

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL**

**ESTUDIO DE DEGRADACIÓN DEL GLIFOSATO EN FASE  
ACUOSA EMPLEANDO DIÓXIDO DE TITANIO EXPUESTO A  
RADIACIÓN BETA**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**SOFÍA ALEJANDRA HEREDIA ALARCÓN**  
sofia.heredia@epn.edu.ec

**CRISTIAN SEBASTIÁN JACHO ZAMBRANO**  
cristian.jacho@epn.edu.ec

**DIRECTOR: DR. PATRICIO JAVIER ESPINOZA MONTERO**  
patricio.espinoza@epn.edu.ec

**CO DIRECTOR: M.SC. MARÍA BELÉN ALDÁS**  
maria.aldas@epn.edu.ec

**Quito, Septiembre 2018**

## **DECLARACIÓN**

Nosotros, Sofía Alejandra Heredia Alarcón y Cristian Sebastián Jacho Zambrano, declaramos que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que hemos 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 en la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

**SOFÍA HEREDIA  
ALARCÓN**

---

**CRISTIAN JACHO  
ZAMBRANO**

## **CERTIFICACIÓN**

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Sofía Alejandra Heredia Alarcón y Cristian Sebastián Jacho Zambrano, bajo nuestra supervisión.

---

**Dr. PATRICIO ESPINOZA**  
**DIRECTOR DEL PROYECTO**

---

**Msc. MARÍA BELÉN ALDÁS**  
**CODIRECTORA DEL PROYECTO**

## AGRADECIMIENTO

A la Escuela Politécnica Nacional por los conocimientos adquiridos, a través de sus profesores quienes nos han inculcado conocimiento y sabiduría.

Al Dr. Patricio Espinoza, director del proyecto, por habernos dado la oportunidad y confianza de realizar este proyecto. Además, por el apoyo brindado durante su realización.

A la Msc. María Belén Aldás, codirectora del proyecto, quien en cada momento supo ayudarnos, aconsejarnos y darnos el respaldo necesario para culminar el presente documento.

Al Quím. Ramiro Castro y al Ing. Byron Tipán, técnicos del laboratorio de Análisis Químico de Contaminantes Orgánicos de la Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares del Ministerio de Electricidad y Energía Renovable, por colaborar con el análisis de muestras en su prestigiosa institución.

A la Ing. Carola Fierro directora encargada del Centro de Investigación y Control Ambiental, por permitirnos realizar el proyecto de titulación utilizando las instalaciones del laboratorio.

Al Quím. Cesar Yambay, Ing. Jairo Jimpikit, Ing. Patricia Gonzales, Ing. Ximena Cahuasqui, Ing. Mauricio Criollo y a todos los técnicos del CICAM por la amistad y los conocimientos brindados durante la elaboración del proyecto.

Sofía Heredia y Cristian Jacho

## AGRADECIMIENTO

En primer lugar, agradezco a Dios y a nuestra Santísima Virgen María, por ser mi fuerza, fortaleza y compañía en todo momento de mi vida. Ser los forjadores de lo que soy y lo que anhelo llegar a ser.

A mis padres Marcelo y Mónica por brindarme todo su esfuerzo, sacrificio, apoyo, motivación, guía, sabiduría y amor en el transcurso de esta etapa universitaria. Así como también por regalarme una de las mayores herencias que se le puede dar a un hijo, la educación.

A mi hermano Sebastián por acompañarme en todo momento, brindarme su apoyo, cariño y su amistad, durante mi vida.

A mis abuelitos Eduardo, Manuela y Francisco por brindarme su cariño, consejos y ser un apoyo incondicional para cumplir mis metas.

A todos mis hermanos y hermanas de la Comunidad “Jesús es el Señor” y del movimiento “Católicos en Acción” quienes me brindaron a cada momento su apoyo incondicional, sus consejos, amistad y oraciones.

A mi compañero de tesis Cristian por su colaboración, apoyo, ánimo y empuje que me permitió no solo encontrar una colega de trabajo sino también un gran amigo.

A todos mis amigos de la carrera en especial a Dayana, Karen y Alexander por compartir junto a mí esta etapa universitaria, ser parte de cada logro obtenido al transcurrir los semestres y vivir cada aventura con alegría y optimismo.

Sofía Heredia

## AGRADECIMIENTO

A Dios por darme la fortaleza y capacidad de hacer frente a los retos y adversidades.

A mi abuelito que desde el cielo me cuida.

A mis padres por apoyarme incondicionalmente a lo largo de la carrera, por todo el amor brindado y por ser un ejemplo de superación.

A mis tíos Mely y Teito por haberme acompañado en cada situación brindándome apoyo, consejo, amor y alegría.

A mi novia Dayana por haber estado junto a mí durante todos estos años en las buenas y en las malas, siempre brindándome apoyo, consejo, cariño y muchas alegrías.

A mi hermano Luis por ser un ejemplo de fortaleza.

A mis grandes amigos Erik, Juan Pablo, Darío, Cristian y Alexander por la bonita amistad que hemos tenido y que seguiremos teniendo en el futuro.

A mi compañera de tesis Sofía, gracias por tu apoyo, amistad y confianza. Un orgullo haber trabajado a tu lado para sacar este proyecto adelante y haber compartido el aula de clases contigo durante toda la carrera.

Cristian Jacho

## DEDICATORIA

Con gratitud a Dios, cuya creación y obras son buenas y perfectas, al Dios que cumple sus promesas, dueño de todo el conocimiento y sabiduría; por ser lo más importante en mi vida.

Con gratitud a mis padres Marcelo y Mónica pilar importante de mi vida, quienes se esforzaron cada día por inculcar en mí valores humanos y cristianos.

Con gratitud a mi hermano Sebastián por su amistad, su alegría, por ser mi compañero de aventuras y por ser uno de los mejores tesoros que Dios me ha regalado.

Con gratitud a mis abuelitos Eduardo, Manuela y Francisco ejemplo de perseverancia, solidaridad y humildad.

Sin ellos no hubiese logrado culminar esta etapa de estudios y porque han sido para mí la mayor fuente de inspiración para continuar caminando sin desfallecer hacia mis dueños y anhelos.

Sofía Heredia

## **DEDICATORIA**

### **A Dios**

Por darme salud, vida, fortaleza y la determinación de seguir adelante cada día.

### **A mi Abuelito**

Por en vida haber sido mi mejor amigo y ejemplo de superación, de calidad humana, de honradez y de fortaleza. Ahora sé que me mira desde el cielo y está orgulloso.

### **A mis Padres Mélida y Harold**

Por ser un ejemplo de trabajo duro y honrado desde sus profesiones, por su amor y apoyo incondicional en cada sueño que he tenido y por seguir confiando en mí sin importar las veces que me he equivocado.

### **A mis tíos Mélida y Teito**

Por ser mis segundos padres, por estar siempre pendientes de mí y por el amor totalmente desinteresado e incondicional que me dan.

### **A mi hermano Luis**

Por estar siempre pendiente de mí y por el cariño tan sincero que solo los hermanos se tienen.

### **A Dayana**

Por ser mi mejor amiga y compañera durante todos estos años de estudio, por el amor verdadero y sincero que me das, por creer siempre en mí y ayudarme a cumplir mis sueños.

Cristian Jacho

## CONTENIDO

DECLARACIÓN .....	II
CERTIFICACIÓN .....	III
AGRADECIMIENTO .....	IV
DEDICATORIA .....	VII
CONTENIDO .....	IX
INDICE DE TABLAS .....	XV
INDICE DE FIGURAS .....	XVII
RESUMEN .....	XXI
ABSTRACT .....	XXII
PRESENTACIÓN .....	XXIII
CAPITULO 1 .....	24
INTRODUCCIÓN .....	24
1.1. ANTECEDENTES .....	24
1.2. OBJETIVOS .....	26
1.2.1. OBJETIVO GENERAL .....	26
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	26
1.3. ALCANCE .....	26
1.4. JUSTIFICACIÓN .....	27
CAPITULO 2 .....	30
MARCO TEÓRICO .....	30
2.1. EL GLIFOSATO .....	30
2.1.1. HISTORIA .....	30
2.1.2. GENERALIDADES .....	30

2.1.3. MECANISMO DE ACCIÓN .....	31
2.1.4. LEGISLACIÓN.....	31
2.1.5. PROBLEMÁTICA.....	32
2.2. MÉTODOS DE DEGRADACIÓN DEL GLIFOSATO .....	34
2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	35
2.3.1. PROCESOS BASADOS EN FENTON.....	35
2.3.2. OZONIZACIÓN.....	35
2.3.3. PEROZONIZACIÓN .....	36
2.3.4. PROCESOS SONOQUÍMICOS .....	36
2.3.5. PROCESOS FOTOQUÍMICOS.....	36
2.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	36
2.4.1. GENERALIDADES .....	36
2.4.2. MECANISMO .....	37
2.4.3. ESPECIES REACTIVAS DEL OXÍGENO .....	40
2.4.4. EFICIENCIA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO .....	42
2.4.5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA.....	44
2.5. MATERIALES FOTOCATALIZADORES .....	45
2.6. DIÓXIDO DE TITANIO EN LA FOTOCATÁLISIS.....	46
2.6.1. ASPECTOS GENERALES DEL DIÓXIDO DE TITANIO .....	46
2.6.2. ESTRUCTURA CRISTALINA .....	47
2.6.3. MÉTODOS DE MEJORA DE LA EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA.....	48
2.7. IRRADIACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR.....	49
2.8. ENSAYOS TOXICOLÓGICOS.....	51
2.8.1. ECOTOXICOLOGÍA .....	51

2.8.2. BIOINDICADORES.....	51
2.8.3. <i>Artemia salina</i> .....	51
CAPITULO 3.....	54
METODOLOGÍA.....	54
3.1. HERBICIDA OBJETO DE ESTUDIO.....	54
3.2. CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR.....	54
3.3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	55
3.3.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN.....	55
3.3.2. PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN.....	55
3.4. ENSAYOS DE ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO.....	55
3.4.1. ENSAYOS DE ADSORCIÓN Y FOTOCATALISIS EMPLEANDO DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM.....	56
3.4.2. ENSAYOS DE ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN EMPLEANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO <sub>2</sub> .....	57
3.5. MÉTODO DE ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DEGRADACIÓN.....	57
3.5.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA.....	57
3.5.2. PARÁMETROS DE MEDICIÓN.....	63
3.6. TOXICOLOGÍA.....	63
3.6.1. MEDIO DE CULTIVO.....	63
3.6.2. ECLOSIÓN DE QUISTES.....	64
3.6.3. CULTIVO DE <i>Artemia salina</i> .....	65
3.6.4. ENSAYOS TOXICOLÓGICOS.....	66
3.5. COSTOS.....	68
CAPITULO 4.....	70
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70

4.1. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO RUTILO IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM.....	70
4.2. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE RUTILO EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM .....	71
4.3. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO ANATASA IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM.....	73
4.4. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ANATASA SIN IRRADIAR DE ELECTRON-BEAM	75
4.5. PRUEBAS DE VERIFICACIÓN.....	76
4.5.1. NITRATOS .....	76
4.5.2. FOSFATOS .....	78
4.5.3. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO .....	79
4.5.4. CARBONO ORGÁNICO TOTAL .....	80
4.6. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS TOXICOLÓGICAS .....	82
4.6.1. CURVA DE CALIBRACIÓN .....	82
4.6.2. ENSAYO TOXICOLÓGICO ESCENARIO A .....	84
4.6.3. ENSAYO TOXICOLÓGICO ESCENARIO B .....	86
4.6.4. ENSAYO TOXICOLÓGICO ESCENARIO C .....	88
4.7. COSTOS.....	90
4.7.1. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO ANATASA SIN IRRADIAR .....	90
4.7.2. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO RUTILO IRRADIADO CON 5 kGy DE ELECTRON-BEAM.....	91
4.7.3. COSTOS DEL CARBÓN ACTIVADO .....	91
CAPITULO 5 .....	93

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	93
5.1. CONCLUSIONES .....	93
5.1.1. Degradación fotocatalítica de glifosato .....	93
5.2. RECOMENDACIONES .....	95
BIBLIOGRAFÍA .....	97
ANEXOS.....	106
ANEXO 1 .....	107
PRUEBAS DE ADSORCIÓN UTILIZANDO $\text{TiO}_2$ (RUTILO) EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO .....	107
ANEXO 2 .....	109
PRUEBAS DE ADSORCIÓN UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE $\text{TiO}_2$ (RUTILO) EXPUESTO A UNA DOSIS DE ELECTRON-BEAM DE 5 kGy, DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO.....	109
ANEXO 3 .....	111
PRUEBAS DE ADSORCIÓN UTILIZANDO $\text{TiO}_2$ (ANATASA) EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO .....	111
ANEXO 4 .....	113
PRUEBAS DE ADSORCIÓN UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE $\text{TiO}_2$ (ANATASA) SIN IRRADIAR, DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO .....	113
ANEXO 5 .....	115
CÁLCULO DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN.....	115
ANEXO 6 .....	125

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO UTILIZANDO UNA CONCENTRACIÓN DE RUTILO DE 16 g L <sup>-1</sup> SIN IRRADIAR E IRRADIADO A 5 kGy .....	125
ANEXO 7 .....	127
BALANCE DE MASA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO .....	127

## INDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1.</b> DATOS CRISTALOGRAFICOS DE DIFERENTES POLIMORFOS DE $TiO_2$ .....	48
<b>TABLA 2.</b> TAXONOMÍA DE <i>ARTEMIAS SALINAS</i> .....	52
<b>TABLA 3.</b> ESPECIES DE <i>ARTEMIAS SALINAS</i> .....	52
<b>TABLA 4.</b> DATOS DEL CROMATOGRAMA DE GLIFOSATO.....	62
<b>TABLA 5.</b> METODOLOGÍA DE DQO, COT, NITRATOS Y FOSFATOS.....	63
<b>TABLA 6.</b> PARÁMETROS PARA LA ECLOSIÓN DE QUISTES .....	64
<b>TABLA 7.</b> CONDICIONES DEL ENSAYO ECOTOXICOLÓGICO PARA <i>ARTEMIA SALINA</i> EXPUESTO A GLIFOSATO .....	66
<b>TABLA 8.</b> DATOS RECOPIADOS DE TOXICIDAD AGUDA A 24 HORAS EN <i>ARTEMIA SALINA</i> PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN .....	83
<b>TABLA 9.</b> DATOS DE CONCENTRACIONES LETALES PARA <i>ARTEMIA</i> <i>SALINA</i> CORRESPONDIENTES A LA CURVA DE CALIBRACIÓN.....	83
<b>TABLA 10.</b> DATOS RECOPIADOS DE TOXICIDAD AGUDA A 24 HORAS EN <i>ARTEMIA SALINA</i> EN MEDIO PROVENIENTE DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO ESCENARIO A .....	84
<b>TABLA 11.</b> DATOS DE CONCENTRACIONES LETALES PARA <i>ARTEMIA</i> <i>SALINA</i> CORRESPONDIENTES AL ENSAYO A.....	85
<b>TABLA 12.</b> DATOS RECOPIADOS DE TOXICIDAD AGUDA A 24 HORAS EN <i>ARTEMIA SALINA</i> EN MEDIO PROVENIENTE DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO ESCENARIO B .....	87

<b>TABLA 13.</b> DATOS DE CONCENTRACIONES LETALES PARA <i>ARTEMIA</i> <i>SALINA</i> CORRESPONDIENTES AL ENSAYO B.....	87
<b>TABLA 14.</b> DATOS RECOPIADOS DE TOXICIDAD AGUDA A 24 HORAS EN <i>ARTEMIA SALINA</i> EN MEDIO PROVENIENTE DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO ESCENARIO C .....	89
<b>TABLA 15.</b> DATOS DE CONCENTRACIONES LETALES PARA <i>ARTEMIA</i> <i>SALINA</i> CORRESPONDIENTES AL ENSAYO C .....	89
<b>TABLA 16.</b> COSTOS DEL PROCESO CON ANATASA SIN IRRADIAR .....	90
<b>TABLA 17.</b> COSTOS DEL PROCESO CON RUTILO IRRADIADO .....	91
<b>TABLA 18.</b> COSTOS DEL CARBÓN ACTIVADO .....	91

## INDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> CICLO DEL GLIFOSATO EN EL AMBIENTE.....	34
<b>FIGURA 2.</b> FOTOACTIVACIÓN DE UN SEMICONDUCTOR Y REACCIONES PRIMARIAS QUE OCURREN EN SUPERFICIE .....	38
<b>FIGURA 3.</b> POTENCIAL REDOX DE LAS ESPECIES REACTIVAS EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS .....	40
<b>FIGURA 4.</b> FOTOEXCITACIÓN EN UNA PARTÍCULA SEMICONDUCTORA SEGUIDA DE EVENTOS DE DESEXCITACIÓN.....	43
<b>FIGURA 5.</b> MORFOLOGÍA DE <i>ARTEMIAS SALINAS</i> .....	53
<b>FIGURA 6.</b> GLIFOSATO ESTANDAR Y SU PUREZA .....	54
<b>FIGURA 7.</b> REACTOR FOTOCATALÍTICO .....	55
<b>FIGURA 8.</b> PROCESO DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO BAJO LUZ UV.....	56
<b>FIGURA 9.</b> HOMOGENIZACIÓN DEL FMOC-CL EN UN AGITADOR MECÁNICO .....	58
<b>FIGURA 10.</b> HOMOGENIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN.....	59
<b>FIGURA 11.</b> FMOC-GLIFOSATO AGITADO (A), SEPARACIÓN DE LAS FASES (B).....	59
<b>FIGURA 12.</b> PROCESO DE FILTRADO DE LA MUESTRA .....	60
<b>FIGURA 13.</b> HUPLC CON LAS DOS FASES DE BUFFER DE ACETATO DE ALUMINIO (DERECHA) Y SOLVENTE ORGÁNICO METANOL (IZQUIERDA) .....	61

<b>FIGURA 14.</b> CROMATOGRAMA DE UNA MUESTRA DE ESTANDAR DE GLIFOSATO 40 mg L <sup>-1</sup> .....	62
<b>FIGURA 15.</b> HIDRATACIÓN DE HUEVOS DE <i>ARTEMIA SALINA</i> .....	64
<b>FIGURA 16.</b> ARTEMIERO CON CULTIVO DE <i>ARTEMIA SALINA</i> .....	65
<b>FIGURA 17.</b> ENSAYOS TOXICOLÓGICOS CON TRES REPETICIONES DE CADA CONCENTRACIÓN.....	67
<b>FIGURA 18.</b> DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV, UTILIZANDO TiO <sub>2</sub> EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM .....	70
<b>FIGURA 19.</b> CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV, UTILIZANDO TiO <sub>2</sub> IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM .....	71
<b>FIGURA 20.</b> DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO, BAJO LUZ UV, DURANTE 180 MINUTOS, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO <sub>2</sub> EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM .....	72
<b>FIGURA 21.</b> CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO <sub>2</sub> IRRADIADO A UNA DOSIS DE 5 kGy DE ELECTRON-BEAM .....	72
<b>FIGURA 22.</b> DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV, UTILIZANDO TiO <sub>2</sub> (ANATASA) EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM .....	73

<b>FIGURA 23.</b> CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV, UTILIZANDO $TiO_2$ (ANATASA) IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM .....	74
<b>FIGURA 24.</b> DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO, BAJO LUZ UV, DURANTE 180 MINUTOS, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE $TiO_2$ (ANATASA) SIN IRRADIAR.....	75
<b>FIGURA 25.</b> CINÉTICA DE LA REACCIÓN DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO, BAJO LUZ UV, DURANTE 180 MINUTOS, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE $TiO_2$ (ANATASA) SIN IRRADIAR .....	76
<b>FIGURA 26.</b> NITRATOS OBTENIDOS DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO CADA 30 MINUTOS DURANTE 3 HORAS.....	77
<b>FIGURA 27.</b> FOSFATOS OBTENIDOS DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO CADA 30 MINUTOS DURANTE 3 HORAS.....	78
<b>FIGURA 28.</b> DEMANADA QUÍMICA DE OXÍGENO OBTENIDOS DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO CADA 30 MINUTOS DURANTE 3 HORAS.....	79
<b>FIGURA 29.</b> CARBONO ORGÁNICO TOTAL OBTENIDO DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO CADA 30 MINUTOS DURANTE 3 HORAS.....	80
<b>FIGURA 30.</b> CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV .....	81

<b>FIGURA 31.</b> CURVA DE CALIBRACIÓN DOSIS-RESPUESTA PARA ENSAYOS DE TOXICIDAD AGUADA SOBRE <i>ARTEMIA SALINA</i> .....	82
<b>FIGURA 32.</b> CURVA DOSIS-RESPUESTA DE ENSAYO TOXICOLÓGICO A .....	84
<b>FIGURA 33.</b> CURVA DOSIS-RESPUESTA DE ENSAYO TOXICOLÓGICO B .....	86
<b>FIGURA 34.</b> CURVA DOSIS-RESPUESTA DE ENSAYO TOXICOLÓGICO C .....	88

## RESUMEN

El glifosato es el herbicida más utilizado en el sector agrícola a nivel mundial y es considerado uno de los contaminantes más comunes en el suelo, en fuentes hídricas y en los alimentos, poniendo en riesgo la salud de la flora, fauna y de las personas que utilizan estos recursos.

En este trabajo de investigación se propone estudiar la degradación del glifosato en medio acuoso ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) mediante fotocatalisis heterogénea empleando  $\text{TiO}_2$  (rutilo y anatasa comerciales) sin irradiar e irradiado a 5, 10, 20 y 60 kGy con electron-beam, evaluando el efecto de la concentración del  $\text{TiO}_2$  (0,1, 3, 6 y  $14 \text{ mg L}^{-1}$ ). (Sánchez-Bain, Forget, Feola, & Ronco, 2004)

La degradación se siguió mediante Cromatografía Líquida de Ultra Alta Resolución (por sus siglas en inglés HUPLC), Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Nitratos y Fosfatos. Finalmente se realizaron pruebas de toxicología ( $\text{CL}_{50}$ ) durante un periodo de exposición al contaminante de 24 horas, utilizando *Artemia salina* como bioindicador.

Para el caso de la anatasa sin irradiar y con una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$ , se alcanzó una degradación del 99,5%, con una constante cinética de  $0,0315 \text{ min}^{-1}$  y una mineralización de 86,3% con una constante cinética de  $0,0089 \text{ min}^{-1}$  luego de 180 minutos de radiación UV. Para el caso de rutilo irradiado a 5 kGy y con una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$ , se alcanzó una degradación del 76,74% con una constante cinética de  $0,083 \text{ min}^{-1}$  y una mineralización del 71% con una constante cinética de  $0,0072 \text{ min}^{-1}$  luego de 180 minutos de radiación UV.

Con respecto a la toxicidad del glifosato para los ensayos de degradación empleando anatasa no irradiada sobre la *Artemia salina*, se obtuvo un  $\text{CL}_{50}$  de  $14,58 \text{ mg L}^{-1}$ ; para los ensayos con rutilo no irradiado de  $19,86 \text{ mg L}^{-1}$  y para los ensayos empleando rutilo irradiado de  $14,89 \text{ mg L}^{-1}$ .

## ABSTRACT

Glyphosate is the most widely used herbicide in the agricultural sector worldwide and is considered one of the most common contaminants to soil, water sources and food, putting at risk the health of the flora, fauna and people who use these resources.

This research aims to study the degradation of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) in water ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ), using heterogeneous photocatalysis under UV and utilizing beta irradiated  $\text{TiO}_2$  (commercially available rutile and anatase) as semiconductor. The photocatalyst was non-irradiated and electron-beam irradiated with 5, 10, 20 and 60 kGy. The effect of the concentration of  $\text{TiO}_2$  (0.1, 3, 6 and  $14 \text{ mg L}^{-1}$ ) also was studied.

Degradation was followed by Ultra High-resolution liquid chromatography (HUPLC), Total Organic Carbon (TOC), Chemical Oxygen Demand (COD), nitrates and phosphates. Finally, toxicology tests were performed ( $\text{LC}_{50}$ ) during a 24-hour contaminant exposure period, using *Artemia salina* as a bioindicator.

Non-irradiated Anatase and with a concentration of  $14 \text{ g L}^{-1}$  reached a degradation of 99.5%, with a kinetics constant of  $0.0315 \text{ min}^{-1}$ , and a mineralization of 86.3% with a kinetics constant of  $0.0089 \text{ min}^{-1}$  after 180 minutes under UV radiation. Rutile irradiated to 5 kGy and a concentration of  $14 \text{ g L}^{-1}$  reached a degradation 76.74% and a kinetics constant of  $0.0083 \text{ min}^{-1}$ , and a mineralization of 71.1% with a kinetics constant of  $0.0072 \text{ min}^{-1}$  after 180 minutes under UV radiation. From toxicity tests on *Artemia salina* a glyphosate  $\text{LC}_{50}$  of  $14.58 \text{ mg L}^{-1}$  was obtained for anatase essays,  $19.86 \text{ mg L}^{-1}$  was obtained for non-irradiated rutile essays and  $14.89 \text{ mg L}^{-1}$  was obtained for irradiated rutile essays.

## PRESENTACIÓN

En este trabajo se realizó un estudio de la degradación fotocatalítica del glifosato ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) utilizando como fotocatalizador dióxido de titanio (anatasa y rutilo) sin irradiar y previamente expuesto a diferentes dosis de electron-beam (5, 10, 20, 60 kGy), para lo cual se obtuvo la dosis óptima de radiación y la concentración a la cual el  $\text{TiO}_2$  presentó mayor eficiencia de degradación. Se consideran 5 capítulos, detallados a continuación.

El primer capítulo está constituido por la introducción, los antecedentes, el objetivo general y los objetivos específicos.

El segundo capítulo contempla el marco teórico donde se aborda la historia del glifosato, generalidades, el mecanismo de acción, la legislación y la problemática. Además, contiene información sobre los métodos de degradación del contaminante en mención, como los procesos de oxidación avanzada donde se destaca la fotocatalisis heterogénea. Así como también incluye los efectos que tiene la electron-beam sobre el  $\text{TiO}_2$ .

El tercer capítulo de la metodología trata sobre el desarrollo experimental utilizado en el estudio, abordando ensayos de adsorción y degradación fotocatalítica del glifosato utilizando  $\text{TiO}_2$  expuesto a diferentes dosis de electron-beam y a diferentes concentraciones. Por otro lado, se describen métodos de análisis del contaminante, también se detalla el proceso de cultivo y los análisis toxicológicos en *Artemia salina*.

El cuarto capítulo presenta los resultados obtenidos y la discusión de éstos en el estudio de la degradación fotocatalítica de glifosato utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador expuesto a electron-beam y evalúa los mismos con respecto a estudios realizados por otros autores, también analiza el DQO, TOC, nitratos y fosfatos. Además, aborda un análisis sobre ensayos toxicológicos utilizando *Artemia salina* como bioindicador, finalmente presenta un análisis de costos del proyecto de investigación.

El quinto capítulo, presenta las conclusiones del estudio respondiendo a los objetivos planteados y las recomendaciones para estudios a futuro.

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. ANTECEDENTES

El incremento en la demanda mundial de alimentos y la preocupación de los agricultores por incrementar el rendimiento de los cultivos, con mayores ganancias en menor tiempo, sumado a la falta de preparación técnica de los mismos, dieron como resultado el uso masivo de pesticidas, siendo el glifosato el más utilizado actualmente.

El glifosato es un herbicida sintético de amplio espectro que puede ser desorbido fácilmente, adquiriendo movilidad en el ambiente (de Amarante, Dos Santos, Brito, & Ribeiro, 2002; Nivia, 2000) y ha sido considerado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) como de toxicidad clase II, toxicidad aguda dérmica y toxicidad oral relativamente baja, y de acuerdo al Catálogo de Plaguicidas de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) como ligeramente tóxico (Salazar López & Madrid, 2011).

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) el glifosato presenta una  $DL_{50}$  oral para ratones de  $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Este producto herbicida en exposición crónica es causante de daños toxicológicos graves en humanos, deterioro de células placentarias y hepáticas, en animales disminución en el crecimiento y casos extremos de muerte en anfibios, en ecosistemas acuáticos retarda el crecimiento de algas y microorganismos. Además el glifosato genera resistencia de las plantas alterando por completo el ecosistema e incrementando las concentraciones de glifosato en el suelo (de Amarante et al., 2002).

En los últimos años se han desarrollado procesos de oxidación avanzada (POA) como una alternativa viable y novedosa para el tratamiento de efluentes líquidos contaminados con compuestos recalcitrantes y la minimización de los impactos causados en los recursos hídricos (Garcés Giraldo, Mejía Franco, & Santamaría Arango, 2004). La fotocatalisis es uno de los POA más utilizados y se puede definir

como una reacción química inducida por la foto absorción de un material sólido o fotocatalizador que no cambia en la reacción (Ohtani, 2010), y permite que se den reacciones de oxidación y reducción que pueden conducir a la degradación de contaminantes orgánicos a dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos (Garcés Giraldo et al., 2004), es decir, la fotocatalisis es el cambio en la velocidad de una reacción química o su inicio, bajo la acción de ultravioleta, visible o radiación infrarroja en presencia de una sustancia fotocatalizadora, que absorbe la luz y participa en la transformación química de los compuestos de la reacción (Braslavsky. et al., 2011).

