

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE PARAQUAT EN MEDIO
ACUOSO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LOS PROCESOS
FOTO-FENTON Y ELECTROQUÍMICO**

**TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:
CITLALI DANELLY GARCIA RAMIREZ**

**DIRECTOR: Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña
CODIRECTOR: Dra. Mariana Romero Aguilar**

CUERNAVACA, MORELOS

Febrero, 2024



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

COMITÉ REVISOR

Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña

Dra. Mariana Romero Aguilar

Dra. Josefina Vergara Sánchez

Dr. Mario Alfonso Murillo Tovar

Dr. Roberto Flores Velázquez

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a todos quienes me apoyaron directa e indirectamente a cumplir este logro personal.

A mis directores, Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña y Dra. Mariana Romero Aguilar por su dedicación y paciencia, sin sus palabras y correcciones no hubiese podido lograr llegar a esta instancia tan importante. Gracias por todo.

Agradezco también a todos los integrantes de mi comité revisor por su tiempo y por su aceptación de este trabajo.

Al CIQ (Centro de Investigaciones Químicas) y al laboratorio de química ambiental por el desarrollo de este trabajo en sus instalaciones.

A la Dra. Elizabeth Sánchez Portillo por permitirme el uso de su espacio de trabajo para la realización de pruebas y sus consejos para mi trabajo.

Al Dr. Moisés Morales Montiel por su apoyo incondicional y motivación para finalizar este trabajo.

Quiero agradecer principalmente a mi mamá, quien me apoyo y motivo durante todos mis estudios y durante la realización de este trabajo.

A mi abuela, mi hermana y hermanos por su apoyo en todo el proceso académico que significa este trabajo, quienes pensaron y confiaron en mí.

A mi amiga de cuatro patas, que estuvo conmigo todo este tiempo, mi panterita.

A mis amigos que me apoyaron durante todo este trayecto. Gracias.

RESUMEN

La contaminación del agua es un problema ambiental importante que afecta el ambiente y la salud humana. El uso de plaguicidas en la agricultura como el Paraquat contamina el agua, filtrándose en el suelo y aguas subterráneas. Lo anterior, ha contribuido en el desarrollo de tratamientos para la eliminación de contaminantes orgánicos, un ejemplo son los procesos de oxidación avanzada (PAO). Esta tesis se enfoca en la degradación de Paraquat en medio acuoso mediante el proceso Foto-Fenton y electroquímico, procesos de oxidación avanzada que involucran la generación de especies altamente reactivas. El principal objetivo de esta investigación es analizar la cinética de degradación del Paraquat, determinar la eficiencia en la degradación del Paraquat y optimizar las condiciones de reacción para maximizar las eficiencias de la degradación y minimizar la formación de subproductos tóxicos. La investigación explora fundamentos teóricos de los PAO y su aplicación práctica en la degradación de Paraquat.

Los resultados demuestran que el proceso Foto-Fenton a un $\text{pH} \cong 3$ es el proceso con mayor eficiencia en la degradación de Paraquat a una concentración de 1.68 mg/L con un 77% de degradación de la molécula de Paraquat con una proporción 1:25 (20 ppm Fe^{2+} ; 510 ppm H_2O_2), por otro lado, el proceso electroquímico obtuvo un 36% de eficiencia a un pH 6. La cinética de degradación demuestra ser de segundo orden lo que sugiere que interactúan dos moléculas químicas de diferentes especies. El análisis de los espectros infrarrojos permitió identificar los grupos funcionales de la degradación del Paraquat.

Palabras clave: Paraquat, herbicida, degradación, Procesos de Oxidación Avanzada (PAO), UV-Vis- IR.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	3
RESUMEN.....	4
INDICE DE FIGURAS.....	9
INDICE DE TABLAS.....	11
LISTA DE ABREVIATURAS.....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO 1.....	16
1.1. ANTECEDENTES.....	16
1.2. MARCO TEÓRICO.....	24
1.2.1. Plaguicidas.....	24
1.2.2. Paraquat.....	24
1.2.2.1. <i>Toxicidad</i>	26
1.2.2.2. <i>Persistencia del Paraquat en el ambiente</i>	27
1.2.3. Clasificación de plaguicidas.....	27
1.2.3.1. <i>Clasificación de plaguicidas por familia química</i>	28
1.2.3.2. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad, expresada en DL50 (mgkg)	29
1.2.3.3. <i>Clasificación de plaguicidas acuerdo con su uso</i>	29
1.2.3.4. <i>Clasificación por Grupos de herbicidas y sus puntos de acción.</i>	30
1.2.4. La industria de plaguicidas en México.....	31
1.2.4.1. <i>Producción y uso de plaguicidas en México</i>	33

1.2.5.	Contaminantes emergentes (CE).....	34
1.2.6.	Impactos ambientales de los herbicidas	36
1.2.7.	Sistemas de tratamiento de aguas.....	39
1.2.7.1.	<i>Tratamiento terciario</i>	39
1.2.8.	Procesos avanzados de oxidación (PAO).....	40
1.2.8.1.	<i>Potenciales de oxidación</i>	42
1.2.9.	Proceso Fenton	43
1.2.9.1.	<i>Importancia del pH en el Proceso Fenton</i>	45
1.2.9.2.	<i>Proceso Foto-Fenton</i>	45
1.2.10.	Radiación UV.....	46
1.2.11.	Catalizador	48
1.2.11.1.	<i>Sulfato de hierro (FeSO₄)</i>	48
1.2.12.	Oxidación electroquímica (EO)	49
1.2.13.	Oxidación anódica	51
1.2.14.	Ozonización.....	52
1.2.15.	Radicales •OH y H ⁺	53
1.2.16.	Espectrofotómetro UV-Vis	53
1.2.17.	La espectroscopia Infrarroja.....	54
1.2.18.	Cinética Química	56
1.2.18.1.	<i>Reacciones de orden 0</i>	57
1.2.18.2.	<i>Reacciones de primer orden</i>	57

1.2.18.3. Reacciones de segundo orden.....	59
CAPÍTULO 2.....	64
2.1. JUSTIFICACIÓN	64
2.2.1. OBJETIVO GENERAL.....	64
2.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	64
2.3. HIPÓTESIS	65
CAPÍTULO 3.....	66
3.1. EQUIPO Y REACTIVOS.....	66
3.1.1. <i>Proceso Foto-Fenton:</i>	66
3.1.2. <i>Proceso electroquímico:</i>	67
3.1.3. <i>Cálculo estequiométrico de la degradación de Paraquat</i>	68
3.1.4. <i>Cálculo estequiométrico para H₂O₂</i>	69
3.1.5. <i>Cálculo estequiométrico para Fe²⁺</i>	70
3.2. METODOLOGÍA.....	71
3.2.1. <i>Preparación de la muestra</i>	73
3.2.2. <i>Método Espectroscópico de Análisis</i>	73
3.2.3. <i>Sistema experimental para el proceso Foto-Fenton</i>	74
3.2.4. <i>Metodología Sistema Foto-Fenton</i>	75
3.2.5. <i>Sistema experimental para el proceso electroquímico</i>	76
3.2.6. <i>Realización de la Cinética</i>	78
3.2.7. <i>Identificación de subproductos</i>	78

CAPÍTULO 4.....	80
4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
4.1.1. <i>Degradación de Paraquat</i>	80
4.1.2. <i>Porcentaje de degradación</i>	82
4.1.3. <i>Cinética de degradación</i>	83
4.1.4. <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	88
4.1.5. <i>Espectroscopia Infrarroja por ATR (reflectancia total atenuada, por sus siglas en ingles)</i> 90	
4.1.6. <i>Análisis de espectros Infrarrojo</i>	95
CAPÍTULO 5.....	111
5.1. CONCLUSIONES.....	111
5.2. RECOMENDACIONES.....	112
BIBLIOGRAFÍA.....	113

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura Química del Dicloruro de Paraquat.....	25
Figura 2 Principales herbicidas y el número de especies que son resistentes a éstos.	38
Figura 3 Espectro de las ondas electromagnéticas.	47
Figura 4 Modelo de una celda electroquímica.	49
Figura 5 Esquemas para (a) oxidación directa y (b) oxidación indirecta de contaminantes.	52
Figura 6 Esquema básico del espectrofotómetro UV-Vis.....	54
Figura 7 Tipos básicos de interacción de radiación electromagnética en una muestra.....	55
Figura 8 Espectro IR del hidróxido de sodio.	56
Figura 9 Variación de la concentración respecto al tiempo para una reacción de segundo orden de tipo $2A \rightarrow \text{Productos}$	60
Figura 10 Proceso gráfico de la preparación de la muestra de Paraquat.....	73
Figura 11 Diagrama del equipo experimental para el proceso Foto-Fenton.....	75
Figura 12 Metodología de proceso Foto-Fenton.....	76
Figura 13 Dispositivo de electrooxidación compuestos principales.....	77
Figura 14 Celda electroquímica durante el proceso de degradación de Paraquat.	78
Figura 15 Degradación de Paraquat por método Foto-Fenton en 8 horas.	80
Figura 16 Degradación de Paraquat por método electroquímico en 8 horas.	81
Figura 17 Porcentaje de degradación de Paraquat por método Foto-Fenton en 8 horas.....	82
Figura 18 Porcentaje de degradación de Paraquat por método electroquímico en 8 horas.	83
Figura 19 Cinética de degradación de orden 0 (Proceso Foto-Fenton).....	84
Figura 20 Cinética de degradación de orden 1 (Proceso Foto-Fenton).....	85
Figura 21 Cinética de degradación de orden 2 (Proceso Foto-Fenton).....	85
Figura 22 Cinética de degradación de orden 0 (Proceso electroquímico).....	86
Figura 23 Cinética de degradación de orden 1 (Proceso electroquímico).....	87
Figura 24 Cinética de degradación de orden 2 (Proceso electroquímico).....	87

Figura 25 Espectro UV-Vis del experimento E2, Fe^{2+} : 20 ppm; H_2O_2 : 510 ppm [1:25], durante 180 minutos, por proceso Foto-Fenton.....	88
Figura 26 Espectro UV-Vis del experimento E1, proceso electroquímico, a un $pH = \sim 7$	89
Figura 27. Espectro de National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1999.....	90
Figura 28 Espectro resultado del análisis en IR del reactivo de Paraquat.	91
Figura 29 Espectro Infrarrojo del proceso Foto-Fenton durante 180 minutos.	94
Figura 30 Espectro Infrarrojo del proceso electroquímico durante 480 minutos.....	94
Figura 31 Espectro Infrarrojo durante el proceso Foto-Fenton al cabo de 0 minutos.....	95
Figura 32 Espectro Infrarrojo durante el proceso Foto-Fenton al cabo de 120 minutos.....	97
Figura 33 Espectro Infrarrojo durante el proceso Foto-Fenton al cabo de 180 minutos.....	99
Figura 34 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 0 minutos.	102
Figura 35 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 120 minutos.	103
Figura 36 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 240 minutos.	105
Figura 37 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 360 minutos.	106
Figura 38 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 480 minutos.	108

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Antecedentes relacionadas a la degradación de Paraquat con Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).....	17
Tabla 2 Características del Paraquat, obtenido de PAN North América.....	26
Tabla 3 Clasificación de plaguicidas por familia química.	28
Tabla 4 <i>Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad, expresada en DL50 (mg/kg)</i>	29
Tabla 5 <i>Clasificación de plaguicidas acuerdo con su uso.</i>	29
Tabla 6 <i>Grupos de herbicidas y sus puntos de acción.</i>	30
Tabla 7 <i>Lista de plaguicidas autorizados en México que están prohibidos en al menos 31 países.</i>	32
Tabla 8 Estructuras de algunos contaminantes emergentes.....	35
Tabla 9 Riesgos de los plaguicidas, sus afectos adversos y sus consecuencias.	36
Tabla 10 Clasificación de los Procesos Avanzados de oxidación (PAO), en función de la participación de la luz.....	41
Tabla 11 Clasificación de los Procesos Avanzados de oxidación (PAO), en procesos homogéneos o heterogéneos.....	42
Tabla 12 <i>Clasificación de compuestos oxidantes de acuerdo con su potencial de oxidación (V).</i>	43
Tabla 13 Características del Sulfato de hierro ($FeSO_4$).....	48
Tabla 14 Cinética química. Ordenes de reacción y su representación gráfica.	62
Tabla 15 Reactivos usados en la degradación de Paraquat para el proceso Foto-Fenton.	66
Tabla 16 Equipos usados en la degradación de Paraquat para el proceso Foto-Fenton.....	66
Tabla 17 Reactivos usados en la degradación de Paraquat para el proceso electroquímico. ...	67
Tabla 18 Equipos usados en la degradación de Paraquat para el proceso electroquímico.	67
Tabla 19 Características del Dicloruro de Paraquat.....	68

Tabla 20 Parámetros experimentales para la degradación de Paraquat en el proceso Foto-Fenton.	72
Tabla 21 <i>Parámetros experimentales para la degradación de Paraquat en el proceso electroquímico</i>	72
Tabla 22 Análisis del espectro infrarrojo: estándar de Paraquat.	91
Tabla 23 Análisis del espectro infrarrojo del proceso Foto-Fenton, transcurrido un período de 0 minutos.	96
Tabla 24 Análisis del espectro infrarrojo del proceso Foto-Fenton, transcurrido un período de 120 minutos.	97
Tabla 25 Análisis del espectro infrarrojo del proceso Foto-Fenton, transcurrido un período de 180 minutos.	99
Tabla 28 Análisis del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 0 minutos.	102
Tabla 29 Análisis del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 120 minutos.	104
Tabla 30 Análisis de las vibraciones del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 240 minutos.	105
Tabla 31 Análisis de las vibraciones del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 360 minutos.	107
Tabla 32 Análisis de las vibraciones del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 480 minutos.	108

LISTA DE ABREVIATURAS

PRQ: Paraquat.

DL50: Dosis letal media aguda oral (DL50 - aguda oral).

FAO: Food and Agriculture Organization (por sus siglas en inglés).

OMS: Organización Mundial de la Salud.

COFEPRIS: Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios.

DOF: Diario Oficial de la Federación.

PAN: La Red de Acción en Plaguicida o por sus siglas en inglés Pesticide Action Network).

EPA: Agencia de Protección Ambiental (por sus siglas en inglés)

OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos.

SEMARNAT: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

PAO: Procesos Avanzados de Oxidación.

•OH: Radicales hidroxilo.

UV: Ultravioleta Visible OH

IR: Infrarrojo.

AO: Oxidación anódica.

Abs: Absorbancia.

λ : Longitud de onda.

INTRODUCCIÓN

El aumento poblacional ha requerido que la agricultura incremente su producción para cubrir la demanda de alimentos, y ha necesitado el uso de plaguicidas que son sustancias químicas que se utilizan para eliminar, controlar o prevenir plagas, dependiendo del modo de acción. Su uso se extiende en casi todos los campos, domésticos, agricultura, salud, industria, entre otros.

El Paraquat o dicloruro de Paraquat también conocido como Gramoxone (nombre comercial), es un herbicida de amplio espectro, de control no selectivo de malezas, especialmente de hoja ancha y gramíneas. Según la EPA es utilizado para más de 100 cultivos, que incluye el algodón, maíz y la soya, además menciona que no existen alternativas directas para este producto (EPA, 2023).

La contaminación de los cuerpos de agua y del suelo por plaguicidas se debe al escurrimiento, infiltración y erosión de los suelos presentes en los lugares donde se han aplicado, también puede deberse al transporte por lluvias o riego agrícola, de esta forma, se transporta hacia los cuerpos de agua superficiales y/o subterráneo contaminando el agua y sedimentos (Arturo Hernández y M. Hansen, 2011).

Los tratamientos químicos y biológicos tradicionales no son suficientemente eficaces para la remoción de la mayoría de los plaguicidas (Santos et al., 2011). La remoción de plaguicidas o compuestos orgánicos en el agua por medio de los tratamientos tradicionales pueden no ser efectivos debido a la complejidad y estabilidad química de estos compuestos (Cruz-González, 2018). Los procesos de oxidación avanzada son una alternativa para la eliminación de contaminantes en el agua, basados en la generación de especies químicas altamente reactivas como lo son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) usados para convertir contaminantes en compuestos de menos toxicidad. Los radicales hidroxilos son extremadamente inestables y reactivos debido a su alta reactividad (Esplugas et al., 2002).

En la presente tesis se explorarán los fundamentos teóricos de los procesos de oxidación avanzada, así como su aplicación práctica en el tratamiento de aguas contaminadas con Paraquat. Tiene como objetivo la eliminación de Paraquat en medio acuoso a través de la aplicación de procesos de oxidación avanzada específicamente el proceso Foto-Fenton y electroquímico. Buscando optimizar las condiciones de reacción para maximizar la eficiencia de la degradación y minimizar la formación de subproductos tóxicos.

CAPÍTULO 1

1.1. ANTECEDENTES

A lo largo de esta sección, se revisarán detalladamente los estudios e investigaciones previas más relevantes, se identificarán las brechas de conocimiento y se justificará la necesidad de esta investigación. Mediante este análisis, se espera establecer una base sólida para la presente tesis y proporcionar una visión clara de su contribución a la degradación de plaguicidas, específicamente Paraquat.

