

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

Troya Esquivel Daniel Andrés

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE ALACLOR Y ATRAZINA EN  
MUESTRAS SINTÉTICAS**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO  
QUÍMICO**

**DANIEL ANDRÉS TROYA ESQUIVEL**  
danitroya@hotmail.com

**DIRECTOR: ING. WILLIAM ESTUARDO VILLACÍS OÑATE, MSc.**  
william.villacis@epn.edu.ec

**Quito, octubre 2016**

© Escuela Politécnica Nacional (2016)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, Daniel Andrés Troya Esquivel, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

Daniel Andrés Troya Esquivel

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por el Sr. Daniel Andrés Troya Esquivel bajo mi supervisión.

---

**Ing. William Estuardo Villacís Oñate, MSc.**  
**DIRECTOR DE PROYECTO**

## **AUSPICIO**

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto interno PII-DCN-007-2016 “Estudio de la remoción de dos herbicidas clorados: atrazina y alaclor de efluentes acuosos mediante Fenton modificado con EDTA y con luz UV, y ozonificación continua catalítica homogénea con sales de Fe (II) y Mn (II)”, que se ejecutó en el Departamento de Ciencias Nucleares.

## **AGRADECIMIENTO**

A mis padres por su apoyo incondicional, por ser un ejemplo permanente en mi vida.

Al Ing. William Villacís por su paciencia, consejos, apoyo, por el tiempo invertido para el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Florinella Muñoz, quien colaboró y aportó sus conocimientos y experiencia en la realización de este proyecto.

Al Departamento de Ciencias Nucleares, por acogerme en sus laboratorios y darme la oportunidad de realizar el presente trabajo, en especial a Paito por su apoyo.

A mis amigos Salomé, Pablo, Mario y David quienes hicieron esta etapa de mi vida estudiantil enriquecedora y amena.

## **DEDICATORIA**

A mis padres, mis hermanos y Pame

## Estudio de la degradación de alaclor y atrazina en muestras sintéticas

**Resumen:** La atrazina y el alaclor son pesticidas clorados de uso cotidiano en cultivos de maíz y caña de azúcar en Ecuador. Existe una creciente preocupación sobre estos pesticidas y sus metabolitos por su presencia en suelos y cuerpos de agua. Debido a que muestran bajas velocidades de degradación, se planteó estudiar la degradación de los pesticidas clorados alaclor y atrazina mediante procesos de oxidación avanzada como la reacción Fenton tradicional y modificada con EDTA y luz UV en muestras sintéticas de agua (25 ppm de atrazina y 60 ppm de alaclor). Las reacciones de degradación de los pesticidas se ajustaron a cinéticas de pseudo primer orden. Se emplearon cuatro relaciones molares  $H_2O_2:Fe^{2+}$  para el Fenton tradicional y con la mejor relación (95,5:1) se obtuvo un 98,60 % de remoción de atrazina y 99,70 % de alaclor en 90 min de tratamiento. Se probaron dos relaciones molares de acomplejamiento (1:1 y 2:1) para la formación del complejo EDTA: $Fe^{2+}$ . La mejor relación molar (1:1) permitió degradar 90,24 % de atrazina y para el caso de alaclor la concentración de este pesticida estuvo por debajo del límite de detección ( $LOD_{\text{alaclor}} = 0,06$  ppm) después de 60 min de reacción. La aplicación de luz UV al sistema Fenton modificado permitió incrementar las constantes de velocidad de reacción hasta 17 veces en la degradación de atrazina y en 11 veces en la degradación de alaclor. Las mejores condiciones del tratamiento foto-Fenton permitieron la degradación de la atrazina y el alaclor por debajo de sus límites de detección en agua ( $LOD_{\text{atrazina}} = 0,03$  ppm), después de 15 min para el primero y después de 5 min para el segundo.

**Palabras clave:** Procesos de oxidación avanzada, Fenton modificado, foto-Fenton, EDTA, pesticidas clorados.

## Study of the removal of alachlor and atrazine in synthetic samples

**Abstract:** Atrazine and alachlor are chlorinated pesticides commonly used in crops of sugar cane and corn in Ecuador. There is an increasing environmental concern about the pesticides and their metabolites, especially in soils and water bodies. Since these pesticides are persistent in the environment and exhibit slow rates of degradation, the degradation of the chlorinated pesticides alachlor and atrazine through modified Advanced Oxidation Processes like traditional Fenton and Fenton modified with EDTA and UV light, in synthetic samples in water (25 ppm of atrazine and 60 ppm of alachlor) was studied. Pseudo first order kinetics for the removal of atrazine and alachlor was confirmed. Four molar ratios  $H_2O_2:Fe^{2+}$  were tested for the traditional Fenton and with the best conditions (95,5:1), a 98,60 % removal of atrazine and 99,70 % removal of alachlor with 90 minutes of treatment were achieved. Two chelation molar ratios (1:1 and 2:1) were tested to create the complex EDTA- $Fe^{2+}$ . The best ratio (1:1) allowed a 90,24 % removal of atrazine and a value of alachlor under the limit of detection of the method ( $LOD_{\text{alachlor}} = 0,06$  ppm) within 60 minutes. The addition of UV light to the modified Fenton increased the reaction kinetics constants for the removal of atrazine in 17 times and 11 times for the removal of alachlor. The best conditions of the modified photo-Fenton permitted a degradation of atrazine's below the LOD (0,03 ppm) within 15 minutes and in 5 minutes for alachlor.

**Keywords:** Advanced oxidation processes, modified Fenton, photo-Fenton, EDTA, chlorinated pesticides.

### 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas ha crecido la lista de sustancias catalogadas como contaminantes de preocupación emergente (de sus siglas en inglés, CECs) debido a su presencia en el ambiente y su potencial toxicidad. Dicho término es usado para referirse a compuestos que históricamente no se consideraban contaminantes y también para los descubiertos en el ambiente recientemente como es el caso de los metabolitos de la atrazina y el alaclor (Lapworth et al., 2012; OMS, 2003a). El alaclor (cancerígeno) y la atrazina (teratogénica y mutagénica) son pesticidas de uso cotidiano en cultivos de maíz y caña de azúcar en Ecuador que en el año 2013 registraron importaciones de 12 000 kg y 519 750 kg respectivamente, de acuerdo con la Agencia

Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro (Agrocalidad, 2015 y 2016). La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido un valor límite en el agua potable de 0,02 mg/L para el alaclor y 2 mg/L para la atrazina (OMS, 2003 a y b). Según el Programa de las Naciones Unidas para el medio Ambiente (2011) y la OMS (2003c) se han encontrado ambos pesticidas y sus metabolitos en aguas subterráneas en varios países debido a sus elevados valores de movilidad en el suelo (Ahmad y Rahman, 2009; Peter y Weber, 2005). De acuerdo con Agrocalidad (2016), la atrazina y el alaclor se encuentran dentro de la categoría toxicológica III (poco peligrosos); sin embargo, en la clasificación para la OMS (2003d) son de clase II, es decir moderadamente peligrosos.



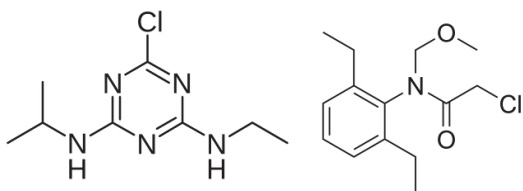


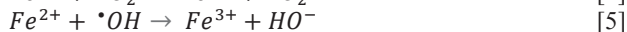
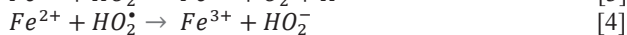
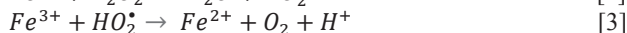
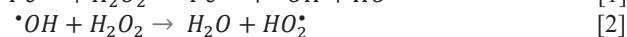
Figura 1. Estructura química de la atrazina (izquierda) y del alaclor (derecha)

En la Figura 1 se observa la estructura de la atrazina, que es un pesticida del grupo de las triazinas y el alaclor, que es una cloroacetanilida (Wantala et al., 2011). El anillo aromático de la atrazina, con tres átomos de nitrógeno, consta de tres sustituciones: un halógeno, una etilamina y una propilamina (Gallard y De Laat, 2000).

Los pesticidas son sustancias complejas generalmente con baja biodegradabilidad y resistentes a los tratamientos convencionales, por lo cual se propone el uso de procesos de oxidación avanzada (POAs) (Dantas et al., 2008).

Los POAs, entre ellos el proceso Fenton y sus modificaciones, se caracterizan por generar radicales hidroxilo (altamente inestables y con un alto potencial de oxidación), que reaccionan con sustancias orgánicas por abstracción de hidrógeno o adición electrofílica a dobles enlaces o reaccionan con anillos aromáticos con sustituciones (Colin, 2006; Merli et al., 2003; Von Sonntag y Von Gunten, 2012). Por lo tanto, la presencia de dobles enlaces y anillos aromáticos en los pesticidas, permite que sean degradados al reaccionar con radicales hidroxilos.

El agente Fenton es una mezcla del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), y  $Fe^{2+}$ , donde el hierro inicia y cataliza la reacción de descomposición de  $H_2O_2$  para generar radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ). El proceso Fenton tradicional es una reacción en cadena donde la Ecuación 1 inicia el proceso, las Ecuaciones 2 y 3 continúan el mismo y las Ecuaciones 4 y 5 ponen fin al ciclo (Barbusinski, 2005)

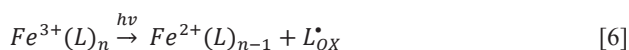


En caso de emplearse en exceso la cantidad de peróxido de hidrógeno este podría actuar como un "scavenger" del radical hidroxilo, puesto que puede reaccionar como se muestra en la Ecuación 2 (Nam et al., 2001), lo que limitaría su poder de oxidación.

El estrecho rango de pH de aplicabilidad del Fenton tradicional ( $2 < pH < 3$ ) y la necesidad de un control permanente para evitar la precipitación de oxihidróxidos de hierro, son una limitación del procedimiento (Kang y Wang, 2000). La modificación del tratamiento con un agente quelante permite mantener soluble el  $Fe^{3+}$  para poder generar  $Fe^{2+}$  a pH neutro (Huang et al., 2013), de esta forma el

tratamiento pueda llevarse a cabo en un margen más amplio de pH de forma homogénea (Dantas et al., 2008). Estudios como el de Bolobajev et al. (2015), donde se degradó alaclor mediante Fenton modificado a pH neutro con ácido ascórbico han demostrado que la presencia de un agente quelante mejora el proceso sustancialmente.

El foto-Fenton usa la radiación UV para mejorar la reacción de regeneración del  $Fe^{2+}$  a partir del  $Fe^{3+}$  formado. Además para crear complejos fotoactivos y más radicales hidroxilo. Los complejos formados tienen típicamente mayores coeficientes de extinción molar en las regiones UV cercano y visible que los complejos agua- $Fe^{3+}$ . Adicionalmente, la fotoexcitación a través de la transferencia de carga de ligando a metal tiende a la producción de  $Fe^{2+}$  como se muestra en la Ecuación 6 (De la Cruz et al., 2012).



De Luca et al. (2014) estudiaron el tratamiento foto-Fenton modificado a pH neutro con varios agentes quelantes para degradar sulfametoxazol y determinaron que el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) presenta más estabilidad frente a la radiación UV respecto a el ácido oxálico y el ácido tartárico, por lo cual es ideal para el tratamiento foto-Fenton. Además establecen que el EDTA forma especies fotoactivas ( $EDTA:Fe^{2+}$ ) que actúan conjunta y favorablemente con los iones hidróxido como agentes oxidantes.

Por otra parte, de acuerdo a Isch (2016) quien realizó un tratamiento de efluentes contaminados con surfactantes mediante el tratamiento Fenton modificado con EDTA, la formación del complejo  $EDTA:Fe^{2+}$  se debe realizar con la relación molar 1:1, sin embargo De Luca et al. (2014) sugieren que la relación 1:1 puede no ser ideal para la formación del complejo ya que no garantizaría que todos los iones  $Fe^{2+}$  hayan sido quelados correctamente, lo que podría provocar su posterior precipitación.

