

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**Estudio exploratorio para determinar la factibilidad de un proceso químico oxidativo de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas**

**Informe de Tesis**

**Presentado por**

**BYRON FRANCISCO FUENTES JUAREZ**

**Para optar al título de**

**Químico**

**Guatemala, Marzo de 2011**

## JUNTA DIRECTIVA

Oscar Cobar Pinto, Ph.D.

Decano

Lic. Pablo Ernesto Oliva Soto, M.A.

Secretario

Licda. Lillian Raquel Irving Antillón, M.A.

Vocal I

Licda. Liliana Vides de Urizar

Vocal II

Lic. Luis Antonio Gálvez Sanchinelli

Vocal III

Br. José Roy Morales Coronado

Vocal IV

Br. Cecilia Liska de León

Vocal V

## **Agradecimiento y Dedicatoria**

**A mi Viejo, mi Madre, mi familia y todas, todas todass las personas que hicieron posible esto.  
Fueron y son tantas que en vida nunca tendría tiempo suficiente para agradecerles.**

## INDICE

1. RESUMEN .....	1
2. INTRODUCCIÓN .....	2
3. ANTECEDENTES .....	3
3.1. Plaguicidas .....	3
3.1.1. Clasificación de Plaguicidas.....	3
3.1.1.1. Basados en Plaga Objetivo .....	3
3.1.1.2. Basados en Forma de Control .....	3
3.1.1.3. Basados en Estructura Química .....	4
3.1.1.4. Basados en Grado de Toxicidad .....	7
3.1.1.5. Basados en Tipo de Formulación .....	8
3.2. Uso de Plaguicidas y sus Problemas Medio Ambientales.....	9
3.2.1. Efectos en el Medio Ambiente .....	9
3.3. Degradación de Plaguicidas en Agua .....	9
3.3.1. Procesos Avanzados de Oxidación.....	10
3.3.1.1. Fotocatálisis Heterogénea.....	12
3.3.1.2. Factores Influyentes en la Fotocatálisis Heterogénea .....	13
3.3.1.3. Campos de Aplicación de la Fotocatálisis Heterogénea.....	15
3.2. Estudios Relacionados.....	16
4. JUSTIFICACIÓN.....	20
5. OBJETIVOS.....	21
6. HIPOTESIS .....	22
7. MATERIALES Y MÉTODOS .....	23
8. RESULTADOS.....	27
9. DISCUSIÓN .....	34
10. CONCLUSIONES.....	43

11.	RECOMENDACIONES.....	44
12.	REFERENCIAS.....	45
13.	ANEXOS.....	48

#### INDICE DE TABLAS:

1.	Tabla No.1: Clasificación de Plaguicidas, (según la plaga objetivo).....	3
2.	Tabla No.2: Clasificación Toxicológica de los Plaguicidas.....	7
3.	Tabla No.3: Bandas de Color de las Etiquetas Según la categoría Toxicológica.....	8
4.	Tabla No. 4: Principales Agentes Oxidantes Utilizados en PAO's .....	10
5.	Tabla No. 5: Diferentes Procesos Avanzados de Oxidación .....	11

#### INDICE DE FIGURAS:

1.	Figura No.1: Estructura de DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano).....	4
2.	Figura No. 2: Estructura de Monocrotofo [Dimetil-(E)-1-metil-2-(metilcarbamoil)vinil fosfato] .....	5
3.	Figura No. 3: Estructura de Carbaryl (1-naftil metilcarbamato).....	5
4.	Figura No. 4: Estructura de la cipermetrina [(1RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de (RS)-ciano-3-Fenoxibencilo .....	6
5.	Figura No. 5: Estructura del Sulfato de Cobre [Tetraoxosulfato (VI) de cobre (I) ] .....	7
6.	Figura No.6: Distintas Tecnologías para el Tratamiento de Agua .....	13
7.	Figura No.7: Velocidad de reacción vs intensidad iluminación.....	14
8.	Figura No. 8: Registro del número de publicaciones internacionales sobre la fotocatalisis heterogénea entre 1978 a 1998.....	17
9.	Figura No. 9: Degradación de metham de sodio.....	17
10.	Figura No. 10: Reducción fotocatalítica de Cr <sup>+6</sup> a Cr <sup>+3</sup> y simultanea oxidación de fenol .....	18

11. Figura No. 11: Descontaminación de agua contaminada con agentes biológicos .....	18
12. Figura No.12: Posición –para para el clorpirifós .....	38
13. Figura No.13: Posibles estructuras obtenidas del clorpirifós.....	39
14. Figura No.14: Sitios de ataque en el glifosato.....	40
15. Figura No.15: Resultado de la mineralización del glifosato .....	40

#### INDICE DE TABLAS DE RESULTADOS:

1. Tabla de Resultados No.1: Condiciones para el Proceso de Degradación Fotocatalítica Heterogénea.....	27
2. Tabla de Resultados No.1: Condiciones para el Proceso de Degradación Fotocatalítica Heterogénea.....	27
3. Tabla de Resultados No.3: Concentración y Porcentajes de clorpirifós obtenidos .....	28
4. Tabla de Resultados No.4: Concentración y Porcentajes de glifosato obtenidos .....	30
5. Tabla Resultados No. 5: Concentración y Porcentajes de cipermetrina obtenidos .....	32
6. Tabla Resultados No. 6: Resumen sobre la degradación de clorpirifós .....	32
7. Tabla Resultados No. 7: Análisis Estadístico sobre la degradación de glifosato .....	33

#### INDICE DE GRÁFICAS DE RESULTADOS:

1. Grafica No. 1: Concentraciones inicial y final de clorpirifós vs % de peróxido.....	28
2. Grafica No. 2: Concentración inicial y final de clorpirifós vs % de peróxido de hidrógeno .....	29
3. Grafica No. 3: Porcentaje de Degradación vs Porcentaje de peróxido de hidrógeno .....	29
4. Grafica No. 4: Concentraciones Inicial y Final de glifosato vs % de peróxido de hidrógeno .....	30
5. Grafica No. 5: Concentración inicial y final de glifosato vs % de peróxido de hidrógeno .....	31

6. Grafica No. 6: Concentración Inicial y Final de glifosato vs % de peróxido de hidrógeno .....	31
--	----

**INDICE DE CROMATOGRAMAS:**

**Cromatograma obtenidos de reactores con clorpirifós.**

1. Cromatograma No.1: Reactor "A" (primera repetición) .....	49
2. Cromatograma No.2: Reactor "A" (segunda repetición) .....	50
3. Cromatograma No.3: Reactor "B" (primera repetición) .....	50
4. Cromatograma No.4: Reactor "B" (segunda repetición) .....	50
5. Cromatograma No.5: Reactor "C" (primera repetición) .....	51
6. Cromatograma No.6: Reactor "C" (segunda repetición) .....	51
7. Cromatograma No.7: Reactor "D" (primera repetición) .....	51
8. Cromatograma No.8: Reactor "D" (segunda repetición) .....	52
9. Cromatograma No.9: Reactor "E" (primera repetición) .....	52
10. Cromatograma No.10: Reactor "E" (segunda repetición).....	52
11. Cromatograma No.11: Reactor "F" (primera repetición).....	53
12. Cromatograma No.12: Reactor "F" (segunda repetición).....	53
13. Cromatograma No.13: Reactor "G" (primera repetición) .....	53
14. Cromatograma No.14: Reactor "G" (segunda repetición) .....	54
15. Cromatograma No.15: Reactor "H" (primera repetición) .....	54
16. Cromatograma No.16: Reactor "H" (segunda repetición) .....	54
17. Cromatograma No.17: Cromatograma integrado de todo los reactores de clorpirifós .....	55

**Cromatograma obtenidos de reactores con glifosato.**

18. Cromatograma No.18: Reactor "A" (primera repetición) .....	55
19. Cromatograma No.19: Reactor "A" (segunda repetición) .....	56
20. Cromatograma No.20: Reactor "B" (primera repetición) .....	56
21. Cromatograma No.21: Reactor "B" (segunda repetición) .....	56
22. Cromatograma No.22: Reactor "C" (primera repetición) .....	57
23. Cromatograma No.23: Reactor "C" (segunda repetición) .....	57
24. Cromatograma No.24: Reactor "D" (primera repetición) .....	57
25. Cromatograma No.25: Reactor "D" (segunda repetición) .....	58
26. Cromatograma No.26: Reactor "E" (primera repetición) .....	58

27. Cromatograma No.27: Reactor "E" (segunda repetición).....	58
28. Cromatograma No.28: Reactor "F" (primera repetición).....	59
29. Cromatograma No.29: Reactor "F" (segunda repetición).....	59
30. Cromatograma No.30: Reactor "G" (primera repetición).....	59
31. Cromatograma No.31: Reactor "G" (segunda repetición).....	60
32. Cromatograma No.32: Reactor "H" (primera repetición).....	60
33. Cromatograma No.33: Reactor "H" (segunda repetición).....	60
34. Cromatograma No.34: Cromatograma integrado de todo los reactores de glifosato .....	61

Cromatograma obtenidos de reactores con cipermetrina.

35. Cromatograma No.35: Reactor "A" (primera repetición).....	61
36. Cromatograma No.36: Reactor "A" (segunda repetición).....	62
37. Cromatograma No.37: Reactor "B" (primera repetición).....	62
38. Cromatograma No.38: Reactor "B" (segunda repetición).....	62
39. Cromatograma No.39: Reactor "C" (primera repetición).....	63
40. Cromatograma No.40: Reactor "C" (segunda repetición).....	63
41. Cromatograma No.41: Reactor "D" (primera repetición).....	63
42. Cromatograma No.42: Reactor "D" (segunda repetición).....	64
43. Cromatograma No.43: Reactor "E" (primera repetición).....	64
44. Cromatograma No.44: Reactor "E" (segunda repetición).....	64
45. Cromatograma No.45: Reactor "F" (primera repetición).....	65
46. Cromatograma No.46: Reactor "F" (segunda repetición).....	65
47. Cromatograma No.47: Reactor "G" (primera repetición).....	65
48. Cromatograma No.48: Reactor "G" (segunda repetición).....	66
49. Cromatograma No.49: Reactor "H" (primera repetición).....	66
50. Cromatograma No.50: Reactor "H" (segunda repetición).....	66
51. Cromatograma No.51: Cromatograma integrado de todo los reactores de glifosato.....	67

## 1. RESUMEN

Se propuso un estudio exploratorio para determinar la factibilidad de un proceso químico oxidativo de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas, buscando sentar las bases generales del tratamiento de los plaguicidas cipermetrina, clorpirifós y glifosato, de uso extendido en Guatemala, seleccionados por la eficiencia ante el combate de plagas. Los plaguicidas utilizados se encontraban disueltos en agua.

Considerando la importancia del sector agrícola en Guatemala, es necesario contar con metodologías para el tratamiento del agua de desecho generadas, que no sean nocivas con el ambiente y de bajo costo.

Teniendo en cuenta una serie de factores expuestos en la literatura relacionada, se eligieron como condiciones experimentales las siguientes: 10 horas de radiación solar, 200 ppm de  $\text{TiO}_2$  (catalítico), pH 4, y porcentajes variables de peróxido de hidrógeno (agente oxidante) y de concentración de plaguicida.

Las concentraciones de agente oxidante utilizadas fueron de 0.63, 1.25, 2.5, 5, 10, 15, 20 y 25 %v/v; las concentraciones de plaguicidas utilizados fueron: 5,333ppm para clorpirifós, 3,940ppm para glifosato y 4,444ppm para cipermetrina. El método para la identificación y cuantificación de los compuestos fue Cromatografía en Capa Fina, con detector UV. Al realizar el análisis de datos se obtuvieron algunos resultados no cuantificables, productos de errores aleatorios sistemáticos al momento de analizarlas y otras por el enmascaramiento de componentes presentes en la matriz, específicamente el peróxido de hidrógeno (agente oxidante). Adicionalmente se determino que la homogenización tanto el etapa previa de exposición solar como al momento de tomar la muestra es fundamental debido a la insolubilidad de los plaguicidas utilizados.

Al finalizar el estudio se concluye que se logró sentar las bases generales para la determinar la factibilidad de un proceso oxidativo de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas.

Se recomienda recrear las condiciones de experimentales presentadas y comparar la variabilidad de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

## 2. INTRODUCCIÓN

La necesidad de un crecimiento sostenible en la región latinoamericana se contrapone con la realidad del crecimiento demográfico. Nuestros países atraviesan una etapa de crecimiento no-armónico, con logros macroeconómicos muy variables. Aun en los casos en los que los países han alcanzado interesantes progresos macroeconómicos, estos logros no se reflejan en la calidad de vida de grandes porciones de la población. Esos grandes contrastes se reflejan en los problemas asociados con la gestión racional del agua, que no puede enfrentarse con una receta, con un procedimiento único.

Uno de las grandes dificultades que presentan nuestros países, es el problema medio ambiental generado por los plaguicidas de uso en la industria agrícola. Un plaguicida se define como: "una serie de sustancias o mezclas que se utilizan para matar, reducir o repeler algún o varios tipos de plagas". En el concepto de plaga pueden incluirse insectos, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos y microbios que compiten con los intereses de los seres humanos respecto a destrucción de propiedad, como vector de enfermedades, daño a cultivos, etc. (Blessa, 2001).

Entre las metodologías para la eliminación de restos de plaguicidas se tienen la utilización de carbón activado u otros adsorbentes, o tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). De estos cabe destacar los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), los cuales buscan crear un cambio significativo en la estructura química, si es posible mineralización, logrando así la eliminación del plaguicida, basándose en procesos fisicoquímicos. Inicialmente el concepto fue definido como un proceso que involucra la generación y el uso de especies oxidativas transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ).

Adicional a la mineralización parcial o completa del contaminante, siendo una gran ventaja sobre los tratamientos convencionales donde esto no es logrado, se tiene poca o ninguna formación de subproductos, posibilidad de trabajar hasta en concentraciones de parte por billón (ppb), cambio de fase y de estructura química del contaminante, entre otras.

Para esta investigación se tuvo como objetivo principal, generar un estudio exploratorio para determinar la factibilidad de un proceso químico oxidativo de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Plaguicidas

Aunque es alto el beneficio por el uso de plaguicidas, se generan extensos problemas medio ambientales, tales como la potencial toxicidad para los seres humanos y otros animales (Fait, 2004). A continuación se presenta información relevante sobre los plaguicidas.

##### 3.1.1. Clasificación de Plaguicidas

Existen diferentes maneras para la clasificación de plaguicidas, siendo la más común la que utiliza como base la plaga objetivo. Entre otras formas se encuentran la estructura química, grado de toxicidad, etc. A continuación se muestran las clasificaciones más relevantes.

##### 3.1.1.1. Basados en Plaga Objetivo

Esta forma de clasificación, toma como base de clasificación la plaga objetivo. Esto permite fácilmente reconocer el uso que se le da al plaguicida, por ejemplo (Vargas, 2005):

<i>Plaga Objetivo</i>	<i>Nombre Genérico del Plaguicida</i>
Ácaros	Acaricida
Algas	Alguicida
Bacterias	Bactericida
Hongos	Fungicida
Insectos	Insecticida
Plantas (hierbas)	Herbicida
Roedores	Roedonticida
Virus	Virulicida

Fuente: (Vargas. 2005)

##### 3.1.1.2. Basados en Forma de Control

Esta clasificación considera la forma como controla o mata la plaga (Jors, 2004):

- **Plaguicidas Sistémicos:** Son productos que ingresan, por ejemplo, a la planta y son transportados por la savia. Las plantas que reciban una aplicación parcial morirán a medida que el herbicida se mueva dentro de la planta tratada.
- **Plaguicidas de Contacto:** Plaguicidas que actúan por contacto directo con la plaga, por ejemplo un insecto que al morder una hoja que haya sido tratada.

### 3.1.1.3. Basados en Estructura Química

Se basa en la estructura química del compuesto y en la presencia de algún grupo funcional que contenga la molécula del principio activo, entre las más importante se tienen:

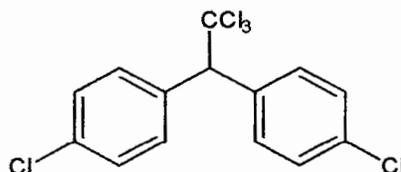
#### a) Plaguicidas Organoclorados

Se pueden subclasificar en tres categorías, según su estructura química (Blommquits, 2003):

- Derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos ( HCH, Lindano)
- Derivados halogenados de hidrocarburos aromáticos (DDT, p,p'DDT, p,p'DDE)
- Derivados halogenados de hidrocarburos ciclodiénicos (aldrín, dieldrín)

Entre sus características se encuentra su alta toxicidad, su persistencia en el ambiente, la cual puede llegar hasta a décadas, su bioacumulación, y el terrible daño ocasionado por su biomagnificación, es decir, el aumento de su concentración al ir ascendiendo en la cadena trófica. El más conocido de ellos es el DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano) (figura No.1), que causó grandes perjuicios a la salud humana y al medio ambiente por su uso indiscriminado durante los años cincuentas y sesentas.

Figura No.1: Estructura de DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano)



Fuente: (Blommquits, 2003)

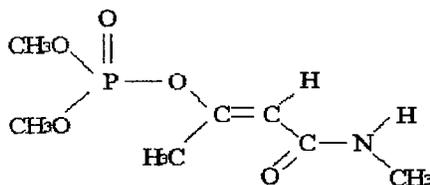
#### b) Pesticidas Organofosforados

Son un grupo muy importante de compuestos que varían enormemente en estructura química y en propiedades químicas. Estos compuestos se pueden mezclar con agua, pero más típicamente son miscibles en solventes orgánicos. Los pesticidas organofosforados se pueden clasificar en varios grupos dependiendo de los átomos que estén directamente enlazados al fósforo central.

La mayoría de estos existe como fosfatos, fosfonatos, fosforotioatos, fosforoditioatos, fosforoamidatos, etc. Mayoritariamente son utilizados como insecticidas (Stenersen, 2004, p. 9-13). Los plaguicidas organofosforados por el contrario de los organoclorados, se degradan con mayor facilidad en el medio ambiente, considerándose menos peligrosos para el medio ambiente. Entre los

pesticidas organofosforados se tienen: Profenofos, Monocrotofos (figura No.2), etc. (Blommquits, 2003)

Figura No. 2: Estructura de Monocrotofo [Dimetil-(E)-1-metil-2-(metilcarbamoil)vinil fosfato]



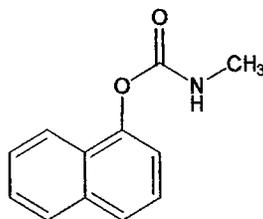
Fuente: (Blommquits, 2003)

### c) Pesticidas Carbamatos

Existen como ésteres del ácido carbámico, y típicamente tienen alguna clase de anillo arilo sustituyente como el grupo que abandona. Estos compuestos son más solubles en solventes orgánicos. Otros carbamatos son de una naturaleza más alifática y pueden tener suficiente miscibilidad en agua para actuar como insecticidas sistémicos efectivos (por ejemplo el aldicarb). Los carbamatos a menudo son altamente tóxicos para los mamíferos y, por tanto, deben manejarse con cuidado. Entre los insectos, estos productos son particularmente tóxicos para los himenópteros benéficos tales como las abejas melíferas (Blommquits, 2003).

Este tiene un efecto neurotóxico que, en la dosis correspondiente, conlleva a la muerte. Sus características principales son su alta toxicidad, su baja estabilidad química y su nula acumulación en los tejidos, característica que le posiciona una ventaja con respecto a los organoclorados. Algunos ejemplos son: Propoxur, Carbaryl (figura No.3).

Figura No. 3: Estructura de Carbaryl (1-naftil metilcarbamato)



Fuente: (Blommquits, 2003)

### d) Pesticidas Piretroides

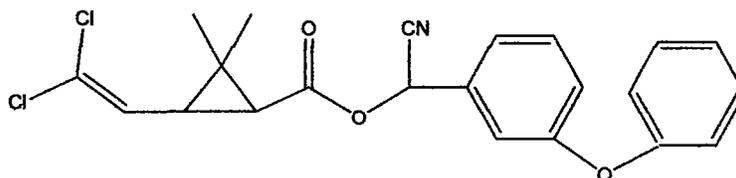
Los piretroides son ésteres del ácido crisantémico que tienen un alto grado de lipofilia (solubilidad en grasas). Los compuestos originales de esta serie fueron las

piretrinas naturales, las cuales fueron aisladas de las flores del crisantemo (piretrinas). Estos compuestos inicialmente extraídos de productos naturales, con estructuras orgánicas, formados por anillo de 3 y 4 carbonos y grupo éster presente en su estructura. La química de los piretroides y su modo de acción son clasificadas como de Tipo 1 o Tipo 2, dependiendo del alcohol substitutivo.

El grupo del Tipo 1 está definido de una manera bastante amplia e incluye los piretroides que contienen desciano-3-fenoxibencil u otros alcoholes. Muchos de los antiguos compuestos de Tipo 1 del grupo del que no es fenoxibencil (*por ejemplo*, piretrinas, aletrina, tetrametrina) son inestables en condiciones ambientales y esta característica impide su uso en cultivos de campo. La introducción del fenoxibencil (*por ejemplo*, permetrina) o ciertos alcoholes halogenados (*por ejemplo*, teflutrina) mejoraron la estabilidad química y permitieron el uso de los piretroides en el campo. Los piretroides del Tipo 2 están definidos de una manera más estrecha en términos de su estructura química. Específicamente, ellos contienen un alcohol  $\alpha$ -ciano-3-fenoxibencil, el cual aumenta la actividad insecticida aproximadamente por un factor de 10. Aún más, en algunos importantes piretroides del Tipo 2 se ha alterado la porción ácido de la molécula para incluir un anillo fenílico (*por ejemplo*, fenvalerato y fluvalinato). (Blommquits, 2003)

Poseen alta toxicidad para los insectos y su uso se remonta hasta 1000 a.C. Poseen poca toxicidad para animales y su persistencia al medio ambiente es mínima, de 7 a 15 días. Entre ellos se encuentra la cipermetrina (figura No.4).

Figura No. 4: Estructura de la cipermetrina [ (1RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de (RS)-ciano-3-Fenoxibencilo ]

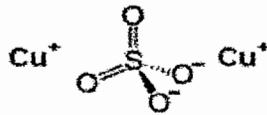


Fuente: (Blommquits, 2003)

### e) Pesticidas Misceláneos

Dentro de estos podemos encontrar a compuestos tales como ditiocarbamatos, sulfato de cobre (figura No. 5) o clorotalonil que suelen ser menos tóxicos que los anteriores y se utilizan principalmente como fungicidas (Jors, 2004).

Figura No. 5: Estructura del Sulfato de Cobre [ Tetraoxosulfato (VI) de cobre (I) ]



Fuente: (Jors, 2004)

#### 3.1.1.4. Basados en Grado de Toxicidad

Esta clasificación se toma como base, el grado de toxicidad que presenta el plaguicida por su uso o exposición al mismo. En el mercado para su distinción se utilizan diferentes colores de etiquetas que demuestran el grado de toxicidad que presentan los compuestos. En la tabla No. 2 se muestra un resumen de dicha clasificación:

Tabla No.2: Clasificación Toxicológica de los Plaguicidas				
Clasificación de la OMS según los riesgos	Formulación Líquida DL 50 Aguda		Formulación Sólida DL 50 Aguda	
	Oral	Dermal	Oral	Dermal
Clase IA (Sumamente Peligrosos)	>20`	>40	>5	>10
Clase IB (Muy Peligrosos)	20 a 200	40 a 400	5 a 50	10 a 100
Clase II (Moderadamente Peligrosos)	200 a 2000	400 a 4000	50 a 500	10 a 1000
Clase III (Poco Peligrosos)	2000 a 3000	>a 4000	500 a 2000	> a 1000
Clase IV (Productos que Normalmente No Ofrecen Peligro)	> a 3000		> a 2000	

Fuente: (OMS. 2007)

Tabla No.3: Bandas de Color de las Etiquetas Según la categoría Toxicológica		
Color de la Banda	Clasificación de la OMS según los Riesgos	Clasificación de Peligro
Rojo (PMS 199 C)	IA – Producto Sumamente Peligroso	MUY TÓXICO
Rojo (PMS 199 C)	I B – Producto Muy Peligros	TÓXICO
Amarillo (PMS 293 C)	II - Producto Moderadamente Peligroso	NOCIVO
Azul (PMS 293 C)	Producto Poco Peligroso	CUIDADO
Verde (PMS 347 C)	IV. Producto que Normalmente no Ofrece Peligro	CUIDADO
Fuente: (OMS. 2007)		

#### 3.1.1.5. Basados en Tipo de Formulación

Se toma como base el estado físico de la presentación del plaguicida o del principio activo del plaguicida. Los productos que se utilizan en aplicaciones domésticas, jardinería, industria y salud pública por lo regular son una mezcla de uno o varios plaguicidas con otras sustancias que confieren propiedades especiales para la aplicación y para la dilución. Las medidas de concentración más utilizadas en plaguicidas son (Jors, 2004):

- %P/P (peso / peso)
- %P/V (peso volumen)
- M (molaridad)
- ppm (partes por millón)
- ppb (partes por billón)

Las mezclas de disolución homogénea pueden ser:

- Sólido - líquido
- Sólido - sólido
- Líquido - líquido
- Gas - líquido
- Gas - gas

### 3.2. Uso de Plaguicidas y sus Problemas Medio Ambientales

Una de las más importantes innovaciones en agricultura y salud pública lo constituye el desarrollo y aplicación de compuestos diseñados para el control de insectos, que interferían con los cultivos o amenazaban con la salud humana (Blessa, 2001, 51-77). Los primeros compuestos desarrollados con efectividad fueron de origen inorgánico. En los años 1930 y 1940, se desarrollaron para plagas específicas, siendo el más famoso el DDT (1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)-etano) (figura No.1), permitiendo a los agricultores aumentar su volumen de producción. En Estados Unidos, el uso de plaguicidas ha aumentado más del doble desde 1962, lo que ha generado graves problemas ambientales, no solo a nivel de país si no a nivel mundial (Mils, 1985, 609).