En la **Tabla 1** se muestran artículos, tesis y otros documentos donde se ha demostrado la eficiencia de los procesos de oxidación avanzada para la degradación de Paraquat y otras sustancias, se enlistan en orden cronológico, destacando el año en el que se realizó, título del estudio, método de degradación, parámetros de degradación usados, resultados y conclusiones.

Tabla 1 Antecedentes relacionadas a la degradación de Paraquat con Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).

País	Autor	Título	Método	Condiciones	Resultados	Conclusión
Túnez	(Daouadi y Adhoum, 2009)	Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods	oxidación anódica, Electro-Fenton, Foto-Electro-Fenton	pH: 3 $C_{Fe^{2+}} = 0.1$ $O_2^+ : 0.2, Ag: 0.5$	Foto-Fenton y Electro-Fenton: más del 97% de reducción de DQO. Fenton y oxidación anódica: menos del 50% de disminución de DQO.	Se descubrieron intermediarios de degradación aromáticos durante los tratamientos. Además, los perfiles de degradación mostraron que ni AO (Oxidación anódica) ni CFT (Tratamiento Fenton clásico) podían mineralizar eficientemente estos productos de degradación primaria.
Cuba	(Reynoso Quispe y de	Degradación del pesticida Paraquat	Evaluación de los parámetros	Concentración de Paraquat de 3000 ppm;	Evaluaron la influencia del flujo de alimentación, aumentando de 9 a 12 y	La ozonización del Paraquat, sigue una cinética de primer orden, en

País	Autor	Título	Método	Condiciones	Resultados	Conclusión
	Carvalho, 2010)	través del proceso de ozonización	del para la	la V=300 mL; t=30 min; flujo continuo; pH=3.7;	21 L/h se produjo una disminución en la concentración de ozono disuelto. La influencia del pH, al aumentar el pH la concentración de O_3 disminuye en la fase líquida, y al disminuir el pH en menos de 3.7 la concentración de O_3 también disminuye. La velocidad de agitación en la producción de ozono: las mejores condiciones fueron a 100 y 155 RPM.	medio ácido, ocurre principalmente por oxidación directa, mientras que es medio alcalino es por oxidación indirecta, por medio de radical hidroxilo

País	Autor	Título	Método	Condiciones	Resultados	Conclusión
Colombia	(Cadavid Mejía, 2011)	Aplicación de los procesos avanzados de oxidación como alternativa de tratamiento de plaguicidas obsoletos: caso Paraquat	Oxidación avanzada con fotocatalisis con TiO_2 y Foto-Fenton	Catalizador: $0.2 - 2 \text{ gL}^{-1}$, pH: 3-10; concentración de Paraquat: $C_{pqt}: 20 - 250 \text{ mgL}^{-1}$ (concentración de Paraquat); $1.6 \text{ g L}^{-1} TiO_2$, pH: 10, Foto-Fenton: $C_{PRQ} = 150 \text{ mg L}^{-1}$ (Concentración de Paraquat), $t = 360 \text{ min}$ y	Eliminación del 79.3% de Paraquat y el 31% de COT (Carbono Orgánico Total) empleado en Foto-Fenton se eliminó un 100% de Paraquat y 28% de COT. La eliminación del Paraquat llegó a ser del 100% en el proceso Foto-Fenton.	El herbicida Paraquat es foto-estable en soluciones acuosas con la radiación utilizada, esto se evidenció durante los experimentos de fotólisis directa, del proceso foto catalítico con dióxido de titanio y el proceso foto-Fenton.

País	Autor	Título	Método	Condiciones	Resultados	Conclusión
				$Fe^{2+}: 96.1 \text{ mg L}^{-1}$ $t = 64 \text{ min.}$		
Colombia	(Suárez Alvarado, 2019)	Degradación de carbofurano, Paraquat y clorpirifos por procesos de oxidación avanzada	Fotocatálisis heterogénea	Con porfirinas soportadas en nanotubos de dióxido de titanio (TNT), para degradar carbofurano, Paraquat y Clorpirifos,	Los catalizadores sensibilizados con porfirinas TCIPP/TNT y TMeOPP/TNT: carbofurano. 83% y 85%; Paraquat: 67% y 76%; Paraquat y clorpirifos 73% y 78%, respectivamente. Usando TCIPPFe/TNT; carbofurano, Paraquat y Clorpirifos en un 95%, 85% y 84% respectivamente; TMeOPPFe/TNT;	Los procesos de oxidación avanzada, en particular el proceso Foto-Fenton, son eficaces para la degradación de los plaguicidas estudiados.

País	Autor	Título	Método	Condiciones	Resultados	Conclusión
					carbofurano, 89%, Paraquat 82%; clorpirifos 84%, obteniendo buenos resultados para el caso de Paraquat en los tres casos.	
Portugal	(Oliveira, y otros, 2014)	Removal of Paraquat pesticide with Fenton reaction in a pilot scale water system	Fenton en un sistema de agua a escala piloto	Numero de experimentos: 8 Tiempo: 24 h, 8h pH inicial: 3.	En un tiempo de 24h, resultando casi un 100% de la degradación de Paraquat en 8h con un pH: 3 inicial y en 24h un 30% con pH 5	Demostró que la adición de H_2O_2 paulatina fue una mejor opción en el proceso de oxidación, alcanzando un mayor grado de mineralización, 60% en 24h.
México	(Muñoz-Hernández, et al., 2023)	Development of electrooxidation cells with	Electro-oxidación	Para la evaluación cinética se usó una	Obteniendo degradación aproximadamente 74% en 2h.	El uso de otros procesos electroquímicos se puede obtener mejores eficiencias de degradación, y/o

País	Autor	Título	Método	Condiciones	Resultados	Conclusión
		recovered carbon, for its possible application in the removal of 17- α -ethinyl estradiol from water		concentración de 17- α - etinilestradiol de 50 mg/L , $V = 750 \text{ mL}$, $pH = 6$; $t =$ 120 min ; Voltaje = 4000 mV ; agitacion contantes		utilizando electrodos dopados con otro compuesto. Este dopaje aumenta el costo en la implementación de aguas residuales a gran escala.
Perú	(Paucar Huarhua, 2021)	Degradación anódica del herbicida Paraquat utilizando	Degradación anódica	Solución de Paraquat ppm; $t = 5 \text{ h}$; dopaje de electrododos	de 20 (61.15%) y para el	Se obtuvo un porcentaje de degradación de los electrodos de CGE degradarlo mediante el método de oxidación anódica (OA) utilizando una

País	Autor	Título	Método	Condiciones	Resultados	Conclusión
		electrodos de carbón vítreo modificados con nanopartículas de níquel y paladio		con Ni/CGE y CGE.	electrodo (70.41%).	Ni/CGE corriente baja de 3.5 mA durante 5 horas.

1.2. MARCO TEÓRICO

1.2.1. Plaguicidas

La definición de plaguicida por el Código Internacional de Conducta Sobre la Distribución y Uso de Plaguicidas de la Food and Agriculture Organization (FAO, por sus siglas en inglés) lo define como “cualquier sustancia destinada a impedir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o piensos, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos” (FAO, 2023).

Herbicidas Bipiridílicos

Son compuestos que se desarrollan a partir de la observación de que germicidas del amonio cuaternario, como el bromuro de cetil trimetilamonio, disecaba a las plantas jóvenes. Los ejemplos importantes, el diquat y el Paraquat, fueron introducidos por la división de Protección de Plagas de la Imperial Chemical Industries Ltd en 1958. Estos herbicidas fueron sintetizados a partir de la piridina. (Cremllyn, 1990).

1.2.2. Paraquat

El 1,1'-Dimetil-4,4'-bipiridilo (Figura 1) por su nombre químico o mejor conocido como “Paraquat” cuya fórmula química es $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$, herbicida de acción rápida y no selectivo. Fue sintetizado químicamente en 1882, su propiedad herbicida fue descubierta en 1955 y se produjo industrialmente para su venta en el Reino Unido en 1961, por la transnacional *Imperial Chemicals Industry* (ICI), con el nombre comercial de Gramoxone. CIBIOGEM (2021).

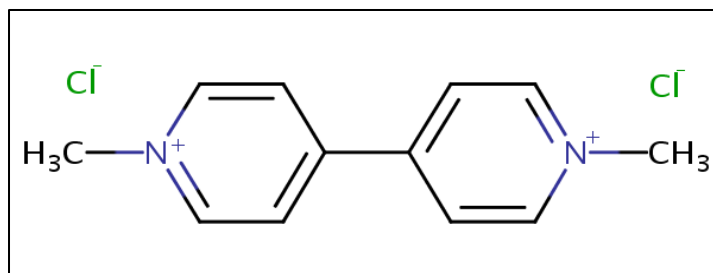


Figura 1 Estructura Química del Dicloruro de Paraquat.

Nota. De SIELC Technologies, <https://sielc.com/paraquat-dichloride>.

Es el herbicida viológeno (grupo de sustancias derivadas del 4,4'-bipiridilo) más conocido de aplicación por contacto, perteneciente a la familia de los Bipiridilos (formados por la unión de dos anillos de piridina por medio de sus carbonos número 4), y es altamente tóxico para los humanos. En mamíferos tiene una tasa de mortalidad elevada debido a que posee un alta (DL_{50} oral para ratas es de 120 mg de ion paraquat/kg de peso corporal). Para reducir el riesgo de ingestión accidental comúnmente se fórmula con un agente emético y un tinte de coloración brillante (Labrada, R et al., 1996).

Las formulaciones más comunes son líquidas, hechas a base de dicloruro de Paraquat y otras sales. Algunos nombres comerciales son: Gramoxone, Cerillo, Dextrone, Gramoxone Super 20 SL, Herbipol Paraquat, Polaquat, , Lucaquat 25% S.A, Mataquat 25% S.A, Solaquat 25% S.A, Quemoxone, Paraxone, Helmquat, Sagaquat / Desequat / Foliquat, Sanaquat 25% y Veloxone, entre otros. Actualmente, en México el Paraquat cuenta con 92 Registros Sanitarios por parte de la COFEPRIS (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios).

Descripción general del Paraquat

Información obtenida de la Base de datos del PAN North América: www.pesticideinfo.org. Se presenta en la **Tabla 2**.

Tabla 2 Características del Paraquat, obtenido de PAN North América.

Característica	Descripción
Nombre Químico	Dicloruro de Paraquat.
Otros nombres	Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio, Paraquat, Crisquat, Herbicida Ciclón, Dexurón, Gramoxona W, Gramixel, Dicloruro de N,N'-dimetil-4,4'-bipiridilio, Esgrama
Código PC De La EPA	061601, 061601
Número CAS	1910-42-5
Clase química	bipiridilio
Peso molecular	257.2 g/mol
Registrado en la EPA	Si
Pesticida altamente peligroso	Si
Toxicidad del dicloruro de Paraquat	
Toxicidad aguda	Si
Contaminante de agua subterránea	Si
Carcinógeno	No

1.2.2.1. Toxicidad

La intoxicación por Paraquat es difícil de manejar clínicamente, debido a su elevada morbilidad y mortalidad observada hasta el momento por la falta de tratamientos efectivos para ser utilizados en humanos. Se acumula principalmente en el pulmón, donde se retiene incluso cuando los niveles en sangre comienzan a disminuir. El principal mecanismo molecular de la toxicidad del Paraquat se basa en el ciclo redox y la generación de estrés oxidativo intracelular (Dinis-Oliveira, y otros, 2018).

1.2.2.2. Persistencia del Paraquat en el ambiente

El tiempo de persistencia del Paraquat depende de factores como el ambiente donde se encuentre depositado (agua, suelo, aire), la concentración, la presencia de otros contaminantes o minerales en el mismo medio. La FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) indica que el Paraquat se degrada lentamente en el suelo a causa de su fuerte adsorción en arcilla a materia orgánica en el suelo, el Paraquat no adsorbido presente en una disolución de agua puede degradarse fácilmente, en un plazo de 8 a 12 días, debido a la adsorción en los sedimentos y sólidos en suspensión en el agua (FAO, 2000). Estudios como el de Della Penna, (2004) describe que el Paraquat por estar inmóvil en los suelos resulta muy persistente (valores de persistencia o tiempo de vida media residual mayores a 1000 días), además que los residuos pueden permanecer indefinidamente y ser transportados por escorrentía junto con el sedimento, al contrario que la FAO (2000), que menciona que su persistencia en el agua puede ser mayor que en el suelo, por la limitada disponibilidad de oxígeno. Lo presentado por (Della Penna, 2004), sobre la persistencia del Paraquat es confirmado por Davis et al. (2008), quien expone que la vida media en el suelo es de 1000 días, y (Alfaro Portuguez, 2013, pág. 29) lo clasifica como un plaguicida altamente persistente.

También el Departamento de regulación de Plaguicidas de California EU determinó que un plaguicida que tiene una vida media mayor a 9 días en un suelo aeróbico y con una vida media de hidrólisis superior a 14 días, puede tener un alto potencial de contaminación de aguas subterráneas, además de considerarse persistentes en el suelo (Vaneet, 2021).

1.2.3. Clasificación de plaguicidas

Existen diferentes formas de clasificar los plaguicidas, por su familia química, uso, grado de toxicidad, modo de acción, a continuación, se mencionan las más importantes presentadas por Ramírez y Lacasaña (2001).

1.2.3.1. Clasificación de plaguicidas por familia química

Dentro de esta clasificación se incluye los compuestos organoclorados y organofosfatos hasta compuestos inorgánicos. La estructura química de los plaguicidas organoclorados corresponde a hidrocarburos clorados, se les atribuye una alta estabilidad física y química, lo que los convierte insolubles en agua, no volátiles y altamente solubles en disolventes orgánicos, su persistencia en el ambiente y su lenta biodegradabilidad se ven favorecidas en estas condiciones (Ramírez y Lacasaña, 2001) (**Tabla 3**).

Tabla 3 Clasificación de plaguicidas por familia química.

Familia química	Plaguicidas
Organoclorados	DDT, aldrán, endisulfán
Organofosforados	Bromophos, diclorvos, malatión
Carbamatos	Carbaryl, methomyl, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Cypermethrin, fenvalerato, permetrín
Derivados bipyridilos	Cloromequat, diquat, Paraquat
Derivados del ácido fenoxiacético	Dicloroprop, picram, silvex
Derivados cloronitrofenólicos	DNOC, dinoterb, dinocap
Derivados de triazinas	Atrazine, ametryn, desmetryn, simazine
Compuestos orgánicos del Estaño	Cyhexatin, dowco, plictrán
Compuestos inorgánicos	Arsénico pentóxido, obpa, fosfito de magnesio, cloruro de mercurio, arsenato de plomo, bromuro de metilo, antimonio, mercurio,

Nota. Adaptado de Ramírez y Lacasaña (2001).

1.2.3.2. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad, expresada en DL_{50} (mg/kg)

Clasificación presentada por y Lacasaña (2001) y Torres López (2018) expresada en DL_{50} (Dosis Letal, en el 50 % de la población muestreada) usado como un indicador de toxicidad aguda de una sustancia, expresada en mg de sustancia toxica por kg de peso del animal en el que se experimentó, la **Tabla 4** muestra la clasificación de plaguicidas según su toxicidad.

Tabla 4 Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad, expresada en DL_{50} (mg/kg).

Clase	Toxicidad	Plaguicida	DL_{50} (Líquidos) en mg/kg
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín, Paraquat y oxamyl	1 a 20
Clase IB	Altamente peligrosos	Ramírez Eldrín, diclorvos	20 a 200
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano, Methomyl	200 a 2000
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión	más de 3000

1.2.3.3. Clasificación de plaguicidas acuerdo con su uso

En la **Tabla 5**, se clasifican los plaguicidas se pueden clasificar de acuerdo con su uso por Orellana Garcia, 2017.

Tabla 5 Clasificación de plaguicidas acuerdo con su uso.

Plaguicida	Uso
Grupos de herbicidas y sus puntos de acción.	Diferentes tipos de ácaros, araña roja, etc.
Alguicidas	Algas en los lagos, canales, piscinas y depósitos de agua
Fungicidas	Hongos
Herbicidas:	alas hierbas, de un modo general o selectivo
Insecticidas	Insectos
Molusquicidas	Caracoles y babosas
Nematicida	Nematodos

Nota. Adaptado de “eliminación de herbicidas en fase acuosa mediante procesos avanzados de oxidación fotoquímicos usando radiación ultravioleta y solar”, Orellana Garcia, 2017, pág. 14.

1.2.3.4. Clasificación por Grupos de herbicidas y sus puntos de acción.

Así mismo existe también una clasificación presentada por la FAO, de acuerdo con el grupo del herbicida y sus puntos de acción, a continuación, en la **Tabla 6**, se enlistan los más importantes.

Tabla 6 Grupos de herbicidas y sus puntos de acción.

Grupos	Herbicida	Acción principal probable	Función efectuada
Bipiridilios	Paraquat	Trasporte fotosintético de electrones desviado en el fotosistema 1	
Anilidas	Propanil		Fotosíntesis
Nitrilos	Bromoxynil	Trasporte fotosintético de electrones inhibido en el	
Triazinas	Atrazina	Fotosistema 2	
Ureas	Dluron		

Uracilos	Lenacil		
Fidenil éteres	Acifluorfen	Inhibida la síntesis de clorofila	
Anilidas	Diflufenican	Inhibida la división celular	
Piridazinonas	Norflurazon		
Amidas	Difenamida	Inhibida la división celular	
Nitrilos	Bromoxunil	Desacoplada la fosforilación oxidada	Crecimiento
Compuestos organofosforados	Glifosato	Bloquea la síntesis de aminoácidos aromáticos	

Nota. De Labrada et al. (1996).