El objetivo de la presente investigación fue estudiar la degradación de los pesticidas clorados alaclor y atrazina mediante la reacción de Fenton modificada con EDTA y luz UV en muestras sintéticas con la finalidad de evaluar el aporte de la luz UV y el uso de un agente quelante.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Determinación de la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y los iones ferroso que permita la degradación de los compuestos pesticidas.

Se construyó un foto-reactor como está representado en la Figura 2, con dos planchas de agitación magnéticas, sobre las cuales se colocaron dos sistemas de refrigeración para mantener constante la temperatura de las reacciones ( $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Cada sistema de refrigeración tuvo un orificio para el ingreso del fluido refrigerante (agua a  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), y para la salida del mismo. En ellos se colocó la caja Petri en la cual se llevaron a cabo las reacciones con la solución de pesticidas. Todo el sistema estuvo protegido por una caja de madera en cuya tapa

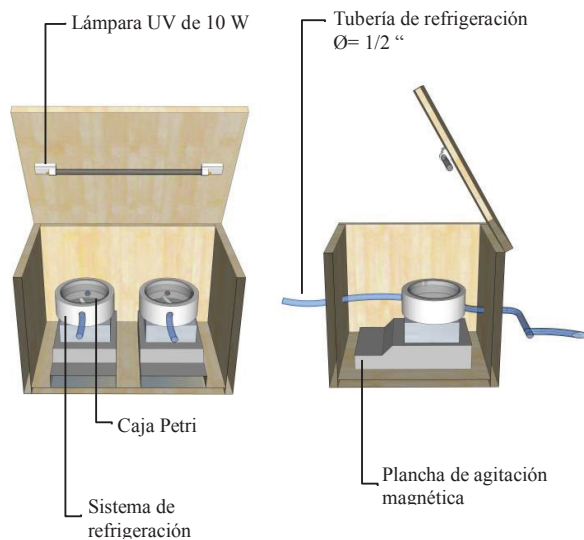


Figura 2. Vista lateral y frontal del reactor a escala de laboratorio que se utilizó en las pruebas experimentales

se instaló una lámpara UV de longitud de onda corta de 10 W con emisión primaria de 254 nm ubicada a 5 cm de la solución. La caja constó de orificios que permitieron el ingreso y salida del fluido refrigerante para garantizar la obtención de cinéticas isotérmicas, ya que la lámpara emite calor.

Para la cuantificación e identificación de los pesticidas en las soluciones sintéticas en agua se empleó un equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con detector UV marca Agilent Technologies modelo 1120 Compact LC y una columna Zorbax C18 de 15 cm de longitud con un diámetro interno de 4,6 mm. La metodología empleada para la medición de los pesticidas se basó en la que Lizama et al. (2014) utilizaron en su investigación. Las condiciones usadas fueron: relación de la fase móvil acetonitrilo grado y agua tipo HPLC 50:50 con un flujo de 1 mL/min, temperatura de la columna 35 °C, y la longitud de onda usada por el detector fue de 218 nm. En estas condiciones los tiempos de retención fueron aproximadamente de 4 min para la atrazina y de 12 min para el alaclor.

Para la construcción de las curvas de calibración de cada pesticida se preparó una solución madre con los dos estándares Dr. Ehrenstorfer GmbH de atrazina y alaclor con 99,0 % y 98,5 % de pureza, respectivamente. Se midieron soluciones en el rango de 0,03 a 30 ppm para la atrazina y 0,06 a 70 ppm para el alaclor, a partir de la dilución de la solución madre en diez puntos equidistantes con mediciones por duplicado, que corresponden a las concentraciones empleadas en el estudio del tratamiento electro-Fenton realizado por Lizama et al. (2014).

Se preparó una solución con agua tipo HPLC con concentración de 60 ppm de alaclor y 25 ppm de atrazina mezclados con productos comerciales Atrazina 90 y Alanox 480. Para la preparación de la solución en el caso de la

atrazina se empleó una balanza analítica y para el alaclor una micropipeta.

En el reactor *batch* previamente descrito, se realizó el tratamiento Fenton tradicional con cuatro relaciones molares entre  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  (9,6:1; 24,1:1; 47,8:1 y 95,5:1) en un diseño completamente aleatorio, con una concentración constante de iones  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,001 M y un pH inicial de 2,8 (De Luca et al., 2014). Se realizaron mediciones a distintos tiempos de reacción para calcular el porcentaje de remoción y la concentración final de los pesticidas.

El análisis estadístico se efectuó por medio del software Statgraphics Centurion XVII en versión 16.1.18. Se realizó un análisis de varianza con un 95 % de confianza y se utilizó el método de Fisher para la cuantificación de las diferencias significativas.

## 2.2 Análisis del efecto de la relación molar entre el agente quelante EDTA y los iones ferroso en la formación del complejo EDTA- $\text{Fe}^{2+}$ en el sistema Fenton para la degradación de los pesticidas.

Se prepararon dos soluciones concentradas de complejo EDTA- $\text{Fe}^{2+}$  0,01 M con relaciones molares de 1:1 y de 2:1 puesto que De Luca et al. (2014) establecen que el exceso de agente quelante durante la reacción podría recapturar el hierro que se libera de complejos destruidos. El complejo EDTA- $\text{Fe}^{2+}$  en ambos casos se formó a un pH acondicionado de 2,8 con agitación durante 30 min, seguido de un aumento de pH a 7 (Klamerth et al., 2013).

El tratamiento se realizó con dos relaciones molares entre el complejo EDTA- $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (24,1:1; 47,8:1) conjuntamente con dos soluciones de complejo (relaciones de acomplejamiento) para tener un diseño experimental  $2^2$ . La solución de pesticidas tuvo un pH inicial neutro. Para determinar el porcentaje de remoción de los pesticidas se realizarán mediciones a distintos tiempos de reacción. Con el fin de obtener resultados comparables de las distintas condiciones se efectuó un estudio cinético.

## 2.3 Evaluación del efecto de la adición de luz UV en el sistema Fenton modificado con EDTA para obtener los mejores resultados de degradación de pesticidas.

Se seleccionó la mejor entre las relaciones molares de acomplejamiento de EDTA: $\text{Fe}^{2+}$  descritas en el objetivo previo (1:1 y 2:1) para efectuar pruebas de degradación de los pesticidas con la adición de luz UV al sistema Fenton modificado.

Se utilizaron además dos relaciones molares entre peróxido de hidrógeno y complejo EDTA: $\text{Fe}^{2+}$  (24,1:1 y 47,8:1) para un diseño completamente aleatorio. El tratamiento se realizó con la presencia de una lámpara UV de 10 W con emisión a los 254 nm colocada a 5 cm de la solución. Se realizaron mediciones a distintos tiempos de reacción para determinar el porcentaje de remoción del pesticida y se realizó un estudio cinético.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Resultados de la determinación de la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y los iones ferroso que permiten la degradación de los compuestos pesticidas.

Al realizar un estudio cinético de la degradación de atrazina y alaclor mediante los tratamientos Fenton tradicional a pH 2,8 con las cuatro relaciones molares presentadas en la Tabla 1, se determinó que los tratamientos demuestran presentar la formación de un exceso de radicales  $\cdot\text{OH}$  puesto que sus cinéticas de degradación se ajustaron al modelo cinético de pseudo primer orden. Sin embargo los coeficientes de determinación menos próximos a la unidad corresponden a la relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  de menor valor (9,6:1) tanto para el análisis cinético de la reacción de degradación de la atrazina como la correspondiente del alaclor, debido a que la formación de radicales  $\cdot\text{OH}$  está limitada por la concentración de peróxido de hidrógeno como se presentó en la Ecuación 1 (Barbusinski, 2005).

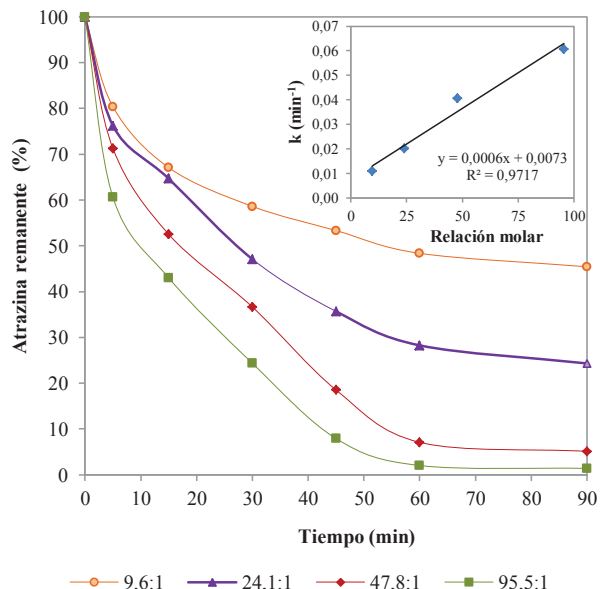
Se realizó una regresión lineal entre las constantes de velocidad de pseudo primer orden y las relaciones molares de cada tratamiento como se observa en los insertos de las Figuras 3 y 4, y se determinó que tanto para la atrazina como para el alaclor los valores de las constantes de velocidad se incrementaron de forma aproximadamente lineal con el aumento en la relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ . Dicha correlación se evidencia en los valores de  $R^2$  próximos a la unidad (0,9717 para la atrazina y 0,8103 para el alaclor) Por lo tanto, se puede establecer que la cantidad de radicales  $\cdot\text{OH}$  formados probablemente solo depende de la concentración de peróxido de hidrógeno presente (De Luca et al., 2014).

Mediante la gráfica de medias de las constantes de velocidad de reacción de degradación de cada tratamiento se encontró que existió una diferencia estadísticamente significativa entre todos los tratamientos para la degradación de atrazina. Sin embargo, no existieron diferencias significativas entre los tratamientos 24,1:1 y 47,8:1 en el caso del alaclor.

De acuerdo a Nam et al. (2001) las constantes de velocidad de reacción de degradación de pseudo primer orden del alaclor de los tratamientos 24,1:1 y 47,8:1 no presentaron diferencias significativas, probablemente debido a que la alta concentración presente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tuvo un efecto de

**Tabla 1.** Constantes de velocidad de pseudo primer orden y coeficientes de correlación para la degradación de atrazina y alaclor mediante Fenton tradicional con un pH inicial de 2,8

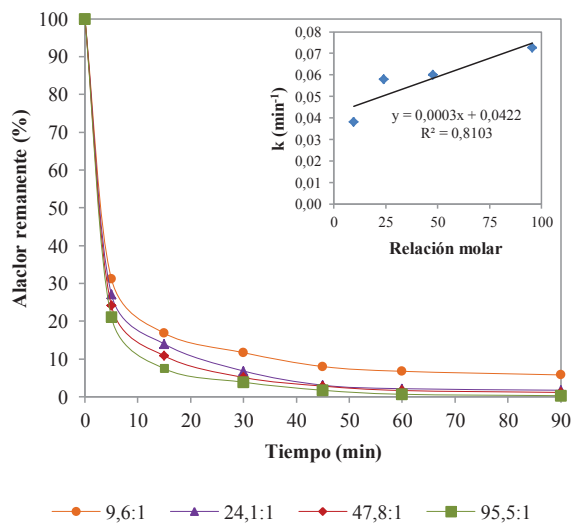
Tratamiento	Atrazina		Alaclor	
	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
9,6:1	0,0109	0,8958	0,0382	0,8009
24,1:1	0,0201	0,9817	0,0579	0,9073
47,8:1	0,0407	0,9726	0,0602	0,8897
95,5:1	0,0607	0,9708	0,0727	0,9148



**Figura 3.** Cinética de degradación de atrazina mediante Fenton tradicional para diferentes relaciones molares de  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  (pH=2,8,  $[\text{Fe}^{2+}]=0,001\text{ M}$ )  
 Inserto: regresión lineal de las constantes de velocidad de pseudo primer orden y la relación molar de cada tratamiento

“scavenger”, lo cual favoreció a la reacción correspondiente a la Ecuación 2 y de esta forma el peróxido de hidrógeno compitió con los pesticidas (25 ppm de atrazina y 60 ppm de alaclor) en la reacción con los radicales hidroxilos.

