

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO EN MEDIO
ACUOSO MEDIANTE FOTOELECTROCATÁLISIS EMPLEANDO
UN ELECTRODO DE DIAMANTE DOPADO CON BORO
MODIFICADO CON DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOÁNODO**

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

ALULEMA PULLUPAXI NANCY PAULINA
nancy.alulema@epn.edu.ec

DIRECTOR: PhD. PATRICIO J. ESPINOZA-MONTERO
pespinoza646@puce.edu.ec

CODIRECTORA: M.Sc. MARÍA BELÉN ALDÁS SANDOVAL
maria.aldas@epn.edu.ec

Quito, mayo 2020

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Yo, Nancy Paulina Alulema Pullupaxi, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

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

Nancy Paulina Alulema Pullupaxi

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Nancy Paulina Alulema Pullupaxi, bajo nuestra supervisión.

PhD. Patricio J. Espinoza–Montero
DIRECTOR DE PROYECTO

MSc. María Belén Aldás Sandoval
CODIRECTORA DE PROYECTO

AGRADECIMIENTO

A Dios por ser la luz que guía mi vida y me fortalece ante cualquier adversidad.

A mis padres Luis y Laura, por su inmenso amor y apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, por motivarme a cumplir mis sueños, por su íntegro ejemplo de trabajo y esfuerzo, por enseñarme a nunca rendirme y que todo es posible. ¡Gracias Papá y Mamá por ser mi guía y fortaleza, y por siempre confiar en mí!

A mi hermanos Víctor y Belén, por ser mis amigos y motivadores personales, por su ayuda y apoyo incondicional para dar siempre lo mejor de mí. ¡Gracias Campeones, son una inspiración para mí!

Al Dr. Patricio Espinoza, por su confianza, apoyo y por los retos planteados durante el desarrollo de este trabajo. Gracias por su paciencia, consejos y por compartir sus conocimientos y experticia que han aportado a un crecimiento personal y profesional.

A la Ing. María Belén Aldás, gracias por su apoyo, confianza, guía, paciencia y valiosas recomendaciones durante el desarrollo de este trabajo.

Al Grupo de Investigación en Electroquímica Fundamental y Aplicada de la PUCE (GEFA-PUCE). Gracias a todos quienes aportaron con sus conocimientos y experticia, además de su confianza y amistad.

Al personal técnico del Laboratorio de Análisis Químico de Contaminantes Orgánicos del Ministerio de Energía y Recursos Naturales No Renovables, Ing. Byron Tipán y Quím. Ramiro Castro. Gracias por su apoyo y colaboración.

A todos mis amig@s que han compartido conmigo esta etapa, gracias por su confianza y amistad. Mi eterna gratitud y admiración.

Nancy Paulina

DEDICATORIA

A mi familia, mi mayor orgullo y más grande inspiración, este logro es por y para ustedes. ¡Una vez más lo logramos!

A mí, por superar los retos que pongo en mi vida y alcanzar mis sueños.

Nancy Paulina

CONTENIDO

DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	ii
CERTIFICACIÓN	iii
AGRADECIMIENTO.....	iv
DEDICATORIA.....	v
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE ANEXOS	xiii
ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvii
PRESENTACIÓN	xix
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ANTECEDENTES.....	1
1.2. HIPÓTESIS.....	3
1.3. OBJETIVOS.....	3
1.3.1. GENERAL	3
1.3.2. ESPECÍFICOS	4
1.4. ALCANCE	4
1.5. JUSTIFICACIÓN.....	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. GLIFOSATO	7
2.1.1. GENERALIDADES	7
2.1.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS	8
2.1.3. CONTAMINACIÓN DE FUENTES HÍDRICAS POR GLIFOSATO	9
2.1.4. TOXICIDAD DEL GLIFOSATO EN EL AMBIENTE Y LA SALUD HUMANA.....	11
2.2. NORMATIVA AMBIENTAL APLICABLE.....	13
2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	14
2.3.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	14

2.3.2. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA AVANZADA.....	16
2.4. FOTOELECTROCATÁLISIS.....	20
2.4.1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LA FEC	20
2.4.2. REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS	22
2.4.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FEC	23
2.5. FOTOÁNODO.....	25
2.6. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL FOTOÁNODO	26
2.6.1. MÉTODO SOL-GEL/SPIN-COATING.....	26
2.6.2. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	27
2.6.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	28
2.6.4. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X.....	28
2.6.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	29
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	30
3.1. PREPARACIÓN DEL FOTÁNODO.....	30
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOTOÁNODO.....	32
3.2.1. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y SUPERFICIAL.....	32
3.2.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	32
3.3. EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO	34
3.4. ETAPA 1: OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GLIFOSATO.....	35
3.4.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	35
3.4.2. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE ÓPTIMA....	36
3.5. ETAPA 2 Y 3: DEGRADACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE GLIFOSATO.....	36
3.6. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DEGRADACIÓN.....	37
3.7. CONTROL DEL POTENCIAL DE CELDA Y POTENCIAL DE ÁNODO.....	38
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	40
4.1. PREPARACIÓN DEL FOTOÁNODO.....	40
4.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOTOÁNODO.....	42
4.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	43
4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DE DISPERSIÓN.....	43
4.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	44
4.2.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	45
4.3. CONDICIONES DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO.....	48

4.4. ETAPA1: DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE GLIFOSATO POR OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	49
4.4.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE ÓPTIMA.....	49
4.4.2. COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN ELECTRO- QUÍMICA DE GLIFOSATO A 5 mA/cm ²	51
4.5. ETAPA 2 y 3: FOTOELECTROCATÁLISIS DE GLIFOSATO EN MEDIO ACUOSO	54
4.5.1. INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE EN LA FOTOELECTROCATÁLISIS.....	55
4.5.2. COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LA FOTOELECTRO- CATÁLISIS DE GLIFOSATO A 3 mA/cm ²	58
4.6. COMPARACIÓN DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA CON LA FOTOELECTROCATÁLISIS EN LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO.....	63
4.7. CONSUMO ENERGÉTICO Y COSTOS DE OPERACIÓN.....	66
4.7.1. CONSUMO ENERGÉTICO	66
4.7.2. COSTOS DE OPERACIÓN.....	67
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	70
5.1. CONCLUSIONES	70
5.2. RECOMENDACIONES.....	72
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Técnicas empleadas en la caracterización morfológica y superficial del fotoánodo	32
Tabla 2. Parámetros electroquímicos empleados para la voltametría cíclica	33
Tabla 3. Métodos de análisis de los parámetros de control en la degradación de glifosato en medio acuoso	38
Tabla 4. Variación de corriente de pico de oxidación, variación de potencial de pico y constante cinética heterogénea de transferencia de electrones en los electrodos de DDB modificados con TiO ₂	42
Tabla 5. Intervalo de j y E_{anod} empleados para la degradación de glifosato	49
Tabla 6. Intervalo de j y E_{anod} empleados para la degradación de glifosato por fotoelectrocatalisis.....	55
Tabla 7. Eficiencia de eliminación de Glifosato, DQO, COT obtenido luego de 3 horas de tratamiento de un agua sintética de glifosato (50 mg/L)	64
Tabla 8. Resultados de los parámetros analizados en la degradación de glifosato luego de 5 horas de tratamiento	66
Tabla 9. Consumo Energético para las densidades de corriente estudiadas por OE y FEC para la degradación de glifosato en medio acuoso	67
Tabla 10. Costo de operación del sistema de tratamiento por OE y FEC para la degradación de glifosato en medio acuoso	68
Tabla A1. Datos experimentales de la degradación de glifosato por OE	94
Tabla A2. Comportamiento Cinético de la degradación de glifosato por OE	98
Tabla A3. Comportamiento cinético de la DQO y COT por OE	99
Tabla A4. Formación de mmol de iones inorgánicos en la degradación de glifosato.....	99
Tabla A5. Datos experimentales de degradación de glifosato por FEC en oscuridad.....	101
Tabla A6. Datos experimentales de la degradación de glifosato por FEC + luz UV.....	102
Tabla A7. Comportamiento Cinético de la degradación de glifosato por FEC	104
Tabla A8. Comportamiento cinético de la DQO Y COT por FEC.....	105
Tabla A9. Iones inorgánicos de la degradación de glifosato por FEC	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del glifosato y su intermediario AMPA	8
Figura 2. Contaminación puntual y difusa de fuentes hídricas por glifosato	9
Figura 3. Mecanismo de fotocátalisis con TiO ₂ aplicada en la degradación de contaminantes en el agua.....	9
Figura 4. Mecanismo de la oxidación electroquímica en el tratamiento de agua.	18
Figura 5. Ventana de potencial de oxidación del agua en el electrodo de DDB.....	19
Figura 6. Mecanismo de funcionamiento de la FEC aplicada en la degradación de contaminantes orgánicos.....	21
Figura 7. A) Potencial (V) función del tiempo para un experimento de VC y B) Voltamograma cíclico para un proceso redox.....	28
Figura 8. Modificación del DDB mediante el método sol-gel/spin-coating	31
Figura 9. Esquema de las etapas de ensayos de degradación de glifosato.....	34
Figura 10 Reactor empleado en A) oxidación electroquímica y FEC en oscuridad y B) FEC con luz UV.....	35
Figura 11. Voltamogramas cíclicos de una solución de K ₃ [Fe(CN) ₆] 2 mM en DDB antes y después de modificarse con A) 2 capas, B) 4 capas, C) 5 capas y D) 7 capas de TiO ₂	41
Figura 12. Imágenes SEM de A) DDB, B) TiO ₂ /BDD.....	43
Figura 13. Caracterización elemental EDS del fotoánodo deTiO ₂ /BDD.	44
Figura 14. Patrón de difracción de rayos X de A) TiO ₂ fase anatasa	45
y B) fotoánodo de TiO ₂ /DDB.	45
Figura 15. Voltamogramas cíclicos de una solución de K ₃ [Fe(CN) ₆] 2 mM en a) BDD, b) TiO ₂ /BDD en oscuridad y c) TiO ₂ /BDD iluminado con luz UV.....	46
Figura 16. Voltamogramas cíclicos de A) Na ₂ SO ₄ 0,05 M y B) Glifosato 50 mg/L en Na ₂ SO ₄ 0,05 M en DDB y TiO ₂ /DDB.	48
Figura 17. Degradación de 50 mg/L de glifosato a diferentes j, usando DDB (30 cm ²) como ánodo, Pt como cátodo, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, V = 400 mL, pH = 4,0 y T = 25 ± 3 °C.....	50

Figura 18. A) Constantes cinéticas de pseudo primer orden para la degradación de glifosato (50 mg/L) y B) Porcentaje de remoción del glifosato a diferentes j , usando DDB (30 cm ²) como ánodo, Pt como cátodo, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, V = 400 mL y t = 5 horas.	51
Figura 19. Cinética de degradación de glifosato (50 mg/L) y formación de AMPA a 5 mA/cm ² en DDB (30 cm ²) como ánodo, Pt como cátodo, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, V = 400 mL, agitación 720 rpm, pH = 4,0 y T = 25 ± 3 °C.	52
Figura 20. Cinética de mineralización de glifosato 50 mg/L mediante DQO y COT, a 5 mA/cm ² en DDB (30 cm ²) como ánodo, Pt como cátodo, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, V = 400 mL, agitación 720 rpm, pH = 4,0 y T = 25 ± 3 °C.	53
Figura 21. Formación de ion nitrato, fosfato y amonio durante la mineralización de glifosato (50 mg/L) por oxidación electroquímica a 5 mA/cm ² en DDB.	54
Figura 22. Degradación de 50 mg/L de glifosato a 3 mA/cm ² (■) y 5 mA/cm ² (▲) mediante FEC en oscuridad (línea negra) y con luz UV (línea roja) usando TiO ₂ /DDB como fotoánodo, Pt como cátodo, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, V = 400 mL, pH = 4,0 y T = 25 ± 3 °C.	56
Figura 23. A) Constantes cinéticas de pseudo primer orden para la degradación de glifosato (50 mg/L) y B) Porcentaje de remoción del glifosato, a 3 y 5 mA/cm ² usando TiO ₂ /DDB en oscuridad (negro) y con luz UV (rojo), t = 5 horas.	57
Figura 24. Formación de AMPA como intermediario en la degradación de glifosato por FEC con TiO ₂ /DDB en oscuridad (negro) y con luz UV (rojo) a 3 mA/cm ² y 5 mA/cm ²	58
Figura 25. Cinética de mineralización de glifosato 50 mg/L mediante DQO (A y B) y COT (C y D), a 3 mA/cm ² mediante FEC en oscuridad (línea negra) y con luz UV (línea roja) usando TiO ₂ /DDB como fotoánodo, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, V = 400 mL, pH = 4,0 y T = 25 ± 3 °C.	60
Figura 26. Formación de ion fosfato durante la mineralización de glifosato (50 mg/L) por FEC con TiO ₂ /DDB en oscuridad (negro) y con luz UV (rojo) a 3 mA/cm ² , Na ₂ SO ₄ 0,05 M, V = 400 mL, pH = 4,0, T = 25 ± 3 °C y t = 5 horas.	61

Figura 27. Formación de ion A) nitrato y B) amonio durante la mineralización de glifosato (50 mg/L) por FEC con TiO ₂ /DDB en oscuridad (negro) y con luz UV (rojo) a 3 mA/cm ² , Na ₂ SO ₄ 0,05 M, V = 400 mL, pH = 4,0, T = 25 ± 3 °C y t = 5 horas.	62
Figura 28. Mecanismo de degradación propuesto para la degradación de glifosato por FEC con TiO ₂ /DDB como fotoánodo.....	63
Figura 29. Eficiencia de degradación y mineralización de glifosato mediante OE, FEC en oscuridad y con luz UV, luego de 3 horas de tratamiento	65
Figura A1. Metodología de derivatización de muestras para análisis de glifosato por HPLC	83
Figura A2. Medición de muestras para análisis de glifosato por HPLC.....	83
Figura A3. Equipo de Spin coating	107
Figura A4. Reactor electroquímico en condiciones batch	107
Figura A5. A) Electrodo de malla de Platino y B) Electrodo circular de DDB	107
Figura A6. Reactor fotoelectroquímico con luz UV	108
Figura A7. Control del potencial del reactor y del ánodo	108

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN DE MUESTRAS POR HPLC	82
ANEXO 2. INFORMES DE MEDICIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL REALIZADOS EN EL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y CONTROL AMBIENTAL.....	87
ANEXO 3. BALANCE DE MASA DE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO.....	90
ANEXO 4. DATOS EXPERIMENTALES DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO POR OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	93
ANEXO 5. ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO POR OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	97
ANEXO 6. DATOS EXPERIMENTALES DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO POR FOTOELECTROCATÁLISIS EN OSCURIDAD Y CON LUZ UV.....	100
ANEXO 7. ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO POR FOTOELECTROCATÁLISIS EN OSCURIDAD Y CON LUZ UV	103
ANEXO 8. MATERIALES Y EQUIPOS USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.....	106

ABREVIATURAS

·OH	Radicales hidroxilo
A	Amperios
AMPA	Ácido aminometil fosfónico (por sus siglas en inglés)
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
COT	Carbono Orgánico Total
DDB	Diamante Dopado con Boro
DQO	Demanda Química de Oxígeno
E	Potencial
ENH	Electrodo Natural de Hidrógeno
EDS	Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (por sus siglas en inglés)
FEC	Fotoelectrocatalisis
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (por sus siglas en inglés)
j	Densidad de Corriente
k_{gii}	Constante de velocidad
k°	Constante cinética heterogénea de transferencia de electrones
OE	Oxidación Electroquímica
POAs	Procesos de Oxidación Avanzada
POEA	Polioxietil amina (por sus siglas en inglés)
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (por sus siglas en inglés)
V	Voltios
VC	Voltimetría Cíclica
XRD	Difracción de Rayos X (por sus siglas en inglés)

RESUMEN

El glifosato es uno de los herbicidas más utilizados en la agricultura a nivel mundial, por lo cual, ha sido detectado en fuentes hídricas superficiales y subterráneas e incluso en agua marina. El consumo de agua o alimentos contaminados con este herbicida pone en riesgo a la salud de las personas, debido a que, es considerado un disruptor endocrino y probablemente cancerígeno para los humanos. Sus efectos ecotoxicológicos se han demostrado principalmente en organismos acuáticos, evidenciando incluso bioacumulación en la cadena trófica. En este proyecto, se propuso estudiar la degradación y mineralización de glifosato mediante fotoelectrocatalisis (FEC) empleando un electrodo de diamante dopado con boro (DDB) modificado con dióxido de titanio (TiO_2) como fotoánodo, con el propósito de determinar la eficiencia de la FEC como tecnología de tratamiento para agua contaminada con glifosato.

El fotoánodo se preparó usando oxisulfato de titanio como precursor para la formación de TiO_2 sobre el DDB. Se estudió el número de recubrimientos o capas para modificar el DDB y se determinó que se requieren cinco capas del precursor para obtener un fotoánodo de TiO_2 /DDB con propiedades electroquímicas adecuadas. La caracterización del fotoánodo mediante SEM, EDS y XRD, sugiere la formación de nanopartículas de TiO_2 (en fase anatasa) en los intersticios de los cristales del DDB, cuyo tamaño oscila entre $14,79 \pm 3,43$ nm. Adicionalmente, con la caracterización electroquímica se observó una mejor capacidad de oxidación del fotoánodo debido al incremento del área electroactiva y a la activación del efecto fotocatalítico del TiO_2 en el DDB (fotocorriente).

Posteriormente, se estudió la degradación de glifosato (50 mg/L) mediante oxidación electroquímica (OE) en DDB y fotoelectrocatalisis (FEC) con el fotoánodo de TiO_2 /DDB en oscuridad y con incidencia luz UV. La degradación del herbicida se monitoreó mediante HPLC y la mineralización a través de COT, DQO y la formación de iones nitrato, fosfato y amonio. Los resultados mostraron que la FEC con luz UV supera a la eficiencia de degradación y mineralización obtenida por OE y FEC en oscuridad, luego de cinco horas de tratamiento. Con FEC en presencia de luz UV y 3 mA/cm^2 se alcanzó un 99,5 % y 85,3 % de degradación y

mineralización de glifosato, respectivamente. Mientras que, con la OE aplicando 5 mA/cm² se alcanzó un 91,1 % y 62,4 % de degradación y mineralización de glifosato, respectivamente. Además, se demostró que la k_{Gli} de pseudo primer orden para la degradación de glifosato por FEC con luz UV es 2,3 veces mayor a la k_{Gli} en OE, lo cual indica que la FEC requiere un menor tiempo de tratamiento para remover el 90,0 % del contaminante. También, se evidenció la formación de AMPA como intermediario de degradación; sin embargo, la formación de iones nitrato, fosfato y amonio confirmaron la mineralización de glifosato y AMPA en el tiempo de tratamiento. Finalmente, los resultados alcanzados evidencian que el uso de TiO₂ en DDB como fotoánodo en la fotoelectrocatalisis es eficiente para degradar y mineralizar el glifosato presente en el agua, e incluso ha permitido superar a la eficiencia de la oxidación electroquímica en DDB.

Palabras Clave: Glifosato, Herbicida, Tratamiento de Agua, Fotoelectrocatalisis, Dióxido de Titanio, Electrodo de Diamante Dopado con Boro, Fotoánodo.

ABSTRACT

Around the world, Glyphosate is one of the most used herbicides in agriculture, which has been detected in superficial and ground freshwater sources and even in bodies of marine water. The consumption of water or food polluted with this herbicide puts in risk the human health, since it is considered an endocrine disruptor and potentially carcinogenic for humans. Its ecotoxicological effects have been demonstrated mainly in aquatic organisms, evidencing even bioaccumulation in the food chain. This research focused on the study of glyphosate degradation and mineralization by means of photoelectrocatalysis (PEC) using boron doped diamond electrode (BDD) modified with titanium dioxide (TiO_2) as photoanode. The main purpose of this research was to determine the PEC efficiency for treatment of water polluted with glyphosate.

The photoanode was prepared using titanium oxysulfate as precursor to form TiO_2 on BDD electrode. The effect of the number of layers to modify BDD was studied and it was determined that five layers of precursor are optimum to prepare a photoanode of TiO_2 /DDB with appropriate electrochemical properties. Photoanode characterization by SEM, EDS and XRD, suggests formation of TiO_2 nanoparticles (in anatase phase) within the BDD crystals interstices, which average size ranges between 14.79 ± 3.43 nm. Additionally, with electrochemical characterization, a better oxidation capacity in the photoanode was observed, this is because of the electroactive area increase and the activation of the photocatalytic effect of TiO_2 (photocurrent).

Subsequently, glyphosate degradation (50 mg/L) was studied by electrochemical oxidation (EO) in BDD, and photoelectrocatalysis with TiO_2 /BDD under dark conditions and UV light. Herbicide degradation was monitored by means of HPLC and mineralization through total organic carbon, chemical oxygen demand and formation of phosphate, nitrate and ammonium ions. The results showed that the PEC with UV light exceeds the degradation and mineralization efficiency obtained by EO in BDD and PEC in the dark, after five treatment hours. Through PEC (under UV light and 3 mA/cm^2), a 99.5 % and 85.3 % of glyphosate degradation and mineralization respectively was reached. While a 91.1 % and 62.4 % of glyphosate

degradation and mineralization respectively was reached by means of EO with 5 mA/cm². Moreover, the pseudo first order constant k_{Gli} for glyphosate degradation by FEC with UV light was 2.3 times greater than k_{Gli} in OE, in other words, PEC required less time to remove 90.0% of pollutant. Also, AMPA formation as degradation intermediary was evidenced; however, nitrate, phosphate and ammonium ions formation, confirmed glyphosate and AMPA mineralization at the end of treatment time. Finally, the results showed that the use of TiO₂ in BDD as photoanode in photoelectrocatalysis is an efficient technique to degrade and mineralize glyphosate in water, and even allow to achieve a higher efficiency of electrochemical oxidation in BDD.

Key Words: Glyphosate, Herbicide, Water Treatment, Photoelectrocatalysis, Titanium Dioxide, Boron Doped Diamond Electrode, Photoanode.

PRESENTACIÓN

Este trabajo se encuentra estructurado en 5 capítulos de la siguiente manera:

En el Capítulo 1, se presenta el planteamiento del problema, hipótesis, objetivo general, objetivos específicos, alcance y justificación del estudio.

El Capítulo 2, describe información acerca del glifosato como contaminante y la contaminación hídrica asociada a su manejo, principalmente en zonas agrícolas; el riesgo ecotoxicológico en el ambiente y la salud humana, la normativa ambiental correspondiente al glifosato a nivel nacional y mundial. Además, se describe el mecanismo de funcionamiento de la fotocatalisis, la oxidación electroquímica y la fotoelectrocatalisis como tecnologías de tratamiento de agua. Finalmente, se describen los métodos de síntesis y caracterización del fotoánodo.

El Capítulo 3, describe la metodología empleada para preparar un fotoánodo de diamante dopado con boro modificado con dióxido de titanio y las técnicas empleadas para conocer las características morfológicas y electroquímicas del fotoánodo (TiO_2/DDB). Además, se describe la metodología experimental para los ensayos de degradación y mineralización de glifosato en medio acuoso.

El Capítulo 4, contiene el análisis de resultados de la investigación, donde se describen las condiciones óptimas para preparar un fotoánodo de TiO_2/DDB ; se analiza la caracterización morfológica y electroquímica. Además, se analizan las eficiencias de degradación y mineralización de glifosato alcanzada mediante oxidación electroquímica y fotoelectrocatalisis (en oscuridad y con luz); se incluye la cinética de degradación con la densidad de corriente óptima. Finalmente, se analiza el consumo energético y el costo de operación del tratamiento empleado.

El Capítulo 5, contiene las conclusiones acordes a los objetivos planteados en este trabajo y recomendaciones para futuros trabajos en esta área de investigación.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

El incremento de la demanda mundial de alimentos causada por el crecimiento poblacional ha motivado el uso intensivo de pesticidas en actividades agrícolas (Mateo-Sagasta *et al.*, 2017). El uso excesivo de estas sustancias y/o manejo inadecuado del producto químico puede desencadenar problemas de contaminación, principalmente en ecosistemas acuáticos (Nicolopoulou-Stamati *et al.*, 2016). Es por ello que, la contaminación hídrica es uno de los principales problemas ambientales a nivel mundial que afecta al equilibrio de los ecosistemas y consecuentemente a la salud humana (Mateo-Sagasta *et al.*, 2017; Peters & Meybeck, 2000).

Entre los pesticidas más utilizados en el mundo, se destaca el glifosato; el cual, es un herbicida de acción foliar principalmente utilizado en actividades agrícolas para el control de malezas en los cultivos (Annett *et al.*, 2014). El glifosato actúa de manera sistémica y no selectiva. Además, constituye el ingrediente activo de formulaciones comerciales que contienen coadyuvantes que facilitan la actividad del ingrediente activo en las plantas, pero incrementan su toxicidad (Annett *et al.*, 2014). Este compuesto tiene escasa movilidad en el ambiente y persiste entre 7 a 315 días. Además, puede ser biodegradado por microorganismos del suelo, formando ácido aminometilfosfónico o AMPA, el cual permanece en el ambiente entre 76 a 240 días e incluso ha mostrado ser más tóxico que el glifosato (Villamar-Ayala *et al.*, 2019). Debido a su persistencia, tanto el glifosato y como el AMPA se han detectado en fuentes de agua superficial y subterránea e incluso en el agua de mar, donde es más persistente (Annett *et al.*, 2014; Coupe *et al.*, 2012).

En cuanto a los efectos tóxicos del glifosato, se ha determinado que este compuesto es peligroso para el ambiente y la salud de las personas que ingieren agua o alimentos contaminados con este herbicida (Van Bruggen *et al.*, 2018; Villamar-Ayala *et al.*, 2019). En el medio acuático, la presencia de glifosato afecta

a la estructura y funcionalidad de ecosistemas acuáticos debido a su efecto toxicológico a corto (agudo), medio (subletal) y a largo plazo (crónico) en organismos marinos y de agua dulce (Salazar & Aldana, 2011; Villamar-Ayala *et al.*, 2019). En los seres humanos, el glifosato se ha identificado como un disruptor endocrino y probablemente cancerígeno (Grupo 2A) (Bai & Ogbourne, 2016; de Brito Rodrigues *et al.*, 2019). Además, la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés), sugiere que el AMPA es una preocupación toxicológica debido a su posible acumulación en la cadena alimenticia (de Brito Rodrigues *et al.*, 2019).

Debido a los efectos negativos causados por la presencia del herbicida en el agua, se han estudiado estrategias de tratamiento convencionales (físicoquímicas y biológicas) y no convencionales (procesos de oxidación avanzada, POAs) para eliminar el glifosato del agua, así como sus metabolitos y coadyuvantes (Villamar-Ayala *et al.*, 2019). Entre los POAs estudiados para remover el glifosato del agua, se destacan la oxidación electroquímica y la fotocátalisis; ambos procesos basados en la generación *in-situ* de agentes oxidantes como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (2,8 V vs. ENH) para atacar la materia orgánica hasta convertirla en CO_2 , H_2O e iones inorgánicos (Chen & Liu, 2007; Tran *et al.*, 2017).