Intensos esfuerzos de investigación se han desarrollado desde principios de los setenta, mostrando como solución potencialmente viable para tratamientos de purificación de agua a la fotocatalisis, en la cual se utiliza dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalizador (Bello Lamo, Williams, Reece, Lumpkin, & Sheppard, 2014). Este compuesto ha demostrado ser óptimo en aplicaciones ambientales, debido a que es biológica y químicamente inerte, tiene un elevado poder oxidativo y es de bajo costo (Chen & Liu, 2007), llegando a ser el óxido metálico más estudiado en la actividad fotocatalítica a temperatura ambiente por ser atóxico y resistente a la corrosión (Khudhair et al., 2016). La eficiencia del  $\text{TiO}_2$  está asociada en mayor medida a la capacidad de formación de pares electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ) (Huo, Yang, Liu, & Xu, 2017), éstos en presencia de luz ultravioleta, aportan con fotones de energía mayor a 3 eV (energía aproximada para la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$ ), generando medios oxidantes y reductores que son beneficiosos en la degradación de compuestos orgánicos como el glifosato (Ohtani, 2010).

Estudios recientes han sido realizados con la intención de incrementar la fotosensibilidad del dióxido de titanio modificando su superficie con metales de transición, tratando de sensibilizar su superficie con colorantes, o dopándolo con no metales o con metales de transición, varias investigaciones han concluido que la radiación gamma puede modificar las propiedades electrónicas de dicho fotocatalizador incrementando la actividad fotocatalítica del mismo (Bello Lamo et al., 2014).

En este trabajo investigativo se estudió la degradación fotocatalítica del glifosato utilizando como fotocatalizador dióxido de titanio sin irradiar e irradiado a diferentes dosis de electron-beam (5, 10, 20, 60 kGy). Se obtuvo la dosis óptima de radiación a la cual el TiO<sub>2</sub> presentó mayor eficiencia de degradación mediante el análisis de Cromatografía Líquida de Ultra Alta Resolución (HUPLC), así como también se analizó la masa óptima de fotocatalizador.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la degradación fotocatalítica del glifosato utilizando TiO<sub>2</sub> expuesto a diferentes dosis de radiación beta como fotocatalizador con la finalidad de reducir la concentración de este contaminante en el agua.

### **1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Determinar la dosis óptima de radiación beta mediante la fotodegradación de glifosato en fase acuosa bajo luz UV para alcanzar una mayor eficiencia de degradación de glifosato utilizando TiO<sub>2</sub>.
2. Determinar la concentración de fotocatalizador irradiado para alcanzar una mayor eficiencia en la degradación de glifosato mediante variación de la masa de TiO<sub>2</sub>.
3. Verificar la eficiencia de degradación de glifosato para la concentración de fotocatalizador y dosis de radiación óptima, mediante ensayos únicos de DQO, TOC y pruebas toxicológicas utilizando organismos de la especie *Artemia salina* como bioindicador.

## **1.3. ALCANCE**

La presente investigación es de carácter investigativo a nivel de laboratorio (500 mL de muestra), donde se abordó la degradación fotocatalítica del glifosato utilizando TiO<sub>2</sub>, tanto anatasa como rutilo sin irradiar e irradiados a 5, 10, 20 y 60 kGy. Adicionalmente, se estudió el efecto de la concentración de TiO<sub>2</sub> (0,1, 3, 6, 14 g L<sup>-1</sup>) con la dosis que mejores resultados alcanzó.

La degradación se siguió mediante Cromatografía Líquida de Ultra Alta Resolución (HUPLC), Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), nitratos y fosfatos. Finalmente, se realizaron pruebas de toxicología (CL<sub>50</sub>) durante un periodo de exposición al contaminante de 24 horas, utilizando *Artemia salina* como bioindicador.

EL contaminante modelo usado para los experimentos fotocatalíticos, bajo radiación UV, fue el glifosato debido a que en ecosistemas acuáticos los herbicidas a base de este contaminante causan una amplia gama de efectos tóxicos en especies como microalgas, bacterias, crustáceos, peces, etc., a niveles elevados estimula la eutrofización de cuerpos de agua superficiales y también debido a que existen estudios previos acerca de la degradación de éste.

El trabajo busca encontrar la influencia que tiene la electron-beam en la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio, así como la viabilidad que tiene este proceso de oxidación avanzada en la degradación de contaminantes orgánicos como el glifosato.

#### **1.4. JUSTIFICACIÓN**

Este proyecto se realizó debido a que la fotocatálisis heterogénea es un proceso prometedor de degradación de contaminantes orgánicos químicos emergentes y de compuestos tóxicos inorgánicos que no son tratados de manera eficiente por métodos convencionales (Herrmann, Guillard, & Pichat, 1993). La fotocatálisis ha permitido alcanzar bajas concentraciones de estos microcontaminantes orgánicos como son los herbicidas, productos farmacéuticos y compuestos endócrinos, que tienen consecuencias perjudiciales en la salud de las personas y el ambiente, además se ha demostrado una alta eficiencia en la remoción de metales pesados en efluentes industriales (Dalrymple, Yeh, & Trotz, 2007). Este proceso presenta ventajas frente a métodos convencionales por su alta eficiencia de mineralización de contaminantes orgánicos y su bajo costo ahora que varias empresas a nivel mundial están alcanzando su escala comercial (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010).

La información generada en este trabajo tiene importancia para investigaciones posteriores que busquen mejorar los procesos de depuración de aguas residuales, así como la minimización de los impactos causados en los recursos hídricos por las

diferentes descargas industriales y por la actividad agrícola, y a su vez en investigaciones que pretendan incrementar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , además el análisis de costos contribuirá en la decisión de adoptar esta tecnología.

Varias investigaciones que se han desarrollado desde principios de los setenta muestran como una solución potencialmente viable para tratamientos de purificación de agua a la fotocatálisis, en la cual se utiliza  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador (Lamo, Williams, Reece, Lumpkin, & Sheppard, 2014), siendo éste el compuesto más utilizado en aplicaciones ambientales de degradación de compuesto orgánicos como el glifosato, debido a que el  $\text{TiO}_2$  es biológica y químicamente inerte, tiene un elevado poder oxidativo y es de bajo costo (Chen & Liu, 2007), llegando a ser el óxido metálico más estudiado en la actividad fotocatalítica (Khudhair et al., 2016).

Estudios sobre la influencia de la electron-beam en la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  realizados anteriormente como el de Jun, Dhayal, Shin, Kim, & Getoff (2006), y Kim et al. (2010) han permitido demostrar que mediante la exposición del  $\text{TiO}_2$  a rayos beta se pueden generar resultados benéficos como el incremento de la capacidad de adsorción, disminución del tamaño de partícula, disminución de la reflectancia e incremento del área superficial, lo cual da lugar al incremento de la actividad fotocatalítica del mismo.

El proceso de degradación del glifosato se realizará mediante ensayos tipo batch, en un reactor con incidencia de luz UV, y se analizará mediante cromatografía líquida de ultra alta resolución (HUPLC) (Horváth, 2013). La eficiencia del proceso se verificará mediante el análisis de Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y ensayos toxicológicos utilizando organismos de la especie *Artemia salina* como bioindicador (Kumar & Ali, 2014).

Finalmente se realizará un análisis de costos del proceso de degradación fotocatalítico propuesto a escala laboratorio, comparándolo con un método convencional para permitir a los responsables de la toma de decisión en el ámbito del sector de tratamiento de aguas residuales, emitir un juicio sobre la implementación de esta nueva tecnología (Seguí Amórtegui, 2004).

Los hallazgos de esta investigación beneficiarán a investigadores y científicos interesados en mejorar este proceso de oxidación avanzada, mismo que podría ser utilizado en plantas de tratamiento de aguas residuales para mejorar la eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos proporcionando un recurso de excelente calidad que favorecerá a la población, además el análisis técnico, económico y ambiental permitirá conocer la viabilidad de la aplicación de las mejoras propuestas a escala real para el proceso fotocatalítico.

## **CAPITULO 2**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1. EL GLIFOSATO**

##### **2.1.1. HISTORIA**

En el año de 1950, el doctor Henri Martin, quien trabajaba para una empresa farmacéutica, descubrió la molécula (N-fosfometil-glicina), mejor conocida como glifosato, pero al no encontrar una aplicación farmacéutica, su patente fue vendida a una serie de compañías interesadas en encontrar una aplicación para esta nueva sustancia (Benbrook, 2016)

A pesar de que el Dr. John Franz identificó su potencial uso como herbicida en el año de 1970, el glifosato no se comercializó hasta 1974, año en el que Monsanto presentó un producto formulado a base de glifosato llamado Round up (Duke & Powles, 2008). Durante las dos primeras décadas el volumen de glifosato vendido era relativamente bajo pues su aplicación se limitaba a las zonas donde se quería eliminar toda la vegetación, por ej., entre los huertos, terrenos industriales, vías de tren, tuberías y líneas de conducción eléctrica (Green, 2016), el uso de este producto también se realizaba después de la cosecha para eliminar las malas hierbas que escaparon de otras medidas de control (Benbrook, 2016).

Tras la introducción al mercado de las semillas resistentes a herbicidas en el año de 1995 y posteriormente semillas resistentes al glifosato de especies como la soya, el maíz y el algodón en el año de 1996, se dio inicio a una revolución en el control de malezas y permitieron que el glifosato se convierta en el herbicida más exitoso de la historia, llegando a ser utilizado en aproximadamente el 90% de la superficie sembrada con transgénicos a nivel mundial, alcanzando un consumo de 747 millones de kilogramos solo en el año 2014 (Duke, 2017).

##### **2.1.2. GENERALIDADES**

El glifosato o (N-fosfometil-glicina) es un compuesto sintético que está formado por un aminoácido glicina y un radical amonio, su fórmula molecular es  $C_3H_8NO_5P$

con un peso molecular de  $169,03 \text{ g mol}^{-1}$  y densidad  $1,74 \text{ g mL}^{-1}$ . En condiciones ambientales ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ) este herbicida se presenta como un sólido cristalino de color blanco e inodoro, con una elevada solubilidad de  $15,07 \text{ mg L}^{-1}$  en un pH neutro. Se ha evidenciado que el glifosato tiene una alta estabilidad térmica, siendo su temperatura de fusión de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , y tarda un tiempo de 32 días para estabilizarse, con un tiempo de vida medio de 47 días, además tiene como principal metabolito de su degradación al ácido aminometilfosfónico (AMPA) (de Amarante et al., 2002; Salazar López & Madrid, 2011).

### **2.1.3. MECANISMO DE ACCIÓN**

La acción herbicida de este ácido orgánico débil se puede atribuir a su componente activo cuya acción es foliar, es decir, ingresa por las hojas y migra al resto de la planta (Salazar López & Madrid, 2011), este componente tiene la capacidad de evitar la síntesis de aminoácidos aromáticos a través de la inhibición de la enzima 5-enolpiruvilsikimato-3-fosfato (conocida por sus siglas en inglés como EPSPS), misma que se encuentra en los cloroplastos y es responsable de la producción de corismato, desencadenando la muerte de la planta (Annett, Habibi, & Hontela, 2014).

A diferencia de otros herbicidas no selectivos, el modo de acción del glifosato se dirige a una ruta biocinética solo presente en plantas y algunos microorganismos, minimizando potencialmente la toxicidad para los animales (Annett et al., 2014).

### **2.1.4. LEGISLACIÓN**

Varios países y organismos internacionales han establecido una regulación para el uso del glifosato, misma que es presentada con el fin de salvaguardar la salud humana y conservar especies de fauna, flora y ecosistemas frágiles (Fairtrade International, 2016).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización Mundial de las Naciones Unidas para la Agricultura y Seguridad Alimentaria (FAO) generan recomendaciones en el transporte y almacenamiento de glifosato, además establecen un IDA (Ingesta Diaria Admitida) de  $0 - 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Por su parte la OMS incluso establece el IDA para el AMPA en combinación con glifosato de  $0 - 0,3 \text{ mg}$

kg<sup>-1</sup>. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) también presenta indicadores como el Nivel de Contaminación Máximo (MCL, por sus siglas en inglés) fijado en 0,7 ppm para agua potable, clasifica al glifosato de clase E (Evidencia de no carcinogénicos en humanos), y establece tolerancias para varios alimentos de consumo humano (Cordero Heredia & Sánchez, 2007).

La normativa vigente en Ecuador estipula en el Anexo 1 (Norma de calidad ambiental y descarga de efluentes: recurso agua) de la Reforma al Libro VI del Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio del Ambiente una concentración de 200 µg L<sup>-1</sup> como límite máximo permisible para el glifosato en aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieren tratamiento convencional, siendo este el único valor umbral para glifosato en el agua.

Por otra parte, el Acuerdo Ministerial 021 del Ministerio del Ambiente y la Norma Técnica Ecuatoriana INEN 2078:2013 establecen metodologías de gestión integral y disposición final de desechos plásticos de plaguicidas y productos afines a la agricultura, sin embargo, no se menciona al glifosato específicamente.

### **2.1.5. PROBLEMÁTICA**

La necesidad de incrementar la producción de alimentos debido al rápido crecimiento poblacional ha dado lugar al uso intensivo de pesticidas y fertilizantes, mismos que afectan el equilibrio en ecosistemas terrestres y acuáticos (Carvalho, 2017). En esta dinámica de desarrollo agrícola, destacan los herbicidas a base de glifosato como los productos más utilizados de las últimas dos décadas, con un consumo aproximado entre 747 y 826 millones de kilogramos hasta el 2014 (Benbrook, 2016; Duke & Powles, 2008).

Este producto herbicida en exposición crónica, ya sea por ingestión o inhalación, es causante de efectos toxicológicos graves en humanos como daños en células placentarias y hepáticas, en animales disminución en el crecimiento y casos extremos de muerte en anfibios (de Amarante et al., 2002). El uso excesivo de glifosato origina un efecto dañino en las plantas expuestas a este herbicida, éste genera resistencia en cultivos y fauna aledaña, alterando toda la ecología del lugar, y provocando que los agricultores incrementen la dosis de aplicación de este

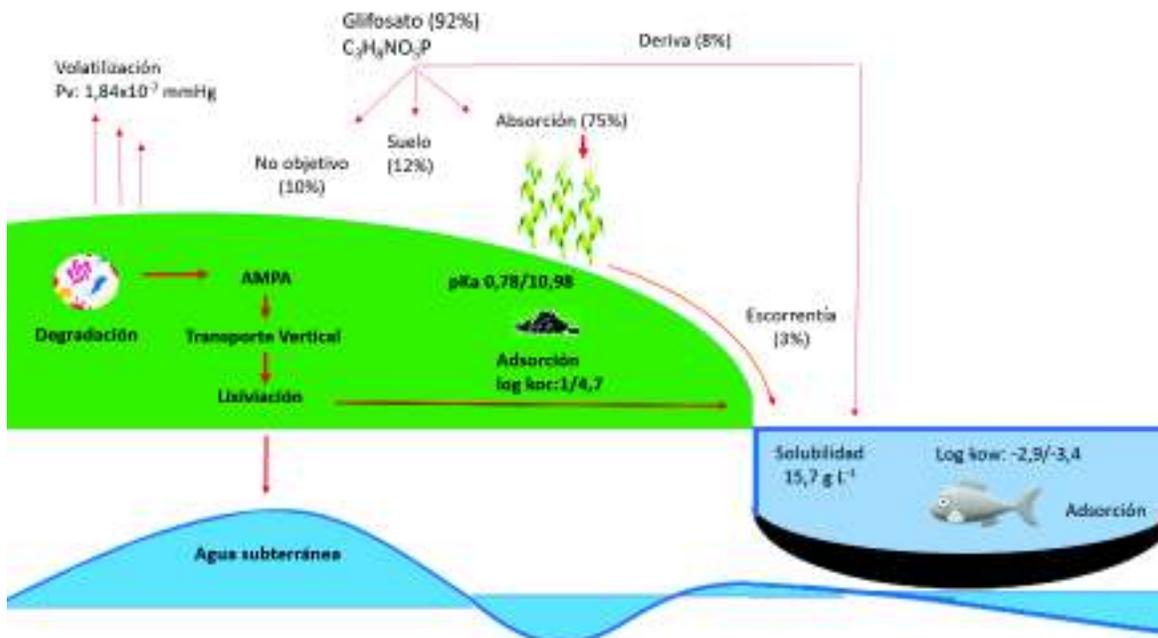
contaminante (Villalba, 2009). La dosis normal de aplicación de glifosato afecta el crecimiento de lombrices de tierra. Un subproducto de degradación del glifosato es el ácido aminometilfosfórico (AMPA) el cual es considerado menos tóxico que el glifosato (Civeira, 2012).

En sistemas agrícolas donde se utiliza glifosato de manera regular, la deriva y los residuos que quedan pueden causar daños a la vegetación no objetivo, pues cantidades significativas de este herbicida aplicado a plantas no objetivo llegan al suelo como resultado del contacto directo, del lavado desde las hojas y de la exudación de las raíces de las malezas tratadas, de tal forma que alrededor del 10% del glifosato aplicado puede llegar a las plantas no objetivo (Civeira, 2012).

Según Alberdi, Sáenz, Di Marzio, and Tortorelli (1996) aproximadamente el 3% del glifosato aplicado llega a contaminar los diferentes cuerpos de agua ya sea por lixiviación o por escorrentía, pues a pesar que se considera que todo el glifosato queda retenido en el suelo se ha demostrado que en suelos principalmente ricos en materia orgánica.

El glifosato puede unirse a compuestos orgánicos solubles en agua y conservar su movilidad que le puede llevar a niveles más profundos del suelo, como hacia aguas superficiales intoxicando a organismos que se alimentan por filtración o a otros que ingieren cantidades significativas del agua durante su alimentación normal como peces, aves, anfibios e incluso algunos mamíferos, como muestra la Figura 1 (Cassaignon, Colbeau-Justin, & Durupthy, 2013; Civeira, 2012).

La presencia de glifosato en cuerpos de agua provoca de manera indirecta la eutrofización de éstos, debido a que la mortalidad de las diatomeas provoca la proliferación de cianobacterias y con esto el incremento en la concentración de cianotoxinas que traen consigo problemas tales como malos olores, muerte de la fauna acuática autóctona y muerte de la fauna que depende de dicho cuerpo de agua. Por lo tanto, el glifosato modifica la estructura y funcionalidad de ecosistemas acuáticos, además afecta a los organismos no blanco y altera la calidad del agua (M. C. Arregui, Bedloménico, H. R., Cassano, A. E., Collins, P., Gagneten, A. M., Kleinsorge, E. C., Maitre, M. I., 2010).

**FIGURA 1. CICLO DEL GLIFOSATO EN EL AMBIENTE**

FUENTE: L. Huaraca (2017)

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

Se ha determinado además que la vegetación acuática es sensible a la presencia de glifosato lo cual provoca efectos sobre la comunidad pleustónica, misma que alberga la mayor densidad y diversidad biológica en los sistemas acuáticos pues es una zona de refugio, alimentación y reproducción de invertebrados y vertebrados. Al desaparecer esta vegetación se libera materia orgánica la cual afecta las características físico-químicas del lugar (conductividad, pH, balance ácido carbónico- carbonato (M. C. Arregui, Bedloménico, H. R., Cassano, A. E., Collins, P., Gagneten, A. M., Kleinsorge, E. C., Maitre, M. I., 2010).

## 2.2. MÉTODOS DE DEGRADACIÓN DEL GLIFOSATO

De acuerdo a Conde (2011) y Martínez-Nieto, Bernal-Castillo, Agudelo-Fonseca, and Bernier-López (2012) se puede degradar este contaminante organofosforado con microorganismos como bacterias, evidenciándose que debido a la resistencia al glifosato que presentan estas comunidades biológicas, les es posible utilizarlo en sus procesos metabólicos como fuente de carbono y sobre todo de fósforo, produciendo la degradación del xenobiótico. Por otra parte se han utilizado varias

técnicas conocidas como Procesos de Oxidación Avanzada (POA) dentro de los cuales cabe mencionar a la fotocatalisis como un proceso de alta eficiencia y de un costo relativamente bajo, los POA implican la oxidación de contaminantes orgánicos a través de especies altamente oxidantes (Oturán & Aaron, 2014).

## **2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son métodos desarrollados a partir de la década de los setenta (Parsons, 2004) con el principal objetivo de remover compuestos orgánicos persistentes de los efluentes de agua residual de manera eficiente y amigable para el medio ambiente (Oturán & Aaron, 2014), se basan en la generación de sustancias químicas altamente oxidantes como los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), dicha propiedad permite que reaccione con los contaminantes y los degrade a compuestos inocuos para el ambiente (Arroyave Rojas, Garcés Giraldo, & Cruz Castellanos, 2007).

Dentro de los POA se encuentran procesos como:

### **2.3.1. PROCESOS BASADOS EN FENTON**

La reacción Fenton utiliza reactivos amigables con el medio ambiente y se realiza a temperatura y presión ambiente, es decir no requiere de equipos especiales, este proceso es activado por el  $\text{Fe}^{2+}$ , ya que degrada las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar radicales hidroxilos los cuales descomponen los contaminantes orgánicos (Ribeiro, Nunes, Pereira, & Silva, 2015).

### **2.3.2. OZONIZACIÓN**

Este proceso es considerado como un POA únicamente cuando se toma en cuenta la reacción indirecta, es decir cuando el ozono ( $\text{O}_3$ ) no actúa como oxidante, pero ayuda en la formación de especies que tienen un electrón desapareado y está basado en la formación de radicales hidroxilos. Este proceso comprende tres etapas inicio, propagación en cadena y terminación (Santana, Roa, Solís, Romero, & Natividad, 2017).

### **2.3.3. PEROZONIZACIÓN**

Este proceso está basado en la formación de agentes radicales por la interacción entre el  $O_3$  y el  $H_2O_2$ , este proceso resulta ser más eficiente que la ozonización pues el  $H_2O_2$  tiene el efecto de incrementar el rango de descomposición del  $O_3$  en el agua produciendo una mayor cantidad de radicales  $\cdot OH$  (Oturán & Aaron, 2014).

### **2.3.4. PROCESOS SONOQUÍMICOS**

Estos procesos se basan en las reacciones químicas resultantes de la irradiación ultrasónica de una solución que se producen a través del fenómeno de la cavitación. En sistemas acuosos, el vapor de agua se divide en radicales  $H^+$  y  $OH^-$ , y con otras especies presentes, pueden formarse otros radicales diferentes (Moumeni & Hamdaoui, 2012).

### **2.3.5. PROCESOS FOTOQUÍMICOS**

Radiaciones ultravioletas han sido combinadas con fuertes oxidantes como el  $O_3$ , el  $H_2O_2$  y en algunos casos incluso con el  $Fe^{3+}$  y el  $TiO_2$  para destruir los contaminantes a través de tres posibles reacciones como son la fotodescomposición basada en la excitación y descomposición de moléculas contaminantes, la oxidación por acción del  $O_3$  y el  $H_2O_2$  y la oxidación por fotocatalisis. Estos procesos presentan la ventaja de ser simples, limpios y relativamente económicos (Oturán & Aaron, 2014).

## **2.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

### **2.4.1. GENERALIDADES**

La fotocatalisis heterogénea ha sido estudiada de manera profunda desde el descubrimiento del proceso de división de agua utilizando dióxido de titanio fotoactivado ( $TiO_2$ ) como electrodo en 1972, y a pesar que los primeros estudios se centraron en la obtención del hidrógeno del agua para ser utilizado como combustible, ahora se conoce que las partículas semiconductoras irradiadas catalizan reacciones de oxidación y reducción de componentes orgánicos e inorgánicos (Kaan, Aziz, Ibrahim, Matheswaran, & Saravanan, 2012).

Ohtani (2010) define la fotocatalisis como una reacción química inducida por la fotoabsorción de un material sólido o “fotocatalizador”, el cual permanece sin cambios durante la reacción, en otras palabras, el sólido actúa catalíticamente bajo luz y esta explicación puede ser consistente con la mayoría de las definiciones. Braslavsky. et al. (2011) también define la fotocatalisis como el cambio en la velocidad de una reacción química o su inicio bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia fotocatalizadora que absorbe la luz y está involucrada en la transformación de las especies químicas que intervengan en la reacción sin alterar el estado inicial del fotocatalizador.

La principal diferencia entre la catálisis y la fotocatalisis yace en su termodinámica, la catálisis reduce la energía de activación, acelerando la velocidad de reacción la cual se da de manera espontánea, es decir con una energía de Gibbs negativa, mientras que la fotocatalisis puede conducir reacciones de almacenamiento de energía en la cual los productos tienen mayor energía que los reactivos, así como también puede conducir reacciones espontáneas (Ohtani, 2010).

#### **2.4.2. MECANISMO**

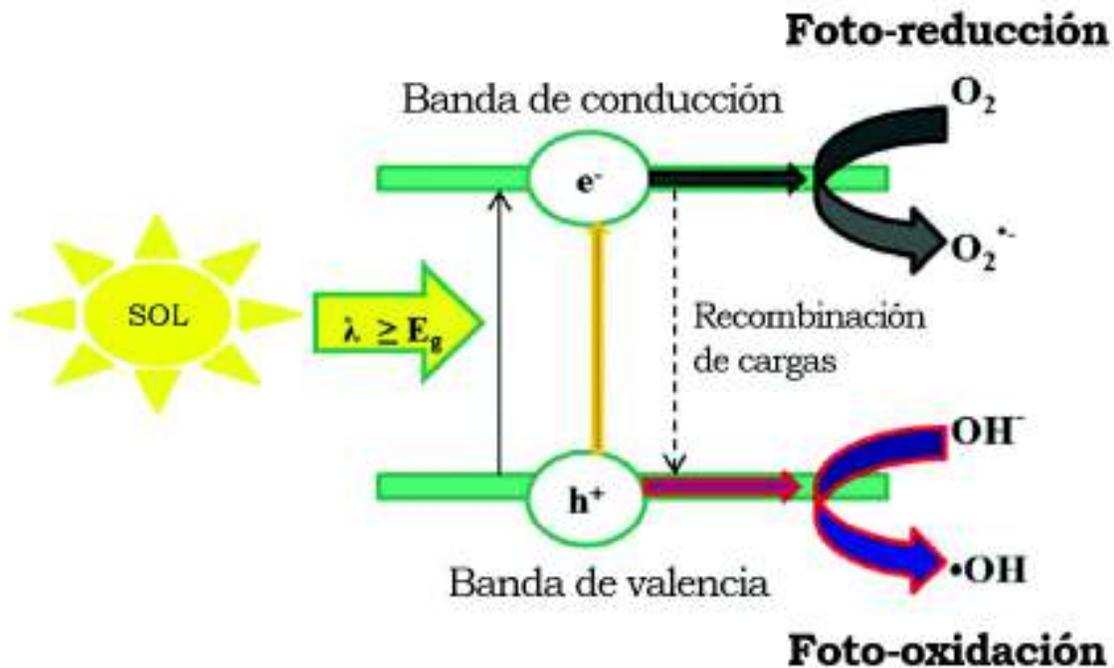
El proceso fotocatalítico tiene lugar cuando los fotones de radiación de la luz UV con igual o mayor energía a la banda prohibida, ubicada entre el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción, inciden sobre la superficie del material semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ), dicha energía irradiada presenta una longitud de onda menor igual a 387 nm y una energía aproximada de 3,0 eV y 3,2 eV para materiales de rutilo y anatasa respectivamente (Daghrir, Drogui, & Robert, 2013), siendo la fase anatasa la de mayor eficiencia en la actividad fotocatalítica por su mayor área superficial (Cheng, 2009).

Los fotones de radiación UV excitan al electrón ( $e^-$ ) situado en la banda de valencia (BV), promoviendo el salto de éste a la banda de conducción (BC), generando un hueco ( $h^+$ ) en BV y un electrón ( $e^-$ ) en la BC como se observa en la Figura 2.

El par electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ) sigue dos rutas, migrar a la superficie permitiendo procesos de oxidación reducción de los contaminantes adsorbidos por el

semiconductor (Ohtani, 2010), y por otra parte se recombina desprendiendo energía en forma de calor o radiación en el medio (Schneider et al., 2014).

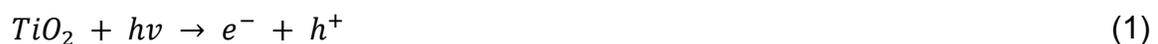
**FIGURA 2.** FOTOACTIVACIÓN DE UN SEMICONDUCTOR Y REACCIONES PRIMARIAS QUE OCURREN EN SUPERFICIE



FUENTE: Colmenares and Luque (2014)

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

La fotoactivación del  $TiO_2$  generada por los fotones de UV produce especies altamente reaccionantes como el par  $e^- - h^+$  de acuerdo a la ecuación 1, que a su vez dan lugar a reacciones primarias en superficie como la fotoreducción del oxígeno generando  $\bullet O_2^-$  (ecuación 2) y a la ionización del agua generando  $OH^-$  y  $H^+$  (ecuación 3) (Colmenares & Luque, 2014).



Los procesos de degradación de contaminantes se dan de forma directa mediante la interacción en superficie del semiconductor o de forma indirecta al reaccionar con especies reactivas como  $\bullet\text{O}_2^-$  y  $\bullet\text{OH}$ . El radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) se forma a partir de la interacción del ion hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) procedente de la ionización del agua (ecuación 3) con un hueco  $h^+$  fotogenerado en la banda de valencia de acuerdo a la ecuación 4, o por la reacción de un hueco  $h^+$  con el agua  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida en el semiconductor como se observa en la ecuación 5 (Colmenares & Luque, 2014; Kaan et al., 2012).