Las menores concentraciones de atrazina y alaclor residual se obtuvieron con la relación molar 95,5:1 de  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ . Se consiguió un 98,60 % de remoción de atrazina y 99,70 % de alaclor al cabo de 90 min, puesto que este tratamiento fue el que tuvo las mayores velocidades de degradación de los pesticidas.



**Figura 4.** Cinética de degradación de alaclor mediante Fenton tradicional para diferentes relaciones molares de  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  (pH=2,8,  $[\text{Fe}^{2+}]=0,001\text{ M}$ )  
 Inserto: regresión lineal de las constantes de velocidad de pseudo primer orden y la relación molar de cada tratamiento

Al efectuar un análisis estadístico se determinó que existieron diferencias significativas entre las constantes de reacción de atrazina y alaclor para las mismas condiciones y al comparar los porcentajes remanentes de los pesticidas en cada tratamiento, se evidenció que la atrazina presentó mayor dificultad para ser degradado que el alaclor cuando se encuentran en una mezcla.

Las diferencias en la degradación de la atrazina y alaclor probablemente se asocian a sus estructuras químicas puesto que estudios realizados por Von Sonntag y Von Gunten (2012) han demostrado que los radicales hidroxilos son más reactivos con anillos bencénicos sustituidos como es el caso del alaclor, que con compuestos aromáticos heterocíclicos como es el caso de la atrazina.

Las relaciones molares 24,1:1 y 47,8:1 fueron seleccionadas para ser utilizadas en las siguientes etapas de esta investigación, puesto que se ajustaron mejor al modelo cinético de pseudo primer orden que la relación 9,6:1 de acuerdo al valor del coeficiente de determinación y no se escogió la relación 95,5:1 ya que al usarse en el tratamiento foto-Fenton UV la degradación de alaclor se llevó a cabo en menos de 2 min lo cual dificultó la obtención de valores confiables para el análisis cinético.

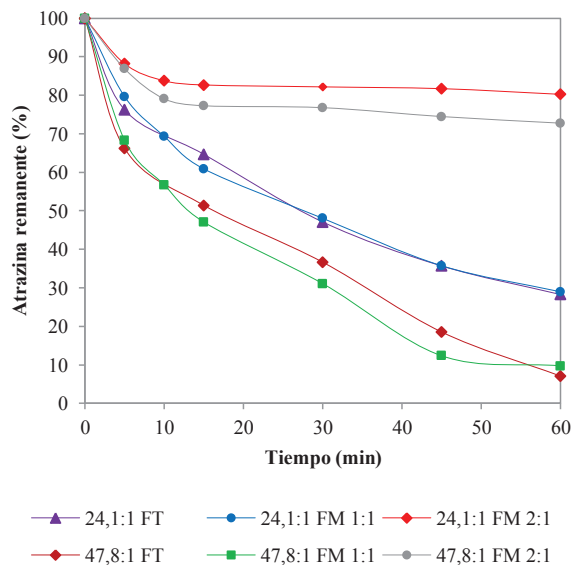
**3.2 Resultados del análisis del efecto de la relación molar entre el agente quelante EDTA y los iones ferrosos en la formación del complejo EDTA-Fe<sup>2+</sup> en el sistema Fenton modificado para la degradación de los pesticidas.**

En la Tabla 2 se muestran las constantes de velocidad de pseudo primer orden junto con los coeficientes de determinación de los distintos tratamientos nombrados en función de sus condiciones de la siguiente forma: relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup>, tipo de tratamiento (FT o FM) y a continuación se colocó la relación molar para la formación del complejo EDTA-Fe<sup>2+</sup>.

Al observar las constantes de velocidad de la degradación tanto de atrazina como de alaclor de los procesos que emplearon una relación molar de acomplejamiento EDTA-Fe<sup>2+</sup> de 2:1, se evidenció que el tratamiento fue mucho menos rápido respecto al Fenton tradicional y al Fenton

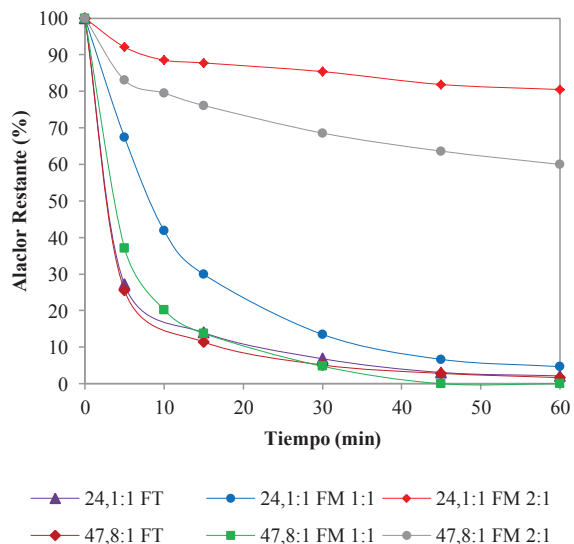
**Tabla 2.** Constantes de velocidad de pseudo primer orden y coeficientes de correlación para la degradación de atrazina y alaclor mediante Fenton tradicional (FT), Fenton modificado (FM) con dos relaciones de acomplejamiento entre EDTA y Fe<sup>2+</sup>

Tratamiento	Atrazina		Alaclor	
	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
24,1:1 FT	0,0201	0,9817	0,0579	0,9073
24,1:1 FM 1:1	0,0196	0,9758	0,0512	0,9679
24,1:1 FM 2:1	0,0125	0,9453	0,0030	0,8172
47,8:1 FT	0,0407	0,9726	0,0602	0,8897
47,8:1 FM 1:1	0,0388	0,9776	0,0953	0,9410
47,8:1 FM 2:1	0,0174	0,9152	0,0073	0,8782

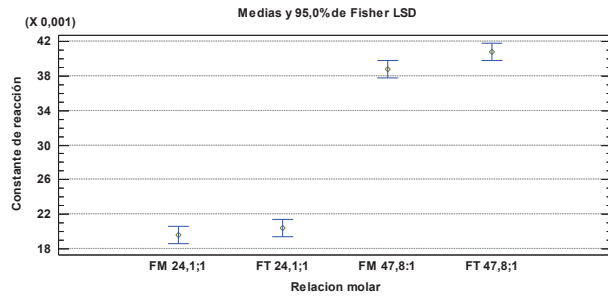


**Figura 5.** Cinética de degradación de atrazina mediante Fenton tradicional y Fenton Modificado con diferentes relaciones molares de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup> y relaciones de acomplejamiento (pH=2,8 [Fe<sup>2+</sup>]=0,001 M y pH= 7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>]=0,001 M)

modificado con EDTA donde se empleó una relación molar de acomplejamiento de 1:1. Esto se debe probablemente a que el exceso de EDTA no acomplejado actuó como un “scavenger” e impidió que los radicales hidroxilo reaccionaran con los pesticidas de forma apropiada, contrario a lo propuesto por De Luca et. al. (2014), que sugirieron que el exceso de EDTA podría recapturar iones ferrosos que se liberan producto de la degradación del complejo. Además, en la Tabla 2 se muestra que los coeficientes de correlación del FM 2:1 son los que menos se ajustan a una cinética de pseudo primer orden, debido probablemente a la presencia de EDTA no acomplejado.



**Figura 6.** Cinética de degradación de alaclor mediante Fenton tradicional y Fenton modificado con diferentes relaciones molares de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup> y relaciones de acomplejamiento (pH=2,8 [Fe<sup>2+</sup>]=0,001 M y pH= 7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>]=0,001 M)



**Figura 7.** Comparación de la constante cinética de degradación de atrazina mediante Fenton tradicional y Fenton modificado con relación molar de formación del complejo 1:1

De acuerdo con Engelmann et al. (2003), la aplicación de complejos de EDTA-Fe permite alcanzar valores de constantes cinéticas hasta 30 veces superiores a las obtenidas en los tratamientos Fenton tradicional; sin embargo, no se obtuvieron resultados similares, esto puede deberse a que se empleó una baja concentración de complejo (0,001 M) y debido a que los pesticidas son sustancias difíciles de degradar que generan subproductos que también consumen radicales hidroxilo para su degradación (Bolobajev et al., 2015).

En estudios similares, en los cuales se empleó el tratamiento FM con EDTA a pH neutro para la degradación de surfactantes, se observa un efecto catalítico mayor respecto al tratamiento Fenton tradicional probablemente debido a que se usaron concentraciones hasta cuarenta veces mayores de complejo EDTA-Fe<sup>2+</sup> (Isch, 2016).

Por otra parte, al efectuar un análisis estadístico entre las constantes de velocidad de los tratamientos 24,1:1 FT y 24,1:1 FM 1:1, se determinó que para la atrazina no existieron diferencias significativas como se muestra en la Figura 7, mientras que para el alaclor sí se observaron. El alaclor a diferencia de la atrazina, se degradó con una velocidad de reacción menor con el tratamiento FM respecto al tratamiento FT.

Para el caso de los tratamientos FT y FM 1:1 en los cuales se empleó la relación molar 47,8:1, mediante un estudio estadístico se determinó que no existieron diferencias estadísticamente significativas en la degradación de atrazina. Sin embargo, hubo una diferencia significativa en la cinética de degradación de alaclor, ya que mediante el tratamiento FM 1:1 la velocidad de degradación fue mayor que la del tratamiento FT, resultado inverso a lo ocurrido en la relación 24,1:1.

En los tratamientos con relación de formación de complejo 1:1 existe una catálisis homogénea (Isch, 2016); sin embargo, la concentración de complejo propuesta por Lizama et al. (2014) pudo haber sido insuficiente, o probablemente se empleó una concentración elevada de peróxido de hidrógeno respecto a la concentración de catalizador, lo que provocaría la degradación del complejo.

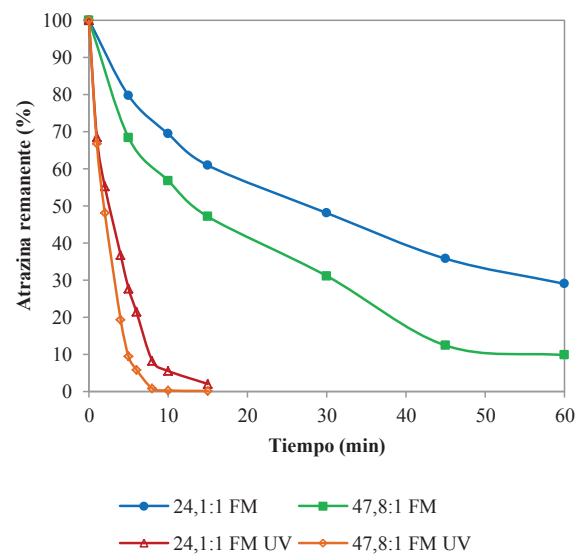
**Tabla 3.** Constantes de velocidad de pseudo primer orden y coeficientes de correlación para la degradación de atrazina y alaclor mediante Fenton modificado (FM) y Fenton modificado con luz UV (FM UV) con relación de acomplejamiento entre EDTA y Fe<sup>2+</sup> de 1:1

Tratamiento	Atrazina		Alaclor	
	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
24,1:1 FM	0,0196	0,9758	0,0512	0,9679
24,1:1 FM UV	0,3556	0,9707	0,6263	0,9902
47,8:1 FM	0,0388	0,9776	0,0953	0,9410
47,8:1 FM UV	0,4774	0,9898	1,1680	0,9692

### 3.3 Resultados de la evaluación del efecto de la adición de luz UV en el sistema Fenton modificado con EDTA para la degradación de los pesticidas.

En la Tabla 3 se muestran las constantes de velocidad y los coeficientes de correlación de una cinética calculada de pseudo primer orden del tratamiento FM con una relación de acomplejamiento 1:1 para la formación del complejo con y sin luz UV. Se observó que tanto para la degradación de atrazina como de alaclor, el uso de luz UV tuvo un efecto positivo puesto que incrementó las constantes de velocidad. En el caso de la atrazina existió un aumento de la constante de velocidad de hasta 17 veces por efecto de la luz UV mientras que para el alaclor el incremento de la constante fue de 11 veces aproximadamente respecto al tratamiento sin luz UV para las dos relaciones molares.