La oxidación electroquímica usando un electrodo de DDB, y la fotocátalisis empleando TiO_2 como fotocatalizador bajo irradiación de luz UV, han alcanzado eficiencias de degradación superiores al 80,0 %, sin embargo se requieren prolongados tiempos de tratamiento para alcanzar la completa mineralización del contaminante (Chen & Liu, 2007; Rubí-Juárez *et al.*, 2016b). Rubí-Juárez *et al.*, (2016) estudiaron la combinación de la oxidación electroquímica con electrodos de DDB y la irradiación de luz UV alcanzando una mejora significativa en la eficiencia de degradación debido a una mayor cantidad de especies oxidantes generadas por la irradiación de luz UV. Sin embargo, en ninguno de los procesos de tratamiento reportados en la literatura se ha estudiado la combinación de la oxidación electroquímica con la fotocátalisis utilizando electrodos de DDB y TiO_2 . La combinación de estas tecnologías de tratamiento se conoce como fotoelectrocátalisis (FEC).

La FEC es una tecnología emergente considerada como un método eficiente y ambientalmente amigable para la remoción de contaminantes de aguas residuales y efluentes naturales, puesto que bajo condiciones óptimas la FEC puede alcanzar la mineralización de contaminantes orgánicos sin producir intermediarios tóxicos. Además, esta tecnología ha permitido reducir el tiempo de tratamiento e incrementar la eficiencia de remoción de contaminantes orgánicos en medio acuoso (García-Segura & Brillas, 2017). La eficiencia de la FEC se basa en la composición del fotoánodo debido a que promueve la formación de $\cdot\text{OH}$, los cuales son los responsables de degradar la materia orgánica presente (Daghrir, Drogui, & Robert, 2012; García-Segura & Brillas, 2017). Esta tecnología se ha aplicado en la degradación de diversas moléculas orgánicas como colorantes y fármacos a escala de laboratorio, sin embargo, no se ha estudiado la FEC como un método de tratamiento para agua contaminada con glifosato en un reactor fotoelectroquímico (Espinola-Portilla *et al.*, 2017; Pacheco-Álvarez *et al.*, 2018)

Con base en lo anterior, en este trabajo se presenta el estudio de la degradación de glifosato en medio acuoso mediante fotoelectrocatalisis empleando un electrodo de DDB modificado con TiO_2 como fotoánodo, con la finalidad de determinar si la FEC es eficiente para degradar y mineralizar este herbicida a escala de laboratorio en muestras de agua sintética.

1.2. HIPÓTESIS

El proceso de fotoelectrocatalisis empleando TiO_2/DDB como fotoánodo es más eficiente en la degradación de glifosato, en comparación a la eficiencia obtenida por electro-oxidación en electrodos de DDB.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. GENERAL

Estudiar la degradación de glifosato en medio acuoso mediante fotoelectrocatalisis empleando un electrodo de diamante dopado con boro modificado con dióxido de titanio como fotoánodo.

1.3.2. ESPECÍFICOS

- Preparar un fotoánodo de diamante dopado con boro modificado con dióxido de titanio (TiO_2/DDB), para su aplicación en la fotoelectrodegradación de glifosato.
- Caracterizar el fotoánodo de TiO_2/DDB mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de dispersión de rayos X y voltametría cíclica, para evidenciar la presencia del TiO_2 y conocer el comportamiento electroquímico del fotoánodo.
- Estudiar la fotoelectrodegradación y mineralización de glifosato en medio acuoso mediante cromatografía líquida de alta eficiencia, carbono orgánico total, demanda química de oxígeno y los iones nitrato, fosfato y amonio, para determinar la eficiencia de la fotoelectrocatalisis en el tratamiento de agua.

1.4. ALCANCE

Este trabajo de investigación realizado a escala de laboratorio se enfocó en el estudio de la fotoelectrocatalisis para la degradación y mineralización de glifosato en soluciones sintéticas. Se modificó un electrodo de DDB con TiO_2 empleando el método sol-gel y spin coating para preparar un fotoánodo de TiO_2/DDB . Se determinó el número de capas o recubrimientos que permitan obtener un fotoánodo combinado (TiO_2/DDB) con adecuadas características para ser empleado en los ensayos experimentales de degradación de glifosato. La presencia de TiO_2 se evidenció mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), adicionalmente, se incluye la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para conocer la estructura cristalina del TiO_2 formado sobre el electrodo de DDB. Además, las características electroquímicas del fotoánodo se evaluaron mediante voltametría cíclica.

El estudio de la degradación del glifosato se realizó en tres etapas: Etapa 1: oxidación electroquímica (OE) con un electrodo de DDB y Etapa 2 y 3:

fotoelectrocatalisis (FEC) con el fotoánodo de TiO_2/DDB en oscuridad y con luz UV, respectivamente. Se utilizó un reactor electroquímico tipo batch compuesto de un electrodo de DDB o TiO_2/DDB como ánodo y un electrodo de platino como cátodo, acoplado a una fuente de poder y lámpara de radiación UV. Se utilizó 400 mL de una solución de glifosato 50 mg/L más sulfato de sodio 0,05 M.

Para los experimentos de degradación, en la OE (Etapa 1) se varió la densidad de corriente (j) aplicando 0,3; 3; 4; 5; 6 y 7 mA/cm^2 durante 5 horas de tratamiento y se determinó la j óptima para la degradación y mineralización de glifosato. Para la FEC (Etapa 2 y 3) se estudió la respuesta del fotoánodo aplicando 3 y 5 mA/cm^2 durante 5 horas de tratamiento y se determinó la densidad de corriente óptima para la fotoelectro-degradación del compuesto. Durante el tiempo de tratamiento, se tomaron alícuotas cada hora y se cuantificó el glifosato remanente y la formación de AMPA mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). Con la j óptima, se midió el carbono orgánico total, la demanda química de oxígeno, y la formación de iones nitrato, fosfato y amonio. Con base en la información obtenida, se determinó la eficiencia de la oxidación electroquímica y la fotoelectrocatalisis como método de tratamiento para aguas contaminadas con glifosato. Finalmente, se determinó el consumo energético y el costo de tratamiento asociado a la energía eléctrica consumida en el tiempo de tratamiento.

1.5. JUSTIFICACIÓN

El uso excesivo e inadecuado de agroquímicos como los herbicidas ha causado que los cuerpos hídricos cercanos a áreas agrícolas presenten problemas de contaminación por estas sustancias (Mateo-Sagasta *et al.*, 2017). Los herbicidas basados en glifosato son los agroquímicos más usados en todo el mundo, por lo que, su presencia en fuentes hídricas superficiales y subterráneas e incluso en agua de mar, ha sido estudiada. Debido a los efectos comprobados del glifosato y el AMPA en el ambiente, así como en la salud humana, es indispensable el estudio de tecnologías de tratamiento para dar solución a la problemática de aguas contaminadas con glifosato (Villamar-Ayala *et al.*, 2019).

Actualmente, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son tecnologías emergentes, químicamente verdes y de mayor interés para el tratamiento de aguas

contaminadas con moléculas orgánicas (Deng & Zhao, 2015; Wang & Xu, 2012). Recientemente, se ha estudiado a la fotoelectrocatalisis, la cual resulta de combinar a la fotocatalisis heterogénea con la oxidación electroquímica; dos tecnologías dentro de los POAs que han sido estudiadas por separado (García-Segura & Brillas, 2017).

La fotoelectrocatalisis es una tecnología emergente en el tratamiento de aguas residuales, por lo que ha recibido especial atención en el campo ambiental debido a que promueve una mayor generación de $\cdot\text{OH}$ (Espinola-Portilla *et al.*, 2017). Este radical es el segundo oxidante más fuerte que se encuentra en la naturaleza por su elevado potencial redox ($E^{\circ}_{(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})} = 2,80 \text{ V vs. ENH}$), lo cual permite degradar compuestos orgánicos tóxicos que no pueden ser eliminados eficientemente por métodos convencionales de tratamiento (Daghrir *et al.*, 2012).

Actualmente, se ha estudiado la fotoelectrocatalisis en la degradación de compuestos orgánicos como colorantes, compuestos fenólicos, fármacos e incluso se ha aplicado en la desinfección del agua (García-Segura & Brillas, 2017; Peleyeju & Arotiba, 2018). El factor clave en la eficiencia del proceso es el fotoánodo y sus características fotoelectroquímicas (Zarei & Ojani, 2017). Tomando en cuenta este factor, el fotoánodo formado por un electrodo de DDB y TiO_2 ha resultado ser un material con excelentes propiedades fotoelectroquímicas para la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso (Espinola-Portilla *et al.*, 2017; Pacheco-Álvarez *et al.*, 2018).

Esto ocurre debido a que, el TiO_2 es un semiconductor con alta actividad fotocatalítica, en el cual se llevan a cabo reacciones redox para formar especies reactivas como el $\cdot\text{OH}$, para degradar directamente los contaminantes (Nevárez-Martínez *et al.*, 2017). Por otra parte, el DDB puede producir una gran cantidad de $\cdot\text{OH}$ fisisorbidos en la superficie cuando se aplica corriente eléctrica (Sillanpää & Shestakova, 2017). De esta manera, la gran cantidad de $\cdot\text{OH}$ generados por la combinación de fotocatalisis con la oxidación electroquímica, facilitan la degradación de moléculas orgánicas. Por tanto, el estudio de la fotoelectrocatalisis con el fotoánodo de TiO_2/DDB como una alternativa para el control de la contaminación del agua es relevante.

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO

2.1. GLIFOSATO

2.1.1. GENERALIDADES

La [N-(fosfonometil)-glicina] o comúnmente conocida como glifosato, es el ingrediente activo de un grupo de herbicidas más usados a nivel mundial (Wen-Tien, 2019). Este agroquímico es utilizado principalmente en las actividades agrícolas para proteger a los cultivos del ataque de plagas debido a que posee las siguientes características.

- I) Herbicida sistémico, porque inhibe la formación de la enzima 5-enolpiruvil-shikimato-3-fosfato-sintetasa (EPSP), responsable de la síntesis de aminoácidos aromáticos esenciales para el desarrollo y crecimiento de las plantas; este fenómeno provoca la descomposición de las hojas y por lo tanto, la muerte de la planta entre 5 a 30 días después de la aplicación (Sherwani *et al.*, 2016; Singh & Singh, 2016).
- II) Herbicida post-emergente, porque es aplicado sobre la maleza en sus primeros estados de desarrollo (Sherwani *et al.*, 2016).
- III) Herbicida no-selectivo, porque ejerce acción sobre toda clase de vegetación con la que está en contacto (Sherwani *et al.*, 2016).

Este herbicida fue introducido en el mercado con el nombre Round Up desde 1974 en EEUU por la empresa Monsanto (Benbrook, 2016). En los últimos años, el glifosato ha sido el agroquímico más utilizado en todo el mundo, debido a su efectividad en el control de malezas en los cultivos y al desarrollo e introducción de cultivos tolerantes al agroquímico (Villamar-Ayala *et al.*, 2019). A pesar de que el glifosato ha sido considerado como un herbicida de menor toxicidad en comparación con otros herbicidas, los efectos toxicológicos en ecosistemas acuáticos y la salud humana están relacionadas con el uso excesivo, las inadecuadas prácticas de aplicación y su persistencia en el medio acuático (Van Bruggen *et al.*, 2018; Villamar-Ayala *et al.*, 2019).

2.1.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS

El glifosato es un compuesto orgánico de carácter ácido con tres grupos funcionales: I) grupo amino; II) grupo carboxilato; III) grupo fosfonato. Su peso molecular es 169,07 g/mol. Entre sus características fisicoquímicas, se destacan la elevada solubilidad en agua (12 g/L a 25 °C) e insolubilidad en solventes orgánicos como metanol, acetona y benceno; es un ácido poliprótico con cuatro constantes de disociación, pK_{a1} : 0,8; pK_{a2} : 2,35; pK_{a3} : 5,84; pK_{a4} : 10,48 (Dill *et al.*, 2010; Villamar-Ayala *et al.*, 2019).

Su punto de fusión es 184,5 °C, aunque podría descomponerse a 187 °C, no es explosivo, corrosivo e inflamable, tiene baja volatilidad y no se descompone por fotólisis (Villamar-Ayala *et al.*, 2019). La vida media del glifosato ($t_{1/2}$) está entre 7 a 315 días, en la mayoría de los casos entre 45-60 días. El glifosato se degrada en el ambiente, principalmente por actividad microbiana, formando AMPA, ácido metilfosfónico, glicina y sarcosina. Sin embargo, el AMPA es el principal intermediario de degradación; el cual tiene una solubilidad en agua más baja (5,8 g/L a 25 °C) y una vida media entre 76 a 240 días (Coupe *et al.*, 2012; Villamar-Ayala *et al.*, 2019). La estructura química de la molécula de glifosato y AMPA se muestra en la Figura 1.

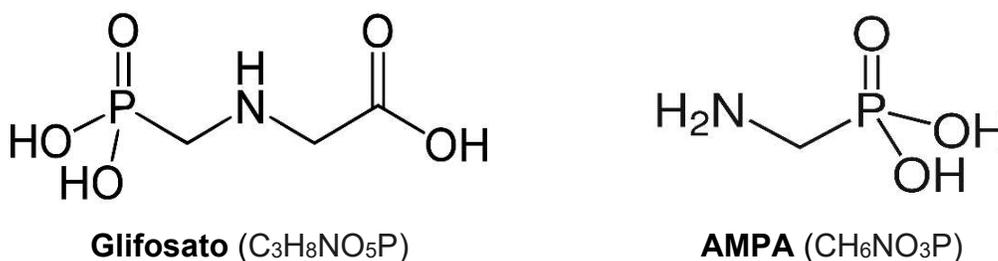


Figura 1. Estructura química del glifosato y su intermediario AMPA

Elaborado por: Alulema, 2020

Adicionalmente, la estabilidad y movilidad del glifosato en el suelo o agua depende de parámetros como el coeficiente de adsorción (K_{oc}) y el coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}). El K_{oc} varía entre 9 y 60000 L/kg, lo cual hace que el glifosato forme complejos con iones metálicos (Al^{3+} y Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) afines a la arcilla, materia orgánica y sedimentos en el medio acuático. Mientras que, el K_{ow}

varía entre -4,59 y 0,94, éste coeficiente determina la biodisponibilidad del glifosato en el agua (Dill *et al.*, 2010; Székács & Darvas, 2012; Villamar-Ayala *et al.*, 2019).

2.1.3. CONTAMINACIÓN DE FUENTES HÍDRICAS POR GLIFOSATO

La creciente demanda del uso de agroquímicos en los cultivos, así como el desarrollo de especies tolerantes a los herbicidas, han convertido al glifosato en el herbicida más utilizado a nivel mundial; como resultado, la probabilidad de contaminación hídrica y la exposición a organismos no objetivo también ha aumentado (Annett *et al.*, 2014). De esta manera, la contaminación hídrica debido a la descarga de aguas residuales con agroquímicos sigue siendo un problema ambiental aún no resuelto (Bai & Ogbourne, 2016). En la Figura 2 se muestra un esquema de la contaminación de fuentes hídricas por glifosato.

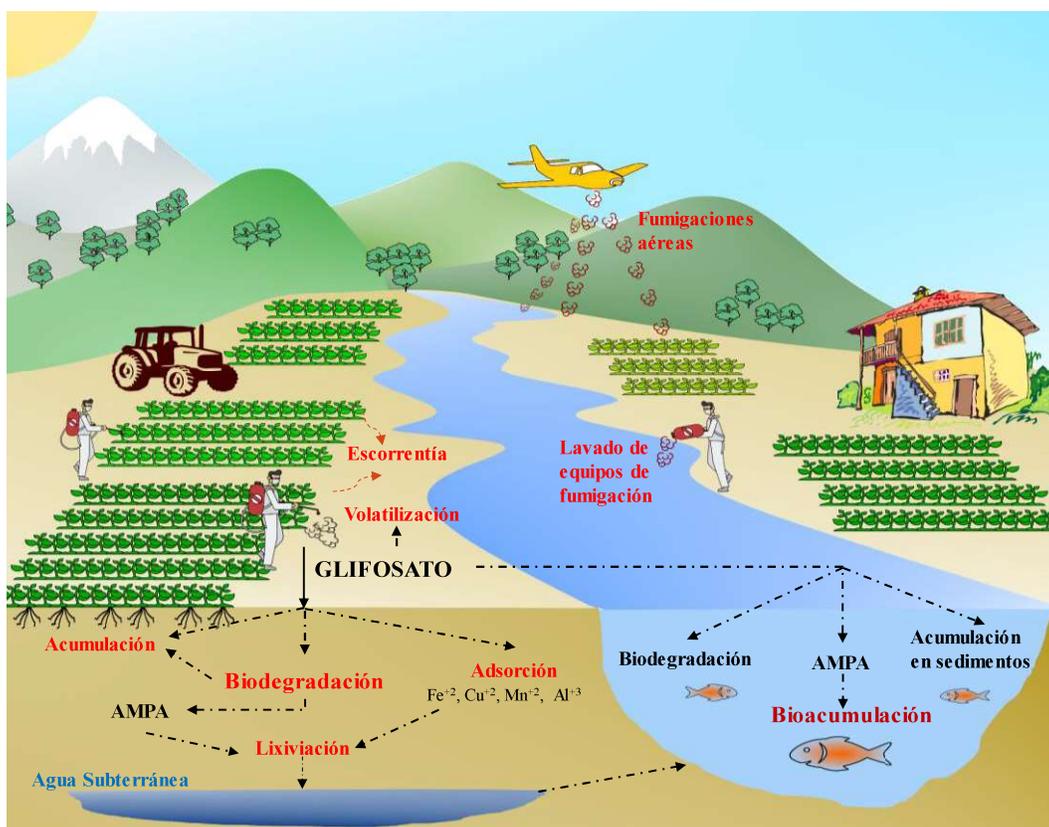


Figura 2. Contaminación puntual y difusa de fuentes hídricas por glifosato

Elaborado por: Alulema, 2020

La contaminación del agua por glifosato ocurre a través de fuentes puntuales y difusas. Las fuentes puntuales corresponden a la eliminación de desechos de herbicidas originados por la limpieza o enjuague de equipos, tanques, o envases

de manipulación y aplicación del herbicida (Annett *et al.*, 2014). El enjuague de recipientes de herbicidas es la principal causa de contaminación, generando volúmenes de aguas residuales con concentraciones entre 50 mg/L y 75 mg/L por cada lavado (Manassero *et al.*, 2010). Dependiendo de la cantidad de producto utilizado y la frecuencia de aplicación es posible encontrar concentraciones de hasta 1000 mg/L de glifosato, lo cual corresponde a 200 mg/L de carbono orgánico total y 544 mg/L de demanda química de oxígeno (Oliveira *et al.*, 2019).

Por otra parte, la contaminación hídrica por fuentes difusas depende de la movilidad del herbicida en el ambiente, es decir, el glifosato ingresa a ecosistemas acuáticos a través de la lixiviación, la escorrentía superficial, la deriva por acción del aire y la erosión superficial de las áreas tratadas (Coupe *et al.*, 2012). Factores como el pH, cantidad de materia orgánica en el suelo, la actividad microbiana y la concentración de iones fosfato determinan la movilidad del glifosato luego de su aplicación (Bai & Ogbourne, 2016). Además, factores ambientales como las condiciones climáticas y el tipo de suelo determinan la posibilidad de que el glifosato y AMPA alcancen fuentes de agua superficial y subterránea.

La permanencia del glifosato en el ambiente depende de las condiciones del suelo donde éste es aplicado, debido a que el glifosato tiende a adsorberse en la materia orgánica del suelo, lo cual influye en la lixiviación y arrastre de sedimentos por efectos de la lluvia o riego. En un estudio presentado por la Universidad Nacional del Litoral, (2010) realizado a escala de laboratorio, se reporta que el glifosato puede movilizarse fácilmente en el suelo, no se degrada rápidamente y puede encontrarse a más de un metro de profundidad. En cuanto al contenido de iones fosfato, Zhao *et al.*, 2009 indicaron que la presencia de este ion disminuye el pH del suelo, la cual incrementa la movilidad del glifosato. Por este motivo, la contaminación hídrica, por efecto de la movilidad del glifosato en el ambiente, ocurre con frecuencia en zonas agrícolas.

Otra de las fuentes que se ha identificado es la fumigación aérea de cultivos, donde el glifosato puede suspenderse en el aire debido a la deriva de la pulverización, la volatilización y la adsorción en material particulado, sin embargo, no se conoce el porcentaje del glifosato aplicado que se introduce en el aire, pero en el estudio

realizado por Chang, Simcik, & Capel, (2011), estimaron que hasta el 0,7 % de la aplicación se elimina del aire a través de la lluvia. Por lo que, en una zona agrícola de Estados Unidos se encontraron concentraciones entre 20 y 480 mg/L en muestras de agua de lluvia (Villamar-Ayala *et al.*, 2019).

2.1.4. TOXICIDAD DEL GLIFOSATO EN EL AMBIENTE Y LA SALUD HUMANA

Se ha demostrado que el glifosato afecta a todos los organismos de la cadena trófica en ecosistemas acuáticos, incluyendo bacterias, microalgas, protozoos, crustáceos y peces. Sin embargo, los efectos toxicológicos son variables y dependen de la concentración de glifosato, AMPA y coadyuvantes en formulaciones comerciales, y del tiempo de exposición a estos compuestos (Bai & Ogbourne, 2016).

Se ha determinado la toxicidad aguda para organismos marinos y de agua dulce como microalgas y protozoos. En estos organismos se ha identificado efectos toxicológicos inmediatos (mortalidad), con una exposición a concentraciones entre 5,2 mg a.i./L a 54,8 mg a.i./L para microalgas marinas y entre 6,5 mg a.i./L a 928 mg a.i./L para protozoos marinos. Mientras que en microalgas de agua dulce se han evidenciado efectos tóxicos agudos entre 2,4 mg a.i./L a 7,9 mg a.i./L y entre 6,7 mg a.i./L a 85,3 mg a.i./L para protozoos de agua dulce (Villamar-Ayala *et al.*, 2019). En microalgas marinas y de agua dulce, la toxicidad del glifosato y de sus formulaciones comerciales se relaciona con vías similares de síntesis de aminoácidos aromáticos de plantas terrestres que son inhibidas por este herbicida. Además, se conoce que en plantas acuáticas, el glifosato causa mortalidad con concentraciones superiores a 16 mg a.i./L cuando son expuestas directamente al herbicida (Villamar-Ayala *et al.*, 2019).

En cuanto a la toxicidad en crustáceos como *Daphnia magna* (agua dulce) y *Artemia salina* (agua salobre) se ha mostrado una incidencia directa sobre estos bioindicadores, siendo *D. magna* más sensible que *A. salina* con una concentración letal (LC₅₀) de 27,68 mg a.i./L y 70,40 mg a.i./L respectivamente. Además, a concentraciones superiores a 0,8 mg a.i./L se ha evidenciado efectos sub-letales relacionados a afectaciones reproductivas (Huaraca, 2017). Estos

efectos se han evidenciado utilizando GLIFOPAC, el cual es una formulación comercial de glifosato más usada en Ecuador.

De manera intensiva se han evaluado los efectos toxicológicos en peces (ej. *Danio rerio*) debido a su conexión directa con los humanos como fuente de alimento, demostrando que a valores entre 2,3 y 150 mg/L existe un efecto de toxicidad aguda (de Brito Rodrigues *et al.*, 2019). Además, en esta etapa de la cadena trófica también se han evidenciado efectos teratogénicos, mal formaciones y efectos reproductivos anormales. Por lo que, se ha informado que es posible que el glifosato, sus metabolitos y coadyuvantes pueden bioacumularse en estos organismos (de Brito Rodrigues *et al.*, 2019; Villamar-Ayala *et al.*, 2019).

La presencia de coadyuvantes en formulaciones comerciales, como la polioxietil amina (POEA, por sus siglas en inglés), incrementan el factor de bioconcentración de glifosato en peces (de Brito Rodrigues *et al.*, 2019; Villamar-Ayala *et al.*, 2019). Además, en el estudio desarrollado por de Brito Rodríguez *et al.*, (2019), determinaron un $LC_{50} = 5,49$ mg/L para el POEA y un $LC_{50} > 100$ mg/L para el glifosato y su metabolito AMPA, en peces cebrá (*Danio rerio*). En el mismo estudio, se demostró que una formulación comercial (Round Up) con un $LC_{50} = 10,17$ mg/L afecta a las fases embrionarias de *Danio rerio*, evidenciando malformaciones y alteraciones en el desarrollo de los peces expuestos.

Aunque, la evidencia toxicológica es escasa en organismos terrestres, Bai & Ogbourne, (2016), reportaron que luego de la aplicación del herbicida en el suelo, la población de lombrices de tierra se redujo debido a que el glifosato afectó su reproducción. De la misma manera, el AMPA afectó al desarrollo de lombrices de tierra expuestas a suelos contaminados. Además, se evidenció que el glifosato afecta la química del suelo, principalmente el pH, lo cual puede tener otras implicaciones para los cultivos, la calidad del agua y afectación a otros organismos del suelo. Este estudio recalca que los efectos del glifosato en el suelo dependen de sus características fisicoquímicas, y aún es un tema que no ha sido explorado.

Por otra parte, el consumo de agua y alimentos con residuos de glifosato y AMPA representan el principal medio de contaminación para las personas (Bai & Ogbourne, 2016). Se informó que algunos herbicidas, incluido el glifosato, son

disruptores endocrinos con potenciales efectos en los seres humanos (Salazar & Aldana, 2011). Además, la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) calificó al glifosato como un agente probablemente cancerígeno (Grupo 2A) basado en su evidencia limitada en humanos y evidencia suficiente con animales, en los cuales ha causado especialmente genotoxicidad y estrés oxidativo (Bai & Ogbourne, 2016; de Brito Rodrigues *et al.*, 2019). Adicionalmente, de acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés), sugiere que el AMPA podría bioacumularse en la cadena trófica, por lo que, es una posible preocupación toxicológica (Bai & Ogbourne, 2016).

2.2. NORMATIVA AMBIENTAL APLICABLE

Debido a los efectos adversos que se han evidenciado en el ambiente y la salud humana por la presencia de glifosato en ecosistemas acuáticos, se han establecido límites para la concentración máxima de glifosato en el agua.

A nivel internacional, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) establece 700 µg/L como la concentración máxima en el agua para no causar ningún problema de salud a la población y como el nivel máximo que los ecosistemas acuáticos podrían remover naturalmente (Cordero Heredia & Sánchez, 2007). En países como Canadá y Australia se ha establecido una concentración máxima de glifosato para el agua potable de 280 µg/L y 1000 µg/L respectivamente, y en México el límite máximo permisible es de 10 µg/L en el agua. Por otra parte, en Taiwán se ha establecido 100 µg/L como concentración máxima en aguas superficiales (Hernández, 2018; Wen-Tien, 2019).