El radical superóxido participa de forma activa, aunque en menor medida en la degradación de compuestos orgánicos, por medio de la protonación con  $\text{H}^+$  para producir un radical hidropéroxido ( $\text{HOO}\bullet$ ) conforme a la ecuación 6, el mismo que actúa como aceptor de electrones evitando la recombinación del par electrón-hueco e incrementando su tiempo de vida útil, para generar un ion hidropéroxido ( $\text{HOO}^-$ ), el mismo que es protonado con  $\text{H}^+$  y da lugar a la generación de peróxido de hidrógeno, reacciones que se muestran en las ecuaciones 7 y 8 respectivamente (Colmenares & Luque, 2014).



El peróxido de hidrógeno, conocido comúnmente como agua oxigenada, contribuye al proceso de degradación de compuestos orgánicos mediante la formación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) a través de tres vías de reacción: a) el peróxido de hidrógeno al ser incidido de fotones, se disocia en 2 radicales hidroxilo (ecuación 9), b) el  $\text{H}_2\text{O}_2$  reacciona con el ion radical superóxido produciendo un radical hidroxilo, un ion hidroxilo, y desprende oxígeno (ecuación 10), y c) el peróxido contribuye al incremento del tiempo de vida del par  $e^- - h^+$ , actuando como

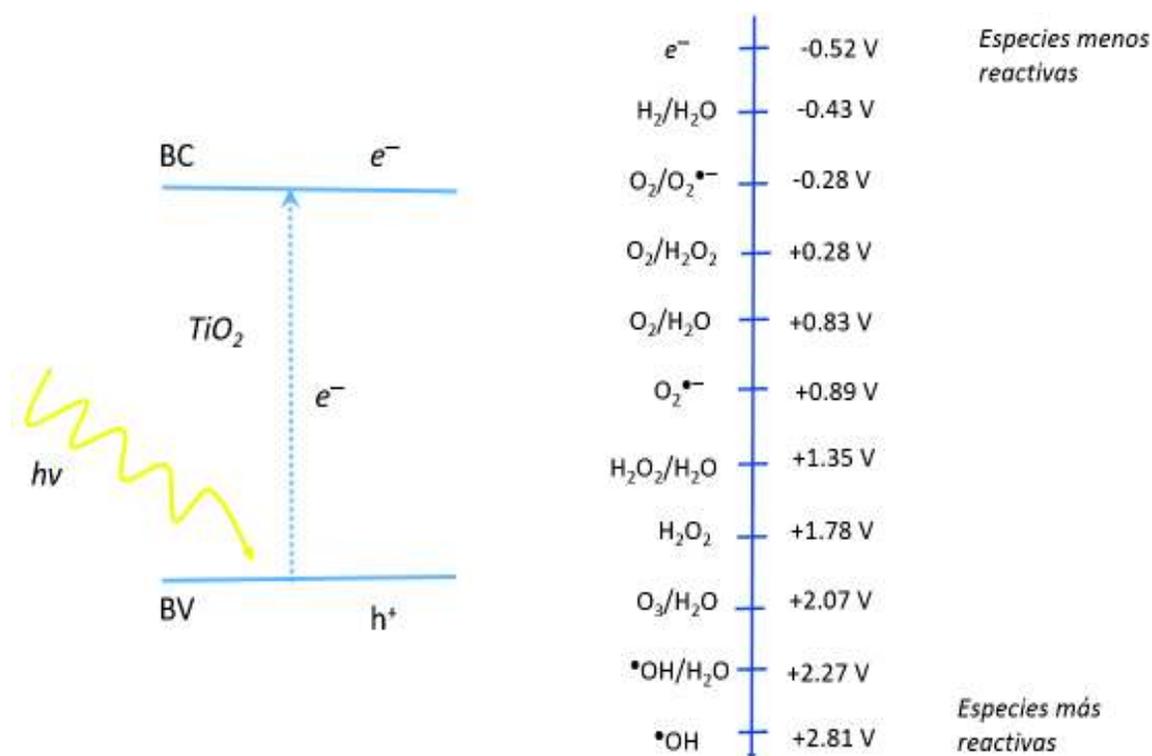
aceptor de electrones, para generar un ion y un radical hidroxilo (ecuación 11) (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000; Kaan et al., 2012).



### 2.4.3. ESPECIES REACTIVAS DEL OXÍGENO

Los procesos que tienen lugar en la superficie del material semiconductor generan especies que reaccionan con los compuestos presentes en el medio, permitiendo de acuerdo a sus propiedades la degradación de los contaminantes, en la Figura 3 se puede observar el grado de reactividad que presentan en base a su potencial redox (Fujishima et al., 2000).

**FIGURA 3.** POTENCIAL REDOX DE LAS ESPECIES REACTIVAS EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS



FUENTE: Fujishima et al. (2000)

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### 2.4.3.1. Radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ )

El radical hidroxilo presenta un potencial redox de 2,81 V vs el electrodo estándar del hidrógeno (SHE), propiedad química que le confiere al componente ser de mayor relevancia en la degradación de contaminantes mediante procesos fotocatalíticos como se visualiza en la Figura 3, de manera particular con compuestos que presentan afinidad débil a la superficie del semiconductor  $\text{TiO}_2$ . El  $\bullet\text{OH}$  es producido por oxidación en superficie del dióxido de titanio de iones hidroxilos y por adsorción de agua del material semiconductor (Colmenares & Luque, 2014). De esta manera el  $\bullet\text{OH}$  tiene gran importancia en la degradación de compuestos orgánicos, generando como productos al final de la reacción dióxido de carbono de acuerdo a la ecuación 12 (Kaan et al., 2012).



### 2.4.3.2. Radical superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ )

El superóxido, con potencial redox de 0,89 V vs SHE, es fácilmente producido gracias a la captura de  $e^-_{\text{BC}}$  fotoinducidos, dando como resultado la reducción del oxígeno adsorbido en superficie del semiconductor, este compuesto toma importancia en la mineralización total de compuestos orgánicos, protonándose para generar  $\text{HOO}\bullet$  y finalmente agua oxigenada, incrementando la tasa de degradación (Colmenares & Luque, 2014).

### 2.4.3.3. Peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

EL peróxido de hidrógeno presenta un potencial redox de 1,78 V vs. SHE, este compuesto se genera a partir de la desprotonación del radical superóxido y tras seguir varias reacciones dan como resultado la generación de  $\bullet\text{OH}$ , beneficiando a la purificación de medios acuosos e incluso gaseosos por descomposición de compuestos no deseados (Colmenares & Luque, 2014).

### 2.4.3.4. Ozono ( $\text{O}_3$ )

El ozono presenta un potencial redox de 2,07 V vs. SHE a pH neutro, su producción se debe a reacciones entre un hueco fotogenerado en la banda de valencia y un oxígeno molecular adsorbido del medio (Colmenares & Luque, 2014).

#### 2.4.4. EFICIENCIA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

La eficiencia de la fotocatalisis es cuantificable en base al rendimiento cuántico ( $\varphi$ ), el mismo que está definido como una proporción numérica de productos generados o materia prima consumida sobre fotones absorbidos en la fotoreacción en fase acuosa o gaseosa; de acuerdo con la ecuación 13. Además, la recombinación es un proceso que reduce la  $\varphi$ , disminuyendo así la eficiencia de uso del par  $e^- - h^+$  y consecuentemente la tasa de reacción fotocatalítica decrece (Ohtani, 2010).

$$\varphi = \frac{\text{Productos generados} - \text{Materia prima consumida}}{\text{Fotones absorbidos}} \quad (13)$$

La ecuación 2 toma mayor sentido desde el enfoque de las leyes de la fotoquímica; de acuerdo los químicos Theodor Grotthuss y John W. Draper que proponen como primera ley de la termodinámica “Es necesario que exista la absorción de un fotón para dar lugar a la reacción” y como segunda ley propuesta por Stark y Einstein “Cada fotón de luz absorbido activa solo una molécula en la reacción” (Šima, 2017).

Por otro lado Simonsen (2014) ha definido al rendimiento cuántico como el número de eventos ocurridos por fotón absorbido, de acuerdo a la ecuación 14, aunque por otro lado esta medida es difícil y poco frecuente, debido a los inconvenientes que presenta, los mismos que tienen que ver con los fotones absorbidos con mayor energía a la banda prohibida, dado que la luz es absorbida, difundida y transmitida por las partículas de  $\text{TiO}_2$ .

$$\varphi = \frac{\text{Tasa de la reacción}}{\text{Tasa de radiación absorbida}} \quad (14)$$

Este motivo llevó a investigadores a redefinir la forma de medir el  $\varphi$ , optando por el rendimiento cuántico aparente ( $\delta$ ), el cual es una medida de la tasa de reacción sobre la intensidad de la luz incidente (ecuación 15) (Simonsen, 2014); por otro lado se define a la eficiencia cuántica aparente como la relación de fotones incidentes sobre fotones utilizados en la reacción, de acuerdo a la ecuación 16 (Ohtani, 2010).

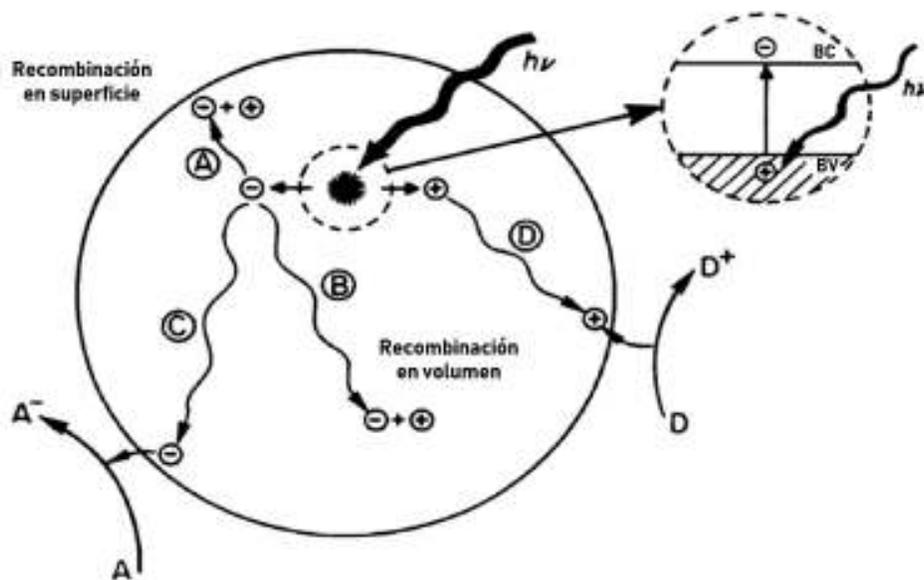
$$\delta = \frac{\text{Tasa de la reacción (moléculas/segundos)}}{\text{Intensidad de la luz incidente (fotones/segundos)}} \quad (15)$$

$$\delta = \frac{\text{Fotones incidentes}}{\text{Fotones utilizados}} \quad (16)$$

La eficiencia cuántica está determinada por la competencia entre la recombinación y el atrapamiento del par  $e^- - h^+$ , donde cobra importancia el retardar la recombinación para incrementar el tiempo de vida del par  $e^- - h^+$ , y por consiguiente la eficiencia fotocatalítica. La estimación de la recombinación es una medida que presenta dificultad de realizarla directamente, debido a que el par  $e^- - h^+$ , no es una especie química como tal.

La excitación generada por la incidencia del fotón permite la creación de especies reactivas como el par electrón-hueco el mismo que se genera en la masa interna del material semiconductor y migra hacia la superficie, donde pueden ser capturados, el electrón por una molécula aceptora (A), reduciéndola a  $A^-$  y el hueco por una molécula donadora (D), oxidándola a  $D^+$  y de esta manera evitando la recombinación, ya sea en superficie o en el volumen interno del  $\text{TiO}_2$ , dicho proceso se muestra en la Figura 4. Esta recombinación disminuye la eficiencia fotocatalítica de la reacción, perjudicando la tasa de degradación de contaminantes (Kaan et al., 2012; Simonsen, 2014).

**FIGURA 4.** FOTOEXCITACIÓN EN UNA PARTÍCULA SEMICONDUCTORA SEGUIDA DE EVENTOS DE DESEXCITACIÓN



FUENTE: Simonsen (2014)

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

## **2.4.5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA**

Varios estudios realizados justifican la importancia del control exhaustivo de los parámetros que involucran las reacciones fotocatalíticas en la degradación de compuestos orgánicos, dado que un minúsculo cambio de alguno de sus parámetros resulta en el procesamiento de un material de distintas características morfológicas (Gaya & Abdullah, 2008). A continuación, se detallan los parámetros con mayor relevancia de afectación a la tasa de reacción fotocatalítica.

### **2.4.5.1. Intensidad de la luz**

La velocidad de la reacción de la degradación de compuestos orgánicos depende de la cantidad de radiación adsorbida por el material fotocatalizador. Una mayor incidencia de luz en el semiconductor genera mayor tasa de degradación. Esta incidencia se ve limitada por el bajo aprovechamiento de la energía y por la recombinación de los portadores de carga fotogenerados, dado que disminuyen la actividad fotocatalítica y por consiguiente la degradación de los contaminantes (Gaya & Abdullah, 2008).

### **2.4.5.2. Naturaleza y concentración del sustrato**

La adhesión efectiva de moléculas orgánicas en superficie del fotocatalizador promueve la degradación de estas moléculas. La eficiencia fotónica tiene dependencia de la concentración del sustrato, cuando la concentración es elevada la eficiencia disminuye, a causa de que la superficie del fotocatalizador se satura, pudiendo llevar a la desactivación del material fotocatalítico (Gaya & Abdullah, 2008).

### **2.4.5.3. Naturaleza del fotocatalizador**

La importancia de conocer la naturaleza del fotocatalizador como la morfología de la superficie, tamaño de partícula y aglomeración, radica en la influencia que tiene este parámetro en el rendimiento fotocatalítico. En general las partículas de menor tamaño en el rango nanométrico, dan mayor conversión en la fotomineralización de compuestos orgánicos sobre  $\text{TiO}_2$  (Gaya & Abdullah, 2008).

#### **2.4.5.4. Concentración del fotocatalizador**

La reacción de degradación fotocatalítica, depende fuertemente de la concentración de fotocatalizador. La fotocatálisis heterogénea es conocida por incrementar proporcionalmente la actividad fotocatalítica, con el aumento de material catalítico, el mismo que debe ser determinado para evitar excesos, asegurando así la absorción de fotones. El exceso de fotocatalizador conduce a una dispersión desfavorable de la luz, e inclusive lleva a un bloqueo de la penetración de la luz (Gaya & Abdullah, 2008).

#### **2.4.5.5. Potencial hidrógeno**

El potencial hidrógeno pH determina el tamaño y las propiedades de carga de la superficie del fotocatalizador. En condiciones ácidas ( $\text{pH} < 6.9$ ) la superficie de  $\text{TiO}_2$  se protona quedando cargada positivamente, por el otro lado en condiciones alcalinas ( $\text{pH} > 6.9$ ) la superficie del semiconductor se desprotona, quedando cargada negativamente. Se ha demostrado que la elevada actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  tiene lugar en un pH bajo debido al exceso de  $\text{H}^+$ , los mismos que favorecen la reacción de degradación, aunque se debe tener cuidado ya que un pH muy bajo disminuye la tasa de reacción. El cambio de pH óptimo mejora la degradación sin afectar la reacción (Gaya & Abdullah, 2008).

#### **2.4.5.6. Temperatura**

Existe dependencia de la tasa de degradación de compuestos orgánicos sobre la temperatura en las reacciones fotocatalíticas. Normalmente el incremento de la temperatura favorece la recombinación de los portadores de carga fotogenerados, así como también apoya a la desorción de especies reactivas, perjudicando de esta manera a la actividad fotocatalítica necesaria para degradar contaminantes (Gaya & Abdullah, 2008).

### **2.5. MATERIALES FOTOCATALIZADORES**

Un fotocatalizador es una sustancia capaz de producir, por absorción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja, transformaciones químicas de los compuestos de la reacción vinculándolos repetidamente con interacciones químicas intermedias y

regenerando su composición química después de cada ciclo de tales interacciones (Braslavsky. et al., 2011). Kaan et al. (2012) indican que las principales características con las cual debería cumplir un fotocatalizador ideal son las siguientes: estabilidad y fotoactividad sostenida, biológica y químicamente inerte, no debe ser tóxico, bajo costo, idoneidad para la luz visible o cercana a los rayos UV, alta eficiencia de conversión y alto rendimiento cuántico, que pueda reaccionar con un amplio rango de sustrato, alta adaptabilidad a varios entornos, y buena adsorción en el espectro solar.

Varios estudios se han llevado a cabo en busca del catalizador ideal, llegando a la conclusión que los mejores fotocatalizadores son los materiales semiconductores entre los cuales destacan CdS, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ya que estos tienen una energía de banda prohibida deseable (Kaan et al., 2012).

## **2.6. DIÓXIDO DE TITANIO EN LA FOTOCATÁLISIS**

### **2.6.1. ASPECTOS GENERALES DEL DIÓXIDO DE TITANIO**

El dióxido de titanio es una sustancia inorgánica de color blanco, químicamente estable, no inflamable, pobremente soluble y es considerado como inerte químicamente, pertenece a la familia de los óxidos metálicos de transición (Braslavsky. et al., 2011). La oxidación del titanio se da de forma natural en ciertos tipos de roca y arenas. El TiO<sub>2</sub> presenta un punto de fusión de 1855 °C y un punto de ebullición que se encuentra entre los 2500 y 3000 °C, es usado como un pigmento blanco en pinturas exteriores por ser químicamente inerte, por su gran poder de recubrimiento, su opacidad al daño por luz UV y su capacidad de autolimpieza. También usado como agente blanqueador y opacador en esmaltes de porcelana, dando un acabado final de gran brillo, dureza y resistencia al ácido. Como aditivo alimentario, es un pigmento blanco que se emplea con el fin de atenuar o matizar algún otro color presente en el alimento. Por lo general el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, es el más apto para consumo humano y la fase rutilo se aplica para la elaboración de pinturas e impermeabilizantes (Gupta & Tripathi, 2011).

El TiO<sub>2</sub> es un material que ha sido ampliamente estudiado sobre todo debido al descubrimiento de que éste es un fotocatalizador con alta eficiencia en la

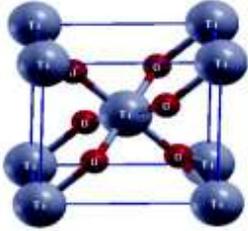
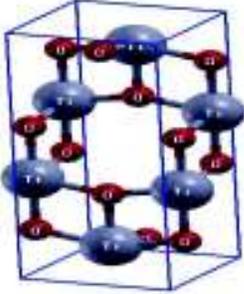
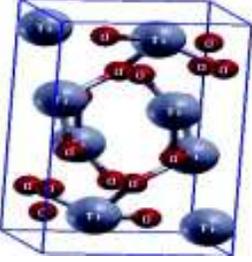
descomposición del agua y sobre todo en la degradación de contaminantes orgánicos (Xiong, Li, Yang, & Yu, 2012).

### **2.6.2. ESTRUCTURA CRISTALINA**

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) puede presentarse en muchas formas cristalinas, siendo las más comunes la anatasa y el rutilo, también se puede encontrar como brookita, sin embargo, es la forma más infrecuente debido a su inestabilidad en términos de entalpía de formación. La anatasa es la más estable entre todas las diferentes formas cristalinas y se puede convertir en rutilo cuando se calienta a aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ . La anatasa es menos densa en comparación con el rutilo, tiene una densidad de  $3900 \text{ kg m}^{-3}$ , mientras que el rutilo tiene  $4260 \text{ kg m}^{-3}$ . En la aplicación de la fotocatalisis, la anatasa es un fotocatalizador más eficiente en comparación con el rutilo debido a su estructura cristalina abierta (Kaan et al., 2012).

Se observan principalmente tres polimorfos de titanio: rutilo, anatasa y brookita, estas estructuras están construidas con octaedros de  $\text{TiO}_6$ , pero difieren en su apilamiento, así el rutilo cristaliza en el sistema tetragonal, es decir la estructura se puede describir como matrices de cadenas lineales de octaedros que comparten los bordes a lo largo de la dirección z, y la conexión entre estos canales se realiza compartiendo vértices en ambas direcciones x, y, la anatasa cristaliza en el sistema tetragonal, su estructura se puede describir también como matrices de cadenas en zigzag de octaedros unidas por aristas y cada octaedro comparte cuatro aristas, la brookita cristaliza en el sistema ortorrómbico. Su estructura se puede describir como matrices de cadenas en zigzag de octaedros que comparten tres bordes. Estas cadenas son planos en x, y, z y la conexión entre estos planos se hace a lo largo de la dirección y compartiendo vértices. Sus estructuras se muestran en la Tabla 1. La brookita posee una estructura más distorsionada que la anatasa o el rutilo, ya que solo tiene dos enlaces Ti-O de idéntica longitud. Esto implica diferencias en la reactividad en la superficie de la partícula, así como en el nivel redox. Del mismo modo, el rutilo posee una estructura más compacta que los otros dos, que también pueden tener consecuencias sobre su reactividad (Cassaignon et al., 2013).

**TABLA 1.** DATOS CRISTALOGRAFICOS DE DIFERENTES POLIMORFOS DE TiO<sub>2</sub>

	<b>Rutilo</b>	<b>Anatasa</b>	<b>Brookita</b>
<b>Estructura cristalina</b>	Tetragonal 	Tetragonal 	Ortorr6mbica 
<b>Densidad</b>	4,24	3,83	4,17
<b>Distancia Ti-O (Å)</b>	2 a 1,946 4 a 1,984	2 a 1,937 4 a 1,964	2 a 1,993 1 a 1,865 1 a 1,919 1 a 1,945 1 a 2,04

FUENTE: Cassaignon et al. (2013)

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### 2.6.3. MÉTODOS DE MEJORA DE LA EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA

El TiO<sub>2</sub> es incapaz de usar de forma eficiente toda la luz solar en el proceso de fotocátalisis ya que menos del 5% de esta energía puede ser absorbida, mientras que el espectro visible representa aproximadamente el 43% de la energía recibida. Esto explica el continuo interés de incrementar la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> bajo luz visible, las principalmente estudiadas se nombran a continuación(Cassaignon et al., 2013).

#### 2.6.3.1. Dopado

El dopaje consiste en la introducción de impurezas como metales nobles, metales de post-transición o tierras raras en la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> con la finalidad de incrementar la eficiencia fotocatalítica al mejorar la sensibilidad del TiO<sub>2</sub> al espectro visible (Daghrir et al., 2013)

### **2.6.3.2. Modificación de la superficie**

La superficie puede ser modificada por pretratamientos tales como sulfatación, reducción con hidrógeno o halogenación para formar un sólido, que muestra una fotoactividad aumentada en varias reacciones orgánicas. La sulfatación del catalizador conduce a un aumento de la acidez de la superficie y a un aumento de la fuerza de adsorción y, por lo tanto, a una mejora de la cobertura de adsorción de los sustratos.

Cualquier material con una banda prohibida más estrecha o absorción en el dominio visible o infrarrojo se puede usar para recubrir materiales de  $\text{TiO}_2$  (Cassaignon et al., 2013).

## **2.7. IRRADIACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR**

La radiación de haz de electrones es una forma de energía ionizante que se caracteriza por su baja penetración y altas tasas de dosificación, el rayo es un flujo concentrado y altamente cargado de electrones que se genera mediante aceleradores capaces de producir haces continuos o pulsados (Domènech, Jardim, & Litter, 2001). Estudios previos han demostrado que la aplicación de radiación puede modificar las propiedades ópticas y superficiales del dióxido de titanio llevando a una mayor eficiencia fotocatalítica (M. P. Bello Lamo, P. Williams, P. Reece, G. R. Lumpkin, & L. R. Sheppard, 2014).

La modificación del fotocatalizador con Electron-beam presenta la ventaja de no utilizar compuestos químicos peligrosos, por lo cual es considerada la opción más ecológica para mejorar la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ ; éste proceso es relativamente simple ya que no incluye el uso de dopantes como son los metales, no metales etc., (Khan et al., 2014).

En la irradiación del fotocatalizador asistida por haz de electrones se espera que la interacción de electrones altamente reactivos con moléculas de aire dé lugar a agentes oxidantes altamente reactivos y fuertes, como el ozono, los grupos  $\cdot\text{OH}$  u otros radicales, que pueden reaccionar aún más con las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . La interacción del  $\text{TiO}_2$  con los electrones de alta energía generados por electro-beam y agentes oxidantes puede resultar en la reducción de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$ , o la formación de especies deficientes en oxígeno. Por lo tanto, se espera que una amplia gama de

óxidos metálicos con diferentes propiedades que dependen de la intensidad del haz de electrones y del tiempo de exposición, entre otros factores (Khan et al., 2014). Según Jun, Dhayal, Shin, Kim, and Getoff (2006) la irradiación del  $\text{TiO}_2$  genera un mayor número de pares electrón-hueco y un incremento en la concentración de  $\text{Ti}^{3+}$  en la superficie del fotocatalizador. El  $\text{Ti}^{3+}$  incrementa la quimisorción de oxígeno; éstos dan lugar a la reducción de la tasa de recombinación de pares electrón-hueco, decrecimiento de la energía de banda prohibida y finalmente eliminación del carbono en la superficie para aumentar la fotoactividad.

La irradiación con Electron-Beam produce defectos en la superficie del fotocatalizador; éstos defectos, así como los estados localizados en la banda producidos por el  $\text{Ti}^{3+}$  y las vacantes de oxígeno permiten atar fácilmente a los electrones fotoinducidos y permiten la formación de bandas intermedias, por debajo de la banda de conducción y por encima de la banda de valencia, lo que produce una reducción de la banda prohibida y por lo tanto un cambio en sus propiedades químicas y catalíticas (Khan et al., 2014).

Cuando la radiación con electron-beam se realiza a presión y temperatura ambiente, además de los defectos en la superficie y las vacantes de oxígeno, también se forman agentes fuertemente oxidantes como grupos OH o el ozono que son creados como consecuencia de la interacción entre las moléculas de aire y los electrones de alta energía (Kim et al., 2010).

La eficiencia fotocatalítica no es directamente proporcional a la dosis de radiación utilizada sobre el fotocatalizador ya que se ha determinado una disminución en la eficiencia fotocatalítica y una constante cinética de primer orden menor al utilizar dosis de radiación más elevadas (Jun et al., 2006).

Según Kim et al. (2010) el tratamiento con electron-beam no tiene influencia sobre la geometría y estructura del  $\text{TiO}_2$ ; sin embargo, la estructura de las impurezas de carbono en el fotocatalizador cambia considerablemente y puede ser responsable del incremento en la actividad fotocatalítica e hidrofiliidad en el  $\text{TiO}_2$ .

## **2.8. ENSAYOS TOXICOLÓGICOS**

### **2.8.1. ECOTOXICOLOGÍA**

La ecotoxicología es el estudio de los efectos que presenta un tóxico de naturaleza química, física o biológica sobre sistemas ecológicos en sus diferentes niveles. Los niveles biológicos incluyen células, tejidos, órganos, aparatos y sistemas, individuo, población o comunidad. La finalidad de realizar pruebas toxicológicas es dotar de información para establecer condiciones biológicamente seguras sobre sustancias tóxicas, incluyendo este criterio en estándares regulados mediante límites legales, que permitan la protección y conservación de los ecosistemas biológicos (Jorgensen, 2010).

Los bioensayos son herramientas de diagnóstico que determinan los efectos producidos por tóxicos sobre los diferentes niveles biológicos puestos a prueba, bajo condiciones controladas, los mismos que se evalúan mediante respuestas como muerte, crecimiento, proliferación, cambios morfológicos, fisiológicos o histológicos (Sánchez-Bain et al., 2004).

### **2.8.2. BIOINDICADORES**

Los bioindicadores son organismos que muestran evidencia a la exposición de tóxicos, donde el cambio a nivel celular, del organismo en sí o de su comportamiento puede ser medible, además proporcionan evidencia de los efectos ocasionados por el tóxico. La aplicación de bioindicadores ha colaborado extensamente en el manejo ambiental, en conocer la calidad del medio donde se desarrolla los organismos estudiados (Amiard-Triquet, Amiard, & Mouneyrac, 2015).

### **2.8.3. *Artemia salina***

La *Artemia salina* es un crustáceo adaptado a vivir en condiciones hipersalinas que pueden llegar hasta los 300 ppm (Browne & Wanigasekera, 2000) y con rangos de temperatura de 6 a 35 °C, expandido a nivel mundial por su fácil adaptabilidad y regulación osmótica. Las primeras descripciones de estos organismos fueron realizadas por Sclosser en 1755 en salinas de Lymington, Inglaterra; pero solo

hasta 1819 se adopta el nombre de *Artemia salina*, actualmente se han identificado varias especies representativas alrededor del mundo, mismas que se han desarrollado por las condiciones propias del hábitat (Crespo & Baessolo, 2002).

Estos crustáceos de cuerpo blando, color naranja intenso, transparentes a la luz, más conocidos como monos de mar o brine shrimp en inglés, siguen la taxonomía descrita en la Tabla 2 (Pino Pérez & Jorge Lazo, 2010).