En general, la adición de luz UV mejoró al tratamiento Fenton modificado, sin embargo hubo un efecto mayor en el caso que se empleó una menor cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La concentración de peróxido de hidrógeno (3 300 ppm) en el tratamiento 47,8:1 FM UV probablemente provocó una



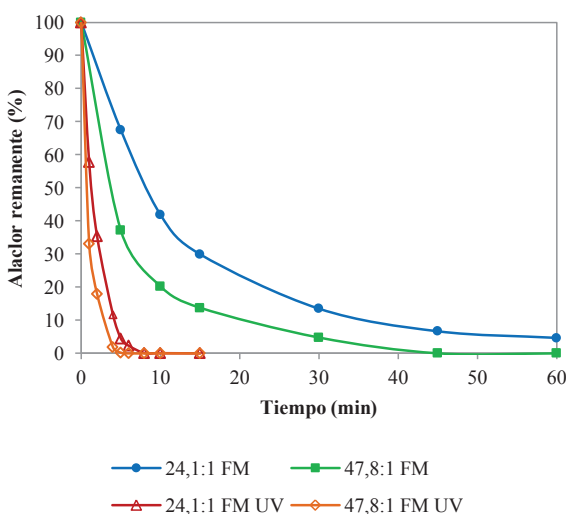
**Figura 8.** Cinética de degradación de atrazina mediante Fenton modificado con diferentes relaciones molares de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup> con relación de acomplejamiento 1:1 con y sin luz UV<sub>254</sub> (pH= 7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>]=0,001 M)

mayor generación de radicales hidroxilos que no solo degradaron a los pesticidas sino también al complejo, lo cual se comprobó durante la experimentación puesto que se observó la precipitación de hierro.

En la Figura 8, se observa la degradación de atrazina con el tratamiento Fenton modificado con y sin luz UV. Se determinó que la presencia de luz UV incrementó la velocidad de reacción de tal manera que la concentración de atrazina fue menor al límite de detección del método ( $\text{LOD}_{\text{atrazina}} = 0,03 \text{ ppm}$ ), a partir de los 15 min para las dos relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{EDTA-Fe}^{2+}$  (24,1:1 y 47,8:1). En la Figura 9 se observa de igual forma, la degradación de alaclor mediante el tratamiento Fenton modificado con y sin luz UV. Al igual que en los experimentos previos, el alaclor presentó una velocidad de degradación mayor que la atrazina cuando se encuentran juntos en una mezcla, puesto que su concentración fue menor que el límite de detección del método ( $\text{LOD}_{\text{alaclor}} = 0,06 \text{ ppm}$ ) a partir de los 8 min para la relación 24,1:1 y desde los 5 min para la relación molar 47,8:1.

El Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA) regula la concentración de contaminantes de las descargas a alcantarillados, cuerpos de agua dulce y cuerpos de agua marina en el Ecuador. En las Tablas 8, 9 y 10 del Anexo 1 del Libro VI del TULSMA se establece que la concentración máxima de descarga de pesticidas clorados para alcantarillado, agua dulce y agua marina es de 0,05 mg/L y por otra parte, en la Tabla 2 se determina que la concentración máxima para la preservación de la vida acuática es de 0,01 mg/L (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2015).

Por lo tanto, la descarga de efluentes con pesticidas clorados como atrazina y alaclor no debería superar en ningún caso una concentración de 0,05 ppm. Debido a que el LOD del método que se empleó para la atrazina fue de 0,03 ppm y de



**Figura 9.** Cinética de degradación de alaclor mediante Fenton modificado con diferentes relaciones molares de  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  con relación de acomplejamiento 1:1 con y sin luz UV<sub>254</sub> ( $\text{pH} = 7$ ,  $[\text{EDTA-Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ )

0,06 ppm para el alaclor, no se puede determinar si los presentes tratamientos permitirían alcanzar la normativa para el caso del alaclor.

El tratamiento FM con luz UV con una relación de acomplejamiento  $\text{EDTA:Fe}^{2+}$  1:1 permitió degradar la atrazina bajo el  $\text{LOD}_{\text{atrazina}}$  (0,03 ppm) al cabo de 15 min de tratamiento con las dos relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{EDTA-Fe}^{2+}$  que se usaron (24,1:1 y 47,8:1), es decir el tratamiento cumpliría la normativa. Para el caso del alaclor con el mismo tratamiento a partir de los 8 min la concentración se encontró bajo el  $\text{LOD}_{\text{alaclor}}$  del método (0,06 ppm) por lo cual se puede presumir en función de la tendencia de la cinética de degradación de la Figura 9, que con 15 min de tratamiento se podría llegar a concentraciones menores que 0,05 ppm.

El tratamiento FT con ninguna de las cuatro relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  durante 90 min de tratamiento permite llegar a los valores establecidos por el TULSMA. El Fenton modificado con EDTA con la relación de acomplejamiento 2:1 no permitió alcanzar las concentraciones establecidas en el TULSMA en ningún caso. El Fenton modificado con EDTA con relación molar de acomplejamiento 1:1 sin luz UV, logró llegar a valores bajo el LOD para el alaclor al cabo de 60 min de tratamiento.

#### 4. CONCLUSIONES

Las mejores condiciones para degradar atrazina y alaclor mediante el tratamiento Fenton tradicional se lograron con la relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  de 95,5:1, puesto que se obtuvo una constante de velocidad de degradación de atrazina de  $0,0607 \text{ min}^{-1}$  y de  $0,0727 \text{ min}^{-1}$  para el alaclor.

La relación molar 1:1 para la formación del complejo  $\text{EDTA:Fe}^{2+}$  permitió degradar los pesticidas alaclor y atrazina a pH 7 con constantes de velocidad estadísticamente similares a las obtenidas en el tratamiento Fenton tradicional

La formación del complejo  $\text{EDTA:Fe}^{2+}$  con la relación molar 2:1 tuvo un efecto negativo en el tratamiento puesto que el EDTA no acomplejado actuó como "scavenger" de los radicales hidroxilo.

El tratamiento Fenton modificado con relación molar de acomplejamiento 1:1 con relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{EDTA-Fe}^{2+}$  de 47,8:1 permitió obtener mejores resultados para la degradación de atrazina y alaclor.

El uso de luz UV en el sistema Fenton modificado con EDTA con relación molar de acomplejamiento 1:1, tuvo un efecto positivo, puesto que las constantes de velocidad de degradación de los pesticidas aumentaron hasta en 17 veces para la atrazina y en 11 para el alaclor respecto al tratamiento Fenton modificado sin luz UV.

La relación molar  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{EDTA-Fe}^{2+}$  de 47,8:1 en el tratamiento Fenton modificado con luz UV permitió obtener mejores resultados que la relación 24,1:1 puesto que se

obtuvieron constantes de velocidad de degradación de atrazina de  $0,4774 \text{ min}^{-1}$  y de  $1,1680 \text{ min}^{-1}$  para el alaclor.

La mejor condición de degradación de los pesticidas con el tratamiento Fenton modificado con luz UV fue con la relación 47,8:1.

En todas las condiciones de tratamientos tanto de Fenton tradicional como modificado con y sin luz UV, el alaclor demostró tener mayores velocidades de degradación respecto a la atrazina cuando se encuentran mezclados.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Escuela Politécnica Nacional, al Departamento de Ciencias Nucleares por el financiamiento del proyecto interno PII-DCN-007-2016: “Estudio de la remoción de dos herbicidas clorados: atrazina y alaclor de efluentes acuosos mediante Fenton modificado con EDTA y con luz UV, y ozonificación continua catalítica homogénea con sales de Fe (II) y Mn (II)”.

## REFERENCIAS

Agrocalidad. (2015). *Informe anual de licencias de importación de plaguicidas*. Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca, Ecuador.

Agrocalidad. (2016). *Plaguicidas y productos afines registrados en Agrocalidad*. Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca, Ecuador, Recuperado de: <http://www.agrocalidad.gob.ec/listados-oficiales-plaguicidas-agricolas/>. (Febrero, 2016).

Ahmad, R. y Rahman, A. (2009). Sorption Characteristics of Atrazine and Imazethapyr in Soils of New Zealand: Importance of Independently Determined Sorption Data. *Agricultural and Food Chemistry*. 57(1), 10866-10875. doi:10.1021/jf901365j.

Barbusinski, K. (2005). The modified Fenton process for decolorization of dye wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*. 14(3), 281-285. Recuperado de: <http://goo.gl/Xkow66> (Mayo, 2016).

Bolobajev, J., Trapido, M. y Goi, A. (2015). Improvement in iron activation ability of alachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. *Chemical Engineering Journal*. 281(1), 566-574. doi: 10.1016/j.cej.2015.06.115.

Colin, B. (2006). *Environmental Chemistry*. University of Western Ontario. Segunda edición. New York. EEUU: Freeman and Company. doi: 10.1021/ed083p217.

Dantas, R., Contreras, S., Sans, C. y Esplugas, S. (2008). Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard Mater*, 150(3), 790-794. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.034.

De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., Alencatro, L. y Pulgarín, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 46(1), 1947-1957. doi:10.1016/j.watres.2012.01.014.

De Luca, D., Dantas, F. y Esplugas, S. (2014). Assessments of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. *Water Research*, 61, 232-242. doi: 10.1016/j.watres.2014.05.033.

Engelmann, D., Bobier, R., Hiatt, T. y Cheng, I. (2003) Viability of the Fenton reaction characteristics if the EDTA, DTPA and citrate complexes of iron. *Bimetals*, 16(1), 519-527. Doi:10.1023/A:1012480617038.

Gallard, H. y De Laat, J. (2000). Kinetic modelling of Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research*, 34(12), 3107-3116. doi:10.1016/S0043-1354(00)00074-9.

Huang, W., Brigante, M., Wu, F., Mousty, C., Hanna, K. y Gilles, M. (2013). Assessment of the Fe(III)-EDDS Complex in Fenton-Like Processes: From the Radical Formation to the Degradation of Bisphenol A. *Environmental Science & Technology*, 47(4), 1952-1959. doi: 10.1021/es304502y.

Isch, T. (2016). *Estudio de un sistema para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos surfactants por un método Fenton y Fenton modificado con un agente quelante EDTA* (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico). Recuperado de: <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/15234/1/CD-7008.pdf> (Junio, 2016).

Kang, Y. y Hwang, K. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34(10), 2786-2790. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00388-7

Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A. y Fernández-Alba, A. (2013). Photo-Fenton modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, 47(2), 833-840. doi: 10.1016/j.watres.2012.11.008.

Lapworth, D., Baran, N., Stuart, M. y Ward, R. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163(1), 287-303. doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.

Lizama, C., Álvarez, A., Hernández, J. y Silva, S. (2014). Elimination of bio-refractory chlorinated herbicides like atrazine, alachlor, and chlorbromuron from aqueous effluents by Fenton, electro-Fenton, and peroxi-coagulation methods. *Desalination and Water Treatment*. 55(13). 3683-3693. doi: 10.1080/19443994.2014.939858.

Merli, C. Petrucci, E., Da Pozzo, A. y Perneti, M. (2003). *Fenton-Type treatment: state of the Art*. *Ann Chim*, 93(9-10), 761-770. Recuperado de: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14672367>. (Abril, 2016).

Ministerio del Ambiente del Ecuador (2015). Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente. Libro VI de la Calidad Ambiental, Anexo I: Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua. Ecuador.

Nam, S., Renganathan, V. y Tratnyek, G. (2001). Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe<sup>III</sup>-EDTA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Science Direct*, 45(1), 59-65. doi:10.1016/S0045-6535(00)00599-3.

Organización Mundial de la Salud (OMS). (2003a). Alachlor in Drinking-water Background document for development of WHO guidelines for Drinking-water Quality, *Water Sanitation Health*, Recuperado de: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/en/alachlor.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/alachlor.pdf). (Febrero, 2016).

Organización Mundial de la Salud (OMS). (2003b). Atrazine in Drinking-water Background document for development of WHO guidelines for Drinking-water Quality, *Water Sanitation Health*, Recuperado de: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/antrazine.pdf?ua=1](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antrazine.pdf?ua=1) (Febrero, 2016).