1.2.4. La industria de plaguicidas en México

Desde la llegada de los españoles el uso de plaguicidas ha cambiado la práctica de la agricultura, como menciona Pichardo Gonzáles la técnica que se había estado utilizando hasta ese momento en los cultivos agrícolas prehispánicos se basaban en el sistema de milpa un policultivo con la coa (especie de pala usada para la labranza, se usaba para abrir hoyos en la tierra y cultivar) como herramienta única de cultivo; con la llegada de los españoles y la introducción de técnicas europeas en la agricultura se basó el monocultivo y en herramientas de metal como el arado (2006, pág. 43). Los plaguicidas han tenido una gran relevancia debido a su impacto en la agricultura, la salud humana, y el ambiente; su uso va desde controlar o eliminar plagas en la producción agrícola, hasta la eliminación de plagas domésticas (COFEPRIS, 2023).

El uso generalizado de los plaguicidas en el sector agrícola dio inicio con la *revolución verde*, en la década de 1943 (Latin America in the 1940s War and Postwar Transitions, 1994; Shubinski, 2022) y la regulación de estas sustancias (plaguicidas) se introdujo hasta 1988, con la *Ley*

General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) , que estableció los primeros criterios para evitar la contaminación del agua, (artículo 120, fracción V), del suelo (artículo 134, fracción IV y artículo 135, fracción IV); la obligación de desarrollar normas oficiales mexicanas en esta materia (artículo 143) y el rechazo a la importación de plaguicidas prohibidos en los países de origen (artículo 144); (DOF, 1988).

En México existe el Catálogo Oficial de Plaguicidas, que se publicó de manera constante durante 13 años de 1991 a 2004, donde se incluían la lista de ingredientes activos registrados, pero no los que se producían, importaban, vendían, o aplicaban o las cantidades de uso, (Mtra. Franco Lare; et. al, s.f).

Sumado a esto se encuentran también plaguicidas que son altamente peligrosos, pero son autorizados en México y prohibidos en otros países, la *lista consolidada de plaguicidas prohibidos* de PAN Internacional (La Red de Acción en Plaguicida o por sus siglas en inglés Pesticide Action Network). La Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A. C. en su primera edición del libro “Plaguicidas altamente peligrosos” se encuentran 140 ingredientes activos autorizados en México y prohibidos o no autorizados en otros países; y son 111 plaguicidas incluyendo lo establecido por la FAO y la OMS (RAPAM, 2017).

En la **Tabla 7** presentada en RAPAM (2017) se resumen los plaguicidas autorizados en México que están prohibidos en al menos 31 países.

Tabla 7 *Lista de plaguicidas autorizados en México que están prohibidos en al menos 31 países.*

Número	Plaguicida (Ingrediente activo)	Número de países prohibido
1	Endosulfán	75
2	DDT	71
3	Captafol	64
4	Pentaclorofenol (PCP) y sales	62

5	Monocrotofós	6
6	Paratión metílico	59
7	Aldicarb	56
8	Carbofurán	49
9	Fosfamidón	49
10	Metamidofós	49
11	Alaclor	48
12	Dicofol	45
13	Carbosulfán	40
14	Triazofós	40
15	Azinfós-metílico	49
16	Disulfotón	38
17	Paraquat ^a	38
18	Quintozeno (pentacloronitrobenzeno)	38

Nota. Adaptado de “Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México” RAPAM, 2017, pag 98.

^a Herbicida usado en este trabajo de investigación.

1.2.4.1. Producción y uso de plaguicidas en México

La información disponible sobre la cantidad de plaguicidas es limitada, ya sea de su aplicación, compra o uso, sin embargo, el informe de OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos), menciona que México importó más de 88 mil y exportó 60 mil toneladas de toneladas de plaguicidas en 2018, con un consumo aparente en el país de 151,904 toneladas de plaguicidas (Vélez Salas, y otros, 2021, pág. 28), la SEMARNAT en su publicación “Producción de insecticidas y plaguicidas de la Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera” presenta que en 2020, una producción de insecticidas y plaguicidas, la primera se clasifica en

agrícola líquido y agrícola polvo, produciendo 9,659 y 6,675 toneladas respectivamente, los plaguicidas por su parte se clasifican en Fungicidas y herbicidas defoliantes, con una producción de 17,940 y 15,777 toneladas respectivamente (SEMARNAT, 2020), además, no se encontraron registros recientes sobre la cantidad de plaguicidas usados actualmente.

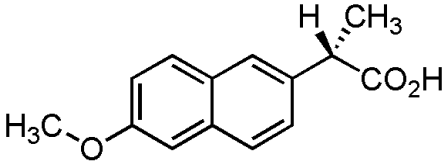
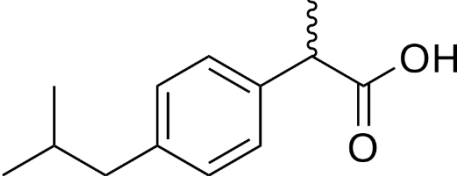
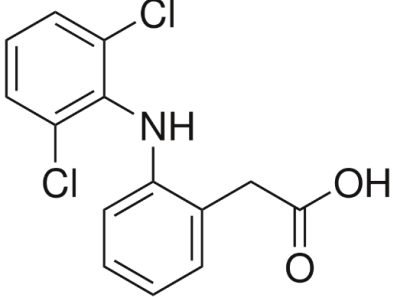
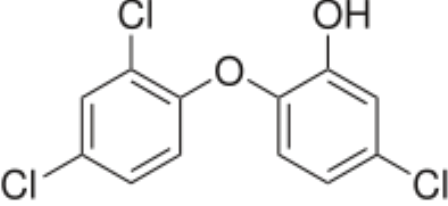
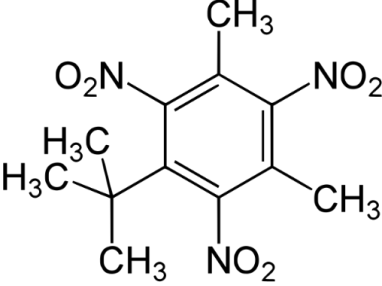
1.2.5. Contaminantes emergentes (CE)

La diversidad de compuestos de las aguas residuales municipales provenientes de fuentes domesticas suelen estar libres de sustancias peligrosas, a pesar de ello, nuevos contaminantes se presentan en estas aguas, como medicamentos de uso común, que llegan a tener efectos a largo plazo (UNESCO, 2017) El aumento de la población aunado al desarrollo industrial y agropecuario ha generado una mayor cantidad de aguas residuales, y con esto la eliminación de compuestos químicos, de naturaleza orgánica que son resistentes a la degradación fotocatalítica.

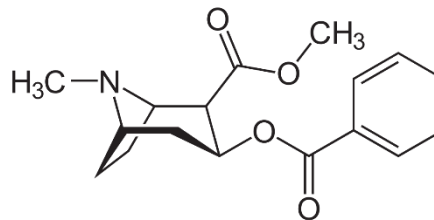
Los CE incluyen una amplia variedad de sustancias como: plaguicidas, productos industriales y de higiene personal, hormonas y fármacos, disruptores endócrinos, las toxinas, drogas de abuso como, los cannabinoides, anfetaminas, opiáceos y la cocaína ,entre otros, y los contaminantes biológicos como los micro-contaminantes en suelos que incluyen bacterias y virus, en su mayor parte son apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables (Varo Galvañ et al., 2016; Rodríguez Eugenio et al., 2019; de la Osada y Sanz García, 2017). En la **Tabla 8** se presentan las estructuras de algunos contaminantes emergentes. Por lo tanto el Paraquat entra en la definición de estos contaminantes, al ser un plaguicida con un impacto negativo en los sistemas ambientales, su alta toxicidad para los seres humanos, los animales y los organismos acuáticos, así como su persistencia en el medio ambiente, lo que significa que puede pasar largos periodos de tiempo en el suelo y el agua, haciendo posible la alteración de los ecosistemas.

Los efectos de estos contaminantes pueden ser diversos, manifestándose desde alteraciones del sistema nervioso central, reproductor o inmunológico, puesto que son promotores cancerígenos o de cambios mutagénicos (de la Osada y Sanz García, 2017, pág. 40).

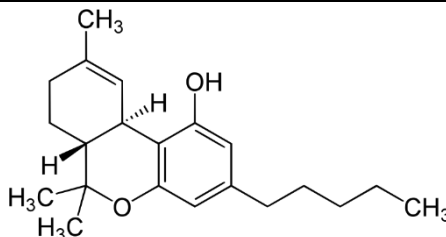
Tabla 8 Estructuras de algunos contaminantes emergentes.

Contaminante emergente	Estructura
Fármaco: Naproxeno	
Fármaco: Ibuprofeno	
Fármaco: Diclofenaco	
Cuidado personal (Activo): Triclosán	
Cuidado personal (grupo): Almizcles	

Drogas de abuso: Cocaína



Drogas de abuso: Cannabis



Nota. Figuras obtenidas de Wikipedia, La enciclopedia libre, de dominio público.

(Elaboración propia a partir de Varo Galvan et al., 2016; Rodríguez Eugenio et al., 2019; de la Osada y Sanz García, 2017).

1.2.6. Impactos ambientales de los herbicidas

Los productos químicos persistentes duran más en el ambiente. Es necesario considerar dos aspectos de esto; los productos químicos persistentes tienen concentraciones más altas y los productos químicos persistentes se eliminan más lentamente (Jones y Voogt, 1999).

Así mismo el gobierno de México en su publicación de “Riesgos de los plaguicidas para el ambiente” describe los diferentes efectos ambientales de los plaguicidas, clasificándolos por su tiempo de ocurrencia, a corto plazo en el ambiente cercano, a largo plazo en el ambiente cercano y a largo plazo en el ambiente lejano. En la **Tabla 9** se presenta un resumen de los principales efectos adversos. (Gobierno de México, 2023).

Tabla 9 *Riesgos de los plaguicidas, sus efectos adversos y sus consecuencias.*

Efectos adversos	Consecuencias
------------------	---------------

A corto plazo en el ambiente cercano	Contaminación inmediata del ambiente abiótico, suelos, aguas superficiales y subterráneas y aire, muerte de diversos organismos sensibles.
A largo plazo en el ambiente cercano	<p>Plaguicidas persistentes o permanentes usados con frecuencia.</p> <p>Contaminación continua en cada aplicación, persistencia de contaminantes, o de subproductos de transformación, isómeros o impurezas, que contaminan los suelos, los sedimentos y los mantos freáticos (Que está acumulado en el subsuelo sobre una capa impermeable y puede aprovecharse mediante pozos).</p> <p>El desarrollo de resistencia en las plagas y la aparición de nuevas plagas (plagas emergentes) o plagas secundarias.</p>
A largo plazo en el ambiente lejano	<p>Característicos de los plaguicidas (organoclorados), su persistencia radica en su capacidad de moverse en el ambiente llegando a sitios remotos, causando alteraciones en organismos que se intentaba afectar, para esto es necesario que el plaguicida o alguno de sus productos de transformación sea persistente.</p> <p>La extensión de especies y naturalmente su presencia en alimentos principalmente de origen animal.</p>
Ambiente abiótico	<p>Aire: ruta de transporte y distribución;</p> <p>Agua: los plaguicidas que se encuentran en el aire y suelo llegan eventualmente a los ecosistemas acuáticos;</p> <p>Suelo: su comportamiento se clasifica en dependientes del suelo (tipo de suelo, humedad, pH, temperatura, capacidad de</p>

adsorción, etc.), y dependientes del plaguicida (naturaleza química y estabilidad ante la degradación química, microbiológica y fotoquímica).

Nota. Adaptado de “Riesgos de los plaguicidas para el ambiente”, <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/26576/riesgos.pdf>, recuperado el 13 de junio de 2023.

El riesgo de resistencia de los plaguicidas para su eliminación o crecimiento (malezas) según sea el caso, se debe a diversos factores, en muchos casos la falta de conocimientos técnicos para la elección y aplicación de herbicidas es diferente a su modo de acción provoca una baja eficiencia erradicando la maleza (INTAGRI, 2017). La sobredosificación también está involucrada en la resistencia, debido a la importancia de la cantidad de ingrediente activo del herbicida que actúa sobre el cultivo, como ejemplo de la resistencia de herbicidas. La Base de datos internacional sobre malezas resistentes a herbicidas, hasta el 2021, contaba con la siguiente información, (Figura 2), sobre el número de especies resistentes a diferentes activos de herbicidas.

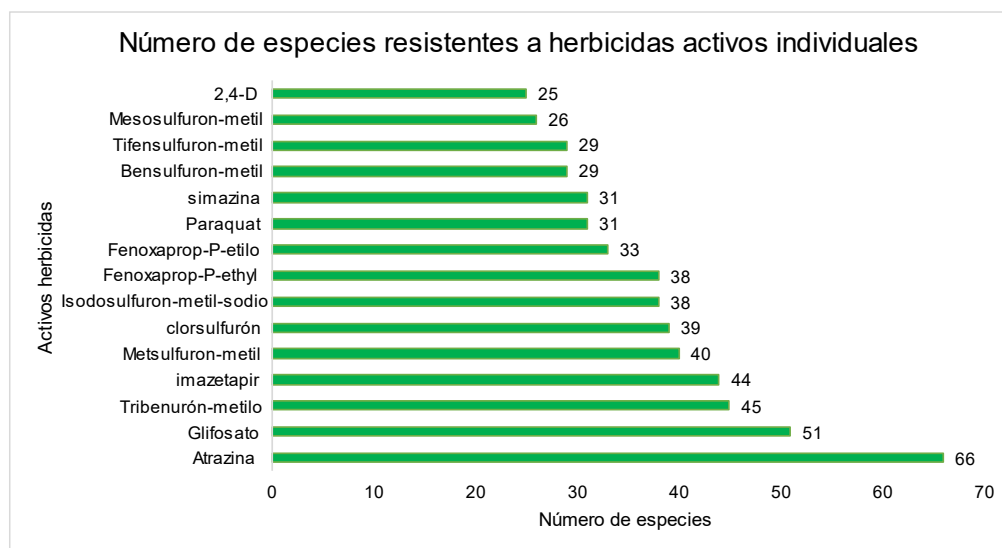


Figura 2 Principales herbicidas y el número de especies que son resistentes a éstos.

Nota. Adaptado de Number of Resistant Species to Individual Active Herbicides (Top 15), Dr. Ian Heap, 2021, WeedScience.org, todos los derechos reservados [1993- 2023].

Así mismo la resistencia a los herbicidas incrementa el costo de manejo de malezas, lo que reduce las opciones de los activos viables para el control de malezas y provoca la pérdida del rendimiento potencial e ingresos del productor, al igual que se requieren cambios en las prácticas de manejo de malezas y del cultivo (INTAGRI, 2017).

1.2.7. Sistemas de tratamiento de aguas

El tratamiento de aguas residuales es en general la separación de la carga orgánica que estas contienen, eliminando al máximo la cantidad de residuos y contaminantes, además de cumplir con las normas y/o leyes de cada país (FONATUR Infraestructura, 2018).

Un sistema de tratamiento de aguas residuales consta de cuatro etapas, el pretratamiento en este se retiran los componentes más grandes (rocas, papel, troncos, etc.); tratamiento primario se retiran los componentes más finos (arena, grava, limo, arcilla, etc.); tratamiento secundario se usan los lodos para convertir a los microorganismos en componentes fácilmente removibles., tratamiento terciario se aplican procesos físicos y químicos especiales para eliminar contaminantes específicos (Rubens Sette, 1996; Belzona Inc, 2010; Céspedes Bernal, 2019).

1.2.7.1. Tratamiento terciario

En esta etapa del tratamiento aplica la desinfección y la filtración química, para remover los compuestos orgánicos disueltos, iones orgánicos, color, bacterias o virus aun presentes en el agua (Céspedes Bernal, 2019, Tonatiuh Ceja de la Cruz y Rentería Rodríguez, 2019, pág. 3): de hecho es conocido como tratamiento avanzado como la precipitación química, la ozonación, la ósmosis inversa o la adsorción de carbono para eliminar algunos nutrientes como el fósforo o el nitrógeno, que pueden estimular la eutrofización (Céspedes Bernal, 2019). Es importante destacar la ósmosis Inversa, intercambio iónico capaz de retener selectivamente sobre su

superficie los iones disueltos en el agua (Belzona Inc, 2010) los sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno, adsorción sobre carbón activado para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas, procesos avanzados de oxidación para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, fundamentalmente, aquellos que son biorefractarios (Orellana Garcia, 2017, págs. 31, 32). Sin embargo, este tratamiento es poco adoptado debido a su alto costo.

1.2.8. Procesos avanzados de oxidación (PAO)

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) o “Advanced Oxidation Processes” (AOPs por sus siglas en inglés) son tratamientos terciarios que se basan en la generación de oxidantes para la eliminación de diversos compuestos recalcitrantes.

La primera definición de estos procesos fue planteada por H. Glaze et al. (1987) que los define como aquellos procesos que “implican la generación de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) en cantidad suficiente para afectar a la depuración del agua.” usándose como agentes oxidantes debido a su alta reactividad de este radical (1987).