**TABLA 2.** TAXONOMÍA DE *Artemias salinas*

Phylum	Arthropoda
Clase	Crustacea
Sub-clase	Branchiopoda
Orden	Anostraca
Familia	Artemidae
Género	Artemia

FUENTE: Pino Pérez and Jorge Lazo (2010)

ELABORACIÓN: Sofía Heredia, Cristian Jacho

La *Artemia salina* presenta varias especies descritas en la Tabla 3, identificándolas como bisexuales y partenogenéticas (Crespo & Baessolo, 2002).

**TABLA 3.** ESPECIES DE *Artemias salinas*

ESPECIE	REPRODUCCIÓN
Artemia Salina Leach	Bisexual
Artemia Pertsimilis Piccinelli	Bisexual
Artemia Pertsimilis Prosdocimi	Bisexual
Artemia Franciscaba Kellogg	Bisexual
Artemia Partenogenética Bowen	Partenogenética
Artemia Partenogenética Sterling	Partenogenética

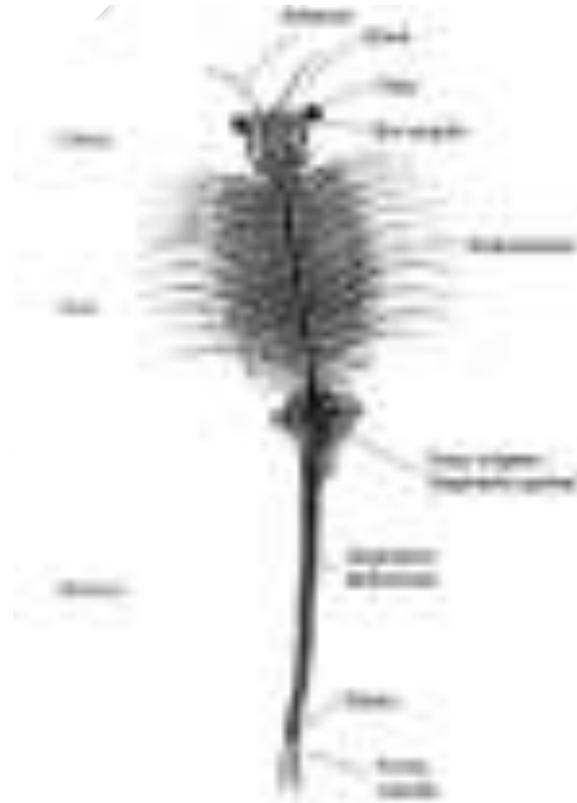
FUENTE: Pino Pérez and Jorge Lazo (2010)

ELABORACIÓN: Sofía Heredia, Cristian Jacho

La *Artemia salina* presenta estructuras bien marcadas de cabeza, tronco y abdomen. La cabeza tiene un óculo frontal en estado larvario, que se desarrollan en ojos en la etapa madura, y el abdomen evidencia segmentos como se muestra en la Figura 5. Además, es notable el dimorfismo sexual, donde la hembra tiene un ovisaco puntiagudo, que genera huevos que forman quistes, los mismos que

pueden permanecer en ese estado hasta por un año o más, de donde eclosionan larvas que llegan hasta 1mm, por otro lado, los machos formados con un par de penes con espinas. En la etapa adulta (entre 6 y 8 semanas) los organismos pueden llegar a medir alrededor de 1 cm (Crespo & Baessolo, 2002; Pino Pérez & Jorge Lazo, 2010).

**FIGURA 5. MORFOLOGÍA DE *Artemias salinas***



FUENTE: (Huaraca, 2017)

Se ha empleado masivamente ensayos toxicológicos con *Artemias salinas*, debido a su fácil aplicación, relativamente rápido y costo efectivo (Rajabi, Ramazani, Hamidi, & Najj, 2015), así como también la producción de datos confiables, mismos que son utilizados en análisis ecotoxicológicos, debido a que estos organismos son consumidores primarios en ambientes acuáticos y pueden revelar el comportamiento de estos ecosistemas frente a un tóxico (Libralato, Prato, Migliore, Cicero, & Manfra, 2016).

## CAPITULO 3

### METODOLOGÍA

#### 3.1. HERBICIDA OBJETO DE ESTUDIO

El herbicida estudiado fue el glifosato estándar ( $C_3H_8NO_5P$ ) grado técnico con una pureza del 99,2% del componente activo. Este producto fue elaborado por la empresa china FUHUA TONG-DA Agro-chemical technology Co., Ltd. El almacenamiento de este herbicida se realizó en una refrigeradora, recubierto con papel aluminio para evitar la incidencia de la luz al manipularlo y consecuentemente, reacciones de fotodegradación. En la Figura 6 se muestra el insumo químico utilizado en esta investigación.

**FIGURA 6.** GLIFOSATO ESTANDAR Y SU PUREZA



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

#### 3.2. CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR

Para la realización de los ensayos se construyó un reactor de madera de 1 m de largo por 0,5 m de alto y 0,5 m de profundidad, con puertas corredizas en la parte frontal. Se forró la parte interna con vidrio para mejorar la incidencia de la luz y se colocó en la parte superior una lámpara de luz ultravioleta de 16 W de baja presión.

En la parte interna del reactor se colocaron planchas de agitación magnética, para ser utilizadas con el fin de mantener condiciones de mezcla completa durante el proceso de degradación del glifosato. La Figura 7 muestra el reactor descrito anteriormente.

**FIGURA 7. REACTOR FOTOCATALÍTICO**



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### **3.3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

#### **3.3.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN**

Se preparó una solución de glifosato en agua destilada de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  y se agitó por aproximadamente una hora en oscuro para que se homogenice.

#### **3.3.2. PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN**

Se preparó 500 mL de una suspensión utilizando la solución de glifosato y una concentración de  $3 \text{ g L}^{-1}$  de dióxido de titanio.

### **3.4. ENSAYOS DE ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO**

Los ensayos se realizaron en un reactor donde se desarrollaron dos etapas, la primera consistió en los ensayos de adsorción en oscuro para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción y la segunda que consistió en los ensayos de degradación fotocatalítica de glifosato bajo exposición de la suspensión a luz UV. En los ensayos se mantuvo un pH ligeramente ácido (6,5) y una temperatura aproximada de 28 grados centígrados.

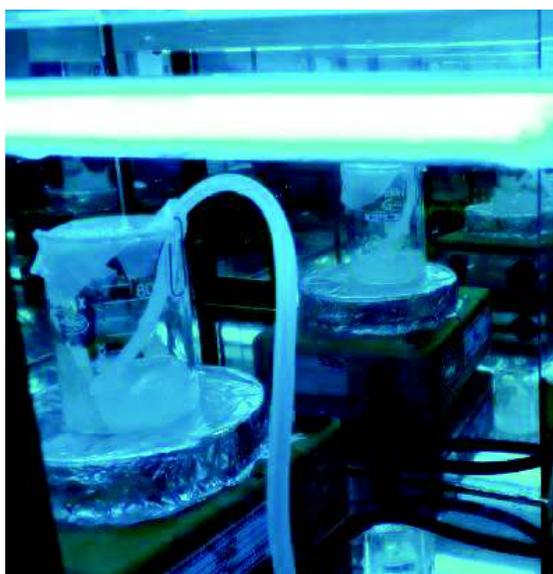
### 3.4.1. ENSAYOS DE ADSORCIÓN Y FOTOCATALISIS EMPLEANDO DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM

Para la realización de estos ensayos, se preparó la suspensión de  $\text{TiO}_2$  ( $3 \text{ g L}^{-1}$ ) para cada ensayo y se la colocó en el baño ultrasónico durante 10 minutos para posteriormente agitar en oscuro durante tres horas, tomando alícuotas de 4 mL cada 30 minutos. Cada alícuota se centrifugó durante 20 minutos para separar la fase sólida de la líquida; el clarificado se colocó en tubos de ensayo, se almacenó en oscuro y con refrigeración para posteriormente ser analizado mediante HUPLC. Este ensayo permitió determinar el tiempo de equilibrio de adsorción-desorción.

Para la realización de los ensayos fotocatalíticos se agitó en oscuro la suspensión correspondiente durante el tiempo de equilibrio obtenido previamente, después se irradió la muestra con luz ultravioleta (como se observa en la Figura 8) para que se dé el proceso de fotocatalisis durante tres horas, tomando alícuotas de 4 mL cada 30 minutos. La alícuota se centrifugó y el clarificado se colocó en tubos de ensayo, se almacenó en oscuro y con refrigeración para posteriormente ser analizado mediante HUPLC.

Este procedimiento se realizó para el dióxido de titanio en fase anatasa y fase rutilo, sin irradiar y expuesto a dosis de radiación de 5, 10, 20 y 60 kGy.

**FIGURA 8.** PROCESO DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO BAJO LUZ UV



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### **3.4.2. ENSAYOS DE ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN EMPLEANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO<sub>2</sub>**

Con la dosis que se obtuvo un mayor porcentaje de degradación de glifosato, se preparó la suspensión a emplearse en estos ensayos, utilizando diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> irradiado. Se repite el proceso previamente descrito en el apartado 3.4.1.

Para los ensayos se seleccionó utilizar concentraciones de 6 g L<sup>-1</sup> ya que S. Chen and Y. Liu (2007) demostraron que existe una mejor eficiencia de degradación de glifosato a dicha concentración, también se tomó como referencia el estudio realizado por Echavia, Matzusawa, and Negishi (2009) y el de Assalin, De Moraes, Queiroz, Ferracini, and Duran (2009) quienes obtuvieron buenos resultados al degradar fotocatalíticamente el glifosato utilizando concentraciones de 14 g L<sup>-1</sup> y de 0,1 g L<sup>-1</sup> respectivamente.

## **3.5. MÉTODO DE ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DEGRADACIÓN**

### **3.5.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA**

La determinación de glifosato se realizó mediante cromatografía líquida con previo tratamiento de la muestra y un proceso de pre-derivatización de columna, en el Cromatógrafo Líquido de Ultra Alta Resolución (HUPLC), con el apoyo del Laboratorio De Análisis Químico de Contaminantes Orgánicos de la Dirección es de Aplicaciones Nucleares y Cooperación Técnica de la Subsecretaría es de Control y Aplicaciones Nucleares del Ministerio de Electricidad y Energía Renovable.

#### **3.5.1.1. Procesamiento del 9-fluorenilmetilcloroformato (FMOC-Cl)**

Para el procesamiento del FMOC-CL se pesó 0,005 gramos del compuesto y se llevó a un peso de 3,9 gramos con acetonitrilo (MeCN), medio en el cual el FMOC es soluble. Finalmente, la solución llegó a una concentración de 1000 mg L<sup>-1</sup> o de 2x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Es importante recalcar que la solución FMOC-CL solo es utilizable por 24 horas (Wang, Liu, Yuan, & Ma, 2016).

### 3.5.1.2. Proceso de derivatización de la muestra

Para el proceso de derivatización del glifosato se preparó tomando 300  $\mu\text{L}$  de muestra a analizar, se añadió 300  $\mu\text{L}$  de borato de sodio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  en medio acuoso a un pH de 8,85 como catalizador.

Se vertió agua grado HPLC (agua ultra pura, tras un proceso de destilación y filtración), un volumen de 700  $\mu\text{L}$  y se colocó 200  $\mu\text{L}$  de FMOC-CL en medio de acetonitrilo (ACN) como derivatizante. Se obtuvo una solución de FMOC-Glifosato (Wang et al., 2016).

La solución preparada de FMOC glifosato se mezcló con agitación mecánica durante 12 horas a temperatura ambiente y en oscuro para evitar alteraciones de la reacción por la luz, como se observa en la Figura 9.

**FIGURA 9.** HOMOGENIZACIÓN DEL FMOC-CL EN UN AGITADOR MECÁNICO



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

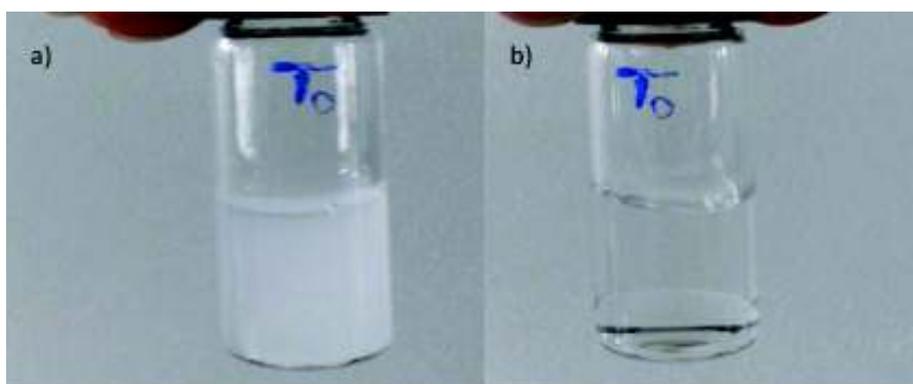
A la solución agitada se colocó 300  $\mu\text{L}$  ácido fosfórico al 2% en medio acuoso, para frenar o inactivar la reacción. Se agitó en el vórtex con el fin de homogenizar la reacción, como se observa en la Figura 10.

La solución resultante se refrigeró para evitar volatilización de los compuestos que se añaden después (Wang et al., 2016).

**FIGURA 10. HOMOGENIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN**

Elaborado por: Heredia Sofía, Jacho Cristian

La solución enfriada se mezcló con 400  $\mu\text{L}$  de diclorometano durante 1 minuto en el vórtex. La solución con mayor turbidez adoptó una coloración blanquecina, como se aprecia en la Figura 11 (a). Después se esperó 15 minutos de reposo y por diferencia de densidades el diclorometano arrastra el resto de FMOC que no ha reaccionado hacia el fondo del vial, para dejar libre al glifosato que ha reaccionado, sustancia acusa FMOC-Glifosato, siendo éste el analito de interés, el mismo que se ubica en la parte superior, como se muestra en la Figura 11 (b).

**FIGURA 11. FMOC-GLIFOSATO AGITADO (a), SEPARACIÓN DE LAS FASES (b)**

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**3.5.1.3. Proceso de dilución**

Debido a que la concentración inicial de la solución de glifosato es de 40  $\text{mg L}^{-1}$  es necesario realizar diluciones, debido a que la curva de calibración del HUPLC para glifosato es específica para trazas del contaminante orgánico.

Se colocó en un vial 50  $\mu\text{L}$  de la solución de FMOG-Glifosato y se aforó a 1 mL con agua grado HPLC. Después se filtró la muestra con el fin de evitar el ingreso de residuos de  $\text{TiO}_2$  a las tuberías del HUPLC (Wang et al., 2016). Como se observa en la Figura 12.

**FIGURA 12.** PROCESO DE FILTRADO DE LA MUESTRA



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

#### **3.5.1.4. Proceso analítico**

El equipo HUPLC trabaja con doble fase acuosa, medio en cual la muestra a analizar se transporta. La primera es una solución buffer de acetato de amonio, la cual es colocada en la bomba A y el segundo es metanol colocada en la bomba B como se aprecia en la Figura 13. La solución de acetato de amonio ingresó con 70% de volumen y el metanol con 30% en volumen (Wang et al., 2016).

Para preparar el buffer de acetato de amonio se pesó 0,2 gramos de acetato de amonio y se aforó a 500 mL. Además, se colocó 500  $\mu\text{L}$  de amoniaco. Se homogenizó la solución buffer, obteniéndose un pH de 9. Al final se desgasificó la solución, proceso que se realizó en el baño ultrasónico (Wang et al., 2016).

Las fases y la muestra inyectada se mezclaron para reaccionar, se dirigieron a la columna analítica de carbono 18 a una temperatura de 28°C, para posteriormente ser cuantificada por medio del detector de fluorescencia, el mismo que reconoce al analito. La muestra inyectada corrió durante 18 minutos en el equipo para ser leída (Wang et al., 2016).

**FIGURA 13.** HUPLC CON LAS DOS FASES DE BUFFER DE ACETATO DE ALUMINIO (DERECHA) Y SOLVENTE ORGÁNICO METANOL (IZQUIERDA)



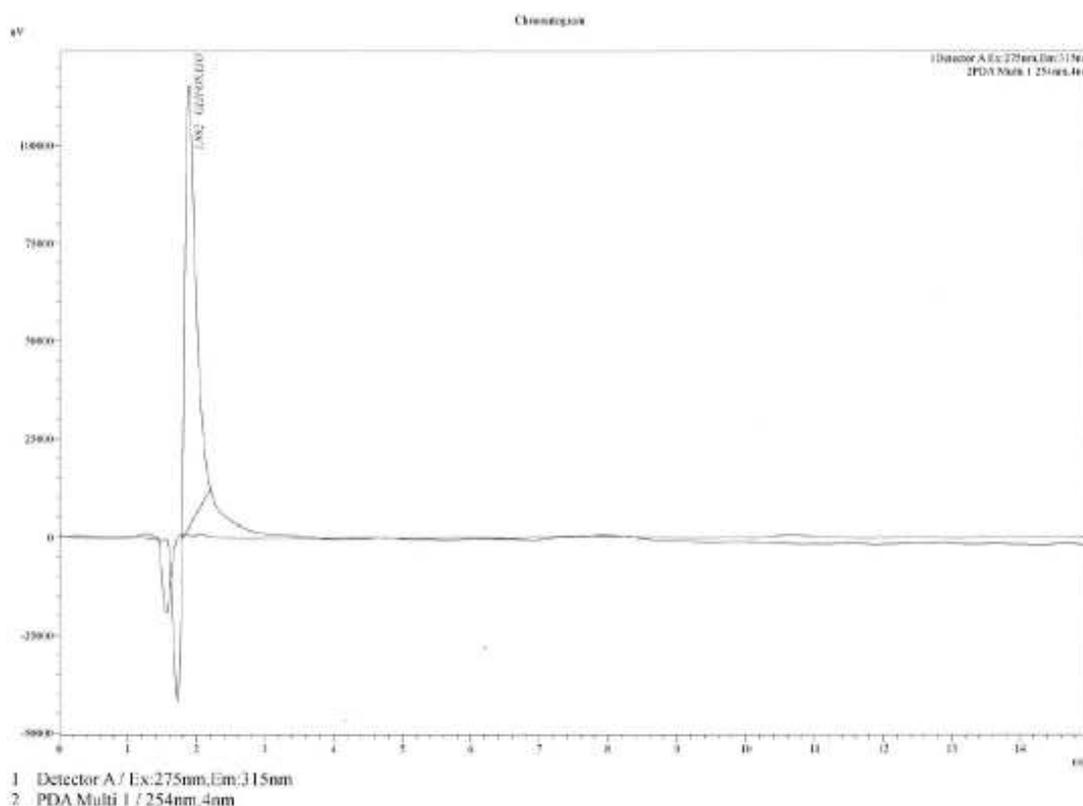
ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### 3.5.1.5. Estándar interno con curva de calibración

Las señales generadas por el detector de fluorescencia se enviaron al software, el mismo que crea un pico en el cromatograma como se observa en la Figura 14, que para el caso del glifosato se da al minuto 1,8. Para diseñar la curva de calibración, se realizaron cinco soluciones de calibración con diferentes concentraciones, las

mismas que deben abarcar el límite de trabajo, rango desde la mínima concentración que se podría cuantificar hasta la máxima concentración cuantificable. En el caso del glifosato es de 0,03 ppm el límite de cuantificación mínimo.

**FIGURA 14.** CROMATOGRAMA DE UNA MUESTRA DE ESTANDAR DE GLIFOSATO 40 mg L<sup>-1</sup>



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

La concentración de la solución analizada se obtuvo por medio de la integración del área del pico como se puede observar en la Tabla 4. El resultado que se arroja, luego de obtener la integración del pico, se debe llevar a las condiciones iniciales, antes de la dilución, para conocer así la concentración de la muestra deseada.

**TABLA 4.** DATOS DEL CROMATOGRAMA DE GLIFOSATO.

Detector A Ex:275nm, Em:315nm						
Peak#	Name	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit
1	GLIFOSATO	1,882	1229726	112983	0,438	µg L <sup>-1</sup>
Total			1229726	112983		

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### 3.5.2. PARÁMETROS DE MEDICIÓN

Por otra parte, se analizó la Demanda Química de Oxígeno, Carbono Orgánico Total, nitratos y fosfatos; cuyas metodologías basadas en el “Standard Method for the Examination of Water and Wastewater”, se detallan en la Tabla 5.

**TABLA 5.** METODOLOGÍA DE DQO, COT, NITRATOS Y FOSFATOS

PARÁMETRO	Método Hach	Standar Method	Método	Longitud de onda (λ)	Rango	Unidades
<b>Demanda Química de Oxígeno</b>	8000	5220D	Espectrofotometría visible	420 nm	0-150	mg L <sup>-1</sup> DQO
<b>Carbono Orgánico Total</b>	-	5310B	Combustión de alta temperatura	-	0-20	mg L <sup>-1</sup> COT
<b>Nitratos</b>	8039	4500-NO3 B	Reducción de cadmio y espectrofotometría UV	500 nm	0-30	mg L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>Fosfatos</b>	8190	4500-P C	Reducción con ácido ascórbico y espectrofotometría visible	500 nm	0,10-2,5	mg L <sup>-1</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

FUENTE: (APHA, 2005)

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### 3.6. TOXICOLOGÍA

Los ensayos ecotoxicológicos para glifosato fueron realizados usando *Artemia salina* como bioindicador, debido a las características mencionadas anteriormente en el apartado 2.8.3.

#### 3.6.1. MEDIO DE CULTIVO

Se preparó agua marina artificial, de acuerdo a varios estudios como el de Brito et al. (2017) que propone una concentración de salinidad del 3,5% para cultivos de *Artemia salina*, Cisneros and Vinatea (2009) en su estudio de producción de *Artemia franciscana* recomienda una concentración de salinidad de 36 UPS, e incluso la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación en su manual “Cultivo y Uso de *Artemia* en la Acuicultura” sugiere una concentración óptima de 3,1% de salinidad para el cultivo de *Artemia salina*;

llegando a un consenso de una concentración de 3,5% de salinidad para el presente proyecto, que además es la concentración media de sal en los océanos aproximadamente (Zweng et al., 2013). Se utilizó 35 gramos de sal marina en 1 litro de agua (Rajabi et al., 2015) y se homogenizó la solución durante 30 minutos por agitación.

### 3.6.2. ECLOSIÓN DE QUISTES

Con el fin de asegurar la calidad de las pruebas ecotoxicológicas se utilizó quistes de *Artemia salina* homogéneos (por medio de un proveedor único Mascota Moda), bajo condiciones estrictamente controladas de temperatura, pH, aireación, etc, como se detallan en la Tabla 6 (Pino Pérez & Jorge Lazo, 2010).

**TABLA 6.** PARÁMETROS PARA LA ECLOSIÓN DE QUISTES

Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Temperatura	26 ± 3	°C	(Rajabi et al., 2015)
Potencial hidrógeno	Neutro	pH	(Cisneros & Vinatea, 2009)
Salinidad	3,5	%	(Brito et al., 2017)
Oxígeno	Por encima de 2	mg L <sup>-1</sup>	(Cisneros & Vinatea, 2009)
Densidad de quistes	No sobrepasar de 5	g L <sup>-1</sup>	(Huaraca, 2017)
Iluminación	2000	lux	(Huaraca, 2017)
Fotoperíodo	12 luz y 8 oscuridad	h	(Huaraca, 2017)

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

Los quistes de *Artemia salina* fueron hidratados, colocándolos en un vaso con agua destilada a una temperatura de 4°C como se observa en la Figura 15, en oscuro y a un pH neutro, durante 12 horas (Huaraca, 2017).

**FIGURA 15.** HIDRATACIÓN DE HUEVOS DE *Artemia salina*



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### 3.6.3. CULTIVO DE *Artemia salina*

Se fabricó un artemiero, el mismo que constó de una botella transparente PET de tres litros, con forma de embudo, cortada la base y colocada de forma invertida para incluir aireación en la parte baja como se muestra en la Figura 16. Los quistes previamente hidratados se colocaron con el agua de mar artificial de concentración de 3,5% de salinidad en el artemiero (Rajabi et al., 2015). Se sometió a un fotoperiodo de 8 horas de luz y 4 horas de oscuridad con luz fluorescente de 60 W, una temperatura aproximada de 26°C y aireación de 7 g L<sup>-1</sup> aproximadamente (Cisneros & Vinatea, 2009). Los quistes empezaron a eclosionar a las 24 horas, donde se notaron los primeros nauplios fase I, transcurridas 48 horas más se observaron que alcanzaron el estado de metanauplios o *Artemia salina* fase II, los mismos que se recogieron para realizar las pruebas ecotoxicológicas (Pino Pérez & Jorge Lazo, 2010).

**FIGURA 16.** ARTEMIERO CON CULTIVO DE *Artemia salina*



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### 3.6.4. ENSAYOS TOXICOLÓGICOS

Se determinó la toxicidad aguda en metanauplios de *Artemia salina* expuestos a glifosato, para lo que se analizó la concentración del contaminante glifosato a la cual se produce el 50% de muertes de organismos de *Artemia salina* en 24 horas, esta concentración representa el CL<sub>50</sub> para 24 horas (Pino Pérez & Jorge Lazo, 2010).

Los organismos que se utilizaron fueron los primeros estados larvarios de *Artemia salina* (metanauplios) en iguales condiciones, los mismos que se capturaron con una pipeta Pasteur cuidando de no sobrepasar un volumen de 0,05 mL para evitar cambiar la concentración del contaminante en el vaso (Pino Pérez & Jorge Lazo, 2010). Por otra parte se realizó tres réplicas del blanco (agua de mar artificial sin contaminante) (Browne & Wanigasekera, 2000). Y se siguió los parámetros descritos en la Tabla 7.

**TABLA 7. CONDICIONES DEL ENSAYO ECOTOXICOLÓGICO PARA *Artemia salina* EXPUESTO A GLIFOSATO**

CONDICIÓN DEL ENSAYO	DESCRIPCIÓN
Tipo de ensayo	Estático sin recambio
Tiempo de exposición	24 horas
Temperatura	20 °C
pH	Neutro
Fotoperiodo	Solo en oscuro
Tamaño del recipiente	50 mL
Volumen de solución	10 mL
Edad de organismos	Metanauplios, fase II
# Réplicas por concentración	3
# Organismos por concentración	30
Alimentación	Ninguna
Aireación	7 mg L <sup>-1</sup> aprox
Respuesta	Inmovilidad, muerte

FUENTE: (Huaraca, 2017)

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

Se generó la curva de calibración dosis-respuesta mediante la realización de diluciones de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 mg L<sup>-1</sup> del contaminante glifosato utilizando el agua de mar artificial de concentración 35 g L<sup>-1</sup> y se colocó 10

organismos de *Artemia salina* en vasos plásticos con 10 mL de cada concentración como se observa en la Figura 17, con tres replicas y además se evaluó un blanco (agua de mar artificial sin contaminante) (Browne & Wanigasekera, 2000).

**FIGURA 17.** ENSAYOS TOXICOLÓGICOS CON TRES REPETICIONES DE CADA CONCENTRACIÓN



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

Con el fin de evaluar la toxicidad del efluente resultado del proceso que se propone en este proyecto, se generaron tres escenarios: A) Ensayo toxicológico con medio proveniente del proceso de degradación fotocatalítica de glifosato utilizando  $\text{TiO}_2$  (rutilo) sin irradiar con una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$ , B) Ensayo toxicológico con medio proveniente del proceso de degradación de glifosato utilizando  $\text{TiO}_2$  (rutilo) expuesto a  $5 \text{ kGy}$  con una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$  y C) Ensayo toxicológico con medio proveniente del proceso de degradación de glifosato utilizando  $\text{TiO}_2$  (anatasa) sin irradiar con una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$ . Se utilizó como concentraciones iniciales de glifosato, aquellas que corresponden a las muestras tomadas a los 30 minutos, 1 hora, 1 hora y 30 minutos, 2 horas, 2 horas y 30 minutos y 3 horas de la etapa de fotocátalisis de cada proceso, correspondiente a los tres escenarios A, B y C.

Finalmente, trascurridas las 24 horas del ensayo se procedió a contar los metanauplios que sobrevivieron, con el fin de obtener el  $\text{CL}_{50}$  de *Artemia salina* expuesta a glifosato en 24 horas (Sánchez-Bain et al., 2004). El  $\text{CL}_{50}$  se evaluó utilizando el software STATGRAPHICS Centurion XVI.I, obteniendo el análisis Probit con su respectiva gráfica.

### 3.5. COSTOS

Se realizó una estimación de costos del tratamiento, considerando el precio de los materiales, de los reactivos, de la irradiación electron-beam y de la energía eléctrica empleada para el funcionamiento del aireador y de la lámpara UV, necesarios en el proceso de degradación fotocatalítica de 1 m<sup>3</sup> de glifosato (40 mg L<sup>-1</sup>) en fase acuosa, utilizando como fotocatalizador rutilo y anatasa con concentración de 14 g L<sup>-1</sup> en un periodo de tiempo de 180 minutos.

El costo de la energía eléctrica se calculó de acuerdo con el “PLIEGO TARIFARIO PARA LAS EMPRESAS ELÉCTRICAS DE DISTRIBUCIÓN” presentado por la Agencia de Regulación y Control de Electricidad, para el período enero-diciembre 2018. Se consideró el nivel de tensión bajo, correspondiente a voltajes de suministro en el punto de entrega inferiores a 600 V dado que los materiales utilizados en el proyecto no superan dicha cantidad de voltios. Por otra parte, el costo corresponde al apartado 4.4.1. TARIFA GENERAL DE BAJA TENSIÓN SIN DEMANDA, donde vincula a entidades de beneficio público, de la cual la Escuela Politécnica Nacional forma parte (lugar donde se llevó a cabo el proyecto). Llegando finalmente a obtener un precio de 0,063 \$/kW (ARCONELEC, 2018).