Organización Mundial de la Salud (OMS). (2003c). Guidelines for drinking water quality – Anexo 3. *Water Sanitation Health*, Recuperado de: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/9789241548151\\_annex.pdf?ua=1](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/9789241548151_annex.pdf?ua=1) (Enero, 2016).

Organización Mundial de la Salud (OMS). (2003d). Clasificación Toxicológica de los plaguicidas, Anexo B. *Water Sanitation Health*, Recuperado de: <http://publicaciones.ops.org.ar/publicaciones/publicaciones%proyectoPlaguicidas/pdfs/anexoB.pdf> (Febrero, 2016).

Peter, J. y Weber, J. (2005). Adsorption, Mobility and Efficacy of Alachlor and Metolachlor as Influenced by Soil Properties. *Weed Science Society of America*, 33(6), 874-881. Recuperado de: <http://www.jstor.org/stable/4044114>. (Junio, 2016).

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2011). *Documento de orientación para la adopción de decisiones sobre el alaclor - Anexo III del Convenio de Rotterdam*. Recuperado de: [http://www.pic.int/Portals/DGDs/DGD\\_Alaclor\\_ES.pdf](http://www.pic.int/Portals/DGDs/DGD_Alaclor_ES.pdf) (Febrero, 2016).

Von Sonntag, C. y Von Gunten, U . (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applicatios*. (1ra. ed.). Londres. Reino Unido: IWA Publishing.

Wantala, K., Khemthong, P., Wittayakun, J. y Grisdanurak, N,. (2011). Visible light-irradiated degradation of alachlor on Fe-TiO<sub>2</sub> with assistance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(11), 2 178 - 2 183, Recuperado de: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11814-011-0095-4> (Mayo, 2016).



## **FICHAS TÉCNICAS**

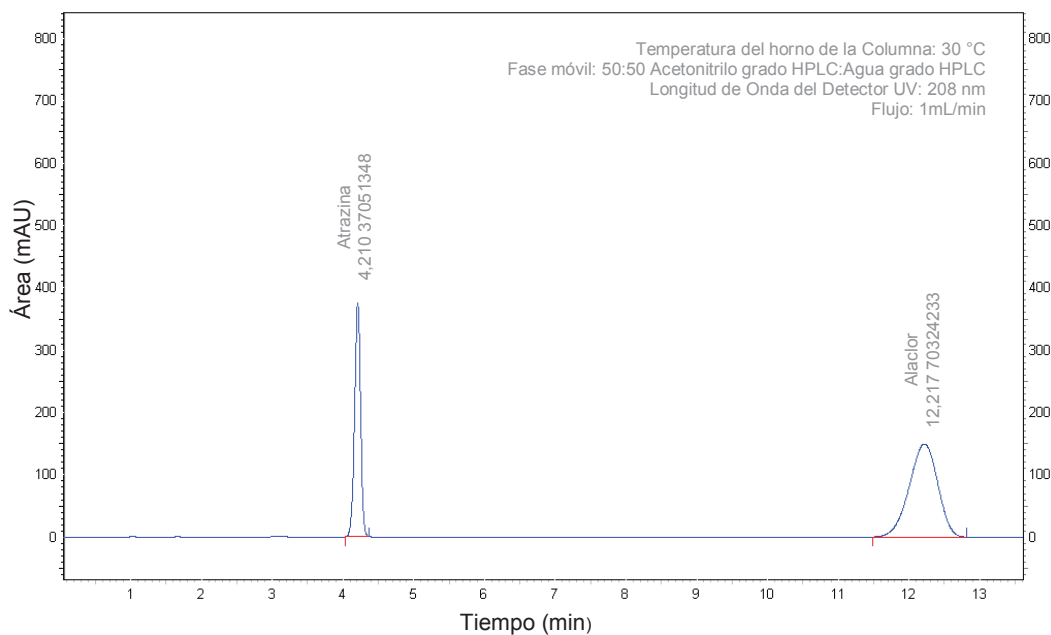
## FICHA TÉCNICA I

### ANÁLISIS DE ATRAZINA Y ALACLOR MEDIANTE HPLC

**Objetivo:** Determinar las mejores condiciones de identificación y cuantificación de los pesticidas simultáneamente mediante cromatografía líquida de alta eficiencia.

Se preparó una solución sintética en agua de los estándares de pesticidas atrazina (Dr. Ehrenstorfer GmbH 99,0 %) y alaclor (Dr. Ehrenstorfer GmbH 98,5 %)

Para las mediciones se empleó una columna Marca Agilent Technologies Tipo Zorbax Eclipse Plus Phenyl-Hexyl C18 4,6 x 150 mm, 5  $\mu$ m



**Figura FTVI.1** Cromatograma obtenido para la cuantificación de los pesticidas por HPLC de la mezcla de pesticidas (atrazina 25 ppm y alaclor 60 ppm)  
(Relación ACN:Agua 50:50,  $T_{\text{Columna}} = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , flujo= 1 ml/min,  $\lambda_{\text{detector UV}} = 218\text{ nm}$ )

## FICHA TÉCNICA II

### CONSTRUCCIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN

**Objetivo:** Construir la curva de calibración de los pesticidas Atrazina y Alaclor en el equipo HPLC con detector UV marca Agilent Technologies modelo 1120 Compact LC

Se preparó una solución madre con los estándares con una concentración de 25,64 ppm de atrazina y 60,38 ppm de alaclor. Se realizaron once diluciones diferentes de la solución madre y se realizaron dos mediciones mediante el software Agilent Technologies EZChrom Elite TM Compact (Version 3.3.2). Posteriormente, se realizó una solución de estándares de concentración mayor (71,24 ppm de atrazina y 30,16 de alaclor) para incrementar el rango de las curvas de calibración.

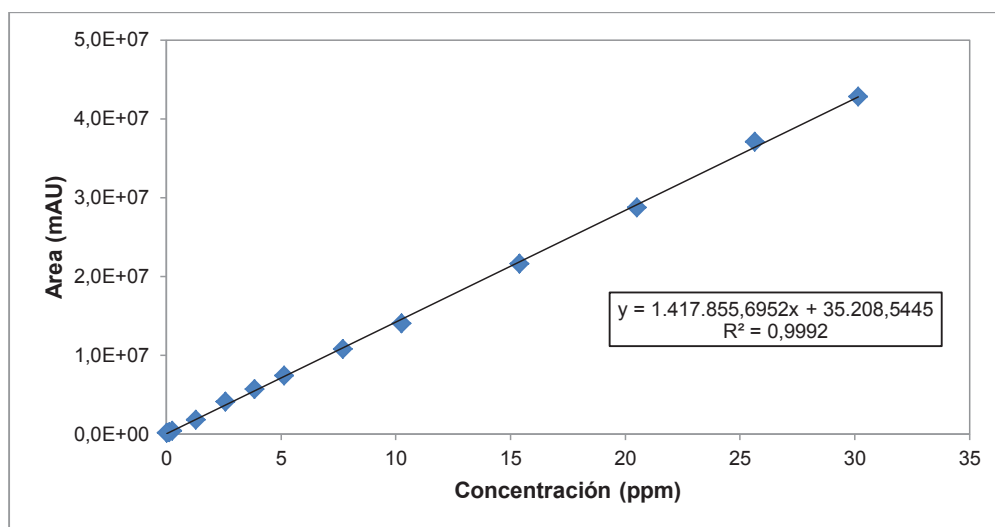
**Tabla FTII.1a** Datos experimentales de concentración y área para la construcción de la curva de calibración de la atrazina

Concentración (ppm)	Área 1 (mAU)	Área 2 (mAU)	Área Promedio (mAU)
30,16	42 851 992	42 734 480	42 797 736
25,64	37 051 348	37 066 249	37 058 799
20,51	28 645 285	28 751 326	28 698 306
15,38	21 650 170	21 562 090	21 606 130
10,26	14 001 350	14 028 173	14 014 762
7,69	10 736 339	10 765 050	10 750 695
5,13	7 384 332	7 462 333	7 423 333
3,85	5 811 778	5 602 351	5 707 065
2,56	4 084 386	4 104 285	4 094 336
1,28	1 811 614	1 801 976	1 806 795
0,26	389 056	393 631	391 344
0,13	209 845	212 478	211 162
0,03	107 918	132 722	120 320

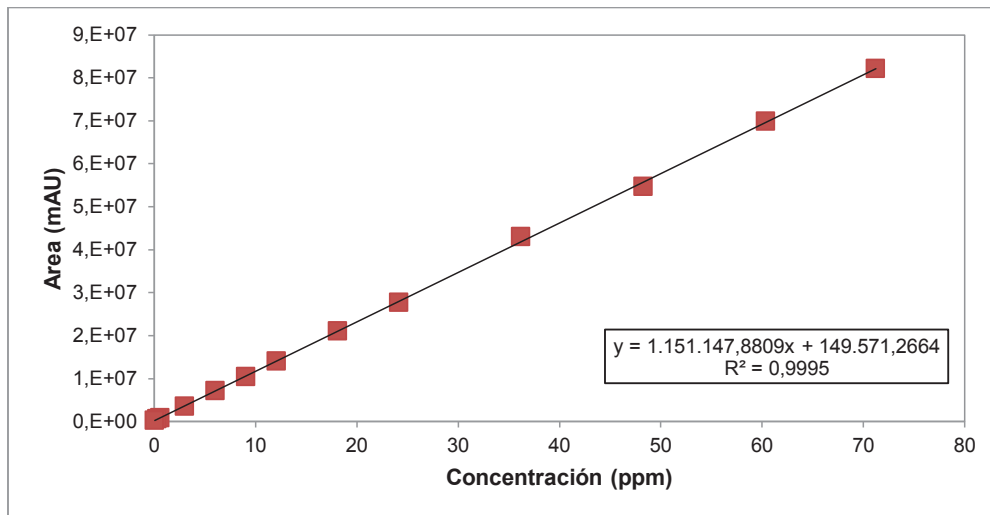
**Tabla FTII.2** Datos experimentales de concentración y área para la construcción de la curva de calibración del alaclor

Concentración (ppm)	Area 1 (mAU)	Area 2 (mAU)	Area Promedio (mAU)
71,24	82 416 960	81 897 732	82 157 346
60,38	70 324 233	69 473 441	69 898 837
48,30	55 163 191	54 293 074	54 728 133
36,23	43 076 432	42 896 726	42 986 579
24,15	27 709 417	27 791 918	27 750 668
18,11	20 962 712	21 095 830	21 029 271
12,08	14 000 127	14 100 127	14 050 127
9,06	10 149 224	10 577 774	10 363 499
6,04	7 198 823	7 164 228	7 181 526
3,02	3 517 921	3 567 858	3 542 890
0,60	789 129	793 651	791 390
0,30	553 530	549 276	551 403
0,06	279 675	235 183	257 429

Se obtuvo la concentración promedio de cada punto de la curva y con dichos valores se realizó una regresión lineal, como se muestra en figura a continuación.