#### 3.2.1. Efectos en el Medio Ambiente

El uso de pesticidas crea una serie de problemas para el medio ambiente. Más del 98% de los insecticidas aplicados por fumigación y del 95% de los herbicidas llegan a un destino diferente del buscado, incluyendo especies vegetales y animales, aire, agua, sedimentos de ríos y mares y alimentos. La difusión de pesticidas ocurre cuando las partículas de pesticidas suspendidas en el aire son llevadas por el viento a otras áreas, pudiendo llegar a contaminarlas.

Los pesticidas son una de las causas principales de la contaminación del agua y ciertos pesticidas son contaminantes orgánicos persistentes que contribuyen a la contaminación del suelo. Los pesticidas representan un gran riesgo para los consumidores, trabajadores de manufactura, transporte y aplicación, además para el público en general. Por estas razones la Asociación Médica de Estados Unidos recomienda limitar la exposición y el uso de alternativas menos peligrosas (Blessa, 2001).

#### 3.3. Degradación de Plaguicidas en Agua

La mayoría de tratamientos utilizados para la eliminación de plaguicidas y la purificación de agua en general, se lleva a cabo utilizando adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.) (Martinez, 2010). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación

(TAO, PAO), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAO puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala.

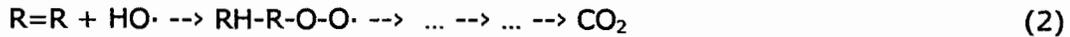
### 3.3.1. Procesos Avanzados de Oxidación

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO, o TAO's por sus siglas en ingles), buscan crear un cambio significativo en la estructura, si es posible mineralización, basándose en procesos fisicoquímicos. Dentro de las especies oxidantes que pueden utilizarse se encuentran el flúor, radical hidroxilo, ozono, oxígeno, entre otros. En la tabla No. 4, se muestran los oxidantes junto con su potencial estándar de oxidación.

Agente Oxidante	$E^0(V)$
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.08
Oxígeno	2.42
Ozono	2.42
peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical Perhidroxilo	1.7
Permanganato	1.68
Dióxido de Cloro	1.57
Ácido Hipoclorico	1.45
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Fuente: (Martínez. 2010)

De los anteriores sobresale el radical hidroxilo (HO·), por su alto potencial de oxidación, su fácil manejo, y bajo costo de utilización. Este agente puede oxidar contaminantes orgánicos, por medio de la extracción de átomos de hidrógeno o la adición del los radicales a dobles enlaces, generando peroxiradicales, que a su vez, llevan a cabo una serie de reacciones oxidativas que puede dar como resultado la mineralización del compuesto. Las reacciones anteriores se ilustran a continuación (Martínez, 2010):



Dentro de los PAO existen procesos no fotoquímicos como la ozonización, la oxidación electroquímica, el proceso Fenton, la oxidación húmeda y otros. Además de estos existen procesos fotoquímicos, los cuales por lo general son una mezcla de algunos de los métodos mencionados anteriormente con el uso de radiación ya sea de fuentes como lámparas UV o radiación solar, dentro de estos procesos se encuentran el método de foto – Fenton y la fotocatalisis (Blessa, 2003).

En la tabla No. 5, se muestra una tabla con las tecnologías más conocidas tanto de procesos fotoquímicos como de no fotoquímicos.

Tabla No. 5: Diferentes Procesos Avanzados de Oxidación	
<i>Procesos No Fotoquímicos</i>	<i>Procesos Fotoquímicos</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ozonización en medio alcalino (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>)</li> <li>- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>- Procesos Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y relacionados</li> <li>- Oxidación electroquímica</li> <li>- Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> <li>- Plasma no térmico</li> <li>- Descarga electrohidráulica (ultrasonido)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxidación en agua sub/y supercrítica</li> <li>- Procesos fotoquímicos</li> <li>- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío(UVV)</li> <li>- UV/peróxido de hidrógeno</li> <li>- UV/O<sub>3</sub></li> <li>- Foto-Fenton y relacionadas</li> <li>-Fotocatalisis heterogénea</li> </ul>
Fuente: (Blessa. 2001)	

Los PAOs como tecnologías para la descontaminación, poseen una versatilidad muy amplia con aplicación en tratamiento de aire, tierra y agua, siendo esta última la más desarrollada. Pueden utilizarse como pre o post tratamiento, además de una serie de ventajas que se detallan a continuación (Blessa, 2001):

- Mineralización parcial o completa del contaminante, siendo una gran ventaja contra parte de los tratamientos convencionales donde esto no es logrado.
- Poca o ninguna formación de subproductos.
- Tratamiento de contaminante hasta en concentraciones de parte por billón

(ppb).

- Cambio de fase y de estructura química del contaminante.
- De bajo coste energético.
- Generalmente no existe generación de lodos, lo que evita su posterior tratamiento o aumento en el coste.
- Útiles para contaminantes que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.

#### 3.3.1.1. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo). A diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos no es selectiva, por lo que puede utilizarse para tratamiento de mezclas complejas. Dentro de la lista de contaminantes que pueden ser tratados por esta se encuentran: detergentes, pesticidas, colorantes, etc. Junto con esto la posibilidad de utilizar radiación solar como fuente de energía, provee una gran ventaja medio ambiental (Martínez, 2010).

A lo largo de los años de investigación realizada sobre la fotocatálisis heterogénea, se han encontrado ciertas directrices a tomar en consideración para la aplicación adecuada de la fotocatálisis heterogénea:

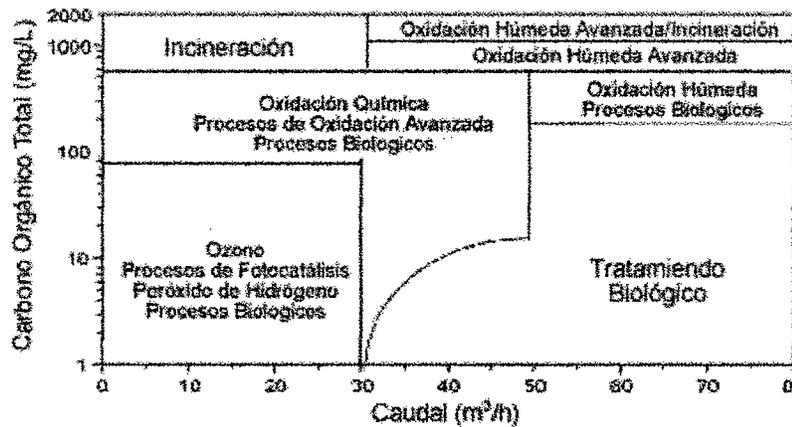
- **Concentración Máxima de Materia Orgánica:** Se ha encontrado que el proceso de fotocatálisis heterogénea, no es un proceso conveniente si la cantidad de contaminante orgánica supera el valor de 1g/L. La concentración máxima de materias orgánicas donde se obtienen mejores resultados, es de hasta de unas pocas partes por millón (100-200 ppm).
- **Contaminantes No Biodegradables:** Debido a la naturaleza de estos contaminantes, los procesos fotocatalíticos se convierten en una gran alternativa.
- **Contaminantes en Mezclas Complejas:** Debido a la escasa o nula selectividad que presenta la fotocatálisis heterogénea, se convierte en el

método ideal evitando así realizar varios procesos individuales para cada uno de los contaminantes presentes.

- **Contaminantes cuyo Tratamiento Convencional es Complicado o Costoso:** Dada la facilidad de la implementación, el bajo costo, accesibilidad de reactivos, entre otros, lo hace adecuado cuando las técnicas convencionales son muy complicadas o producen otros contaminantes durante el proceso.

En la figura No. 6, se muestra los diferentes tecnologías utilizadas en función de la carga total de carbono y el caudal de agua a tratar.

Figura No.6: Distintas Tecnologías para el Tratamiento de Agua



Fuente: (Blessa. 2001)

### 3.3.1.2. Factores Influyentes en la Fotocatálisis Heterogénea

Existen diferentes factores que influyen en el proceso de fotocatalisis heterogénea, de estos dependerá en buena medida el éxito para el tratamiento de contaminantes. A continuación se analizan cada uno de ellos (Blessa, 2001):

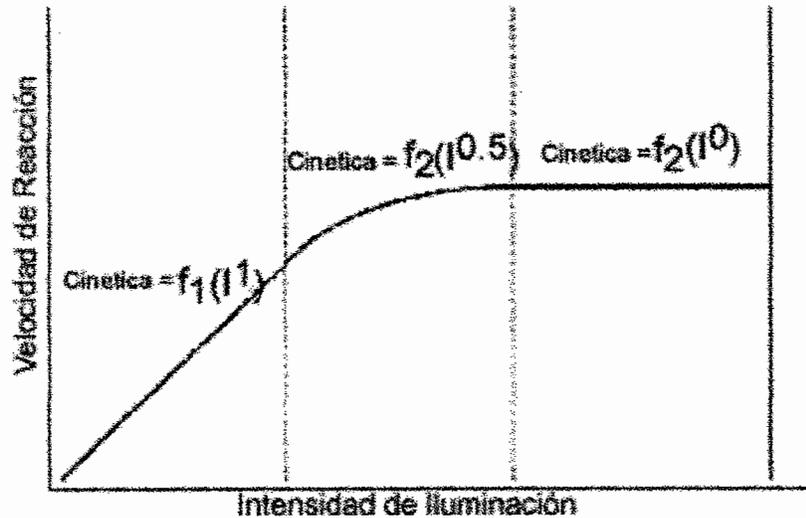
- **pH de la solución de trabajo:** El pH de la solución de trabajo, influye en las propiedades superficiales del catalizador, y la forma química del compuesto a degradar. Esto se traduce en alteraciones en la velocidad de reacción además de la tendencia de floculación del catalizador. Se ha determinado que trabajar a pH ácidos ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ), proporciona mejores resultados.
- **Catalizador:** En general se ven favorecidos catalizadores con mayor área superficial, tamaño de partícula uniforme, con ausencia de porosidad interna

y forma esférica. Para el caso de  $\text{TiO}_2$ , para aumentar su eficiencia fotocatalítica ha sido dopado con diferentes iones metálicos, tintes o colorantes.

- **Temperatura:** La velocidad de las reacciones no se ve alterada de manera considerable con la temperatura, por lo que presentan el comportamiento de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de fotón.
- **Intensidad de la Radiación:** Al graficar la intensidad de iluminación vs velocidad de reacción (Figura No.7), es posible observar que el orden de reacción varía de un orden 1 a orden 0.5 y posteriormente a orden 0. Esto demuestra que se llega a un máximo de aprovechamiento de los fotones, por lo que al llegar a este límite la intensidad de radiación deja de ser influyente en la velocidad de reacción.

Este aspecto, se ve fuertemente enlazado al diseño del reactor, debido a que este influirá en la cantidad de radiación que recibirá la muestra.

Figura No.7: Velocidad de reacción vs intensidad iluminación



Fuente: (Blessa. 2001)

**Concentración del Contaminante:** La mejor forma de explicar el comportamiento de la concentración en los procesos fotocatalíticos, es utilizando la ecuación de Langmuir-Hinshelwood:

$$\frac{dC}{dt(\text{inicial})} = -kKC/(1 + KC) \quad \text{donde} \quad \begin{array}{l} C = \text{Concentración del plaguicida} \\ K \text{ y } k = \text{Constante de absorción} \\ t = \text{tiempo} \end{array} \quad (3)$$

La ecuación muestra como al inicio mantiene un comportamiento lineal, orden 1, y posteriormente con valor altos muestra un comportamiento constante, orden 0. Los factores como pH, temperatura, catalizador, naturaleza del contaminante, etc., influyen en el valor de las constantes  $k$  y  $K$ . La complejidad de esta ecuación puede variar en función de la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes.

**Aditivos:** Algunas sustancias pueden modificar la velocidad de reacción, ya sea acelerando o inhibiendo la velocidad de degradación del contaminante. Compuestos como aniones inorgánicos (fosfatos, sulfatos, cloruros), inhiben el proceso; nitratos y percloratos, no tiene mayor influencia en la velocidad de reacción.

**Agentes Oxidantes:** El oxígeno ( $O_2$ ) es uno de los agentes oxidantes más estudiados debido a su bajo costo y buenos resultados obtenidos. El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) es el segundo agente oxidante más estudiado en procesos fotoquímicos. En la mayoría de casos la velocidad de reacción sigue la siguiente secuencia:  $O_2 < H_2O_2 < (O_2 + H_2O_2)$ . Otro agente oxidante que ha sido utilizado con éxito es el Ión Persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ).

#### 3.3.1.3. Campos de Aplicación de la Fotocatálisis Heterogénea

Entre los campos de aplicación principal de la fotocatálisis heterogénea, se encuentra el tratamiento de agua contaminada con compuestos no biodegradables. A continuación se hace un resumen de los compuestos que presentan mejores resultados al ser tratados con esta técnica (Martínez, 2010).

**Plaguicidas:** El tratamiento de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas para la técnica de fotocatálisis heterogénea. Esto debido a que al amplio rango que compuestos químicos, utilizados en la agricultura para el control de plagas. Debido a que los desechos, provenientes de la limpieza y enjuague de los equipos, reciclado de botellas, etc., generalmente poseen una mezcla de varios componentes, y concentraciones menores a 1000mg/L, los tratamientos de fotocatálisis heterogénea se tornan en la solución ideal. Se han obtenido excelentes resultados tratando plaguicidas organohalogenados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triacinas, etc.

**Fenoles:** Compuestos altamente tóxicos, la concentración máxima en plantas de tratamiento biológico debe de ser de 1-2mg/L. Concentraciones muy bajas de estos compuestos (1-10mg/L), producen un sabor desagradable en el agua. Estos

compuestos presentan gran facilidad de degradación por medio de la técnica de fotocátalisis heterogénea.

**Compuestos Orgánicos Volátiles:** Entre estos podemos mencionar compuestos como diclorometano, cloroformo, tricloroetileno, compuestos de cadena corta proveniente de PVC (policloruro de vinilo) y tetracloroetileno. Estos compuestos son difíciles de tratar dado su peligrosidad.

**Productos Farmacéuticos:** La producción de fármacos, da como resultados compuestos biocidas, que no pueden ser tratados por sistemas biológicos. Los desechos generados tanto por la producción, como de la limpieza de áreas, pueden ser tratadas por esta técnica.

**Compuestos Misceláneos:** Entre estos podemos mencionar preservadores de madera, residuos de recipientes de transporte de productos químicos, iones metálicos [Cr(VI), Hg(II) y Pt (II)], cianuros (CN<sup>-</sup>), suelos contaminados, entre otros.

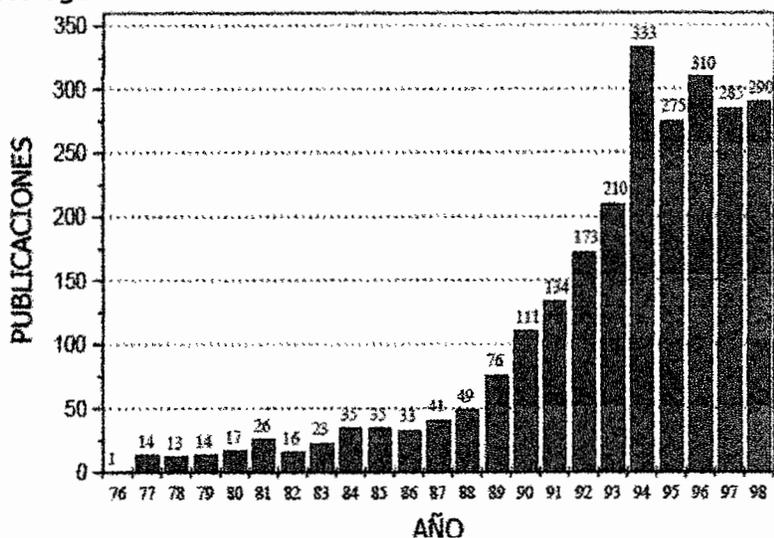
### 3.2. Estudios Relacionados

La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976 (Carey, 1976), desde entonces al hacer un análisis histórico de las publicaciones realizadas, es posible diferenciar 4 etapas. La primera entre 1976 y 1985 donde solo pocos científicos trabajaban en el tema no teniendo una aplicación clara del mismo.

La segunda, de 1985 a principios de la década de los 90 se plantea como una solución para el problema medioambiental, específicamente en la descontaminación del agua, llegando a pensar, que este podría ser un método universal para la descontaminación de plaguicidas orgánicos (Hussain, 1988). Para la tercera etapa, entre mediados y final de la década de los 90, se genera un debate sobre las posibilidades reales de su aplicación, debido a algunos resultados contradictorios, algunos muy positivos, mientras que otros muy negativos o dudosos. La cuarta etapa, en la actualidad, se caracteriza por una visión más concreta y realista de las aplicaciones junto con sus limitaciones.

A continuación, la figura No 8 se muestra una grafica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocátalisis heterogénea.

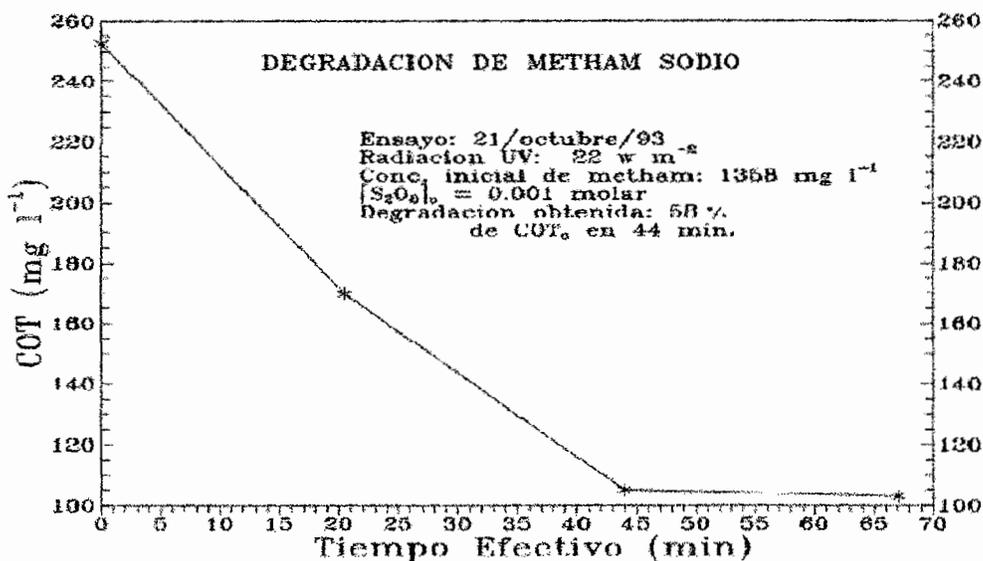
Figura No. 8: Registro del número de publicaciones internacionales sobre la fotocatalisis heterogénea entre 1978 a 1998.



Fuente: (Blake, 1999)

En 1994 fue utilizado el proceso para la limpieza de tanques portuarios (Vidal, 1994), donde se encontró que debido al alto volumen de agua que debe de limpiarse y la variedad de reactivos químicos, era factible la utilización de la fotocatalisis heterogénea, pudiendo ser tratado con éxito las sustancias metham sodio, percloroetileno, tricloroetileno, fenoles, cloruro de metileno etc. (Figura No. 9).

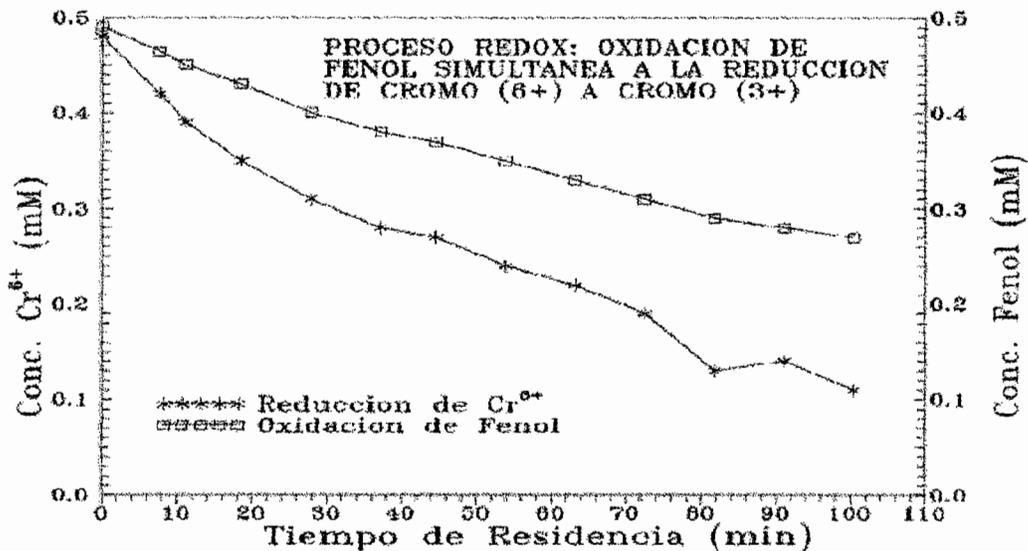
Figura No. 9: Degradación de metham de sodio



Fuente: (Vidal, 1994)

Esta metodología también fue utilizada para la reducción de iones  $\text{Cr}^{+6}$  a iones  $\text{Cr}^{+3}$ , junto con la oxidación de fenoles (Figura No. 10), encontrándose que la velocidad de reducción del ion  $\text{Cr}^{+6}$ , es muy sensible a la naturaleza del reductor orgánico que se oxida simultáneamente (Aguado, 1991).

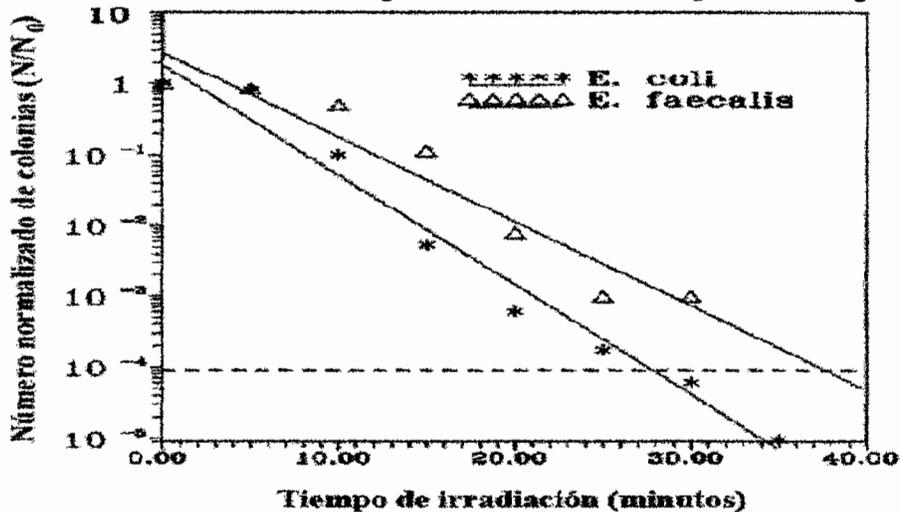
Figura No. 10: Reducción fotocatalítica de  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$  y simultánea oxidación de fenol



Fuente: (Aguado, 1991).

Varios autores se encuentran explorando la aplicación de la metodología de fotocatalisis heterogénea para la desinfección de agua contaminada con agentes biológicos (figura No.11), habiendo experimentado con *Escherichia Coli*, *Lactobacillus Streptococos*, entre otras (Acher, 1990) (Brow 1999).

Figura No. 11: Descontaminación de agua contaminada con agentes biológicos



Fuente: (Acher, 1990) (Brow 1999).

En el año 2002 Matías Chacón, presento una comparación entre la descontaminación de aguas provenientes de la industria textil utilizando tanto la catálisis homogénea como heterogénea, encontrando mayor eficiencia en la primer metodología (Chacón 2002).

En 2007 Lhomme, presento su estudio donde realizó la degradación del herbicida chlortoluron y el fungicida cyproconazole, en agua pura. Encontrando eficiente el proceso para la degradación y mineralización de los plaguicidas, obteniendo 75% de mineralización para el primero 76% para el segundo (Lhomme, 2007).

Durante el "II SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA DE RESIDUOS, UNIVERSIDAD DEL NORTE, BARRANQUILLA" fue presentado el trabajo de Mera A., donde llevo a cabo la degradación y mineralización de indicadores ácido-base (Fenolftaleína y Naranja de Metilo) y complejométricos (NET), sustancias que se encuentran presentes en residuos líquidos generados en laboratorios de análisis químico y ambiental (Mera 2009), logrando degradación de hasta el 100%. En el 2010 se realizo degradación de ácido húmicos utilizando fuentes de radiación natural o artificial, logrando hasta un 45% de degradación.

Floridano en el 2008 presento el trabajo "ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DO PESTICIDA CLORIMUROM ETÍLICO A PARTIR DE PROCESSOS FENTON, FOTO-FENTON E  $TiO_2$ " (Estudio de la degradación fotoquímica de plaguicidas clorimuróm etílico a partir de procesos Fentom, Foto-Fenton y  $TiO_2$ ), logrando degradación de alrededor de 76% del plaguicida sujeto de estudio (Floridano, 2008).

#### 4. JUSTIFICACIÓN

Los plaguicidas, son de las principales sustancias químicas de uso a nivel mundial, debido a la necesidad de mantener control de diferentes tipos de plagas, que afectan la producción alimentaria. Considerando la importancia del sector agrícola en Guatemala, es necesario un control en el uso y tratamiento de desechos provenientes de uso y producción de plaguicidas para prevenir daños a la salud humana y el medio ambiente.

Las metodologías para el tratamiento de plaguicidas idealmente, deben de ser amigables tanto con la salud humana, como con el medio ambiente, no generar subproductos que posean una toxicidad mayor o igual que el compuesto a tratar y ser accesibles para su implementación.