Entre las ventajas que tienen los PAO son las diferentes maneras de producir los radicales hidroxilos a presión y temperatura ambiente (Rodríguez Peña y Barrera Díaz, 2020) o acelerar su producción con la combinación de agentes oxidantes como el ozono (O_3), peróxido de hidrogeno (H_2O_2), radiación UV, sales de hierro [Fe (II) y Fe (III)] y catalizadores como dióxido de titanio (TiO_2) (Ruiz Fernández, 2010).

Así mismo dentro de los PAO se pueden clasificar como procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos en función de la participación de la luz en el proceso (**Tabla 10**), (García Ripoll, 2008) o en procesos homogéneos y heterogéneos (**Tabla 11**) (Ruiz Fernández, 2010).

Tabla 10 Clasificación de los Procesos Avanzados de oxidación (PAO), en función de la participación de la luz.

Clasificación	Proceso
No fotoquímicos	Ozonización
	Ozonización con H_2O_2/O_3
	Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados
	Oxidación electroquímica
	Radiólisis y tratamiento con heces de electrones
	Plasma no térmico.
	Descarga electrohidráulica y ultrasonidos
	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Fotoquímicos	Ultravioleta de vacío
	UV/ H_2O_2
	UV/ O_3
	UV/ H_2O_2/O_3
	Foto-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ y relacionadas
	Fotocatálisis heterogénea con semiconductores

Nota. Adaptado de “aumento de biodegradabilidad y eliminación de plaguicidas en efluentes acuosos mediante métodos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar)”, García Ripoll, 2008), pag 33.

También se pueden incluir otros procesos no fotoquímicos como la Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) ; irradiación gamma, aceleradores de electrones y fotoquímicos como la Oxidación en agua sub y supercrítica y Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío (UVV) (Bes Monge et al., 2018; Terán Solíz, 2016)

Tabla 11 Clasificación de los Procesos Avanzados de oxidación (PAO), en procesos homogéneos o heterogéneos.

Clasificación		Proceso
Procesos homogéneos	Sin radiación	Ozonización en medio alcalino ($O_3/\bullet OH$)
		Ozonización con peróxido de hidrogeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/\bullet OH$)
		Peróxido de hidrogeno y catalizador [$H_2O_2/Fe(II)$]
		Electroquímica: Oxidación anódica y Electro-Fenton
		Con irradiación
	Con irradiación	Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)
		Peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$)
		Foto-Fenton [$Fe(II)/H_2O_2/UV$]
		Ozonización y ultrasonido (O_3/US)
		Peróxido de hidrogeno y ultrasonido (H_2O_2/US)
Procesos heterogéneos	Ozonización catalítica ($O_3/Cat,$)	
	Ozonización foto-catalítica ($O_3/TiO_2/UV$)	
	Fotocatálisis heterogénea ($H_2O_2/TiO_2/UV$)	

Nota. Adaptado de “Aplicación del Análisis del Ciclo de Vida en el estudio ambiental de diferentes Procesos Avanzados de Oxidación”, Ruiz Fernández (2010), pag 34.

1.2.8.1. Potenciales de oxidación

El radical hidroxilo es una especie con un potencial de oxidación menor que el flúor, pero mucho mayor que el resto de radicales, en la **Tabla 12**, se clasifican diferentes compuestos oxidantes de forma descendente de acuerdo con su potencial de oxidación.

Tabla 12 Clasificación de compuestos oxidantes de acuerdo con su potencial de oxidación (V).

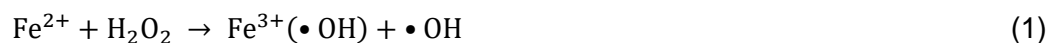
Oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrogeno	1.78
Radical Perhidroxilo	1.70
Permanganato de Potasio	1.68
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de Cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.59

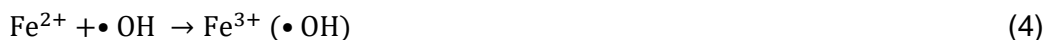
Nota. Adaptado de” Photochemical processes for water treatment”, Legrini et al. (1993), pag 675, doi:10.1021/cr00018a003.

1.2.9. Proceso Fenton

La “Reacción Fenton” es atribuida al ingeniero químico británico que la describió en 1894, Henry John Horstman Fenton; que observó la oxidación del ácido tartárico por peróxido de hidrogeno en presencia de iones ferrosos (H. Fenton, 1894).

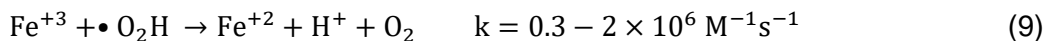
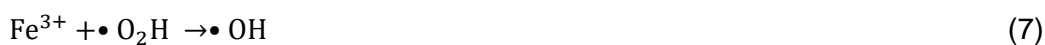
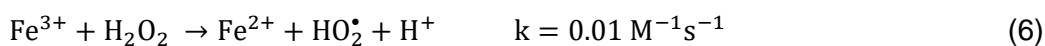
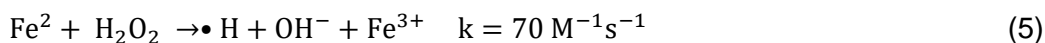
F. Haber y J. Weiss en 1932 realizaron un estudio sobre la catálisis del hidroperóxido, en el que plantearon que el peróxido de hidrógeno se consume por una reacción en cadena, representado por la siguiente cinética de reacción ecuaciones (1), (2), (3) y (4):





La reacción Fenton describe la formación de radicales hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) a través de la reacción entre iones ferrosos (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), se considera que los radicales formados de esta reacción tienen un potencial de oxidación elevado ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$) (Rodríguez Peña Y Barrera Díaz, 2020, pág. 201).

Dicho de otro modo, es la reacción que se forma al usar peróxido de hidrógeno con hierro generando radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), y se divide en dos etapas para la producción de radicales hidroxilos (1) y (2). La etapa rápida o llamada también $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, y la segunda etapa $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, la oxidación es más lenta que en la primera. La reacción Fenton y sus velocidades de reacción está determinada por:



El proceso Fenton comienza con la introducción de los reactivos, el peróxido de hidrógeno se descompone y genera radicales hidroxilos, como se muestra en la ecuación (5) y (6). Esta reacción ocurre rápidamente, pero una presencia excesiva de iones Fe^{2+} se produce el apareamiento de radicales hidroxilos, representado en la ecuación (7). Por el contrario, Fe^{3+} es

regenerado a través de las ecuaciones (8) y (9); sin embargo, estas reacciones se desarrollan a un ritmo lento, lo que plantea un desafío importante para mantener la cadena redox (Kumar, 2011; Vasquez-Medrano et al., 2018).

1.2.9.1. Importancia del pH en el Proceso Fenton

El pH en esta reacción tiene un papel determinante en el rendimiento de la reacción, siendo óptima en pH ácidos, algunos autores proponen distintos valores, por ejemplo, Rodríguez Peña y Barrera Díaz (2020), entre 2.5-3, por otro lado Bes Monge, et., al (2018), proponen un pH entre 2.5-4; los efectos del pH en diferentes concentraciones han sido estudiados por Feng Lu et al. (2018) en el que concluyeron que se espera que $\bullet\text{OH}$ disminuyan a medida que aumenta el pH, por debajo de un pH de 2.2 los radicales $\bullet\text{OH}$ podrían competir con el hierro (IV) – oxo $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})]^{2+}$; por lo tanto los estudios mencionados consideran un rango de pH efectivo entre 2.5-4, otros autores son más específicos sobre el valor óptimo fijándolo en 2.8 en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ a partir de la descomposición del H_2O_2 en presencia de Fe^{2+} (Xu et al., 2004; Pignatello et al., 2007; Durán-Moreno et al., 2011; De Luca, 2016).

1.2.9.2. Proceso Foto-Fenton

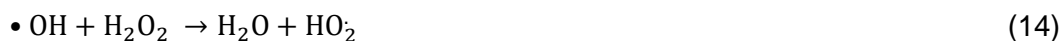
El proceso frentón ha sido optimizado de manera que existe el proceso Foto-Fenton; agregando radiación ultravioleta ($\lambda < 600 \text{ nm}$) al proceso existente, aumentando así la producción de radicales hidroxilos a la reacción, el Fe^{2+} se regenera continuamente siendo una ventaja en el rendimiento de la reacción, además es usado cuando se requiere una alta demanda química de oxígeno (Orellana Garcia, 2017).

El proceso Foto-Fenton se muestra en las siguientes ecuaciones:



Mandal et al. (2010) confirman que al agregar radiación UV la eficiencia de la reacción aumenta significativamente esto favorece la regeneración de Fe^{2+} (12) y aumenta al mismo tiempo, el número de radicales $\bullet\text{OH}$ generados, generando un ciclo en la producción los radicales hidroxilos para la eliminación de los compuestos orgánicos. Todo lo anterior son ventajas para este proceso, su alta eficiencia, costos de reactivos relativamente bajos, poco uso de energía, ya que la radiación UV puede ser usada del sol, sin embargo, también cuenta con desventajas, el pH óptimo se encuentra entre 2-3, la generación de lodos (residuo secundario), ecuación (13). Así mismo la concentración del peróxido de hidrogeno y del catalizador depende de la concentración del contaminante a tratar.

Al aumentar la cantidad inicial de peróxido de hidrogeno la velocidad se ve afectada, a causa de que aumenta la producción de radicales hidroxilos; también puede verse afectada negativamente debido a la auto descomposición del H_2O_2 en oxigeno y agua, por recombinación con los radicales hidroxilos, ecuación (14), (Castañeda Jiménez, 2014).



1.2.10. Radiación UV

Para entender que es la radiación UV es importante conocer que esta se encuentra dentro del espectro electromagnético, donde se ordenan a diferentes longitudes de onda en diferentes frecuencias (Figura 3), en este espectro se encuentra los rayos gama, rayos X, UV, luz visible, Infrarrojo, microondas, ondas de radio.

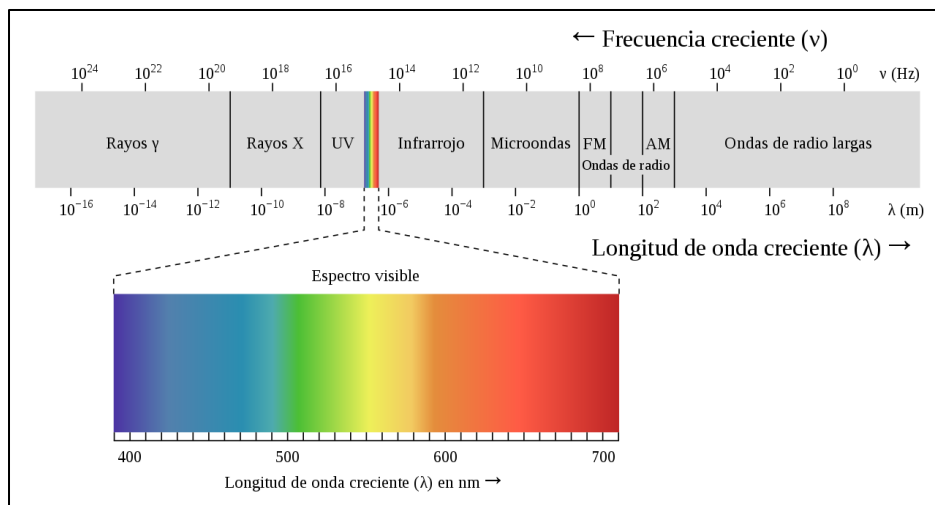


Figura 3 Espectro de las ondas electromagnéticas.

Nota. De Philip Ronan [File:EM spectrum.svg.], 2008,
(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EM_spectrum.svg).

La longitud de onda de la radiación ultravioleta se encuentra entre los 100 y 400 nm, dentro del espectro de ondas electromagnéticas esta entre los rayos X y la luz visible. Además, se subdivide en: (WHO; ICNIRP, 2002).

- UV-A (onda larga): Longitud de onda de 400 a 315 nm.
- UV-B (onda mediana): longitud de onda de 315 a 280.
- UV-C (onda corta): longitud de onda de 280 a 100 nm.

Las moléculas que absorben radiación electromagnética conducen a la excitación de sus enlaces moleculares (estados de energía) llevándola a un estado con mayor energía (excitado), pero este estado no puede permanecer siempre, se debe seguir recibiendo energía para después perderla (proceso de desexcitación) entre estos se encuentran los procesos foto físicos y fotoquímicos, radiactivos y no radiactivos; centrándonos en los procesos fotoquímicos estos no afectan la naturaleza química de la molécula la desexcitación ocurre a través de la transferencia de calor, emisión electromagnética, mientras los procesos fotoquímicos generan estados altamente

excitados, que implican una reacción química y genera un cambio químico mediante la luz, siempre y cuando esta sea absorbida adecuadamente por las moléculas involucradas. (Domínguez Capitaine et al., 2020).

1.2.11. Catalizador

Según la real academia española lo define como una sustancia que, en pequeñas cantidades, incrementa la velocidad de una reacción química y se recupera sin cambios esenciales al final de la reacción, sin embargo, esta definición puede estar incompleta, autores como Skoog et al. (2014) lo definen como aquel que se introduce para acelerar la reacción entre el analito y el reactivo, por su parte, Levenspiel (2004) lo define como aquellos que no se requieren en grandes cantidades y actúan como una especie de intermediarios entre los reactivos para retrasar o acelerar la reacción experimentando poco o ningún cambio.

1.2.11.1. Sulfato de hierro ($FeSO_4$)

Sulfato de hierro ($FeSO_4$) es una sal inorgánica, sólido cristalino de color variable, datos obtenidos de <http://www.quimicapima.com>, sus características se presentan en la **Tabla 13**.

Tabla 13 Características del Sulfato de hierro ($FeSO_4$).

Característica	Descripción
Nombre químico	Sulfato Ferroso / Sulfato Hierro (II)
Fórmula química	$FeSO_2$
No. CAS	7720-78-7
No. ONU	NA
Estado físico	Sólido
Olor	Inodoro
Color	Amarillo-Verdoso
Peso molecular	151.91 g/mol

El sulfato de hierro (II) como catalizador, para la obtención de Fe^{2+} fue usado en diferentes estudios dando mejores resultados que el nitrato de hierro (Martinez et al., 2019), otros autores usan el sulfato ferroso para el proceso Fenton o Foto-Fenton; marca KEM, 99% de pureza (Páramo Vargas, 2015), para la eliminación de percloratos de vertederos usando el proceso Fenton y Foto-Fenton (Silva et al., 2006); para la eliminación de contaminantes emergentes en agua y efluentes de aguas residuales (De Luca, 2016).

1.2.12. Oxidación electroquímica (EO)

La oxidación electroquímica de compuestos orgánicos por transferencia de oxígeno se basa en la formación de especies intermediarias altamente reactivas, como lo son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) Dichos radicales son los que llevan a cabo la descomposición de los agentes contaminantes, luego de reaccionar con los compuestos orgánicos adsorbidos sobre una superficie electrocatalítica (Cifuentes et al., 2015). En la Figura 4, se muestra el comportamiento de una celda electroquímica.

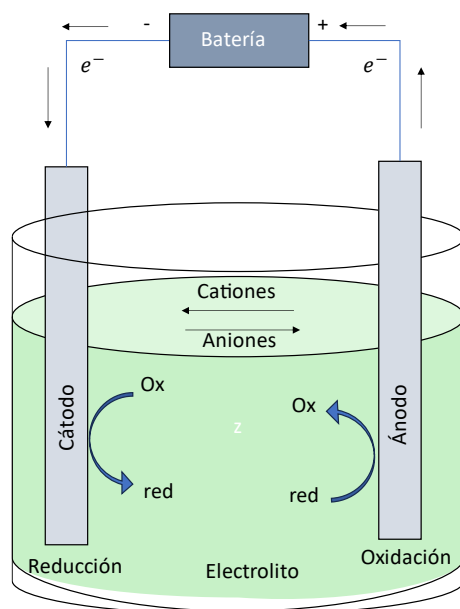


Figura 4 Modelo de una celda electroquímica.

La EO presenta opciones para la oxidación de compuestos orgánicos. (Espinoza Montero y Frontana Uribe, 2020, pág. 156).

- **Oxidación directa o transferencia de electrones directa:** desde el contaminante hacia el ánodo, que no es tan efectiva y genera una alta concentración de moléculas provenientes de la degradación oxidativa (Figura 5).
- **Oxidación indirecta:** se produce la oxidación de la materia orgánica en el medio de reacción, usando mediadores como cloro, ozono o radicales hidroxilos, que actúan como transportadores de electrones desde los electrodos al seno del fluido; con especies electro generadas altamente reactivas, producidas por la descarga de agua o iones presentes en el ánodo. Durante la oxidación electroquímica indirecta, se electro-genera un agente oxidante fuerte en la superficie del ánodo y luego destruye los contaminantes en la solución (Anglada et al., 2009). La capacidad oxidante de estas especies causa una mineralización total o parcial, dependiendo del tiempo de aplicación, de la corriente y/o potencial, y del material del ánodo. Adicionalmente cabe mencionar que la oxidación indirecta utiliza una especie mediadora electro generada que actúa como oxidante de los compuestos orgánicos persistentes (COP) esto es representado en la Figura 5.
- **Oxidación directa:** Se considera directa cuando los compuestos son adsorbidos y oxidados sobre la superficie del ánodo, la oxidación directa de contaminantes se lleva a cabo en dos pasos 1. La difusión de contaminantes desde la solución a la superficie del ánodo y 2. La oxidación de contaminantes en la superficie del ánodo, por lo que la eficiencia del proceso electroquímico dependerá de la relación entre la transferencia de masa del sustrato y la transferencia de electrones en la superficie del electrodo (Anglada et al., 2009).