Los costos de los materiales comprenden de las adecuaciones del reactor fotocatalítico, la lámpara ultravioleta de baja presión (16 W) utilizada en el proceso de degradación fotocatalítica del glifosato en fase acuosa y el aireador (2,5 L m<sup>-1</sup>) necesario para que la reacción no se detenga por déficit de oxígeno en el proceso degradativo (S. Chen & Y. Liu, 2007).

Se consideró además el costo del TiO<sub>2</sub> en sus fases anatasa y rutilo. Los costos se obtuvieron de un proveedor local (La Casa De Los Químicos Laquin Cia. Ltda). El costo de irradiación a una dosis de 5 kGy para el caso de TiO<sub>2</sub> fase rutilo, fue de 1,94\$ incluido IVA para una cantidad de fotocatalizador comprendida entre 0 y 4 kg. Este valor fue otorgado por el Departamento de Ciencias Nucleares (DCN) de la Escuela Politécnica Nacional. Por otra parte, no se consideró costos de irradiación para la fase anatasa, dado que el mejor porcentaje de degradación de glifosato se obtuvo sin la necesidad de irradiarla.

Se adicionó también el costo del carbón activado necesario para tratar efluentes líquidos contaminados con compuestos orgánicos como es el caso del glifosato, mismo que se obtuvo de la bibliografía consultada (Hu, Zhao, & Sorohan, 2011).

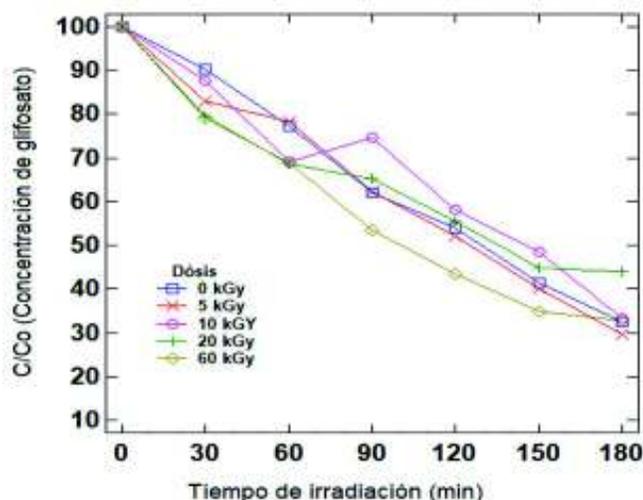
## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO RUTILO IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM

El mayor porcentaje de degradación de glifosato obtenido utilizando dióxido de titanio expuesto a electron-beam se obtuvo para una dosis de 5 kGy, (70,5%), el menor porcentaje de degradación obtenido pertenece a una dosis de 20 kGy (56,05%), mientras que para el TiO<sub>2</sub> sin irradiar se obtuvo una degradación del 67,56%, como se aprecia en la Figura 18.

**FIGURA 18.** DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV, UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM

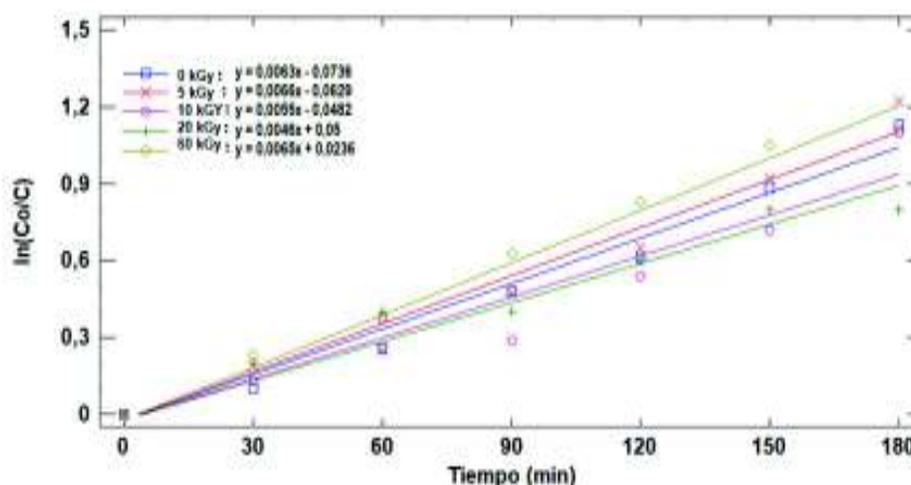


ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

Los resultados obtenidos concuerdan con el estudio realizado por Kim et al. (2010) en el cual se obtuvo una mayor degradación fotocatalítica utilizando TiO<sub>2</sub> expuesto a 5 kGy de electron-beam. La degradación obtenida se puede deber a que la fotoactividad del rutilo es relativamente baja, ya que es menos eficiente para crear pares electrón-hueco que contribuyan en la fotosorción de oxígeno. Paralelamente después de la fotosorción, el rutilo muestra baja eficiencia en la fotodesorción del oxígeno (Sclafani & Herrmann, 1996).

Para este caso la cinética que describe el proceso de degradación del glifosato es de primer orden, el valor de  $k$  más alto correspondió al  $\text{TiO}_2$  irradiado a 5 kGy ( $0,0066 \text{ min}^{-1}$ ), el menor valor de  $k$  corresponde al  $\text{TiO}_2$  irradiado a 20 kGy ( $0,0046 \text{ min}^{-1}$ ), mientras que para el  $\text{TiO}_2$  no irradiado se obtuvo un valor de  $k$  de  $0,0063 \text{ min}^{-1}$  como se muestra en la Figura 19.

**FIGURA 19.** CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV, UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM



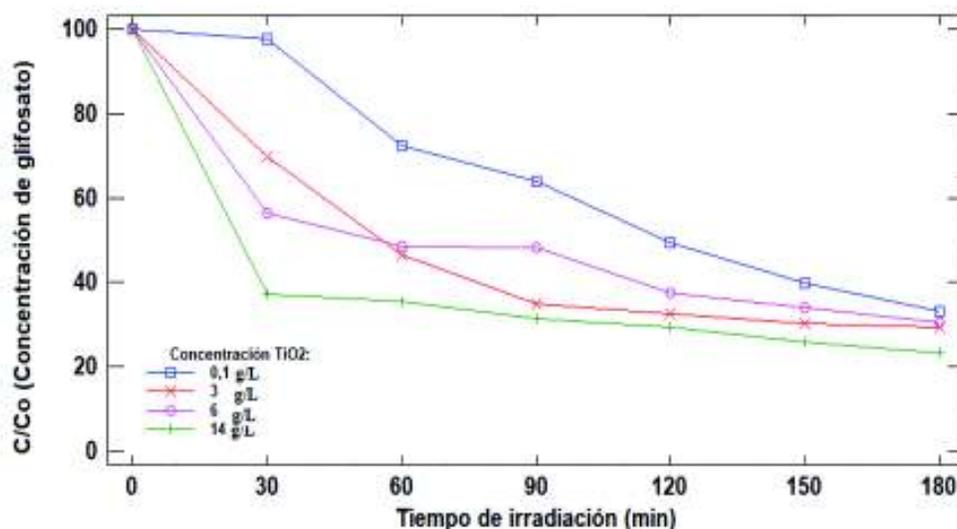
ELABORACIÓN: Heredia Sofia, Jacho Cristian

Utilizando las ecuaciones de la cinética se determinó que el tiempo necesario para alcanzar una degradación fotocatalítica del glifosato del 99% se requiere aproximadamente de 11,8 horas para el caso del  $\text{TiO}_2$  expuesto a 5 kGy de degradación, de 16,5 horas para el  $\text{TiO}_2$  expuesto a 20 kGy y de 12,4 horas para el  $\text{TiO}_2$  que no fue expuesto a electron-beam.

#### 4.2. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE RUTILO EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM

El mayor porcentaje de degradación de glifosato obtenido utilizando diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  expuestas a una dosis de 5 kGy de electron-beam se obtuvo para una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$  (77,7%), el menor porcentaje de degradación obtenido pertenece a la concentración de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  (66,9%), como se aprecia en la Figura 20.

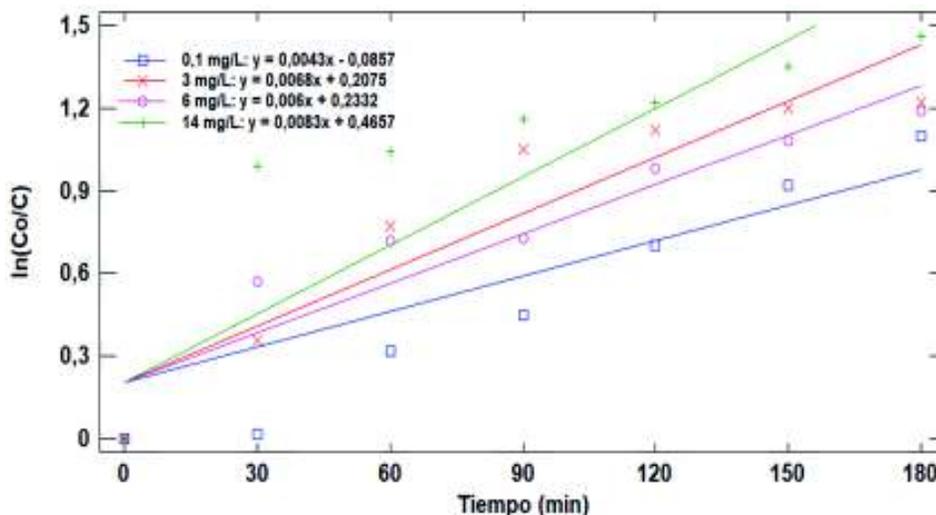
**FIGURA 20.** DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO, BAJO LUZ UV, DURANTE 180 MINUTOS, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE  $\text{TiO}_2$  EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

En la reacción de primer orden de degradación del glifosato el valor de  $k$  más alto correspondió a la concentración de  $\text{TiO}_2$  irradiado de  $14 \text{ g L}^{-1}$  ( $0,0083 \text{ min}^{-1}$ ), el menor valor de  $k$  corresponde a la concentración de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  ( $0,0043 \text{ min}^{-1}$ ), como se muestra en la Figura 21.

**FIGURA 21.** CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRRADIACIÓN UV, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE  $\text{TiO}_2$  IRRADIADO A UNA DOSIS DE 5 kGy DE ELECTRON-BEAM



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

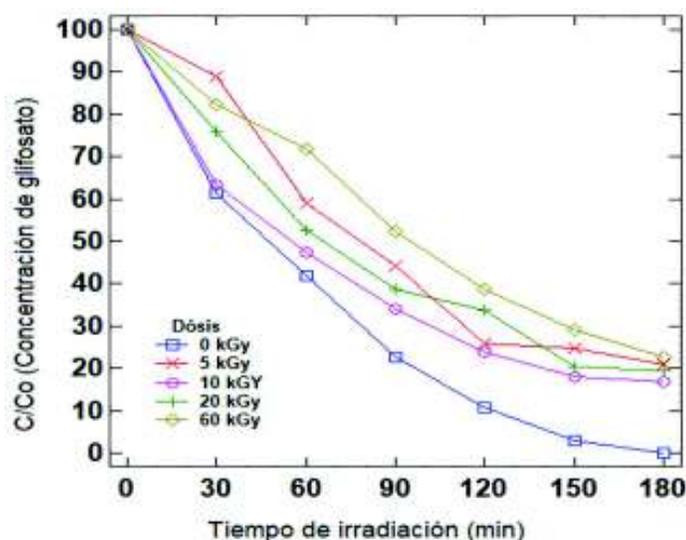
Utilizando las ecuaciones de regresión se determinó que el tiempo necesario para alcanzar una degradación fotocatalítica del glifosato del 99% se requiere aproximadamente de 12 horas para la concentración de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , 11 horas para la concentración de  $3 \text{ g L}^{-1}$ , 13 horas para la concentración de  $6 \text{ g L}^{-1}$  y 11 horas para la concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$ .

El resultado concuerda con el obtenido por Kim et al. (2010) en el cual obtiene un mejor porcentaje de degradación del contaminante a una dosis de radiación de 5 kGy sin embargo difiere en la concentración de fotocatalizador utilizada. Esto se puede deber al tipo de fotocatalizador utilizado ya que Kim et al. (2010) utilizó una mezcla de 85% anatasa y 15% rutilo mientras que en el ensayo realizado en el presente trabajo de investigación se utilizó anatasa comercial cuya composición de impurezas se desconoce.

#### 4.3. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO ANATASA IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM

El mayor porcentaje de degradación de glifosato obtenido utilizando dióxido de titanio expuesto a electron-beam se obtuvo para una dosis de 0 kGy (99,54%), el menor porcentaje de degradación obtenido pertenece a una dosis de 60 kGy (70,17%), como se aprecia en la Figura 22.

**FIGURA 22.** DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV, UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  (ANATASA) EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM

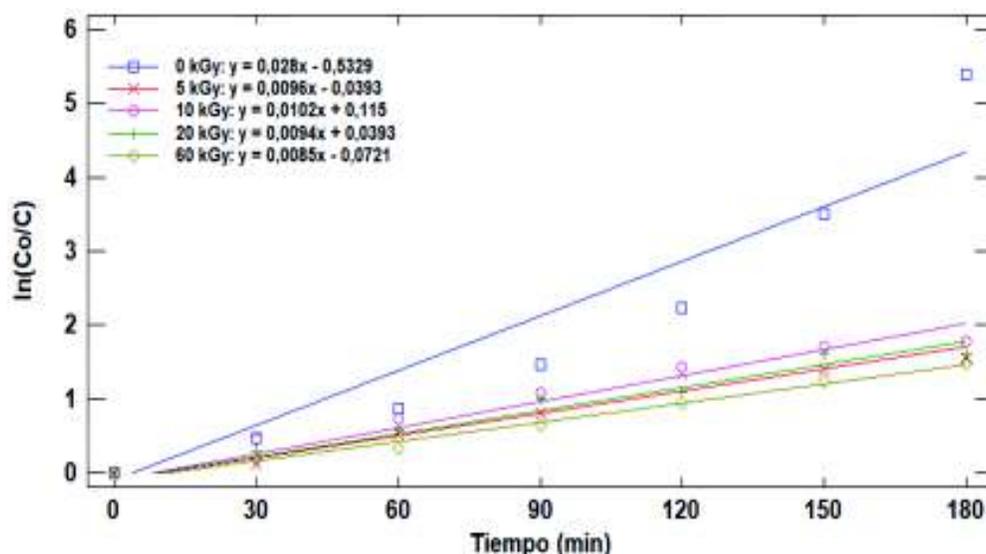


ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

La fotodegradación del glifosato concuerda con los resultados obtenidos por S. Chen and Y. Liu (2007) en el cual la concentración de glifosato se ve reducida, alcanzando una degradación del 92% en un tiempo de 3,5 horas. La degradación se produce ya que bajo luz UV se forman pares electrón-hueco en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , el oxígeno adsorbido en la superficie del fotocatalizador previene la recombinación de los  $e^- - h^+$  pues atrapa a los  $e^-$  formando superóxidos; por su parte los  $h^+$  reaccionan con el  $\text{H}_2\text{O}$  o con el  $\text{OH}^-$ . El fotocatalizador utilizado por dicho autor consiste en una mezcla de 80% anatasa y 20% rutilo, mientras que en el ensayo realizado en el presente trabajo de investigación se utilizó anatasa comercial cuya pureza exacta se desconoce. Chung, Lee, Jung, and Choi (2002), establecen que la mezcla entre anatasa y rutilo tiene mayor actividad fotocatalítica que el uso de anatasa únicamente por lo tanto la diferencia obtenida se le puede atribuir al fotocatalizador utilizado.

En la reacción de primer orden de degradación del glifosato el valor de  $k$  más alto correspondió al  $\text{TiO}_2$  irradiado a 0 kGy ( $0,028 \text{ min}^{-1}$ ), el menor valor de  $k$  corresponde al  $\text{TiO}_2$  irradiado a 60 kGy ( $0,0085 \text{ min}^{-1}$ ), mientras que para las otras dosis empleadas se obtuvo un valor de  $k$  como se muestra en la Figura 23.

**FIGURA 23.** CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV, UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  (ANATASA) IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM

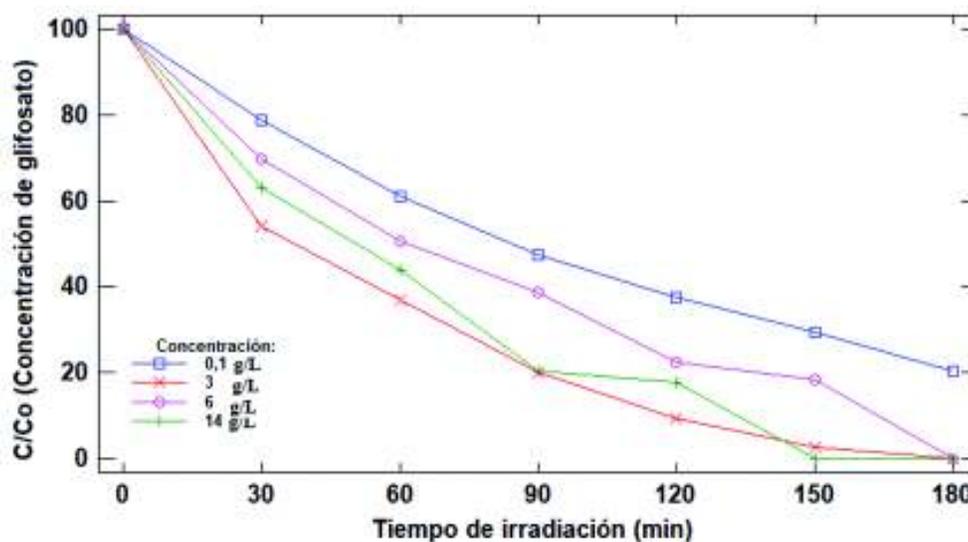


ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

#### 4.4. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ANATASA SIN IRRADIAR DE ELECTRON-BEAM

El mayor porcentaje de degradación de glifosato obtenido utilizando diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, sin ser expuesta a electron-beam se obtuvo para una concentración de 3, 6 y 14  $\text{g L}^{-1}$  por igual (95,5%), el menor porcentaje de degradación obtenido pertenece a la concentración de 0,1  $\text{g L}^{-1}$  (79,6%), como se aprecia en la Figura 24.

**FIGURA 24.** DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO, BAJO LUZ UV, DURANTE 180 MINUTOS, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE  $\text{TiO}_2$  (ANATASA) SIN IRRADIAR



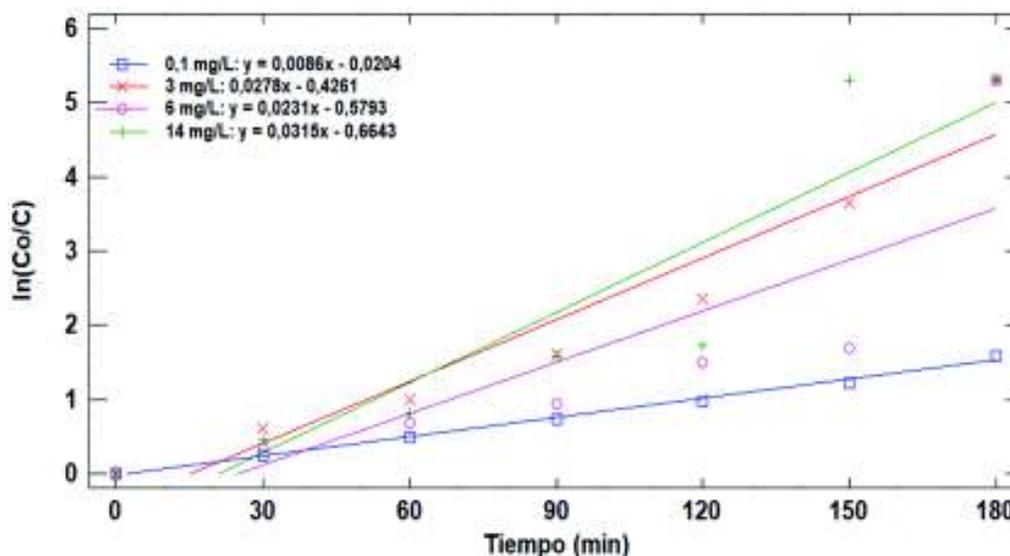
ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

El resultado difiere del obtenido por Kim et al. (2010) en el cual obtiene un mejor porcentaje de degradación del contaminante a una dosis de radiación de 5 kGy y con una concentración de fotocatalizador de 0,2  $\text{g L}^{-1}$ . Sin embargo, el resultado obtenido es similar al de S. Chen and Y. Liu (2007) que obtuvo un 50% de degradación de glifosato utilizando una concentración de 6  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  luego de una hora de radiación con UV.

En la reacción de primer orden de degradación del glifosato el valor de  $k$  más alto correspondió a la concentración de  $\text{TiO}_2$  sin irradiar de 14  $\text{g L}^{-1}$  (0,0315  $\text{min}^{-1}$ ), el menor valor de  $k$  corresponde a la concentración de 0,1  $\text{g L}^{-1}$  (0,0086  $\text{min}^{-1}$ ), mientras que para la concentración de 3 y 6  $\text{g L}^{-1}$  se obtuvo un valor de  $k$  de 0,0278

$\text{min}^{-1}$  y  $0,0231 \text{ min}^{-1}$  respectivamente, como se muestra en la Figura 25. Por lo que los mejores resultados de degradación de glifosato en fase acuosa se obtuvieron utilizando anatasa sin irradiar y con una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$ .

**FIGURA 25.** CINÉTICA DE LA REACCIÓN DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL GLIFOSATO, BAJO LUZ UV, DURANTE 180 MINUTOS, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE  $\text{TiO}_2$  (ANATASA) SIN IRRADIAR



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

Tal como la establece Ohno, Sarukawa, and Matsumura (2002) la anatasa mostró una mayor actividad fotocatalítica que el rutilo para procesos de purificación de agua, a pesar de que no se comprende bien que factores son los responsables de causar una mayor actividad fotocatalítica en el caso de la anatasa, Tayade, Surolia, Kulkarni, and Jasra (2007) lo atribuyen a que la anatasa presenta una mayor área superficial y un mayor diámetro de poros ( $124 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $7,5 \text{ nm}$  respectivamente) que el rutilo ( $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $5,4 \text{ nm}$ ), además la anatasa posee una estructura más cristalina y una menor longitud de banda prohibida.

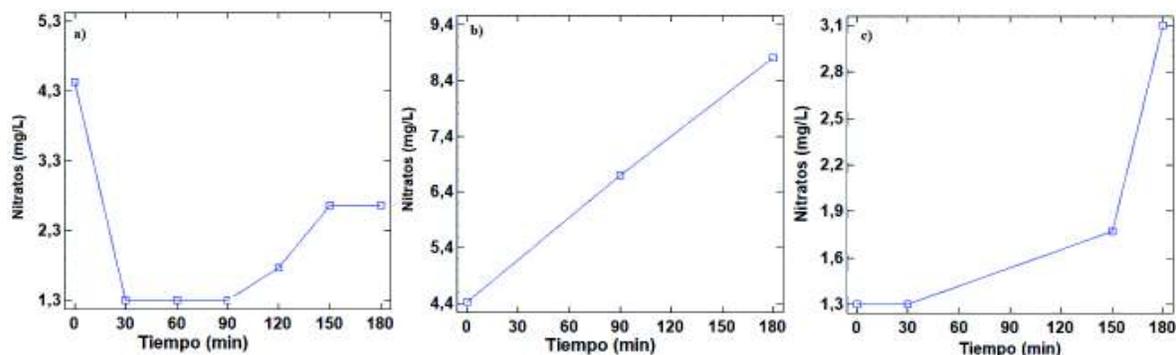
## 4.5. PRUEBAS DE VERIFICACIÓN

### 4.5.1. NITRATOS

Los resultados obtenidos del proceso de degradación de glifosato durante 180 minutos con respecto a la evolución de la concentración de nitratos se muestran en la Figura 26. Donde el proceso degradativo utilizando  $\text{TiO}_2$  (rutilo) con concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$  y exposición a  $5 \text{ kGy}$  de electron-beam corresponde a la

Figura 26 (a), utilizando  $\text{TiO}_2$  sin irradiación y con igual concentración corresponde a la Figura 26 (b), y utilizando  $\text{TiO}_2$  (anatasa) sin exposición a electron-beam y de concentración similar la Figura 26 (c).

**FIGURA 26.** NITRATOS OBTENIDOS DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO CADA 30 MINUTOS DURANTE 3 HORAS



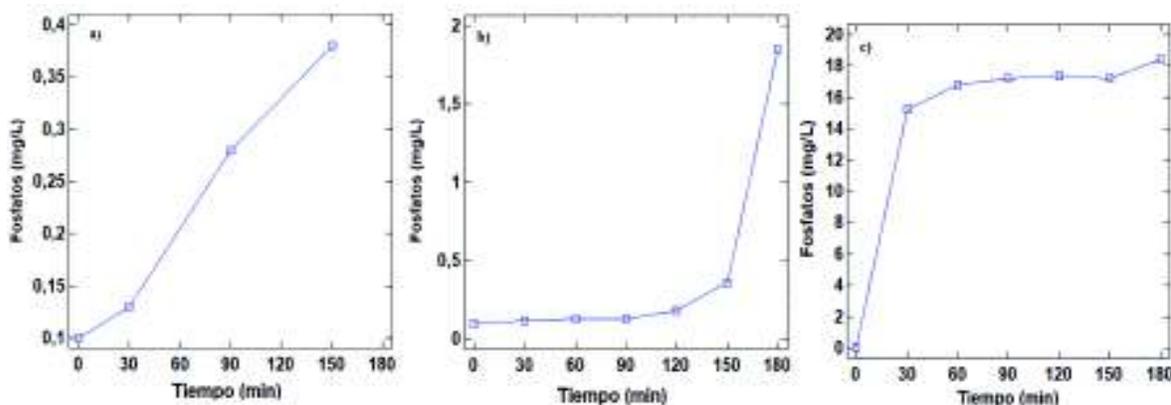
ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

Como se observa en la Figura 26 la tendencia que siguen los nitratos para cada tipo de proceso de degradación a, b y c respectivamente revelan un incremento de la concentración de estos compuestos, corroborando que a mayor degradación de glifosato se tiene un incremento en la concentración de nitratos, con una excepción en el valor de la Figura 26 a) a los 0 minutos, que puede deberse a una contaminación de la muestra en laboratorio. De acuerdo con el Anexo 7 el balance de masa realizado para la reacción que sigue el glifosato durante su degradación muestra que la concentración de nitratos al final es de  $22,38 \text{ mg L}^{-1}$ , aunque como se observa en la Figura 26 (al minuto 30 se obtuvo una concentración de  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ , luego se incrementa hasta el minuto 180 llegando a una concentración de  $2,66 \text{ mg L}^{-1}$ . Por otro lado, los casos (b) y (c) mantienen la tendencia de incremento de la concentración donde al final presentan concentraciones de  $8,8$  y  $3,1 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente. Este análisis da a conocer que el proceso de degradación con  $\text{TiO}_2$  (rutilo) sin radiación presentó la mayor conversión del contaminante orgánico a nitratos en 180 minutos, aunque estos resultados no coincidan con los obtenidos teóricamente en el balance de masas del Anexo 7. Este evento se atribuye a la retención de este compuesto en el material fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ), como lo indica Olivares (2010). Por otra parte Torres Martínez and Ruiz Gómez (2011) muestran diferentes modos de adsorción de especies del nitrógeno en el fotocatalizador.

#### 4.5.2. FOSFATOS

Los resultados de los ensayos realizados para determinar los fosfatos de las muestras degradadas de glifosato cada 30 minutos durante 3 horas se muestran en la Figura 27, la Figura 27 (a) muestra la concentración de fosfatos obtenidas de la degradación de glifosato, utilizando una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$  de rutilo como fotocatalizador, irradiado a una dosis de electron-beam de  $5 \text{ kGy}$ , la Figura 27 (b) muestra la concentración de fosfatos obtenidas de la degradación de glifosato, utilizando una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$  de rutilo como fotocatalizador sin irradiar, y la Figura 27 (c) muestra la concentración de fosfatos obtenidas de la degradación de glifosato, utilizando una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$  de anatasa sin irradiar.

**FIGURA 27.** FOSFATOS OBTENIDOS DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO CADA 30 MINUTOS DURANTE 3 HORAS



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

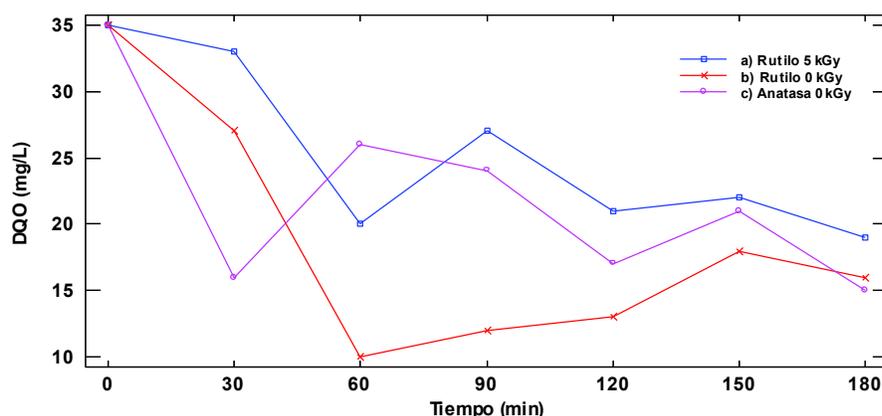
En los tres casos se observa que la concentración de fosfatos incrementa en función del tiempo, lo cual corresponde con la degradación del glifosato, sin embargo, la concentración de fosfatos está por debajo de las concentraciones teóricas obtenidas del balance de masas como se muestra en el Anexo 7.