En el Ecuador, la normativa ambiental vigente no estipula un único valor umbral para el glifosato en el agua, sin embargo, en el Anexo 1: Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua (Acuerdo Ministerial 097), se determina a 0,1 mg/L como el límite permisible de compuestos organofosforados para la descarga de efluentes en cuerpos hídricos de agua dulce (Tabla 9). Para ello, se considera que el glifosato es un compuesto organofosforado (Ministerio del Ambiente, 2015).

En cuanto al AMPA, tanto a nivel nacional e internacional no existe normativa de regulación ambiental en cuerpos de agua o el agua potable. Sin embargo, se sabe que el AMPA tiene mayor persistencia y movilidad en el ambiente en comparación con el glifosato, además que puede bioacumularse en la cadena trófica, por lo que representa un riesgo para el equilibrio de los ecosistemas y para la salud pública (de Brito Rodrigues *et al.*, 2019).

2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los POAs surgen como métodos alternativos para el tratamiento de agua potable y/o residual. Aunque también se los puede utilizar como pretratamiento para transformar contaminantes orgánicos recalcitrantes en compuestos de cadena más corta que puedan tratarse mediante métodos convencionales o biológicos. La eficiencia de los POAs se basa en la generación *in situ* de una cantidad suficiente de especies oxidantes, como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (Deng & Zhao, 2015; Wang & Xu, 2012).

De esta manera, bajo las condiciones de operación adecuadas, los $\cdot\text{OH}$ atacan a las moléculas de contaminantes orgánicos presentes en el agua hasta alcanzar la mineralización; es decir, al final del tratamiento la materia orgánica se convierte en H_2O , CO_2 , y sales inorgánicas como PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , entre otros. Este proceso puede evaluarse principalmente por la medición de carbono orgánico total (COT) de una muestra de agua, y por la variación de la demanda química de oxígeno (DQO) (Parsons & Williams, 2004). Entre los POAs estudiados para el tratamiento de agua están los procesos: químicos (ej., proceso Fenton), fotoquímicos (ej., fotocátalisis heterogénea), electroquímicos (ej., electro-oxidación avanzada) y los procesos combinados como la fotoelectrocátalisis (Sirés *et al.*, 2014; Wang & Xu, 2012).

2.3.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocátalisis heterogénea consiste en irradiar con energía suficiente a un material semiconductor para producir fotooxidación. Un semiconductor posee una banda de valencia (BV) saturada de electrones (e^-) y una banda de conducción (BC) vacía, las cuales están separadas por una distancia energética o también

llamada banda prohibida o “*band gap*” (Nevárez-Martínez *et al.*, 2017). La banda prohibida es lo suficientemente pequeña, por lo que, cuando el semiconductor es irradiado con luz UV o visible los e^- de la banda de valencia (BV) ganan energía y se produce un desplazamiento o salto hacia la banda de conducción (BC) (Byrne, Subramanian, & Pillai, 2018).

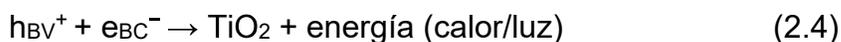
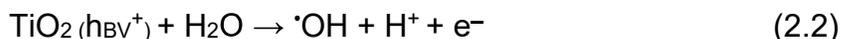
Para que este desplazamiento se produzca, la irradiación debe ocurrir con fotones de energía mayor o igual a la energía de la banda prohibida del fotocatalizador ($h\nu \geq E_g$). Este desplazamiento de electrones hacia la BC deja vacantes o “huecos” cargados positivamente (h^+) en la BV donde ocurren reacciones de oxidación, mientras que los electrones que migran hacia la BC promueven reacciones de reducción (Wang & Xu, 2012). De esta forma, se generan pares “electrón/hueco” (e_{BC}^-/h_{BV}^+) donde se llevan a cabo reacciones redox que forman especies reactivas como el $\cdot OH$ para degradar contaminantes en el agua (Byrne *et al.*, 2018; Nevárez-Martínez *et al.*, 2017).

- **DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)**

Entre los materiales fotocatalíticos estudiados, el TiO₂ ha ganado particular interés debido a su actividad fotocatalítica y sus propiedades como: no tóxico, resistente a la corrosión, biocompatible, de bajo costo, y con la capacidad de degradar un amplio espectro de contaminantes. En la naturaleza se lo puede encontrar en tres formas cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita (Nevárez-Martínez *et al.*, 2017).

En el TiO₂, la energía de banda prohibida o “*band gap*” es de 3,25 eV en fase anatasa y 3,05 eV en fase rutilo. Por lo que, para vencer esta brecha energética y promover la generación de pares “electrón/hueco” (e_{BC}^-/h_{BV}^+), es necesario irradiar con fotones de energía igual o superior a la energía de la banda prohibida o “*band gap*” ($h\nu \geq E_g$), es decir fotones del rango UV ($\lambda \leq 390$ nm) (Reacción 2.1). Los h_{BV}^+ en la BV son fuertes agentes oxidantes donde se forman $\cdot OH$ de la reacción de oxidación del agua (Reacción 2.2), y los e_{CB}^- en la BC reaccionan con especies receptoras de electrones como el O₂ para formar radicales superóxido (O₂⁻), el cual también actúa como una especie oxidante de contaminantes en el agua (Reacción 2.3) (Nevárez-Martínez *et al.*, 2017). Sin embargo, no todos los pares “electrón/hueco” (e_{BC}^-/h_{BV}^+) participan efectivamente en reacciones redox sobre la

superficie del TiO_2 ; es decir algunos e_{BC}^- que se encuentran en la BC regresan a ocupar los h_{BV}^+ generados en la BV, disipando energía en forma de radiación electromagnética o calor (Reacción 2.4). Este proceso se conoce como “recombinación de cargas”, por lo que, la cantidad de $\cdot\text{OH}$ disminuye y con ello la degradación de la materia orgánica (Nevárez-Martínez *et al.*, 2017).



De esta manera, la recombinación de las cargas es la principal limitante de la fotocatalisis, puesto que limita la formación de especies oxidantes y disminuye la eficiencia de este proceso en el tratamiento de aguas residuales (Byrne *et al.*, 2018; Nevárez-Martínez *et al.*, 2017). El mecanismo de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 se presenta en la Figura 3.

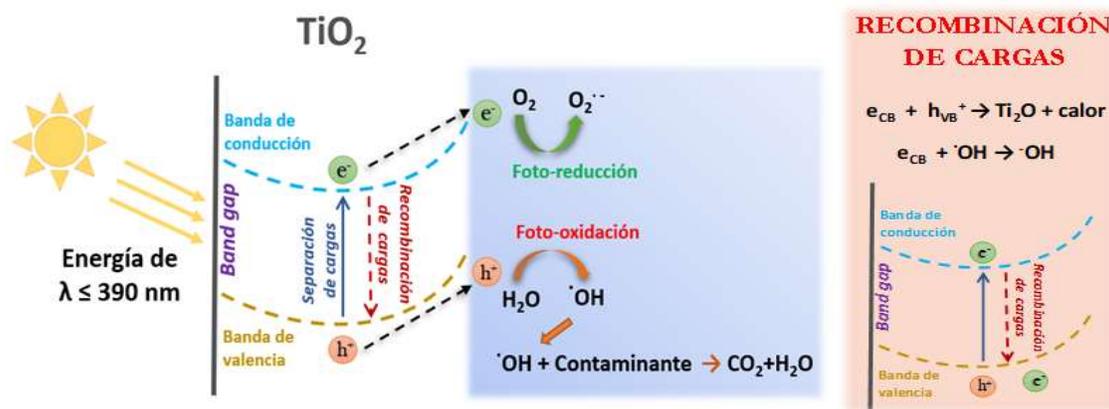


Figura 3. Mecanismo de fotocatalisis con TiO_2 aplicada en la degradación de contaminantes en el agua

Elaborado por: Alulema, 2020

2.3.2. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA AVANZADA

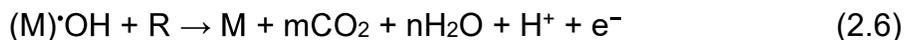
La oxidación electroquímica avanzada consiste en suministrar energía eléctrica a través de una fuente de alimentación conectada a dos electrodos (cátodo y ánodo) situados dentro de un reactor electroquímico (Brillas & Martínez-Huitle, 2015). En

el ánodo ocurren reacciones de oxidación convirtiendo a las moléculas de agua en radicales $\cdot\text{OH}$ (Moreira *et al.*, 2017; Sillanpää & Shestakova, 2017).

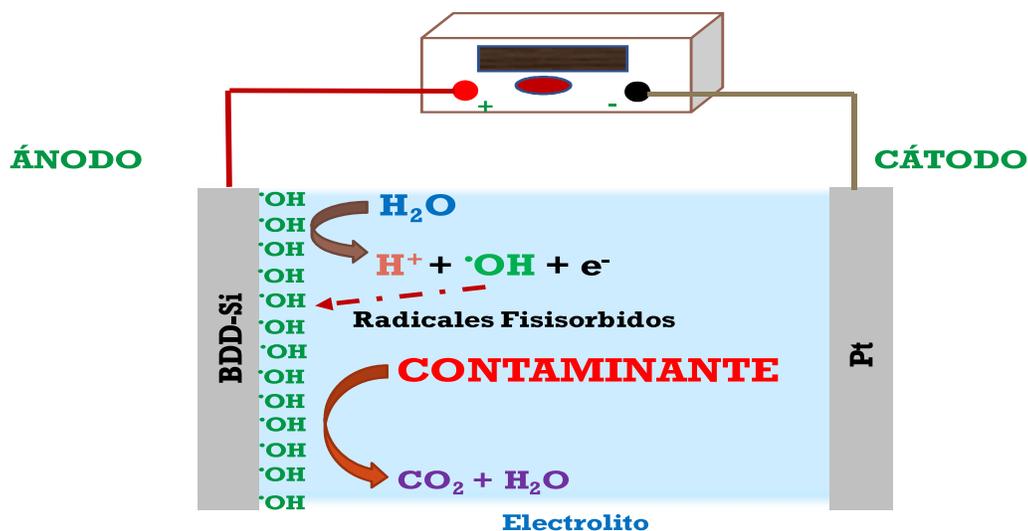
La selectividad y eficiencia de la oxidación electroquímica depende del material del electrodo usado como ánodo, sobre el cual puede ocurrir un mecanismo de oxidación directa e indirecta (Brillas & Martínez-Huitle, 2015). En el primer caso, los contaminantes se oxidan mediante la reacción de transferencia directa de electrones desde las moléculas de contaminantes orgánicos hacia la superficie del ánodo. Mientras que la oxidación indirecta consiste en generar especies químicas altamente reactivas en la superficie del ánodo (M), que actúan como especies intermediarias para oxidar o degradar la compuestos orgánicos presentes en el medio acuoso (Reacción 2.5) (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).



Además, con base en las reacciones de oxidación asociadas al material del electrodo, los ánodos se han clasificado en ánodos activos y no activos. Actualmente, los ánodos no activos son de mayor interés debido a que permiten alcanzar mayores eficiencias en el tratamiento del agua; esto ocurre porque los ánodos no activos no reaccionan con los $\cdot\text{OH}$ electrogenerados fisisorbidos en la superficie del ánodo, por lo que, éstos radicales permanecen disponibles para lograr una completa mineralización del contaminante orgánico (R) (Reacción 2.6) (Sillanpää & Shestakova, 2017).



En este sentido, el diamante dopado con boro (DDB) es considerado el electrodo "no activo" más adecuado para el tratamiento y/o degradación de moléculas orgánicas (Moreira *et al.*, 2017; Sillanpää & Shestakova, 2017). El mecanismo de la oxidación electroquímica se presenta en la Figura 4.



Otros oxidantes



Figura 4. Mecanismo de la oxidación electroquímica en el tratamiento de agua.

Elaborado por: Alulema, 2020

- **DIAMANTE DOPADO CON BORO (DDB)**

Los electrodos de DDB se han utilizado en la oxidación electroquímica como un material emergente y muy prometedor que exhibe buenas propiedades químicas y electroquímicas que permiten generar grandes cantidades de radicales $\cdot\text{OH}$, esenciales en el tratamiento electroquímico del agua (Brillas & Martínez-Huitle, 2015). Estos electrodos son preparados mediante la deposición de una capa de diamante sobre un sustrato que generalmente suele ser silicio (Si), esto ayuda al flujo de corriente que se transmite en el electrodo y a su vez sirve como soporte mecánico (Brillas & Martínez-Huitle, 2015; Panizza & Cerisola, 2009). El diamante sin dopar presenta una buena estabilidad química y electroquímica, alta conductividad térmica, alta dureza y nula conductividad eléctrica. Sin embargo, cuando el diamante es dopado con boro se convierte en un material con elevada conductividad eléctrica sin perder sus demás propiedades, lo cual, lo hace apto para ser utilizado como electrodo en procesos electroquímicos (Panizza & Cerisola, 2009; Sillanpää & Shestakova, 2017).

En cuanto a las características electroquímicas, probablemente la característica más importante es una ventana de potencial extremadamente amplia. La Figura 5

muestra la ventana de potencial del electrodo de DDB comparado con un electrodo de platino (Pt). Esta figura muestra que la reacción de oxidación del agua en el DDB es un proceso lento, puesto que, la evolución de hidrógeno ocurre a -1,25 V mientras que la reacción de evolución de oxígeno (REO) ocurre a 2,5 V. Esta ventana de potencial es mayor en comparación con el electrodo de platino, lo cual es una ventaja del DDB, debido a que es posible generar una mayor cantidad de especies oxidantes antes de la formación de oxígeno. Cabe mencionar que, el radical $\cdot\text{OH}$ es un intermediario de la conversión del agua a oxígeno (Reacción 2.5), aunque también pueden formarse otros oxidantes como el ozono y peróxido de hidrógeno (Sillanpää & Shestakova, 2017).

Es por ello que, para generar los $\cdot\text{OH}$ en la superficie del electrodo la variable más importante es el potencial aplicado (E_{anod}), al no tener un control adecuado de éste, se corre el riesgo de que la reacción predominante sea la reacción de evolución de oxígeno (REO) (Reacción 2.7); sin embargo, a pesar de que ésta siempre ocurre no debería ser la reacción predominante porque reduce la eficiencia del proceso de tratamiento del agua (Panizza & Cerisola, 2009; Sillanpää & Shestakova, 2017).

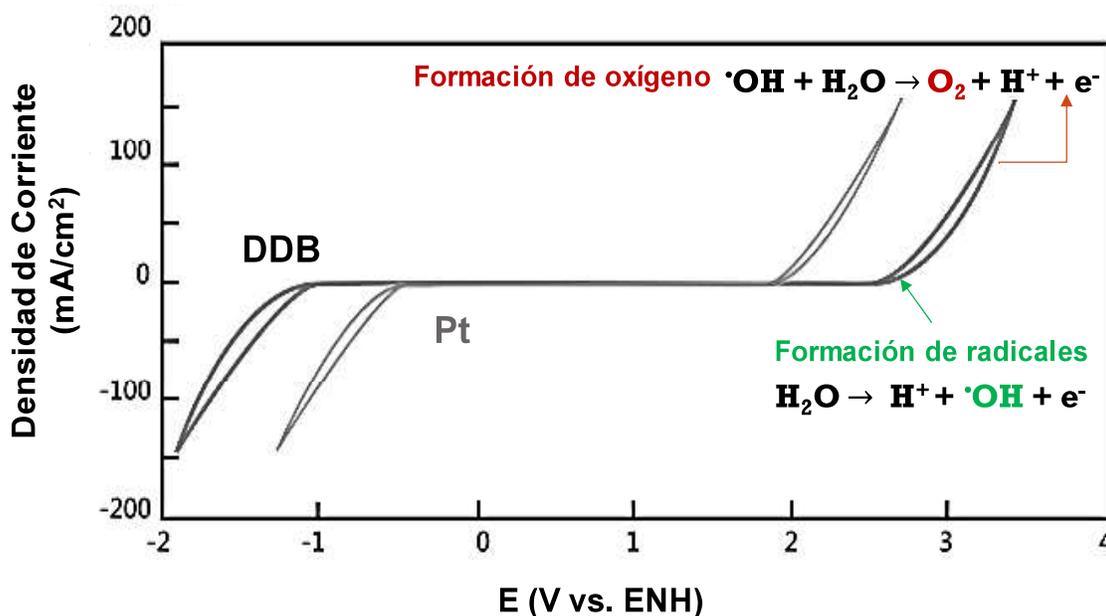
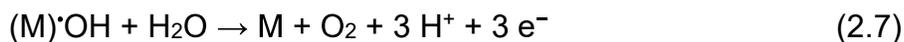


Figura 5. Ventana de potencial de oxidación del agua en el electrodo de DDB

Elaborado por: Alulema, 2020

2.4. FOTOELECTROCATÁLISIS

La FEC es una tecnología emergente que resulta de combinar un proceso de oxidación electroquímica con la fotocatalisis. Esta combinación ha permitido incrementar la eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes y optimizar el tiempo de tratamiento del agua en comparación con la fotocatalisis y la oxidación electroquímica cuando operan por separado (García-Segura & Brillas, 2017; Peleyeju & Arotiba, 2018; Wang & Xu, 2012).

La FEC se lleva a cabo en un reactor electroquímico con incidencia de luz UV o visible (Bessegato, Guaraldo, & Brito, 2015). A continuación, se aborda el mecanismo de funcionamiento de la FEC, los parámetros de operación que influyen en el tratamiento de aguas mediante FEC y las características del fotoánodo.

2.4.1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LA FEC

En la fotoelectrocatalisis, con la irradiación de luz UV o visible que incide en el material semiconductor del fotoánodo ocurre un proceso fotocatalítico que genera pares “electrón/hueco” (e_{BC}^-/h_{BV}^+) donde se llevan a cabo reacciones redox (Reacción 2.2). Sin embargo, como se mencionó anteriormente, los pares “electrón/hueco” (e_{BC}^-/h_{BV}^+) pueden ser recombinados; en otras palabras, los e_{CB}^- en la banda de conducción vuelven a ocupar los h_{VB}^+ disponibles en la banda de valencia, lo cual limita la formación de especies oxidantes en el semiconductor (Reacción 2.4) (Bessegato *et al.*, 2015; García-Segura & Brillas, 2017).

Como solución para la recombinación de los pares “electrón/hueco” (e_{BC}^-/h_{BV}^+) en el semiconductor, se combina la fotocatalisis con la oxidación electroquímica. Este método combinado consiste en aplicar una densidad de corriente eléctrica constante (j) o un potencial anódico constante (E_{anod}) a un electrodo que tiene una película semiconductor depositada en su superficie, la cual es irradiada con luz UV o visible. Este proceso permite que los e_{BC}^- de la banda de conducción se envíen al cátodo dejando una mayor cantidad de h_{BV}^+ disponibles en la banda de valencia del semiconductor (Bessegato *et al.*, 2015; Zarei & Ojani, 2017). De esta manera, a la vez que se consigue evitar la recombinación de los pares

“electrón/hueco” (e_{BC^-}/h_{BV^+}) en el semiconductor, también se generan especies oxidantes fisisorbidas en la superficie del ánodo (Reacción 2.5); resultando en un incremento en la cantidad de especies oxidantes disponibles para degradar y mineralizar los contaminantes orgánicos del agua (Bessegato *et al.*, 2015; Garcia-Segura & Brillas, 2017).

Por otra parte, el potencial anódico o densidad de corriente aplicada al fotoánodo facilita el movimiento electrónico entre las dos bandas energéticas, BV y BC, provocando que las reacciones fotocatalíticas puedan ocurrir incluso con longitudes de onda más largas; es decir sería posible utilizar luz visible en lugar de fuentes artificiales de luz ultravioleta. Esto permitiría mejorar la eficiencia del fotoánodo y acelerar la degradación de compuestos orgánicos en comparación con la fotocatalisis y la oxidación electroquímica (Peleyeju & Arotiba, 2018). La Figura 6 ilustra el mecanismo de degradación de contaminantes orgánicos a través de fotoelectrocatalisis.



Figura 6. Mecanismo de funcionamiento de la FEC aplicada en la degradación de contaminantes orgánicos.

Elaborado por: Alulema, 2020

2.4.2. REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS

Los reactores fotoelectroquímicos pueden operar en condiciones batch o de flujo, disponen de espacios o ventanas que permiten que la radiación de luz alcance la superficie expuesta del fotoánodo con una pérdida mínima de la radiación incidente (Zarei & Ojani, 2017). Estos sistemas se componen de un par de electrodos (ánodo y cátodo), un potencióstato o fuente de alimentación para proporcionar energía eléctrica, y una fuente de luz dispuesta dentro o fuera del reactor para iluminar y activar al fotoánodo. El esquema de un sistema fotoelectroquímico con una fuente de luz interna, también se presenta en la figura 6 (García-Segura & Brillas, 2017).

Estos reactores se rigen por la ley de Ohm ($V = IR$), de forma que pueden operar manteniendo un voltaje constante o intensidad de corriente constante; siendo este último el proceso más aplicado. Por lo que, tanto en los procesos de electrólisis, así como en la fotoelectrólisis es importante determinar la corriente límite (I_{lim}) o densidad de corriente límite (j_{lim}) que se puede aplicar para así determinar un régimen óptimo de trabajo (Marsden, 2016). Cabe mencionar que, la densidad de corriente se expresa como la unidad de corriente eléctrica por unidad de superficie del electrodo y sus unidades son mA/cm².

Además, la corriente eléctrica aplicada fluye del ánodo al cátodo debido a la diferencia de potencial eléctrico que hay entre los electrodos. El voltaje del sistema se determina utilizando un multímetro, este valor de potencial se conoce como potencial de celda (E_{celda}), el cual permite controlar el consumo energético del reactor durante el proceso de oxidación de contaminantes en un determinado tiempo. De la misma manera, se controla el potencial anódico (E_{anod}) para asegurar que las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo están formando especies oxidantes, principalmente $\cdot OH$. Este valor de potencial al que se forman los $\cdot OH$ deber ser menor al potencial de evolución de oxígeno, debido a que, la formación de oxígeno afecta a la eficiencia de procesos electroquímicos de degradación (Espinoza-Montero *et al.*, 2013).

2.4.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FEC

La efectividad del proceso de tratamiento puede ser influenciada por diversos parámetros de operación. Los más importantes son el potencial aplicado (E_{anod}) o la densidad de corriente (j) y la intensidad de luz, debido a que están fuertemente relacionados y participan conjuntamente en la efectividad del proceso (Mazierski *et al.*, 2019). Otras variables importantes son el electrolito soporte, la naturaleza del cátodo, la velocidad de agitación, la concentración de O_2 y la temperatura de la solución (Moreira *et al.*, 2017; Zarei & Ojani, 2017).

- **Densidad de corriente (j) y el potencial anódico (E_{anod})**

Generalmente, a mayor densidad de corriente (j) o potencial anódico (E_{anod}), se puede alcanzar una mayor eficiencia de degradación, esto se debe principalmente a una disminución en la tasa de recombinación de electrones. Sin embargo, la j o E_{anod} óptimo están relacionados y dependen de las propiedades del material anódico, la intensidad de luz y la concentración del compuesto orgánico (Moreira *et al.*, 2017). Si el E_{anod} excede el potencial al cual se generan los $\cdot OH$, la eficiencia de degradación disminuye debido a que se promueve la oxidación del agua directamente hasta O_2 , en lugar de generar radicales $\cdot OH$ (Zarei & Ojani, 2017). Además, un excesivo aumento del E_{anod} , puede afectar a la película del semiconductor formada sobre el electrodo, causando desprendimiento o pérdida del material depositado en su superficie (Espinola-Portilla *et al.*, 2017). Mientras que, un potencial demasiado bajo es insuficiente para separar los pares “electrón/hueco” ($e_{\text{BC}}^-/h_{\text{BV}}^+$) en la superficie del electrodo (Zarei & Ojani, 2017).

Además, la densidad de corriente óptima debe tomar en cuenta no solo la eficiencia alcanzada en la degradación del contaminante, sino también la factibilidad del proceso en términos de consumo de energía para la operación del reactor fotoelectroquímico. En general, cuando la densidad de corriente o potencial anódico supera un valor límite se obtiene una menor eficiencia de degradación y un mayor consumo de energía (Moreira *et al.*, 2017).

- **Efecto de la intensidad de luz**

En sistemas fotoelectroquímicos es posible utilizar una fuente de luz natural o artificial. La intensidad de luz influye en la cantidad de e_{BC}^- fotogenerados que deben ser extraídos y enviados al cátodo con la j o E_{anod} aplicado (Daghrir *et al.*, 2012). Generalmente a mayor intensidad de luz UV, la descomposición de los compuestos orgánicos aumenta debido a que se incrementa la concentración de $\cdot OH$ (Daghrir *et al.*, 2012). Sin embargo, a mayor intensidad de luz se requiere mayor intensidad de corriente para movilizar eficientemente los e_{BC}^- al cátodo, lo cual involucra un mayor consumo energético. Por otra parte, la distribución de la intensidad de luz dentro del reactor también debe considerarse teniendo en cuenta la posición (interna o externa) y la distancia de la fuente de luz al fotoánodo (García-Segura & Brillas, 2017).

- **Efecto del electrolito soporte**

La adición de una sustancia electrolítica aumenta la conductividad de la solución y facilita el paso de corriente eléctrica, lo cual es beneficioso porque reduce el consumo energético durante el proceso (Zarei & Ojani, 2017). Además, el electrolito al reducir la resistencia eléctrica del medio representa una gran ventaja porque evita la rápida recombinación entre los pares electrón/hueco fotogenerados (Daghrir *et al.*, 2012).

El sulfato de sodio (Na_2SO_4) es el electrolito más frecuentemente utilizado en procesos electrolíticos, debido a que, los iones sulfato no se consideran contaminantes y pueden encontrarse de manera natural en el agua. Actúa como un intermediario para la formación de otras especies reactivas, como los peroxodisulfatos ($S_2O_8^{2-}$) los cuales ayudan a la oxidación indirecta de la materia orgánica (García-Segura & Brillas, 2017; Zarei & Ojani, 2017).

- **Efecto del cátodo o contraelectrodo**

En la FEC, el cátodo o contraelectrodo funciona como un aceptor de electrones de los pares “electrón/hueco” fotogenerados para favorecer la formación de $\cdot OH$ e incrementar la eficiencia del tratamiento (Daghrir *et al.*, 2012; Zarei & Ojani, 2017). Además, sobre el cátodo es posible generar especies oxidantes útiles, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) dentro del fotoreactor si se utiliza como un cátodo

bifuncional. En estos sistemas, el H_2O_2 generado actúa como un aceptor de electrones, el cual también contribuye a evitar la recombinación de pares “electrón/hueco” y promueve la formación de $\cdot\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{O}_2 + e_{\text{CB}}^- \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$) (Daghrir *et al.*, 2012; Zarei & Ojani, 2017).

- **Otros factores**

La cantidad de O_2 disuelto también puede evitar la recombinación de los pares “electrón/hueco” fotogenerados, debido a que, es un aceptor de electrones para formar especies reactivas, como superóxidos. Además, la temperatura, la velocidad de agitación, la concentración del contaminante y el volumen de agua dentro del reactor, determinan la cinética de degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso (Daghrir *et al.*, 2012; Garcia-Segura & Brillas, 2017; Zarei & Ojani, 2017).