**Figura FTII.1** Curva de calibración de atrazina en el equipo HPLC ( $\lambda=208$  nm, ACN HPLC:Agua HPLC 50:50 y T= 30 °C)



**Figura FTII.2** Curva de calibración del equipo HPLC para el pesticida alaclor ( $\lambda=208$  nm, ACN HPLC:Agua HPLC 50:50 y  $T=30$  °C)

De los resultados obtenidos de las linealizaciones se obtuvieron las ecuaciones FTII.1 y FTII.2, por medio de las cuales se pudo calcular la concentración de los pesticidas.

$$A_{Atrazina} = 1\,417\,855,6952 * C_{Atrazina} + 35\,208,5445 \quad (\text{FTII.1})$$

$$A_{Alaclor} = 1\,151\,147,8809 * C_{Alaclor} + 149\,571,2664 \quad (\text{FTII.2})$$

Donde:

$C_{Atrazina}$ : Concentración de atrazina en ppm

$C_{Alaclor}$ : Concentración de alaclor en ppm

A: Área en mAU (unidades de absorbancia del detector UV en el equipo HPLC)

## FICHA TÉCNICA III

### TRATAMIENTOS DE DEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS

**Objetivo:** Estudiar las cinéticas de degradación de atrazina (Atrazina 90) y alaclor (Alanox 480) en agua por medio de Fenton tradicional, Fenton modificado con EDTA, y foto-Fenton modificado con EDTA

**Tabla FTIII.1** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton tradicional (pH= 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 9,6:1$ )

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	36 278 227	25,56	36 278 227	25,56	36 278 227	25,56	25,56
5	29 608 070	20,86	30 095 412	21,20	27 814 063	19,59	20,55
15	24 993 877	17,60	24 569 062	17,30	23 477 511	16,53	17,15
30	21 085 437	14,85	21 946 308	15,45	20 809 220	14,65	14,98
45	20 009 405	14,09	19 139 829	13,47	18 954 036	13,34	13,64
60	17 372 913	12,23	17 154 854	12,07	18 164 566	12,79	12,36
90	16 603 566	11,69	16 900 055	11,89	15 994 413	11,26	11,61

**Tabla FTIII.2** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton tradicional (pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 9,6:1$ )

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	77 018 548	66,78	77 018 548	66,78	77 018 548	66,78	66,78
5	22 572 423	19,48	25 159 692	21,73	24 746 960	21,37	20,86
15	13 670 212	11,75	13 329 067	11,45	12 297 810	10,55	11,25
30	8 970 516	7,66	9 592 997	8,20	8 812 741	7,53	7,80
45	6 526 882	5,54	6 206 354	5,26	6 185 826	5,24	5,35
60	5 019 397	4,23	5 378 910	4,54	5 615 626	4,75	4,51
90	4 803 466	4,04	4 481 691	3,76	4 532 845	3,81	3,87

**Tabla FTIII.3** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton tradicional (pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 24,1:1$ )

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	36 278 227	25,56	36 278 227	25,56	36 278 227	25,56	25,56
5	27 409 326	19,31	28 823 237	20,30	26 763 015	18,85	19,49
15	23 935 703	16,86	23 335 920	16,43	23 145 832	16,30	16,53
30	17 668 552	12,44	16 499 015	11,61	17 142 665	12,07	12,04
45	13 710 131	9,64	13 016 874	9,16	12 184 710	8,57	9,12
60	10 454 323	7,35	9 273 524	6,52	10 463 924	7,36	7,07
90	9 174 532	6,45	7 974 167	5,60	8 841 602	6,21	6,09

**Tabla FTIII.4** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton tradicional (pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 24,1:1$ )

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	77 018 548	66,78	77 018 548	66,78	77 018 548	66,78	66,78
5	21 338 209	18,41	20 911 616	18,04	20 784 651	17,93	18,12
15	11 551 563	9,90	10 487 936	8,98	10 680 186	9,15	9,34
30	5 640 539	4,77	5 278 441	4,46	5 288 351	4,46	4,56
45	2 431 656	1,98	2 601 481	2,13	2 535 469	2,07	2,06
60	1 934 753	1,55	1 861 220	1,49	1 886 450	1,51	1,52
90	1 592 364	1,25	1 557 103	1,22	1 540 888	1,21	1,23

**Tabla FTIII.5** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton tradicional (pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 47,8:1$ )

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	35 519 873	25,03	35 519 873	25,03	35 519 873	25,03	25,03
5	24 830 754	17,49	23 821 303	16,78	27 330 529	19,25	17,84
15	19 193 623	13,51	18 871 828	13,29	17 949 901	12,64	13,14
30	13 027 699	9,16	13 624 144	9,58	12 470 683	8,77	9,17
45	6 816 644	4,78	5 917 541	4,15	7 106 615	4,99	4,64
60	2 690 856	1,87	2 779 629	1,94	2 184 956	1,52	1,77
90	1 833 552	1,27	1 764 112	1,22	1 959 674	1,36	1,28



**Tabla FTIII.6** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton tradicional (pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 47,8:1$ )

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	81 086 877	70,31	81 086 877	70,31	81 086 877	70,31	70,31
5	18 879 366	16,27	19 267 216	16,61	20 937 665	18,06	16,98
15	9 020 565	7,71	8 715 571	7,44	9 098 737	7,77	7,64
30	4 503 065	3,78	4 298 310	3,60	4 095 711	3,43	3,60
45	2 306 199	1,87	2 643 518	2,17	2 393 314	1,95	2,00
60	1 436 644	1,12	1 530 523	1,20	1 538 950	1,21	1,17
90	1 139 984	0,86	1 038 012	0,77	1 095 951	0,82	0,82

**Tabla FTIII.7** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton tradicional (pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 95,5:1$ )

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	35 519 873	25,03	35 519 873	25,03	35 519 873	25,03	25,03
5	21 008 586	14,79	19 885 981	14,00	23 747 284	16,72	15,17
15	14 894 924	10,48	14 998 522	10,55	15 996 723	11,26	10,76
30	8 972 997	6,30	8 414 289	5,91	8 643 915	6,07	6,10
45	3 085 685	2,15	2 769 571	1,93	2 688 935	1,87	1,98
60	760 323	0,51	865 485	0,59	638 108	0,43	0,51
90	543 304	0,36	567 613	0,38	486 048	0,32	0,35

**Tabla FTIII.8** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton tradicional (pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 95,5:1$ )

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	81 086 877	70,31	81 086 877	70,31	81 086 877	70,31	70,31
5	17 713 258	15,26	16 558 621	14,25	17 456 716	15,03	14,85
15	6 283 880	5,33	6 085 423	5,16	6 223 347	5,28	5,25
30	3 808 871	3,18	2 856 450	2,35	3 168 279	2,62	2,72
45	1 895 554	1,52	1 273 593	0,98	1 501 058	1,17	1,22
60	756 880	0,53	641 402	0,43	689 514	0,47	0,47
90	383 534	0,20	367 710	0,19	425 755	0,24	0,21

**Tabla FTIII.9** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 1:1 (EDTA: $\text{Fe}^{2+} = 1:1$ , pH = 7,  $[\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+} = 24,1:1$ )

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	36 278 227	25,56	36 278 227	25,56	36 278 227	25,56	25,56
5	28 963 334	20,40	29 105 657	20,50	28 645 811	20,18	20,36
10	25 288 615	17,81	25 193 925	17,74	25 011 970	17,62	17,72
15	22 704 972	15,99	22 592 241	15,91	20 989 343	14,78	15,56
30	16 710 813	11,76	18 479 628	13,01	17 155 626	12,07	12,28
45	13 170 378	9,26	12 488 114	8,78	13 307 262	9,36	9,14
60	10 247 896	7,20	10 978 944	7,72	10 381 894	7,30	7,41

**Tabla FTIII.10** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 1:1 (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 1:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 24,1:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	77 018 548	66,78	77 018 548	66,78	77 018 548	66,78	66,78
5	51 254 802	44,40	53 035 818	45,94	51 676 523	44,76	45,03
10	33 020 873	28,56	31 986 365	27,66	31 961 752	27,64	27,95
15	24 266 246	20,95	22 452 136	19,37	22 738 026	19,62	19,98
30	10 092 415	8,64	11 619 390	9,96	9 861 739	8,44	9,01
45	5 528 253	4,67	5 048 907	4,26	5 249 312	4,43	4,45
60	3 812 597	3,18	3 896 694	3,26	3 528 133	2,93	3,12

**Tabla FTIII.11** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 1:1 (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 1:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 47,8:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	36 278 227	25,56	36 278 227	25,56	36 278 227	25,56	25,56
5	24 977 053	17,59	24 184 062	17,03	25 244 783	17,78	17,47
10	20 834 018	14,67	20 676 328	14,56	20 289 101	14,28	14,50
15	16 698 664	11,75	17 733 955	12,48	16 854 366	11,86	12,03
30	11 992 446	8,43	10 413 947	7,32	11 497 720	8,08	7,95
45	4 995 046	3,50	4 230 611	2,96	4 328 993	3,03	3,16
60	3 508 974	2,45	3 488 401	2,44	3 719 020	2,60	2,49

**Tabla FTIII.12** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 1:1 (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 1:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 47,8:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	77 018 548	66,78	77 018 548	66,78	77 018 548	66,78	66,78
5	29 236 925	25,27	28 540 741	24,66	28 291 871	24,45	24,79
10	15 824 552	13,62	15 923 708	13,70	15 390 226	13,24	13,52
15	10 199 055	8,73	10 711 563	9,18	11 312 411	9,70	9,20
30	4 453 863	3,74	3 339 646	2,77	3 695 073	3,08	3,20
45	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<0,06
60	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<0,06

**Tabla FTIII.13** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 2:1 (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 2:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 24,1:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	37 442 891	26,38	37 442 891	26,38	37 442 891	26,38	26,38
5	33 749 585	23,78	32 830 883	23,13	32 487 566	22,89	23,27
10	31 569 516	22,24	31 019 776	21,85	31 484 570	22,18	22,09
15	30 723 282	21,64	30 891 142	21,76	31 256 926	22,02	21,81
30	30 895 585	21,77	30 637 112	21,58	30 785 541	21,69	21,68
45	30 891 975	21,76	30 391 659	21,41	30 511 884	21,49	21,56
60	29 924 267	21,08	30 255 878	21,31	29 965 124	21,11	21,17

**Tabla FTIII.14** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 2:1 (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 2:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 24,1:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	77 488 891	67,18	77 488 891	67,18	77 488 891	67,18	67,18
5	71 785 967	62,23	70 966 170	61,52	71 366 749	61,87	61,87
10	69 961 887	60,65	67 081 544	58,14	68 754 820	59,60	59,46
15	67 097 260	58,16	66 800 162	57,90	65 303 939	56,60	57,55
30	66 655 331	57,77	66 707 512	57,82	65 175 624	56,49	57,36
45	63 512 141	55,04	63 487 810	55,02	63 376 004	54,92	55,00
60	62 213 797	53,92	61 957 713	53,69	62 993 080	54,59	54,07

**Tabla FTIII.15** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 2:1 (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 2:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 47,8:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	37 442 891	26,38	37 442 891	26,38	37 442 891	26,38	26,38
5	32 531 116	22,92	32 438 110	22,85	32 631 972	22,99	22,92
10	29 984 425	21,12	29 411 485	20,72	29 435 940	20,74	20,86
15	28 962 162	20,40	28 895 331	20,35	28 955 868	20,40	20,38
30	28 866 252	20,33	28 618 732	20,16	28 774 412	20,27	20,25
45	27 840 919	19,61	27 928 752	19,67	27 895 514	19,65	19,64
60	26 864 945	18,92	27 255 146	19,20	27 633 610	19,46	19,20

**Tabla FTIII.16** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 2:1 (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 2:1, pH = 7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 47,8:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0	77 488 891	67,18	77 488 891	67,18	77 488 891	67,18	67,18
5	64 600 202	55,99	63 908 699	55,39	64 612 328	56,00	55,79
10	62 211 797	53,91	61 032 626	52,89	61 653 454	53,43	53,41
15	57 971 476	50,23	60 684 466	52,59	58 407 051	50,61	51,14
30	53 937 463	46,73	51 981 086	45,03	53 624 709	46,45	46,07
45	49 168 265	42,58	49 861 223	43,18	49 054 180	42,48	42,75
60	47 198 308	40,87	46 146 290	39,96	46 294 272	40,09	40,30

**Tabla FTIII.17** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 1:1 con luz UV (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 1:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 24,1:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	39 150 988	27,59	39 150 988	27,59	39 150 988	27,59	27,59
1	27 111 570	19,10	25 931 678	18,26	27 366 514	19,28	18,88
2	22 030 084	15,51	21 494 402	15,13	21 443 834	15,10	15,25
4	14 722 612	10,36	14 209 387	10,00	14 328 744	10,08	10,15
5	10 350 952	7,28	10 730 014	7,54	11 514 217	8,10	7,64
6	8 228 865	5,78	8 199 510	5,76	8 773 142	6,16	5,90
8	2 974 305	2,07	3 085 210	2,15	3 712 126	2,59	2,27
10	831 757	0,56	829 707	0,56	805 114	0,54	0,56
15	71 290	0,03	74 224	0,03	89 283	0,04	0,03