Con esto se hace evidente la necesidad de estudios exploratorios para determinar la factibilidad de implementación de tecnologías enfocadas al tratamiento de este problema ambiental, que además de cumplir con los requerimientos anteriores se ajusten a la realidad nacional, para su posterior implementación.

Por ello este estudio brindó una posibilidad para hacer frente a este problema sentando las primeras bases generales, como estudio exploratorio para determinar la factibilidad el tratamiento de aguas basado en el proceso químico oxidativo fotocatalisis heterogénea, contaminadas con plaguicidas, cipermetrina, clorpirifós y glifosato, siendo estos de uso extendido en el sector agrícola de Guatemala, dado la eficacia de los mismos.

Tradicionalmente, las metodologías que se tienen para la eliminación de restos de plaguicidas se basan en utilización de carbón activado u otros adsorbentes, por tratamientos químicos convencionales (procesos químicos oxidativos, oxidación térmica, cloración, ozonización, oxidación con permanganato de potasio).

El proceso químico oxidativo de fotocatalisis heterogénea estudiado, cuenta con excelentes ventajas en relación a los tratamientos convencionales. De estas resalta la mineralización de los compuestos, amplio espectro de acción y bajo costo de implementación, lo que refuerza importancia de este estudio.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. Objetivo General

Determinar la factibilidad de un proceso químico oxidativo de fotocátalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas.

### 5.2. Objetivos Específicos

5.2.1. Establecer las condiciones de preparación de la muestra más adecuadas para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas de uso extendido en Guatemala.

5.2.2. Determinar las condiciones experimentales (concentración de  $H_2O_2$ , cantidad de  $TiO_2$  y radiación solar), bajo las cuales el sistema de tratamiento de aguas es más eficaz en la degradación de plaguicidas de uso extendido en Guatemala.

5.2.3. Cuantificar el porcentaje de degradación de una mezcla de los plaguicidas sujetos a experimentación, (cipermetrina, clorpirifós y glifosato), por medio de la técnica de Cromatografía de en Capa Fina, y un detector UV, y utilizarlo como indicador de la factibilidad preliminar del método.

## 6. HIPOTESIS

Los plaguicidas cipermetrina, clorpirifós y glifosato, se degradan al utilizar un proceso de fotocatalisis heterogénea, utilizando como reactivos dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), y radiación solar como fuente de energía. Se considera factible el proceso, si el porcentaje de degradación es mayor al 60%, para cada plaguicida.

## 7. MATERIALES Y MÉTODOS

- Universo: Aguas contaminadas con plaguicidas de uso comercial cipermetrina (25% p/v), clorpirifós (48% p/v) y glifosato (35.6% p/v).
- Muestra: 8 Muestras de cada plaguicidas cipermetrina, clorpirifós y glifosato.

### — Materiales

- Equipo
  - Balanza Analítica (Sartorius® modelo CPA324S-0CE)
  - Balanza Semianalítica (Sartorius® modelo CPA1003P)
  - Visualizador CAMAG TLC® modelo Scanner 3
  - Pipetas volumétricas automáticas (Eppendorf® Reference® 2-1000 µl)
  - Potenciómetro (Hanna Instruments® HI 8424)
- Cristalería
  - Agitador de vidrio
  - Agitador magnético
  - Balón aforado de 25, 50, 100 y 250 ml
  - Beakers de 50, 100, 250, 500 ml y 1 L
  - Bureta de 50 ml
  - Bulbos para pipeta
  - Cámara Cromatográfica
  - Goteros
  - Gradillas
  - Matraces Erlenmeyer de 250 ml
  - Papel Aluminio
  - Pinza para bureta
  - Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 50 y 100 ml
  - Pipetas Pasteur de 5 y 10 ml
  - Pizetas
  - Placas cromatografías para TLC
  - Probetas de 10, 50, 250, 500, 1000, 2000 ml
  - Puntas de pipeta volumétrica
  - Termómetro de -10 a 200 °C

- Tubos de ensayo de 25 y 50 ml
- Tubo PVC de ½ plg.
- Reactivos
  - Agua destilada
  - Benceno (grado analítico)
  - Cloroformo (grado analítico)
  - Cloruro de Sílice (grado analítico)
  - Dióxido de Titanio (comercial)
  - Dióxido de Titanio (grado analítico)
  - Helio (grado analítico)
  - Hexano (grado analítico)
  - Isopropanol (grado analítico)
  - Peroxido de Hidrogeno (comercial)
  - Peroxido de Hidrogeno (grado analítico)
  - Sulfato de Calcio
  - Tolueno (grado analítico)

— Metodología

- Diseño de la Investigación
  - Tipo de Investigación

Se realizó una investigación del tipo correlacional-exploratoria-transversal. Exploratoria, debido a que no se encontraban investigaciones de naturaleza similar en nuestro país. Con esto, se pudo sentar bases para la realización de investigaciones posteriores en el área. Debido a que se pretendía encontrar la correspondencia entre la cantidad degradada de los plaguicidas sujetos de estudio, con las condiciones de trabajo, (agente oxidante, catalizador, tiempo de exposición a radiación), el estudio también fue de tipo correlacional. Transversal, dado que fue un estudio que solo midió las condiciones del experimento, en un momento determinado.

- Diseño

Se realizó un diseño de tipo prueba-error para encontrar el mayor grado, porcentaje de degradación de una mezcla de concentración conocida de los plaguicidas sujetos de estudio, realizando 8 combinaciones de las diferentes variables experimentales: cantidad de agente oxidante ( $H_2O_2$ ), cantidad de catalítico ( $TiO_2$ ) y tiempo de exposición a radiación solar.

Se efectuó un control de cada una de las combinaciones de las variables, (cantidad de agente oxidante ( $H_2O_2$ ), cantidad de catalítico ( $TiO_2$ ) y tiempo de exposición a radiación solar) del sistema mediante la cuantificación de los plaguicidas después del tratamiento de degradación, para el cálculo de porcentaje de degradación. Para cada uno de las posibles combinaciones se realizaron 2 repeticiones de cada experimento. Este procedimiento se repitió para cada uno de los 3 plaguicidas.

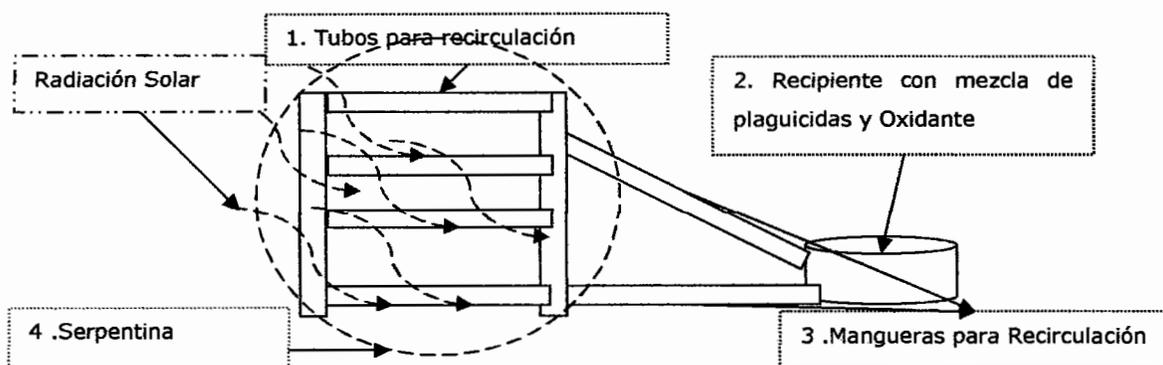
- Análisis de Resultados

Los datos provenientes de las cuantificaciones de los plaguicidas se trataron de manera descriptiva.

- Degradación de Plaguicidas

- Con tubos de vidrio, uniones, codos de PVC y mangueras se formó una serpentina.
- La serpentina ya formada se montó sobre papel aluminio.
- Se mezclaron las soluciones de plaguicida, peróxido de hidrógeno y dióxido de titanio.
- Se agregó cantidad suficiente de HCl concentrado hasta llegar a un pH aproximando de 4.
- Se hizo pasar la mezcla de soluciones por la serpentina montada en la tabla (ver esquema No. 1).
- Se dejó expuesta a la intemperie por 24 horas.

Esquema No. 1: Reactor para Fotocatálisis Heterogénea.



Descripción del Esquema: Cada parte reactor se encuentra nombrado e identificado, dentro de cada cuadrado con líneas punteadas. La mezcla heterogénea es colocada y homogenizada dentro del "recipiente No.2", posteriormente se une con la "Serpentina No.4", para aumentar el área de contacto con la radiación solar. El movimiento de la mezcla dentro de la serpentina y de regreso al reactor es provocado por el fenómeno físico de "convección", generado las la diferentes densidad del agua a distintas temperaturas altas y bajas.

- **Determinación de Plaguicidas**
  - De cada una de las muestras obtenidas de cada uno de los reactores colocar aproximadamente 20ml de la mezcla, en un beaker de 200ml.
  - Tomar con la jeringa 200ul de la muestra.
  - Colocar la jeringa en el inyector semiautomático.
  - Colocar la placa en posición para realizar la colocación de la muestra en la placa (5ul por punto).
  - Saturar la cámara cromatográfica con el solvente (acetato de etilo).
  - Introducir la placa en una cámara cromatográfica saturada.
  - Correr la placa en el solvente.
  - Secar la placa dejando al aire libre o utilizando un secador de cabello.
  - Colocar la placa seca en el Visualizador CAMAG TLC® modelo Scanner 3.
  - Correr las condiciones predeterminadas para el plaguicida (separación de 1cm entre muestra en la placa, lámpara de wolframio o deuterio, longitud de onda 500nm para glifosato, 254nm para cipermetrina y 268 para clorpirifós, tiempo de análisis 5 minutos).

## 8. RESULTADOS

A continuación en las Tablas de Resultados 1 y 2, se muestran las condiciones utilizadas durante la experimentación.

**Tabla de Resultados No.1: Condiciones para el Proceso de Degradación Fotocatalítica Heterogénea**

Reactor	Porcentaje de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Tiempo de Radiación Solar (hrs)	pH	Concentración del Catalítico [TiO <sub>2</sub> ] (ppm)	Volumen Total (L)
A	0.63	10	4-5	200	4
B	1.25	10	4-5	200	4
C	2.50	10	4-5	200	4
D	5.00	10	4-5	200	4
E	10.00	10	4-5	200	4
F	15.00	10	4-5	200	4
G	20.00	10	4-5	200	4
H	25.00	10	4-5	200	4

Fuente: Datos Experimentales

**Tabla de Resultados No.2: Cantidad de Plaguicida Utilizada (un plaguicida por reactor)**

Plaguicida	Volumen utilizado (ml)	Porcentaje p/v (%)	Peso (mg)	Concentración en Reactor (ppm)
clorpirifós	50	48.00%	24,000.00	5,333
glifosato	50	35.46%	17,730.00	3,940
cipermetrina	80	25.00%	20,000.00	4,444

Fuente: Datos Experimentales

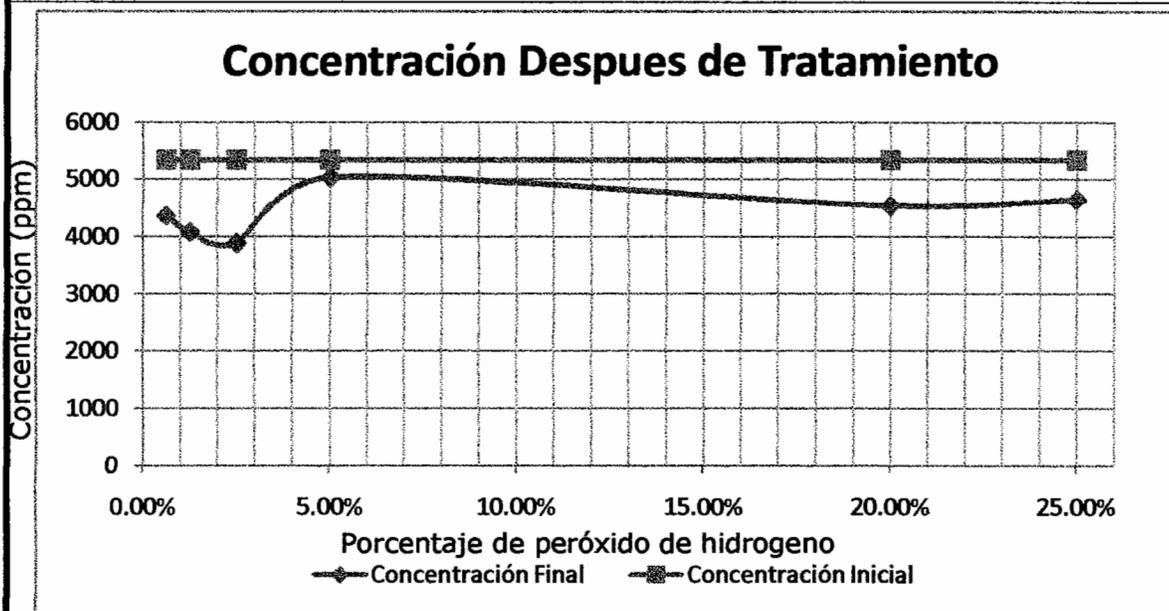
En la Tabla de Resultados No.3, se observan las concentraciones iniciales y finales de cada uno de los reactores utilizados dentro cada uno de los reactores. Algunos de los resultados son No Cuantificables (NC), por lo que no son incluidos en las graficas posteriores.

Tabla de Resultados No.3: Concentración y Porcentajes de clorpirifós obtenidos*					
Reactor	% de peróxido en Reactor	Concentración Inicial	Concentración Final	Concentración de Plaguicida Degradado	% de Degradación de Plaguicida
A	0.63%	5,333	4366	968	18%
B	1.25%	5,333	4072	1262	24%
C	2.50%	5,333	3880	1453	27%
D	5.00%	5,333	5031	302	6%
E	10.00%	5,333	NC	NC	NC
F	15.00%	5,333	NC	NC	NC
G	20.00%	5,333	4541	793	15%
H	25.00%	5,333	4652	681	13%

\*NC = No Cuantificable

Fuentes: Datos Experimentales

Grafica No. 1: Concentraciones inicial y final de clorpirifós vs % de peróxido

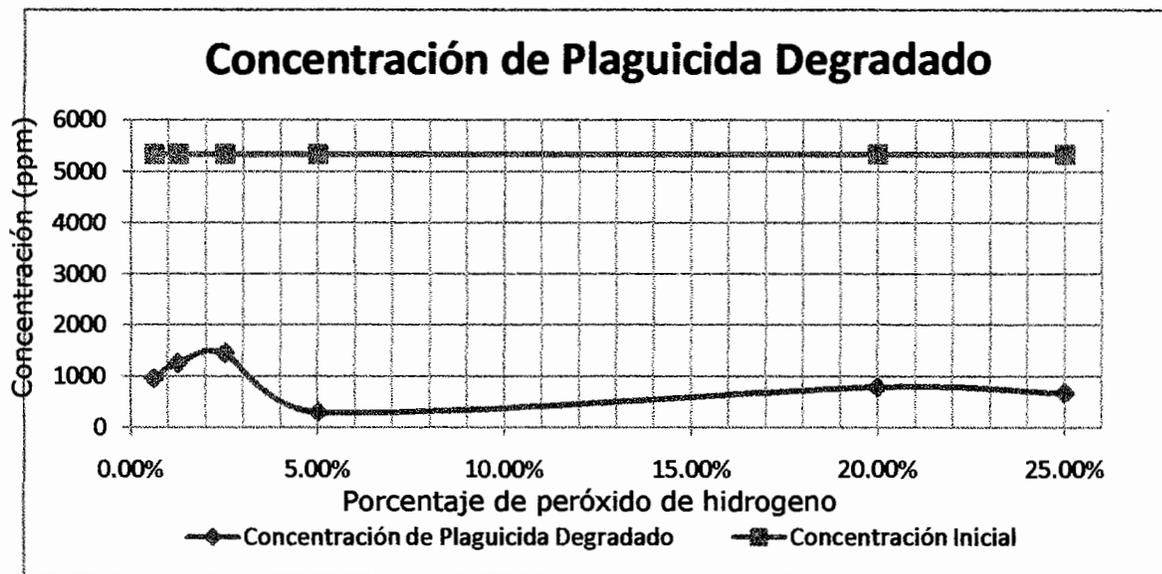


Descripción: La gráfica muestra la concentración inicial y la concentración final (en ppm), del plaguicida obtenida después de ser sometidos los reactores, al proceso de fotocatalisis heterogénea. El orden de los puntos en la gráfica corresponde a los reactores "A", "B", "C", "D", "G", "H".

Los reactores "E" y "F", no fueron incluidos al ser cuantificables (NC).

Fuentes: Datos Experimentales

Grafica No. 2: Concentración inicial y final de clorpirifós vs % de peróxido de hidrógeno

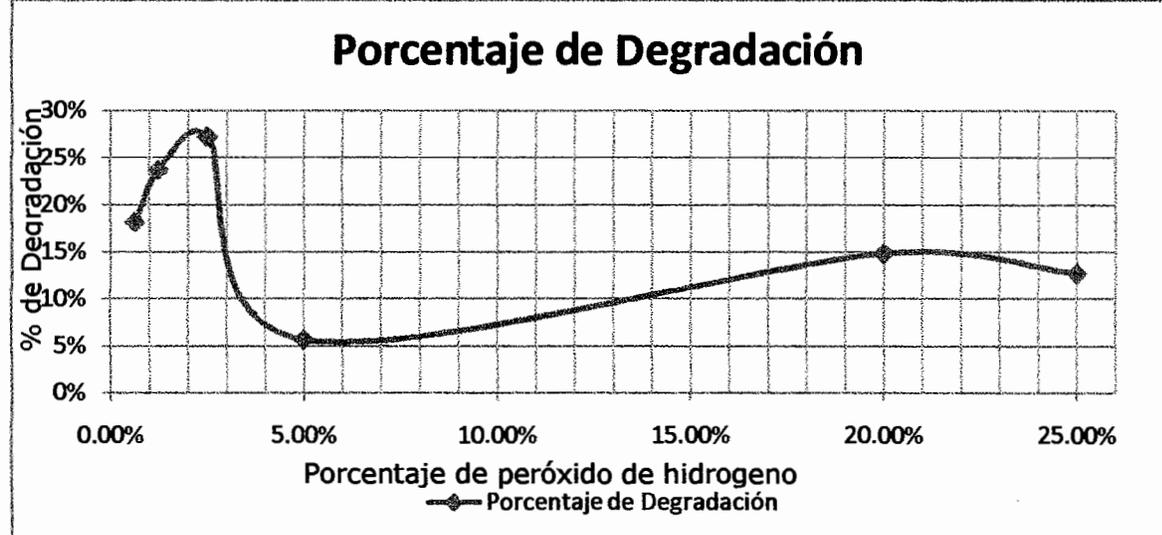


Descripción: La gráfica muestra la concentración inicial y la concentración degradada (en ppm), del plaguicida obtenido después de ser sometidos los reactores al proceso de fotocatalisis heterogénea. El orden de los puntos en la gráfica corresponde a los reactores "A", "B", "C", "D", "G", "H".

Los reactores "E y "F", no fueron incluidos al ser cuantificables (NC).

Fuentes: Datos Experimentales

Grafica No. 3: Porcentaje de Degradación vs Porcentaje de peróxido de hidrógeno



Descripción: La gráfica muestra el porcentaje degradado y de peróxido de hidrógeno utilizado. El orden de los puntos en la gráfica corresponde a los reactores "A", "B", "C", "D", "G", "H".

Los reactores "E y "F", no fueron incluidos al ser cuantificables (NC).

Fuentes: Datos Experimentales

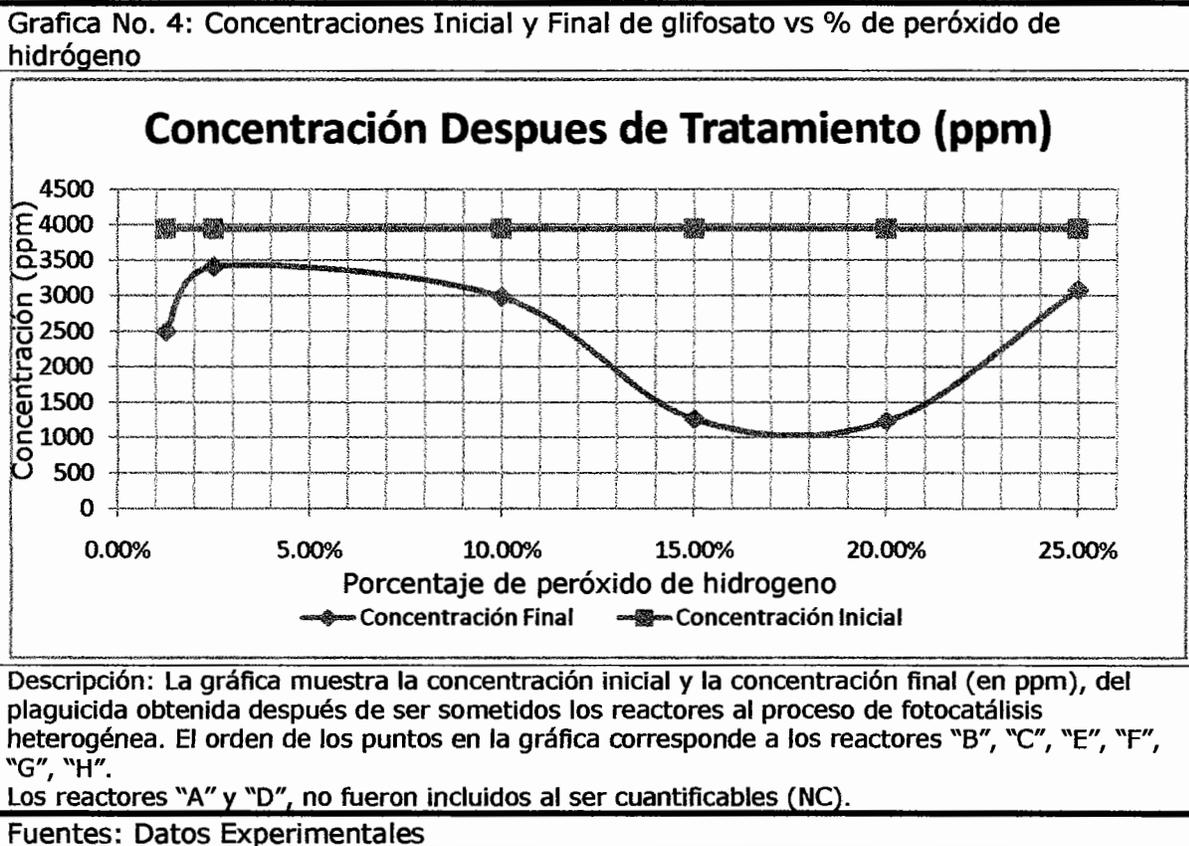
En la Tabla de Resultados No.4, se observan las concentraciones iniciales y finales de cada uno de los reactores utilizados dentro cada uno de los reactores. Algunos de los resultados son No Cuantificables (NC), por lo que no son incluidos en las graficas posteriores.

**Tabla de Resultados No.4: Concentración y Porcentajes de glifosato obtenidos\***

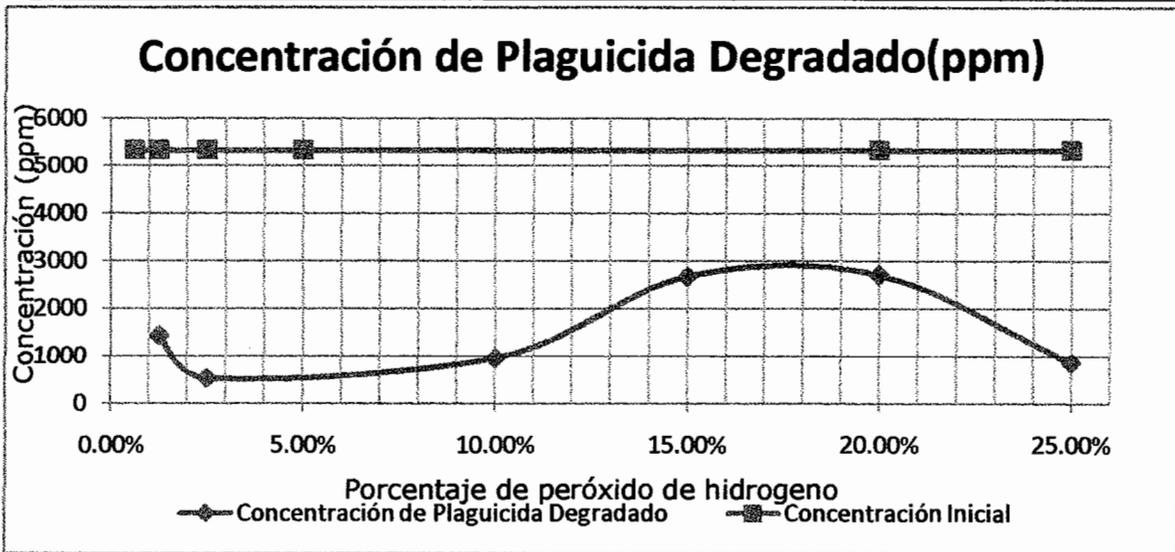
Reactor	% de peróxido en Reactor	Concentración Inicial	Concentración Final	Concentración De Plaguicida Degradado	% de Degradación de Plaguicida
A	0.63%	3,940	4765	NC	NC
B	1.25%	3,940	2501	1439	37
C	2.50%	3,940	3411	529	13%
D	5.00%	3,940	4494	NC	NC
E	10.00%	3,940	2981	959	24%
F	15.00%	3,940	1262	2678	68%
G	20.00%	3,940	1231	2709	69%
H	25.00%	3,940	3078	862	22%

\*NC = No Cuantificable

Fuentes: Datos Experimentales



Gráfica No. 5: Concentración inicial y final de glifosato vs % de peróxido de hidrógeno

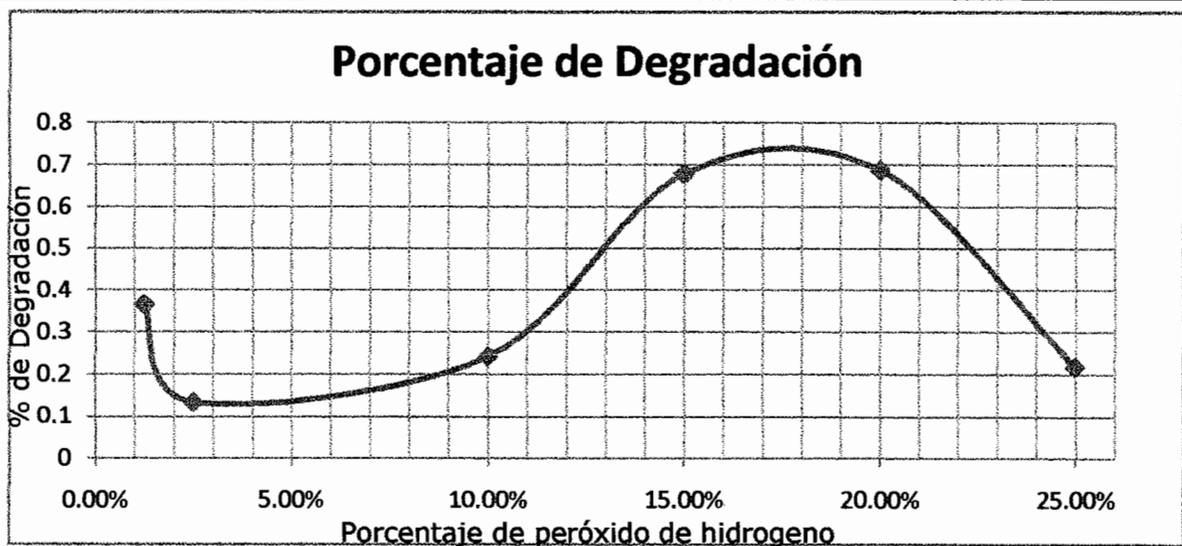


Descripción: La gráfica muestra la concentración inicial y la concentración degradada (en ppm), del plaguicida obtenido después de ser sometidos los reactores al proceso de fotocatalisis heterogénea. El orden de los puntos en la gráfica corresponde a los reactores "B", "C", "E", "F", "G", "H".