2.5. FOTOÁNODO

El fotoánodo es la base del mecanismo de funcionamiento de la FEC, éste se forma por un electrodo comúnmente utilizado en oxidación electroquímica sobre el cual se soporta un material semiconductor con propiedades fotocatalíticas; la combinación de ambos materiales incrementa la cantidad de $\cdot\text{OH}$ generados (Garcia-Segura & Brillas, 2017; Peleyeju & Arotiba, 2018).

Diversos materiales semiconductores se han utilizado para la formación de fotoánodos, sin embargo, los más utilizados son aquellos basados en dióxido de titanio (TiO_2) depositado en la superficie de un material conductor usado como soporte (Garcia-Segura & Brillas, 2017; Peleyeju & Arotiba, 2018). Entre los materiales conductores están: vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés), vidrio de óxido de estaño indio (ITO, por sus siglas en inglés), titanio (Ti), acero inoxidable y recientemente se ha aplicado diamante dopado con boro (DDB) (Espinola-Portilla *et al.*, 2017; Zarei & Ojani, 2017).

Se han empleado diferentes técnicas para preparar el fotoánodo entre las cuales están: el recubrimiento por inmersión (dip coating, en inglés), revestimiento por rotación (spin coating, en inglés) o deposición electroforética. Para estas técnicas

se ha empleado un fotocatalizador comercial nanoparticulado o se emplea un precursor para la síntesis (Peleyeju & Arotiba, 2018; Zarei & Ojani, 2017).

El grosor de la película fotocatalítica formada es un parámetro importante porque influye en la fotocorriente y estabilidad del fotoánodo. Espínola Portilla *et al.*, (2017), en su estudio han reportado que una película gruesa es beneficiosa porque posee una mayor capacidad fotocatalítica, pero se vuelve menos estable e inhibe la actividad del material de soporte, por el contrario, una película demasiado fina muestra una baja capacidad fotocatalítica.

2.6. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL FOTOÁNODO

Uno de los métodos aplicados para la síntesis de TiO₂ es el método sol-gel, el cual utiliza una sustancia precursora para la formación del fotocatalizador. Este método se combina con la técnica de recubrimiento por rotación (spin-coating, en inglés) para obtener fotoelectrodos con una delgada película de TiO₂ (Madriz *et al.*, 2016). Las características electroquímicas pueden ser estudiadas mediante técnicas electroquímicas, entre ellas está la voltametría cíclica. Mientras que, las características morfológicas y la composición química del fotoánodo se determinan mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, respectivamente. Adicionalmente, la fase cristalina del TiO₂ puede determinarse mediante espectroscopía de difracción de rayos X (Manickam *et al.*, 2019).

2.6.1. MÉTODO SOL-GEL / SPIN-COATING

El método sol-gel permite la formación de materiales amorfos o policristalinos *in situ* sobre un material conductor mediante el uso de una solución precursora (Mosquera *et al.*, 2015). En este método se utiliza una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol), que se hidroliza y condensa para formar un gel. Posteriormente, para formar una película sobre el sustrato, el precursor se reviste sobre un sustrato conductor, se seca y finalmente se calcina a temperaturas superiores a 400 °C (Mera, 2012). A menudo, el recubrimiento se repite un par de veces para lograr el espesor deseado de la película del fotocatalizador (Huang *et al.*, 2017). Entre los materiales precursores que se han empleado en la síntesis de

películas de TiO_2 están: tetraisopropóxido de titanio, tetracloruro de titanio y el oxisulfato de titanio (Mosquera *et al.*, 2015).

Por otra parte, el método spin-coating o recubrimiento por rotación, ha sido utilizado para recubrir con materiales semiconductores un material de soporte (Mera, 2012). En este proceso se emplea un equipo conocido como spin-coater y una solución del material a depositar. En este procedimiento se deposita un exceso del material de interés sobre el sustrato en estado estático o en rotación. Con la rotación a altas velocidades, el líquido fluye radialmente impulsado por la fuerza centrífuga logrando una distribución uniforme del material sobre el sustrato (Huang *et al.*, 2017)

2.6.2. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica (VC) consiste en una perturbación cíclica de potencial en función del tiempo, Figura 7A. Es una técnica electroquímica comúnmente empleada para estudiar el proceso de oxidación y reducción de especies moleculares (Elgrishi *et al.*, 2018). En esta técnica se obtiene como respuesta la corriente (I) a medida que se varía el potencial (E) aplicado a un electrodo, desde un potencial inicial o mínimo (E_{\min}) hasta un potencial máximo (E_{\max}), que luego regresa a su valor inicial, es decir el E_{\min} . La respuesta obtenida es un voltamograma cíclico, donde el eje x representa el potencial impuesto por el sistema y el eje y la corriente medida por el electrodo en función del potencial aplicado, Figura 7B (Baeza & Garcia, 2011).

Este proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica compuesta por una sustancia electrolítica y tres electrodos: electrodo de referencia (AgCl/Ag), electrodo de trabajo y contraelectrodo. En este sistema, se usa un dispositivo electrónico conocido como potencióstato, para controlar el potencial aplicado al electrodo de trabajo en función del potencial del electrodo de referencia, el cual tiene un potencial de equilibrio definido y estable, mientras que el contraelectrodo completa el circuito eléctrico. La corriente se registra a medida que los electrones fluyen entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (Elgrishi *et al.*, 2018).

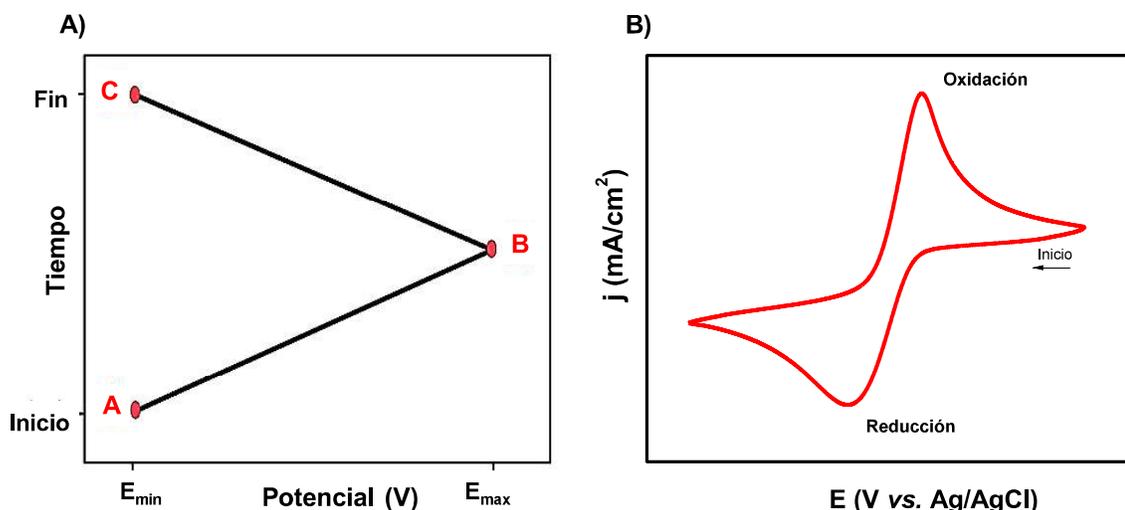


Figura 7. A) Potencial (V) función del tiempo para un experimento de VC y
B) Voltamograma cíclico para un proceso redox

Elaborado por: Alulema, 2020

2.6.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología de un material puede ser analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). El SEM se fundamenta en la formación de un haz de electrones de alta energía que incide en la superficie del material estudiado. Este haz de electrones interactúa con los electrones de la muestra generando electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X en cada punto de barrido como respuesta al impacto electrónico inicial (Girão, Caputo, & Ferro, 2017). Los electrones secundarios son detectados a través de un dispositivo electrónico que convierte en una señal digital e interpreta dicha señal como intensidad de color, lo cual permite construir una imagen. Los electrones retrodispersados pueden generar más electrones secundarios al salir de la muestra (Girão *et al.*, 2017). Con la imagen obtenida por este método es posible determinar la distribución y tamaño de partículas de la muestra analizada (García-Segura & Brillas, 2017).

2.6.4. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

En la espectroscopía de rayos X dispersivos de energía (EDS, por sus siglas en inglés), los rayos X emitidos por el barrido del haz de electrones en la muestra son las señales analíticas empleadas para conocer la composición elemental de una

muestra, puesto que el espectro de rayos X que se obtiene del análisis proporciona información cualitativa y cuantitativa. De esta manera, con el espectro EDS es posible identificar y cuantificar en porcentaje los elementos químicos que componen la muestra analizada (Girão *et al.*, 2017).

2.6.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X o XRD, por sus siglas en inglés, es una técnica de caracterización que permite conocer la estructura cristalina de material sólido (Epp, 2016). Este proceso ocurre cuando una onda electromagnética de longitud de onda del orden de magnitud de 1 \AA interactúa con una matriz ordenada de átomos, como lo es un cristal. Cuando la onda electromagnética interactúa con los electrones de un átomo, el átomo mismo dispersa una onda secundaria en todas las direcciones. Las ondas secundarias producidas dan lugar a fenómenos de interferencia que producen rayos difractados dispersos a lo largo de direcciones bien definidas. Las direcciones y las intensidades de los rayos difractados dependen de la simetría del cristal, del número atómico, la distribución espacial de los átomos dentro del cristal, de esta manera, el conjunto de rayos difractados provee información sobre la estructura atómica tridimensional del cristal; obteniendo un patrón de difracción de rayos X característico para la muestra analizada (Cassetta, 2014).

CAPÍTULO 3.

METODOLOGÍA

Las actividades que se llevaron a cabo para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo fueron:

1. Preparación del fotoánodo de TiO_2/DDB con el número óptimo de capas o recubrimientos de TiO_2 para modificar un electrodo de DDB.
2. Caracterización morfológica y elemental del fotoánodo de TiO_2/DDB mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, y adicionalmente difracción de rayos X; y caracterización electroquímica mediante voltametría cíclica.
3. Degradación y mineralización de glifosato en soluciones sintéticas, mediante oxidación electroquímica empleando un electrodo de DDB y fotoelectrocatalisis en oscuridad y con radiación de luz UV usando el fotoánodo de TiO_2/DDB .

3.1. PREPARACIÓN DEL FOTÁNODO

La preparación del fotoánodo se realizó mediante el método sol-gel usando oxisulfato de titanio (TiOSO_4) en peróxido de hidrógeno 3,0 % v/v como solución precursora para formar una película de TiO_2 sobre la superficie de un electrodo de DDB. Inicialmente, se emplearon 4 piezas de DDB (2A, 4B, 5C, 7D) como sustrato para estudiar el número óptimo de recubrimientos que debe ser aplicado sobre el electrodo que funcionó como fotoánodo. Antes de la modificación, se realizó una limpieza electroquímica a cada sustrato en una disolución de ácido sulfúrico 0,1 M para eliminar ciertas impurezas presentes en la superficie del electrodo.

La modificación de los electrodos de DDB se realizó por el método de recubrimiento por rotación o spin coating aplicando 900 μL de la solución precursora sobre el sustrato de DDB mientras rotaba a una velocidad de 3000 rps durante 40 s en el equipo *Laurell Spin Coater WS-650HZB-23B*, posteriormente la película se secó a 150 °C sobre una plancha de calentamiento. Este procedimiento

se realizó 2, 4, 5, y 7 veces consecutivas (capas) sobre los electrodos A, B, C y D respectivamente. Los sustratos fueron sometidos a calcinación a 500 °C durante 8 horas con el propósito de promover la síntesis de la película de TiO₂ en la superficie del electrodo (Meher, 2014). La Figura 8 muestra el procedimiento seguido para la modificación de los electrodos de DDB.

Se estudió la respuesta electroquímica de los electrodos antes y después de la modificación mediante voltametría cíclica en una disolución 2 mM de ferricianuro de potasio (K₃[Fe(CN)₆]) como analito y 0,1 M de cloruro de potasio (KCl) como electrolito. Con los voltamogramas obtenidos, se determinó el número óptimo de recubrimientos de TiO₂ que se deben aplicar para modificar el DDB. Para ello, se empleó como variables de respuesta a la intensidad de corriente de pico de oxidación y reducción del analito (j_{oxid} y j_{red}), y a la constante cinética de transferencia de electrones (k°) (Espinola-Portilla *et al.*, 2017; Nicholson, 1965).

Con el número óptimo de recubrimientos, se preparó el fotoánodo de TiO₂/DDB para ser aplicado en los experimentos de degradación. Para ello, se empleó un electrodo circular de DDB ($r = 3,5$ cm) y se modificó siguiendo las condiciones anteriormente descritas para la modificación de los electrodos. Antes de la modificación se realizó una limpieza electroquímica al DDB en una disolución de ácido sulfúrico 0,05 M, aplicando 0,1 A durante 10 min con el propósito de eliminar ciertas impurezas presentes en la superficie del electrodo.

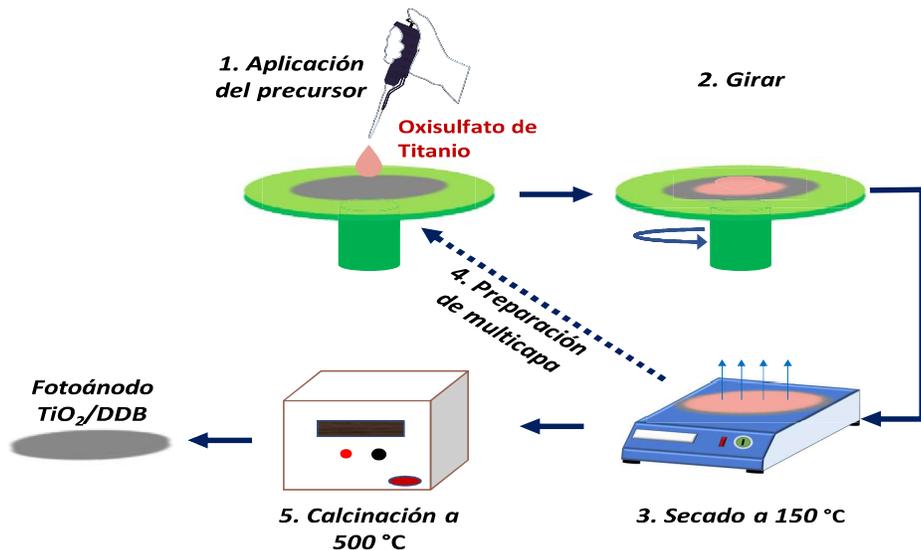


Figura 8. Modificación del DDB mediante el método sol-gel/spin-coating

Elaborado por: Alulema, 2020

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOTOÁNODO

El electrodo de DDB se caracterizó antes y después de la modificación con el fin de comprobar la formación del fotocatalizador en la superficie del electrodo. Las características electroquímicas se evaluaron en una celda electroquímica de tres electrodos mediante voltametría cíclica, mientras que las características superficiales y morfológicas se analizaron mediante SEM, EDS y XRD.

3.2.1. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y SUPERFICIAL

Se emplearon las técnicas de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva de rayos X y difracción de rayos X, debido a que son técnicas de análisis de materiales que permiten conocer las características superficiales y la composición química del fotoánodo (Girão *et al.*, 2017). La Tabla 1 presenta información referente a las técnicas de análisis empleadas.

Tabla 1. Técnicas empleadas en la caracterización morfológica y superficial del fotoánodo

Técnica de Análisis	Equipo	Resultado
Microscopía electrónica de barrido, SEM	Microscopio TESCAN, modelo MIRA 3	Imagen de la superficie del electrodo
Espectroscopía de energía de dispersión, EDS	Microscopio TESCAN, modelo MIRA 3	Elementos químicos que componen la muestra y su cantidad
Espectroscopía de difracción de rayos X (XRD)	Difractómetro Panalytical, modelo Empirium	Estructura cristalina de un sólido

Elaborado por: Alulema, 2020

3.2.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para la caracterización electroquímica se utilizó un potenciostato marca CH Instruments (CHI 1230C) conectado a una celda electroquímica empleando el DDB o TiO₂/DDB como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un alambre de platino (Pt) como contraelectrodo.

La caracterización electroquímica se dividió en dos partes:

1. Se estudió la respuesta electroquímica de los electrodos de DDB y el fotoánodo TiO₂/DDB en oscuridad y con luz UV frente al ferricianuro de potasio K₃[Fe(CN)₆] 2 mM en cloruro de potasio (KCl) 0,1 M como electrolito soporte, mediante voltametría cíclica. Se empleó el ferricianuro de potasio debido a que tiene propiedades redox y una señal voltamétrica conocida. Se burbujeó la solución con gas nitrógeno (N₂) para eliminar la interferencia del oxígeno en este proceso. Se utilizó una lámpara de luz UVC marca COODIA Internal UV Sterilizer de 9 W y $\lambda = 254$ nm para iluminar al fotoánodo y activar el efecto fotocatalítico del TiO₂ formado sobre el electrodo. En la Tabla 2 se presentan los parámetros con los que se realizó el estudio voltamétrico.
2. Se estudió la respuesta electroquímica del electrodo de DDB y el fotoánodo de TiO₂/DDB frente al glifosato en sulfato de sodio 0,05 M como electrolito soporte, mediante voltametría cíclica. Este análisis se realizó para estimar el potencial anódico al cual ocurre la oxidación del glifosato (Oliveira *et al.*, 2019). Con base en este procedimiento, se determinaron las densidades de corriente aproximadas, $j = \text{mA/cm}^2$, que podrían utilizarse en los ensayos de degradación de glifosato.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos empleados para la voltametría cíclica

Parámetro	Valores
Ventana de trabajo	$E_{\text{max}} = 1,0 \text{ V} - E_{\text{min}} = -0,6 \text{ V}$ $E_{\text{max}} = 2,5 \text{ V} - E_{\text{min}} = 0 \text{ V}$
Velocidad de barrido	0,1 V/s
Volumen de solución	30 mL
Tiempo de Burbujeo (N ₂)	2 min

Elaborado por: Alulema, 2020

3.3. EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO

Los ensayos experimentales de degradación se realizaron a escala de laboratorio y en tres etapas: Etapa 1: oxidación electroquímica con el electrodo de DDB, Etapa 2: fotoelectrocatalisis con el fotoánodo de TiO_2/DDB en oscuridad y Etapa 3: fotoelectrocatalisis con el fotoánodo iluminado con una lámpara de luz UV 9W.

Se utilizó un estándar analítico de glifosato ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$) marca SIGMA ALDRICH de 98,0 % de pureza para preparar la disolución de trabajo de 50 mg/L y sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0,05 M como electrolito para incrementar la conductividad de la solución. La Figura 9 muestra un esquema de los ensayos experimentales de degradación de glifosato.

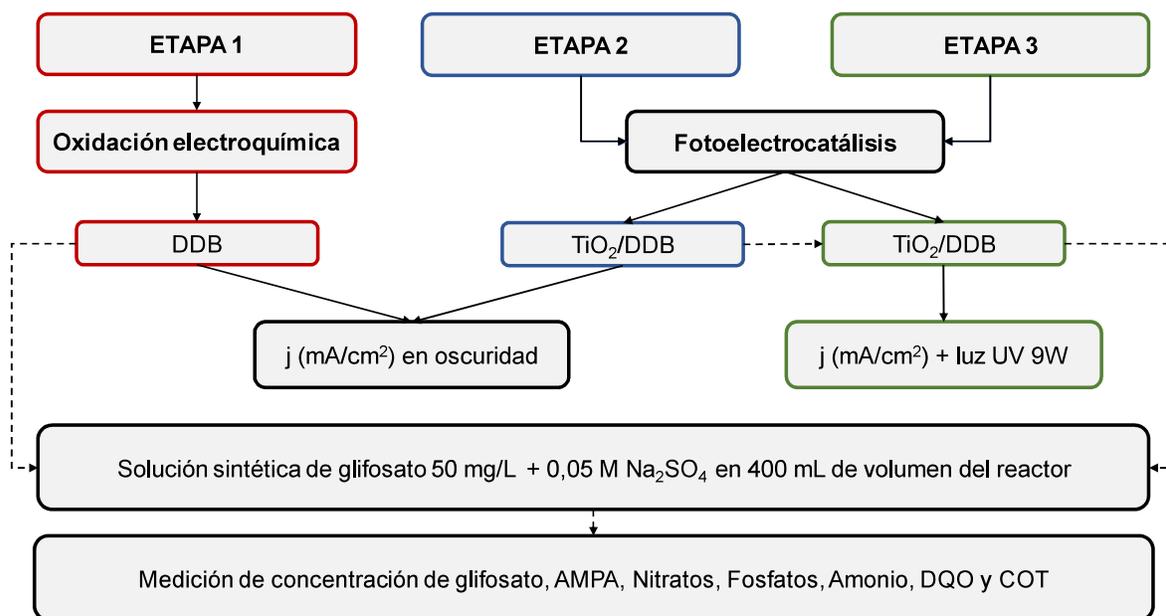


Figura 9. Esquema de las etapas de ensayos de degradación de glifosato.

Elaborado por: Alulema, 2020

Se utilizó un reactor electroquímico tipo batch de 400 mL de capacidad, provisto de un electrodo circular de DDB o TiO_2/DDB como ánodo y un cátodo de malla de Pt, separados 1,2 cm de distancia. El reactor se acopló a una fuente de poder GW INSTEK SPS 36V 10A y a una lámpara de luz UV de $\lambda = 254$ nm colocada dentro de un tubo de cuarzo y dispuesta dentro del reactor para la etapa 3. Además, el reactor se colocó dentro de una caja de madera para evitar la incidencia de factores externos. En la Figura 10 se muestra el esquema del reactor empleado

en los ensayos de degradación por OE y FEC. Los materiales y el sistema con el que se trabajó en el Laboratorio de Electroquímica Fundamental y Aplicada de la PUCE se presentan en el Anexo 8.

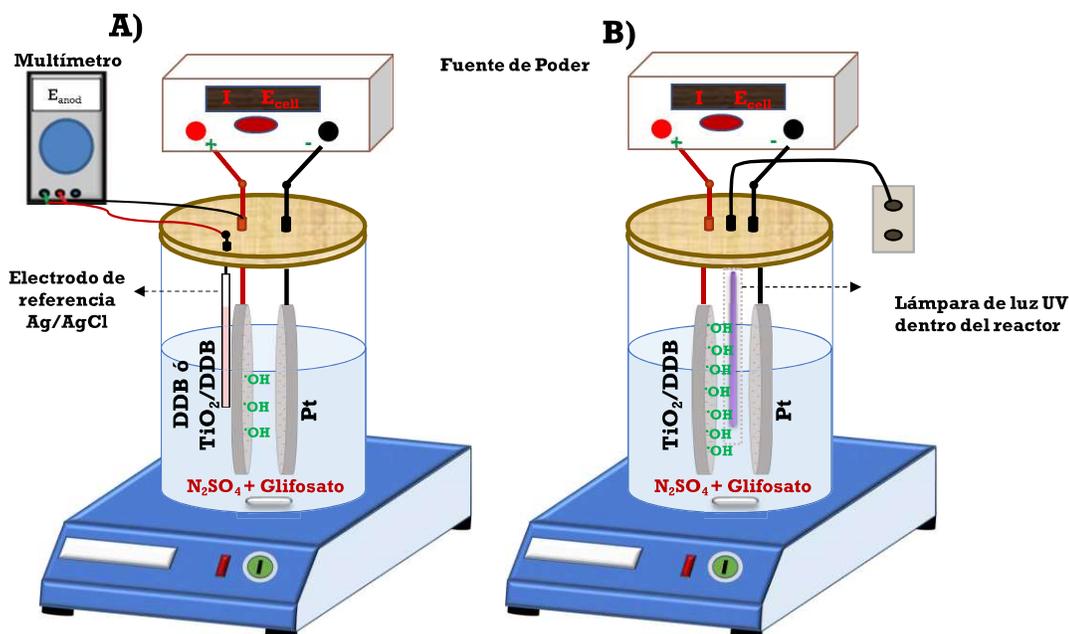


Figura 10. Reactor empleado en A) oxidación electroquímica y FEC en oscuridad y B) FEC con luz UV.

Elaborado por: Alulema, 2020

3.4. ETAPA 1: OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GLIFOSATO

En esta etapa se estudió la degradación de glifosato con el electrodo de DDB sin modificación, se utilizó el reactor electroquímico anteriormente descrito. El propósito de esta etapa fue determinar las condiciones de operación del reactor y estudiar el efecto de variar la j en la eficiencia de degradación del contaminante en estudio.

3.4.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se preparó una solución estándar de glifosato de 1000 mg/L, la cual se almacenó en oscuridad y refrigeración. A partir de la solución principal (1000 mg/L) se preparó 400 mL de una solución de glifosato 50 mg/L en 0,05 M de sulfato de sodio (Na₂SO₄), se mantuvo en agitación constante durante 10 min para asegurar una

mezcla completa. La conductividad de la solución se mantuvo entre 9,8 a 10,0 mS/cm² y el pH de trabajo en todos los ensayos fue cercano a 4.

El área de trabajo del ánodo (DDB) fue de 30 cm²; previo a cada uso se realizó una limpieza electroquímica con ácido sulfúrico 0,05 M a 0,1 A durante 10 min para eliminar impurezas de los electrodos. En todos los ensayos de degradación, la solución se agitó a aproximadamente 720 rpm en un agitador magnético para mezclar y transportar hacia la superficie del electrodo los compuestos a degradar.

3.4.2. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE ÓPTIMA

Con las condiciones de trabajo establecidas y en base a la respuesta obtenida por voltametría cíclica en DDB se estudiaron 7 densidades de corriente: 0,3; 3; 4; 5; 6; y 7 mA/cm² lo que corresponde a aplicar corrientes de 0,01; 0,09; 0,12; 0,15; 0,18 y 0,21 A respectivamente. Se tomaron alícuotas cada 60 minutos durante 5 horas, y se analizaron por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) a fin de determinar la variación en la concentración de glifosato y formación de AMPA. Adicionalmente, se monitorearon los parámetros fisicoquímicos de pH, temperatura, y conductividad antes y después del tratamiento.

Una vez determinada la j óptima para la degradación del herbicida luego de 5 horas de tratamiento se analizaron los siguientes parámetros: la demanda química de oxígeno (DQO), la mineralización del contaminante mediante carbono orgánico total (COT) y la formación de iones nitrato, fosfato y amonio debido a que son productos finales de la degradación del glifosato. Finalmente, se determinó el orden cinético de la reacción y la constante de velocidad de degradación de glifosato por OE (Rubí-Juárez *et al.*, 2016b).

