] [66] [68] [79] [100] [102] Bilmes, Candal, Loeb y Rodríguez, Libro catálisis, ISBN: 987-43-3809-1 , (2001), pág. 3. 4 22,51, 75-76, 168- 179,272, 315.

[62] J.E.Forero, O.P.Ortiz, F. Ríos, Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenoles en aguas residuales industriales de refinería, CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro - Vol. 3 Núm. (2005), pág. 100.

[63] [64] [67] C. A. Jaramillo Páez, G. Taborda Ocampo, La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes, Revista Universidad de Caldas, (2006), págs. 9, 77-79

[58] [65] X. Domènech, W. F. Jardim y M. I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, (2012), pág. 5.

[69] L. Gómez, A Urkiada, M. Gutiérrez, L de la Fuente, Tratamientos de aguas residuales, Foto oxidación de vertidos químicos, (2000) pág. 214.

[61] [70] [82] [83] [85] [86] [95] [103] D, E. Pulido Melián, Estudio de la degradación de m-cresol, ácido ftálico y 2,4 dicloro fenol mediante fotocatalisis heterogénea. Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂, (2010), pág. 10-16, 17-29.

[72] [74] L. F. Garcés, E.A. Mejía, J.J. Santamaría, Fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, Revista lasallista de investigación, vol 1, (2004), pág. 86.

[73] [137] J. Blanco Jurado, Degradación de un efluente textil mediante procesos fenton y fotoFenton, (2009), pág. 7, 8, 11, 60.

[71] Liu T, You H, Chen O, Heterogeneous photo-fenton degradation of polyacrilamide in aqueous solution on Fe³⁺- SiO₂ catalyst. 162(2-3); 860-5 (2009) pág. 1.

[75] [76] [77] A. Zapata Sierra, Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado, (2011), pág. 30-34.

[78] [80] [94] L. Gómez, A. Urkiada, M. Gutiérrez y L de la Fuente, Foto oxidación de vertidos químicos, revisión y experiencias de oxidación avanzada, (2000), pág. 213-214, 233.

[84] [88] [90] [124] [89] [91] [96] [101] J. Blanco Gávez, S. Malato Rodriguez, C. A. Estrada Gasca, Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea, (2012), 58-61.

[87] [93] C. A. Jaramillo Páez, G. Taborda Ocampo, La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes, Revista Universidad de Caldas, Enero - Diciembre (2006), 81.

[92] O.Carp. C.L. Huisman, A Reller, Photoinduced reactivity of Titanium Dioxide, 32(2004) 33-177, pág. 41..

[97] W.J.Welber, Jr. Libro Control de la calidad del agua: procesos físicos químicos, Editorial Reverté. SA, Impreso en España, Reimpresion , ISBN 84-291-7522-9, (2003), 466.

[98] Brown, Lemay, Bursten, Libro Química Ciencia Central, 9na edición, Editorial Pearson, ISBN 970-26-0468-0, (2004), 885

[99] T. M. Devlin, Libro Bioquímica, Editorial Reverté. ISBN- 84-291-7208-4, (2006), 590

[104] Quinclorac FAO, especificacions (2002) pág. 16.

[105] http://www.infoagro.com/agrovalidemecum/fito_cult.asp

[106] [131] [135] T. R. Roberts, D. H. Hutson, Metabolic, Pathways of Agrochemicals: Insecticides y fungicides, ISBN 0-85404-494-9, (1998), pág. 445.

[107] T. J. Monaco, S. C. Weller, F. M Ashton, Weed Science: Principles and practices, (2002), ISBN 0-471-37051-7, pág. 286

[108] Quinclorac (Ref: BAS 514H) quinclorac.

[111] [112] B. E Valverde, C.R. Riches, J. Caseley, Prevención y manejo de malezas resistentes a herbicidas en arroz: experiencias en América Central con Echinochloa colona. (2000), pág. 19-20.

[115] US Environmental Protection Agency Office of Pesticides Programs Quinclorac final Work Plan, May 2008, EPA – HQ-OPP-2007-1135.