Los reactores "A" y "D", no fueron incluidos al ser cuantificables (NC).

Fuentes: Datos Experimentales

Gráfica No. 6: Concentración Inicial y Final de glifosato vs % de peróxido de hidrógeno



Descripción: La gráfica muestra el porcentaje degradado y de peróxido de hidrógeno utilizado. El orden de los puntos en la gráfica corresponde a los reactores "B", "C", "E", "F", "G", "H".

Los reactores "A" y "D", no fueron incluidos al ser cuantificables (NC).

Fuentes: Datos Experimentales

Todos los datos para la cuantificación del plaguicida cipermetrina fueron, No cuantificables, debido a enmascaramiento de la matriz, específicamente del peróxido de hidrógeno. Por esto todos los datos se presentan de manera resumida en la Tabla de Resultados No. 5.

Tabla Resultados No. 5: Concentración y Porcentajes de cipermetrina obtenidos*					
Reactores	% de peróxido en Reactor	Concentración Final	Concentración Inicial	Concentración de Plaguicida Degradado	% de Degradación de Plaguicida
A - B	0.63- 25	NC	4,444	NC	NC
*NC= No Cuantificable					
Fuente: Datos Experimentales					

A continuación se resumen los resultados obtenidos en la degradación del plaguicida clorpirifós. La Tabla de Resultados No.6, muestra el porcentaje de peróxido de hidrógeno utilizada en cada reactor, junto con su porcentaje de degradación obtenido. Puede observarse que la mayor cantidad de degradación fue obtenida, se dio con una valor de porcentaje de peróxido de 2.5%.

Tabla Resultados No. 6: Resumen sobre la degradación de clorpirifós*			
Reactor	% de peróxido de hidrógeno en Reactor	Concentración de Plaguicida Degradado	% de Degradación
A	0.63%	968	18%
B	1.25%	1262	24%
C	2.5%	1453	27%
D	5%	302	6%
E	10%	NA	NA
F	15%	NA	NA
G	20%	793	15%
H	25%	681	13%
* NA = No Aplica, por ser valores no cuantificables			
Fuente: Datos Experimentales			

La Tabla de Resultados No.7, muestra el porcentaje de peróxido de hidrógeno utilizada en cada reactor, junto con su porcentaje de degradación obtenido. Puede observarse que la mayor cantidad de degradación fue obtenida, se dio con una valor de porcentaje de peróxido de 2.5%.

Tabla Resultados No. 7: Análisis Estadístico sobre la degradación de glifosato			
Reactor	% de peróxido en Reactor	Concentración de Plaguicida Degradado	% de Degradación
A	0.63%	NA	NA
B	1.25%	1439	37%
C	3%	529	13%
D	5%	NA	NA
E	10%	959	24%
F	15%	2678	68%
G	20%	2709	69%
H	25%	862	22%

\* NA = No Aplica, por ser valores no cuantificables

Fuente: Datos Experimentales

fuente de energía para el proceso de degradación fotocatalítica, cuyo amplio espectro de longitudes de onda en la superficie terrestre va desde UV hasta el infrarrojo, la cantidad de esta es un factor determinante. Al no conocer la longitud o longitudes de onda exactas a utilizar para el proceso propuesto, con el uso de radiación solar suponía que cubriría cualquier longitud de onda que necesitaría, mayoritariamente radiación UV. No obstante en el caso de la intensidad no se cuenta con la confianza total que el reactor recibiese la cantidad necesaria de fotones con la longitud de onda específica para los procesos específicos ensayados.

Aunque podría suponerse que una mayor exposición a la luz solar se obtendrá mayores porcentajes de degradación, esto es verdad hasta cierto punto; debido a que la velocidad de reacción esta en función de la intensidad de iluminación (Figura No.7), mantienen al inicio un orden 1, posteriormente un orden de 0.5 y por último orden 0.

Esto se traduce en que, al llegar a su punto máximo la velocidad de reacción, la radiación dejará de ser una variable influyente en la velocidad de reacción. De acuerdo con Martínez (2010) para su estudio, con una exposición al menos 4 horas a luz solar, sin ninguna perturbación es posible llegar a dicho máximo.

El catalítico utilizado para el proceso fue dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) comercial con 70% pureza. Este catalítico ha sido ampliamente estudiado y provee de extensas ventajas, en las que se encuentran su inocuidad hacia el ser humano y medio ambiente en general, solubilidad en agua, diminuto tamaño de partícula, bajo costo, estabilidad química, etc. Aun con la solubilidad en agua, la composición obtenida en los reactores no es una solución, si no una mezcla heterogénea (sólido-liquido), lo que genera menor cantidad de contacto entre moléculas y posibilidades de sedimentación. Es posible aumentar el contacto entre moléculas con agitación continua o un sistema de flujo continuo, que brinde la movilidad necesaria al catalítico para entrar en contacto con las moléculas involucradas en la degradación. Para el sistema utilizado el movimiento era producido por el fenómeno físico de convección, haciendo que el agua fría descendiera impulsado al agua caliente hacia la parte superior de la serpentina, por la diferencias en las densidades del agua al variar la temperatura. Esto se repetía de manera constante proveyendo del dinamismo necesario al reactor. A pesar de ello al depender el movimiento de la temperatura del agua, si esta llega a un equilibrio térmico el movimiento se detendrá hasta que la diferencia entre la temperatura del agua sea suficiente para generar una variación considerable de densidades.

## 9. DISCUSIÓN

Se planteó un estudio exploratorio para determinar la factibilidad de un proceso oxidativo de fotocátalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas. Específicamente se seleccionaron los plaguicidas clorpirifós, glifosato, y cipermetrina, por su extendido uso en el país.

Al ser la naturaleza final del estudio sentar las primeras bases generales para la degradación de plaguicidas, en condiciones que puedan ser replicadas en nuestro entorno, y no teniendo estudios en los cuales basarse, mismos plaguicidas y condiciones propuestas, se obtuvieron una variedad de resultados que van desde degradaciones de 69%, para el glifosato, pasando por 27% para clorpirifós, hasta resultados no cuantificables (insatisfactorios), para la cipermetrina (ver tablas de resultados No. 4 y 5).

A continuación se explicará el por qué de la selección de cada una de las variables propuestas en el estudio. Teniendo como base a Blesa (2001), la selección de los valores para las variables experimentales, (pH, tiempo de exposición a radiación solar, concentración de catalítico [TiO<sub>2</sub>], agente oxidante, concentración de plaguicida y naturaleza de plaguicida), Tabla de Resultados No. 1 y 2, se realizó con el objeto de obtener los mejores resultados (porcentaje de degradación), aunque no se contaba con la certeza que las se lograra la degradación de los plaguicidas o la cuantificación exitosa con la metodología propuesta, debido a la naturaleza exploratoria del trabajo.

Para la selección de pH en todas las soluciones se procuró agregar la cantidad necesaria de ácido clorhídrico (HCl) concentrado, hasta llegar a un valor que se encontrara dentro de un rango de 3 a 5, idealmente 4, debido a que el pH influye en las propiedades superficiales del catalizador, y la forma química del compuesto a degradar. Con este valor de pH se obtenía una mayor velocidad de reacción, dada la influencia sobre la superficie del catalítico, tratando de obtener el mayor grado de degradación posible.

El tiempo de exposición a los cuales fueron sometidos los reactores, fue de al menos 10 horas. Teniendo en cuenta las variaciones de la intensidad luminosa que se pueden dar a lo largo de un día, se optó por exponer al aire libre cada reactor por un período de 24 horas, cubriendo al menos 10 horas de luz. Al realizar este tipo de procedimiento se buscaba obtener una distribución de intensidad equivalente en todos los reactores, aunque no se aseguraba en la totalidad por variabilidad normal en la intensidad, siendo esta variable totalmente aleatoria. Siendo la radiación solar la

fuerza de energía para el proceso de degradación fotocatalítica, cuyo amplio espectro de longitudes de onda en la superficie terrestre va desde UV hasta el infrarrojo, la cantidad de esta es un factor determinante. Al no conocer la longitud o longitudes de onda exactas a utilizar para el proceso propuesto, con el uso de radiación solar suponía que cubriría cualquier longitud de onda que necesitaría, mayoritariamente radiación UV. No obstante en el caso de la intensidad no se cuenta con la confianza total que el reactor recibiese la cantidad necesaria de fotones con la longitud de onda específica para los procesos específicos ensayados.

Aunque podría suponerse que a una mayor exposición a la luz solar se obtendrá mayores porcentajes de degradación, esto es verdad hasta cierto punto; debido a que la velocidad de reacción esta en función de la intensidad de iluminación (Figura No.7), mantienen al inicio un orden 1, posteriormente un orden de 0.5 y por último orden 0.

Esto se traduce en que, al llegar a su punto máximo la velocidad de reacción, la radiación dejará de ser una variable influyente en la velocidad de reacción. De acuerdo con Martínez (2010) para su estudio, con una exposición al menos 4 horas a luz solar, sin ninguna perturbación es posible llegar a dicho máximo.

El catalítico utilizado para el proceso fue dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) comercial con 70% pureza. Este catalítico ha sido ampliamente estudiado y provee de extensas ventajas, en las que se encuentran su inocuidad hacia el ser humano y medio ambiente en general, solubilidad en agua, diminuto tamaño de partícula, bajo costo, estabilidad química, etc. Aun con la solubilidad en agua, la composición obtenida en los reactores no es una solución, si no una mezcla heterogénea (sólido-liquido), lo que genera menor cantidad de contacto entre moléculas y posibilidades de sedimentación. Es posible aumentar el contacto entre moléculas con agitación continua o un sistema de flujo continuo, que brinde la movilidad necesaria al catalítico para entrar en contacto con las moléculas involucradas en la degradación. Para el sistema utilizado el movimiento era producido por el fenómeno físico de convección, haciendo que el agua fría descendiera impulsado al agua caliente hacia la parte superior de la serpentina, por la diferencias en las densidades del agua al variar la temperatura. Esto se repetía de manera constante proveyendo del dinamismo necesario al reactor. A pesar de ello al depender el movimiento de la temperatura del agua, si esta llega a un equilibrio térmico el movimiento se detendrá hasta que la diferencia entre la temperatura del agua sea suficiente para generar una variación considerable de densidades.

Al ser el catalítico del proceso se encontraba en los reactores en cantidad muy pequeñas comparadas con los demás componentes de la mezcla (200ppm). La cantidad utilizada se encuentra dentro del margen unos cuantos cientos de ppm, que es lo que se sugiere Blesa (2001), en estudios de naturaleza similar. Al encontrarse la misma cantidad de catalítico en cada uno de los reactores y ser una cantidad adecuada, se tiene bajo control la variable del catalítico en cada uno, evitando algún tipo de diferencia significativa al momento de realizar el pesaje del catalítico. Pero no se asegura de manera total que el comportamiento de las partículas suspendidas en la mezcla dentro de todos los reactores sea el exactamente el mismo, y por tanto arroja resultados distintos.

Con lo que respecta a las variables objeto de estudio y su relación entre estas, se tiene al agente oxidante y el plaguicida (concentración y naturaleza del mismo).

Para el agente oxidante, se seleccionó el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ); por su potencial estándar ( $E^0=2.42$ ), altísima miscibilidad en agua, gran capacidad para generar radicales hidroxilo, agentes químicos que realizan la oxidación en el proceso, bajo costo, y ser amigable con el medio ambiente, al degradarse en agua posterior a su reducción (Martínez, 2010). Las concentraciones utilizadas, expresadas en porcentaje volumen/volumen (%v/v), fueron 0.63%, 1.25%, 2.5%, 5%, 10%, 15%, 20% y 25%. Con lo que se cubrió un intervalo de posibilidades pertinentes según la propia investigación, para encontrar cual de dichas concentraciones brindaba el mayor porcentaje de degradación, en cada uno de los tres plaguicidas utilizados. Ya expuestas las propiedades del peróxido de hidrógeno, se debe tener en consideración que la misma capacidad de generación de radicales hidroxilo, conlleva a su propia descomposición al someterlo a la radiación solar. Esto significa disminución de la cantidad efectiva de sustancia disponible en el reactor. Por tanto la cantidad real de agente oxidante no será igual a la cantidad agregada a los reactores según los cálculos estequiométricos realizados. A pesar de esto, lo que evalúa el estudio es el resultado obtenido sobre la cantidad agregada, y no sobre la cantidad real que se encuentra en el reactor.

La última variable que se tomó en cuenta fue el plaguicida, donde se seleccionaron tres, que son de uso extendido en el sector agrícola de Guatemala: clorpirifós (herbicida), glifosato (herbicida) y cipermetrina (insecticida). En cada reactor solo se agregó uno de estos plaguicidas en concentración de 5,333ppm para clorpirifós, 3,940ppm para glifosato y 4,444ppm para cipermetrina. Cada uno con estructuras

químicas diferentes y comportamiento distinto ante el proceso de degradación. Esto para evitar cualquier tipo de reacciones secundarias al tener mezclas más de una de estas sustancias dentro de los reactores, tanto de catálisis positiva o negativa, ya sea por la sustancia misma o por sus productos de degradación. Las concentraciones seleccionadas fueron bastante altas teniendo como objetivo de remediación aguas con alta carga de contaminación de plaguicidas, ya sea por producción o por uso extensivo. Como se espera que la metodología planteada pueda servir de base para investigaciones posteriores más profundas dentro del ámbito nacional, los plaguicidas utilizados fueron de origen comercial conteniendo una cantidad de principio activo de 48.00% para clorpirifós, 35.46% para glifosato y 25.00% para la cipermetrina.

Los análisis de las muestras fueron realizados por medio de cromatografía en capa fina, utilizando tanto para su identificación y cuantificación un detector UV (Visualizador CAMAG TLC® modelo Scanner 3). Como se muestra en los cromatogramas (Anexos No. 2: Cromatogramas del 1 al 51), se realizó una lectura a una longitud de onda específica (500nm para el glifosato, 254nm para la cipermetrina y 268nm para el clorpirifós), lo que evita cuantificar los demás compuestos, según la metodología implementada para la cuantificación de los compuestos en agua.

Para los resultados de clorpirifós se tiene que dos de las cuantificaciones, correspondiente a reactores E y F, muestran concentraciones finales mayores a las iniciales. Estos resultados se trabajan como no cuantificables, debido a que no es posible generar mayor cantidad de plaguicida, con las condiciones que se encontraban en el reactor. Como se ha venido explicando hasta ahora, debido a la naturaleza exploratoria para determinar la factibilidad del proceso químico propuesto para el tratamiento de aguas contaminadas, no se tenía un control completo y exacto de todas las posibilidades, por la falta de estudios de los mismo reactivos y condiciones, por que se buscaba encontrar generalidades del comportamiento de degradación de los plaguicidas ante las condiciones sometidas.

Una variable que no fue tomada en cuenta en este estudio fue la homogenización de la muestra al tomarla anterior a realizar su cuantificación. Al ser los plaguicidas seleccionados prácticamente insolubles, cipermetrina y clorpirifós insolubles y glifosato solubilidad 1.2% a 25°C (Merck, 1999), se puede suponer que las muestras tomadas tuviesen mayor cantidad de plaguicida.

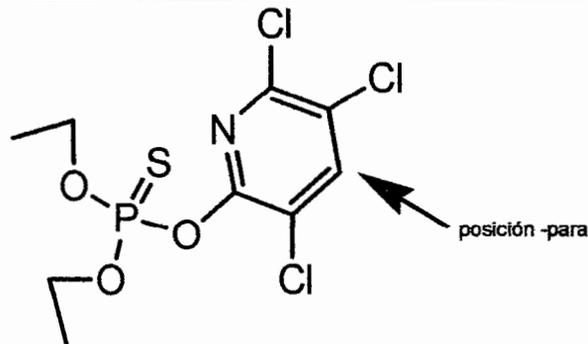
Una segunda posibilidad es la generación de algún compuesto secundario que absorbiera bajo la misma longitud de onda. Esto daría como resultado que la cantidad

de plaguicida fuera mayor a la inicial. Estas dos posibilidades se les podrían atribuir la generación de resultados de más de 100% de plaguicida encontrados en varios puntos de las muestras, aunque la certeza de ello se podría encontrar realizando un estudio más profundo, lo que está fuera del alcance de la presente investigación.

Al realizar el análisis estadístico de los datos, estos dos puntos fueron omitidos. Con lo que respecta a los demás datos obtenidos, sin tomar en consideración los puntos E y F, se tiene que la concentración mínima degradada fue de 988ppm (18%), y máxima de 1453ppm (27%). Estos dos puntos corresponden a los reactores A y C, con concentraciones v/v de 0.63% y 2.5% de peróxido de hidrógeno. Al graficar los datos obtenidos puede estimarse que a mayor concentración del oxidante menor cantidad de degradación. Se hace notar que las siguientes explicaciones son supuestos basados en el comportamiento teórico y no representan el cien por ciento de la realidad.

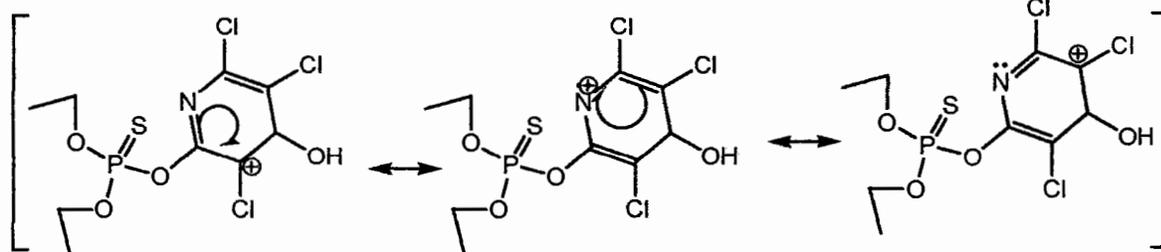
El clorpirifós (Anexo No. 1) es un compuesto orgánico aromático piridínico, con presencia de átomos de fósforo, azufre y cloro, y un anillo aromático altamente impedido estéricamente. Con estas condiciones una posibilidad es que la posición donde puede ser atacado por uno de los radicales hidroxilo sea en la posición -para (figura No. 12). Al ser atacado en el anillo aromático es viable que este se estabilice por la gran cantidad de átomos ricos en electrones, evitando así sacrificar su aromaticidad, y traten de mantener el mayor tiempo posible o expulsen uno de los sustituyentes (figura No. 13 y No.14).

Figura No.12: Posición -para para el clorpirifós



Fuente: (Blommquits, 2003)

Figura No.13: Posibles estructuras obtenidas del clorpirifós



Descripción: Posible estructura de resonancia obtenida posterior al ataque de un radical hidroxilo al anillo aromático de clorpirifós. Considerando que el cloro es un buen grupo salientes, es probable que este sea expulsado para mantener la aromaticidad del sistema.

Fuente: (Blommquits, 2003)

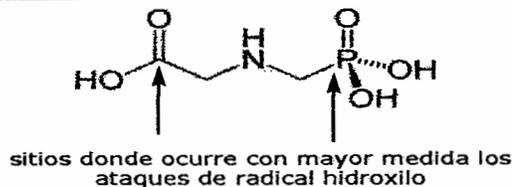
Teniendo en cuenta esto, una explicación de por qué la menor cantidad de oxidante rindió mejores resultados, sería que al haber menor disponibilidad de radicales hidroxilo en el medio, se evitaba que se llevara a cabo una reacción reversible, expulsión del radical hidroxilo del anillo, generando de nuevo peróxido de hidrógeno, o agua. Así como puede observarse en la grafica No.1, los mayores resultados de la degradación se logran con menor concentración de agente oxidante. En la grafica No. 2 se observa que todos los puntos se encuentran por debajo de los 1000ppm, exceptuando los puntos B y C (1.25 y 2.5 %v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Al graficar el porcentaje de degradación vs la concentración de agente oxidante (Grafico No.3), se tiene una caída relevante (alrededor de 20%) en el porcentaje de degradación, por lo que puede inferirse que las condiciones óptimas de trabajo se encuentran por debajo del 5% v/v y por encima de 1.25% v/v de agente oxidante. En el análisis estadístico, se observa que no se presenta un comportamiento lineal entre las variables porcentaje de degradación con porcentaje de peróxido de hidrogeno, lo que es apoyado en las gráficas 1, 2 y 3.

Para el caso del glifosato, existen también dos puntos que presentaron más plaguicida que la cantidad inicial utilizada, probablemente por el mismo motivo antes mencionado para el caso del clorpirifós. Los resultados del análisis muestran un mínimo de degradación de 529 ppm (13%), y un máximo de degradación de 2709 ppm (69%). Puntos que se encuentran en los reactores que contenían 15 y 20 %v/v del agente oxidante respectivamente. Las gráficas de los resultados obtenidos muestran como al inicio se tenía mayor cantidad de degradación, posteriormente una pérdida en el poder de degradación, punto C (2.5% de agente oxidante), aumento paulatino en la degradación, hasta llegar a su máximo (punto F y G) y por último un abrupto

decaimiento en la capacidad de degradación, Gráficas 4 y 5. En la No.6 se aprecia de mejor manera el crecimiento que se logran en los puntos F y G.

Para el glifosato, al ser un aminoácido modificado, proveniente de la glicina, es posible que sea atacado en mayor medida, en el carbono carbonilo de la estructura. Dando como resultado, en el supuesto de múltiples reacciones la liberación  $\text{CO}_2$  y al ser atacado por el lado del grupo fosfato, un ión fosfato (figura 14). Cabe mencionar que para tener plena seguridad de dicho análisis habría que realizar estudios más profundos sobre el comportamiento de la reacción, técnicas instrumentales más detalladas y precisas para comprobar o refutar lo mencionado.

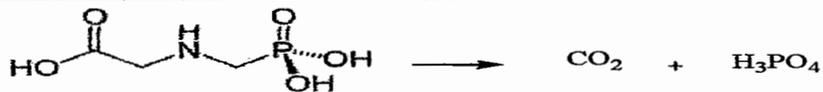
Figura No.14: Sitios de ataque en el glifosato



Descripción: Los dos sitios indicados por las flechas son las de mayor susceptibilidad, aparente, para el ataque por el radical hidroxilo.

Fuente: (Blommquits, 2003)

Figura No.15: Resultado de la mineralización del glifosato



Descripción: Productos obtenidos posterior a la mineralización del glifosato.

Fuente: (Blommquits, 2003)

Es importante notar que los dos puntos de máxima cantidad de degradación correspondieron a resultados muy similares, 68 y 69%, con lo que podría concluirse que bajo las condiciones experimentales planteadas, aproximadamente un 70% de degradación sería la mayor cantidad que podría esperarse. Por tanto, para el plaguicida glifosato, sí se logró cumplir la factibilidad propuesta de una degradación de mayor al 60% con las condiciones experimentales planteadas, siendo factible el uso condiciones planteadas para la degradación del plaguicida glifosato.

Debido a que para el glifosato, es una molécula estéricamente menos impedida que el clorpirifós, la cantidad de radicales necesario para llevar a cabo la degradación del plaguicida por molécula es mayor. Por ello un aumento de la concentración de agente oxidante se traduce en un aumento en la concentración de plaguicida degradado. Con lo que respecta al análisis estadístico, se observa que no se presentan un comportamiento lineal entre las variables porcentaje de degradación con porcentaje de

peróxido de hidrogeno. Esto se refuerza en las gráficas No. 4, 5 y 6, dado que el recorrido de los valores de degradación fue mayor.

Por último para el caso de la cipermetrina, todos los resultados obtenidos fueron no cuantificables, ya que en todos se presentó cantidades, algunas más del 100%; mucho mayores a las iniciales, por tanto resultados completamente insatisfactorios. Se estima que el aumento súbito en los resultados fue producto de dos factores, la falta de un proceso de homogenización al momento de tomar la muestra y la interferencia del agente oxidante contenido en la matriz.