Teniendo en cuenta que los fosfatos no pueden formar otros compuestos orgánicos volátiles, se considera que la diferencia entre la concentración de fosfatos teórica y la obtenida de forma experimental se puede explicar mediante la retención de dichas moléculas por parte del  $\text{TiO}_2$ , ya que como explican Connor and McQuillan (1999) los fosfatos se enlazan fuertemente a las partículas de dióxido de titanio.

#### 4.5.3. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Los resultados obtenidos del proceso de degradación de glifosato durante 180 minutos con respecto a la evolución de la demanda química de oxígeno se muestran en la Figura 28. Donde el proceso degradativo utilizando  $\text{TiO}_2$  (rutilo) con concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$  y expuesto a  $5 \text{ kGy}$  de electron-beam corresponde a la Figura 28 (a), utilizando  $\text{TiO}_2$  sin irradiación y con igual concentración corresponde a la Figura 28 (b), y utilizando  $\text{TiO}_2$  (anatasa) si exposición a electron-beam y de concentración similar la Figura 28 (c).

**FIGURA 28.** DEMANADA QUÍMICA DE OXÍGENO OBTENIDOS DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO CADA 30 MINUTOS DURANTE 3 HORAS



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

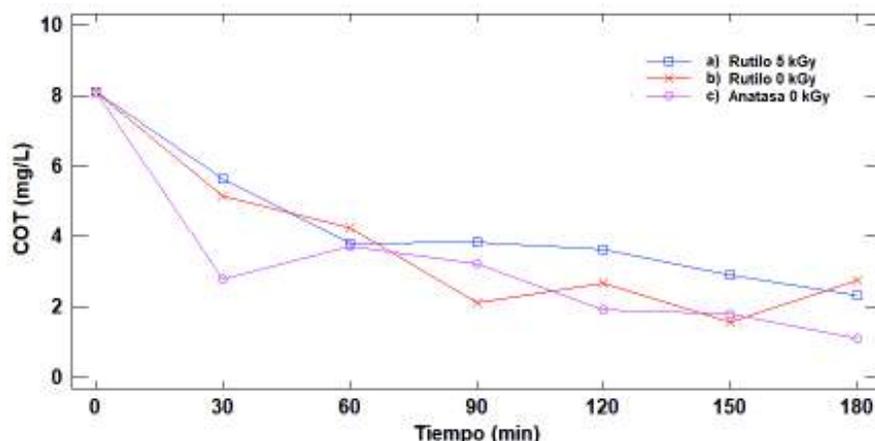
López Fajardo and Vargas Hernández (2017) en su estudio presentan valores de  $44 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO para una concentración de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de glifosato. La Figura 28 partes a, b y c presentan concentraciones iniciales similares de DQO de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  para una concentración del contaminante aproximada de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de glifosato grado técnico. De acuerdo con la Figura 28 c) correspondiente al proceso utilizando anatasa sin radiación como fotocatalizador, se tiene una concentración de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO para las 3 h de degradación, evidenciando una degradación del 57% del contaminante. Por otro lado, el rutilo 0 kGy (b) muestra la menor degradación luego de una 1 h de exposición ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), aunque al finalizar el proceso de 3 h se evidencia un incremento de la concentración de DQO ( $18 \text{ mg L}^{-1}$ ), factor que puede deberse a la inestabilidad de las especies reactivas del oxígeno. Además los picos altos y bajos que se muestran en la figura, son el resultado de la aireación que recibe la muestra en el proceso fotocatalítico, alterando las especies de oxígeno

propias de la degradación del contaminante (Colmenares & Luque, 2014; Ohtani, 2010).

#### 4.5.4. CARBONO ORGÁNICO TOTAL

Los resultados de los ensayos realizados para determinar el Carbono Orgánico Total de las muestras degradadas de glifosato cada 30 minutos durante 3 horas se muestran en la Figura 29, la Figura 29 (a) muestra el COT en función del tiempo de la degradación de glifosato, utilizando  $\text{TiO}_2$  ( $14 \text{ g L}^{-1}$ ) de la fase rutilo irradiado a una dosis de electron-beam de 5 kGy como fotocatalizador, la Figura 29 (b) muestra el COT en función del tiempo de la degradación de glifosato, utilizando rutilo ( $14 \text{ g L}^{-1}$ ) sin irradiar como fotocatalizador, y la Figura 29 (c) muestra el COT en función del tiempo obtenido de la degradación de glifosato, utilizando una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$  de anatasa sin irradiar.

**FIGURA 29.** CARBONO ORGÁNICO TOTAL OBTENIDO DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO CADA 30 MINUTOS DURANTE 3 HORAS



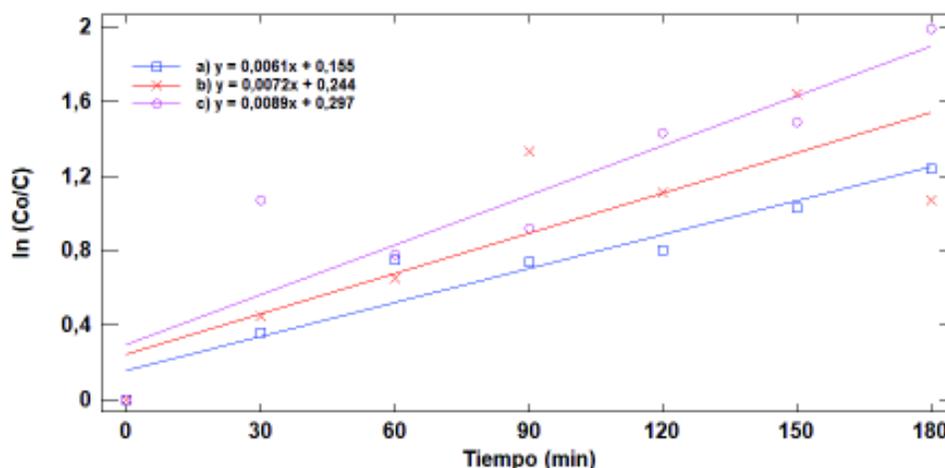
ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

En los tres casos se obtuvo una tendencia decreciente de carbono orgánico lo cual corresponde con la mineralización de la molécula de glifosato, el COT es menor en el caso de la anatasa alcanzando una disminución del 86,3% mientras que en el caso del rutilo irradiado se alcanza una disminución del COT del 71,1% y finalmente en el caso del rutilo sin irradiar se alcanza una disminución del COT del 66% aproximadamente.

Los resultados obtenidos en la degradación del carbono orgánico utilizando anatasa en el presente estudio concuerdan con el obtenido Assalin et al. (2009) quienes

alcanzan una degradación del 92% utilizando una mezcla de 80% anatasa y 20% rutilo. Por otra parte, en la Figura 30 se muestra la cinética de la reacción de mineralización del COT.

**FIGURA 30.** CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL DURANTE 180 MINUTOS DE IRADIACIÓN UV



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

En la reacción de primer orden de degradación del COT el valor de  $k$  más alto correspondió a la anatasa sin irradiar (c):  $0,0089 \text{ min}^{-1}$ , el menor valor de  $k$  corresponde al rutilo irradiado a  $5 \text{ kGy}$  (b):  $0,0061 \text{ min}^{-1}$ , mientras que para el rutilo sin irradiar (a) se obtuvo un valor de  $k$  de  $0,072 \text{ min}^{-1}$ .

El porcentaje de mineralización, la constante cinética y la concentración de fotocatalizador óptima ( $14 \text{ g L}^{-1}$ ) obtenida en el presente estudio de investigación difieren del estudio realizado por Assalin et al. (2009) ( $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ). Esto se le puede atribuir al tipo de reactor utilizado, para la realización de los ensayos en presente estudio se construyó un reactor de madera de  $1 \text{ m}$  de largo por  $0,5 \text{ m}$  de alto y  $0,5 \text{ m}$  de profundidad, este reactor contó con unas puertas corredizas en la parte frontal, además se forró la parte interna de espejo para mejorar la incidencia de la luz y se colocó en la parte superior una lámpara de ultravioleta de  $16 \text{ W}$  de baja presión. Mientras que Assalin et al. (2009) utiliza un reactor cilíndrico iluminado por una lámpara de mercurio de alta presión ubicada de forma estratégica en el centro del reactor, utilizó además una chaqueta de refrigeración y la suspensión se

burbujeó con oxígeno desde el fondo permitiendo una mejor penetración de la luz UV en la solución de glifosato.

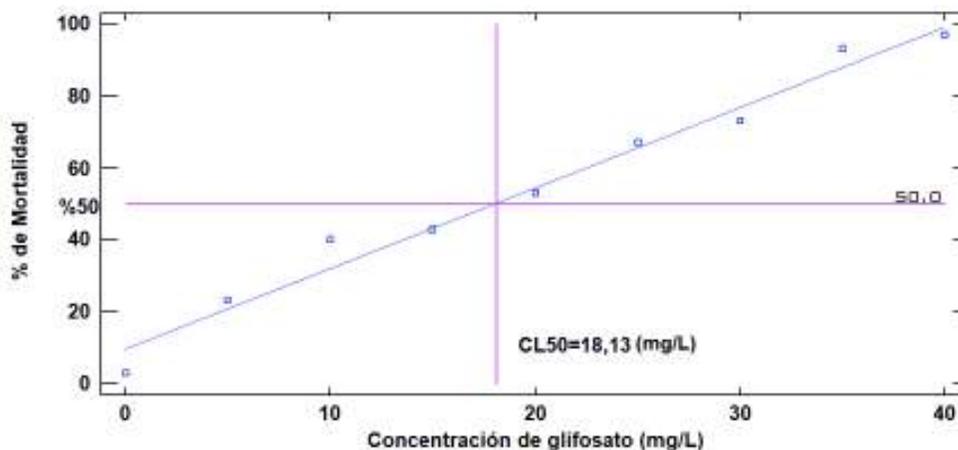
## 4.6. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS TOXICOLÓGICAS

El análisis toxicológico se evaluó utilizando la concentración límite a la cual el 50% de la población genera una respuesta ( $CL_{50}$ ) luego de 24 horas de exposición, representada por la muerte de *Artemia salina*, expuestos al contaminante glifosato grado técnico en su forma de sal isopropilamina.

### 4.6.1. CURVA DE CALIBRACIÓN

Se construyó una curva de calibración con concentraciones de glifosato de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40  $mg L^{-1}$ , como se observa en la Figura 31. Se obtuvo un  $CL_{50}$  a las 24 horas de 18,13  $mg L^{-1}$ . Valor que se encuentra dentro del rango propuesto por Arregui et al. (2010) que va desde 14 a 37,53  $mg L^{-1}$ .

**FIGURA 31.** CURVA DE CALIBRACIÓN DOSIS-RESPUESTA PARA ENSAYOS DE TOXICIDAD AGUADA SOBRE *Artemia salina*



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

El gráfico dosis-respuesta representa la concentración de glifosato expresada en  $mg L^{-1}$  en el eje X y el porcentaje de mortalidad en el eje Y. De acuerdo con la Tabla 8 se observa la evolución de *Artemia salina*, notándose que a mayor concentración de glifosato existe mayor porcentaje de mortalidad, factor que tiene lugar debido a que el glifosato es un contaminante que destruye los sistemas vitales del organismo en mención, provocando la muerte del mismo (Salazar López & Madrid, 2011).

La Tabla 8 muestra los porcentajes de mortalidad de *Artemia salina* para la curva de calibración.

**TABLA 8.** DATOS RECOPIADOS DE TOXICIDAD AGUDA A 24 HORAS EN *Artemia salina* PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Concentración mg L <sup>-1</sup>	Replicas N°	Individuos N°	Muertes			Mortalidad %
			E1	E2	E3	
40	3	10	10	9	10	96,7
35	3	10	9	9	10	93,3
30	3	10	6	8	8	73,3
25	3	10	6	7	7	66,7
20	3	10	5	6	5	53,3
15	3	10	3	5	5	43,3
10	3	10	3	5	4	40
5	3	10	2	3	2	23,3
0	3	10	0	1	0	3,3

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

El análisis estadístico Probit realizado en el software STATGRAPHICS Centurion XVI.I presentó valores que representan las concentraciones letales del contaminante para *Artemia salina* con un intervalo de confianza del 95%, como se muestra en la Tabla 9.

**TABLA 9.** DATOS DE CONCENTRACIONES LETALES PARA *Artemia salina* CORRESPONDIENTES A LA CURVA DE CALIBRACIÓN

CL	Concentración	CL Inferior 95,0%	CL Superior 95,0%
CL <sub>10</sub>	0,991786	-4,4419	4,77607
CL <sub>20</sub>	6,87601	2,74999	9,89203
CL <sub>30</sub>	11,1189	7,8106	13,7062
CL <sub>40</sub>	14,7444	11,9838	17,1163
<b>CL<sub>50</sub></b>	<b>18,1329</b>	<b>15,6942</b>	<b>20,4935</b>
CL <sub>60</sub>	21,5214	19,1816	24,0937
CL <sub>70</sub>	25,1469	22,6827	28,1759
CL <sub>80</sub>	29,3898	26,5632	33,1702
CL <sub>90</sub>	35,274	31,7261	40,3151
CL <sub>99,9</sub>	59,466	52,1412	70,5015

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

De acuerdo con la Tabla 9 se puede observar que el CL<sub>50</sub> para 24 horas del organismo del estudio es de 18,13 mg L<sup>-1</sup> con un intervalo de confianza del 95% entre 15,69 y 20,49 mg L<sup>-1</sup>. Este hecho permite conocer que la concentración del CL<sub>50</sub> para glifosato genera en la población de *Artemia salina* una disminución del número de organismos a la mitad por muerte.

#### 4.6.2. ENSAYO TOXICOLÓGICO ESCENARIO A

La Tabla 10 perteneciente al ensayo toxicológico realizado en medio proveniente del proceso fotocatalítico de degradación de glifosato utilizando  $\text{TiO}_2$  en su fase cristalina de rutilo sin exposición a radiación electron-beam con una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$  y tras un periodo de exposición a 180 minutos de radiación de luz UV y muestra los datos recopilados y el porcentaje de mortalidad de *Artemia salina* para este proceso.

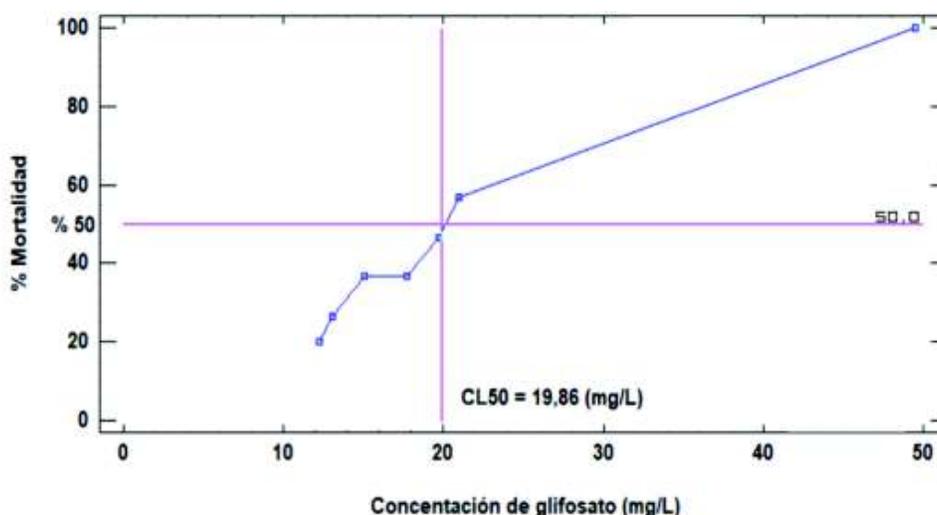
**TABLA 10.** DATOS RECOPIRADOS DE TOXICIDAD AGUDA A 24 HORAS EN *Artemia salina* EN MEDIO PROVENIENTE DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO ESCENARIO A

Individuos	Replicas	Tiempo de degradación	Ensayo A				
			Concentración	E1	E2	E3	Mortalidad
N°	N°	h	mg L <sup>-1</sup>				%
10	3	0	49,5	10	10	10	100
10	3	0,5	21,0	5	6	6	56,7
10	3	1	19,7	5	5	4	46,7
10	3	1,5	17,7	3	4	4	36,7
10	3	2	15,1	5	3	3	36,7
10	3	2,5	13,1	3	2	3	26,7
10	3	3	12,2	2	2	2	20

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

La gráfica dosis respuesta con la que se obtuvo el  $\text{CL}_{50}$ , correspondiente al escenario A se muestra en la Figura 32.

**FIGURA 32.** CURVA DOSIS-RESPUESTA DE ENSAYO TOXICOLÓGICO A



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

La Figura 32 muestra que al inicio del proceso de degradación se genera un 100% de mortalidad, debido a que no existe aún un tratamiento de degradación en el contaminante orgánico. El porcentaje de mortalidad, resultado de los ensayos toxicológicos en *Artemia salina* expuestos a glifosato durante 24 horas, sigue una tendencia decreciente, conforme transcurre el proceso degradativo, hasta llegar a las 3 horas del proceso de degradación con una concentración de 12,2 mg L<sup>-1</sup>, la misma que genera un 20% de mortalidad de *Artemia salina*.

El análisis estadístico Probit presentó valores de las concentraciones letales del contaminante para *Artemia salina* con un intervalo de confianza del 95%, como se muestra en la Tabla 11.

**TABLA 11.** DATOS DE CONCENTRACIONES LETALES PARA *Artemia salina* CORRESPONDIENTES AL ENSAYO A

CL	Concentración	CL Inferior 95,0%	CL Superior 95,0%
CL <sub>10</sub>	7,12143	-2,52812	10,683
CL <sub>20</sub>	11,4954	5,75209	13,8834
CL <sub>30</sub>	14,6493	11,3646	16,5493
CL <sub>40</sub>	17,3442	15,3027	19,6848
<b>CL<sub>50</sub></b>	<b>19,863</b>	<b>17,9027</b>	<b>23,6961</b>
CL <sub>60</sub>	22,3817	19,9598	28,2503
CL <sub>70</sub>	25,0766	21,9541	33,3296
CL <sub>80</sub>	28,2306	24,1873	39,3747
CL <sub>90</sub>	32,6045	27,2126	47,8301
CL <sub>99,9</sub>	50,5871	39,4208	82,8228

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

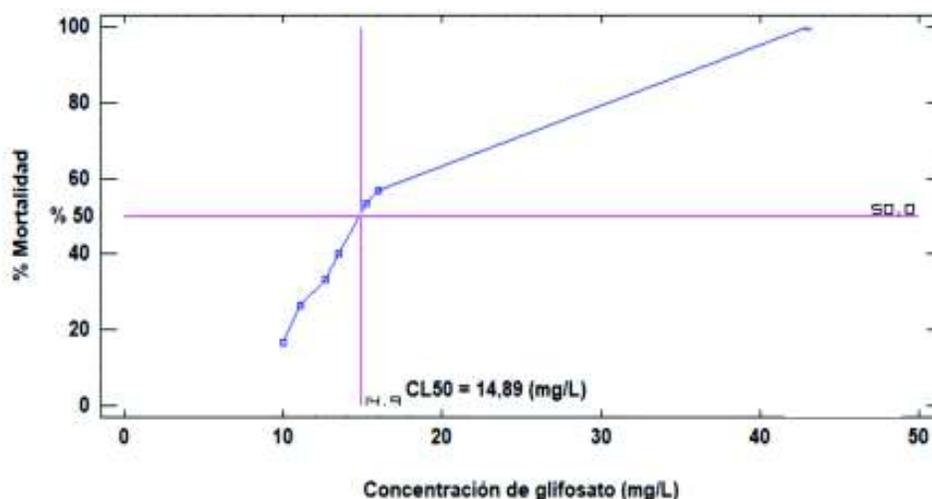
El CL<sub>50</sub> para 24 horas del organismo de estudio para el ensayo A es de 19,86 mg L<sup>-1</sup> con un intervalo de confianza del 95% entre 17,9 y 23,7 mg L<sup>-1</sup>. Este valor es mayor al de la curva de calibración y como se ve más adelante supera al valor del proceso fotocatalítico utilizando rutilo expuesto a electron-beam y anatasa sin irradiar, dando a conocer que al degradar el glifosato utilizando TiO<sub>2</sub> en fase rutilo sin radiación, el efluente tratado puede ser más inocuo para *Artemia salina*. El organismo soporta una concentración mayor de glifosato fotodegradado (19,86 mg L<sup>-1</sup>), evidenciando una disminución de los efectos tóxicos del contaminante a las tres horas de exposición bajo luz UV. *Artemia salina* es un bioindicador viable para el análisis toxicológico, debido a que muestra efectos tóxicos no solo de los contaminantes principales en el estudio, sino que se ve influenciada también por la

formación de productos secundarios del proceso (da Silva, Teodoro, Afonso, Aquino, & Augusti, 2014).

#### 4.6.3. ENSAYO TOXICOLÓGICO ESCENARIO B

La Figura 33 representa el ensayo toxicológico realizado en medio proveniente del proceso fotocatalítico de degradación de glifosato utilizando  $\text{TiO}_2$  en su fase rutilo expuesto a una dosis de 5 kGy de electron-beam con una concentración de  $14 \text{ gL}^{-1}$ .

**FIGURA 33.** CURVA DOSIS-RESPUESTA DE ENSAYO TOXICOLÓGICO B



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

La Figura 33 revela que al inicio del proceso de degradación se genera un 100% de mortalidad. El porcentaje de mortalidad, resultado de los ensayos toxicológicos en *Artemia salina* durante 24 horas, sigue una tendencia decreciente, conforme transcurre el proceso degradativo, hasta llegar a las 3 horas del proceso de degradación con una concentración de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , la misma que genera un 16,7 % de mortalidad de *Artemia salina*. Aunque el porcentaje de mortalidad de *Artemia salina*, resultado del proceso con rutilo expuesto a 5 kGy es menor al porcentaje de mortalidad del proceso utilizando anatasa si radiación, los intermediarios de la reacción son más tóxicos en el caso del proceso con rutilo 5kGy, éste hecho se corrobora analizando los valores de  $\text{CL}_{50}$ .

La Tabla 12 muestra los porcentajes de mortalidad de *Artemia salina* para el escenario B, donde se observa una disminución del porcentaje de mortalidad de 83.3% a las 3 horas del proceso de degradación.

**TABLA 12.** DATOS RECOPIADOS DE TOXICIDAD AGUDA A 24 HORAS EN *Artemia salina* EN MEDIO PROVENIENTE DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO ESCENARIO B

Individuos	Replicas	Tiempo de degradación	Ensayo B				
			Concentración	E1	E2	E3	Mortalidad
N°	N°	h	mg L <sup>-1</sup>				%
10	3	0	43	10	10	10	100
10	3	0,5	15,95	5	6	6	56,7
10	3	1	15,25	6	5	5	53,3
10	3	1,5	13,45	4	4	4	40
10	3	2	12,65	3	3	4	33,3
10	3	2,5	11,1	3	2	3	26,7
10	3	3	10	2	1	2	16,7

ELABORACIÓN: Heredia Sofia, Jacho Cristian

El análisis estadístico Probit presentó valores que representan las concentraciones letales del contaminante para *Artemia salina* con un intervalo de confianza del 95%, como se muestra en la Tabla 13.

**TABLA 13.** DATOS DE CONCENTRACIONES LETALES PARA *Artemia salina* CORRESPONDIENTES AL ENSAYO B

CL	Concentración	CL inferior 95,0%	CL Superior 95,0%
CL <sub>10</sub>	7,9223	2,2983	9,90998
CL <sub>20</sub>	10,3146	6,97886	11,6416
CL <sub>30</sub>	12,0395	10,1564	13,0877
CL <sub>40</sub>	13,5135	12,3771	14,8177
<b>CL<sub>50</sub></b>	<b>14,8911</b>	<b>13,8114</b>	<b>17,0759</b>
CL <sub>60</sub>	16,2687	14,9299	19,6500
CL <sub>70</sub>	17,7426	16,0103	22,5203
CL <sub>80</sub>	19,4676	17,2192	25,9350
CL <sub>90</sub>	21,8599	18,8564	30,7100
CL <sub>99,9</sub>	31,6952	25,4626	50,4662

ELABORACIÓN: Heredia Sofia, Jacho Cristian

Se puede observar en la Tabla 13 que el CL<sub>50</sub> para 24 horas del organismo de estudio para el ensayo B es de 14,89 mg L<sup>-1</sup> con un intervalo de confianza entre 13,8 y 17,07 mg L<sup>-1</sup>.

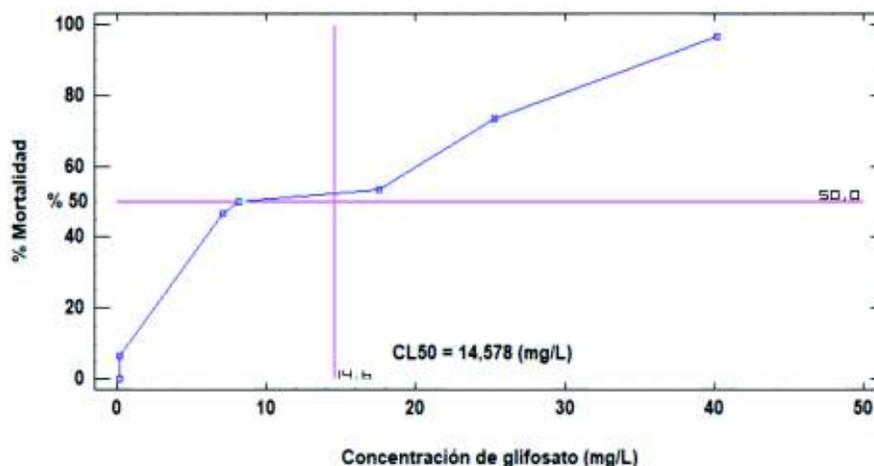
La aplicación de la prueba toxicológica permitió conocer el comportamiento del glifosato en medio salino, dando a conocer que tras un periodo de 180 minutos de degradación fotocatalítica bajo luz UV, se descomponen los principios activos que producían la muerte al 100% de *Artemia salina* y como se observa el valor de CL<sub>50</sub>, al final del este proceso se alcanzó disminuir la toxicidad un 85,3% que presentaba

el glifosato sobre el organismo de estudio, cumpliéndose los objetivos de una prueba toxicológica (Pino Pérez & Jorge Lazo, 2010).

#### 4.6.4. ENSAYO TOXICOLÓGICO ESCENARIO C

La Figura 34 representa el ensayo toxicológico realizado en medio proveniente del proceso fotocatalítico de degradación de glifosato utilizando  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa si radiación electron-beam y con una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$ .

**FIGURA 34.** CURVA DOSIS-RESPUESTA DE ENSAYO TOXICOLÓGICO C



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

La Figura 34 que representa el ensayo toxicológico realizado en medio proveniente del proceso fotocatalítico de degradación de glifosato utilizando  $\text{TiO}_2$  en su fase de anatasa sin radiación de electron-beam con una concentración de  $14 \text{ g L}^{-1}$ , revela que al inicio del proceso de degradación genera un 96,67% de mortalidad. El porcentaje de mortalidad va disminuyendo hasta llegar a las 3 horas del proceso de degradación con una concentración de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , la misma que genera un 100% de sobrevivencia aproximadamente de *Artemia salina*. Como se puede notar este tipo de proceso es el que presenta el mayor porcentaje de degradación y se evidencia en el ensayo toxicológico con 0% de mortalidad utilizando la concentración final de glifosato obtenida tras 180 minutos de degradación fotocatalítica.

La Tabla 14 muestra los porcentajes de mortalidad de *Artemia salina* para el escenario B, donde se observa una disminución del porcentaje de mortalidad que llega hasta un 0% a las 3 horas del proceso de degradación.

**TABLA 14.** DATOS RECOPIADOS DE TOXICIDAD AGUDA A 24 HORAS EN *Artemia salina* EN MEDIO PROVENIENTE DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO ESCENARIO C

Individuos	Replicas	Tiempo de degradación	Ensayo C				
			Concentración	E1	E2	E3	Mortalidad
N°	N°	h	mg L <sup>-1</sup>				%
30	3	0	40,2	9	10	10	96,7
30	3	0,5	25,3	8	7	7	73,3
30	3	1	17,6	5	6	5	53,3
30	3	1,5	8,2	4	6	5	50
30	3	2	7,1	4	5	5	46,7
30	3	2,5	0,2	0	2	0	6,7
30	3	3	0,2	0	0	0	0

ELABORACIÓN: Heredia Sofia, Jacho Cristian

El análisis estadístico Probit presentó valores que representan las concentraciones letales del contaminante para *Artemia salina* con un intervalo de confianza del 95%, como se muestra en la Tabla 15, donde se puede observar que el CL<sub>50</sub> para 24 horas del organismo de estudio para el ensayo C es de 14,58 mg L<sup>-1</sup> con un intervalo de confianza entre 11,92 y 17,6 mg L<sup>-1</sup>.