3.5. ETAPA 2 Y 3: DEGRADACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE GLIFOSATO

En estas etapas se emplearon las mismas condiciones experimentales definidas en la etapa 1 y se varió dos densidades de corriente definidas en la etapa anterior. En la fotoelectrocatalisis en oscuridad (Etapa 2) se aplicó 3 y 5 mA/cm² durante 5 horas y se monitorearon las mismas variables que en la OE. En la etapa 3 se

instaló una lámpara de luz UV dentro del reactor para iluminar al fotoánodo y activar el efecto fotocatalítico del TiO_2 formado sobre el DDB, por lo que, el área de trabajo del electrodo varió a $33,0 \text{ cm}^2$ y también se aplicó 3 y 5 mA/cm^2 durante 5 horas utilizando las mismas condiciones experimentales de las etapas anteriores.

Con la densidad de corriente óptima para la degradación del herbicida luego de 5 horas de tratamiento fotoelectrocatalítico, se analizó la demanda química de oxígeno, nitratos, fosfatos, amonio y la mineralización mediante carbono orgánico total. Finalmente se determinó el orden cinético de la reacción y la constante de velocidad de degradación de glifosato por FEC (Rubí-Juárez *et al.*, 2016b).

3.6. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS DE DEGRADACIÓN

El glifosato y el AMPA son moléculas orgánicas que requieren un tratamiento previo para ser identificados y cuantificados por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) (Wang *et al.*, 2016). Este análisis se realizó en el equipo de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia SHIMADZU 40266 y un detector de fluorescencia. Este método de medición fue desarrollado por el Laboratorio de Análisis Químico de Contaminantes Orgánicos de la Dirección de Aplicaciones Nucleares y Cooperación Técnica del Ministerio de Energía y Recursos Naturales No Renovables. La metodología empleada para la medición de glifosato y AMPA por HPLC se presenta en el Anexo 1. La medición de carbono orgánico total (COT) se realizó en el analizador de COT SHIMADZU TOC-5050 del Centro de Investigación y Control Ambiental de la Escuela Politécnica Nacional, empleando el método de combustión y detección por infrarrojo (ver Anexo 2). Los demás parámetros analizados, como la demanda química de oxígeno, nitratos, fosfatos, amonio, pH, conductividad y temperatura se realizaron en el Laboratorio del Grupo de Electroquímica Fundamental y Aplicada de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador (GEFA-PUCE). En la Tabla 3 se presentan los métodos de análisis de los parámetros de estudio en la degradación de glifosato.

Tabla 3. Métodos de análisis de los parámetros de control en la degradación de glifosato en medio acuoso

Parámetro	Método	Rango	Unidades
Glifosato y AMPA	Cromatografía Líquida de alta eficiencia con derivatización y detector de fluorescencia	> 0,3	mg/L Glifosato mg/L AMPA
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Método HACH 8000 Espectrofotometría	0 - 150	mg/L DQO
Nitratos	Método HACH 8039 Reducción de cadmio	0 - 30	mg/L NO ₃ ⁻
Amonio	Método HACH 8038 Método Nessler	0 - 2,5	mg/L NH ₄ ⁺
Fosfatos	Método HACH 8048 Reducción con ácido ascórbico	0 - 2,5	mg/L PO ₄ ³⁻
Carbono Orgánico Total (COT)	Método STM 5310B Combustión de detección infrarrojo	0 - 12	mg/L COT
Potencial Hidrógeno (pH)	Método APHA 4500-H	1 - 14	-
Conductividad	Método HACH-8160	-	mS/cm ²

Elaborado por: Alulema, 2020

3.7. CONTROL DEL POTENCIAL DE CELDA Y POTENCIAL DE ÁNODO

Durante los ensayos experimentales de las tres etapas de degradación, se controló el potencial del ánodo (E_{anod}) y del reactor electroquímico (E_{celda}). El valor del potencial del ánodo debe estar dentro de la ventana de potencial del electrodo para evitar la formación de O₂ (Sillanpää & Shestakova, 2017). Mientras que el potencial de celda permite determinar el consumo de energía eléctrica. Para controlar el

potencial (en voltios) se acopló un multímetro; el E_{celda} se midió entre el ánodo y el cátodo, y el E_{anod} se midió entre el ánodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

El consumo energético (kWh) por litro de agua tratada durante el tiempo de degradación se calculó mediante la ecuación de Brillas *et al.*, (2014) (Ecuación 3.1).

$$CE = \frac{E_{\text{celda}} * I * t}{1000 * V_s} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{L}} \right] \quad (3.1)$$

Donde, I es la intensidad de corriente aplicada (en A), E_{celda} es el potencial de celda (en V), t es el tiempo de tratamiento (en h) y V_s es el volumen de la solución (en L) (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

Para la FEC, el consumo energético de la lámpara de luz UV se determina en base a la potencia de la lámpara (W) y el tiempo de uso en el proceso de tratamiento de agua (Ecuación 3.2)

$$CE (\text{Lámpara}) = \frac{\text{Potencia} * t}{1000 * V_s} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{L}} \right] \quad (3.2)$$

Finalmente, los costos de operación se determinaron en base al consumo energético cada proceso de tratamiento. La ecuación 3.3 relaciona el costo de tratamiento USD por kWh consumido en el tiempo de tratamiento.

$$\text{Costo de Operación} = CE * \text{Costo kWh} * L \quad [\text{USD}] \quad (3.3)$$

CAPÍTULO 4.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. PREPARACIÓN DEL FOTOÁNODO

En la preparación del fotoánodo, como primer paso, se estudió el número de recubrimientos o capas del precursor que se requieren depositar para modificar el electrodo de DDB con TiO_2 . Se evidenció que el número de recubrimientos o capas del precursor de TiO_2 aplicadas sobre la superficie de los electrodos de DDB, influye en la respuesta electroquímica de los electrodos modificados (TiO_2/DDB). La Figura 11 muestra los voltamogramas cíclicos del par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (j vs E) utilizando electrodos trabajo de DDB y sus respectivas modificaciones con TiO_2 (2-A, 4-B, 5-C, y 7-D). Los picos que se observan en los voltamogramas se producen por transferencia de electrones en la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Se utilizó como variable de respuesta la intensidad de corriente de pico de oxidación (j_{oxid}) y reducción (j_{red}) del par redox en el TiO_2/DDB , en comparación con la corriente de pico generada en el DDB. Además, se determinó la constante cinética heterogénea de transferencia de electrones (k°), para el DDB modificado con TiO_2 , a partir de la diferencia de potencial (ΔE_p) entre los picos de oxidación y reducción del voltamograma. La diferencia de potenciales se determinó mediante: $\Delta E_p = E_{\text{oxid}} - E_{\text{red}}$.

Se demostró que el electrodo de DDB modificado con 5 capas de TiO_2 (Figura 11C) tiene la mejor respuesta electroquímica, debido a que, presenta el mayor incremento en la intensidad de corriente de pico, con respecto a los electrodos de DDB modificados con 2, 4 y 7 capas. Esto ocurre porque el TiO_2 incrementa el área electroactiva del electrodo, es decir, existen más sitios disponibles para reaccionar con el analito, lo cual conlleva a una mayor transferencia de electrones (Espinola-Portilla *et al.*, 2017). Aunque también se evidenció un ligero incremento en la intensidad de corriente de pico de los electrodos B y D (Figura 11B y 11D), éste es mínimo y no se justifica la aplicación del fotocatalizador.

Por el contrario, en la Figura 11A la intensidad de corriente de pico del electrodo A modificado con 2 capas de TiO_2 disminuyó, lo cual se atribuye a que el número de capas utilizadas en la modificación pasivó la respuesta electroquímica del electrodo de DDB, es decir no se permite una adecuada transferencia de electrones en la reacción del par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. En la Tabla 5 se presenta la variación de la corriente de pico de oxidación entre el electrodo de DDB y su modificación con TiO_2 ($\Delta j_{\text{oxid}} = j_{\text{oxid TiO}_2/\text{DDB}} - j_{\text{oxid DDB}}$); se evidenció que el electrodo C con 5 capas de TiO_2 presentó la mayor $\Delta j_{\text{oxid}} = 0,181 \text{ mA/cm}^2$.

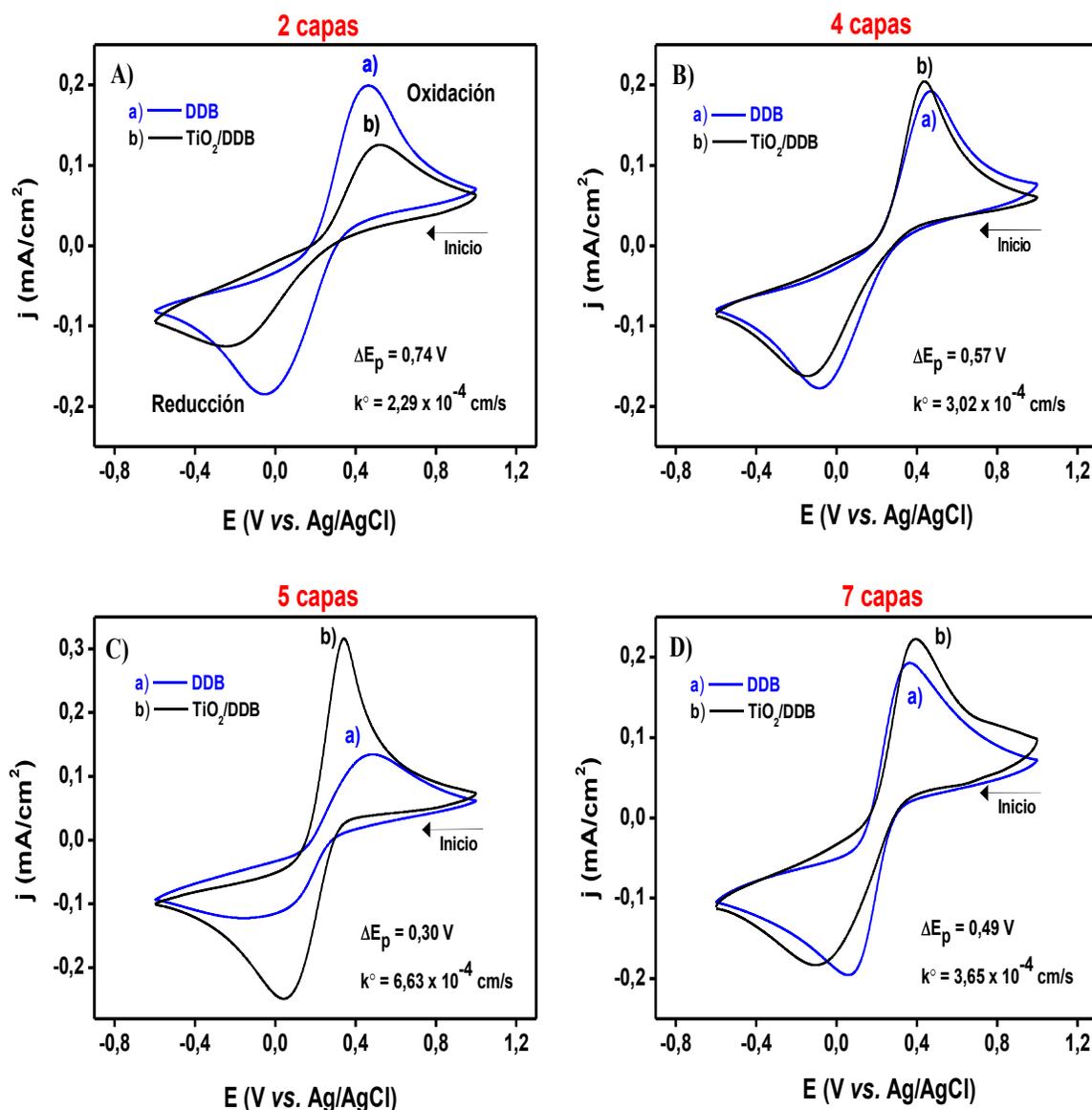


Figura 11. Voltamogramas cíclicos de una solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2 mM en DDB antes y después de modificarse con A) 2 capas, B) 4 capas, C) 5 capas y D) 7 capas de TiO_2 .

Elaborado por: Alulema, 2020

Por otra parte, con base a la k° para el TiO_2/DDB se demostró que la cinética de transferencia de electrones es más rápida en el electrodo de DDB modificado con 5 capas de TiO_2 ($k^\circ = 6,63 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$), en comparación con el resto de las modificaciones. En la Tabla 5 se presenta la k° y la ΔE_p para el DDB con diferente número de capas de TiO_2 .

Tabla 4 . Variación de corriente de pico de oxidación, variación de potencial de pico y constante cinética heterogénea de transferencia de electrones en los electrodos de DDB modificados con TiO_2

Electrodo	Número de capas	Δj_{oxid} (mA/cm^2)	ΔE (V)	k° (cm/s) * 10^{-4}
A	2	-0,074	0,74	2,29
B	4	0,012	0,57	3,02
C	5	0,181	0,30	6,63
D	7	0,029	0,49	3,65

Elaborado por: Alulema, 2020

Es importante mencionar que, el grosor de la película del fotocatalizador influye en la respuesta electroquímica del fotoánodo (García-Segura *et al.*, 2013; Zarei & Ojani, 2017). Sin embargo, no se han reportado estudios que utilicen una metodología similar para su preparación, por lo que, la respuesta electroquímica del electrodo de DDB modificado con TiO_2 es propia de este estudio.

Por lo tanto, con base en los resultados presentados en la Figura 11C y Tabla 5, se determinó que 5 capas de TiO_2 son óptimas para preparar el fotoánodo que se empleó en los experimentos de degradación. Por lo cual, se modificó un electrodo circular de DDB usando 5 capas de oxisulfato de titanio como precursor para la síntesis de TiO_2 sobre la superficie del DDB.

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOTOÁNODO

La caracterización morfológica y electroquímica que se presenta en las Figuras 12-16, corresponden al electrodo de DDB antes y después de la modificación con 5

capas de TiO_2 , el cual fue empleado en los experimentos de degradación realizados en este trabajo.

4.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La Figura 12 muestra las imágenes SEM del electrodo de DDB antes y después de la modificación con TiO_2 . La Figura 12A se muestra como referencia para evidenciar el efecto de la modificación, ésta exhibió una estructura cristalina granular típica para los electrodos de DDB, el tamaño del grano varía entre 0,2 y 40 μm distribuidos uniformemente (Montilla *et al.*, 2014). Mientras que en la Figura 12B se observan unas zonas más oscuras entre los espacios intersticiales, lo cual se atribuye a que el TiO_2 se ha concentrado en estas zonas. De esta manera, se evidenció que las 5 capas de TiO_2 no formaron una película uniforme con un grosor determinado, sino que las nanopartículas de TiO_2 se encuentran entre los espacios de los granos de DDB. Además, se identificaron nanopartículas de TiO_2 con un diámetro promedio de $14,79 \pm 3,43$ nm.

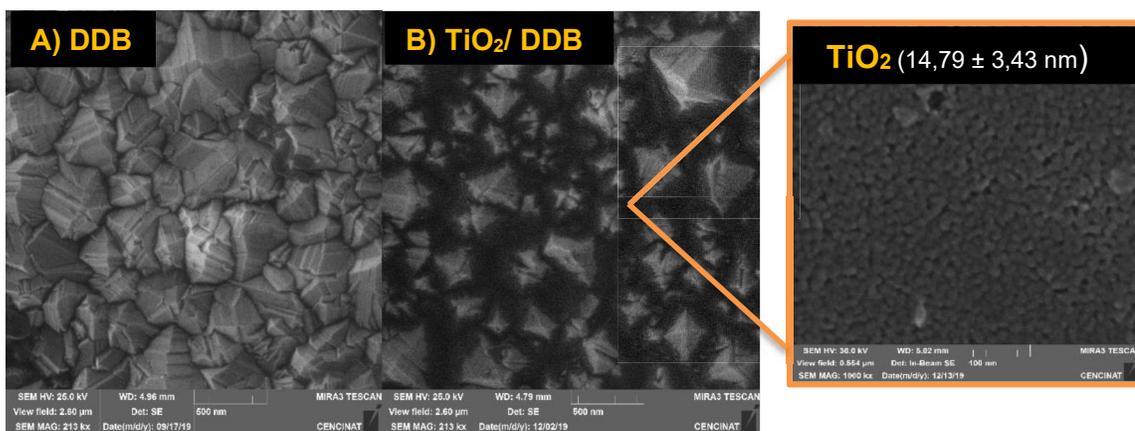


Figura 12. Imágenes SEM de A) DDB, B) TiO_2 /DDB.

Elaborado por: Alulema, 2020

4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DE DISPERSIÓN

En la Figura 13 se muestra el análisis EDS realizado a partir de un MAPPING que identifica la presencia de los elementos que componen la muestra analizada. El espectro EDS muestra la presencia de Ti y O; lo cual sugiere la formación de TiO_2 . Mientras que el C y Si son elementos que componen el electrodo de DDB, el cual está depositado sobre silicio como sustrato de soporte. Estos elementos están

presentes en un porcentaje promedio en peso de 72,77 % de C, 14,36 % de O, 10,44 % de Si y 4,75 % de Ti. La composición química del fotoánodo de TiO_2/DDB concuerda con los resultados obtenidos por Espinola-Portilla *et al.*, (2017), quienes prepararon un fotoánodo de TiO_2 mediante la deposición directa de nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa sobre un electrodo de DDB. Además, concuerda con el espectro EDS presentado por Manickam *et al.*, (2019); en el cual se evidencia la presencia de Ti y O en la muestra que fue preparada por el método sol-gel/dip-coating.

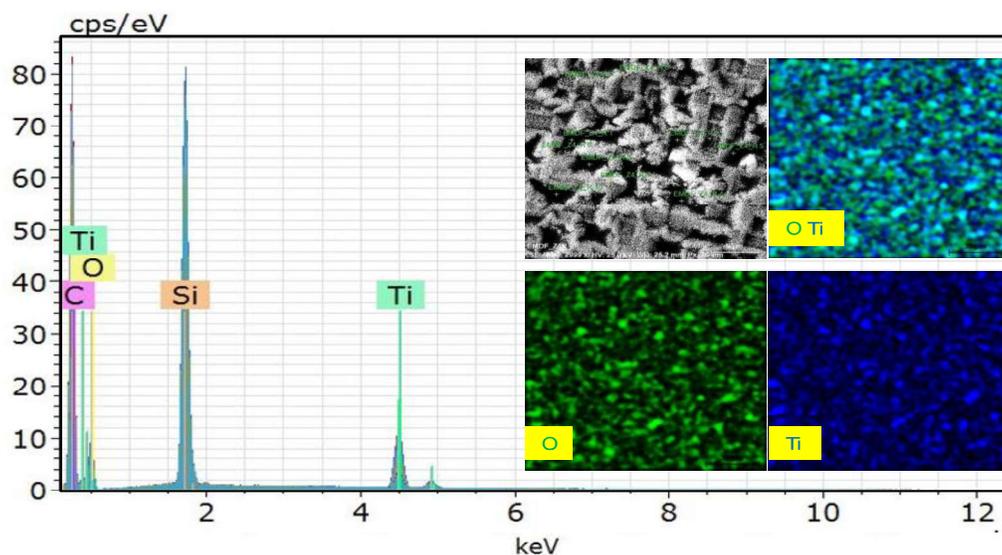


Figura 13. Caracterización elemental EDS del fotoánodo de TiO_2/BDD .

Elaborado por: Alulema, 2020

4.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 14 muestra el patrón de difracción de rayos X del TiO_2 en fase anatasa y del fotoánodo de TiO_2/DDB . En esta figura, se observa que el patrón de difracción de rayos X del TiO_2/BDD (Figura 14B) coincide con algunas de las señales del patrón de referencia del TiO_2 en fase anatasa (Figura 14A), sin embargo, las señales características del TiO_2 depositadas en DDB son menos intensas. La señal de baja intensidad del TiO_2 puede deberse al tamaño de las nanopartículas de TiO_2 , las cuales son demasiado pequeñas para identificar adecuadamente su estructura cristalina, o también se atribuye a la formación de nanopartículas amorfas (Garcia-Segura *et al.*, 2013; Manickam *et al.*, 2019). Por otra parte, para el caso del DDB el patrón de difracción de rayos X muestra dos señales

características para el diamante y para el silicio, las cuales concuerdan con el patrón de difracción de rayos X para el DDB reportado por Yu *et al.*, (2008) y Yuan *et al.*, (2010). Cabe destacar que, estas señales son más intensas porque son los elementos predominantes en la estructura del electrodo de DDB.

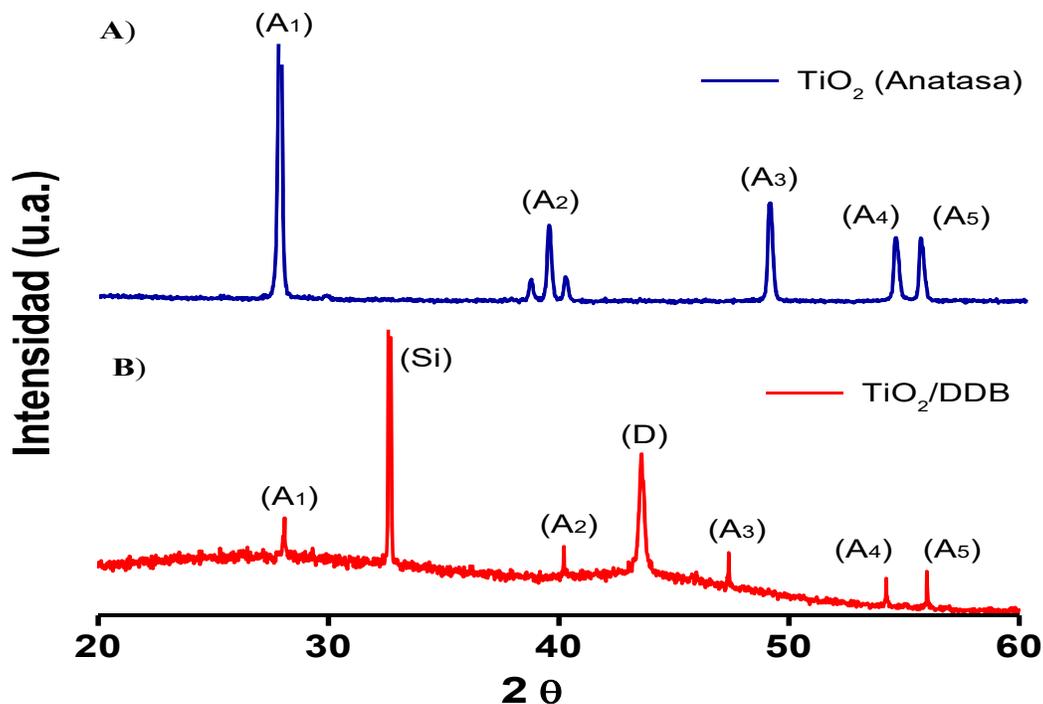


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X de A) TiO₂ fase anatasa y B) fotoánodo de TiO₂/DDB.

Elaborado por: Alulema, 2020

4.2.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las propiedades electroquímicas del fotoánodo se analizaron a partir de los voltamogramas cíclicos realizados antes y después de modificar el electrodo de DDB con 5 capas de TiO₂. Similar a los resultados presentados en el apartado 4.1, se utilizó como variable de respuesta la intensidad de corriente del pico de oxidación (j_{oxid}) y reducción (j_{red}) del par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en el TiO₂/DDB en oscuridad y con luz UV, en comparación con la intensidad de corriente de pico generada en el DDB. La Figura 15 muestra los voltamogramas cíclicos del par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (j vs. E) utilizando el DDB y su modificación con 5 capas de TiO₂. La respuesta obtenida para el fotoánodo preparado, es similar a la que se obtuvo en la caracterización inicial presentada en la Figura 11C.

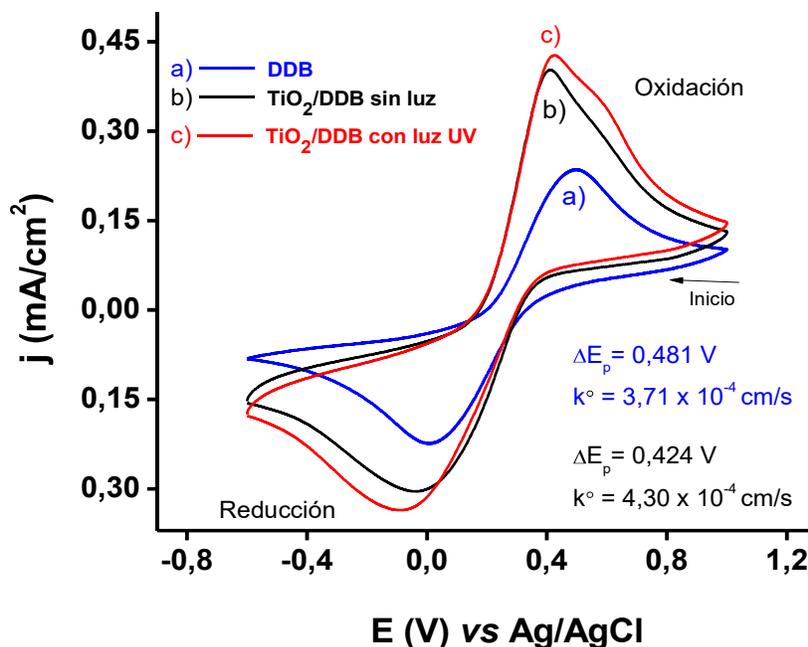


Figura 15. Voltamogramas cíclicos de una solución de $K_3[Fe(CN)_6]$ 2 mM en a) BDD, b) TiO_2 /BDD en oscuridad y c) TiO_2 /BDD iluminado con luz UV.

Elaborado por: Alulema, 2020

En la Figura 15b se evidenció un notable incremento en la intensidad de corriente de pico anódico (j_{oxid}) y catódico (j_{red}) del fotoánodo de TiO_2 /DDB en comparación con la corriente de pico del DDB (Figura 15a). Esta variación se atribuye a que el TiO_2 incrementó el área superficial electroactiva del electrodo, lo cual favorece la transferencia de carga en la reacción redox e incrementa la conductividad del electrodo (Espinola-Portilla *et al.*, 2017; Zarei & Ojani, 2017). La constante cinética k° , demuestra que la transferencia de electrones en el DDB modificado con TiO_2 ($k^\circ = 4,30 \times 10^{-4}$) es más rápida que en el electrodo de DDB ($k^\circ = 3,71 \times 10^{-4}$). Es por ello, que en el voltamograma realizado en el TiO_2 /DDB el pico de oxidación aparece a 0,4 V; mientras que en el DDB esta reacción ocurre a 0,5 V. Es decir, hay un desplazamiento de 0,1 V cuando el electrodo es modificado con TiO_2 , lo cual indica que se requiere menos energía para completar la reacción cuando el electrodo de DDB es modificado con TiO_2 .

Así también, se obtuvo un aumento en la corriente de pico de oxidación y reducción cuando el fotoánodo fue irradiado con luz UV (Figura 15c). Esto ocurrió debido a que la luz UV activa el efecto fotocatalítico del TiO_2 y genera una corriente adicional

producida por el fotocatalizador; a esta corriente se le denomina fotocorriente. Espinola-Portilla *et al.*, (2017) y Pacheco-Álvarez *et al.* (2018) muestran un comportamiento electroquímico del fotoánodo de TiO₂/DDB similar al obtenido en este estudio.