Para el primero de estos como ya se ha mencionado con anterioridad la insolubilidad de compuesto cipermetrina, así como los demás plaguicidas, puede generar que no se distribuya de manera equitativa por todo el reactor. Lo que puede deriva a que al momento de tomar la muestra para realizar la cuantificación, esta se encuentre contenida únicamente en la porción tomada. Además conociendo su densidad relativa, valor 1 (Merck, 1999), es factible que se encuentren en la parte superior del reactor, cuando se tomo la muestra.

Para el segundo factor propuesto, debido a que los análisis se llevaron a cabo utilizando un detector UV, se tuvo el inconveniente, que uno de los componentes de la matriz absorbiera en la misma longitud de onda (254nm) que el compuesto de interés, la cipermetrina. Como puede observarse en todos cromatogramas correspondientes al análisis de la cipermetrina, siempre se encuentra un pico muy cerca de pico correspondiente a la cipermetrina, aproximadamente en Rf 0.93. Después de hacer las repeticiones necesarias para encontrar cual de los componentes de la matriz, era el interferente que enmascaraba a la cipermetrina se determino que era el agente oxidante, el peróxido de hidrógeno. Dado que las transición que se encuentra entre los 200 y 700 nm son por transiciones electrónicas  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ , y que hay oxígenos presente en el peróxido de hidrógeno, los electrones libres permiten hacer este tipo ( $n \rightarrow \pi^*$ ). La absorción de la transición coincidió con longitud de onda a la cual absorbe la cipermetrina, lo cual da como resultado ese aparente aumento desmesurado en la cantidad de cipermetrina contenida en cada uno de los reactores. Se intentó realizar una destrucción del oxidante por medio de la adición de tiosulfato de sodio, pero la cantidad que había que agregar a cada reactor era muy alta por lo que ya no serian confiables los resultados obtenidos. Debido a que se desconocía por completo los inconvenientes que sugerían durante el análisis, queda fuera del alcance del estudio el montaje de una nueva metodología para la cuantificación de la

cipermetrina en las condiciones obtenidas por cromatografía en capa fina con detector UV. Por lo tanto los resultados son insatisfactorios para la cuantificación, y no son representativos debido problema de la insolubilidad de compuesto y al enmascaramiento hecho por el agente oxidante. Teniendo estos hechos a la vista se sugiere que se le dé mayor consideración al homogenización y al efecto producido por la naturaleza insoluble de los plaguicidas. Desde la homogenización de la mezcla inicial en los reactores, que podría hacerse de manera más eficaz con el uso de una bomba, hasta la toma de muestra para el análisis, estableciendo procedimiento estándar que asegure que la muestra es realmente representativa de población. A pesar que no se logro la cuantificación de la cipermetrina por el detector UV, sería posible realizar dicha cuantificación con otra técnica, por ejemplo Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masas, con lo que podría corroborarse si en efecto este era el plaguicida que presentaría mayor cantidad de degradación al ser sometido a las condiciones experimentales.

## 10. CONCLUSIONES

- 10.1 Se logró sentar las bases generales para la determinar la factibilidad de un proceso oxidativo de fotocátalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas.
- 10.2 Se determinó que la variable de exposición de tiempo solar, a pesar de las variables intrínsecas no controlables, es suficiente para realizar el proceso de degradación fotocatalítica.
- 10.3 Se determino que el catalítico  $TiO_2$ , sí es efectivo para lograr la degradación de los plaguicidas clorpirifós y glifosato, dentro de las condiciones propuestas.
- 10.4 Se encontró que la variable homogenización, tanto para el sistema como toma de muestra, es fundamental para la obtención de mejores resultados.
- 10.5 La nula solubilidad de los plaguicidas cipermetrina, clorpirifós y glifosato, provocaron que se obtuvieran resultados no satisfactorios.
- 10.6 El enmascaramiento producido por la absorbancia de la matriz, generó resultados insatisfactorios en la cuantificación del plaguicida cipermetrina.

## 11. RECOMENDACIONES

- 15.1 Recrear las condiciones de experimentales presentadas y comparar la variabilidad de los resultados obtenidos en el presente trabajo.
- 15.2 Hacer un mejor control de las variables mencionadas, al ya tener acá presentes las generalidades de su comportamiento.
- 15.3 Utilizar una bomba para realizar un mejor dinamismo de recirculación del flujo de la mezcla durante la exposición solar.
- 15.4 Crear un procedimiento estándar de homogenización de muestra antes de tomarla para su respectivo análisis, evitando posible errores derivados de la insolubilidad de los plaguicidas.
- 15.5 Realizar un tratamiento destructivo del agente oxidante estandarizado, para evitar la interferencia de este durante el análisis.
- 15.6 Utilizar los lineamientos generales obtenidos de este estudio, para realizar estudios más profundos, utilizando las mismas variables presentadas.

## 12. REFERENCIAS

- 12.1. APHA, AWWA and WPCF. (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 19 ed., New York. CRC Press.
- 12.2. Blesa M. et.al. (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. (1ra ed.). México: (s.i.) pp. 1-25, 51-77, 201-304.
- 12.3. Bloomquits, J. (2003). Insecticidas: Química y Características. Recuperado de <http://ipmworld.umn.edu/cancelado/Spchapters/BloomquistSp.htm>
- 12.4. Fait, A. (2004). Prevención de los riesgos para la salud ocasionada por el uso de los plaguicidas en la agricultura. Recuperado de [whqlibdoc.who.int/pwh/2004/9243590995.pdf](http://whqlibdoc.who.int/pwh/2004/9243590995.pdf)
- 12.5. FAO. (2002). International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Recuperado de <http://www.fao.org/WAICENT/FAOINFO/AGRICULT/AGP/AGPP/Pesticid/Code/Download/code.pdf>
- 12.6. FAO. (2002). Se adopta un nuevo Código de conducta sobre pesticidas. Recuperado de <http://www.fao.org/spanish/newsroom/news/2002/10525-es.html>
- 12.7. INE. (2002). XI Censo Nacional de la Población. Recuperado de <http://www.ine.gob.gt/index.php/demografia-y-poblacion/42-demografiaypoblacion/75-censo2002>
- 12.8. Jors, E. (2004). Mundo de Plaguicidas. Recuperado de [plagbol.org.bo/files/Cartilla\\_2\\_-\\_Mundo\\_de\\_plaguicidas.pdf](http://plagbol.org.bo/files/Cartilla_2_-_Mundo_de_plaguicidas.pdf)
- 12.9. Manahan, S. (2000). Environmental Chemistry. 7th edition. USA: Lewis Publishers. 55-97 pp.
- 12.10. Martínez, G. (2010). Procesos Avanzados de Oxidación. Recuperado de [http://catarina.udlap.mx/u\\_dl\\_a/tales/documentos/lqu/martinez\\_d\\_gp/capitulo\\_3.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lqu/martinez_d_gp/capitulo_3.pdf)
- 12.11. Mills W. Et al. (1985). Water Quality Assesment: A screening procedure for toxic and conventional pollutants in surface and ground water. 1st. edition. Athens, Georgia, USA; EPA. pp.609.

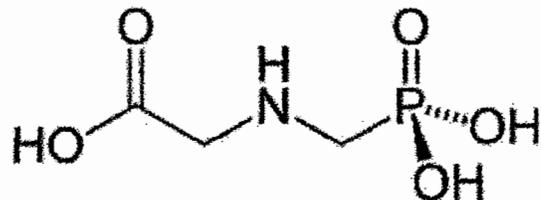
- 12.12. OMS. (2007) Anexo B: Clasificación Toxicológica de los Plaguicidas. Recuperado de <http://www.ops.org.ar/publicaciones/publicaciones%20virtuales/proyectoPlaguicidas/pdfs/anexoB.pdf>
- 12.13. Stenersen, J. (2004). Chemical Pesticides: Mode of Action and Toxicology. USA: CRC Press. Pp 9-13
- 12.14. The Merck Index. (1999). Data Base [CD-ROM]. USA
- 12.15. Vargas, M. (2006) Clasificaciones más importantes de plaguicidas. Recuperado de <http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/plafest/clasificaciones.pdf>
- 12.16. Vargas, A. (2005). América Latina entre Luces y Sombras. Mexico: (s.i). pp 91- 157.
- 12.17. J.H. Carey Et al. (1976). Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. Environ. Contam. Toxicol., 16(6), 697-701.
- 12.18. A. Hussain Et al. (1988). Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. J. Phys. Chem., 92, 5726-5731.
- 12.19. Blake, D.M. (1999), Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NREL/TP-570-26797.
- 12.20. Vidal A. (1994), Proceedings of 1st Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation. London, Ontario, Canadá, 25-30.
- 12.21. Aguado M. (1991). Continuous photocatalytic treatment of Cr(VI) effluents with semiconductor powders Chem. Eng. Commun., 104, 71-78.
- 12.22. Acher A. (1990). Photochemical disinfection of effluents—pilot plant studies. Wat. Res., 24(7), 837-843.
- 12.23. Brown J. Et al. (1999). Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. Chem.Rev., 99(1), 77-174.
- 12.24. Chacon. (2002). TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL PROVENIENTE DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR. Recuperado de <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/ii-009.pdf>

- 12.25. Chacon. (2002). FOTOCATALISIS HETEROGENEA UTIL EN EL TRATAMIENTO DE
- 12.26. RESIDUOS LIQUIDOS GENERADOS EN LABORATORIOS DE ANALISIS QUIMICO Y AMBIENTAL. Recuperado de <https://www.uninorte.edu.co/divisiones/Ingenierias/IDS/upload/File/Memorias%20II-SIIR/3c-MERA-Colombia-001.pdf>
- 12.27. Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO<sub>2</sub> coated media. Recuperado de [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V74-4PG2RTG-3&\\_user=10&\\_coverDate=01%2F31%2F2008&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=gateway&\\_origin=gateway&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1660750867&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=e042327ccf721f509572b32302014e97&searchtype=a](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V74-4PG2RTG-3&_user=10&_coverDate=01%2F31%2F2008&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1660750867&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=e042327ccf721f509572b32302014e97&searchtype=a)
- 12.28. DEGRADACIÓN FOTOCATALITICA DE ACIDOS HUMICOS POR TIO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/LUZ SOLAR NATURAL O CAMARA SOLAR. Recuperado de [http://www.uaemex.mx/Red\\_Ambientales/docs/memorias/Extenso/TA/EO/TAO-15.pdf](http://www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/TA/EO/TAO-15.pdf)
- 12.29. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DO PESTICIDA CLORIMUROM ETÍLICO A PARTIR DE PROCESSOS FENTON, FOTO-FENTON E TIO<sub>2</sub>. Recuperado de <http://www.propp.ufms.br/gestor/titan.php?target=openFile&fileId=513>

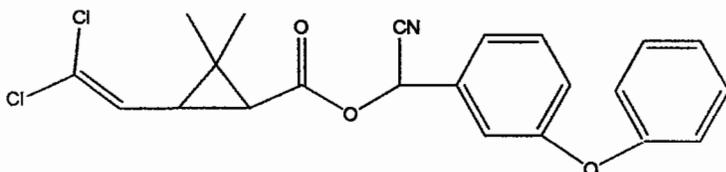
### 13. ANEXOS

Anexo No. 1: Estructura de los plaguicidas a utilizados:

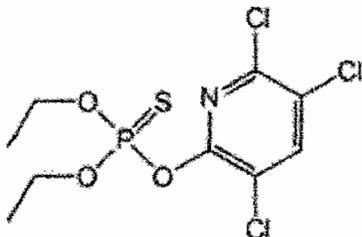
Estructura No. 1: Estructura química del glifosato (N-fosfometilglicina)



Estructura No. 2: Estructura química de la cipermetrina ((1RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de (RS)-ciano-3-Fenoxibencilo)



Estructura No. 3: Estructura química del clorpirifós (0,0-dimetil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridil) fosforotionato)

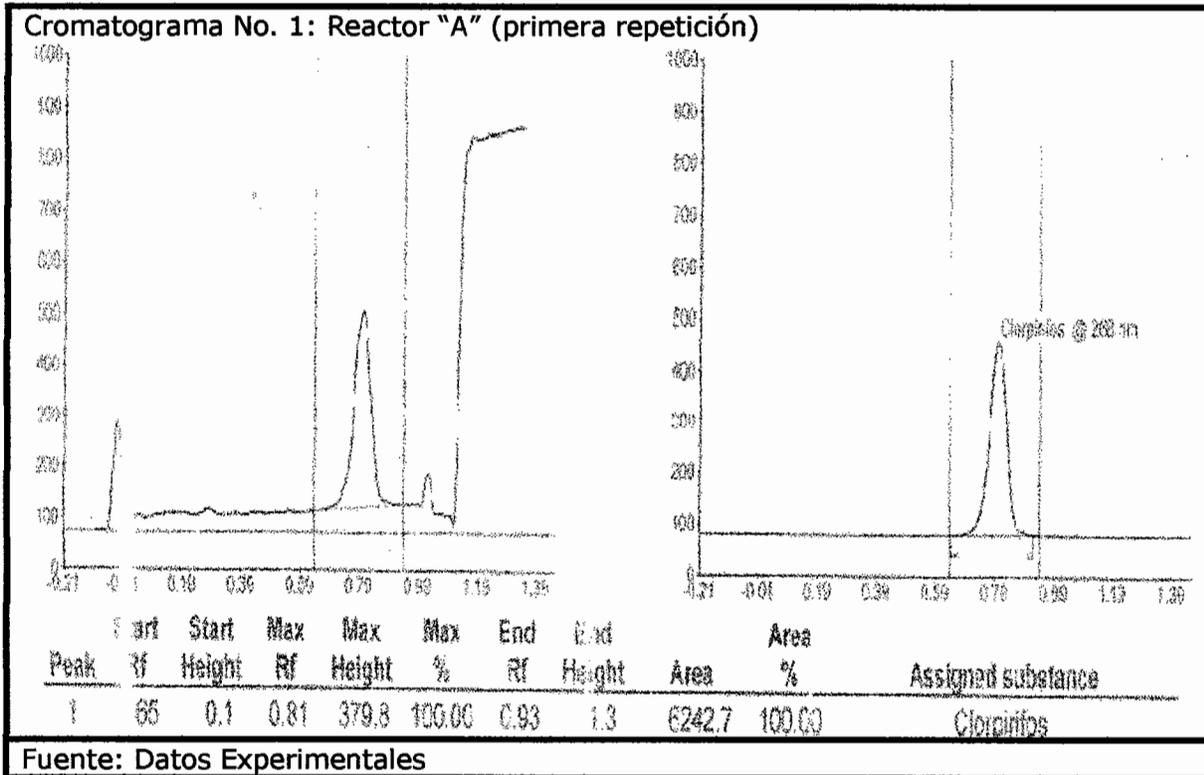


Fuente: (14)

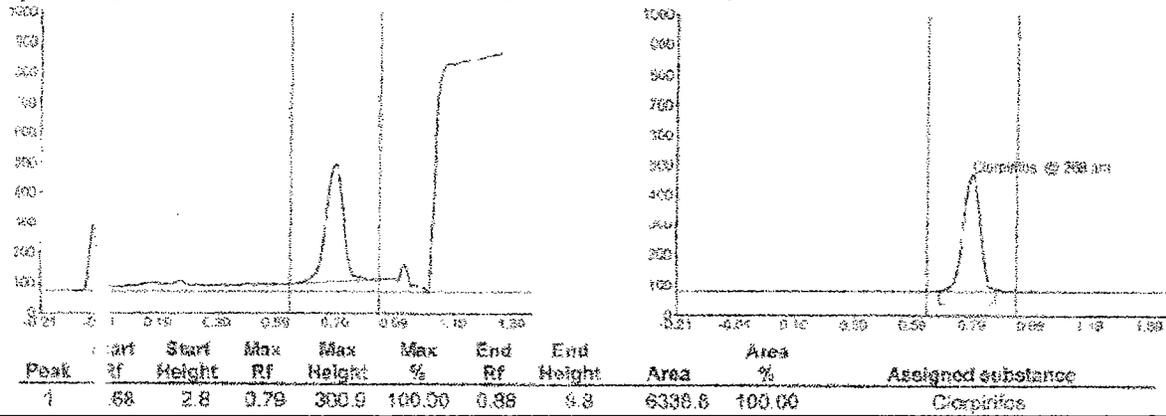
Anexo No. 2: Cromatograma Obtenidos.

**Descripción de Cromatogramas:** En cada uno de ellos, en el lado izquierdo se muestra el cromatograma completo, con todos los picos (absorbancias) obtenidos; la parte derecha muestra únicamente el pico aislado del analito de interés. (Eje horizontal =  $R_f$  del pico; Eje vertical = Unidades de Absorbancia)

**Cromatogramas de Reactores con clorpirifós:**

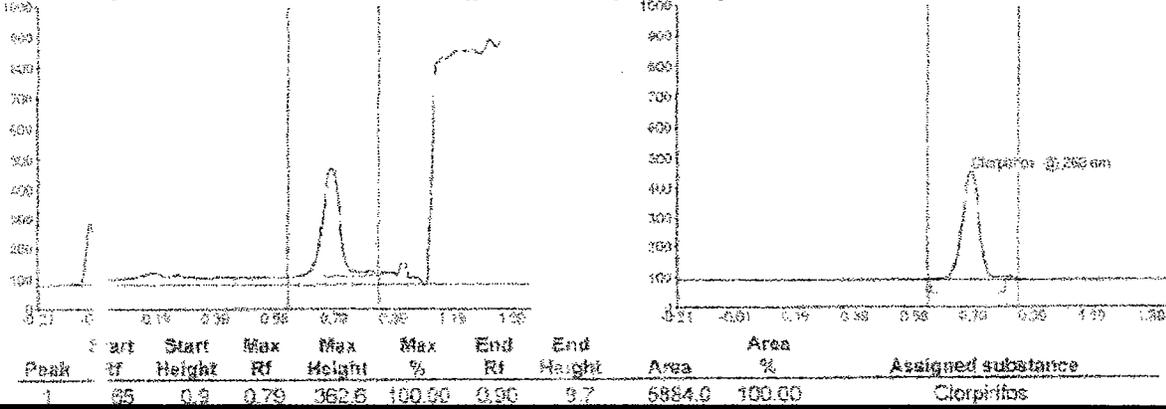


**Cromatograma No. 2: Reactor "A" (segunda repetición)**



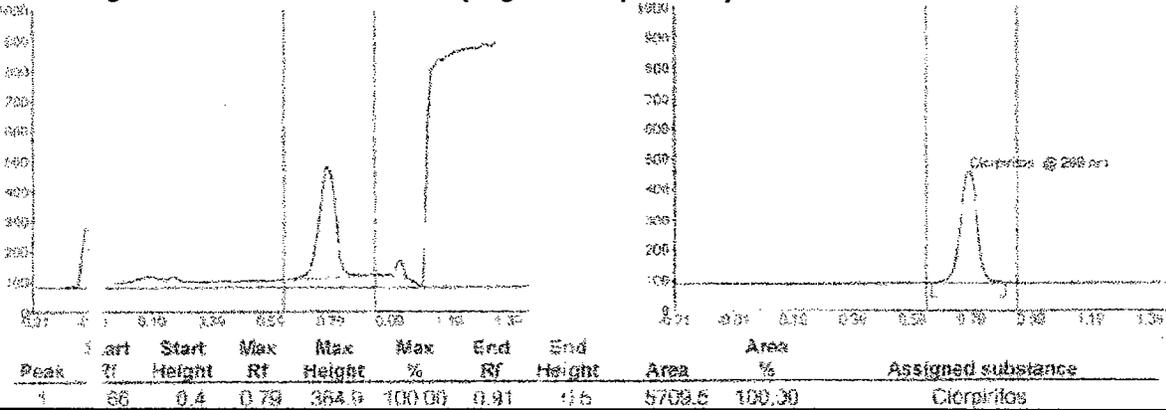
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 3: Reactor "B" (primera repetición)**



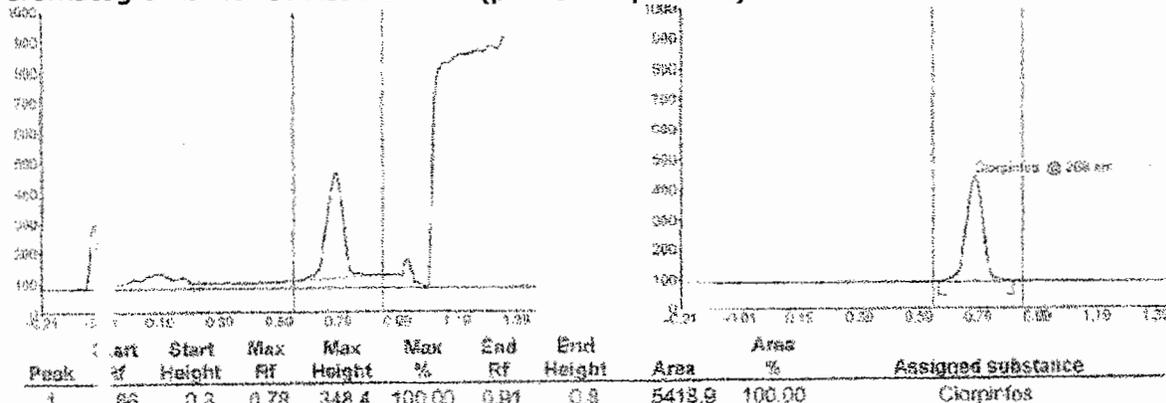
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 4: Reactor "B" (segunda repetición)**



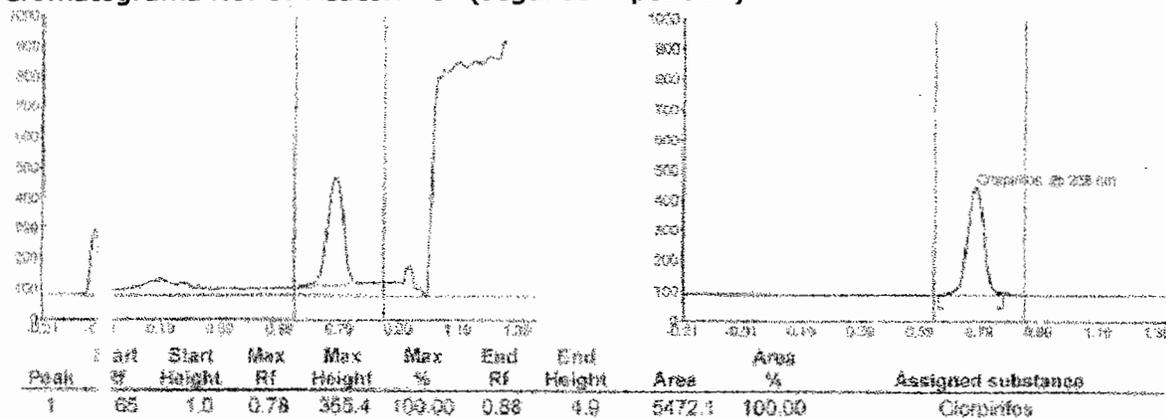
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 5: Reactor "C" (primera repetición)**



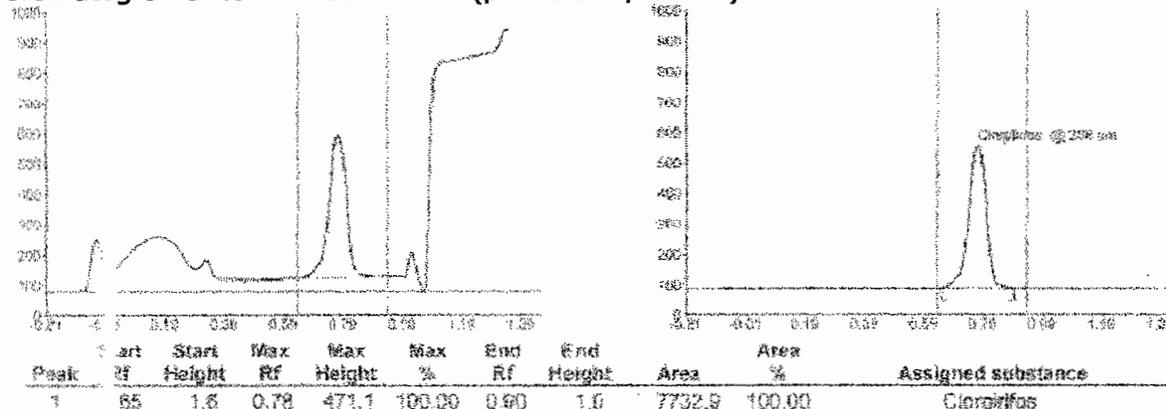
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 6: Reactor "C" (segunda repetición)**