La representación gráfica de la oxidación directa e indirecta se muestra en la Figura 5.

- **Oxidación electroquímica mediada (MEO):** se utiliza un mediador, generado por oxidación anódica, para destruir compuestos orgánicos disueltos en una fase acuosa convirtiéndose en CO₂ y H₂O. Además, la oxidación a temperatura ambiente de los componentes orgánicos de los desechos mixtos en una fase condensada evita la posibilidad de volatilización a alta temperatura de los radionucleidos durante la incineración (Gores et al., 2014)

1.2.13. Oxidación anódica

La oxidación anódica (AO) es la oxidación del agua en la superficie del ánodo ecuación (15).



Moreira et al. (2017) plantea que las AO involucran la oxidación de contaminantes siguen el siguiente orden: (i) transferencia directa de electrones a la superficie del ánodo M, (ii) especies heterogéneas de oxígeno reactivo (ROS) producidas como intermediarios de la oxidación del agua a oxígeno, incluido el $\bullet OH$ fisiabsorbido en la superficie del ánodo, denotado $M(\bullet OH)$, generado a través de la ecuación (16), y oxidantes más débiles como H₂O₂ producidos a partir de la dimerización de $M(\bullet OH)$ por la ecuación (17) y O₃ formados a partir de la descarga de agua en la superficie del ánodo por la ecuación (18), y/o (iii) otros agentes oxidantes más débiles producidos electroquímicamente a partir de iones existentes en la masa.



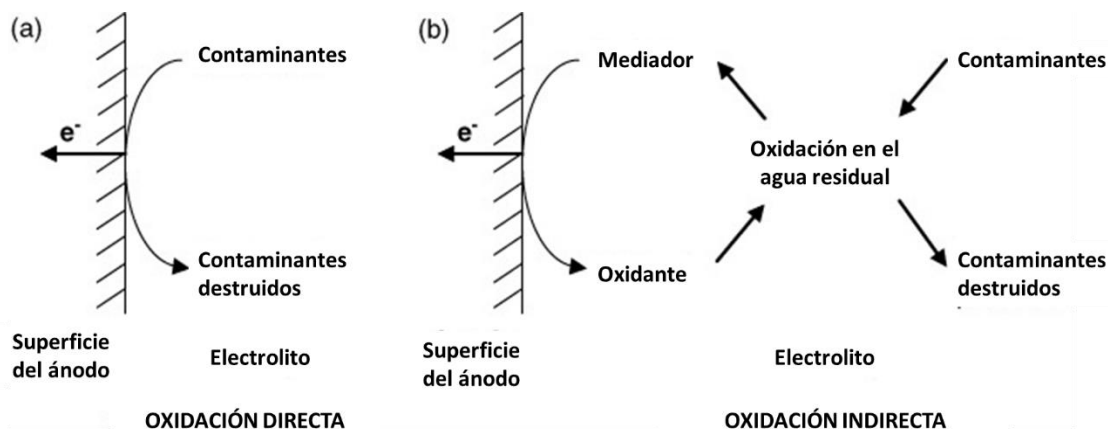


Figura 5 Esquemas para (a) oxidación directa y (b) oxidación indirecta de contaminantes.

Nota: Adaptado de Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications, *Anglada et al. (2009)*.

1.2.14. Ozonización

La ozonización se encuentra dentro de las técnicas de oxidación avanzada, su uso se extiende más allá del ámbito de la purificación del agua, en el tratamiento de aguas residuales se emplea su capacidad para mejorar la biodegradabilidad, lo que facilita los procesos de tratamiento biológico convencional (Patiño et al., 2012).

La acción principal del ozono implica la oxidación de moléculas que comprenden dobles enlaces carbono-carbono y alcoholes aromáticos. Además, posee la capacidad de alterar la disposición de las sustancias orgánicas naturales y facilitar la conversión de compuestos de alto peso molecular en otros de bajo peso, incluidos los ácidos carboxílicos, los carbohidratos y los aminoácidos (Wang et al., 2007).

El ozono se transforma solo en O_2 y H_2O , ecuación (19), cuando reaccionan directamente con materia orgánica. Cuando la materia orgánica entra en contacto directo con el ozono, se producen reacciones químicas. A pesar de no tener el potencial redox más alto entre los oxidantes, el ozono produce subproductos oxidantes cuando reacciona con el agua. El radical hidroxilo se considera el oxidante secundario más eficaz de la descomposición del ozono en

agua, ecuaciones (20) y (21), lo que le da una ventaja sobre la degradación de contaminantes (Montero Guadarrama et al., 2020, pág. 55).



1.2.15. Radicales $\bullet OH$ y H^+

Los radicales libres son átomos o grupos de átomos que tienen un electrón desapareado o libre por lo que son muy reactivos ya que tienden a captar un electrón de moléculas estables con el fin de alcanzar su estabilidad electroquímica (Avello y Suwalsky, 2006). Además, estos radicales se caracterizan por su alta reactividad y capacidad para participar en reacciones químicas de oxidación, reducción de moléculas.

Los cationes de hidrógeno H^+ , llamados también hidronio. Se caracterizan por no presentarse libremente además de ser extremadamente reactivos y solvatados de inmediato por las moléculas de agua circundantes. Se considera ácido aquel compuesto que sea fuente de estos cationes; el agua presenta un comportamiento que se conoce como anfotérico, es decir se puede comportar como un ácido y también como una base, en consecuencia, los H^+ se presentan en el agua pura (Colaboradores de Wikipedia, 2022).

1.2.16. Espectrofotómetro UV-Vis

El espectrofotómetro es un instrumento que permite proyectar un haz de luz a través de una muestra y medir la absorbancia (la cantidad de luz absorbida por la muestra) o la transmitancia (la cantidad de luz que pasa a través de la muestra), el funcionamiento se encuentra esquematizado en la Figura 6. La cantidad de luz absorbida o transmitida a una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración del material. La espectrofotometría UV-Vis

se basa en la absorción electromagnética en el rango ultravioleta-visible ($\lambda = 200 - 1100 \text{ nm}$), (Álvarez Macías, 2013). Si el material no absorbe luz por sí mismo, se puede mezclar con otros reactivos para obtener, mediante una reacción química específica, una solución que, si absorba luz, la principal aplicación de los espectrómetros es la determinación de la cantidad en una solución de un compuesto en específico (García, 2018). Entre sus usos se encuentra la medición de los espectros de absorción UV-Vis para la identificar con exactitud una sustancia de acuerdo con su perfil de pico único en comparación con otros espectros de compuestos conocidos (Thermo Fisher Scientific Inc., 2023).

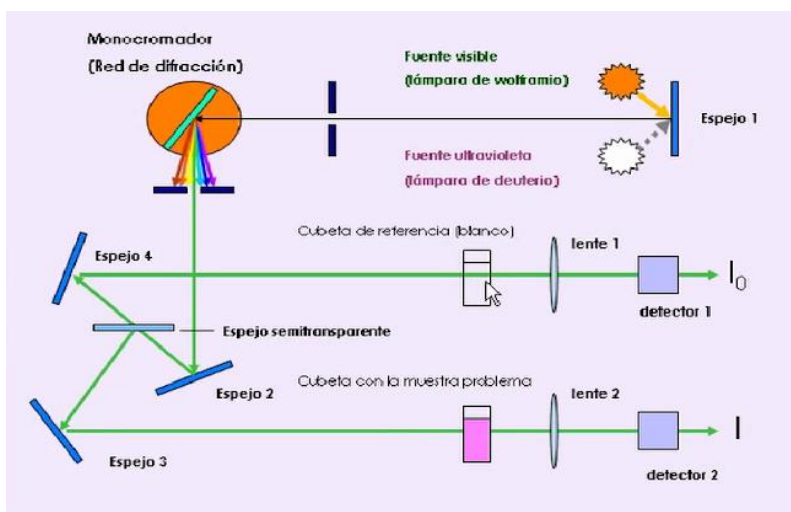


Figura 6 Esquema básico del espectrofotómetro UV-Vis.

Nota. de estudio de las propiedades optoelectrónicas y de la foto-degradación de películas delgadas de silicio polimorfo, Álvarez Macías, 2013, pág., 47.

1.2.17. La espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia estudia la interacción de la radiación electromagnética con una sustancia y tiene como base que la radiación incidente sobre la materia es diferente a la radiación saliente. La interacción dependerá principalmente de las características físicas y químicas de la muestra, así como de la intensidad de la radiación utilizada (Figura 7).

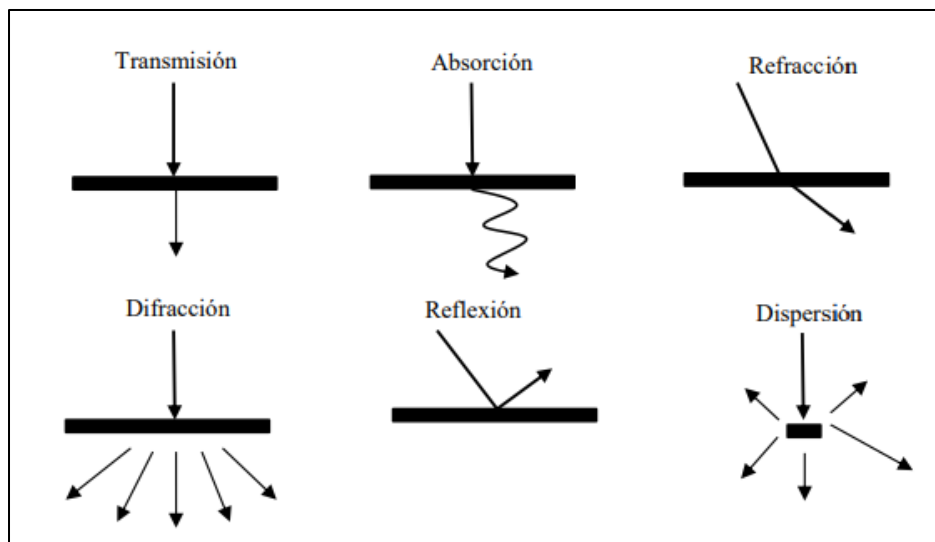


Figura 7 Tipos básicos de interacción de radiación electromagnética en una muestra.

Nota. de “Capítulo 3. Los principios de la espectroscopia de infrarrojo”, Mondragón Cortez 2020.

El resultado del análisis por espectroscopia de infrarrojo es un espectro de infrarrojo de la muestra analizada. Un espectro es una secuencia de bandas o picos de absorción en un intervalo de frecuencias dentro del infrarrojo. Cada pico en el espectro representa un tipo de vibración que ocurrió en un enlace atómico, cuando interaccionó el haz de infrarrojo con dicha muestra (Mondragón Cortez, 2020). En la Figura 8 se muestra el espectro IR del hidróxido de sodio.

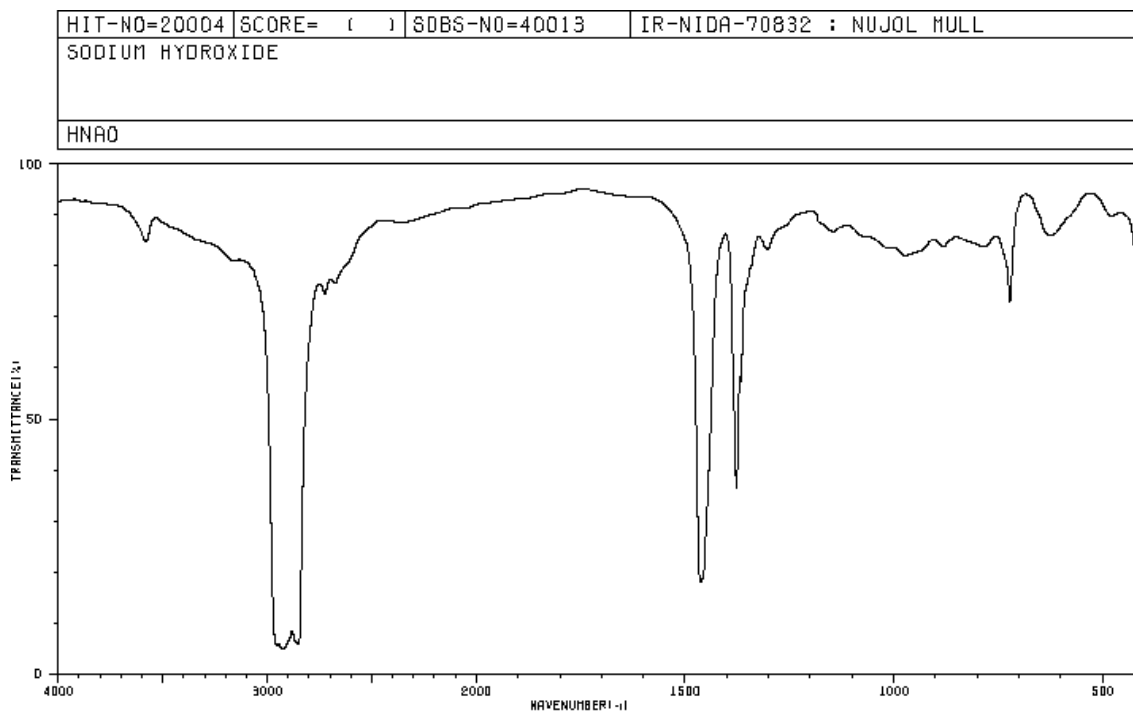


Figura 8 Espectro IR del hidróxido de sodio.

Nota: de Espectro de National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1999.

1.2.18. Cinética Química

La cinética química estudia el mecanismo y la velocidad de las transformaciones químicas en sistemas homogéneos y heterogéneos, tanto catalizados como no catalizados. Su objetivo es obtener una ecuación de velocidad satisfactoria, desde una perspectiva empírica, que permita interpretar o predecir la velocidad a la cual ocurre una transformación química en condiciones específicas. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos e individuales cuyo resultado global produce la reacción observada (Smith, 1991; Navarro Laboulais et al., 2017), así, la cinética química considera factores que influyen sobre una reacción química y explica la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.

Houston, (2006) define la ley de velocidad para una reacción en términos de la velocidad de cambio en la concentración de uno de los reactivos o productos. La tasa de cambio de una especie en cualquier momento es proporcional a la pendiente de su curva de concentración. La

pendiente varía con el tiempo y generalmente se acerca a cero cuando la reacción se acerca al equilibrio. La estequiometría de la reacción determina la constante de proporcionalidad.

Considere la reacción general:



1.2.18.1. Reacciones de orden 0

Las reacciones de orden 0, la velocidad no depende de la concentración de los reactivos, suceden cuando el proceso se produce sobre la superficie de un catalizador sólido. Por lo que el parámetro que controla la velocidad es el tamaño de la superficie y no la cantidad de reactivos que se utilizan (LICEO AGB, s.f).

Partiendo la diferencia de la ley de velocidad:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = k \quad (23)$$

Integrando

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = - \int_0^t k dt$$

Resolviendo la integral:

$$[A]_t = [A]_0 - kt \quad (24)$$

1.2.18.2. Reacciones de primer orden

Son aquellas en la que la velocidad de reacción depende únicamente de un reactivo.

Comencemos considerando reacciones de primer orden, $A \rightarrow$ productos, para las cuales la forma diferencial de la ley de velocidad es:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \quad (25)$$

Reordenado la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

Sea $[A(0)]$ la concentración inicial de A y sea $[A(t)]$ la concentración en el tiempo t. Integrando:

$$\int_{[A(0)]}^{[A(t)]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt,$$

$$\text{Ln} \frac{[A(t)]}{[A(0)]} = -kt \quad (26)$$

Aplicando exponentes en ambos lados de la ecuación:

$$[A(t)] = [A(0)] \exp(-kt) \quad (27)$$

La ecuación 27 es la ley de velocidad integrada correspondiente a la ley de tasa diferencial dada en la ecuación 25. Mientras que la ley de velocidad diferencial describe la velocidad de la reacción, la ley de velocidad integrada describe las concentraciones.

La velocidad integrada se refiere a la descripción de la velocidad de una reacción química en términos de las concentraciones de los reactivos o productos en función del tiempo. Por otro lado, la ley de la velocidad diferencial describe cómo cambia la velocidad de la reacción en función del tiempo. Así mismo, la Ley de velocidad integrada determinar la cantidad de reactivo o producto presente después de un periodo de tiempo o para estimar el tiempo requerido para que una reacción proceda hasta cierto punto (Houston, 2006).

La representación gráfica de $\ln [A]$ en función del tiempo debería producir una línea recta con ordenada al origen $\ln[A]_0$ y cuya pendiente es la constante de velocidad $-k$, como se muestra en la **Tabla 14**.