**Tabla FTIII.18** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 1:1 con luz UV (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 1:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 24,1:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio	
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0	78 801 541	68,32	78 801 541	68,32	78 801 541	68,32	68,32	68,32
1	45 880 224	39,73	44 892 115	38,87	45 883 219	39,73	39,73	39,44
2	28 243 711	24,41	27 770 363	23,99	27 897 015	24,10	24,10	24,17
4	9 454 088	8,08	9 131 679	7,80	9 442 884	8,07	8,07	7,99
5	3 393 188	2,82	4 078 991	3,41	3 564 794	2,97	2,97	3,07
6	1 967 912	1,58	2 056 083	1,66	1 844 254	1,47	1,47	1,57
8	219 641	0,06	217 441	0,06	220 223	0,06	0,06	0,06
10	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<0,06	<0,06
15	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<0,06	<0,06



**Tabla FTIII.19** Datos experimentales del análisis de las concentraciones de la atrazina con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 1:1 con luz UV (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 1:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 47,8:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0	39 150 988	27,59	39 150 988	27,59	39 150 988	27,59	27,59
1	25 319 303	17,83	27 249 028	19,19	25 811 543	18,18	18,40
2	18 809 564	13,24	18 674 421	13,15	19 054 434	13,41	13,27
4	7 461 902	5,24	7 533 128	5,29	7 788 085	5,47	5,33
5	3 729 741	2,61	3 628 834	2,53	3 782 584	2,64	2,59
6	2 145 889	1,49	2 284 991	1,59	2 494 473	1,73	1,60
8	381 722	0,24	316 284	0,20	335 110	0,21	0,22
10	115 054	0,06	120 778	0,06	141 267	0,07	0,06
15	86 922	0,04	78 243	0,03	83 184	0,03	0,03

**Tabla FTIII.20** Datos experimentales del análisis de las concentraciones del alaclor con el tratamiento Fenton modificado con EDTA 1:1 con luz UV (EDTA:Fe<sup>2+</sup> = 1:1, pH =7, [EDTA-Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:EDTA-Fe<sup>2+</sup> = 47,8:1)

Tiempo (min)	Primera Repetición		Segunda Repetición		Tercera Repetición		Promedio Concentración (ppm)
	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	Área (mAU)	Concentración (ppm)	
0	78 801 541	68,32	78 801 541	68,32	78 801 541	68,32	68,32
1	30 554 633	26,41	22 244 290	19,19	25 933 947	22,40	22,67
2	14 594 208	12,55	14663952	12,61	13 597 632	11,68	12,28
4	1 700 891	1,35	1 653 903	1,31	1 572 451	1,24	1,30
5	311 404	0,14	325 758	0,15	317 404	0,15	0,15
6	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<218641	<0,06	<0,06
8	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<218641	<0,06	<0,06
10	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<218641	<0,06	<0,06
15	<218 641	<0,06	<218 641	<0,06	<218641	<0,06	<0,06

### Ejemplo de cálculo:

Las constantes cinéticas de degradación de cada pesticida por separado y de cada tratamiento se obtuvieron por medio de una linealización de los datos experimentales de acuerdo con modelo cinético de pseudo primer orden.

$$\ln(C) = \ln(C_0) - kt \quad (\text{FTIII.1})$$

Ecuación que puede reorganizarse de la siguiente forma

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (\text{FTIII.2})$$

Donde:

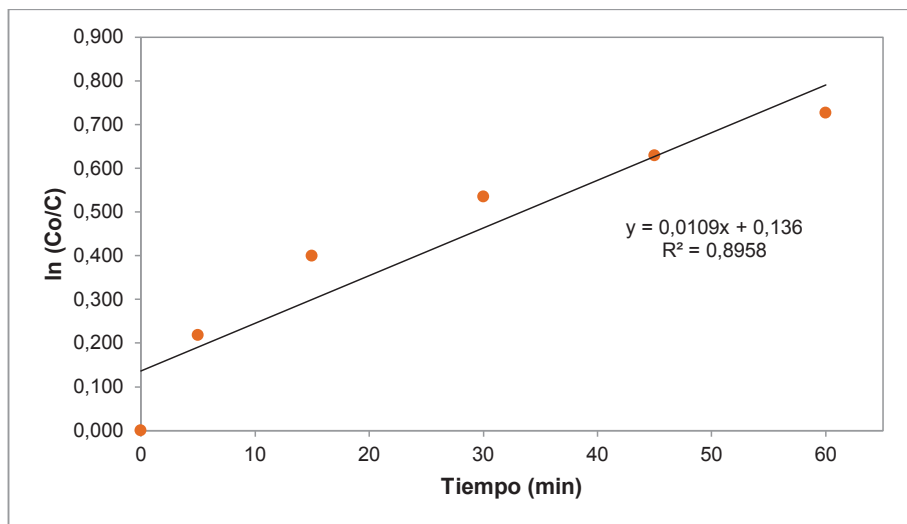
C: Concentración del pesticida a un tiempo t (ppm)

C<sub>0</sub>: Concentración inicial del pesticida (ppm)

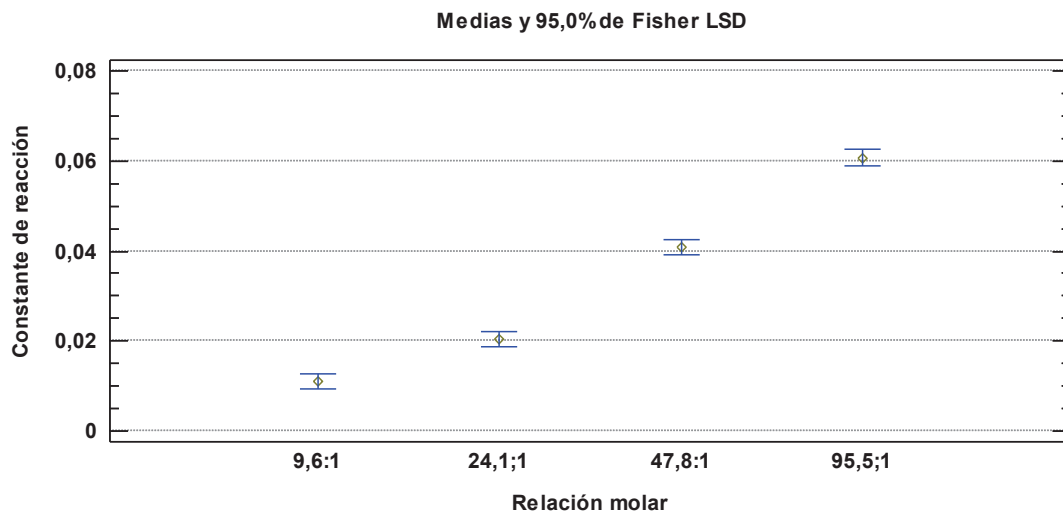
k: Constante cinética de reacción (min<sup>-1</sup>)

t: Tiempo de reacción (min)

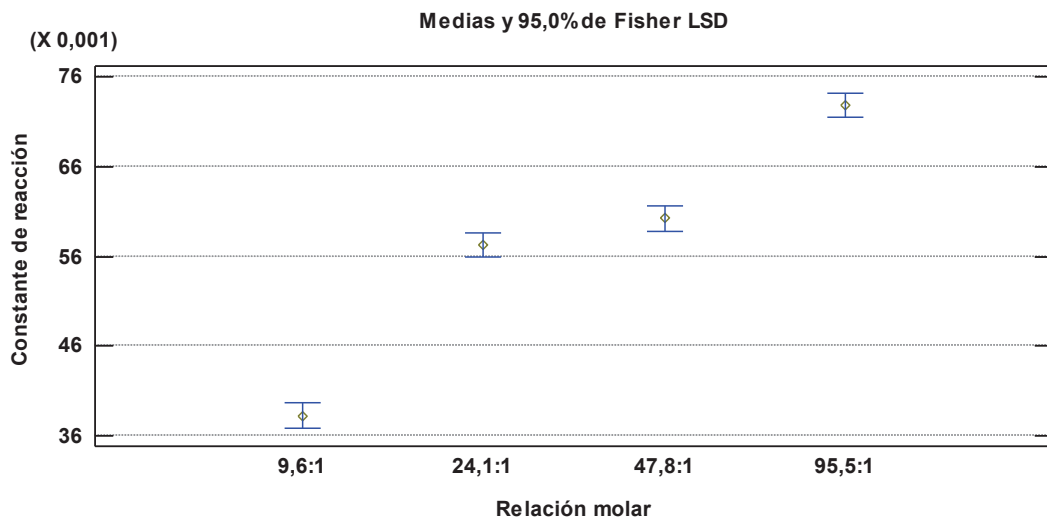
Se obtuvo el valor de  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  en cada tiempo de reacción y se graficó  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  vs tiempo para obtener la siguiente gráfica. Como ejemplo se tomó el tratamiento Fenton tradicional con una relación molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup> de 9,6:1



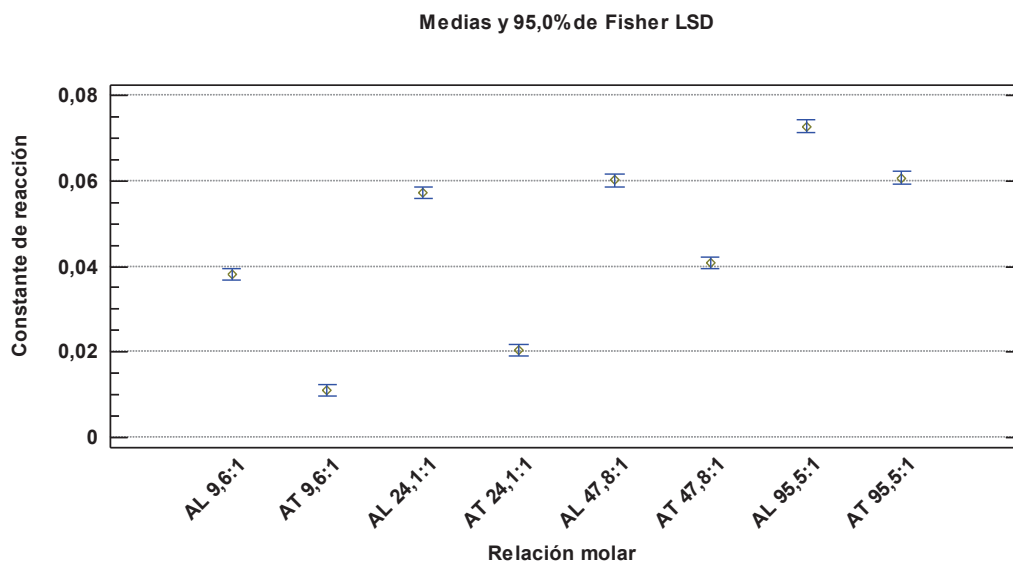
**Figura FTIII.1** Linealización de pseudo primer orden de la degradación del pesticida Atrazina mediante el tratamiento Fenton Tradicional (pH= 2,8, [Fe<sup>2+</sup>] = 0,001 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup> = 9,6:1)



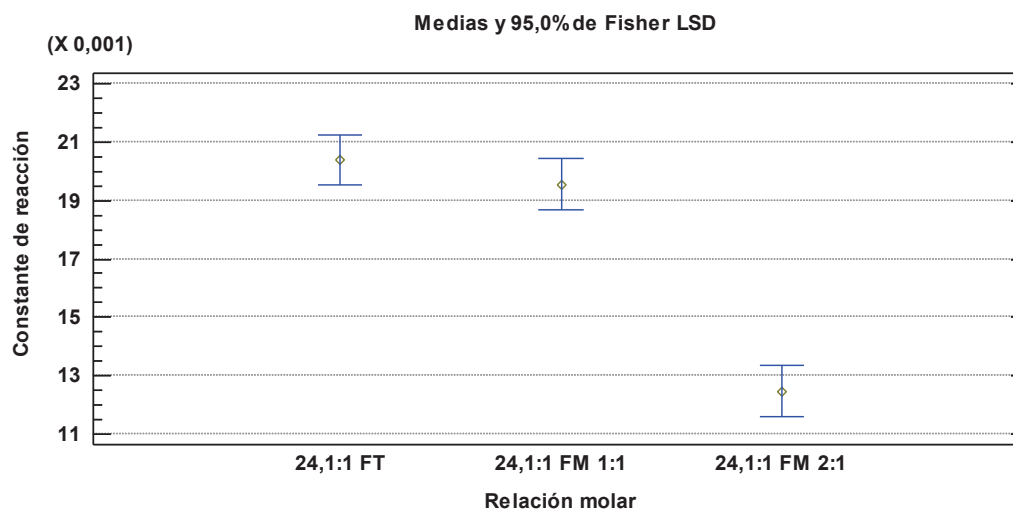
**Figura FTIII. 2** Efecto de la relación molar sobre la constante cinética de degradación de atrazina mediante Fenton tradicional (pH= 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ )