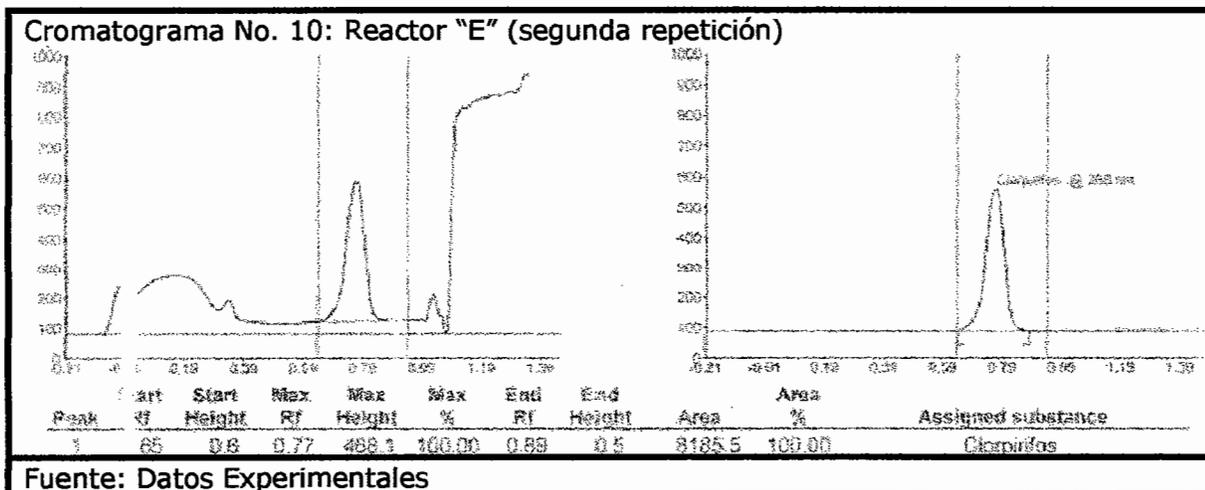
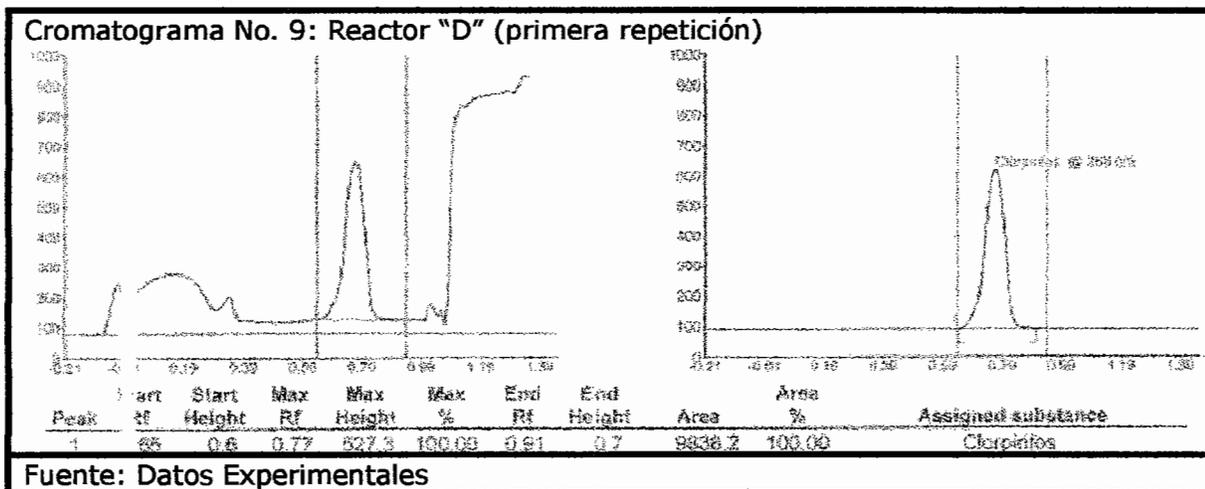
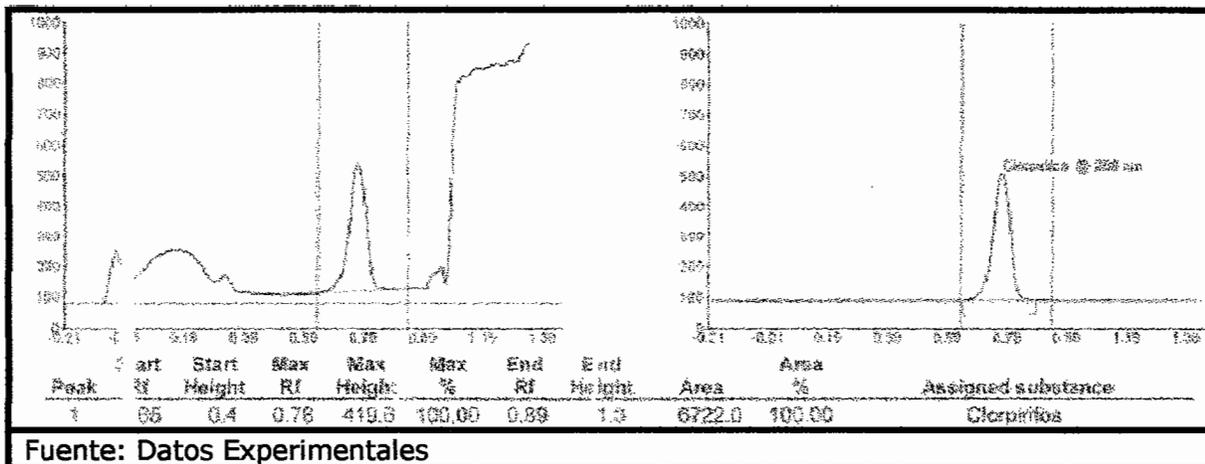
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 7: Reactor "D" (primera repetición)**

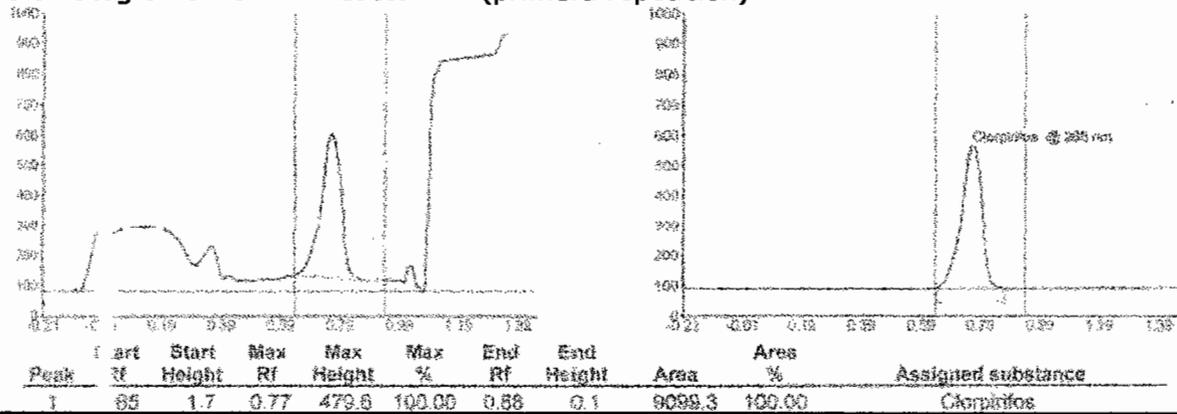


Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 8: Reactor "D" (segunda repetición)**

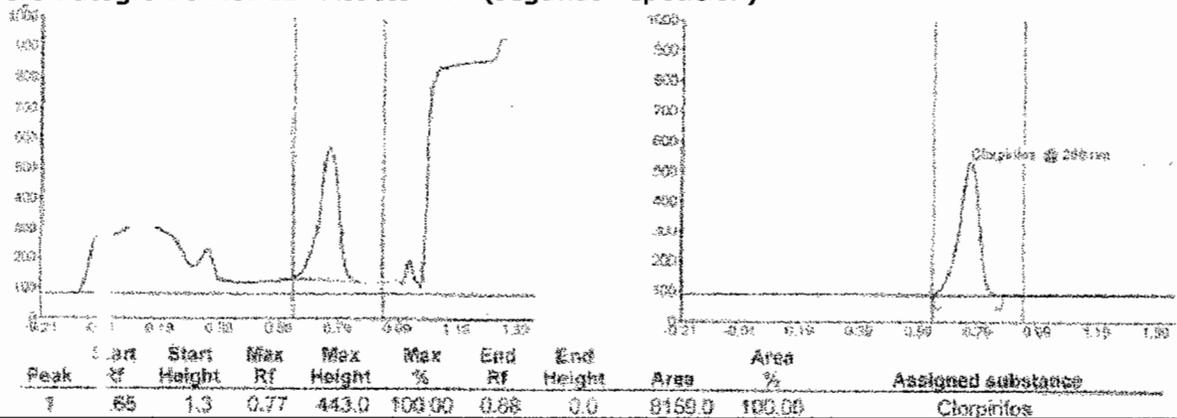


**Cromatograma No. 11 Reactor "F" (primera repetición)**



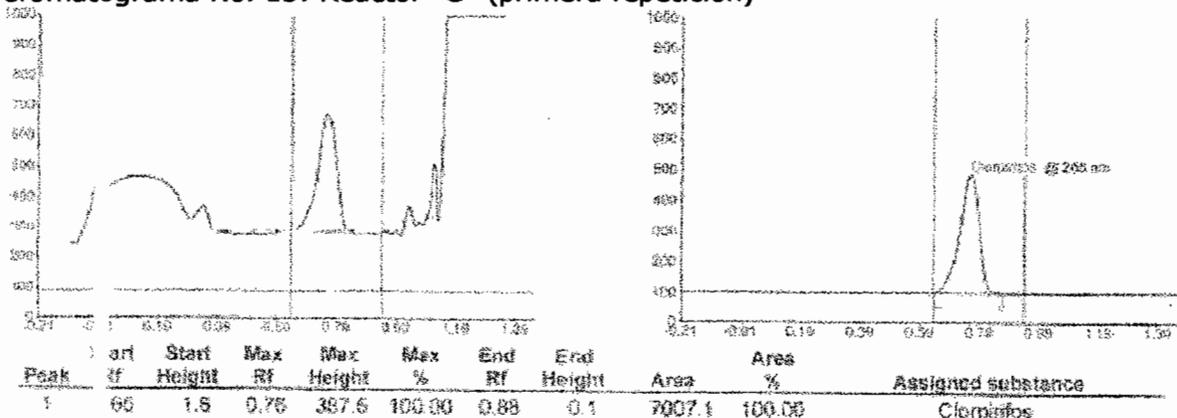
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 12: Reactor "F" (segunda repetición)**

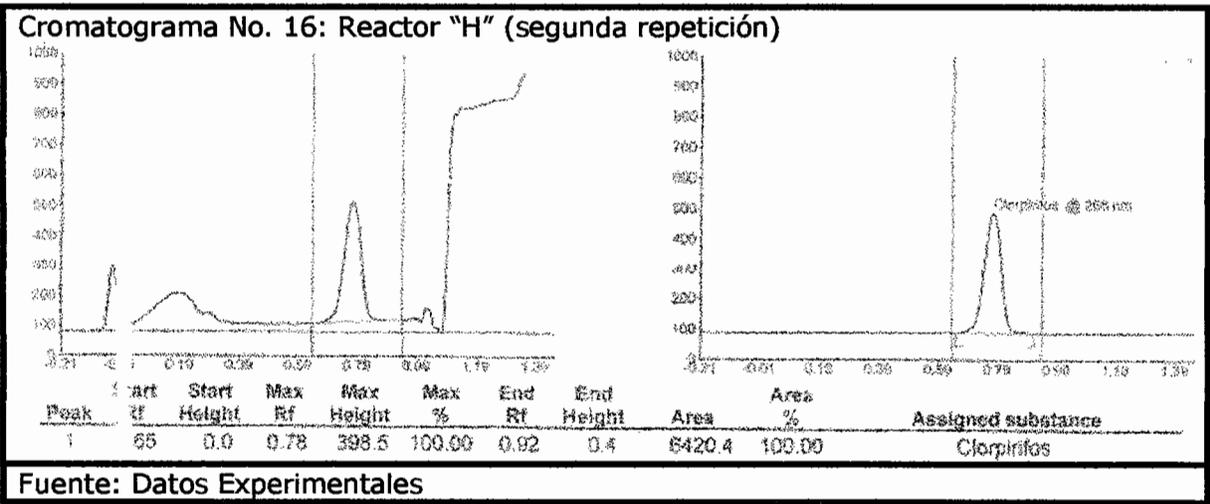
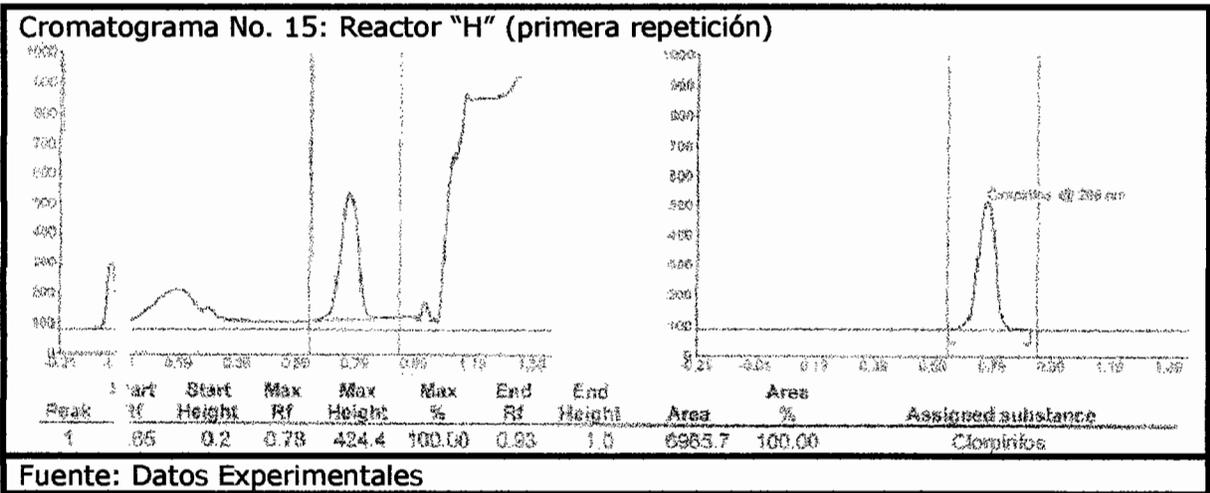
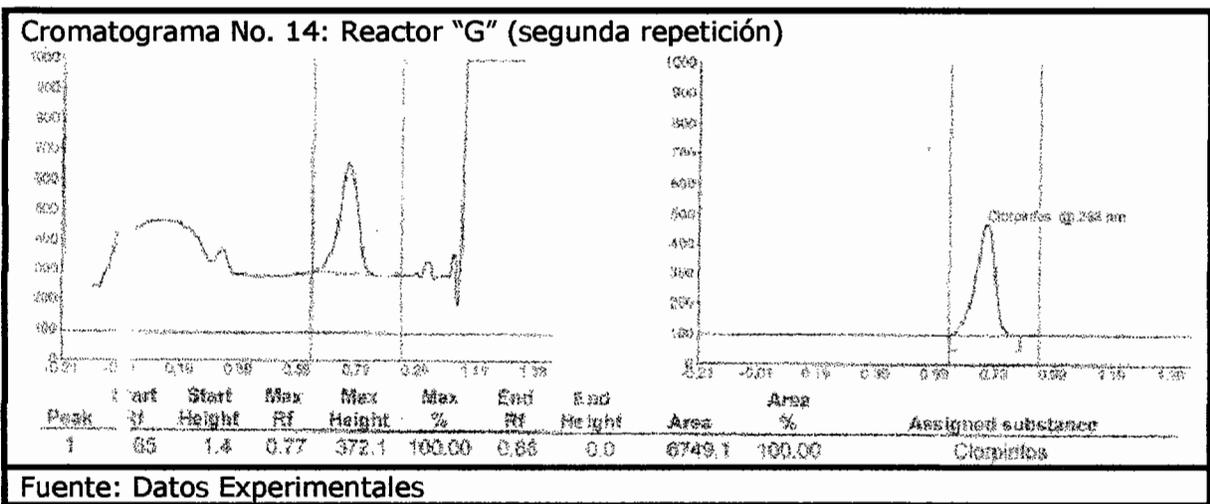


Fuente: Datos Experimentales

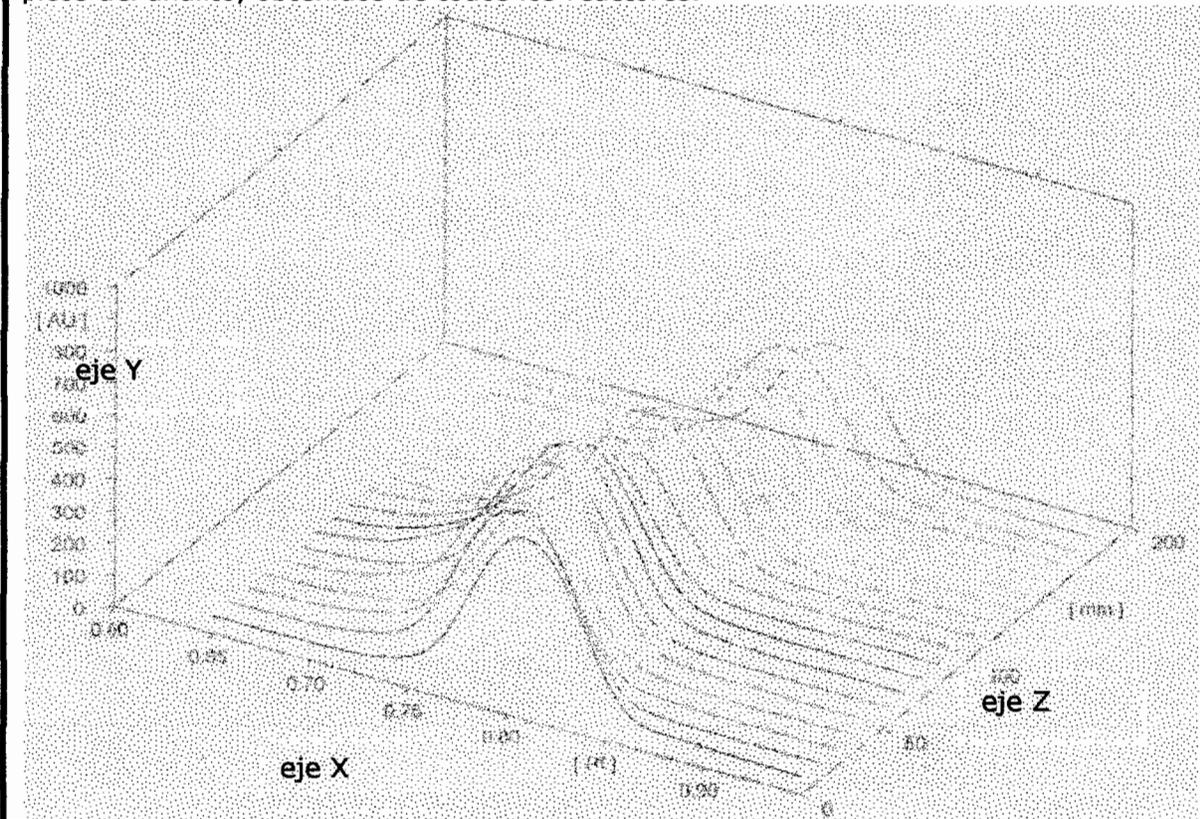
**Cromatograma No. 13: Reactor "G" (primera repetición)**



Fuente: Datos Experimentales



**Cromatograma No. 17: Cromatograma integrado de todos los reactores de clorpirifós picos del analito, obtenidos de todos los reactores.**

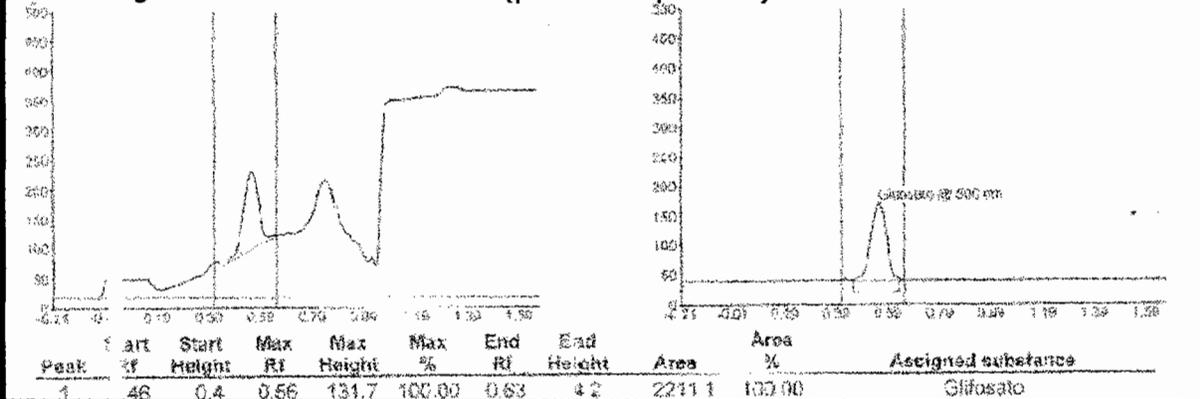


Descripción: Para el eje "X", se tiene la escala de valores Rf obtenidos por las muestras; para el eje "Y", se observa la escala unidades de absorbancia; para el eje "Z", se presenta una separación entre cada muestra de 10 mm. Este cromatograma únicamente se presenta el pico del analito de interés.

Fuente: Datos Experimentales

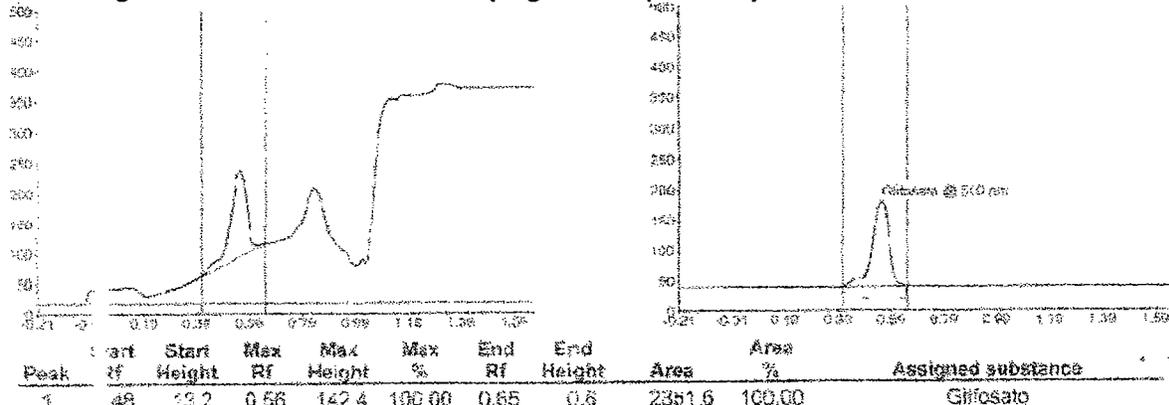
### Cromatogramas de Reactores con glifosato:

**Cromatograma No. 18: Reactor "A" (primera repetición)**



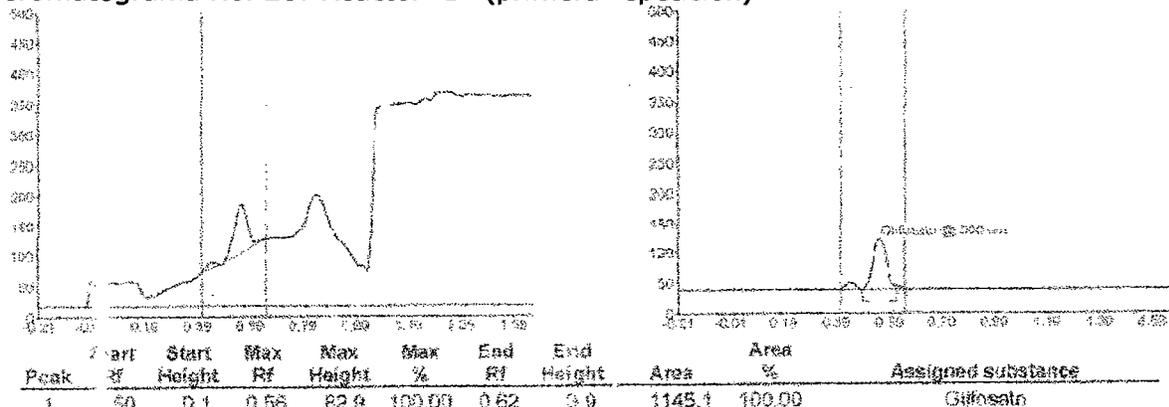
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 19: Reactor "A" (segunda repetición)**



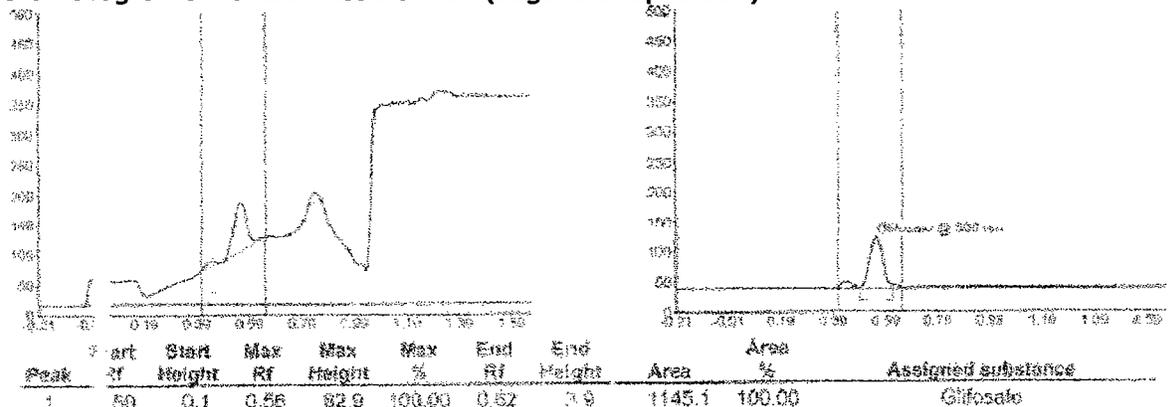
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 20: Reactor "B" (primera repetición)**



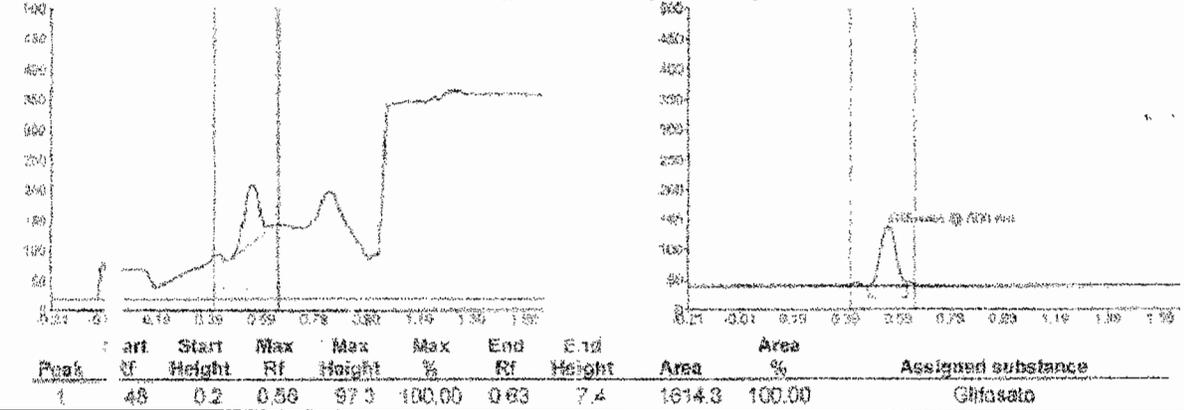
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 21: Reactor "B" (segunda repetición)**