1.2.18.3. Reacciones de segundo orden

Son de dos tipos, aquellas que son de segundo orden en un solo reactivo y los que son de primer orden en cada uno de los dos reactivos. Considere primero el primer caso, para el cual la reacción general más simple es:



Con la ley de velocidad diferencial

$$\frac{-d[A]}{dt} = k dt \quad (29)$$

Reorganizando la ley de velocidad diferencial como:

$$\frac{-d[A]}{[A]^2} = k dt$$

Al integrar $t = 0$ cuando $[A] = [A(0)]$ hasta el tiempo final cuando $[A] = [A(t)]$, se obtiene:

$$\frac{1}{[A(t)]} - \frac{1}{[A(0)]} = kt \quad (30)$$

Para realizar la integración, es útil realizar la integración de otra manera mediante la introducción de un cambio de variable. Sea x definido como la cantidad de A que ha reaccionado en cualquier momento dado. Entonces $[A(t)] = [A(0)] - x$, y ...

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([A(0)] - x)^2$$

Reordenando:

$$\frac{dx}{([A(0)] - x)^2} = k dt,$$

Integrando:

$$\int_0^x ([A(0)] - x)^2 dx = k \int_0^t dt,$$

$$([A(0)] - x)^{-1} \Big|_0^x = kt,$$

$$\frac{1}{[A(0)] - x} - \frac{1}{[A(0)]} = kt$$

$$\frac{1}{[A(t)]} - \frac{1}{[A(0)]} = kt \quad (31)$$

Nota. Es la misma respuesta que se obtiene usando cualquier método.

Las ecuaciones 30 y 31 sugieren que una gráfica de $1/[A(t)]$ en función del tiempo debería producir una línea recta cuya intersección es $1/[A(0)]$ y cuya pendiente es la constante de velocidad k , como se muestra en la Figura 9.

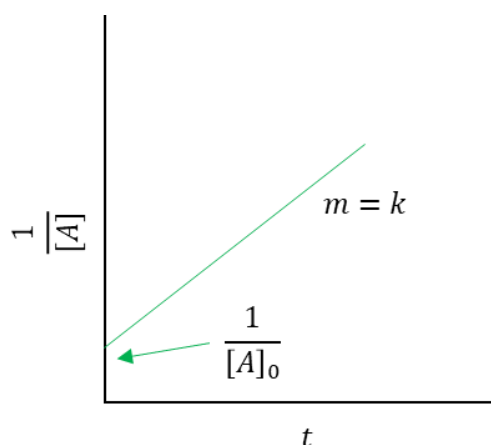


Figura 9 Variación de la concentración respecto al tiempo para una reacción de segundo orden de tipo $2A \rightarrow \text{Productos}$.

Las reacciones de segundo orden en general, pero de primer orden en cada uno de los dos reactivos, La más simple de esta forma es:



Con la ley de velocidad diferencial

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (33)$$

Considerando una mezcla inicial de A y B en su relación estequiométrica, donde $[A(0)] = [B(0)]$, luego, despejando que x sea la cantidad de A (o B) que ha reaccionado en el tiempo T, vemos que $[A(t)] = [A(0)] - x$ y que $[B(t)] = [B(0)] - x = [A(0)] - x$, donde la última igualdad toma en cuenta que comenzamos con una mezcla estequiométrica. Sustituyendo en la ley de velocidad diferencial, se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = k([A(0)] - x)^2,$$

Al igual que en caso de la reacción $2A \rightarrow \text{productos}$, la solución se da mediante la ecuación 31, y se deriva de manera similar para $1/[B(t)]$. Sin embargo, supongamos que hubiéramos comenzado con una relación no estequiométrica, $[B(0)] \neq [A(0)]$. La situación en la ley de velocidad diferencial daría como resultado.

$$\frac{dx}{dt} = k([A(0)] - x)([B(0)] - x),$$

O

$$\frac{dx}{([A(0)] - x)([B(0)] - x)} = k dt \quad (34)$$

Esta ecuación se puede integrar utilizando el método de fracciones parciales. Reescribimos la ecuación 34 como:

$$\frac{dx}{[B(0)] - [A(0)]} \left[\frac{1}{[A(0)] - x} - \frac{1}{[B(0)] - x} \right] = k dt,$$

Integrando, queda:

$$\frac{1}{[B(0)] - [A(0)]} \int_{x=0}^x \left[\frac{1}{[A(0)] - x} - \frac{1}{[B(0)] - x} \right] dx = \int_{t=0}^t k dt$$

O

$$\frac{1}{[B(0)] - [A(0)]} \{[-\ln([A(0) - x]) - [-\ln([B(0) - x])]_0^x\} = kt$$

$$\ln \frac{\{[B(0)] - x\}[A(0)]}{[B(0)]\{[A(0)] - x\}} = \{[B(0)] - [A(0)]\} kt,$$

$$\ln \frac{[B][A(0)]}{[A][B(0)]} = \{[B(0)] - [A(0)]\} kt \quad (35)$$

O bien

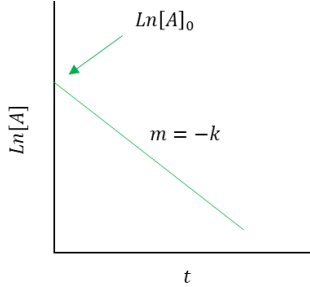
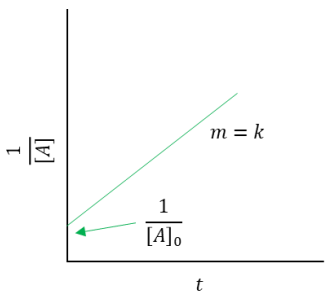
$$[A] = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + kt} \quad (36)$$

La siguiente traducción podría ser: por lo tanto, una gráfica del lado izquierdo de la ecuación 35 en función del tiempo debería dar una línea recta con una pendiente de $\{[B(0)] - [A(0)]\} k$. En la **Tabla 14**, se muestra la representación gráfica de la cinética de segundo orden (Houston, 2006).

En la **Tabla 14** se presenta un resumen del orden de reacción, la ley de velocidad y una gráfica representativa del orden de reacción.

Tabla 14 Cinética química. Ordenes de reacción y su representación gráfica.

Orden	Ley de velocidad	Relación de [A] con el tiempo	Descripción de la gráfica	Gráfica
0	$v = k$	$[A] = -kt + [A]_0$ $[A] = [A]_0 - kt$	[A] contra t, genera una línea recta cuya pendiente es $-k$ y la ordenada al	

			origen tiene un valor de $[A]_0$	
1	$v = k[A]$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$ $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$	<p>$\ln[A]$ contra t</p> <p>produce una</p> <p>línea recta con</p> <p>ordenada al</p> <p>origen $\ln[A]_0$ y</p> <p>pendiente $-k$</p>	
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{A} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ $[A] = \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + kt}$	<p>$1/[A]$ contra t,</p> <p>genera una línea</p> <p>recta con</p> <p>ordenada al</p> <p>origen $1/[A]_0$ y</p> <p>pendiente k</p>	

Nota: la pendiente en la gráfica está representada por “ m ”; adaptado de “ley de velocidad integrada”, “LICEO AGB”, s.f, recuperado el 04 de septiembre de 2023 y Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Houston, 2006; figuras de elaboración propia.

CAPÍTULO 2

2.1. JUSTIFICACIÓN

El uso frecuente e indiscriminado de los plaguicidas en cultivos para la exterminación de hojas o malezas (herbicidas) o insectos, plagas, (insecticidas), etc., ha inquietado a la comunidad científica y a la población en general, por el riesgo al ambiente y a la salud humana que estos representan. Muchas de estas sustancias persisten en el ambiente por largos periodos de tiempo, lo que les permite que se biomagnifiquen en la cadena trófica.

La eliminación de contaminantes orgánicos persistentes, la minimización de subproductos tóxicos son algunas razones para el uso de los procesos de oxidación avanzada como una alternativa para la degradación de Paraquat en medio acuoso compuestos difíciles de remover o eliminar en tratamientos de agua convencionales.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la cinética de degradación de Paraquat en medio acuoso mediante la aplicación del proceso Foto-Fenton y de una celda electroquímica

2.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las cantidades estequiométricas teóricas iniciales mediante la degradación para el proceso Foto-Fenton.
- Evaluar el porcentaje de degradación del proceso Foto-Fenton y electroquímico.
- Analizar el efecto del pH en la degradación para el método electroquímico.
- Determinar el orden de la cinética reacción de la degradación de Paraquat.
- Identificar los principales grupos funcionales de los posibles subproductos obtenidos de degradación de Paraquat para ambos métodos

2.3. HIPÓTESIS

La aplicación de los procesos Foto-Fenton y electroquímico permitirá degradar el Paraquat en medio acuoso de manera eficiente.

CAPÍTULO 3

3.1. EQUIPO Y REACTIVOS

En este apartado se presenta la descripción de los reactivos químicos y los equipos utilizados para la degradación de Paraquat en medio acuoso.

3.1.1. *Proceso Foto-Fenton:*

En la **Tabla 15** se presentan los reactivos químicos usados en la degradación de Paraquat por el proceso Foto-Fenton:

Tabla 15 *Reactivos usados en la degradación de Paraquat para el proceso Foto-Fenton.*

Reactivo	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Marca
Peróxido de hidrogeno (29-32%)	H ₂ O ₂	34.010	MEYER
Sulfato Ferroso (II)	FeSO ₄	151.908	MEYER
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98.079	MEYER
Hidróxido de sodio	NaOH	39.997	MEYER
Agua desionizada	H ₂ O	18.020	----
Dicloruro de Paraquat (42% w/w en agua)	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	257.160	TRC Canadá

En la **Tabla 16** se encuentran los equipos utilizados en el laboratorio para la degradación de Paraquat:

Tabla 16 *Equipos usados en la degradación de Paraquat para el proceso Foto-Fenton.*

Equipo	Marca	Tipo / Modelo
Espectrofotómetro UV-VIS	Thermo Fisher Scientific	G10S UV-Vis

Balanza analítica	DENVER INSTRUMENT	APX-200
Parrilla eléctrica	THERMOL YNG	SF46925
		Poder: 25W
Lámpara UV	G6 Wellness (UV Germicidal Light Buld)	Voltaje: 110 V Longitud de onda: 253.7 nm EPA est No. 97268-CHN-1
Infrarrojo	Thermo Scientific	NICOLET 6700

3.1.2. Proceso electroquímico:

En este apartado se muestran los reactivos y equipos usados en la degradación de Paraquat por el método electroquímico. En la **Tabla 17** se presentan los reactivos químicos usados en la degradación de Paraquat por el proceso electroquímico.

Tabla 17 Reactivos usados en la degradación de Paraquat para el proceso electroquímico.

Reactivo	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Marca
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98.079	MEYER
Hidróxido de sodio	NaOH	39.997	MEYER
Dicloruro de Paraquat (42% w/w en agua)	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	257.16	TRC Canadá
Agua	H ₂ O	18.02	Agua

En la **Tabla 18** se presentan los equipos usados en la degradación de Paraquat.

Tabla 18 Equipos usados en la degradación de Paraquat para el proceso electroquímico.

Equipo	Marca	Tipo/modelo
--------	-------	-------------

Espectrofotómetro UV-VIS	Thermo Fisher Scientific	G10S UV-Vis
Balanza analítica	DENVER INSTRUMENT	APX-200
Infrarrojo	Thermo Scientific	NICOLET 6700
Celda electroquímica	---	(Muñoz-Hernández et al., 2023)

3.1.3. Cálculo estequiométrico de la degradación de Paraquat

Características del Dicloruro de Paraquat (**Tabla 19**) tomadas de Toronto Research Chemicals (www.trc-canada.com).

Tabla 19 Características del Dicloruro de Paraquat.

Nombre	Dicloruro de Paraquat
Numero CAS	1910-42-5
Fórmula	$C_{12}H_{14}Cl_2N_2$
Peso Molecular (g/mol)	257.16

Cálculo de la concentración del oxidante utilizando el tratamiento Foto-Fenton, tomando en cuenta las siguientes reacciones, al poner en contacto la solución de dicloruro de Paraquat al 42% w/w en agua.

Considerando que el Dicloruro de Paraquat se encuentra a una concentración del 42 % w/w.

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mL PRQ} \left\{ \begin{array}{l} 42 \text{ mg PRQ} \\ 18 \text{ mg H}_2\text{O} \end{array} \right. \\
 \\
 1 \text{ mL} \text{ --- } 42 \text{ mg} \\
 0.2 \text{ mL} \text{ --- } \mathbf{8.4 \text{ mg}}
 \end{array}$$

Para preparar 1 L de solución de Paraquat a 8.4 mg/L se deben tomar 0.2 mL de la solución de Dicloruro de Paraquat al 42% w/w, esta solución se considera la disolución madre.

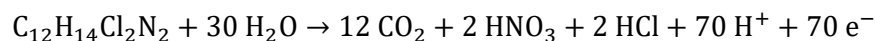
Debido a que es una concentración alta, se reduce la concentración 5 veces, tomando de la solución madre 200 mL y aforando a 1 L en agua, así, obteniendo una concentración de 1.68 ppm, ecuación (37).

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (37)$$

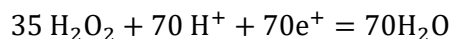
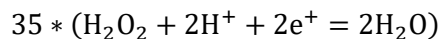
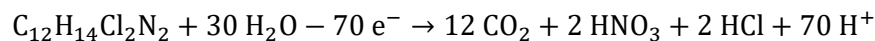
$$C_2 = \frac{8.4 \text{ mg (200 mL)}}{1000 \text{ mL}} = 1.68 \text{ ppm}$$

Esta concentración se tomó con referencia a lo presentado por Barrantes Barrantes et al. (2020) que cuantifico paraquat en aguas superficiales, encontrando valores entre 0.011 t 1.572 mg/L. En el mismo estudio mencionan concentraciones de Paraquat encontradas en Costa Rica que en promedio van de 0.3 hasta 1 mg/L. Tomando en cuenta esto, se considero usar una concentración de 1.68 mg/L de Paraquat.

Estequiometria del Parquat



Para degradar 1 mol de Paraquat



3.1.4. Cálculo estequiométrico para H_2O_2

Preparación de 1mL de H_2O_2

Considerando que el reactivo se encuentra al 30%:

$$1 \text{ mL} = 1000 \text{ mg}$$

$$30\% H_2O_2 \rightarrow \rho_{H_2O_2} = 1.11 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$(1 \text{ mL H}_2\text{O}_2) * \left(\frac{1.11 \text{ g}}{1 \text{ mL}}\right) = 1.11 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

$$W_{\text{H}_2\text{O}_2} = (1.11 \text{ g}) * (0.3) = 0.333 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

Preparación para 1L (H₂O₂)

Considerando que en 1 mL del reactivo H₂O₂:

$$1 \text{ mL} = 0.333 \text{ g H}_2\text{O}_2 \rightarrow 1\text{L} = 333 \text{ mg H}_2\text{O}_2$$

$$1\text{mL} = 333 \text{ mg}$$

Para preparar 100 ppm de solución de Peróxido de hidrógeno, se consideran los cálculos anteriores:

$$1 \text{ mL} \times \frac{1.11 \text{ g}}{1 \text{ mL}} = 0.333\text{g} = 333 \text{ mg}$$

Se tiene la siguiente relación:

$$1 \text{ mL} \rightarrow 333 \text{ mg}$$

$$1000 \text{ mL} \rightarrow X$$

Por lo tanto, durante la preparación de la solución se debe garantizar una concentración de 333 mg de H₂O₂, es decir, que se debe usar 1 mL H₂O₂ para preparar 1 L a 333 ppm.

3.1.5. Cálculo estequiométrico para Fe²⁺

Considerando que durante la reacción se toma en cuenta solo el hierro (Fe²⁺) en la sal ferrosa (FeSO₄), se debe tomar en cuenta el otro reactivo es esta, es decir, el ion sulfato (SO₄²⁻), representado en la siguiente reacción:



Preparación de Fe^{2+} a 1 L

$$\text{PM}_{\text{FeSO}_4} = 151.908 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 151.908 \text{ mg}$$

$$\text{PM}_{\text{Fe}^{2+}} = 55.8439 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 55.8439 \text{ mg}$$

Según la **Tabla 20** se estará usando 20, 30, 40, mg/L para las pruebas.

Considerando preparar una solución a 34 ppm, Para preparar 34 mg/L Fe^{2+}

$$W_{\text{FeSO}_4} = 34 \text{ mg Fe}^{2+} \times \frac{144.912 \text{ mg FeSO}_4}{55.84 \text{ mg Fe}^{2+}}$$

$$W_{\text{FeSO}_4} = 88.23 \text{ mg FeSO}_4$$

Para preparar 1 L de solución a 34 mg Fe^{2+} es necesario pesar 88.23 mg de FeSO_4 .

3.2. METODOLOGÍA

En este apartado se detalla la metodología experimental que se siguió en la degradación del herbicida Paraquat por medio de Foto-Fenton y método electroquímico, se experimentó a diferentes concentraciones de catalizador y H_2O_2 para el proceso Foto-Fenton y a diferentes niveles de pH (ácido ≈ 3 , neutro ≈ 7 y básico ≈ 10) en el proceso electroquímico, con la misma concentración de Paraquat en ambos casos. Las pruebas analíticas se realizaron mediante espectrofotometría UV-Vis e infrarrojo para determinar los subproductos de degradación.

En el proceso Foto-Fenton se evaluaron varias concentraciones de peróxido de hidrogeno y Hierro.