**TABLA 15.** DATOS DE CONCENTRACIONES LETALES PARA *Artemia salina* CORRESPONDIENTES AL ENSAYO C

CL	Concentración	CL Inferior 95,0%	CL Superior 95,0%
CL <sub>10</sub>	-2,60127	-8,33868	1,18377
CL <sub>20</sub>	3,29596	-0,87202	6,30556
CL <sub>30</sub>	7,54828	4,2685	10,2422
CL <sub>40</sub>	11,1817	8,37699	13,8898
<b>CL<sub>50</sub></b>	<b>14,5777</b>	<b>11,9162</b>	<b>17,5999</b>
CL <sub>60</sub>	17,9738	15,1871	21,5782
CL <sub>70</sub>	21,6072	18,475	26,0464
CL <sub>80</sub>	25,8595	22,1557	31,4429
CL <sub>90</sub>	31,7568	27,1026	39,0845
CL <sub>99,9</sub>	56,0022	46,8339	71,1083

ELABORACIÓN: Heredia Sofia, Jacho Cristian

El tratamiento con anatasa si irradiar, presenta el valor más bajo de CL<sub>50</sub>, frente a los otros dos procesos, mostrando así que es el proceso que genera intermediarios en las reacciones de degradación que son dañinas para la *Artemia salina*, razón por la cual genera un mayor porcentaje de muerte del organismo (Brito et al., 2017).

De acuerdo a Rajabi et al. (2015) el estudio toxicológico utilizando *Artemia salina* sobre muestras con nanopartículas tiene gran relevancia en el conocimiento de los

efectos tóxicos que pueden presentar. En el caso específico de este estudio el dióxido de titanio fue analizado toxicológicamente como nanocatalizador (Hund-Rinke & Simon, 2006). El  $\text{TiO}_2$ , el cual fue evaluado en fase rutilo sin irradiar, rutilo 5 kGy y anatasa sin irradiar (ensayos realizados A, B y C), logrando obtener valores de  $\text{CL}_{50}$  de 19,86, 14,87 y 14, 58  $\text{mg L}^{-1}$  respectivamente y con disminución de la mortalidad llegando al final del proceso degradativo a obtener un 20%, 16,7% y 0%, respectivamente para cada ensayo. Por una parte, se entiende que un  $\text{CL}_{50}$  mayor representa una mayor tolerancia al contaminante por parte de la *Artemia salina*, pero por otro lado se evidencia que las concentraciones finales que se alcanzaron tras el proceso de degradación fotocatalítica en el periodo de 180 minutos, el ensayo que erradica la mortalidad de los organismos es el escenario C, el mismo que corresponde al proceso utilizando anatasa sin irradiar. Este hecho se dio debido a que la anatasa si irradiar presentó una degradación mayor en la última hora y media. Por el contrario, el rutilo con y sin irradiación mantuvieron una degradación continua y constante.

## 4.7. COSTOS

Al comprar el costo de utilizar carbón activado con el costo del proceso de fotocátalisis heterogénea, se obtuvo los siguientes resultados para cada tipo de proceso:

### 4.7.1. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO ANATASA SIN IRRADIAR

La Tabla 16 muestra los costos obtenidos para tratar 1  $\text{m}^3$  de efluente contaminado con glifosato ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) en fase acuosa durante un periodo de 2,5 horas utilizando anatasa sin radiación y con una concentración  $14 \text{ g L}^{-1}$ , con la que se alcanzó una degradación del contaminante orgánico aproximada del 100%.

**TABLA 16.** COSTOS DEL PROCESO CON ANATASA SIN IRRADIAR

Parámetro		Costo por $\text{m}^3$	Unidad
Energía	Lámpara UV	2,52	$\$ \text{ m}^{-3}$
	Aireador	0,39	$\$ \text{ m}^{-3}$
Material	Lámpara UV	25	\$
	Aireador	5	\$
Reactivo	Anatasa	140	$\$ \text{ m}^{-3}$
<b>TOTAL</b>		172,91	$\$ \text{ m}^{-3}$

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

#### 4.7.2. DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO RUTILO IRRADIADO CON 5 kGy DE ELECTRON-BEAM

La Tabla 17 muestra los costos obtenidos para tratar 1 m<sup>3</sup> de efluente contaminado con glifosato (40 mg L<sup>-1</sup>) en fase acuosa durante un periodo de 3 horas utilizando rutilo expuesto a 5 kGy de electron-beam y con una concentración 14 g L<sup>-1</sup>, con la que se alcanzó una degradación del contaminante orgánico de 76,74%.

**TABLA 17. COSTOS DEL PROCESO CON RUTILO IRRADIADO**

Parámetro		Costo por m <sup>3</sup>	Unidad
Energía	Lámpara UV	3,02	\$ m <sup>-3</sup>
	Aireador	0,47	\$ m <sup>-3</sup>
Material	Lámpara UV	25	\$
	Aireador	5	\$
Reactivo	Rutilo	91	\$ m <sup>-3</sup>
Dosis 5kGy	Electron-beam	7,76	\$ m <sup>-3</sup>
<b>TOTAL</b>		124,50	\$ m <sup>-3</sup>

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

#### 4.7.3. COSTOS DEL CARBÓN ACTIVADO

Según bibliografía los costos de aplicación del método de adsorción empleando carbón activado, para tratar efluentes líquidos que contienen contaminantes orgánicos como el glifosato, se muestran en la Tabla 18 (Ali, Asim, & Khan, 2012).

**TABLA 18. COSTOS DEL CARBÓN ACTIVADO**

Tipo de tratamiento	Costo	Unidad	Volumen
Adsorción por carbón activado	5-200	\$	m <sup>3</sup>

FUENTE: Ali et al. (2012)

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

El análisis de costos mostró que al comparar el proceso de fotocatalisis tanto para la fase anatasa como para la fase rutilo, con el proceso de adsorción utilizando carbón activado, el segundo resultó ser mucho más económico y esto se puede atribuir a la amplia gama de materiales empleados en la producción de carbón activado y a la basta investigación existente sobre este material (Ali et al., 2012). Sin embargo, la fotocatalisis heterogénea surge como una tecnología prometedora para la degradación de contaminantes orgánicos que no son retenidos de manera eficiente en el carbón activado (Henschel, 1998).

Es importante mencionar que al emplear fotocatalisis heterogénea los contaminantes como el glifosato se degradan, hecho que no ocurre con la adsorción del carbón activado; por medio de este método el glifosato se traslada del efluente contaminado al material adsorbente (Hu et al., 2011).

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. CONCLUSIONES

##### 5.1.1. Degradación fotocatalítica de glifosato

- Comparando la mejor degradación obtenida utilizando anatasa con aquella empleando rutilo como fotocatalizador, se concluye que la anatasa sin irradiar y con una concentración de 14 g L<sup>-1</sup> tiene mayor eficiencia de degradación (22,76%) fotocatalítica de glifosato ya que alcanzó una degradación del 99,5%, con un constante cinética de 0,0315 min<sup>-1</sup> y una mineralización de 86,3% con un constante cinética de 0,0089 min<sup>-1</sup> luego de 180 minutos bajo luz UV, mientras que el rutilo irradiado a 5 kGy y con una concentración de 14 g L<sup>-1</sup> alcanzó una degradación del 76,74%, luego de 180 min de radiación UV con una constante cinética de 0,083 min<sup>-1</sup>, y una mineralización del 71% con una constante cinética de 0,0072 min<sup>-1</sup>.
- Al comparar el porcentaje de degradación fotocatalítica de glifosato en fase acuosa obtenido empleando rutilo (3 g L<sup>-1</sup>) irradiado a 5 kGy y el obtenido utilizando anatasa (3 g L<sup>-1</sup>) sin irradiar se determinó que la anatasa tiene una mayor eficiencia (29%) de degradación fotocatalítica de glifosato (99,5%) que el rutilo (70,5%), concluyendo que el rutilo presenta menor fotoactividad que la anatasa debido a que es ineficiente para crear pares electrón-hueco.
- El uso de electron-beam no incrementa de forma significativa la eficiencia de degradación fotocatalítica del glifosato (2,94%) en el caso del rutilo, mientras que, en el caso de la anatasa, la eficiencia de degradación se ve reducida en un 29% aproximadamente.
- La degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos no es directamente proporcional a la masa de fotocatalizador empleada, ya que en el caso de la anatasa se obtuvo un mismo porcentaje de degradación de glifosato empleando 3, 6 y 14 g L<sup>-1</sup>, sin embargo, la concentración de 14 g

L-1 presentó una constante cinética mayor a la obtenida de las otras concentraciones.

- La fotocatalisis heterogénea empleando anatasa es un proceso eficiente para la degradación de contaminantes orgánicos como el glifosato, ya que tras 180 minutos de radiación UV se encontró solamente trazas de este contaminante en el medio acuoso.

### **5.1.2. Nutrientes**

- En el ensayo de fosfatos se obtuvo una tendencia creciente en la concentración de éstos, lo cual corresponde con la ruptura de la molécula de glifosato. Sin embargo, las concentraciones de fosfato difieren de las obtenidas de manera teórica, teniendo en cuenta que los fosfatos no pueden formar otros compuestos orgánicos volátiles, se atribuye la diferencia entre la concentración de fosfatos teórica y la obtenida de forma experimental a la retención de dichas moléculas por parte del  $\text{TiO}_2$ .
- El análisis de nitratos revela el crecimiento de la concentración de este compuesto siendo su máxima de  $8,8 \text{ mg L}^{-1}$ , evidenciando que este valor no refleja la concentración teórica del compuesto. Como resultado se obtiene concentraciones menores de nitratos en el efluente residual de la degradación fotocatalítica.

### **5.1.4. Demanda Química de Oxígeno**

- Comparando la Demanda Química de Oxígeno obtenida empleando rutilo sin irradiar, rutilo irradiado a  $5 \text{ kGy}$  y anatasa sin irradiar, se puede concluir que la anatasa presenta el mayor porcentaje de disminución de la DQO ( $57,14\%$ ) frente a los otros ( $54,29\%$  y  $54,71\%$  respectivamente), debido a la mayor interacción de las especies reactivas del oxígeno procedentes de la anatasa.

### **5.1.5. Toxicología**

- El tratamiento propuesto de fotocatalisis heterogénea demostró ser eficiente en la disminución de los efectos tóxicos de la solución glifosato sobre el modelo biológico (*Artemia salina*), logrando la mayor reducción de la

toxicidad al utilizar anatasa (14 g L<sup>-1</sup>) sin irradiar, luego de 3 horas de radiación UV.

- Los ensayos toxicológicos permitieron corroborar que no se forman sustancias tóxicas orgánicas o inorgánicas a partir de la degradación fotocatalítica de glifosato comprobando así que la fotocatalisis es una tecnología verde y ambientalmente amigable

#### **5.1.6. Costos**

- La fotocatalisis heterogénea es una tecnología en desarrollo, que por el momento su aplicación es más costosa frente a métodos convencionales como la adsorción con carbón activado.
- La fotocatalisis heterogénea es eficiente en la degradación de contaminantes difíciles de tratar con métodos convencionales, generalmente provenientes de industrias como la química, farmacéutica, alimenticia, textil, entre otras.

## **5.2. RECOMENDACIONES**

- Se recomienda realizar investigaciones relacionadas con la eliminación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas residuales, para de esta manera obtener valores más próximos a la realidad en cuanto a degradación de los mismos, además de que se podrían determinar las interferencias que pueden afectar el proceso.
- Para esclarecer y entender el proceso de la fotocatalisis se deben realizar más proyectos relacionados al tema, así como se requiera realizar un estudio similar utilizando luz visible en lugar de UV, pues de obtenerse los resultados esperados se reduciría los costos de este proceso mejorando la viabilidad de su uso.
- Deberían realizarse ensayos de fotocatalisis utilizando TiO<sub>2</sub> irradiado a dosis de electron-beam superiores a las empleadas en esta investigación con la finalidad de determinar la influencia de esta tiene en el fotocatalizador.
- Si bien la sal isopropilamínica del glifosato, es una de las formulaciones más utilizadas, los estudios de degradación fotocatalítica deberían incluir también

a otras sales del herbicida, así como también es importante realizar pruebas con glifosato comercial.

- Es importante recomendar a las autoridades ambientales, imponer la obligación a industrias productoras del herbicida glifosato, a declarar la composición completa de los productos comerciales, con el fin de analizar estas soluciones químicas, con información real.
- Es importante considerar factores externos en el análisis de los parámetros complementarios que puedan intervenir en los resultados como la afinidad del TiO<sub>2</sub> frente a especies químicas orgánicas, pureza de los reactivos y materiales, y la veracidad del análisis de estos. Para lo cual se recomienda siempre utilizar una muestra como blanco que corrobore los resultados obtenidos.
- Con el fin de reducir costos en el proceso se recomienda realizar investigaciones para la recuperación del material fotocatalizador ya utilizado ya que este representa el 65% del costo total del proceso descrito.
- Se recomienda a las autoridades pertinentes establecer valores umbrales de este contaminante en la normativa ambiental vigente tanto para el recurso suelo como para el recurso agua, ya que solo se pudo encontrar un valor límite para aguas de consumo en el Ecuador.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alberdi, J. L., Sáenz, M. E., Di Marzio, W. D., & Tortorelli, M. C. (1996). Comparative acute toxicity of two herbicides, paraquat and glyphosate, to *Daphnia magna* and *D. spinulata*. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 57(2), 229-235 %@ 0007-4861.
- Ali, I., Asim, M., & Khan, T. A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of environmental management*, 113, 170-183.
- Amiard-Triquet, C., Amiard, J.-C., & Mouneyrac, C. (2015). *Aquatic ecotoxicology: advancing tools for dealing with emerging risks*: Academic Press.
- Annett, R., Habibi, H. R., & Hontela, A. (2014). Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *Journal of Applied Toxicology*, 34(5), 458-479.
- APHA, W. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA*.
- Arregui, Beldoménico, Cassano, Collins, Gagneten, Kleinsorge, . . . Luque. (2010). Informe acerca del grado de toxicidad del glifosato. *Servicio Altamente*.
- Arroyave Rojas, J. A., Garcés Giraldo, L. F., & Cruz Castellanos, A. F. (2007). Fotodegradación de las aguas residuales con pesticida Mertect en la industria bananera empleando Fotocatálisis con Dióxido de Titanio y Lámpara de Luz Ultravioleta. *Revista Lasallista de investigación*, 4(1), 7-13.
- Assalin, De Moraes, Queiroz, Ferracini, & Duran. (2009). Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 45(1), 89-94.
- Bello Lamo, Williams, Reece, Lumpkin, & Sheppard. (2014). Study of gamma irradiation effect on commercial TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Applied Radiation and Isotopes*, 89, 25-29.

- Benbrook, C. M. (2016). Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe*, 28(1). doi: 10.1186/s12302-016-0070-0
- Braslavsky., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., . . . Serpone, N. (2011). Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*, 83(4), 931-1014 %@ 1365-3075.
- Brito, d. O., , R., Abe, F. R., Brito, L. B., Moura, D. S., Valadares, M. C., . . . de Oliveira, G. A. R. (2017). Ecotoxicological assessment of glyphosate-based herbicides: Effects on different organisms. *Environmental toxicology and chemistry*, 36(7), 1755-1763.
- Browne, R., & Wanigasekera, G. (2000). Combined effects of salinity and temperature on survival and reproduction of five species of *Artemia*. *Journal of experimental marine biology and ecology*, 244(1), 29-44.
- Carvalho, F. P. (2017). Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security*, 6(2), 48-60. doi: 10.1002/fes3.108
- Cassaignon, S., Colbeau-Justin, C., & Durupthy, O. (2013). Titanium Dioxide in Photocatalysis. 153-188. doi: 10.1007/978-1-4471-4213-3\_6
- Cisneros, R., & Vinatea, E. (2009). Producción de biomasa de *Artemia franciscana* Kellogg 1906 utilizando diferentes dietas. *Ecología aplicada*, 8(1-2), 9-14.
- Civeira, G. (2012). Recopilación sobre los efectos del Glifosato en agrosistemas.
- Colmenares, J. C., & Luque, R. (2014). Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. *Chemical Society Reviews*, 43(3), 765-778.
- Conde, A. P. (2011). Efecto del glifosato sobre comunidades microbianas benéficas y patógenas del suelo en Uruguay.
- Connor, P., & McQuillan, A. (1999). Phosphate adsorption onto TiO<sub>2</sub> from aqueous solutions: an in situ internal reflection infrared spectroscopic study. *Langmuir*, 15(8), 2916-2921.

- Cordero Heredia, D., & Sánchez, F. (2007). Regulaciones Internacionales del Glifosato. *Red de Acción en Plaguicidas y sus Alternativas para América Latina RAPAL, Coordinación Uruguay, Montevideo.*
- Crespo, J. E., & Baessolo, L. A. (2002). Biogeografía y taxonomía del género *Artemis* (Crustacea, Anostraca) en Chile: una revisión. *Historia Natural I (4)*, 17-21.
- Chen, & Liu. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5), 1010-1017. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.054
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027 %@ 0043-1354.
- Chung, H.-H., Lee, M.-J., Jung, J., & Choi, S.-W. (2002). Photocatalytic activity of gamma-irradiated TiO<sub>2</sub>. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 8(5), 483-487.
- da Silva, J. C. C., Teodoro, J. A. R., Afonso, R. J. d. C. F., Aquino, S. F., & Augusti, R. (2014). Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. *Journal of Mass Spectrometry*, 49(2), 145-153.
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2013). Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3581-3599 %@ 0888-5885.
- Dalrymple, O. K., Yeh, D. H., & Trotz, M. A. (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 82(2), 121-134 %@ 0268-2575.

- de Amarante, O. P., Dos Santos, T. C. R., Brito, N. M., & Ribeiro, M. L. (2002). Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova*, 589-593 %@ 0100-4042.
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, cap, 1*.
- Duke, S. O. (2017). The history and current status of glyphosate. *Pest Management Science*. doi: 10.1002/ps.4652
- Duke, S. O., & Powles, S. B. (2008). Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Management Science*, 64(4), 319-325. doi: 10.1002/ps.1518
- Echavia, G. R. M., Matzusawa, F., & Negishi, N. (2009). Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO<sub>2</sub> immobilized on silica gel. *Chemosphere*, 76(5), 595-600.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1-21 %@ 1389-5567.
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación*, 1(1 %@ 1794-4449).
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.
- Green, J. M. (2016). The rise and future of glyphosate and glyphosate-resistant crops. *Pest Management Science*. doi: 10.1002/ps.4462
- Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639 %@ 1001-6538.

- Henschel, D. B. (1998). Cost analysis of activated carbon versus photocatalytic oxidation for removing organic compounds from indoor air. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48(10), 985-994.
- Herrmann, J. M., Guillard, C., & Pichat, P. (1993). Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, 17(1-2), 7-20  
%@ 0920-5861.
- Hu, Y., Zhao, Y., & Sorohan, B. (2011). Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*, 271(1-3), 150-156.
- Huaraca. (2017). *Evaluación Ecotoxicológica de Aguas Contaminadas con Glifosato a partir de los Bioindicadores Daphnia magna y Artemia salina*. Quito, 2017.
- Hund-Rinke, K., & Simon, M. (2006). Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) on algae and daphnids (8 pp). *Environmental Science and Pollution Research*, 13(4), 225-232.
- Huo, R., Yang, X.-L., Liu, Y.-Q., & Xu, Y.-H. (2017). Visible-light photocatalytic degradation of glyphosate over BiVO<sub>4</sub> prepared by different co-precipitation methods. *Materials Research Bulletin*, 88, 56-61.
- Jorgensen, E. (2010). *Ecotoxicology*: Academic Press.
- Jun, J., Dhayal, M., Shin, J.-H., Kim, J.-C., & Getoff, N. (2006). Surface properties and photoactivity of TiO<sub>2</sub> treated with electron beam. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(5), 583-589. doi: 10.1016/j.radphyschem.2005.10.015
- Kaan, C. C., Aziz, A. A., Ibrahim, S., Matheswaran, M., & Saravanan, P. (2012). Heterogeneous photocatalytic oxidation an effective tool for wastewater treatment—a review *Studies on Water Management Issues*: InTech.
- Khan, M. M., Ansari, S. A., Pradhan, D., Ansari, M. O., Lee, J., & Cho, M. H. (2014). Band gap engineered TiO<sub>2</sub> nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(3), 637-644.

- Khudhair, D., Bhatti, A., Li, Y., Hamedani, H. A., Garmestani, H., Hodgson, P., & Nahavandi, S. (2016). Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for living cell interfacing and investigations. *Materials Science and Engineering: C*, *59*, 1125-1142.
- Kim, M. J., Kim, K.-D., Tai, W. S., Seo, H. O., Luo, Y., Kim, Y. D., . . . Park, O. K. (2010). Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by high-energy electron-beam treatment under atmospheric pressure. *Catalysis letters*, *135*(1-2), 57-61 %@ 1011-1372X.
- Kumar, A., & Ali, A. J. (2014). Effect of two organophosphorus pesticides on the reproductive bionomics of freshwater fairy shrimp *Streptocephalus dichotomus* (baird, 1860)(crustacea: anostraca). *International Journal of Bioassays*, *3*(9), 3307-3312.
- Libralato, G., Prato, E., Migliore, L., Cicero, A., & Manfra, L. (2016). A review of toxicity testing protocols and endpoints with *Artemia* spp. *Ecological indicators*, *69*, 35-49.
- López Fajardo, E. S., & Vargas Hernández, L. K. (2017). Aplicación del modelo multilineal para el estudio del destino ambiental (suelo/agua) de glifosato y paraquat en cultivos de café y maíz en predios de la comunidad lasallista.
- Martínez-Nieto, P., Bernal-Castillo, J., Agudelo-Fonseca, E., & Bernier-López, S. (2012). Tolerancia y Degradación del glifosato por bacterias aisladas de suelos con aplicaciones frecuentes de Roundup sl®. *Revista Pilquen*, *12*, 1-12.
- Moumeni, O., & Hamdaoui, O. (2012). Intensification of sonochemical degradation of malachite green by bromide ions. *Ultrasonics sonochemistry*, *19*(3), 404-409 %@ 1350-4177.
- Nivia, E. (2000). Efectos sobre la salud y el ambiente de herbicidas que contienen glifosato. Recuperado de <http://www.glifocidio.org/docs/impactos%20generales/ig1.pdf>.

- Ohno, T., Sarukawa, K., & Matsumura, M. (2002). Crystal faces of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles and their roles in photocatalytic reactions. *New journal of chemistry*, 26(9), 1167-1170.
- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157-178. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001
- Olivares, I. A. G. (2010). ESTUDIO DE SISTEMA CATALÍTICO PARA ADSORCIÓN DE NO CON O<sub>2</sub>, BASADO EN CATALIZADORES DE Na-Cu/TiO<sub>2</sub>.
- Oturan, M. A., & Aaron, J.-J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641. doi: 10.1080/10643389.2013.829765
- Parsons, S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*: IWA publishing.
- Pino Pérez, O., & Jorge Lazo, F. (2010). Ensayo de Artemia: útil herramienta de trabajo para ecotoxicólogos y químicos de productos naturales. *Revista de protección vegetal*, 25(1), 34-43.
- Rajabi, S., Ramazani, A., Hamidi, M., & Najji, T. (2015). Artemia salina as a model organism in toxicity assessment of nanoparticles. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 23(1), 20.
- Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment international*, 75, 33-51 %@ 0160-4120.
- Salazar López, N. J., & Madrid, M. L. A. (2011). Herbicida Glifosato: Usos, toxicidad y regulación. *Biotecnia*, 13(2), 23-28 %@ 1665-1456.

- Sánchez-Bain, A., Forget, G., Feola, G., & Ronco, A. (2004). *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*: CIID, Ottawa, ON, CA.
- Santana, Roa, Solís, Romero, & Natividad. (2017). Advanced Oxidation Processes: Ozonation and Fenton Processes Applied to the Removal of Pharmaceuticals.
- Sclafani, A., & Herrmann, J. M. (1996). Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, *100*(32), 13655-13661 %@ 10022-13654.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, *114*(19), 9919-9986. doi: 10.1021/cr5001892
- Seguí Amórtégui, L. A. (2004). *Sistemas de regeneración y reutilización de aguas residuales. Metodología para el análisis técnico-económico y casos*: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Šima, J. (2017). Photochemistry—development and achievements. *Acta Chimica Slovaca*, *10*(2), 84-90.
- Simonsen, M. E. (2014). Heterogeneous photocatalysis *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water* (pp. 135-170): Elsevier.
- Tayade, R. J., Surolia, P. K., Kulkarni, R. G., & Jasra, R. V. (2007). Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. *Science and Technology of Advanced Materials*, *8*(6), 455-462 %@ 1468-6996.
- Torres Martínez, L. M., & Ruiz Gómez, M. A. (2011). Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de TiO<sub>2</sub> dopado con indio y níquel. *Ingenierías*, *14*(53), 23-34.

- Villalba, A. (2009). Resistencia a herbicidas: Glifosato. *Ciencia, docencia y tecnología*(39), 169-186.
- Wang, S., Liu, B., Yuan, D., & Ma, J. (2016). A simple method for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in seawater matrix with high performance liquid chromatography and fluorescence detection. *Talanta*, 161, 700-706.
- Xiong, L.-B., Li, J.-L., Yang, B., & Yu, Y. (2012). Ti 3+ in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 9 %@ 1687-4110.
- Zweng, M. M., Reagan, J. R., Antonov, J. I., Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Boyer, T. P., . . . Seidov, D. (2013). World ocean atlas 2013. Volume 2, Salinity.