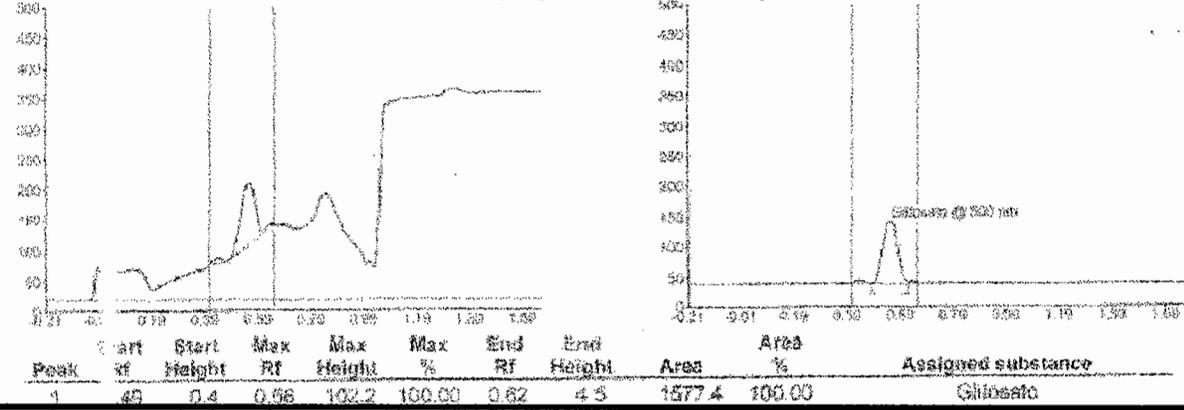
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 22: Reactor "C" (primera repetición)**



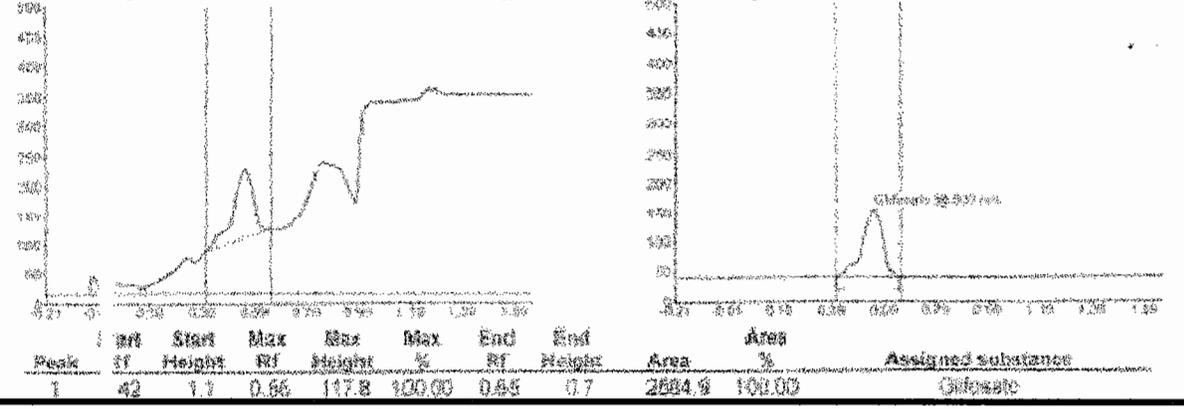
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 23: Reactor "C" (segunda repetición)**



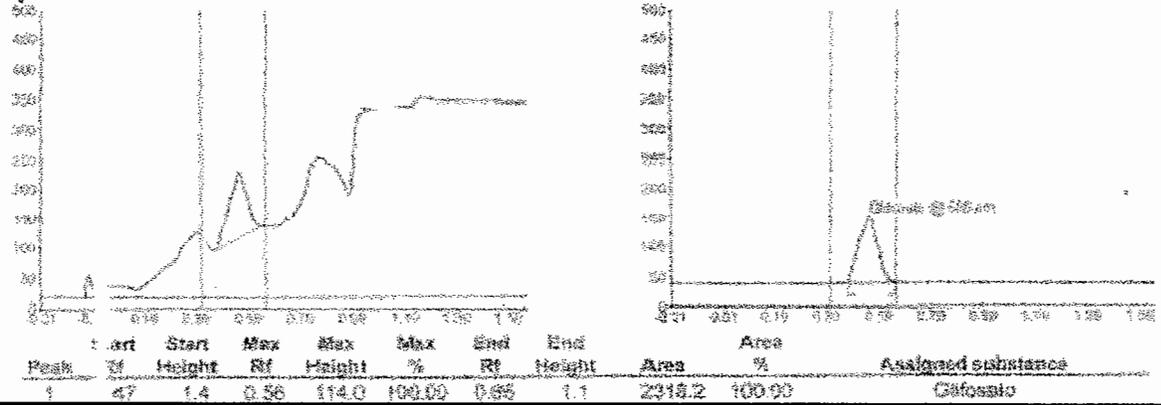
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 24: Reactor "D" (primera repetición)**



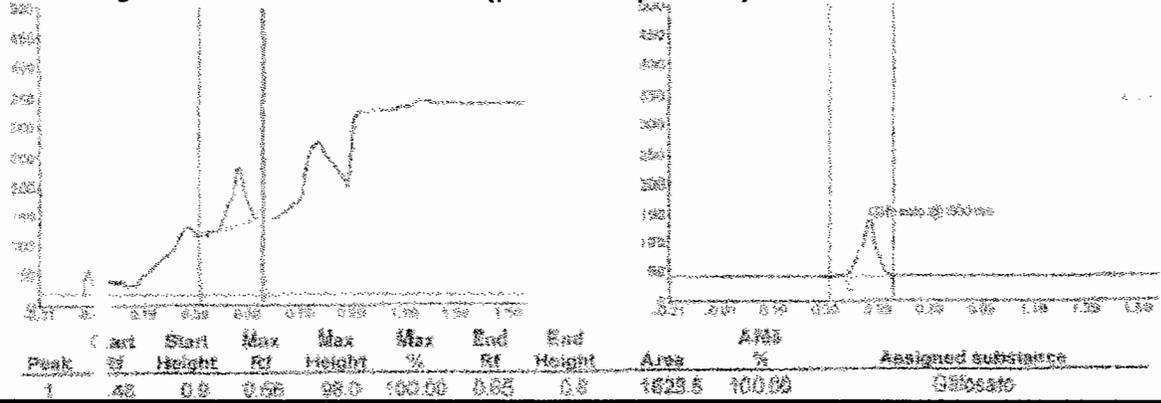
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 25: Reactor "D" (segunda repetición)**



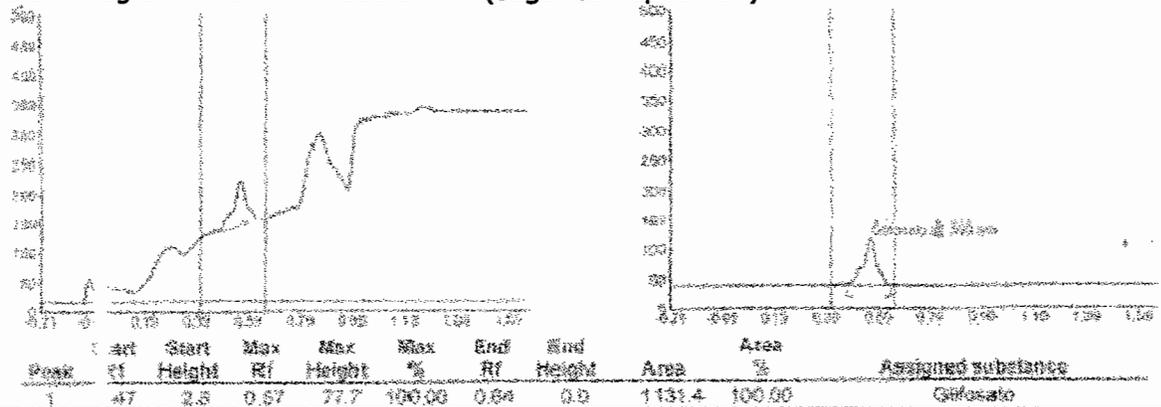
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 26: Reactor "E" (primera repetición)**



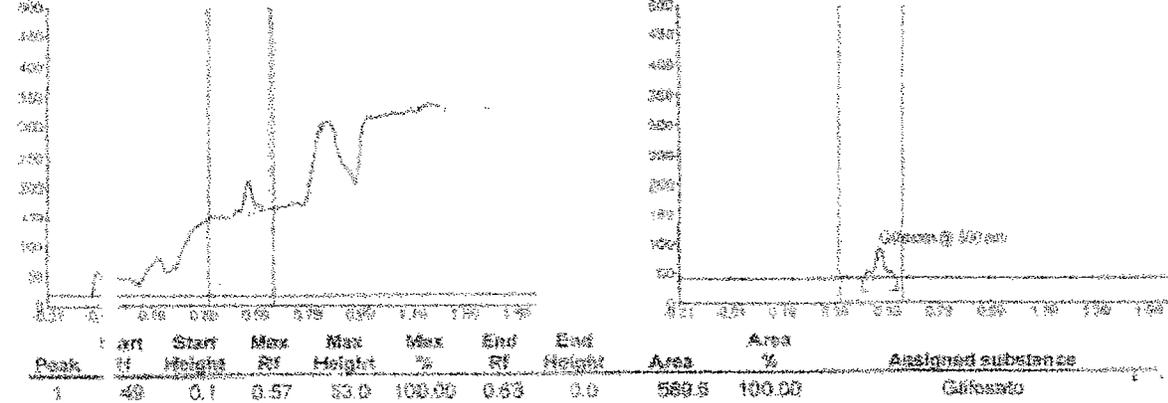
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 27: Reactor "E" (segunda repetición)**



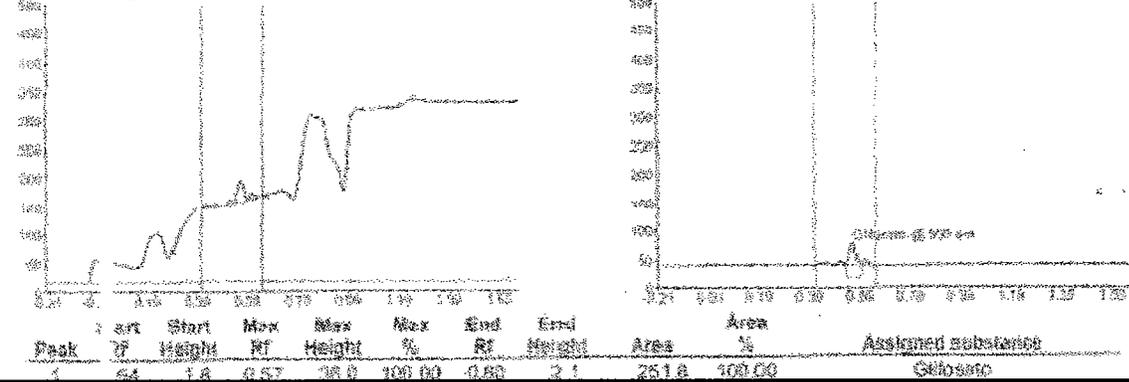
Fuente: Datos Experimentales

Cromatograma No. 28: Reactor "F" (primera repetición)



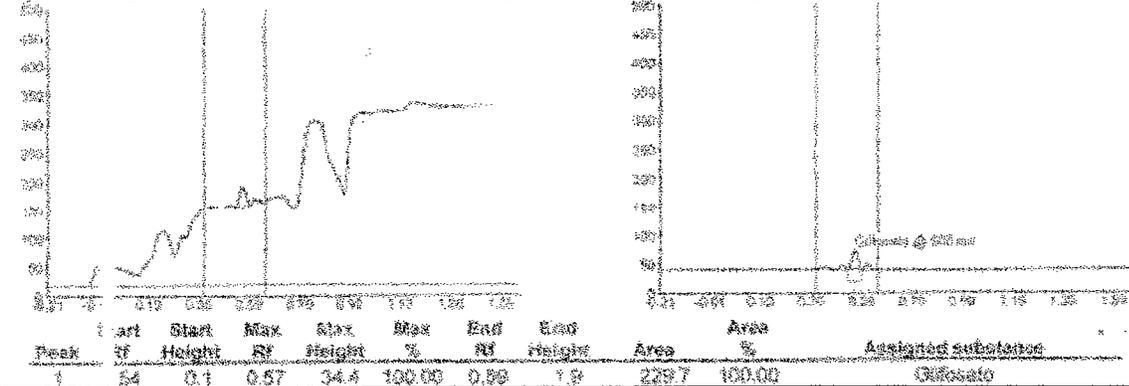
Fuente: Datos Experimentales

Cromatograma No. 29: Reactor "F" (segunda repetición)



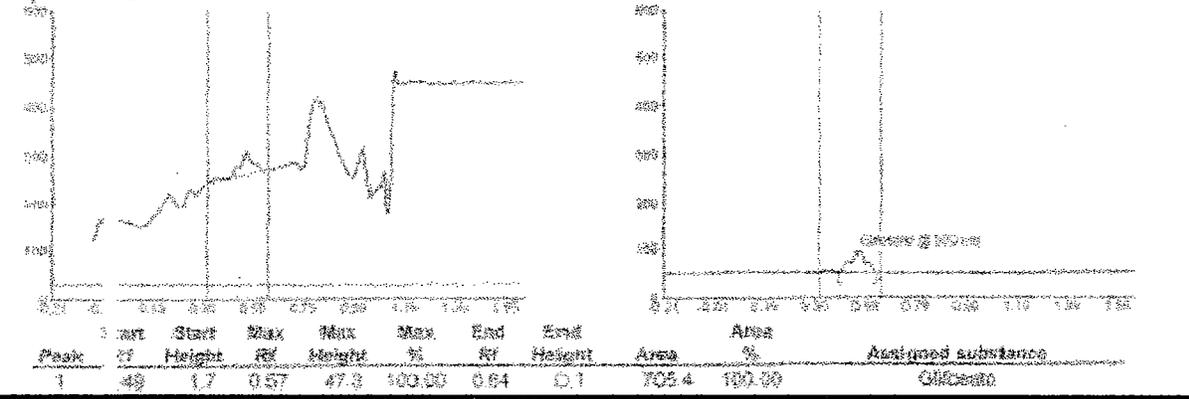
Fuente: Datos Experimentales

Cromatograma No. 30: Reactor "G" (primera repetición)



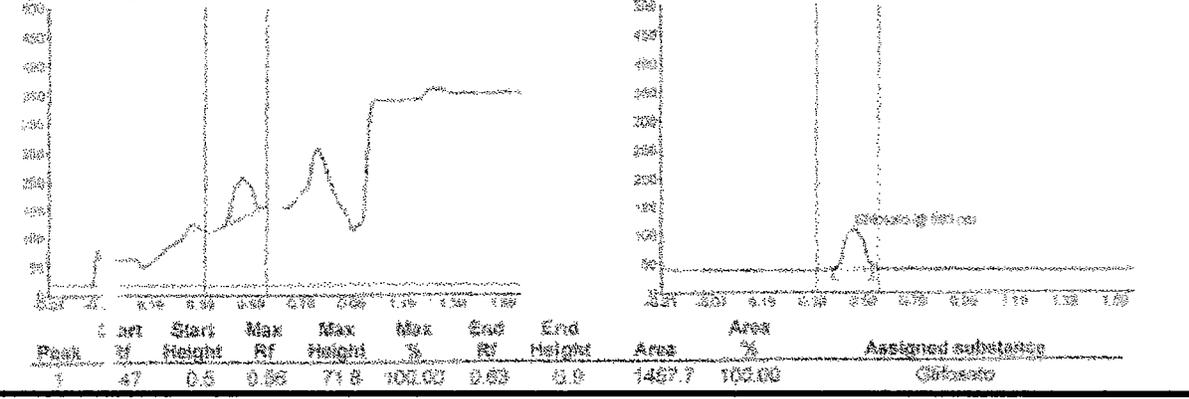
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 31: Reactor "G" (segunda repetición)**



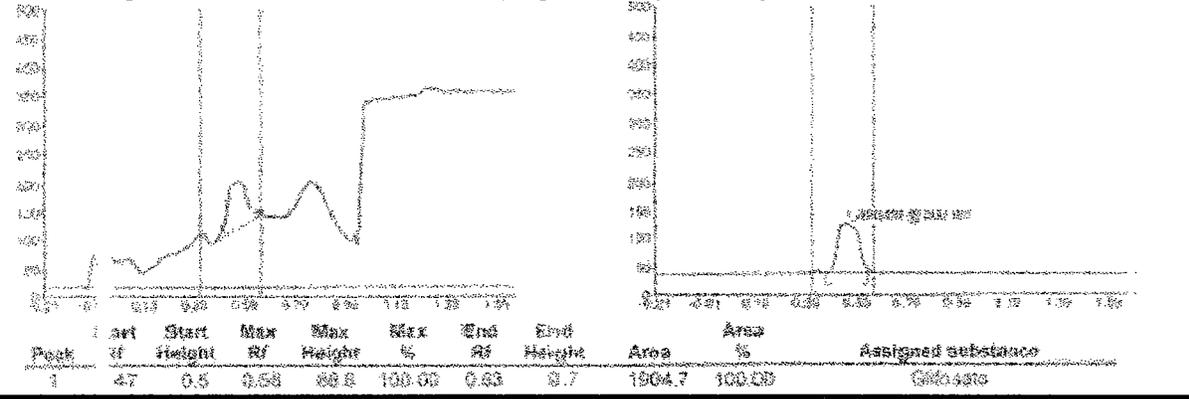
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 32: Reactor "H" (primera repetición)**



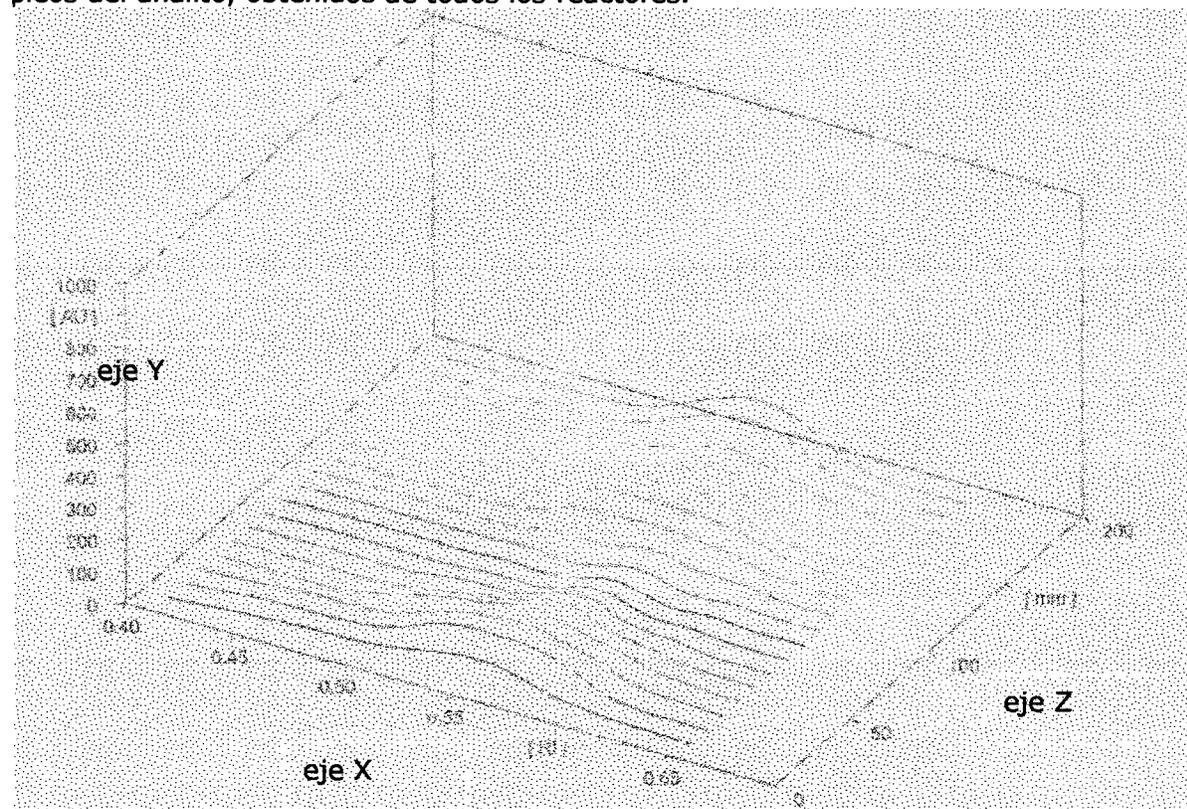
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 33: Reactor "H" (segunda repetición)**



Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 34: Cromatograma integrado de todos los reactores de glifosato picos del analito, obtenidos de todos los reactores.**

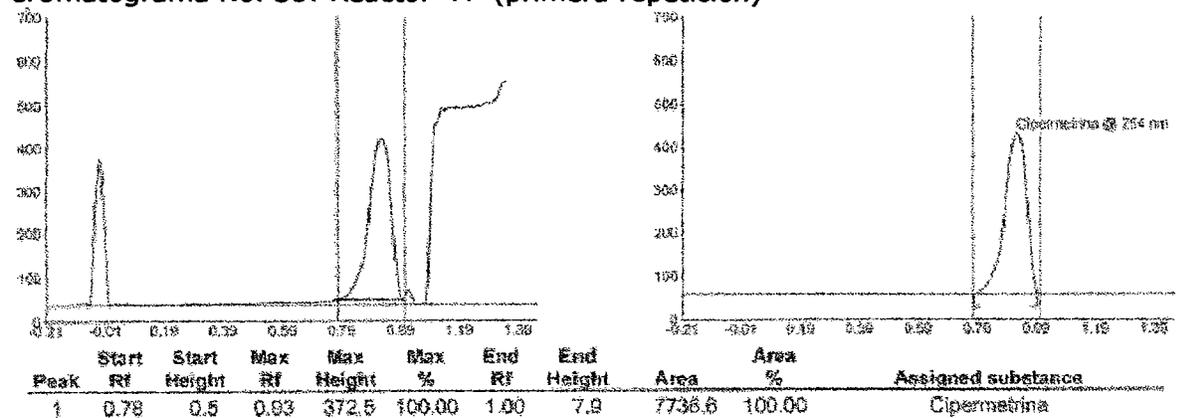


Descripción: Para el eje "X", se tiene la escala de valores Rf obtenidos por las muestras; para el eje "Y", se observa la escala unidades de absorbancia; para el eje "Z", se presenta una separación entre cada muestra de 10 mm. Este cromatograma únicamente se presenta el pico del analito de interés.