Entre tanto, el proceso electroquímico se evaluó a diferentes niveles de pH, La concentración de PRQ fue la misma en ambos procesos.

La evaluación de la eficiencia de degradación se llevó a cabo mediante espectroscopia UV-Vis, y la identificación de los grupos funcionales obtenidos de la degradación se obtuvo mediante FTIR.

La **Tabla 20** se muestran los experimentos realizados en Foto-Fenton, así como las condiciones en las que se realizaron cada uno de ellos.

Estos parámetros experimentales fueron elegidos a partir de los cálculos estequiométricos y a partir de lo presentado por Trovó et al. (2013) donde aplicó una optimización y obtuvo una proporción $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ [1:16]. Con estos datos se basaron los criterios de los experimentos considerando la viabilidad experimental en el contexto de la investigación.

Tabla 20 Parámetros experimentales para la degradación de Paraquat en el proceso Foto-Fenton.

Experimento	Proporción $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$	Paraquat (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)
E1	1:10	1.68	34	333
E2	25:1	1.68	20	510
E3	17:1	1.68	30	510
E4	13:1	1.68	40	510

Para los experimentos realizados en el proceso electroquímico, se realizaron 3 pruebas a diferentes valores de pH para comprobar su influencia, se trabajó a 5 V y 7 A para las tres pruebas. La corriente eléctrica se tomó a base de la literatura presentada por Muñoz-Hernández et al. (2023) (**Tabla 21**).

Tabla 21 Parámetros experimentales para la degradación de Paraquat en el proceso electroquímico.

Experimento	pH	Paraquat (mg/L)	Voltaje (V)
E1	7	1.68	5
E2	3	1.68	5
E3	10	1.68	5

Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, la muestra fue preparada en agua tomada del grifo (pH = ~7).

3.2.1. Preparación de la muestra

Se usó Dicloruro de Paraquat al 42% w/w en agua, se tomaron 0.2 mL de reactivo, se aforó a 1 L con agua, esta disolución se consideró la solución madre (8.4 mg/L), posteriormente se diluyó para obtener una disolución de 1.68 ppm, tomando 200 mL de solución madre y se aforó a 1 L. La solución madre fue guardada en un frasco ámbar y posteriormente se llevó a refrigeración hasta su análisis, a una temperatura de 5°C. Este proceso está representado en la Figura 10.

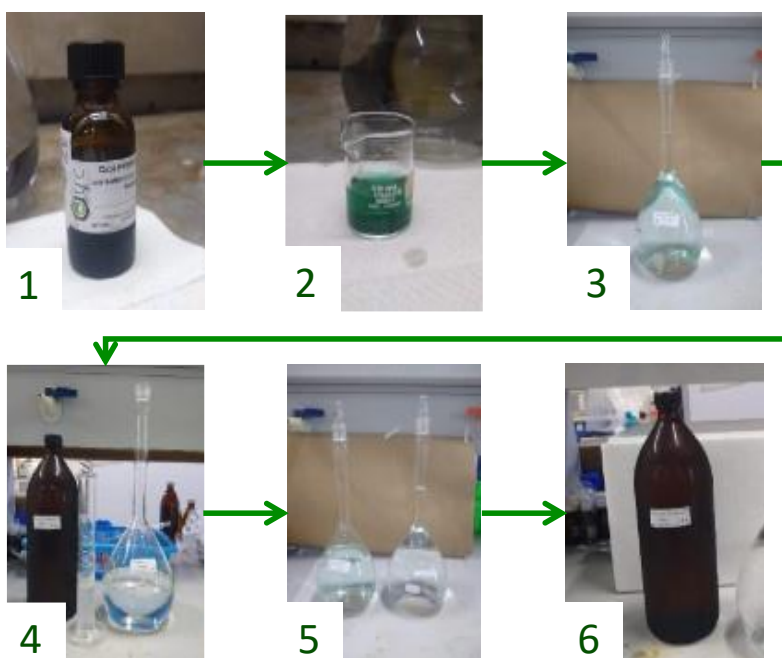


Figura 10 Proceso gráfico de la preparación de la muestra de Paraquat.

Nota: 1. Reactivo, dicloruro de Paraquat, 2. 0.2 mL de dicloruro de Paraquat en agua, 3. Aforo del reactivo solución madre), 4. Solución muestra obtenida de la disolución de la solución madre, 5. Almacenamiento de la solución madre.

3.2.2. Método Espectroscópico de Análisis

El método espectroscópico se utilizó para determinar la concentración de Paraquat disuelto en la solución; es decir medir la cantidad de luz absorbida. El primer propósito en este estudio fue

determinar la mayor absorbancia en una longitud de onda específica para el Paraquat, para ello se llevó a cabo un barrido, en un espectrofotómetro Thermo Scientific, modelo: NICOLET 6700, con la solución preparada previamente a una concentración de 1.68 mg/L, del barrido se obtuvo que la mayor absorbancia se encontró a $\lambda = 258$ nm la cual se tomó como referencia para todas las muestras de todos los experimentos.

3.2.3. Sistema experimental para el proceso Foto-Fenton

Para la degradación de Paraquat mediante el proceso Foto-Fenton, se utilizó una protección de plástico corrugado; PLASKOLITC, INC, para evitar el paso de los rayos UV generados por la lámpara UV: G6 Wellness, se colocó el reactor dentro de esta protección.

La degradación para el proceso Foto-Fenton el reactor (Figura 11) consiste en 5 partes, 1. La protección, 2. Para mantener la agitación constante, la parrilla y un agitador magnético mantuvo la solución a degradar en agitación, durante el tiempo de reacción, 3. Reactor donde se depositó la muestra. 4. La lámpara UV con una protección de vidrio para evitar que se moje. 5. Soporte universal y pinza de nuez para sostener la lámpara. El equipo descrito anteriormente fue de elaboración propia.

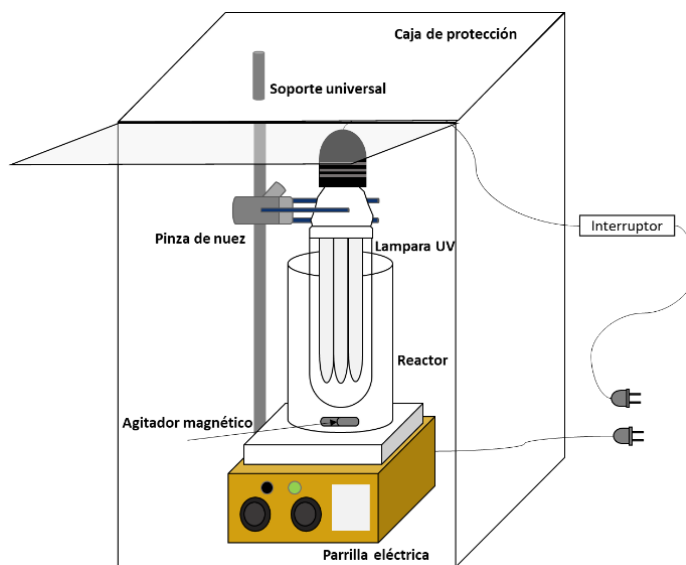


Figura 11 Diagrama del equipo experimental para el proceso Foto-Fenton.

3.2.4. Metodología Sistema Foto-Fenton

Se tomaron 700 mL de la solución muestra, se ajustó el pH a 3, como se mencionó anteriormente el proceso Foto-Fenton trabaja a un pH ácido (Rodríguez Peña y Barrera Díaz, 2020), concretamente entre 2.5-3; el pH se ajustó con ácido sulfúrico concentrado.

En cada uno de los experimentos, se pesó FeSO_4 , para lograr las concentraciones establecidas (Fe^{2+}) en el diseño experimental de igual forma se procedió con el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) de acuerdo con la **Tabla 20**. Los experimentos se llevaron a cabo a 8 horas para el análisis de las cinéticas.

Durante el tiempo de degradación se extrajeron alícuotas de aproximadamente 15 – 20 mL, cada 20 minutos, las muestras fue analizada por medio de un espectrofotómetro UV-Vis e Infrarrojo la disolución se regresó al reactor, se repitió el experimento para llevar las muestras hasta sequedad. La metodología para el proceso Foto-Fenton está representada en la Figura 12.



Figura 12 Metodología de proceso Foto-Fenton.

Nota: 1. Ajuste del pH a la solución muestra, 2. Muestra de Paraquat, con Fe^{2+} y H_2O_2 , 3. Inicio del proceso Foto-Fenton EN tiempo 0, 4. Proceso Foto-Fenton a los 20 minutos, 4. Solución de Paraquat al final del proceso, Foto-Fenton a los 20 minutos, 4. Solución de Paraquat al final del proceso, 6. Toma de muestras en espectrofotómetro.

3.2.5. Sistema experimental para el proceso electroquímico

Para este proceso se usó la celda electroquímica (Figura 13) diseñada por Muñoz-Hernández et al., (2023).

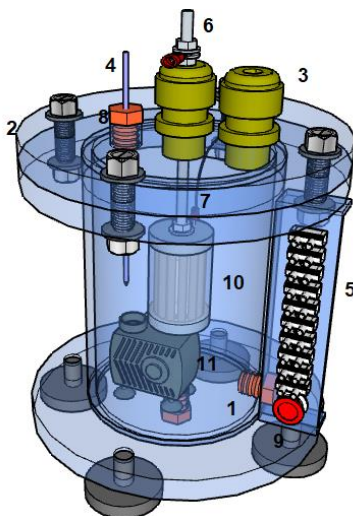


Figura 13 *Dispositivo de electrooxidación compuesto principales.*

Nota: 1. principal cuerpo del dispositivo, cilindro acrílico; 2. bridas del cuerpo principal del aparato, acrílico; 3. Conectores prensaestopas de 1/2" para sellar cables y electrodos; 4. varilla de acero inoxidable. Como medida de tensión electrodo en el fluido; 5. placa de conexiones; 6. conexión eléctrica del ánodo con tornillo de acero inoxidable; 7. conexión de ánodo (carbonos); 8. conector de latón; 9. interruptor para bomba sumergible operación; 10. disposición electromecánica del ánodo y cátodo; 11. bomba sumergible.

Se tomaron 750 mL de la solución de Paraquat a 1.68 mg/L, a tres niveles de pH, ajustado con ácido sulfúrico concentrado o hidróxido de sodio a 1M, de acuerdo con las condiciones descritas en la **Tabla 8**, se puso en marcha el reactor, aplicando un voltaje de 5 V y con 7 A, y con agitación constante durante el proceso de degradación, para evaluar la cinética de degradación se tomó una muestra de aproximadamente 20 mL cada 20 minutos, durante 480 min (8 horas), que representan las mismas condiciones de cinética de degradación en el proceso Foto-Fenton a 180 minutos (3 horas).

El equipo montado para el proceso electroquímico se muestra en la Figura 14.



Figura 14 Celda electroquímica durante el proceso de degradación de Paraquat.

Se colectaron 5 muestras de 15 mL de solución degradada, de cada uno de los experimentos, en los tiempos 0, 120, 240, 360, y 480 minutos, estas muestras fueron almacenadas en frascos de vidrio y puestas a secar en condiciones ambientales en la campana de extracción, posterior, al análisis del porcentaje de degradación de los experimentos, las muestras secas con mayor degradación de Paraquat se analizaron en infrarrojo, marca: Thermo Scientific, modelo: NICOLET 6700.

3.2.6. Realización de la Cinética

Para evaluar la cinética de degradación se evaluaron tres modelos cinéticos, orden 0, orden 1, y 2. Se midió la concentración tomada cada 20 minutos a la máxima longitud de onda, de cada experimento para el método Foto-Fenton y electroquímico. El orden 0 se realizó usando tiempo (t) vs concentración (C), para el orden 1, tiempo (t) vs ln (Concentración), y para el orden 2, tiempo (t) vs 1/concentración.

3.2.7. Identificación de subproductos

La identificación de productos se realizó con la comparación de los picos observados en Infrarrojo, a medida que pasó el tiempo del experimento, es decir de un tiempo 0 (t_0) a un tiempo

final (t_f). Los 5 espectros generados de infrarrojo fueron comparados entre ellos para constatar la degradación del Paraquat, en función de la intensidad de los picos a lo largo del tiempo experimental.

CAPÍTULO 4

4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.1. Degradación de Paraquat

La degradación de Paraquat por medio del proceso Foto-Fenton se presenta en la Figura 15 y del proceso electroquímico en la Figura 16.

La Figura 15 muestra el comportamiento de la degradación de Paraquat, considerando la concentración inicial de 1.68 mg/L. Los resultados revelan que la prueba E1 (0:10; 34 ppm Fe^{2+} ; 333 ppm H_2O_2) fue la menos eficiente mientras que la proporción 1:25 (Fe^{2+} : H_2O_2), obtuvo la mayor eficiencia (prueba E2), la prueba E3 muestra un comportamiento casi constante después de los 140 minutos. Por último, la prueba E4 fue la segunda prueba con mayor eficiencia de degradación. Claramente se observa que la eficiencia estuvo moderada por la concentración de Fe^{2+} . Asimismo, se observa en todas las pruebas, que a partir del minuto 160 las concentraciones de PRQ se mantienen casi constante.

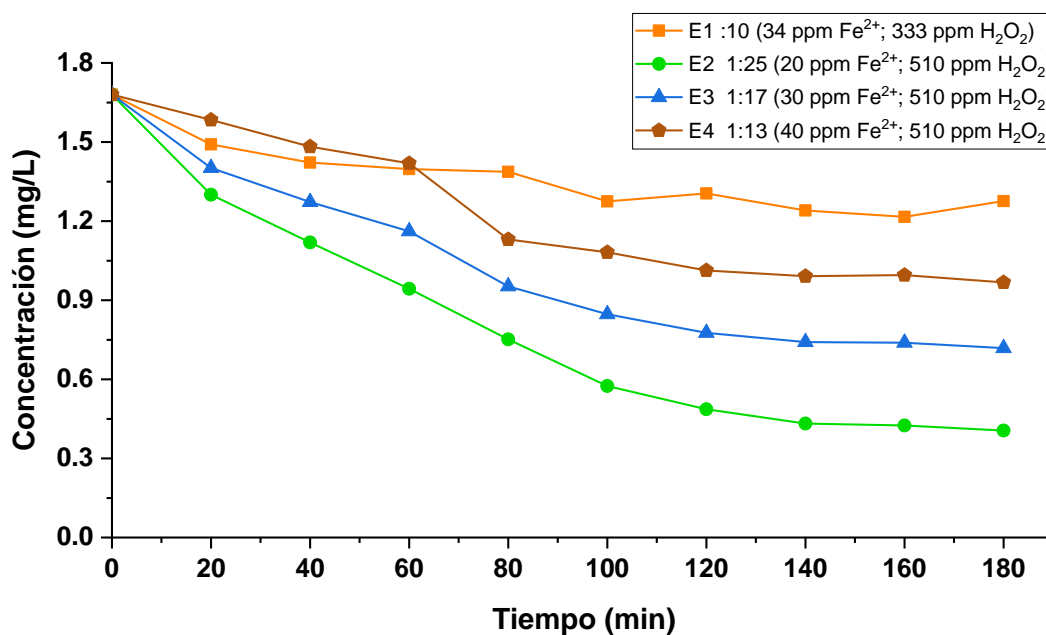


Figura 15 Degradación de Paraquat por método Foto-Fenton en 8 horas.

El comportamiento de la degradación de Paraquat durante el proceso electroquímico se muestra en la Figura 16, la concentración inicial es de 1.68 mg/L. En la prueba E1 a un pH \approx 6 (neutro) se observa que la concentración disminuye de manera constante, a los 60 y 100 minutos se presenta una disminución en la concentración, sin embargo, esta concentración vuelve a incrementar a los 80 y 120 minutos, respectivamente, esto podría deberse a las partículas que están interactuando constantemente dentro de la reacción. La prueba E2 con un pH \approx 3 (ácido) mantuvo un comportamiento diferente, esta no presentó una disminución de la degradación del Paraquat, por el contrario, la concentración fue disminuyendo y aumentando sin cambios bruscos durante todo el proceso. Finalmente, la prueba E3 con un pH \approx 10 (básico) sigue un comportamiento casi igual a la prueba E1, con la diferencia que a los 60 minutos baja la concentración, y se mantiene constante hasta finalizar el proceso

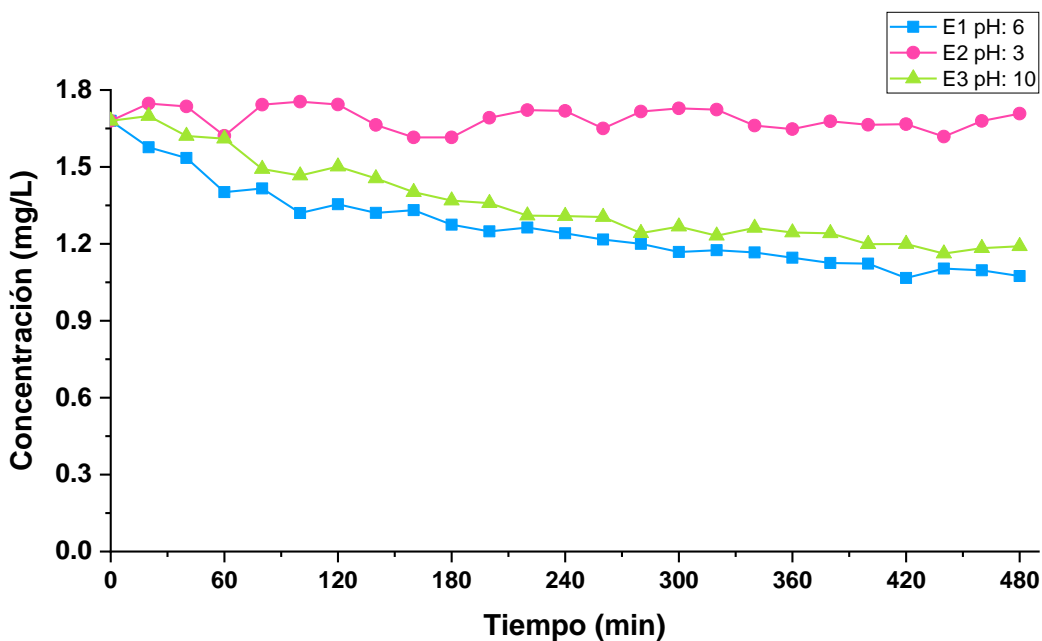


Figura 16 Degradación de Paraquat por método electroquímico en 8 horas.