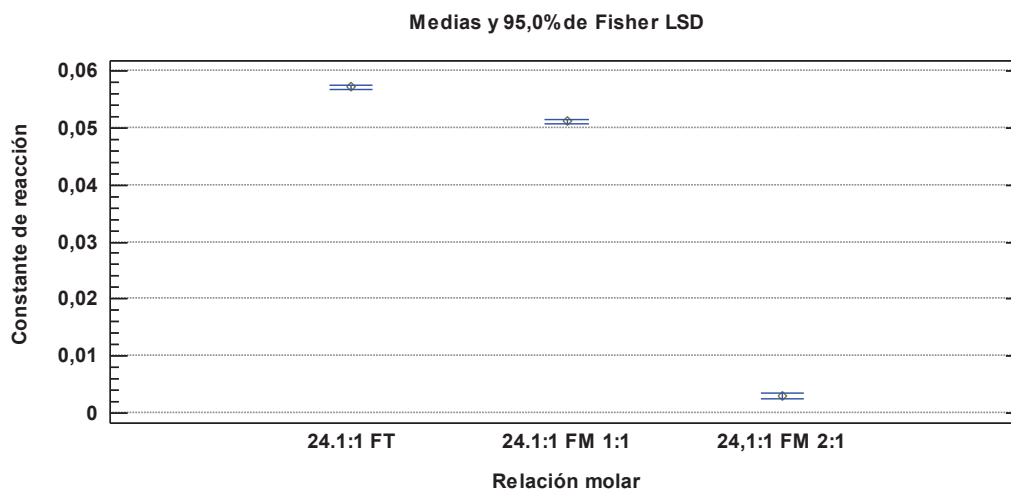
**Figura FTIII. 3** Efecto de la relación molar sobre la constante cinética de degradación de alaclor mediante Fenton tradicional (pH= 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ )



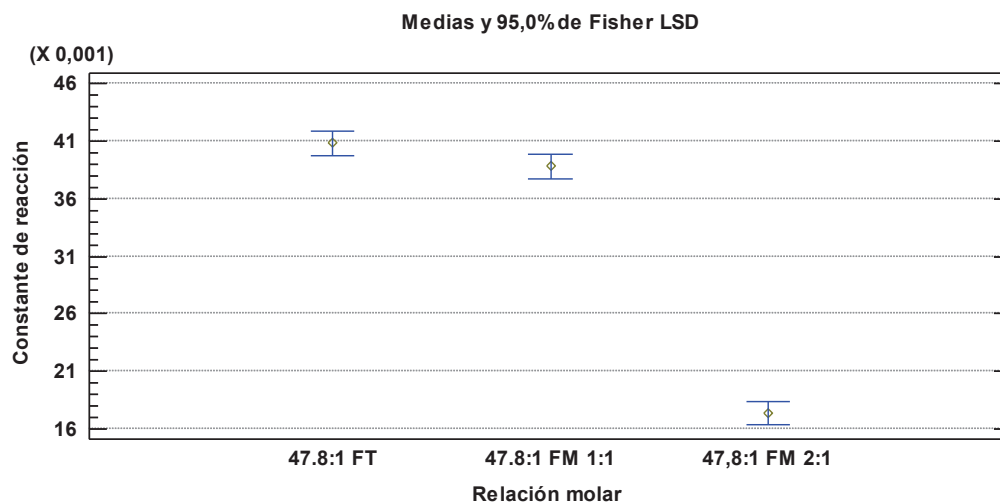
**Figura FTIII. 4** Efecto de la relación molar sobre la constante cinética de degradación de alaclor y atrazina mediante Fenton tradicional (pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ )



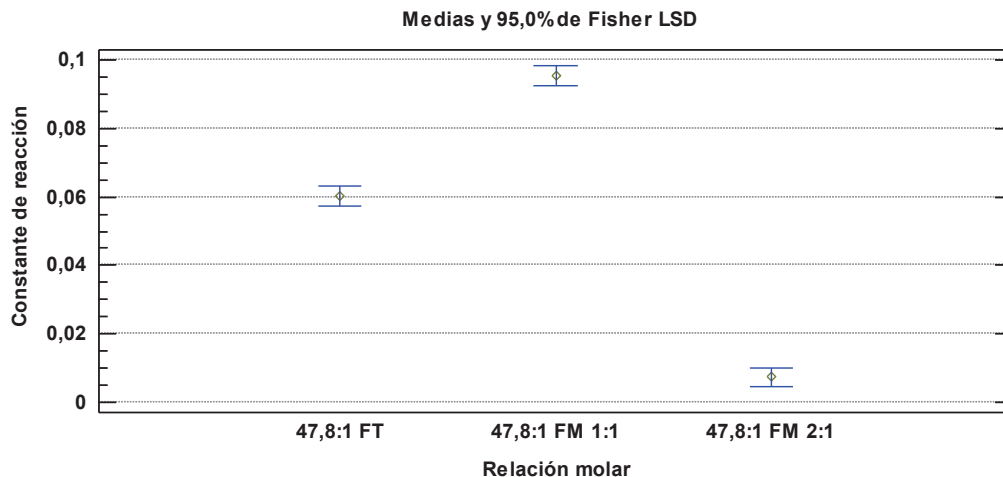
**Figura FTIII. 5** Efecto de la relación molar de formación del complejo (1:1 y 2:1) sobre la constante cinética de degradación de atrazina mediante Fenton tradicional y Fenton modificado (Fenton tradicional pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 24,1:1$ ) (Fenton Modificado pH = 7,  $[\text{EDTA}-\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{EDTA}-\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 24,1:1$ )



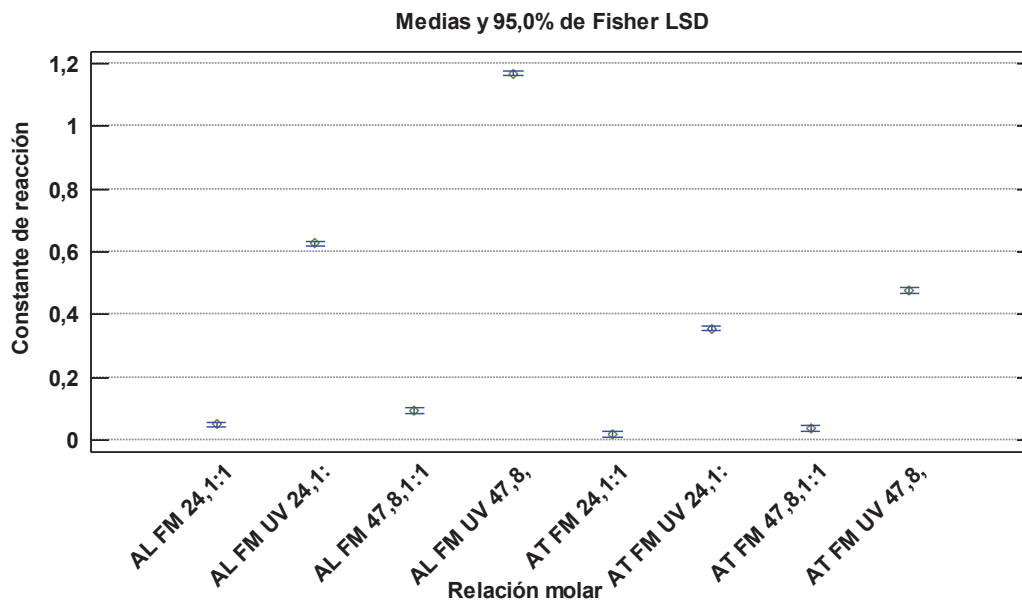
**Figura FTIII. 6** Efecto de la relación molar de formación del complejo (1:1 y 2:1) sobre la constante cinética de degradación de alaclor mediante Fenton tradicional y Fenton modificado (Fenton tradicional pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 24,1:1$ ) (Fenton Modificado pH = 7,  $[\text{EDTA-Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{EDTA-H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 24,1:1$ )



**Figura FTIII. 7** Efecto de la relación molar de formación del complejo (1:1 y 2:1) sobre la constante cinética de degradación de atrazina mediante Fenton tradicional y Fenton modificado (Fenton tradicional pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 47,8:1$ ) (Fenton Modificado pH = 7,  $[\text{EDTA-Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{EDTA-H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 47,8:1$ )



**Figura FTIII. 8** Efecto de la relación molar de formación del complejo (1:1 y 2:1) sobre la constante cinética de degradación de alaclor mediante Fenton tradicional y Fenton modificado (Fenton tradicional pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 47,8:1$ ) (Fenton Modificado pH = 7,  $[\text{EDTA-Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{EDTA-H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 47,8:1$ )

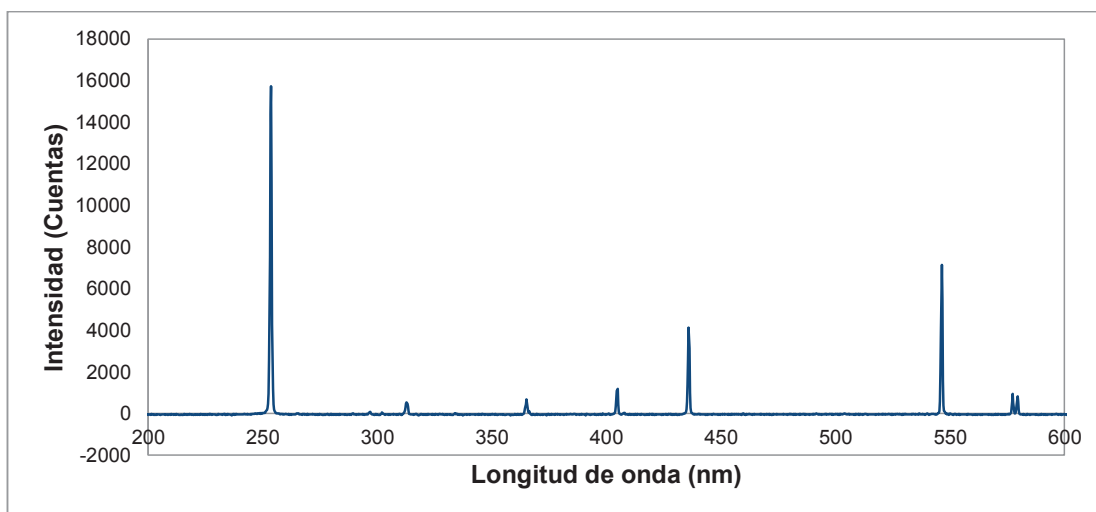


**Figura FTIII. 9** Efecto de la adición de luz UV sobre la constante cinética de degradación de alaclor y atrazina mediante Fenton modificado (pH = 7,  $[\text{EDTA-Fe}^{2+}] = 0,001 \text{ M}$ ,  $\text{EDTA-H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 47,8:1$  y  $24,1:1$ )

## FICHA TÉCNICA IV

### ESPECTRO DE EMISIÓN DE LA LÁMPARA UV DE VAPOR DE MERCURIO DE BAJA PRESIÓN DE 10 W

**Objetivo:** Determinar el espectro de emisión característico de la lámpara empleada durante el tratamiento foto-Fenton modificado con EDTA



**Figura FTXXIII.1** Espectro de emisión característico de la lámpara de vapor de mercurio de baja presión de 10 W empleada durante el tratamiento foto-Fenton modificado con EDTA

La caracterización de la lámpara se realizó mediante el software SpectraSuite versión 2.0.16, con un espectrómetro de alta resolución Marca Ocean Optics Modelo HR4000 HR4C191 035-CAJA.