Fuente: Datos Experimentales

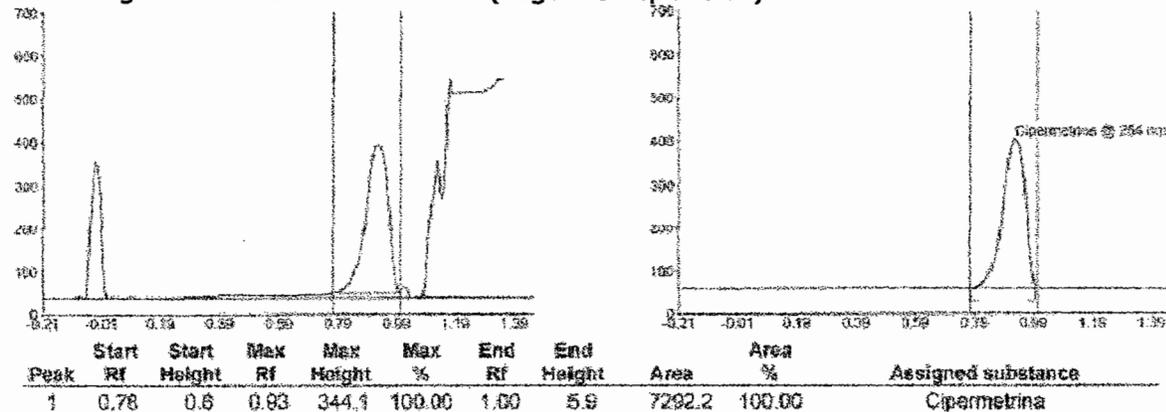
**Cromatogramas de Reactores con cipermetrina:**

**Cromatograma No. 35: Reactor "A" (primera repetición)**



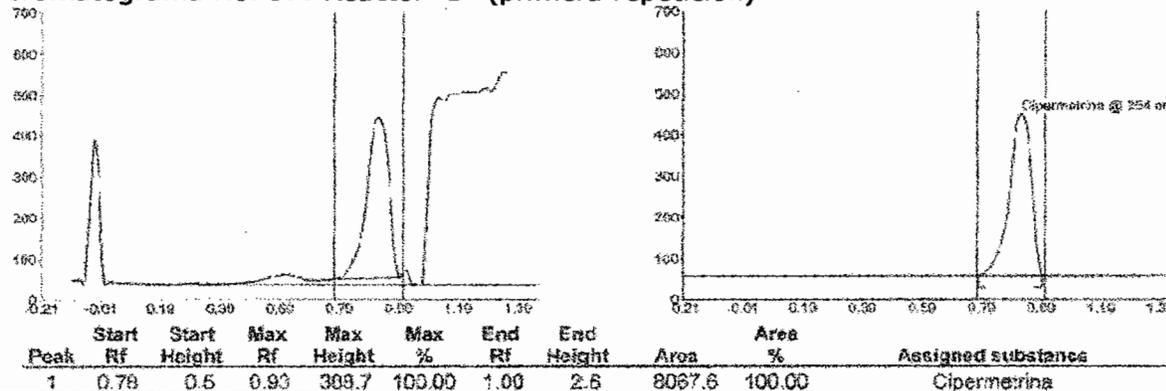
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 36: Reactor "A" (segunda repetición)**



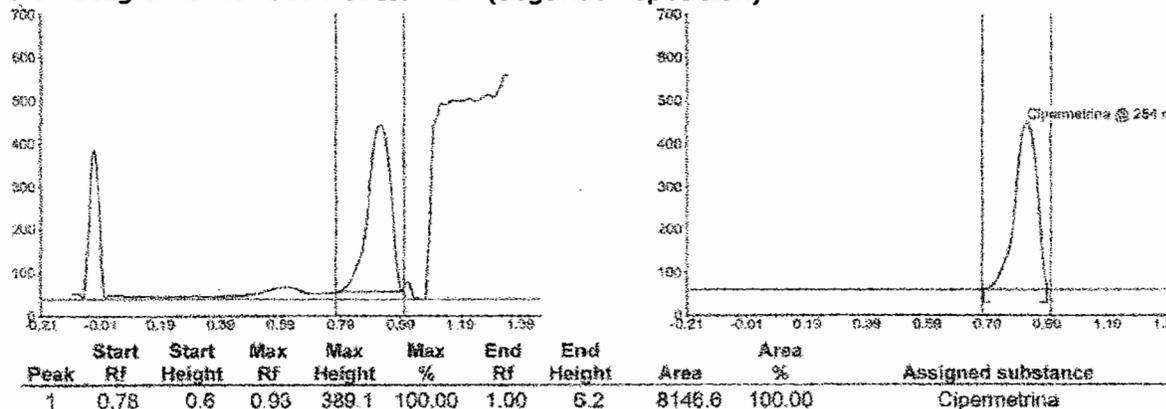
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 37: Reactor "B" (primera repetición)**



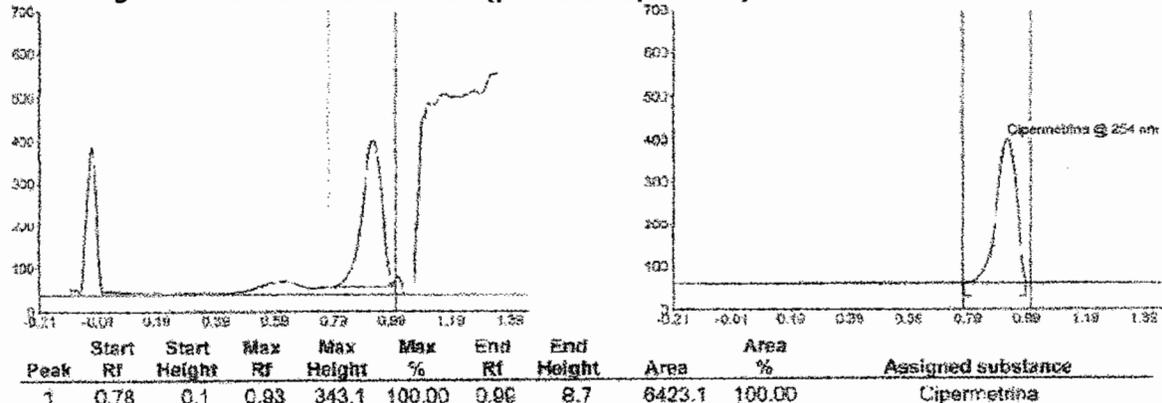
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 38: Reactor "B" (segunda repetición)**



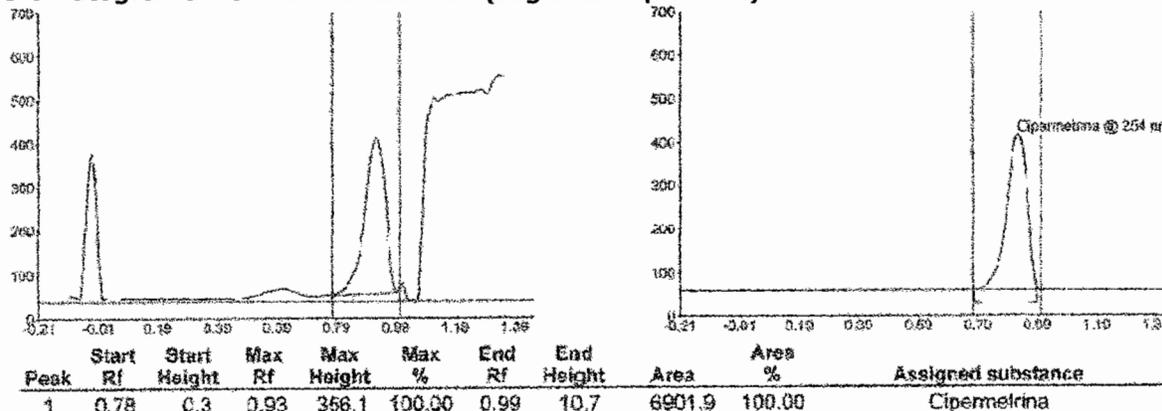
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 39: Reactor "C" (primera repetición)**



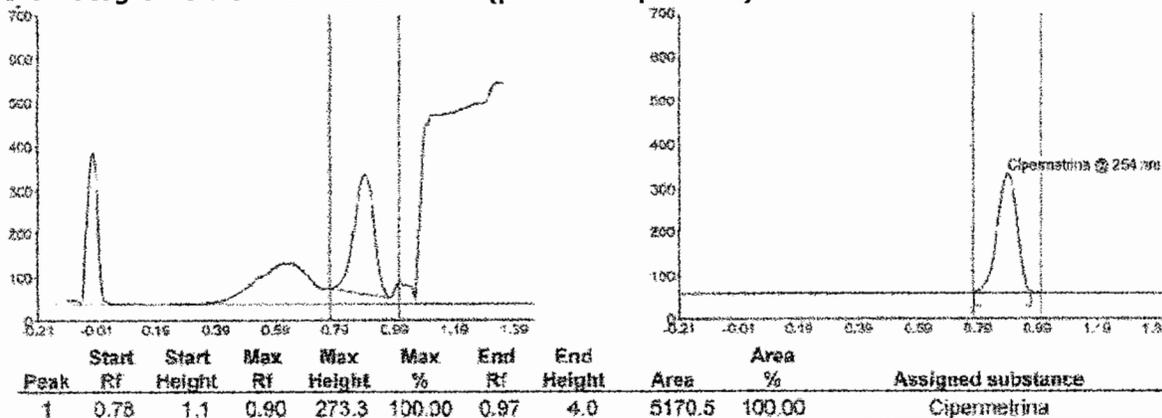
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 40: Reactor "C" (segunda repetición)**



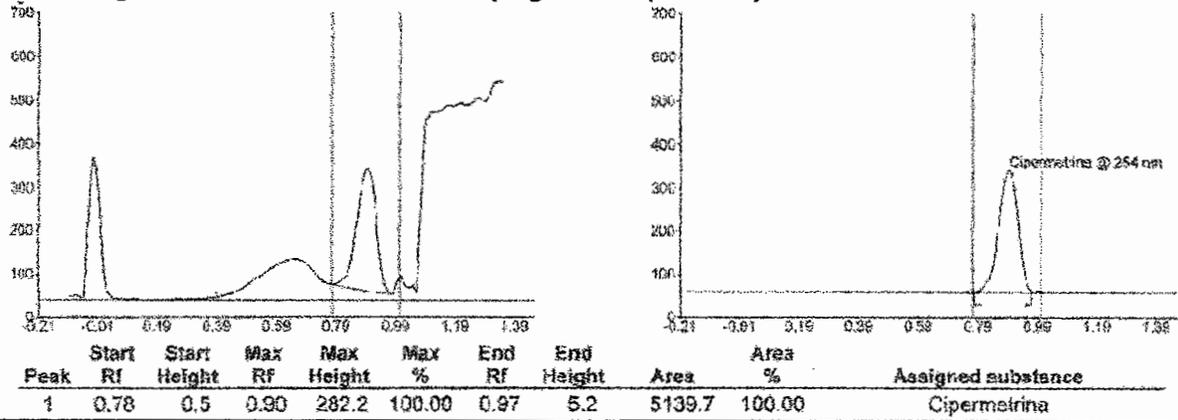
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 41: Reactor "D" (primera repetición)**



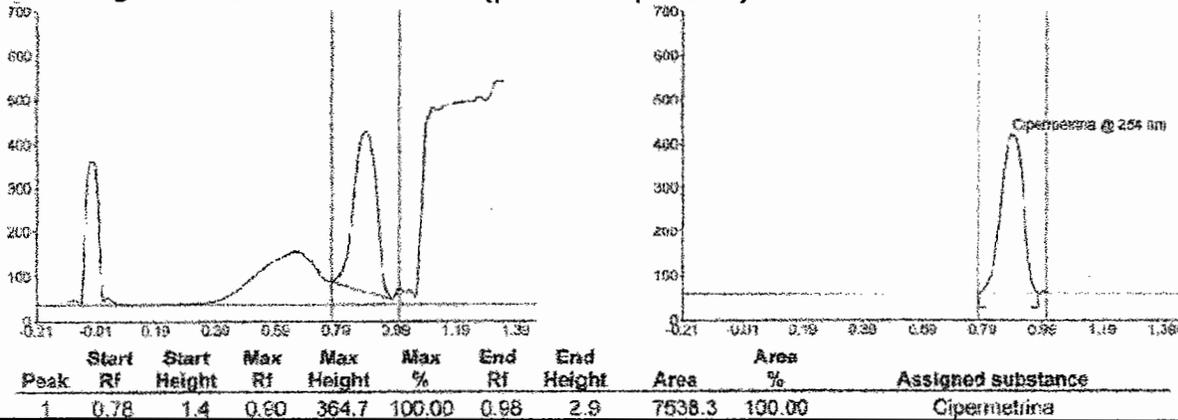
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 42: Reactor "D" (segunda repetición)**



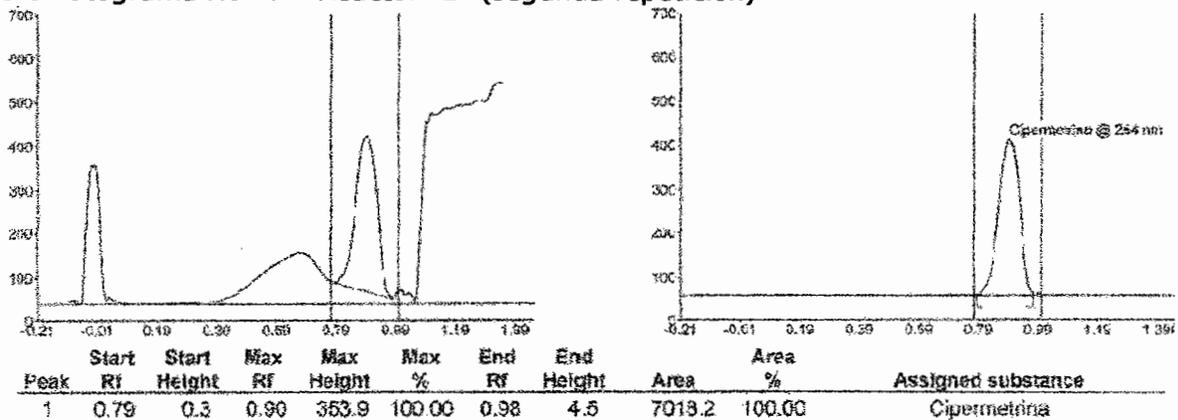
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 43: Reactor "E" (primera repetición)**



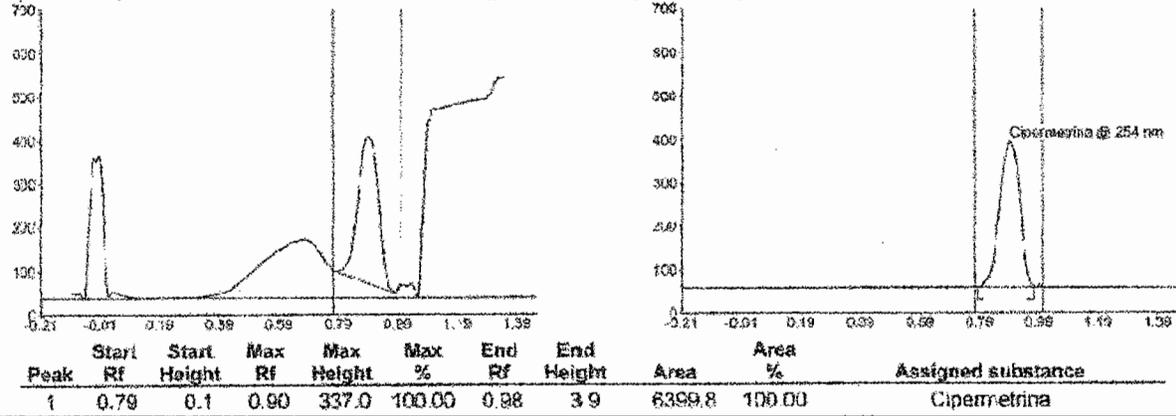
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 44: Reactor "E" (segunda repetición)**



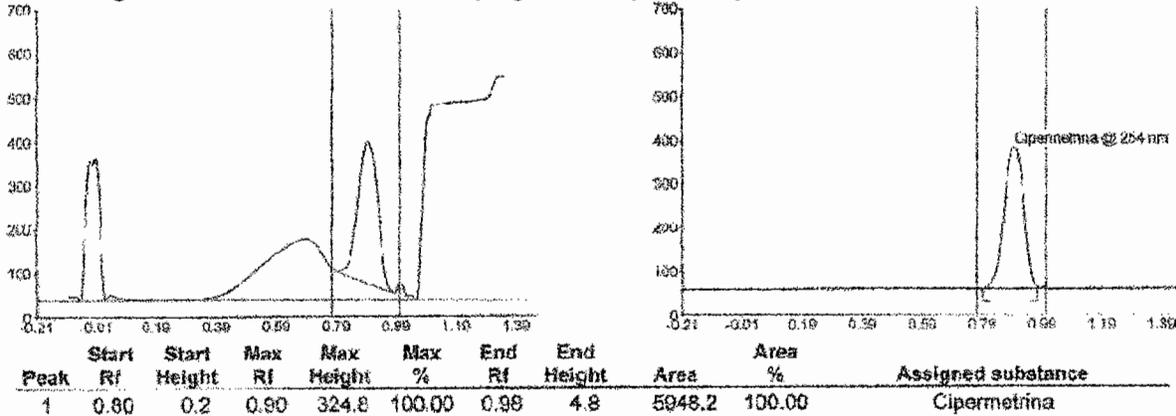
Fuente: Datos Experimentales

Cromatograma No. 45: Reactor "F" (primera repetición)



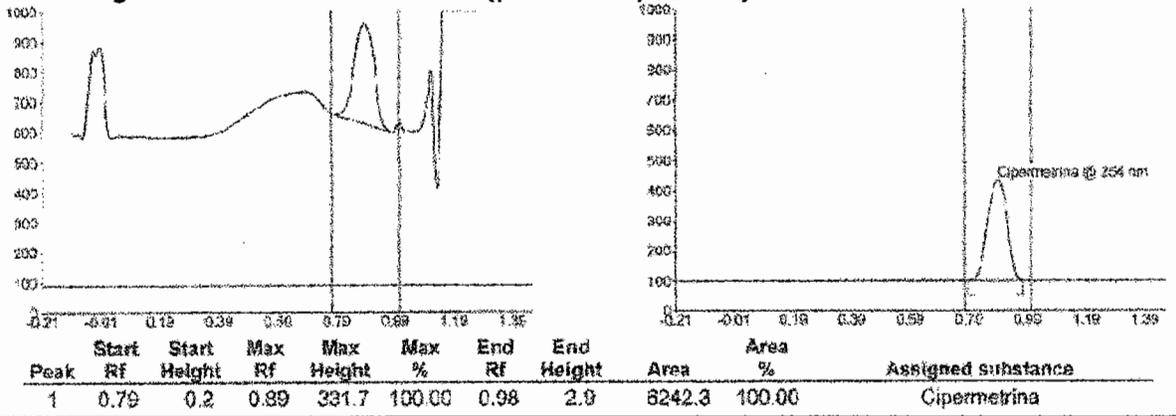
Fuente: Datos Experimentales

Cromatograma No. 46: Reactor "F" (segunda repetición)



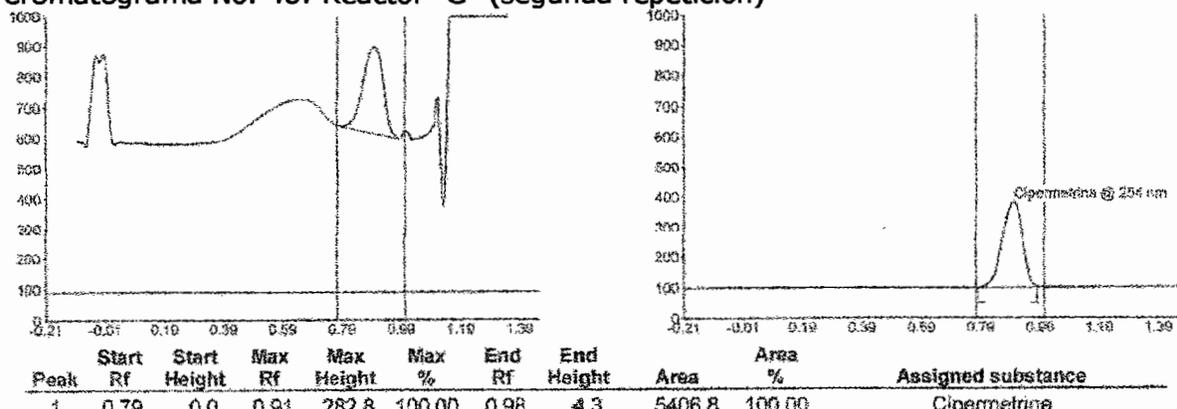
Fuente: Datos Experimentales

Cromatograma No. 47: Reactor "G" (primera repetición)



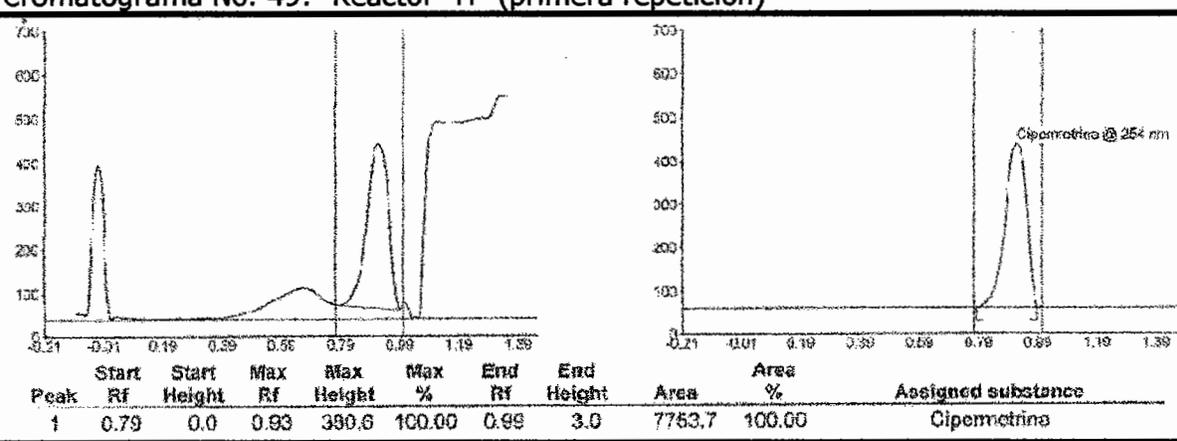
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 48: Reactor "G" (segunda repetición)**



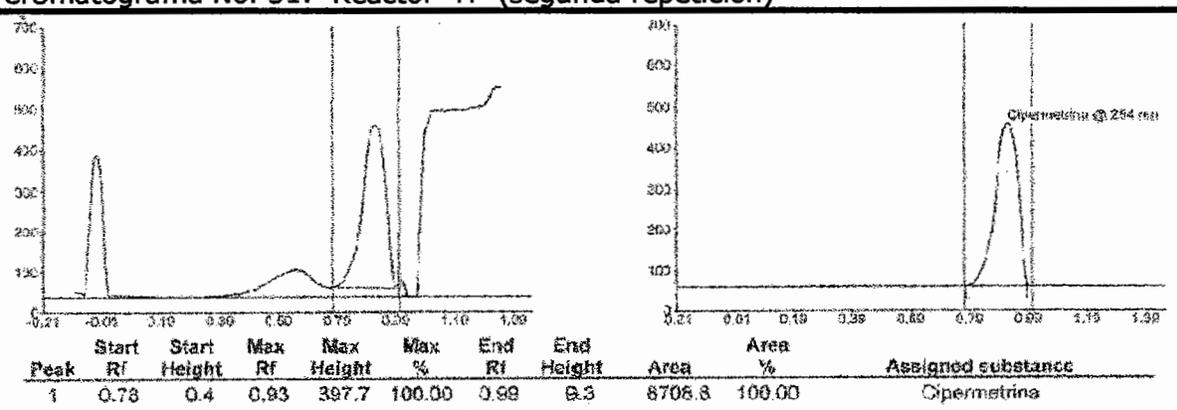
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 49: Reactor "H" (primera repetición)**



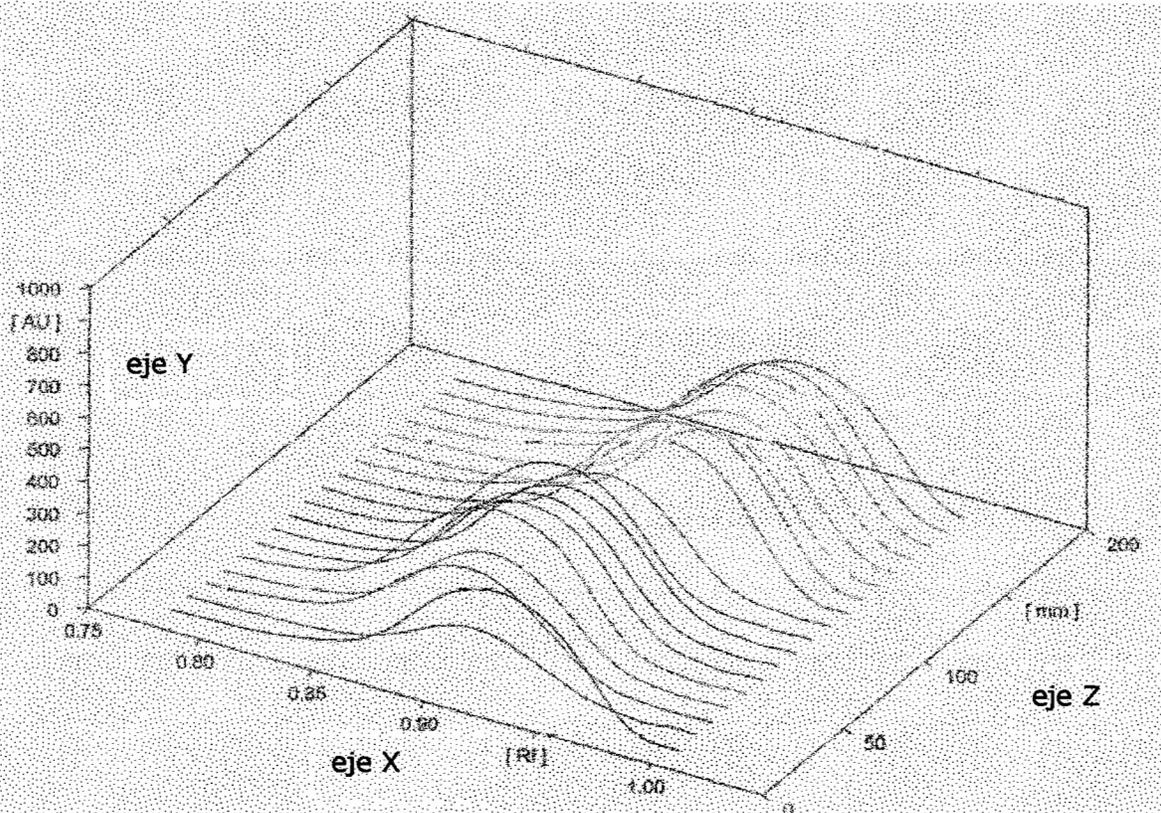
Fuente: Datos Experimentales

**Cromatograma No. 51: Reactor "H" (segunda repetición)**



Fuente: Datos Experimentales

Cromatograma No. 51: Cromatograma integrado de todos los reactores de glifosato picos del analito, obtenidos en todos los reactores.



Descripción: Para el eje "X", se tiene la escala de valores Rf obtenidos por las muestras; para el eje "Y", se observa la escala unidades de absorbancia; para el eje "Z", se presenta una separación entre cada muestra de 10 mm. Este cromatograma únicamente se presenta el pico del analito de interés.

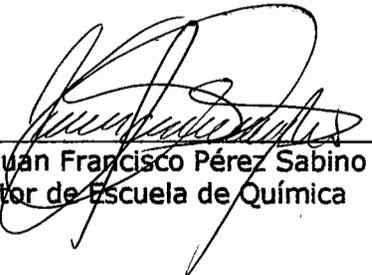
Fuente: Datos Experimentales



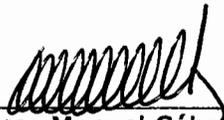
Byron Francisco Fuente Juarez  
Autor



Lic. Eduardo Roble  
Asesor



Phd. Juan Francisco Pérez Sabino  
Director de Escuela de Química



Phd. Óscar Manuel Cobar Pinto  
Decano Facultad Ciencias Química y Farmacia