## **ANEXOS**

## **ANEXO 1**

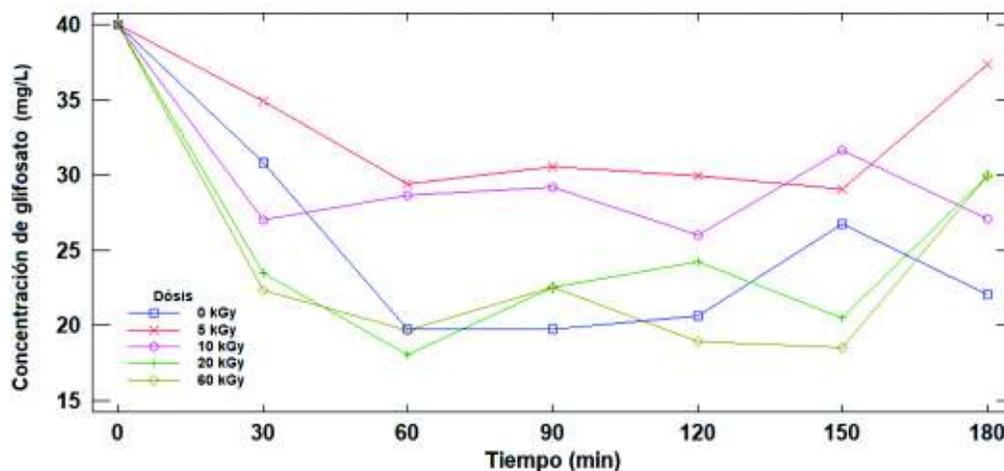
**PRUEBAS DE ADSORCIÓN UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  (RUTILO)  
EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM  
DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO**

**TABLA 6-1.** RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADSORCIÓN DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO, UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (rutilo) EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM

Dosis de radiación / tiempo en minutos	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	60 kGy	Unidades
0	40	40	40	40	40	mg L <sup>-1</sup>
30	40	40	40	40	40	mg L <sup>-1</sup>
60	30,85	34,92	27,02	23,49	22,33	mg L <sup>-1</sup>
90	19,73	29,37	28,65	18,03	19,70	mg L <sup>-1</sup>
120	19,73	32,50	29,21	22,56	22,56	mg L <sup>-1</sup>
150	20,63	29,97	26,01	24,22	18,95	mg L <sup>-1</sup>
180	26,74	29,05	31,65	20,51	18,52	mg L <sup>-1</sup>

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**FIGURA 6-1.** RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADSORCIÓN DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO, UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (rutilo) EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

## **ANEXO 2**

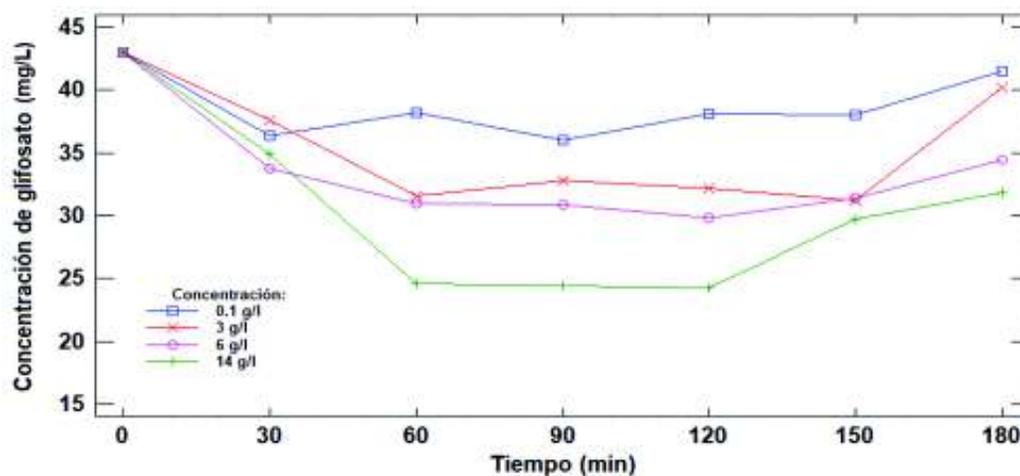
**PRUEBAS DE ADSORCIÓN UTILIZANDO DIFERENTES  
CONCENTRACIONES DE  $\text{TiO}_2$  (RUTILO) EXPUESTO A UNA  
DOSIS DE ELECTRON-BEAM DE 5 kGy, DURANTE 180 MINUTOS  
DE AGITACIÓN EN OSCURO**

**TABLA 6-2.** RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADSORCIÓN DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO<sub>2</sub> (rutilo), EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM

Concentración de TiO <sub>2</sub> / tiempo en minutos	0,1 mg L <sup>-1</sup>	3 mg L <sup>-1</sup>	6 mg L <sup>-1</sup>	14 mg L <sup>-1</sup>	Unidades
0	43	43,00	43,00	43,00	mg L <sup>-1</sup>
30	36,4	37,54	33,72	34,90	mg L <sup>-1</sup>
60	38,2	31,57	30,92	24,60	mg L <sup>-1</sup>
90	36	32,82	30,89	24,40	mg L <sup>-1</sup>
120	38,1	32,22	29,80	24,24	mg L <sup>-1</sup>
150	38,0	31,23	31,40	29,70	mg L <sup>-1</sup>
180	41,5	40,16	34,40	31,80	mg L <sup>-1</sup>

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**FIGURA 6-2.** RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADSORCIÓN DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO<sub>2</sub> (rutilo), EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

### **ANEXO 3**

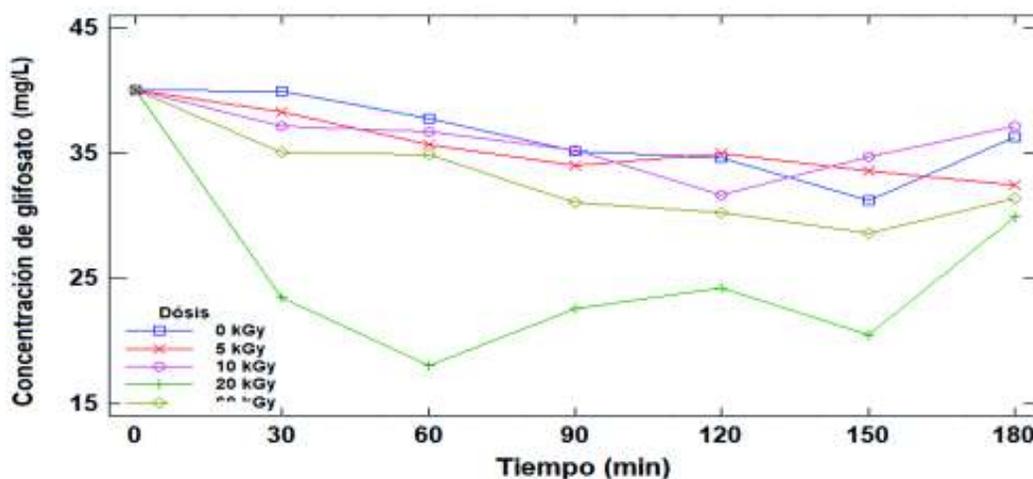
**PRUEBAS DE ADSORCIÓN UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  (ANATASA)  
EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM  
DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO**

**TABLA 6-3.** RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADSORCIÓN DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO, UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA) EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM

Dosis de radiación / tiempo en minutos	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	60 kGy	Unidades
0	40	40	40	40	40	mg L <sup>-1</sup>
30	39,91	38,26	37,17	31,42	35,07	mg L <sup>-1</sup>
60	37,72	35,62	36,71	30,05	34,89	mg L <sup>-1</sup>
90	35,16	33,97	35,25	30,32	31,05	mg L <sup>-1</sup>
120	34,61	34,98	31,69	30,50	30,23	mg L <sup>-1</sup>
150	31,23	33,61	34,70	36,35	28,58	mg L <sup>-1</sup>
180	36,26	32,42	37,17	33,97	31,42	mg L <sup>-1</sup>

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**FIGURA 6-3.** RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADSORCIÓN DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO, UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA) EXPUESTO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

## **ANEXO 4**

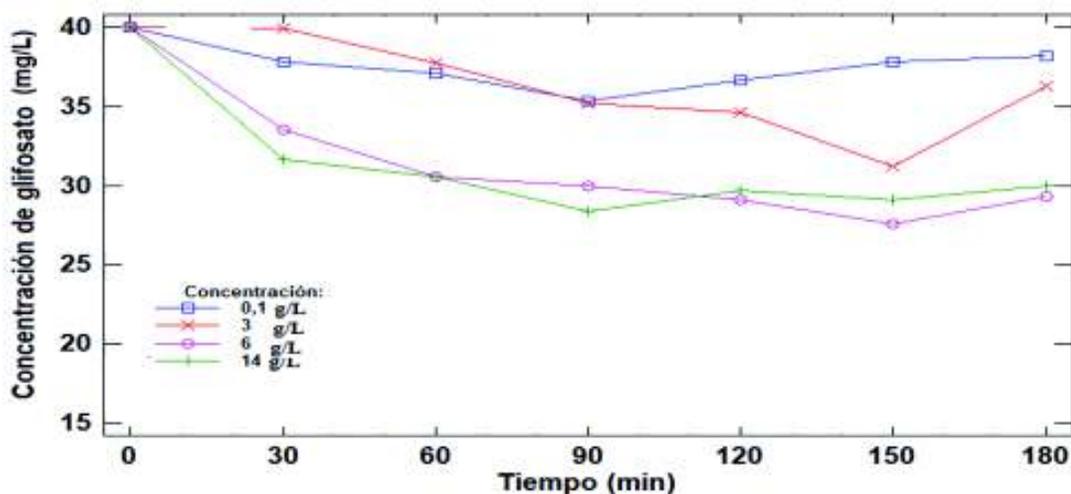
**PRUEBAS DE ADSORCIÓN UTILIZANDO DIFERENTES  
CONCENTRACIONES DE  $\text{TiO}_2$  (ANATASA) SIN IRRADIAR,  
DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO**

**TABLA 6-4.** RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADSORCIÓN DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO<sub>2</sub> (ANATASA) SIN IRRADIAR CON ELECTRON-BEAM

Concentración de TiO <sub>2</sub> / tiempo en minutos	0,1 mg L <sup>-1</sup>	3 mg L <sup>-1</sup>	6 mg L <sup>-1</sup>	14 mg L <sup>-1</sup>	Unidades
0	40	40	40	40	mg L <sup>-1</sup>
30	37,78	39,91	33,54	31,61	mg L <sup>-1</sup>
60	37,11	37,72	30,55	30,55	mg L <sup>-1</sup>
90	35,37	35,16	29,98	28,34	mg L <sup>-1</sup>
120	36,63	34,61	29,11	29,69	mg L <sup>-1</sup>
150	37,78	31,23	27,57	29,11	mg L <sup>-1</sup>
180	38,17	36,26	29,30	29,98	mg L <sup>-1</sup>

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**FIGURA 6-4.** RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADSORCIÓN DURANTE 180 MINUTOS DE AGITACIÓN EN OSCURO, UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO<sub>2</sub> (ANATASA) SIN IRRADIAR



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**ANEXO 5**  
**CÁLCULO DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN**

Las velocidades de reacción se calcularon utilizando los datos de concentración de glifosato ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) y el tiempo de irradiación (min), de la siguiente manera:

Para la tabla 6-5 a los 60 minutos la velocidad de la reacción sería

$$\begin{aligned} \text{Vel reacción}_{60 \text{ min}} &= \frac{C_0 - C_{60}}{\text{tiempo}} \\ \text{Vel reacción}_{60 \text{ min}} &= \frac{(43 - 33,25) \text{ mg L}^{-1}}{60 \text{ min}} * \frac{1 \text{ mol}}{169,07 \text{ mg}} * \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} * \frac{10^6 \mu\text{mol}}{\text{mol}} \\ &= 0,961 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Los resultados se encuentran a continuación:

### VELOCIDADES DE REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO $\text{TiO}_2$ (RUTILO), IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM

**TABLA 6-5.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  (RUTILO) SIN IRRADIAR

Tiempo (min)	Concentración de glifosato ( $\text{mg L}^{-1}$ )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	$\mu\text{mol L}^{-1}$	Velocidad de reacción ( $\mu\text{mol/L/min}$ )
0	43	1	100	0	0	254,33	-
30	38,85	0,9	90,35	0,10	9,65	229,79	0,818
60	33,25	0,8	77,33	0,26	22,67	196,66	0,961
90	26,65	0,6	61,98	0,48	38,02	157,63	1,075
120	23,25	0,5	54,07	0,61	45,93	137,52	0,973
150	17,8	0,4	41,40	0,88	58,60	105,28	0,994
180	13,95	0,3	32,44	1,13	67,56	82,51	0,955

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-6.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  (RUTILO), EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM

Tiempo (min)	Concentración de glifosato ( $\text{mg L}^{-1}$ )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	$\mu\text{mol L}^{-1}$	Velocidad de reacción ( $\mu\text{mol/L/min}$ )
0	43	1,0	100	0	0	254,33	-
30	35,7	0,8	83,02	0,19	16,98	211,16	1,44
60	33,6	0,8	78,14	0,25	21,86	198,73	0,93
90	26,75	0,6	62,21	0,47	37,79	158,22	1,07
120	22,4	0,5	52,09	0,65	47,91	132,49	1,02
150	17,2	0,4	40,00	0,92	60,00	101,73	1,02
180	12,7	0,3	29,53	1,22	70,47	75,12	1,00

ELABORADO POR: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-7.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (RUTILO), EXPUESTO A 10 kGy DE ELECTRON-BEAM

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43	1,0	100	0	0	254,33	
30	37,7	0,9	87,67	0,13	12,33	222,98	1,04
60	29,7	0,7	69,07	0,37	30,93	175,67	1,31
90	32,1	0,7	74,65	0,29	25,35	189,86	0,72
120	25	0,6	58,14	0,54	41,86	147,87	0,89
150	20,85	0,5	48,49	0,72	51,51	123,32	0,87
180	14,3	0,3	33,26	1,10	66,74	84,58	0,94

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-8.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (RUTILO), EXPUESTO A 20 kGy DE ELECTRON-BEAM

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43	1,0	100,0	0,0	0,0	254,3	
30	34,2	0,8	79,5	0,2	20,5	202,3	1,7
60	29,45	0,7	68,5	0,4	31,5	174,2	1,3
90	28,05	0,7	65,2	0,4	34,8	165,9	1,0
120	23,85	0,6	55,5	0,6	44,5	141,1	0,9
150	19,25	0,4	44,8	0,8	55,2	113,9	0,9
180	18,9	0,4	44,0	0,8	56,0	111,8	0,8

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-9.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (RUTILO), EXPUESTO A 60 kGy DE ELECTRON-BEAM

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43	1,0	100,00	0,00	0,00	254,33	
30	34	0,8	79,07	0,23	20,93	201,10	1,77
60	29,55	0,7	68,72	0,38	31,28	174,78	1,33
90	22,95	0,5	53,37	0,63	46,63	135,74	1,32
120	18,75	0,4	43,60	0,83	56,40	110,90	1,20
150	15,05	0,4	35,00	1,05	65,00	89,02	1,10
180	14,15	0,3	32,91	1,11	67,09	83,69	0,95

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**VELOCIDADES DE REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO<sub>2</sub> (RUTILO), IRRADIADO A UNA DOSIS DE 5 kGy**

**TABLA 6-10.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (RUTILO), EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 0,1 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43	1	100	0	0	254,33	
30	42	1,0	97,67	0,02	2,33	248,42	0,20
60	31,15	0,7	72,44	0,32	27,56	184,24	1,17
90	27,5	0,6	63,95	0,45	36,05	162,65	1,02
120	21,25	0,5	49,42	0,70	50,58	125,69	1,07
150	17,15	0,4	39,88	0,92	60,12	101,44	1,02
180	14,25	0,3	33,14	1,10	66,86	84,28	0,94

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-11.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (RUTILO), EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 3 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43	1,0	100,00	0,00	0,00	254,33	
30	30	0,7	69,77	0,36	30,23	177,44	2,56
60	20	0,5	46,51	0,77	53,49	118,29	2,27
90	15	0,3	34,88	1,05	65,12	88,72	1,84
120	14	0,3	32,56	1,12	67,44	82,81	1,43
150	13	0,3	30,23	1,20	69,77	76,89	1,18
180	12,7	0,3	29,53	1,22	70,47	75,12	1,00

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-12.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (RUTILO), EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 6 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43	1,0	100,00	0,00	0,00	254,33	
30	24,2	0,6	56,28	0,57	43,72	143,14	3,71
60	20,9	0,5	48,60	0,72	51,40	123,62	2,18
90	20,7	0,5	48,14	0,73	51,86	122,43	1,47

120	16,1	0,4	37,44	0,98	62,56	95,23	1,33
150	14,6	0,3	33,95	1,08	66,05	86,35	1,12
180	13,1	0,3	30,47	1,19	69,53	77,48	0,98

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-13.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (RUTILO), EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 14 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43	1,0	100	0	0	254,33	
30	15,95	0,4	37,09	0,99	62,91	94,34	5,33
60	15,25	0,4	35,47	1,04	64,53	90,20	2,74
90	13,45	0,3	31,28	1,16	68,72	79,55	1,94
120	12,65	0,3	29,42	1,22	70,58	74,82	1,50
150	11,1	0,3	25,81	1,35	74,19	65,65	1,26
180	10	0,2	23,26	1,46	76,74	59,15	1,08

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**VELOCIDADES DE REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), IRRADIADO A DIFERENTES DOSIS DE ELECTRON-BEAM**

**TABLA 6-14.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), SIN IRRADIAR

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43,5	1,0	100	0	0	257,29	
30	26,8	0,6	61,61	0,48	38,39	158,51	3,293
60	18,3	0,4	42,07	0,87	57,93	108,24	2,484
90	10	0,2	22,99	1,47	77,01	59,15	2,202
120	4,7	0,1	10,80	2,23	89,20	27,80	1,912
150	1,3	0,0	2,99	3,51	97,01	7,69	1,664
180	0,2	0,0	0,46	5,38	99,54	1,18	1,423

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-15.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43,8	1,0	100	0	0	259,06	
30	39	0,9	89,04	0,12	10,96	230,67	0,95
60	25,8	0,6	58,90	0,53	41,10	152,60	1,77
90	19,4	0,4	44,29	0,81	55,71	114,75	1,60
120	11,3	0,3	25,80	1,35	74,20	66,84	1,60
150	10,8	0,2	24,66	1,40	75,34	63,88	1,30
180	9,2	0,2	21,00	1,56	79,00	54,42	1,14

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-16.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), EXPUESTO A 10 kGy DE ELECTRON-BEAM

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43,8	1,0	100	0	0	259,06	
30	27,7	0,6	63,24	0,46	36,76	163,84	3,17
60	20,8	0,5	47,49	0,74	52,51	123,03	2,27
90	14,9	0,3	34,02	1,08	65,98	88,13	1,90
120	10,4	0,2	23,74	1,44	76,26	61,51	1,65
150	7,9	0,2	18,04	1,71	81,96	46,73	1,42
180	7,4	0,2	16,89	1,78	83,11	43,77	1,20

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-17.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), EXPUESTO A 20 kGy DE ELECTRON-BEAM

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43,8	1,0	100	0	0	259,1	
30	33,2	0,8	75,8	0,3	24,2	196,4	2,1
60	23	0,5	52,5	0,6	47,5	136,0	2,1
90	16,9	0,4	38,6	1,0	61,4	100,0	1,8
120	14,8	0,3	33,8	1,1	66,2	87,5	1,4
150	8,9	0,2	20,3	1,6	79,7	52,6	1,4
180	8,6	0,2	19,6	1,6	80,4	50,9	1,2

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-18.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), EXPUESTO A 60 kGy DE ELECTRON-BEAM

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	43,8	1,0	100	0	0	259,06	
30	36	0,8	82,19	0,20	17,81	212,93	1,54
60	31,4	0,7	71,69	0,33	28,31	185,72	1,22
90	22,9	0,5	52,28	0,65	47,72	135,45	1,37
120	16,9	0,4	38,58	0,95	61,42	99,96	1,33
150	12,7	0,3	29,00	1,24	71,00	75,12	1,23
180	10	0,2	22,83	1,48	77,17	59,15	1,11

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**VELOCIDADES DE REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO<sub>2</sub> (ANATASA), SIN IRRADIAR CON ELECTRON-BEAM**

**TABLA 6-19.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), SIN IRRADIAR CON ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 0,1 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	40,2	1,0	100	0	0	237,77	
30	31,7	0,8	78,86	0,24	21,14	187,50	1,68
60	24,5	0,6	60,95	0,50	39,05	144,91	1,55
90	19,1	0,5	47,51	0,74	52,49	112,97	1,39
120	15,1	0,4	37,56	0,98	62,44	89,31	1,24
150	11,8	0,3	29,35	1,23	70,65	69,79	1,12
180	8,2	0,2	20,40	1,59	79,60	48,50	1,05

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-20.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), SIN IRRADIAR CON ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 3 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup> <sub>1</sub>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	40,00	1,0	100	0	0	236,59	
30	21,66	0,5	54,14	0,61	45,86	128,09	3,62
60	14,79	0,4	36,97	1,00	63,03	87,47	2,49
90	8,08	0,2	20,20	1,60	79,80	47,80	2,10
120	3,80	0,1	9,49	2,35	90,51	22,46	1,78
150	1,05	0,0	2,63	3,64	97,37	6,21	1,54
180	0,20	0,0	0,50	5,30	99,50	1,18	1,31

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-21.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), SIN IRRADIAR CON ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 6 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup> <sub>1</sub>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	40,2	1,0	100	0	0	237,77	
30	28	0,7	69,65	0,36	30,35	165,61	2,41
60	20,3	0,5	50,50	0,68	49,50	120,07	1,96
90	15,5	0,4	38,56	0,95	61,44	91,68	1,62
120	9	0,2	22,39	1,50	77,61	53,23	1,54
150	7,4	0,2	18,41	1,69	81,59	43,77	1,29
180	0,2	0,0	0,50	5,30	99,50	1,18	1,31

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-22.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), SIN IRRADIAR CON ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 14 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Degradación (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	40,2	1	100	0	0	237,77	
30	25,3	0,629	62,94	0,46	37,06	149,64	2,94
60	17,6	0,438	43,78	0,83	56,22	104,10	2,23
90	8,2	0,204	20,40	1,59	79,60	48,50	2,10
120	7,1	0,177	17,66	1,73	82,34	41,99	1,63
150	0,2	0,005	0,50	5,30	99,50	1,18	1,58
180	0,2	0,005	0,50	5,30	99,50	1,18	1,31

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-23.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE MINERALIZACIÓN DE COT UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (RUTILIO), SIN IRRADIAR, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 14 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Mineralización (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	8,1	1,0	100	0	0	675	
30	5,15	0,6	63,57	0,45	36,43	429,08	8,20
60	4,24	0,5	52,35	0,65	47,65	353,33	5,36
90	2,14	0,3	26,42	1,33	73,58	178,33	5,52
120	2,68	0,3	33,03	1,11	66,97	222,96	3,77
150	1,56	0,2	19,30	1,64	80,70	130,29	3,63
180	2,77	0,3	34,15	1,07	65,85	230,48	2,47

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-24.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE MINERALIZACIÓN DE COT UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (RUTILO), EXPUESTO A 5 kGy DE ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 14 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Mineralización (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	8,1	1	100	0	0	675	
30	5,64	0,7	69,59	0,36	30,41	469,75	6,84
60	3,81	0,5	47,07	0,75	52,93	317,75	5,95
90	3,85	0,5	47,54	0,74	52,46	320,92	3,93
120	3,66	0,5	45,12	0,80	54,88	304,58	3,09
150	2,90	0,4	35,81	1,03	64,19	241,75	2,89
180	2,34	0,3	28,89	1,24	71,11	195,00	2,67

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

**TABLA 6-25.** RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE MINERALIZACIÓN DE COT UTILIZANDO TiO<sub>2</sub> (ANATASA), EXPUESTO A 0 kGy DE ELECTRON-BEAM, CON UNA CONCENTRACIÓN DE 14 mg L<sup>-1</sup>

Tiempo (min)	Concentración de glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> (%)	ln(Co/C)	Mineralización (%)	μmol L <sup>-1</sup>	Velocidad de reacción (μmol/L/min)
0	8,1	1	100	0	0	675	
30	2,786	0,3	34,40	1,07	65,60	232,17	14,76
60	3,722	0,5	45,95	0,78	54,05	310,17	6,08
90	3,223	0,4	39,79	0,92	60,21	268,58	4,52
120	1,937	0,2	23,91	1,43	76,09	161,42	4,28
150	1,827	0,2	22,56	1,49	77,44	152,25	3,49
180	1,111	0,1	13,72	1,99	86,28	92,58	3,24

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

## **ANEXO 6**

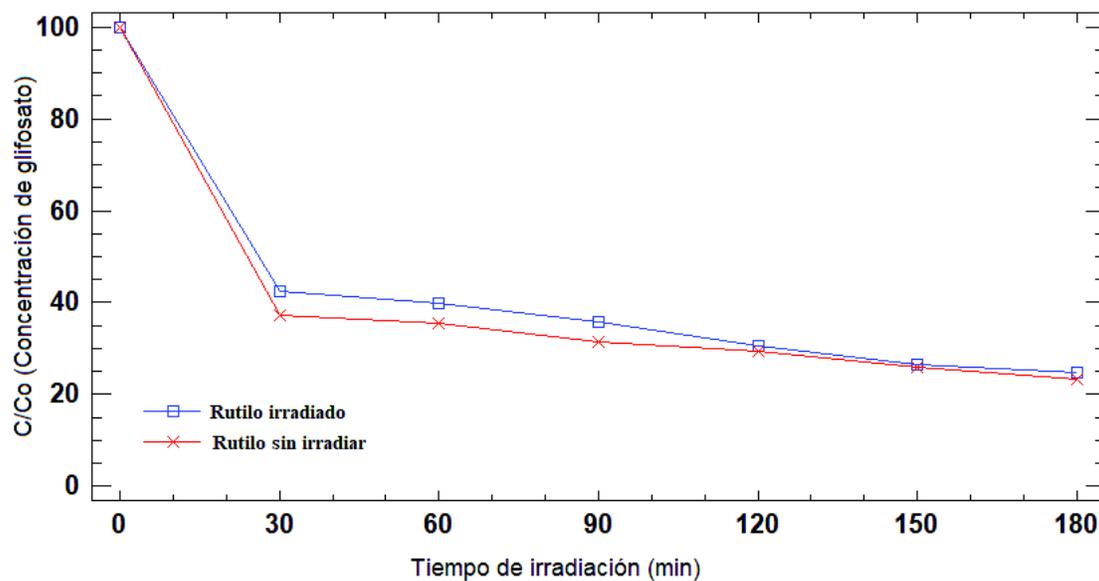
**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO UTILIZANDO  
UNA CONCENTRACIÓN DE RUTILO DE 16 g L<sup>-1</sup> SIN IRRADIAR E  
IRRADIADO A 5 kGy**

**TABLA 6-26.** DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO UTILIZANDO UNA CONCENTRACIÓN DE RUTILO DE 16 g L<sup>-1</sup> SIN IRRADIAR E IRRADIADO A 5 kGy

Dosis de radiación / tiempo en minutos	C Co <sup>-1</sup>	C Co <sup>-1</sup> irradiado
0	100	100
30	42,41	37,09
60	39,84	35,47
90	35,75	31,28
120	30,5	29,42
150	26,4	25,81
180	24,66	23,26

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

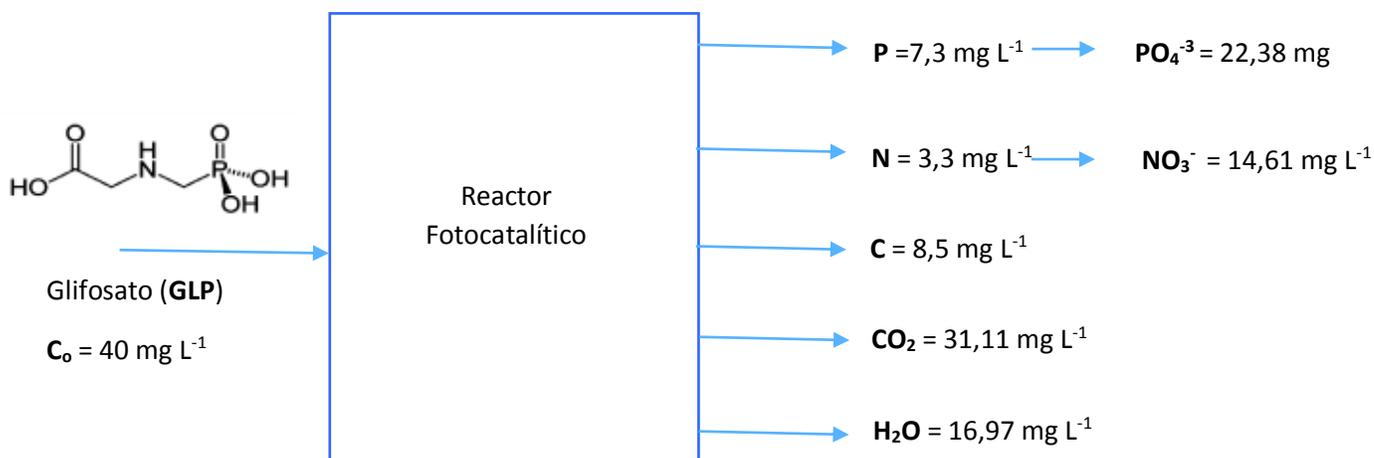
**FIGURA 6-5.** DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE GLIFOSATO UTILIZANDO UNA CONCENTRACIÓN DE RUTILO DE 16 g L<sup>-1</sup> SIN IRRADIAR E IRRADIADO A 5 kGy



ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian

## **ANEXO 7**

### **BALANCE DE MASA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO**

**FIGURA 6-6.** DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL BALANCE DE MASA

ELABORACIÓN: Heredia Sofía, Jacho Cristian



Balance de masa del fósforo (P) por 1 litro de solución

$$C_P = 40 \frac{\text{mg GLP}}{\text{L}} \times \frac{30,97 \text{ mg P}}{169,7 \text{ mg GLP}} = 7,3 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Balance de fosfatos ( $\text{PO}_4$ )<sup>-3</sup> por 1 litro de solución

$$C_{\text{PO}_4} = 7,3 \frac{\text{mg P}}{\text{L}} \times \frac{94,97 \text{ mg PO}_4}{30,97 \text{ mg P}} = 22,38 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Balance de masa del nitrógeno (N) por 1 litro de solución

$$C_N = 40 \frac{\text{mg GLP}}{\text{L}} \times \frac{14 \text{ mg N}}{169,7 \text{ mg GLP}} = 3,3 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Balance de masa de nitratos ( $\text{NO}_3$ )<sup>-</sup> por 1 litro de solución

$$C_{\text{NO}_3} = 3,3 \frac{\text{mg N}}{\text{L}} \times \frac{62 \text{ mg NO}_3}{14 \text{ mg N}} = 14,61 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Balance de masa del carbón (C) por 1 litro de solución

$$C_C = 40 \frac{\text{mg GLP}}{\text{L}} \times \frac{(3)12 \text{ mg C}}{169,7 \text{ mg GLP}} = 8,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Balance de masa del oxígeno ( $\text{O}_2$ ) por 1 litro de solución

$$C_{\text{O}_2 \text{ inicial}} = 40 \frac{\text{mg GLP}}{\text{L}} \times \frac{(6)16 \text{ mg O}_2}{169,7 \text{ mg GLP}} = 22,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Oxígeno necesario para formar fosfatos ( $\text{PO}_4$ )<sup>-3</sup>

$$C_{\text{O}_2\text{-PO}_4} = 22,38 \frac{\text{mg PO}_4}{\text{L}} \times \frac{4(16) \text{ mg O}_2}{94,97 \text{ mg PO}_4} = 15,08 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Oxígeno necesario para formar nitratos ( $\text{NO}_3$ )<sup>-</sup>

$$C_{\text{O}_2\text{-NO}_3} = 14,61 \frac{\text{mg NO}_3}{\text{L}} \times \frac{3(16) \text{ mg O}_2}{62 \text{ mg NO}_3} = 11,3 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Oxígeno total necesario para fosfatos y nitratos

$$C_{\text{O}_2\text{-PO}_4} + C_{\text{O}_2\text{-NO}_3} = 26,38 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Balance de masa del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )

$$C_{\text{CO}_2} = 40 \frac{\text{mg GLP}}{\text{L}} \times \frac{(3)44 \text{ mg CO}_2}{169,7 \text{ mg GLP}} = 31,11 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Balance de masa de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \frac{\text{mg GLP}}{\text{L}} \times \frac{(4)18 \text{ mg H}_2\text{O}}{169,7 \text{ mg GLP}} = 16,97 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$