Por otra parte, en la Figura 16 se muestran los voltamogramas cíclicos realizados para conocer el comportamiento electroquímico del DDB y TiO₂/DDB ante el glifosato en sulfato de sodio como electrolito soporte. La información obtenida en esta caracterización es esencial para estimar un intervalo de potencial anódico y consecuentemente la densidad de corriente que se podría emplear en los ensayos de degradación de glifosato (Oliveira *et al.*, 2019; Remes, Ihos, & Manea, 2010).

En la Figura 16A, se muestran los voltamogramas cíclicos realizados en una solución de sulfato de sodio 0,05 M, en los cuales se observa que la reacción de evolución de oxígeno (REO) en el DDB ocurre a potenciales mayores al que ocurre en el TiO₂/DDB. Cabe mencionar que no se observan picos de oxidación del sulfato de sodio, lo cual sustenta la estabilidad del electrolito cuando no hay materia orgánica presente en el medio. Por otra parte, en la Figura 16B, a pesar de que no se observan picos de oxidación del glifosato, esta figura sugiere que la oxidación de glifosato en el electrodo de DDB podría ocurrir a E_{anod} menores a 2,2 V, que es donde empieza a favorecerse la REO; mientras que, en el TiO₂/DDB la oxidación de glifosato podría ocurrir a E_{anod} menores a 1,8 V. Cabe mencionar que, aunque no se evidencian picos de oxidación que correspondan al glifosato, es posible que este compuesto se oxide a E_{anod} cercanos a la evolución de oxígeno.

La información obtenida en los voltamogramas muestra que en ambos casos (DDB y TiO₂/DDB) la degradación de glifosato podría ocurrir cuando el potencial anódico sea menor a 2,5 V. Sin embargo, se evidencia que, cuando el DDB se modifica con TiO₂, se requiere menos energía para la oxidación o degradación de este compuesto. Es importante mencionar que el E_{anod} debe ser menor al potencial que propicia la reacción de evolución de oxígeno porque afecta a la reacción de oxidación de la materia orgánica y por lo tanto debe ser evitada (Martínez-Huitle *et al.*, 2015).

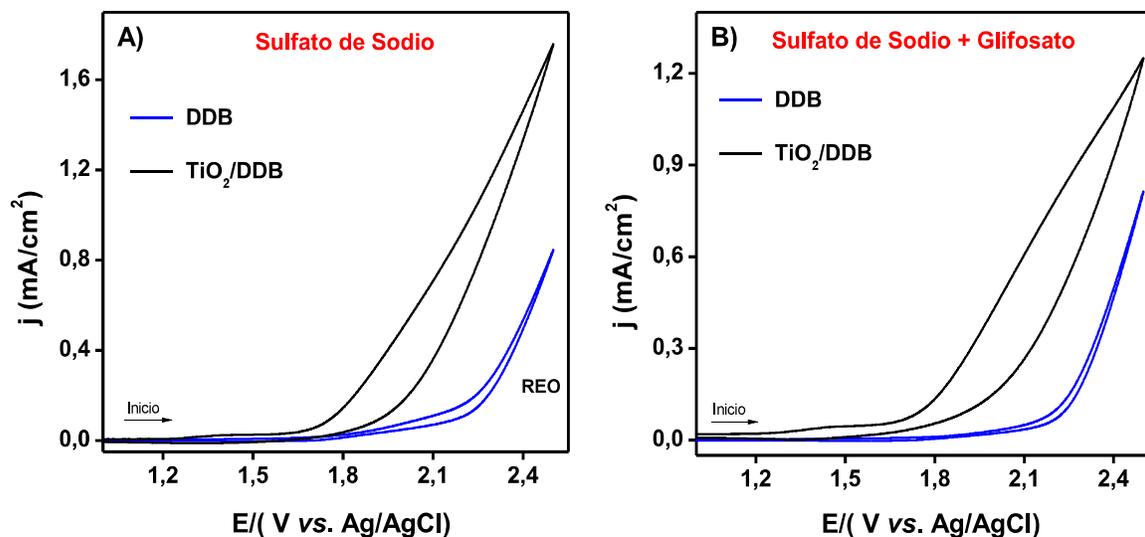


Figura 16. Voltamogramas cíclicos de A) Na₂SO₄ 0,05 M y B) Glifosato 50 mg/L en Na₂SO₄ 0,05 M en DDB y TiO₂/DDB.

Elaborado por: Alulema, 2020

4.3. CONDICIONES DE DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO

Antes del estudio de degradación de glifosato por oxidación electroquímica y fotoelectrocatalisis en el reactor electroquímico en condiciones batch (escala de laboratorio), se determinó el intervalo de j y E_{anod} donde se favorece la generación de $\cdot\text{OH}$. A partir de la Figura 16, se estableció que el E_{anod} debe estar entre 1,5 V y 2,5 V vs. Ag/AgCl. Sin embargo, en un reactor electroquímico tipo batch el E_{anod} puede incrementarse en al menos 1,0 V debido a la escala de aplicación (Martínez-Huitle *et al.*, 2015). En este estudio, la variación de potencial ocurre principalmente por la escala de trabajo, puesto que, la caracterización se llevó a cabo en una celda electroquímica de 30 mL, mientras que en el reactor electroquímico el volumen de trabajo es de 400 mL y la distancia entre los electrodos fue de 1,2 cm.

La Tabla 5 muestra los valores de E_{anod} medidos para cada densidad de corriente, los cuales, son mayores a los E_{anod} esperados de acuerdo con la Figura 16. Esto ocurre porque la distancia entre los electrodos (ánodo y cátodo) dentro del reactor afecta la resistencia del medio e incrementa el potencial anódico (Martínez-Huitle *et al.*, 2015). Por lo que, en este trabajo el E_{anod} mínimo fue 2,6 V vs. Ag/AgCl, el cual corresponde a aplicar la mínima intensidad de corriente de 0,01 A en 30 cm² de área activa del electrodo de DDB.

Tabla 5. Intervalo de j y E_{anod} empleados para la degradación de glifosato

Densidad de Corriente (mA/cm ²)	E_{anod} (V)	Intensidad de corriente (A)
0,3	2,6	0,01
3,0	3,0	0,09
4,0	3,2	0,12
5,0	3,4	0,15
6,0	3,8	0,18
7,0	4,1	0,21

Elaborado por: Alulema, 2020

4.4. ETAPA1: DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE GLIFOSATO POR OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

4.4.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE ÓPTIMA

La Figura 17 muestra el efecto en la degradación de glifosato durante 5 horas de tratamiento cuando se varió la densidad de corriente, y el ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden de los datos experimentales. Para el seguimiento de la concentración de glifosato se tomaron alícuotas cada 60 min y se analizaron por HPLC. Los datos experimentales de esta etapa se presentan en el Anexo 4.

Con base en la Figura 17, se evidenció que la densidad de corriente influye directamente en la degradación de glifosato por oxidación electroquímica. Esto ocurre, porque al incrementar la densidad de corriente se incrementa también la cantidad de especies oxidantes, principalmente $\cdot\text{OH}$, electrogeneradas en la superficie del electrodo; estas especies oxidan la materia orgánica hasta transformarla en CO_2 , H_2O y sales inorgánicas (Wang & Xu, 2012). Sin embargo, en procesos electroquímicos, es importante determinar la densidad de corriente límite con la que se propicie la formación de una cantidad suficiente de $\cdot\text{OH}$ que degraden la materia orgánica presente en el medio acuoso. Con valores mayores a la densidad de corriente límite se favorece la reacción de generación de oxígeno, es por ello que, debe ser evitada debido a que reduce la eficiencia del proceso de tratamiento de agua (Panizza & Cerisola, 2009).

De esta manera, se evidenció que la degradación de glifosato incrementa con la densidad de corriente desde 0,3 a 5 mA/cm², mientras que, a 6 y 7 mA/cm² la degradación de glifosato es ligeramente menor a lo obtenido a 5 mA/cm². Estos resultados concuerdan con algunas investigaciones en las cuales se estudia la influencia de la densidad de corriente para asegurar que el proceso de degradación ocurra por efecto de los $\cdot\text{OH}$, evitando trabajar con densidades de corriente en las que se favorece la reacción de formación de oxígeno (Martínez-Huitle *et al.*, 2015; Sirés *et al.*, 2014).

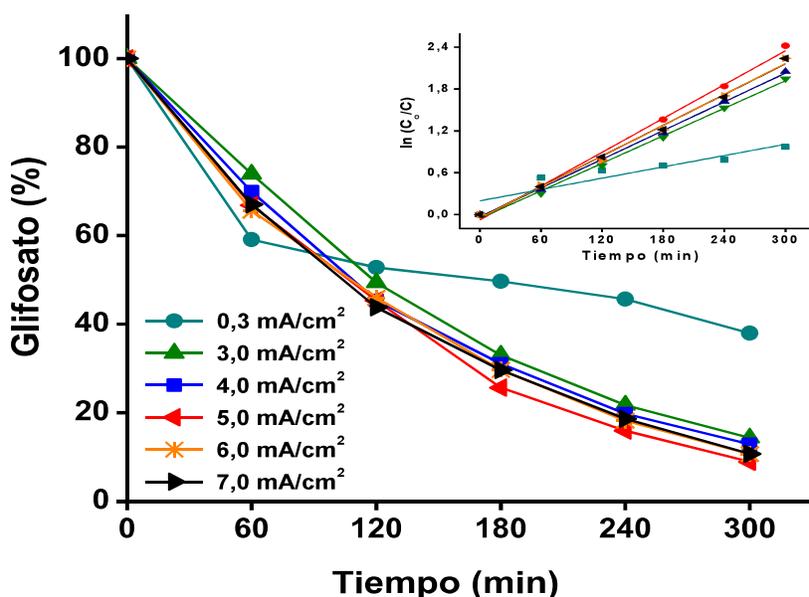


Figura 17. Degradación de 50 mg/L de glifosato a diferentes j , usando DDB (30 cm²) como ánodo, Pt como cátodo, Na₂SO₄ 0,05 M, V = 400 mL, pH = 4,0 y T = 25 ± 3 °C.

Elaborado por: Alulema, 2020

En la Figura 18 se muestran las constantes cinéticas y los porcentajes de remoción de glifosato para cada densidad de corriente. Se determinó que la degradación de glifosato se adapta a un modelo cinético de pseudo primer orden para las seis densidades de corriente, lo cual es característico en procesos electroquímicos controlados por transferencia de masa (Martínez-Huitle *et al.*, 2015). Las constantes cinéticas de degradación (k_{Gli}) obtenidas fueron 0,0027; 0,0066; 0,0069; 0,0081; 0,0074 y 0,0074 min⁻¹ y el porcentaje de remoción de glifosato fue de 62,0; 85,7; 87,1; 91,1; 89,3 y 89,3 % para las densidades de corriente de 0,3; 3; 4; 5; 6 y 7 mA/cm² respectivamente. El coeficiente de correlación (R^2) para el modelo cinético fue mayor a 0,99 para las densidades de corriente mayores a 3

mA/cm^2 mientras que para $0,3 \text{ mA/cm}^2$ el R^2 fue de 0,84. Los datos experimentales de esta etapa se presentan en el Anexo 4 y 5.

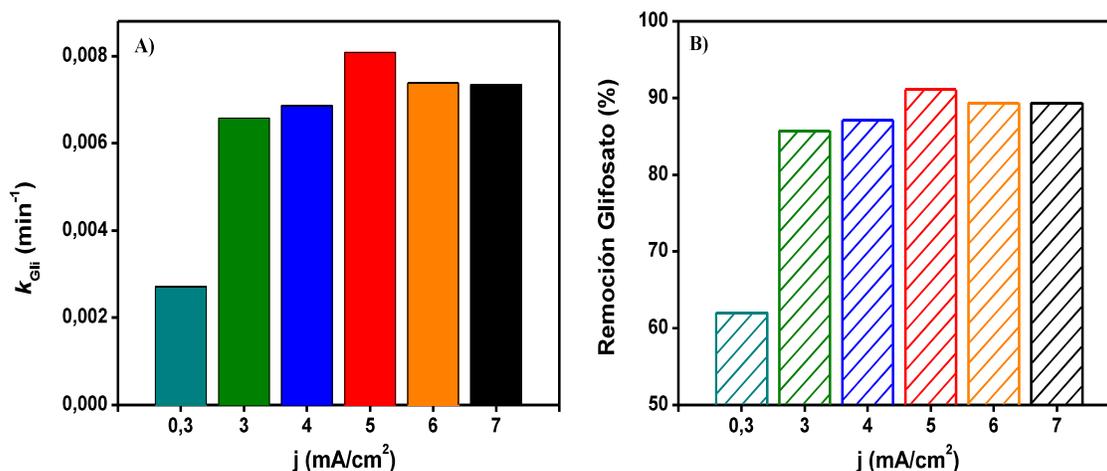


Figura 18. A) Constantes cinéticas de pseudo primer orden para la degradación de glifosato (50 mg/L) y B) Porcentaje de remoción del glifosato a diferentes j , usando DDB (30 cm^2) como ánodo, Pt como cátodo, Na_2SO_4 0,05 M, $V = 400 \text{ mL}$ y $t = 5 \text{ horas}$.

Elaborado por: Alulema, 2020

Por lo tanto, con base en las Figuras 17 y 18, se determinó que a 5 mA/cm^2 se obtuvo el mayor porcentaje de remoción y más rápida degradación de glifosato. Esto quiere decir que, 5 mA/cm^2 es la densidad de corriente límite a la cual se degrada el glifosato en medio acuoso. Por debajo de este valor, la velocidad de reacción y la remoción de glifosato es menor, debido a que probablemente la cantidad de especies oxidantes no es suficiente para propiciar la degradación del contaminante. Por el contrario, la velocidad de reacción y consecuentemente la remoción de glifosato disminuye con 6 y 7 mA/cm^2 , esto ocurre debido a que en estas condiciones podría estar ocurriendo la reacción de formación de oxígeno por oxidación directa del agua.

4.4.2. COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GLIFOSATO A 5 mA/cm^2

Se estudió el comportamiento cinético de la degradación y mineralización de glifosato con 5 mA/cm^2 mediante el análisis de DQO y COT durante 5 horas de electrólisis. Además, se estudió la formación de AMPA como principal intermediario de degradación y la formación de iones nitrato, fosfato y amonio que

evidencian la mineralización de glifosato (Rubí-Juárez *et al.*, 2016a). La Figura 19 muestra el comportamiento cinético de la degradación de glifosato y la formación de AMPA como intermediario de degradación. Los datos experimentales de esta fase se presentan en el Anexo 5.

La Figura 19 muestra la variación de la concentración de glifosato (50 mg/L) durante el tiempo de electrólisis. La concentración de glifosato disminuye con el tiempo alcanzando una concentración final de 4,4 mg/L, lo cual representa una remoción mayor al 90,0 % luego de 5 horas de tratamiento. Se evidenció la formación de AMPA como intermediario de la degradación; éste compuesto aparece a partir de la primera hora de electrólisis alcanzando una concentración máxima a los 180 minutos (0,55 mg/L) y disminuye a 0,43 mg/L al final del tratamiento. Los datos experimentales se adaptan a un modelo cinético de pseudo primer orden con un R^2 de 0,993 y una constante de velocidad de $0,0081 \text{ min}^{-1}$.

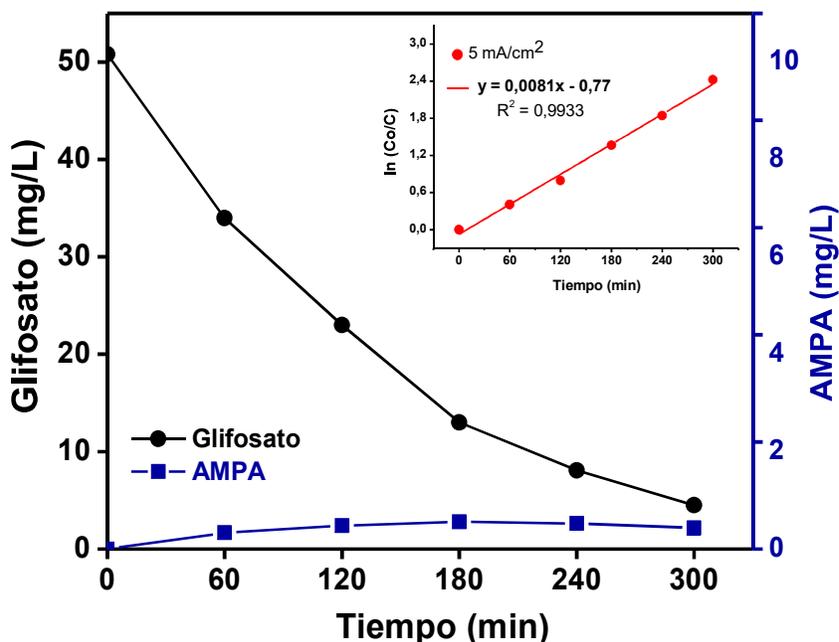


Figura 19. Cinética de degradación de glifosato (50 mg/L) y formación de AMPA a 5 mA/cm^2 en DDB (30 cm^2) como ánodo, Pt como cátodo, Na_2SO_4 0,05 M, $V = 400 \text{ mL}$, agitación 720 rpm, $\text{pH} = 4,0$ y $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Elaborado por: Alulema, 2020

La Figura 20 muestra la mineralización de glifosato mediante la variación en la concentración de DQO y COT en el tiempo. Luego de 5 horas de electrólisis, se alcanzó una remoción del 81,0 % de la carga contaminante por análisis de DQO y

un 67,0 % de mineralización de la materia orgánica por análisis de COT. En ambos casos los datos experimentales se adaptan a un modelo cinético de pseudo primer orden. Para la DQO se obtuvo una constante de velocidad de $k = 0,0054 \text{ min}^{-1}$ con un ajuste lineal R^2 de 0,989, mientras que para el COT la constante de velocidad fue $k = 0,0030 \text{ min}^{-1}$ con un ajuste lineal R^2 de 0,950.

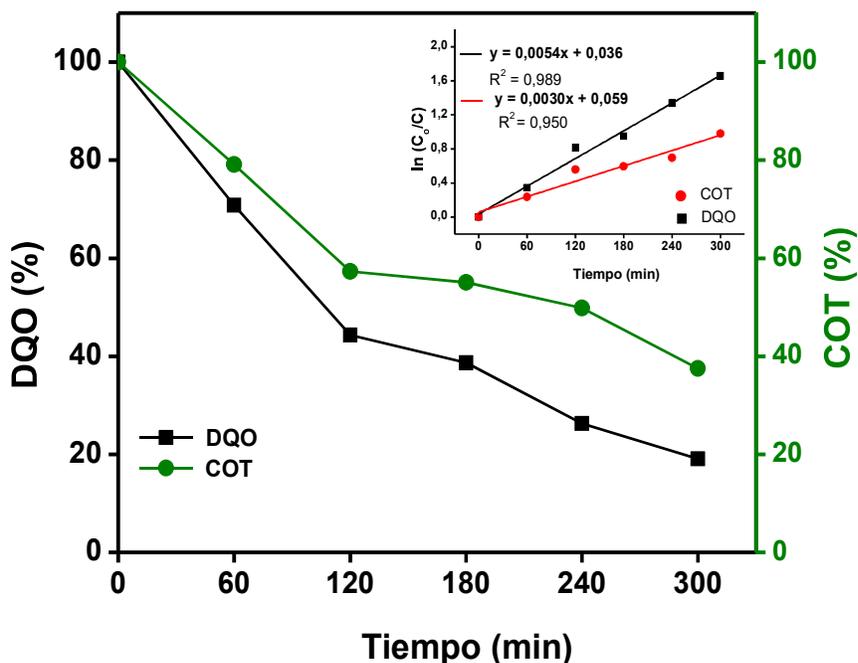


Figura 20. Cinética de mineralización de glifosato 50 mg/L mediante DQO y COT, a 5 mA/cm² en DDB (30 cm²) como ánodo, Pt como cátodo, Na₂SO₄ 0,05 M, V = 400 mL, agitación 720 rpm, pH = 4,0 y T = 25 ± 3 °C.

Elaborado por: Alulema, 2020

Por tanto, en esta etapa se evidenció que, aunque la concentración de glifosato disminuye en más del 90,0 % en 5 horas de electrólisis, no se alcanzó el mismo porcentaje de mineralización. Lo cual indica que en la degradación de glifosato por OE se forman intermediarios, entre los cuales, el AMPA fue el único intermediario identificado por HPLC. Con las ecuaciones de cinética ($y = ax + b$) se determinó que para mineralizar el 90,0 % de la materia orgánica se requieren 12 horas de electrólisis a una densidad de corriente de 5 mA/cm².

La Figura 21 muestra la cantidad de mmoles de iones fosfato, nitrato y amonio; estas especies son tres productos finales en la mineralización de glifosato. De acuerdo con el balance de masa, presentado en el Anexo 3, las mmoles teóricas con el 100,0 % de glifosato degradado es de 0,118 mmol de PO₄³⁻; 0,059 mmol de

NO_3^- y 0,059 mmol de NH_4^+ . Se evidenció que la concentración del ion fosfato y amonio incrementan con el tiempo de degradación alcanzando un valor máximo de 0,076 mmol de PO_4^{3-} y 0,042 mmol de NH_4^+ . Por el contrario, la concentración del ion nitrato es baja, alcanzando 0,013 mmol de NO_3^- al final del tratamiento; esto ocurre porque los nitratos pueden ser reducidos en el cátodo formando amonio (Rubí-Juárez *et al.*, 2016a).

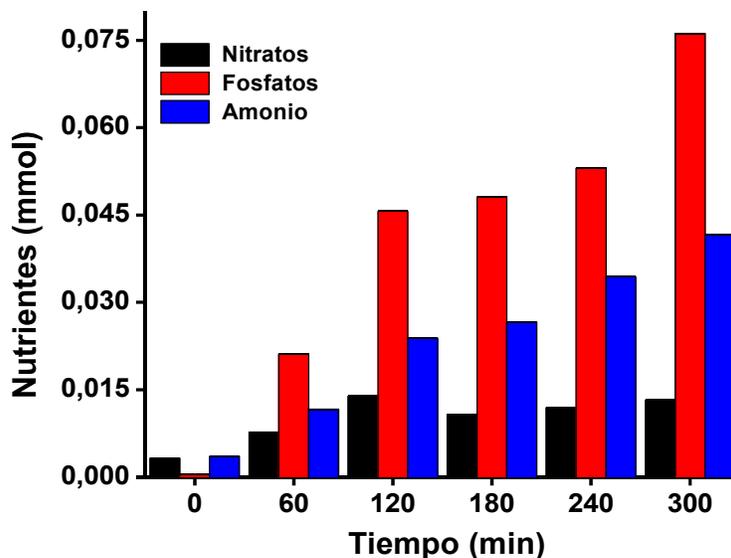


Figura 21. Formación de ion nitrato, fosfato y amonio durante la mineralización de glifosato (50 mg/L) por oxidación electroquímica a 5 mA/cm² en DDB.

Elaborado por: Alulema, 2020

4.5. ETAPA 2 Y 3: FOTOELECTROCATÁLISIS DE GLIFOSATO EN MEDIO ACUOSO

Los resultados que se presentan en esta etapa corresponden a los experimentos de degradación de glifosato mediante fotoelectrocatalisis empleando un fotoánodo de TiO_2/DDB en oscuridad (Etapa 2) y con iluminación de luz UV (Etapa 3). Se estudió el efecto de la densidad de corriente, utilizando 3 y 5 mA/cm² durante 5 horas de fotoelectrocatalisis. Se escogió este intervalo debido a que 5 mA/cm² fue la densidad de corriente a la cual se alcanzó la máxima remoción de glifosato por oxidación electroquímica y 3 mA/cm² debido a que, como se muestra en la Figura 16B la oxidación de glifosato en TiO_2/DDB requiere menos energía. La Tabla 6

muestra los valores de E_{anod} medidos para cada densidad de corriente escogidos para el estudio de la fotoelectrocatalisis.

Tabla 6. Intervalo de j y E_{anod} empleados para la degradación de glifosato por fotoelectrocatalisis

Densidad de Corriente (mA/cm ²)	E_{anod} (V)	Intensidad de corriente (A)
3,0	3,2	0,09
5,0	3,8	0,15

Elaborado por: Alulema, 2020

4.5.1. INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE EN LA FOTOELECTROCATÁLISIS

La Figura 22 muestra la degradación de glifosato mediante fotoelectrocatalisis al variar la densidad de corriente usando el fotoánodo de TiO₂/DDB en oscuridad y con iluminación de luz UV. La influencia de esta variable se estudió en un sistema fotoelectroquímico esquematizado en la Figura 10 y con las condiciones de operación descritas en el apartado 3.4.1; a excepción de la FEC con luz donde se colocó la lámpara UV dentro del reactor y se varió el área del electrodo a 33 cm². Los resultados de esta etapa se obtuvieron del análisis de la concentración de glifosato por HPLC. Los datos obtenidos durante esta fase se presentan en el Anexo 6.

Se determinó que la densidad de corriente influye en la degradación de glifosato por FEC con el fotoánodo de TiO₂/DDB en oscuridad y con iluminación de luz UV. Esto ocurrió debido a que, en la FEC la densidad de corriente permite aumentar la capacidad de separación de cargas (pares electrón/hueco), de tal forma que los electrones sean conducidos por un circuito externo hacia el cátodo evitando que ocurra la recombinación de cargas o reacciones de reducción en el fotoánodo. De esta manera, se promueve la generación de una mayor cantidad de $\cdot\text{OH}$ que degradan la materia orgánica. Además, cuando el fotoánodo se ilumina con luz UV se activa el efecto fotocatalítico del TiO₂ y se genera un flujo adicional de electrones o fotocorriente, debido a que se incrementa la concentración de

electrones en la banda de conducción del semiconductor (Bilmes *et al.*, 2001). Similar a la OE, en la FEC es importante determinar una corriente límite con la cual se extraen la mayor cantidad de electrones y se evita la recombinación; si se aplica una densidad de corriente superior a la límite es probable que ocurra la hidrólisis del agua formando O_2 . Esto conlleva a limitar la separación de cargas y a disminuir la formación de $\cdot OH$ (Madriz *et al.*, 2016; Zarei & Ojani, 2017).

Con base en lo anterior, los resultados de FEC que se presentan en la Figura 22 evidencian que la degradación de glifosato fue más eficiente a 3 mA/cm^2 . Además, se evidenció que la FEC con el fotoánodo de TiO_2/DDB es más eficiente con luz UV que en oscuridad. Al final de 5 horas de tratamiento por FEC a 3 mA/cm^2 y luz UV, la concentración de glifosato fue menor a $0,2 \text{ mg/L}$, es decir se alcanzó casi una completa degradación del herbicida. Por el contrario, en la FEC con 5 mA/cm^2 y luz UV la concentración final de glifosato fue de $1,61 \text{ mg/L}$. Estos resultados concuerdan con otras investigaciones en las cuales se estudia la influencia de la densidad de corriente y el potencial anódico para determinar la eficiencia de degradación por FEC (Li *et al.*, 2010; Zeng *et al.*, 2015).