[116] FAO SPECIFICATIONS AND EVALUATIONS FOR PLANT PROTECTION PRODUCTS, QUINCLORAC 3,7-dichloroquinoline-8-carboxylic acid, QUINCLORAC SPECIFICATIONS (2002), pág. 18-24.

[117] Quinclorac 75 DF, Post-Emergent Herbicide, Quinclorac- Brochure (2009). pág. 1.

[118] J. K. Norsworthy, S. K. Bangarwa, R. C. Scott, J. Still, Griff , M. Griffith, Use of propanil and quinclorac tank mixtures for broadleaf weed control on rice (*Oryza sativa*) levees, (2009), Crop Protection 29 (2010), 255–259.

- [119] B. E Valverde, C. R. Riches, J.C.Caseley, *Prevención y manejo de malezas resistentes a herbicidas en arroz: experiencias en América Central con Echinochloa colona*, ISBN: 9968-9951-1-8, (2000), 19
- [120] Z. Reicher and R. Gaussoin, Professors, Department of Agronomy and Horticulture, University of Nebraska-Lincoln *Crabgrass and Other Summer Annual Grassy Weeds*, (2010) Pro Series.
- [121] S. Saucó a, G. Eguren b, H. Heinzen c, O. Defeo, *Effects of herbicides and freshwater discharge on water chemistry, toxicity and benthos in a Uruguayan sandy beach*, *Marine Environmental Research* 70 (2010) 300-307.
- [122] L. Pareja, A.R. Fernández-Alba, V. Cesio, H. Heinzen, *Analytical methods for pesticide residues in rice*, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 30, No. 2, (2011).
- [123] H.D. Burrowsa, M. Canle L, J.A. Santaballa, S. Steenken, *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*, *Biology* 67 (2002) 71–108.
- [124] S.A. Mabury, D.G. Crosby, *Pesticide reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence*, *J. Agric. Food Chem.* 44 (1996) 1920–1924
- [125] R. Zanella, E. G. Primel, F. F. Gonsalves, M. H.S. Kurz, Cl. M. Mistura, *Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters*, (2003), 26, 935–938.
- [126] M. V Pinna, A. Pusino, *Direct and indirect photolysis of two quinolinecarboxylic herbicides in aqueous systems*, *Chemosphere* 86 (2012) 655–658.
- [127] L. Pareja, A.Pérez-Parada, A. Agüera, V. Cesio, H. Heinzen, A. R. Fernández-Alba, *Photolytic and photocatalytic degradation of quinclorac in ultrapure and paddy*

field water: Identification of transformation products and pathways, *Chemosphere* 87 (2012) 838–844.

[128] Zhen-Mei, LI Zi-Mu, SANG Li-Ya and MIN Hang, Characterization of a Strain Capable of Degrading a Herbicide Mixture of Quinclorac and Bensulfuronmethyl, Vol 18, Issue 5, ISSN 1002-0160/CN 32-1315/P. (2008), 554–563.

[129] Che Jun, Huang An-tai, Shi-Feng, Zhao Ke-hua, Ou Yang-yan, “ Study on Photodegradation of Quinclorac in Different Water Samples”. (2008).

[130] Z. Li, T. Shao, H. Min, X. Xu, Stress response of *Burkholderia cepacia* WZ1 exposed to quinclorac and the biodegradation of quinclorac, *Soil Biology and Biochemistry* Volume 41, Issue 5, (2009), Pages 984–990.

[132] S.Ahmer, ME.Rasul, MA. Hashib, Influence of parameteres on heterogenous cathalityc, 92(2011)311-330, pág. 7.

[133] O. Gozález, Degradación de Propanil sobre la fotocátalisis de dióxido de titanio IV-fenton y foto-Fenton (2013) pág. 111-130.

[136] R. Méndez Novelo, J.A. Pietrogiovanni, Determinación de la dosis óptima de reactivo Fenton en un tratamiento de lixiviados por Fenton-adsorción 26(3)211-220-2010, pág. 2.

[139] Zhang H, Choi H.J., Huang C., Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. (2005), *Journal of Hazardous materials*, 125, 166.

[138][140] J.M. Soler Escoda, Efecto de los iones inorgánicos sobre la degradación de plaguicidas por un proceso de foto- Fenton (2008), pág. 7.