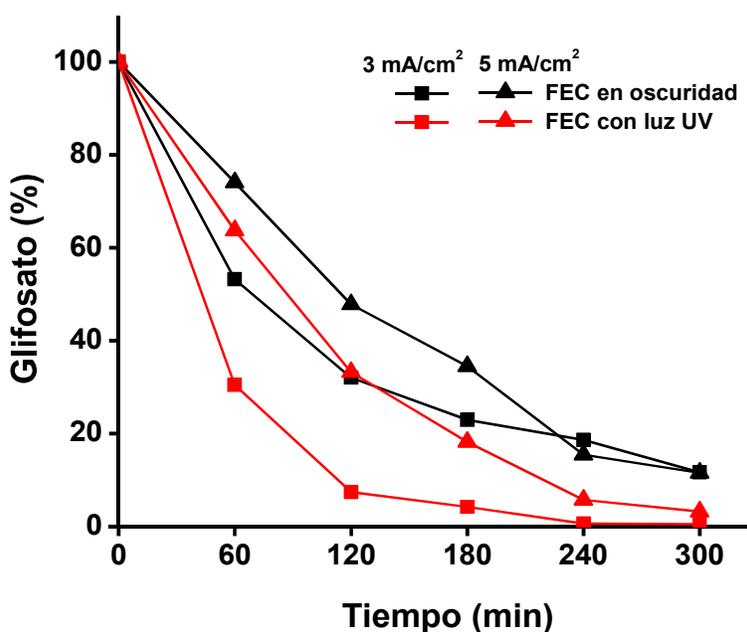


Figura 22. Degradación de 50 mg/L de glifosato a 3 mA/cm^2 (■) y 5 mA/cm^2 (▲) mediante FEC en oscuridad (línea negra) y con luz UV (línea roja) usando TiO_2/DDB como fotoánodo, Pt como cátodo, Na_2SO_4 $0,05 \text{ M}$, $V = 400 \text{ mL}$, $pH = 4,0$ y $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Elaborado por: Alulema, 2020

Se determinó también que la degradación de glifosato por FEC se ajusta a un modelo cinético de pseudo primer orden para 3 y 5 mA/cm². La Figura 23A muestra las constantes cinéticas (k_{GII}) obtenidas; en FEC con luz UV las k_{GII} corresponden a 0,0186 y 0,0119 min⁻¹ y en FEC en oscuridad fueron 0,0068 y 0,0075 min⁻¹ para 3 y 5 mA/cm², respectivamente. En la Figura 23B se presentan los porcentajes de remoción de glifosato, donde se observa que se alcanzó una remoción de glifosato mayor al 85,0 % luego de 5 horas de tratamiento por FEC. Los datos obtenidos del estudio cinético se presentan en el Anexo 6.

Los resultados alcanzados indicaron que la degradación de glifosato es más rápida en la FEC con luz UV a 3 mA/cm²; la constante de velocidad resultó ser 2,3 veces mayor a la obtenida por la OE y además se alcanzó un 99,5 % de remoción con 5 horas de tratamiento. Por lo tanto, se determinó que 3 mA/cm² y 3,2 V son la densidad de corriente y el potencial anódico óptimos para la degradación de glifosato por FEC.

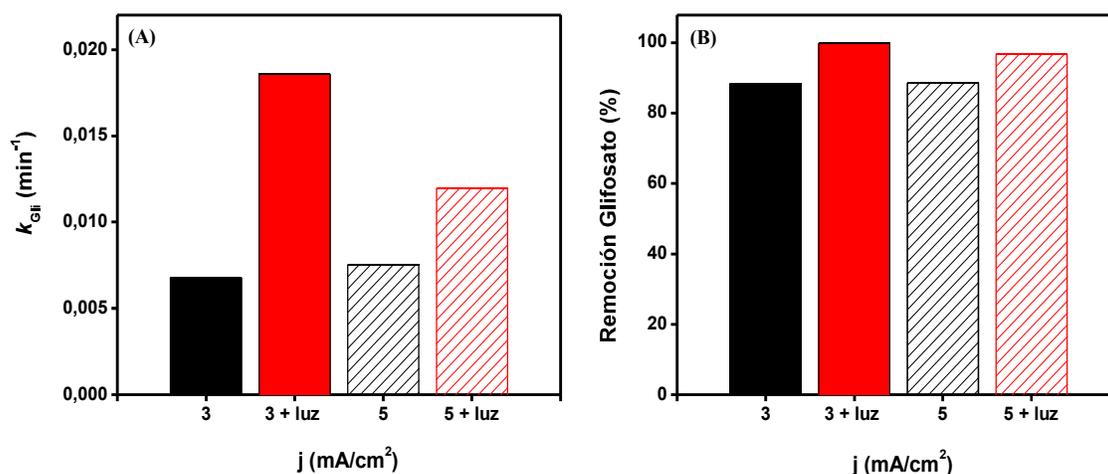


Figura 23. A) Constantes cinéticas de pseudo primer orden para la degradación de glifosato (50 mg/L) y B) Porcentaje de remoción del glifosato, a 3 y 5 mA/cm² usando TiO₂/DDB en oscuridad (negro) y con luz UV (rojo), t = 5 horas.

Elaborado por: Alulema, 2020

Formación de AMPA como intermediario de degradación

Se evidenció que en la degradación de glifosato por FEC ocurre la formación de AMPA como su principal intermediario de degradación. Como se muestra en la Figura 24, el AMPA es identificado a partir de la primera hora e incrementa hasta

la tercera hora de tratamiento, y luego disminuye alcanzando una concentración final menor a 0,5 mg/L luego de 5 horas de FEC en oscuridad. Por el contrario, para la FEC con luz UV, el AMPA alcanza una concentración mayor a 2,5 mg/L durante la primera y segunda hora, y disminuye a 1 mg/L al final de las 5 horas de tratamiento. Con base en lo anterior, se determinó que las especies oxidantes, principalmente $\cdot\text{OH}$, degradan la molécula de glifosato y también forman AMPA como intermediario de degradación, sin embargo, se evidenció que la FEC es también eficiente para la degradación de AMPA. Este compuesto fue identificado mediante el análisis de muestras por HPLC, los datos experimentales se presentan en el Anexo 6.

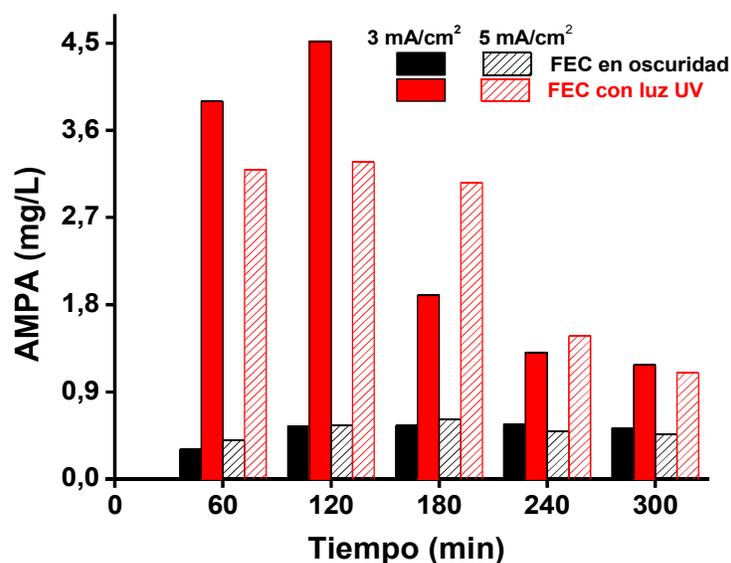


Figura 24. Formación de AMPA como intermediario en la degradación de glifosato por FEC con TiO_2/DDB en oscuridad (negro) y con luz UV (rojo) a 3 mA/cm^2 y 5 mA/cm^2 .

Elaborado por: Alulema, 2020

4.5.2. COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LA FOTOELECTROCATÁLISIS DE GLIFOSATO A 3 mA/cm^2

En esta etapa se estudió el comportamiento cinético de la mineralización de glifosato mediante el análisis de DQO y COT durante 5 horas de fotoelectrocatalisis a 3 mA/cm^2 en oscuridad y con luz UV. Además, se estudió la formación de iones nitrato, fosfato y amonio, los cuales son iones inorgánicos que evidencian la mineralización de glifosato. Los datos experimentales de esta fase se presentan en el Anexo 7.

La Figura 25 muestra la variación de la DQO y COT en función del tiempo de fotoelectro-degradación de glifosato usando el fotoánodo de TiO_2/DDB en oscuridad y con luz UV. La figura 25A muestra que la DQO disminuye en un 77,5 % en el caso de la FEC en oscuridad, mientras que, cuando el fotoánodo es irradiado con luz UV la remoción de la DQO aumenta al 95,2 %. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo cinético de pseudo primer orden, con una constante de velocidad de $0,005 \text{ min}^{-1}$ y $0,009 \text{ min}^{-1}$ para la FEC en oscuridad y con luz UV, respectivamente. Estos resultados indican que la cantidad de materia oxidable disminuye rápidamente y es más eficiente cuando la luz UV incide en el fotoánodo. Cabe destacar que este parámetro es influenciado por otras especies oxidables que afectan la medición de DQO, por lo que no es el parámetro ideal para evaluar la degradación de la materia orgánica en muestras provenientes de procesos electroquímicos de tratamiento de agua.

La Figura 25C muestra la mineralización de glifosato en función del tiempo. Se alcanzó un 85,3 % de conversión a CO_2 al final de cinco horas de tratamiento por FEC con luz UV. Mientras que, luego de 5 horas de tratamiento por FEC en oscuridad solo se alcanzó el 47,0 % de conversión a CO_2 . Los porcentajes alcanzados representan que la concentración de COT disminuyó desde 11,87 mg/L hasta 1,70 mg/L y 5,99 mg/L, respectivamente. Estos resultados indican que a pesar de que la concentración de glifosato disminuye efectivamente, existen especies intermediarias, entre ellos el AMPA que no han sido degradadas hasta el tiempo final del tratamiento. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo cinético de pseudo primer orden; en la Figura 25D se observa que la constante de velocidad incrementa de $0,002 \text{ min}^{-1}$ a $0,007 \text{ min}^{-1}$ para la FEC en oscuridad y con luz UV, respectivamente.

Con las ecuaciones de cinética ($y = ax + b$) se determinó que para mineralizar el 90,0 % de la materia orgánica se requieren 18 horas de FEC en oscuridad, mientras que en la FEC con luz UV se requieren 5 horas con 20 minutos, es decir 20 minutos adicionales al tiempo de tratamiento estudiado. Este análisis confirma que el fotoánodo de TiO_2/DDB es más eficiente cuando la luz UV incide en su superficie, debido a que, se promueve la formación de una mayor cantidad de $\cdot\text{OH}$.

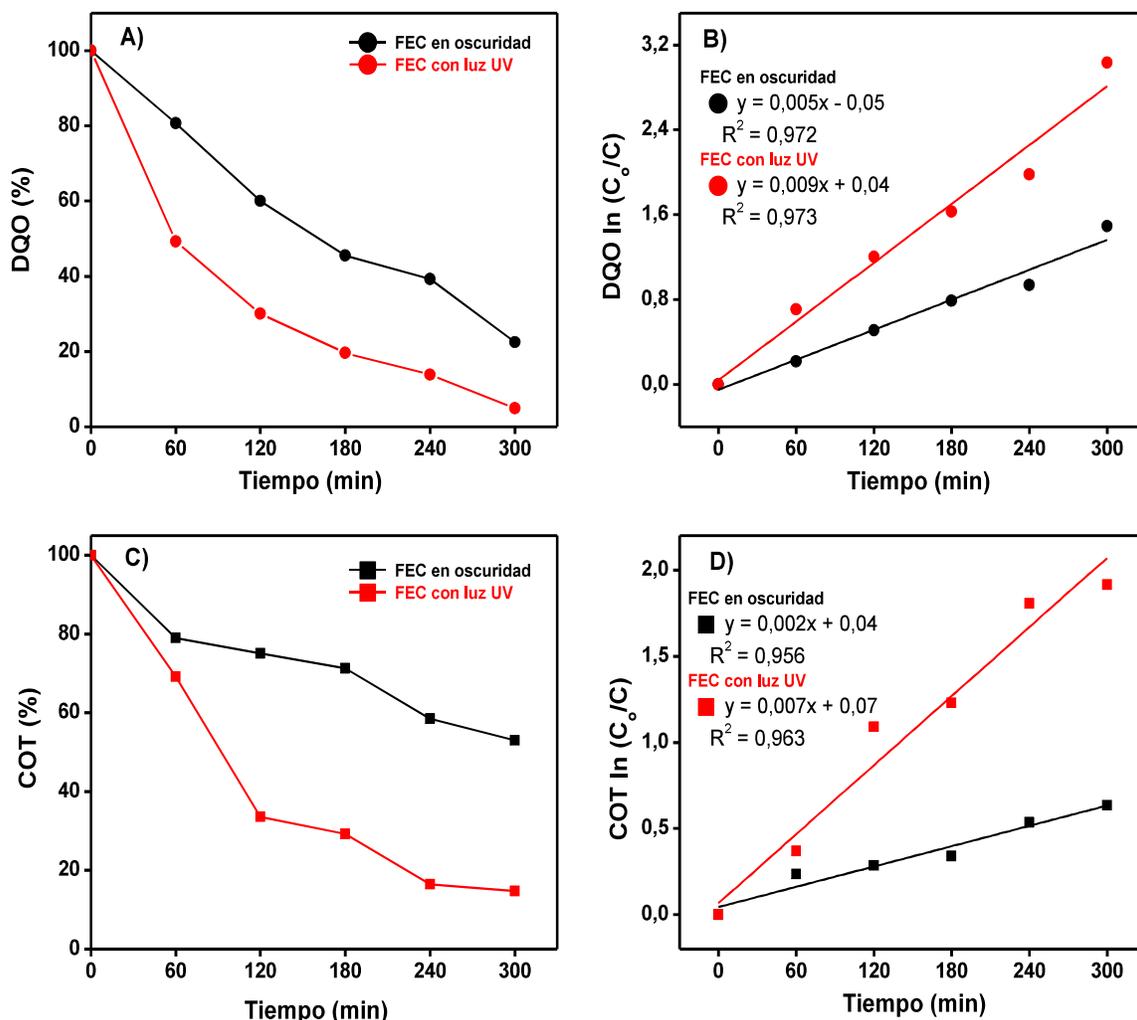


Figura 25. Cinética de mineralización de glifosato 50 mg/L mediante DQO (A y B) y COT (C y D), a 3 mA/cm² mediante FEC en oscuridad (línea negra) y con luz UV (línea roja) usando TiO₂/DDB como fotoánodo, Na₂SO₄ 0,05 M, V = 400 mL, pH = 4,0 y T = 25 ± 3 °C.

Elaborado por: Alulema, 2020

Productos finales de la degradación de glifosato

En las Figuras 26 y 27 se presenta la cantidad de mmol de los iones fosfato, nitrato y amonio respectivamente. Se evidenció que la concentración de estas especies iónicas se incrementa con el tiempo de tratamiento, lo cual indica que la estructura primaria de glifosato y AMPA fue destruida por la acción de especies oxidantes (Rubí-Juárez *et al.*, 2016a; Tran *et al.*, 2017).

La Figura 26 muestra el incremento en la cantidad de mmol de fosfato en el tiempo de tratamiento por FEC. La concentración teórica del ion fosfato que se puede

alcanzar con la degradación total de la molécula de glifosato es de 22,08 mg/L equivalente a 0,118 mmol (ver Anexo 3: Balance de masa). Como se puede observar, la cantidad de mmol de ion fosfato empieza a incrementar a partir de la primera hora de tratamiento alcanzando un valor final de 0,070 mmol de PO_4^{3-} con FEC en oscuridad, y 0,109 mmol de PO_4^{3-} para FEC con luz UV. Estos valores concuerdan con el porcentaje de mineralización, lo cual indica que el glifosato y el AMPA se han degradado en el tiempo de tratamiento por FEC.

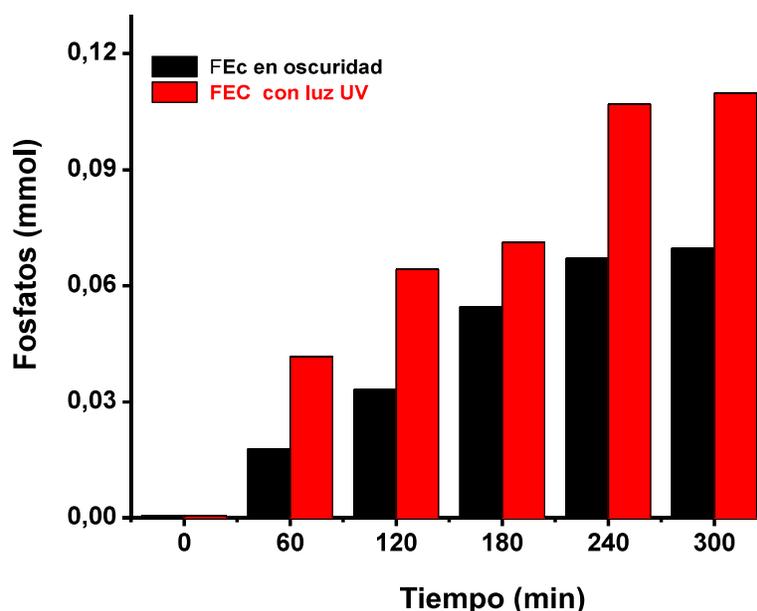


Figura 26. Formación de ion fosfato durante la mineralización de glifosato (50 mg/L) por FEC con TiO_2/DDB en oscuridad (negro) y con luz UV (rojo) a 3 mA/cm^2 , Na_2SO_4 0,05 M, $V = 400 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4,0$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ y $t = 5$ horas.

Elaborado por: Alulema, 2020

De manera similar, la Figura 27 muestra la variación de la cantidad de mmoles de iones nitrato y amonio el tiempo de tratamiento por FEC. La concentración teórica de ion nitrato y amonio que se puede alcanzar con la degradación total de la molécula de glifosato es 0,059 mmol para cada ion (ver Anexo 3: Balance de masa). En la FEC con luz UV, la cantidad de mmol del ion nitrato es menor a 0,02 mmol en el tiempo de tratamiento, mientras que, las mmoles de ion amonio se incrementan con el tiempo hasta alcanzar 0,083 mmol, la cual es una cantidad mayor a la esperada de acuerdo con el balance de masa. Sin embargo, al sumar las mmoles de ion nitrato y amonio se alcanza un total de 0,10 mmol; este valor es

muy cercano a la cantidad teórica total de iones nitrato y amonio que corresponde a 0,118 mmol.

Al igual que el ion fosfato, el comportamiento de las mmoles de iones nitrato y amonio concuerda con el porcentaje de mineralización de glifosato alcanzada por FEC con luz UV, esto indica que el glifosato y el AMPA se están degradando. Además, en base a las reacciones descritas por Rubí-Juárez *et al.*, (2016a) (Reacción 4.1 y 4.2), la cantidad de mmol del ion nitrato no se incrementa en el tiempo porque ocurre una reacción de reducción en el cátodo favoreciendo la formación de amonio.

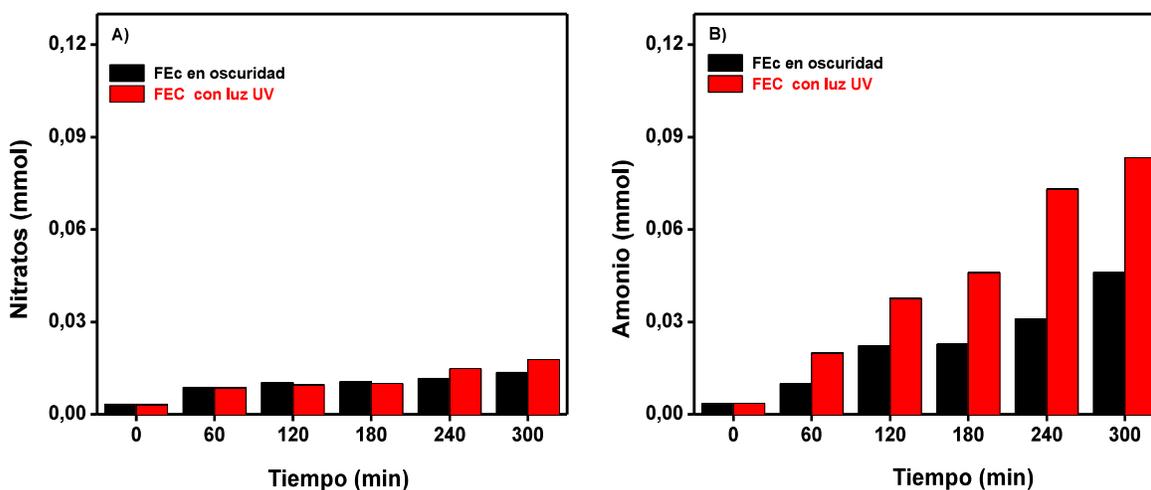


Figura 27. Formación de ion A) nitrato y B) amonio durante la mineralización de glifosato (50 mg/L) por FEC con TiO_2/DDB en oscuridad (negro) y con luz UV (rojo) a 3 mA/cm^2 , Na_2SO_4 0,05 M, $V = 400 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4,0$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ y $t = 5$ horas.

Elaborado por: Alulema, 2020

Finalmente, con base en el mecanismo de degradación de glifosato propuesto por Aquino Neto & de Andrade, (2009) y Lan *et al.*, (2016), en la Figura 28 se muestra el mecanismo de degradación propuesto para este estudio. En esta figura se muestra que la degradación de glifosato por FEC, empleando un electrodo de DDB modificado con TiO_2 , ocurre mediante la formación de AMPA como principal intermediario de degradación; aunque también pudo haber formación de otros intermediarios como sarcosina, glicina y ácidos orgánicos. Sin embargo, la

formación de iones nitrato, fosfato y amonio evidenciaron la mineralización de glifosato y AMPA. Cabe mencionar que, la presencia de intermediarios de degradación permitiría justificar el menor porcentaje de mineralización alcanzado en comparación con el porcentaje de remoción de glifosato.

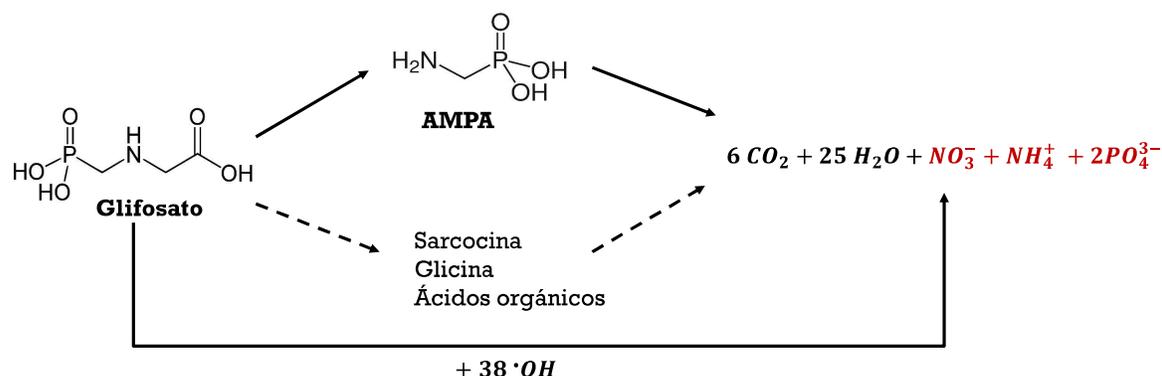


Figura 28. Mecanismo de degradación propuesto para la degradación de glifosato por FEC con TiO_2/DDB como fotoánodo

Elaborado por: Alulema, 2020

4.6. COMPARACIÓN DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA CON LA FOTOELECTROCATÁLISIS EN LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO

Para determinar la eficiencia de degradación y mineralización de glifosato mediante FEC y OE, se utilizaron las ecuaciones que siguen:

$$\% \text{ Glifosato Remoción} = \frac{(\text{Gli}_o - \text{Gli}_t)}{\text{Gli}_o} * 100 \quad (4.3)$$

$$\% \text{ DQO Remoción} = \frac{(\text{DQO}_o - \text{DQO}_t)}{\text{DQO}_o} * 100 \quad (4.4)$$

$$\% \text{ COT Remoción} = \frac{(\text{COT}_o - \text{COT}_t)}{\text{COT}_o} * 100 \quad (4.5)$$

En la Tabla 7 se presenta la eficiencia de remoción de glifosato, DQO y COT, alcanzada con 3 horas y 5 horas de tratamiento mediante oxidación electroquímica (OE), fotoelectrocatalisis en oscuridad (FEC) y fotoelectrocatalisis con luz UV (FEC + luz UV). Se evidenció que la FEC con el fotoánodo de TiO_2/DDB iluminado con

luz UV, es el proceso de tratamiento más eficiente para la degradación y mineralización de glifosato en medio acuoso. Puesto que, con la FEC + luz UV se alcanzó un 97,0 % de remoción de glifosato a la tercera hora de tratamiento y un 99,5 % de remoción final, luego de 5 horas de fotoelectro-degradación. Similar ocurre con la mineralización, puesto que se evidencia una mejora significativa en la remoción de COT, alcanzando un 70,8 % y un 85,3 % de remoción, luego de 3 y 5 horas de tratamiento respectivamente.

Tabla 7. Eficiencia de eliminación de Glifosato, DQO, COT obtenido luego de 3 horas de tratamiento de un agua sintética de glifosato (50 mg/L)

POAs	% Remoción					
	GLIFOSATO		DQO		COT	
	3h	5h	3h	5h	3h	5h
OE	67,0	85,7	61,3	80,9	44,9	62,4
FEC	77,0	88,4	54,4	77,5	28,8	46,9
FEC + luz UV	97,1	99,5	80,4	95,2	70,8	85,3

Elaborado por: Alulema, 2020

En la figura 29 se evidencia la ventaja que tiene la fotoelectrocatalisis con el fotoánodo de TiO_2/DDB iluminado con luz UV, en la degradación y mineralización de glifosato. En esta figura se evidencia una mejora significativa de la FEC con luz UV sobre la OE y la FEC en oscuridad, luego de 3 horas de tratamiento. Este comportamiento se atribuye a que la modificación del electrodo de DDB con TiO_2 , empleando la metodología descrita en este estudio, permitió acoplar dos tecnologías de tratamiento: fotocatalisis heterogénea y la oxidación electroquímica. Con lo cual, se consiguió una mejor separación de los pares electrón/hueco generados por la fotoexcitación del TiO_2 formado sobre el DDB, permitiendo así, la formación de una mayor cantidad de especies oxidantes, entre ellos el más importante el $\cdot\text{OH}$. El incremento de la cantidad de estos radicales, tanto por la actividad del fotocatalizador como por el DDB, llevó a obtener un método fotoelectrocatalítico eficiente para la degradación y mineralización de glifosato en medio acuoso.

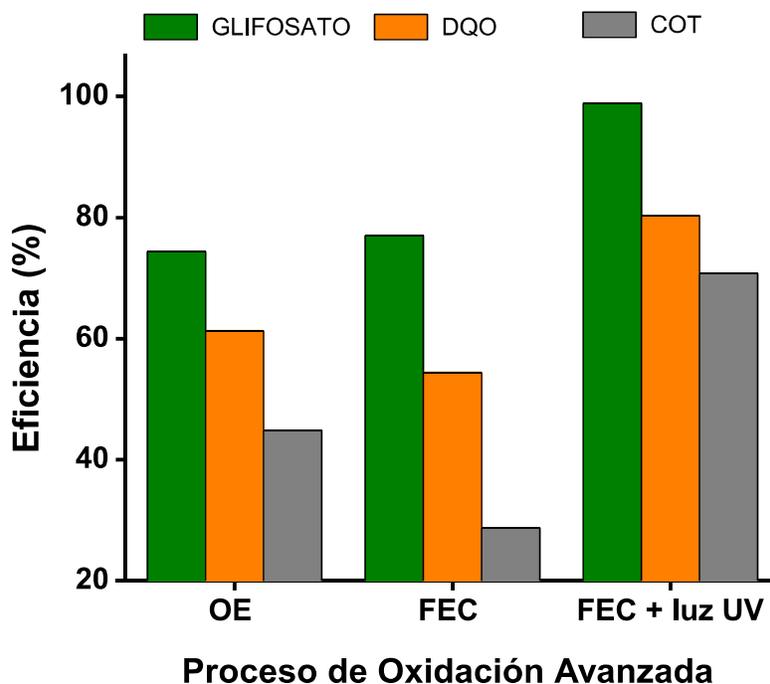


Figura 29. Eficiencia de degradación y mineralización de glifosato mediante OE, FEC en oscuridad y con luz UV, luego de 3 horas de tratamiento

Elaborado por: Alulema, 2020

Con los parámetros y condiciones óptimas definidas en la ETAPA 1, 2 y 3; en la Tabla 8 se resumen los valores obtenidos de los parámetros analizados al final de 5 horas de tratamiento y que son controlados por la normativa ambiental en el Ecuador, Anexo 1 referente a la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua.

Los resultados de la Tabla 8 muestran que la FEC con luz permitió alcanzar 0,1 mg/L de glifosato; este valor coincide con el límite máximo permisible establecido en la normativa ambiental vigente para descarga a cuerpos de agua dulce (Ministerio del Ambiente, 2015). En cuanto a la DQO, nitratos y fosfatos cumplen con los criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en cuerpos de agua dulce. De la misma manera, la conductividad está dentro del límite máximo permitido dentro de los parámetros de calidad para agua de riego. Cabe mencionar que, aunque el pH inicial y final no cumple con la normativa ambiental, este parámetro no fue modificado para el tratamiento estudiado y se evaluó la eficiencia del tratamiento al pH natural de las soluciones (3,8 – 4,0). Debido a que en el estudio realizado por Tran *et al.*, (2017),

evidenciaron que para alcanzar una eficiente degradación de glifosato y evitar agregar productos químicos en el tratamiento resulta mejor utilizar el pH natural de la solución.

Tabla 8. Resultados de los parámetros analizados en la degradación de glifosato luego de 5 horas de tratamiento

Parámetro mg/L	Unidades	Límite máximo permisible	Muestra Inicial	OE	FEC	FEC con luz UV
				Final	Final	Final
Glifosato ¹	mg/L	0,1	50,0	4,52	5,17	0,1
AMPA	mg/L	-	0,0	0,43	0,56	1,22
DQO ²	mg/L	40	30,0	5,40	6,60	1,45
COT	mg/L	-	11,87	4,46	5,90	1,66
Nitratos ²	mg/L	13	0,50	2,05	2,10	2,30
Amonio	mg/L	-	0,16	1,88	2,08	3,40
Fosfatos ¹	mg/L	30	0,13	18,08	16,56	26,08
Temperatura ¹	°C	Condición natural \pm 3	21,0	29,0	29,0	29,0
pH ¹	-	6-9	3,5-3,8	3,78	3,72	4,08
Conductividad ³	mS/cm	700	10,12	10,18	10,20	10,22

¹. Tabla 9. Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

². Tabla 2. Criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y de estuarios

³. Tabla 4. Parámetros de los niveles de la calidad de agua para riego

Elaborado por: Alulema, 2020

4.7. CONSUMO ENERGÉTICO Y COSTOS DE OPERACIÓN

4.7.1. CONSUMO ENERGÉTICO

El consumo energético es un parámetro importante para determinar la factibilidad de escalamiento de un proceso de tratamiento de agua por métodos electroquímicos. Para determinar el consumo energético del reactor electroquímico empleado en la oxidación electroquímica y fotoelectrocatalisis, se monitoreó el E_{celda} para cada densidad de corriente durante 5 horas de tratamiento, tal como se describe en el apartado 3.7. En la Tabla 9 se presentan los parámetros

empleados de I (A) y E_{celda} (V) para determinar el consumo energético (kWh/L) del reactor electroquímico en la degradación de 400 mL de una solución sintética de glifosato 50 mg/L durante 5 horas de tratamiento.

La lámpara de luz UV que se utilizó en el estudio de la FEC es de 9 W de potencia y $\lambda = 254$ nm. El consumo energético de la lámpara para 5 horas de tratamiento fue de 0,113 kWh/L.

Tabla 9. Consumo Energético para las densidades de corriente estudiadas por OE y FEC para la degradación de glifosato en medio acuoso

POAs	j (mA/cm ²)	I (A)	E_{celda} (V)	Consumo Energético (kWh/L) *10 ⁻³
Oxidación Electroquímica	3,0	0,09	4,30	4,84
	5,0	0,15	5,50	10,31
	7,0	0,21	6,40	16,80
FEC en oscuridad	3,0	0,09	4,20	4,73
	5,0	0,15	5,60	10,50
FEC + luz UV	3,0	0,10	4,80	6,0
	5,0	0,165	6,10	12,58

Elaborado por: Alulema,2020

En la oxidación electroquímica, el consumo energético para 5 mA/cm² es de 0,0103 kWh/L, lo cual evidencia que esta densidad de corriente es óptima tanto en la eficiencia de degradación como en el consumo energético del tratamiento, en comparación con 7 mA/cm², en donde aumenta a 0,0168 kWh/L y la eficiencia de degradación es menor. Por otra parte, el consumo energético es 0,0047 kWh/L y 0,0060 kWh/L, para la FEC en oscuridad y con luz UV, respectivamente; éstos son menores al consumo de energía requerido por la OE a 5 mA/cm². Sin embargo, a la FEC con luz se debe agregar el consumo energético de la lámpara UV. De esta manera, el consumo energético total de la FEC con el fotoánodo de TiO₂/DDB iluminado con luz UV es de 0,119 kWh/L.

4.7.2. COSTOS DE OPERACIÓN

Para determinar el costo de operación del sistema de tratamiento utilizado a escala de laboratorio para la degradación y mineralización de glifosato mediante OE y FEC, se consideró el costo del kWh en Ecuador que corresponde a 0,08 USD (ARCONEL, 2019). En la tabla 10 se presenta el costo estimado por consumo energético del reactor electroquímico y la lámpara de luz UV empleados en el tratamiento de agua contaminada con glifosato durante 5 horas de oxidación electroquímica y fotoelectrocatalisis.

Tabla 10. Costo de operación del sistema de tratamiento por OE y FEC para la degradación de glifosato en medio acuoso

POAs	j (mA/cm ²)	Consumo Energético (kWh/L)	Costo Total (USD/L)	Costo Total (USD/m ³)
Oxidación Electroquímica	5,0	0,0103	0,0008	0,824
FEC en oscuridad	3,0	0,0047	0,0004	0,376
FEC + luz UV	3,0	0,1190	0,009	9,00

Elaborado por: Alulema, 2020

Los resultados obtenidos para las mejores condiciones de tratamiento muestran que el costo de operación para la FEC con luz es \$ 9,00 USD/m³ puesto que se considera el consumo energético del reactor electroquímico y de la lámpara UV, mientras que el consumo energético para la oxidación electroquímica y la FEC en oscuridad es menor a 1 USD/m³. Sin embargo, si se considera que 5 horas de tratamiento son suficientes para degradar y mineralizar la materia orgánica, la FEC presenta una ventaja considerable. Cabe destacar que, el principal costo de operación de la FEC se atribuye al consumo energético de la lámpara de luz UV; por lo cual, se destaca la importancia de estudiar la FEC con luz natural a fin de sustituir las fuentes de luz artificiales.

Finalmente, considerando los resultados alcanzados en este estudio realizado a escala de laboratorio, se demostró que la FEC es más eficiente para el tratamiento de agua contaminada con glifosato, en comparación con la OE. Por lo que, la FEC podría ser aplicada como una tecnología de tratamiento para remover glifosato en el agua. Esta tecnología podría ser empleada *in situ* para tratar aguas residuales provenientes del lavado de envases de pesticidas en zonas agrícolas, lo cual es

un problema de contaminación hídrica que afecta al ambiente y a la salud de la población más cercana. Adicionalmente, la FEC es un proceso electroquímico de fácil operación y sin generación de desechos como es el caso de otros procesos convencionales de tratamiento.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- Se evidenció que cinco capas de oxisulfato de titanio (precursor) son óptimas para preparar un fotoánodo de TiO_2/DDB con propiedades electroquímicas adecuadas que mejoran la capacidad de oxidación en comparación con el DDB. Por ello, para los ensayos de degradación de glifosato por FEC se modificó un electrodo de DDB con cinco capas del precursor para formar TiO_2 en la superficie del DDB.
- La caracterización morfológica y elemental del fotoánodo (TiO_2/DDB) mediante SEM y EDS evidenció la formación de nanopartículas de TiO_2 entre los intersticios de los cristales del DDB, cuyo tamaño promedio oscila entre $14,79 \pm 3,43$ nm. Además, el patrón de difracción de rayos X del fotoánodo de TiO_2/DDB evidenció la formación de TiO_2 en fase anatasa.
- La respuesta electroquímica del fotoánodo de TiO_2/DDB obtenida mediante voltametría cíclica evidenció una mejora en la actividad electroquímica del fotoánodo de TiO_2/DDB , en comparación con el electrodo de DDB sin modificación.
- La FEC con luz UV es más eficiente en la degradación y mineralización de glifosato que la OE; alcanzando un 99,5 % de degradación, un 95,2 % de remoción de DQO y un 85,3 % de mineralización de glifosato, mientras que, la OE alcanzó un 91,1 % de degradación, un 80,9 % de remoción de DQO y un 62,4 % de mineralización de glifosato, en 5 horas de tratamiento. Además, la k_{GII} de pseudo primer orden determinó que la degradación de glifosato por FEC es 2,3 veces más rápida que en la OE.
- Se evidenció la formación de AMPA como intermediario de degradación, sin embargo, éste también se degrada en el tiempo de tratamiento. La cantidad de mmoles de iones fosfato, nitrato y amonio coinciden con los valores

teóricos de degradación y se relacionan con los porcentajes de mineralización alcanzados por FEC y OE.

- Se determinó que la principal ventaja de la FEC frente a la OE es que se reduce el tiempo de tratamiento para degradar y mineralizar el glifosato presente en el agua. Sin embargo, el consumo energético de la FEC es más elevado que la OE, debido a que se incluye el consumo eléctrico de la lámpara de luz UV.
- Se evidenció que la FEC es un proceso electroquímico combinado de fácil operación, químicamente verde y sin generación de desechos como es el caso de otros procesos convencionales de tratamiento.

5.2. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un estudio ecotoxicológico antes, durante y después del tratamiento por FEC, a fin de determinar si los intermediarios de degradación afectan a organismos acuáticos.
- Se recomienda realizar ensayos de degradación con FEC y luz natural a fin de determinar la factibilidad de reemplazar la luz UV, y de esta manera reducir el costo de operación de la FEC.
- Con el fin de determinar la aplicabilidad de esta tecnología, se recomienda realizar ensayos experimentales utilizando una formulación comercial de glifosato para determinar la eficacia de la FEC en la degradación de coadyuvantes del herbicida.
- Para continuar con la investigación, se recomienda convertir el reactor electroquímico batch en un reactor de flujo continuo y estudiar su factibilidad de escalamiento para tratar mayores volúmenes de agua.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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: doi: 10.1002/jat.2997
- Aquino Neto, S., & de Andrade, A. R. (2009). Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2039–2045. doi: 10.1016/j.electacta.2008.07.019
- ARCONEL. (2019). *Pliego Tarifario para las Empresas Eléctricas de Distribución*. Recuperado de: <http://www.regulacionelectrica.gob.ec>
- Baeza, A., & Garcia, A. (2011). Principios de electroquímica analítica. In *Principios de Electroquímica Analítica, Documentos de Apoyo UNAM*. UNAM.
- Bai, S. H., & Ogbourne, S. M. (2016). Glyphosate: environmental contamination, toxicity and potential risks to human health via food contamination. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(19), 18988–19001. doi: 10.1007/s11356-016-7425-3
- Benbrook, C. M. (2016). Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe*, 28(1), 1–15. doi: 10.1186/s12302-016-0070-0
- Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., & Brito, J. F. De. (2015). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *J. Photochem. and Photobiol A: Chem.*, 6(5), 415–441. doi: 10.1007/s12678-015-0259-9
- Bilmes, S. A., Candal, R. J., Arancibia, A., & Loeb, B. (2001). Fotocatálisis asistida por potencial. En *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, 2, 168-188.
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 603–643. doi: org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016
- Byrne, C., Subramanian, G., & Pillai, S. C. (2018). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6(3), 3531–3555. doi: 10.1016/j.jece.2017.07.080

- Cassetta, A. (2014). X-Ray Diffraction (XRD). Droli E, Giorno L, editors, *Encyclopedia of Membranes*. Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-40872-4
- Chang, F., Simcik, M., & Capel, P. (2011). Occurrence and fate of the herbicide glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in the atmosphere. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(3), 548–555. doi: 10.1002/etc.431
- Chen, S., & Liu, Y. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5), 1010–1017. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.054
- Cordero Heredia, D., & Sánchez, F. (2007). Regulaciones internacionales del glifosato. *Red de Accion de Plaguicidas y sus Alternativas para America Latina RAPAL, Coordinación Uruguay, Montevideo*. Recuperado de : <http://www.rapaluruguay.org/glifosato/Regulaciones.html>
- Coupe, R. H., Kalkhoff, S. J., Capel, P. D., & Gregoire, C. (2012). Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Manag. Sci.*, 68(1), 16–30. doi: 10.1002/ps.2212
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 238, 41–52. doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.04.009
- de Brito Rodrigues, L., Gonçalves Costa, G., Lundgren Thá, E., da Silva, L. R., de Oliveira, R., Morais Leme, D., ... de Oliveira, G. A. R. (2019). Impact of the glyphosate-based commercial herbicide, its components and its metabolite AMPA on non-target aquatic organisms. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 842, 94–101. doi: 10.1016/j.mrgentox.2019.05.002
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015, September 1). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, Vol. 1, 167–176. doi: 10.1007/s40726-015-0015-z
- Dill, G. M., Sammons, R. D., Feng, P. C. C., Kohn, F., Kretzmer, K., Mehrsheikh, A., ... Hauptfear, E. A. (2010). Glyphosate: discovery, development, applications, and properties. In V. K. Nandula (Ed.), *Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development and Management* (1–33). doi:

10.1002/9780470634394.ch1

- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educat.*, *95*(2), 197–206. doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361
- Epp, J. (2016). X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 81–124). doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3
- Espinola-Portilla, F., Navarro-Mendoza, R., Gutiérrez-Granados, S., Morales-Muñoz, U., Brillas-Coso, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2017). A simple process for the deposition of TiO₂ onto BDD by electrophoresis and its application to the photoelectrocatalysis of Acid Blue 80 dye. *J. Electroanal. Chem.*, *802*, 57–63. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.08.041
- Espinoza-Montero, P. J., Frontana-Urbe, B. A., Vasquez-Medrano, R., & Ibanez, J. G. (2013). Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H₂O₂ at BDD Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, *160*(7), G3171–G3177. doi: 10.1149/2.027307jes
- Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. “*Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews*,” *31*, 1–35. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005
- Garcia-Segura, S., Dosta, S., Guilemany, J. M., & Brillas, E. (2013). Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray. *Appl. Catal. B: Environ.*, *132–133*, 142–150. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.11.037
- Girão, A. V., Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). In *Comprehensive Analytical Chemistry* *75*, 153–168. doi: 10.1016/bs.coac.2016.10.002
- Hernández, R. R. (2018). *Degradación Foelectrocatalítica de Glifosato en Muestras de Agua de la Localidad de Tenampulco, Puebla* (BUAP, México). doi: 10.13140/RG.2.2.36116.96644
- Huang, M. C., Lin, J. C., Cheng, S. H., & Weng, W. H. (2017). Influence of Ga dopant on photoelectrochemical characteristic of Ga-doped ZnO thin films deposited by

- sol–gel spin-coating technique. *Surface and Interface Analysis*, 49(5), 434–440. doi: 10.1002/sia.6176
- Huaraca, L. (2017). *Evaluación Ecotoxicológica de Aguas Contaminadas con Glifosato a partir de los Bioindicadores Daphnia magna y Artemia salina*. (Bachelor Thesis, EPN, Quito, 2017).
- Lan, H., He, W., Wang, A., Liu, R., Liu, H., Qu, J., & Huang, C. P. (2016). An activated carbon fiber cathode for the degradation of glyphosate in aqueous solutions by the Electro-Fenton mode: Optimal operational conditions and the deposition of iron on cathode on electrode reusability. *Water Research*, 105, 575–582. doi: 10.1016/j.watres.2016.09.036
- Li, J., Wang, J., Huang, L., & Lu, G. (2010). Photoelectrocatalytic degradation of methyl orange over mesoporous film electrodes. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 9(1), 39–46. doi: 10.1039/b9pp00084d
- Madriz, L., Parra, M., Vargas, R., Sckarifker, B., Nuñez, O., & Carvajal, D. (2016). Fotocatálisis Heterogénea bajo luz solar basada en TiO₂ y Bi₂WO₆: Aplicaciones ambientales. *Revista de La Universidad Del Zulia*, 3(18).
- Manassero, A., Passalia, C., Negro, A. C., Cassano, A. E., & Zalazar, C. S. (2010). Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process. *Water Research*, 44(13), 3875–3882. doi: 10.1016/j.watres.2010.05.004
- Manickam, K., Muthusamy, V., Manickam, S., Senthil, T. S., Periyasamy, G., & Shanmugam, S. (2019). Effect of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of nanocrystalline TiO₂ thin films synthesized by sol–gel dip coating method. *Materials Today: Proceedings*, 23, 68-72. doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.651
- Marsden, A. (2016). *Aplicacion de un reactor electroquímico provisto de electrodos de diamante dopado con boro a la eliminación de contaminantes emergentes* (Universidad Politecnica de Valencia).
- Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Sirés, I., & Scialdone, O. (2015). Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chemical Reviews*, 115(24), 13362–13407. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b0036
- Mateo-Sagasta, J., Sara Marjani, Z., Turrall, H., & Burke, J. (2017). *Water pollution from agriculture: a global review. Executive Summary*. Rome, Italy: FAO

- Colombo, Sri Lanka: *International Water Management Institute (IWMI)*. CGIAR Research Program on Water, Land and Ecosystems (WLE).
- Mazierski, P., Borzyszkowska, A. F., Wilczewska, P., Białk-Bielińska, A., Zaleska-Medynska, A., Siedlecka, E. M., & Pieczyńska, A. (2019). Removal of 5-fluorouracil by solar-driven photoelectrocatalytic oxidation using Ti/TiO₂ (NT) photoelectrodes. *Water Research*, 157, 610–620. doi: 10.1016/j.watres.2019.04.010
- Mera, M. (2012). *Síntesis por sol-gel de Películas Delgadas en el Sistema La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ depositadas por Spin Coating*. (Universidad de Nariño).
- Ministerio de Ambiente del Ecuador (MAE). (2015). AM 097: Reforma del Libro VI del TULSMA - Anexo 1: *Norma de Calidad Ambiental y Descarga de Efluentes: Recurso Agua*.
- Montilla, F., Gamero Quijano, D., & Morallon, E. (2014). Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Water Treatment. *Instituto de Materiales, Universidad de Alicante*, 8–12.
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217–261. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037
- Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A., & Guerrero, V. H. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de Dióxido de Titanio obtenidas por el método sol-gel. *Revista Politécnica*, 36(3), 7-7. Recuperado de: https://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/525/pdf
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, 12(2-3). 45-59.
- Nicholson, R. S. (1965). Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry*, 37(11), 1351–1355. doi: 10.1021/ac60230a016
- Nicolopoulou-Stamati, P., Maipas, S., Kotampasi, C., Stamatis, P., & Hens, L. (2016). Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture. *Frontiers in Public Health*, 4. doi:

- 10.3389/fpubh.2016.00148
- Oliveira, K. S. G. C., Farinos, R. M., Veroli, A. B., & Ruotolo, L. A. M. (2019). Electrochemical incineration of glyphosate wastewater using three-dimensional electrode. *Environ. Technol.*, 1-12. doi: 10.1080/09593330.2019.1625563
- Pacheco-Álvarez, M., Rodríguez-Narváez, O., Wrobel, K., Navarro-Mendoza, R., Nava-Montes de Oca, J. L., & Peralta-Hernández, J. M. (2018). Improvement of the Degradation of Methyl Orange Using a TiO₂/BDD Composite Electrode to Promote Electrochemical and Photoelectro-Oxidation Processes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13, 11549–11567. doi: 10.20964/2018.12.70
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541–6569. doi: 10.1021/cr9001319
- Parsons, S., & Williams, M. (2004). Advanced Oxidation Processes (AOPs) Water and Wastewater Treatment. Simons Parsons (Editor.), *International Water Association*. Tundbridge Wells, UK: IWA publishing.
- Peleyeju, M. G., & Arotiba, O. A. (2018). Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(10), 1389–1411. doi: 10.1039/C8EW00276B
- Peters, N. E., & Meybeck, M. (2000). Water quality degradation effects on freshwater availability: Impacts of human activities. *Water International*, 25(2), 185–193. doi: 10.1080/02508060008686817
- Remes, A., Ihos, M., & Manea, F. (2010). Electrochemical Characterization of Some Electrode Materials for Pharmaceutically Active Compounds Degradation. *Chemical Bulletin of "POLITEHNICA" University of Timisoara*, 55(69), 152–155.
- Rubí-Juárez, H., Cotillas, S., Sáez, C., Cañizares, P., Barrera-Díaz, C., & Rodrigo, M. A. (2016a). Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 305–312. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.02.006
- Rubí-Juárez, H., Cotillas, S., Sáez, C., Cañizares, P., Barrera-Díaz, C., & Rodrigo, M. A. (2016b). Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate. *Separation and Purification Technology*, 167, 127–135. doi: 10.1016/j.seppur.2016.04.048
- Salazar, N. J., & Aldana, M. L. (2011). Herbicida Glifosato: Usos , Toxicidad Y

- Regulación. *Revista de Ciencias Biológicas t de La Salud de La Universidad de Sonora, Volumen XI*, 23–28. doi: 10.1590/S0073-47212002000300005
- Sherwani, S. I., Arif, I. A., & Khan, H. A. (2016). Modes of Action of Different Classes of Herbicides. En A. Price, J. Kelton, & L. Sarunaite (Editors.), *Herbicides, Physiology of Action, and Safety: Capítulo, 8, Vol. 1*, 168-186. doi: 10.5772/57353
- Sillanpää, M., & Shestakova, M. (2017). Electrochemical Water Treatment Methods. En *Electrochemical Water Treatment Methods: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*, Capítulo 2, 47–130. doi: 10.1016/B978-0-12-811462-9.00002-5
- Singh, B., & Singh, K. (2016). Microbial degradation of herbicides. *Critical Reviews in Microbiology*, 42(2), 245–261. doi: 10.3109/1040841X.2014.929564
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336–8367. doi: 10.1007/s11356-014-2783-1
- Székács, A., & Darvas, B. (2012). Forty years with glyphosate. En M. Nagib (Editor.), *Herbicides - Properties, Synthesis and Control of Weeds* (pp. 247–284). doi: 10.5772/2511
- Tran, N., Drogui, P., Doan, T. L., Le, T. S., & Nguyen, H. C. (2017). Electrochemical degradation and mineralization of glyphosate herbicide. *Environmental Technology*, 38(23), 2939–2948. doi: 10.1080/09593330.2017.1284268
- UNL. (2010). *Informe acerca del grado de toxicidad del glifosato*. Recuperado de: http://www.mamacoca.org/docs_de_base/Fumigas/Informe%20Glifosato%20UNL_sept_10_2010_ar.pdf
- Van Bruggen, A. H. C., He, M. M., Shin, K., Mai, V., Jeong, K. C., Finckh, M. R., & Morris, J. G. (2018). Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. *Science of the Total Environment*, 616–617, 255–268. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.309
- Villamar-Ayala, C. A., Carrera-Cevallos, J. V., Vasquez-Medrano, R., & Espinoza-Montero, P. J. (2019). Fate, eco-toxicological characteristics, and treatment processes applied to water polluted with glyphosate: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 3389. doi:

- 10.1080/10643389.2019.1579627
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251–325. doi: 10.1080/10643389.2010.507698
- 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. doi: 10.1016/j.talanta.2016.09.023
- Wen-Tien, T. (2019). Trends in the use of glyphosate herbicide and its relevant regulations in Taiwan: A water contaminant of increasing concern. In *Toxics* (Vol. 7). doi: 10.3390/toxics7010004
- Yu, H., Chen, S., Quan, X., Zhao, H., & Zhang, Y. (2008). Fabrication of a TiO₂-BDD Heterojunction and its Application as a Photocatalyst for the Simultaneous Oxidation of an Azo Dye and Reduction of Cr (VI). *Environmental Science & Technology*, 42(10), 3791–3796. doi: 10.1021/es702948e
- Yuan, J., Li, H., Gao, S., Li, Y., & Li, H. (2010). A facile route to n-type TiO₂-nanotube/p-type boron-doped-diamond heterojunction for highly efficient photocatalysts. *Chemical Communications*, 46(18), 3119–3121. doi: 10.1039/c003172k
- Zarei, E., & Ojani, R. (2017, February 1). Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21, 305–336. doi: 10.1007/s10008-016-3385-2
- Zeng, T., Yu, X., Ye, K. H., Qiu, Z., Zhu, Y., & Zhang, Y. (2015). BiPO₄ film on ITO substrates for photoelectrocatalytic degradation. *Inorganic Chemistry Communications*, 58, 39–42. doi: 10.1016/j.inoche.2015.04.027
- Zhao, B., Zhang, J., Gong, J., Zhang, H., & Zhang, C. (2009). Glyphosate mobility in soils by phosphate application: Laboratory column experiments. *Geoderma*, 149(3–4), 290–297. doi: 10.1016/j.geoderma.2008.12.006