4.1.2. Porcentaje de degradación

El grado de degradación por el método Foto-Fenton y electroquímico se muestran en las Figuras 17 y 18, respectivamente.

La Figura 17 presenta el grado de remoción de Paraquat, por el método Foto-Fenton. Se alcanzó un 75.86.0% de degradación con las mejores condiciones, es decir, la prueba E2 (1: 25; 20ppm Fe^{2+} : 510 H_2O_2) , seguido del 57.23% por la prueba E3 (1: 17; 300 ppm Fe^{2+} : 510 H_2O_2) , después la prueba E4 (1: 13: 40 ppm Fe^{2+} : 510 ppm H_2O_2) ,, alcanzando un 42.40%, finalmente, la prueba E1 con un 24.04% de degradación de Paraquat.

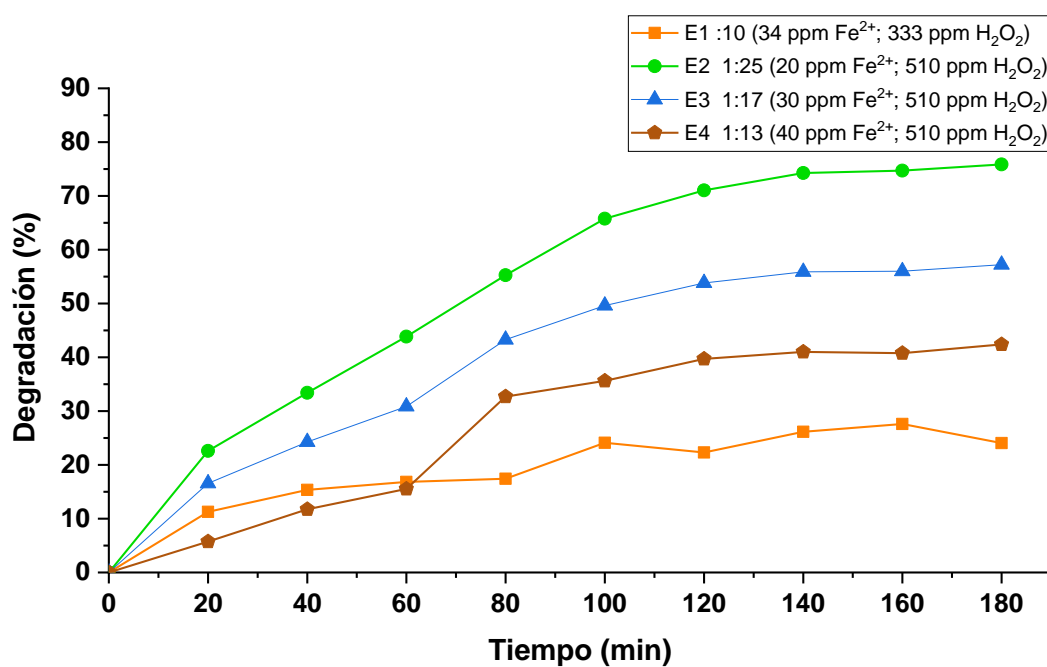


Figura 17 Porcentaje de degradación de Paraquat por método Foto-Fenton en 8 horas.

En la Figura 18 se muestran los porcentajes de degradación alcanzados por el método electroquímico, en la cual se puede observar que la prueba E1 ($\text{pH} \approx 6$; neutro) presentó las condiciones más óptimas, degradando un 36.04%, seguido por la prueba E3 ($\text{pH} \approx 10$; básico) con un 29.11%, por último, con un 0%, la prueba E2 ($\text{pH} \approx 3$; ácido).

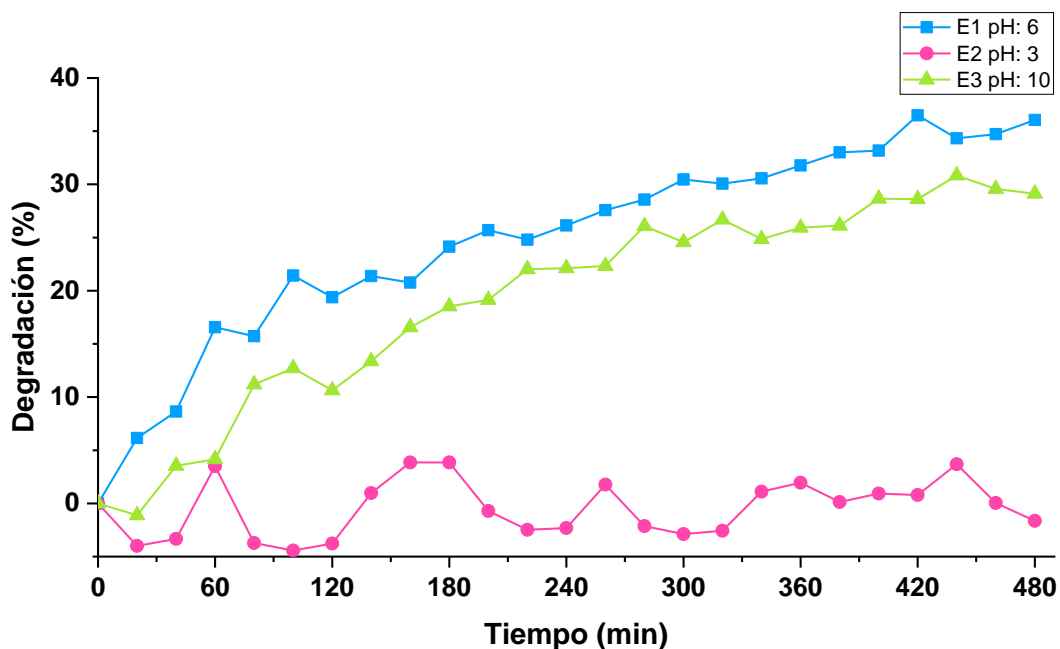


Figura 18 Porcentaje de degradación de Paraquat por método electroquímico en 8 horas.

Los resultados anteriores sugieren que la influencia del pH juega un papel importante en la degradación de Paraquat por método electroquímico. Torres López (2018) menciona que el pH influye en la capacidad de absorción del herbicida, lo que sugiere que variaciones en el pH pueden impactar la interacción del Paraquat con las superficies donde se lleva a cabo el proceso electroquímico; a un pH=7 encontró una disminución de la absorción debido que a pH altos ocurre una degradación de Paraquat.

El comportamiento oscilante del experimento E2 se deba probablemente al equilibrio dinámico, las moléculas pueden unirse para formar productos y, al mismo tiempo, los productos pueden volver a descomponerse en reactantes. Este equilibrio no se alcanza durante el experimento E2, durante todo el proceso se mantiene oscilante la degradación

4.1.3. Cinética de degradación

Con las concentraciones obtenidas en cada uno de los tiempos se procedió a evaluar diferentes modelos cinéticos.

4.1.3.1. Cinética de degradación del proceso Foto-Fenton.

Para determinar el orden de la cinética de degradación se evaluaron considerando el mayor coeficiente de determinación. El modelo de orden 0 (Figura 19) presentó un coeficiente de $R^2 = 0.8938$, el modelo de orden 1 (Figura 20), $R^2 = 0.9605$ y finalmente el modelo de orden 2 (Figura 21), $R^2 = 0.9727$; siguiendo el criterio de evaluación, la degradación de Paraquat por el Proceso Foto-Fenton corresponde a un orden 2.

La cinética de degradación para el proceso Foto-Fenton correspondiente a un segundo orden, lo que se debe a que este tipo de cinética actúan dos especies diferentes en la reacción, en este caso el peróxido de hidrogeno y el hierro, resultado así la interacción entre el H_2O_2 y el Fe^{2+} .

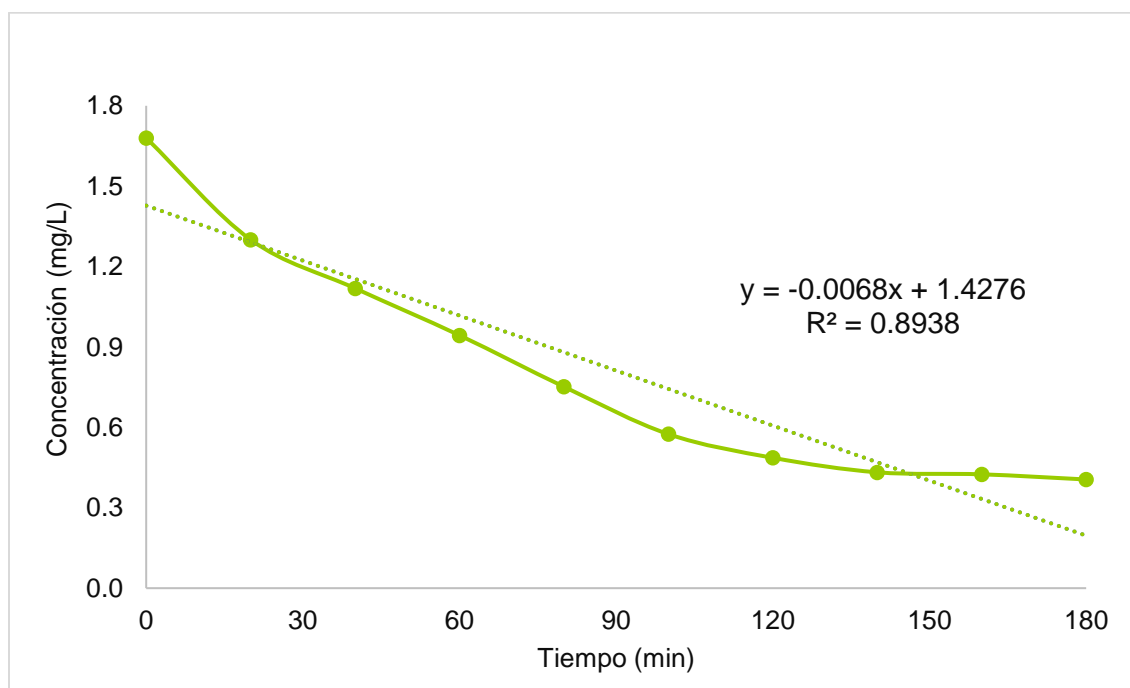


Figura 19 Cinética de degradación de orden 0 (Proceso Foto-Fenton).

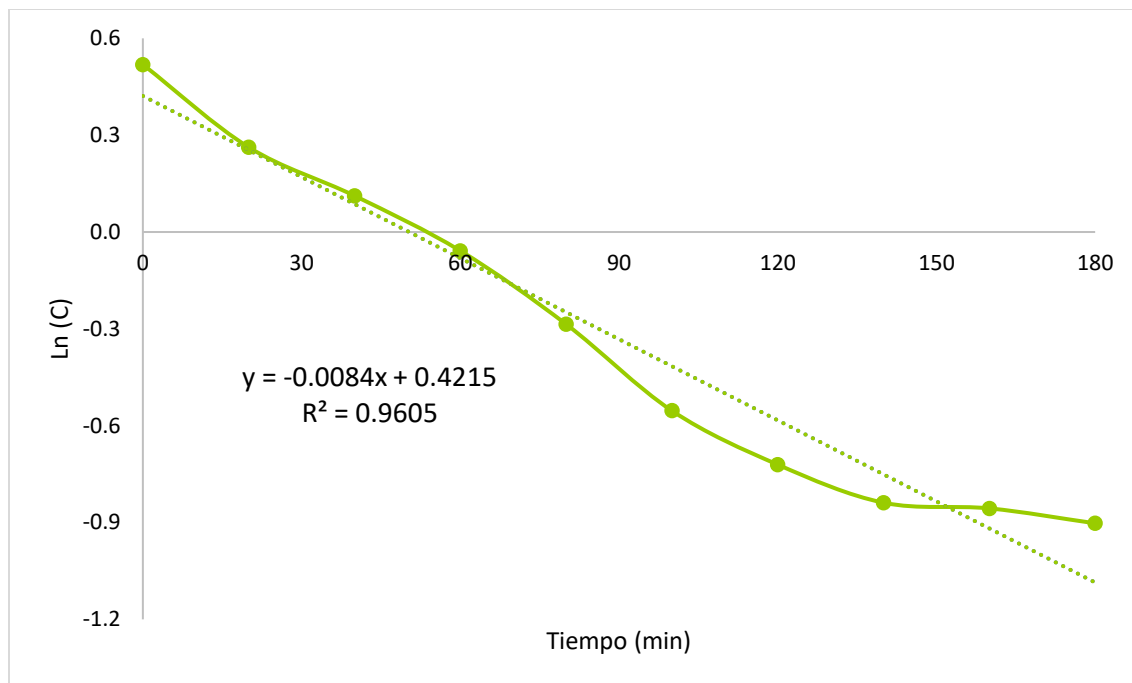


Figura 20 Cinética de degradación de orden 1 (Proceso Foto-Fenton).

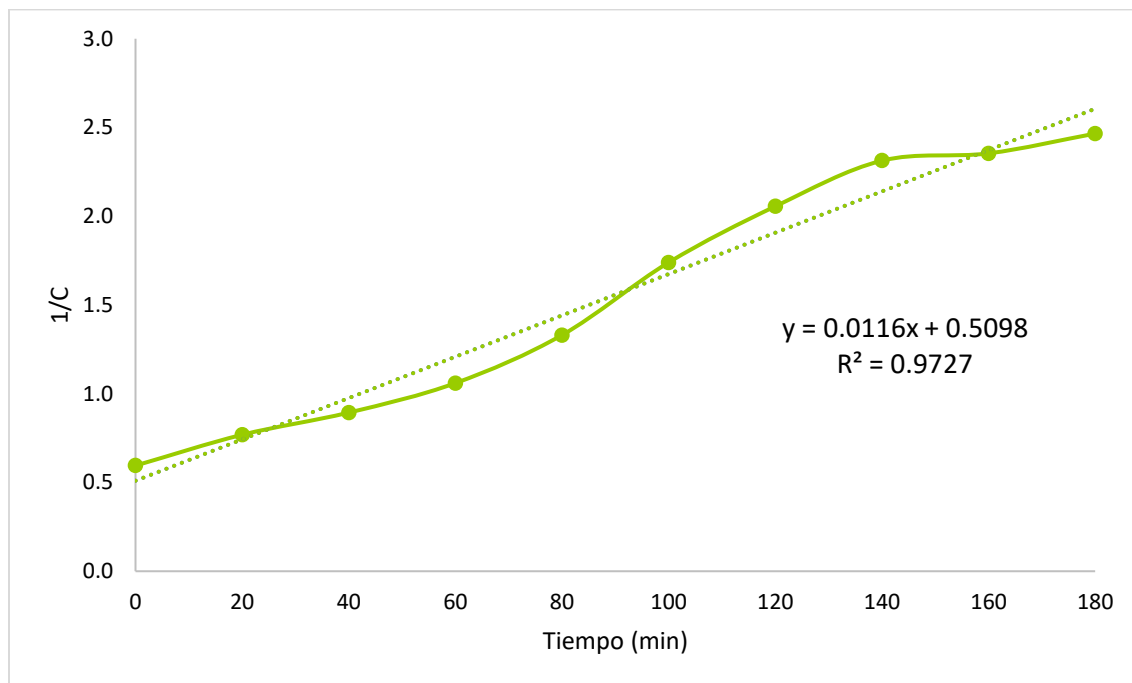


Figura 21 Cinética de degradación de orden 2 (Proceso Foto-Fenton).

4.1.3.2. Cinética de degradación del proceso Electroquímico.

La determinación del orden de la cinética de degradación se evaluó considerando el mayor coeficiente de determinación, El modelo de orden 0 (Figura 22) presentó un coeficiente de $R^2 = 0.8829$, el modelo de orden 1 (Figura 23), $R^2 = 0.9187$, y finalmente el modelo de orden 2 (Figura 24), $R^2 = 0.9457$; siguiendo el criterio de evaluación, la degradación de Paraquat por el Proceso electroquímico corresponde a un orden 2. Lo que sugiere que interactúan dos especies químicas dentro de esta reacción, específicamente se puede atribuir alguno de los productos intermedios que promueven la generación de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), tales como el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y el peroxidrilo (HO_2).

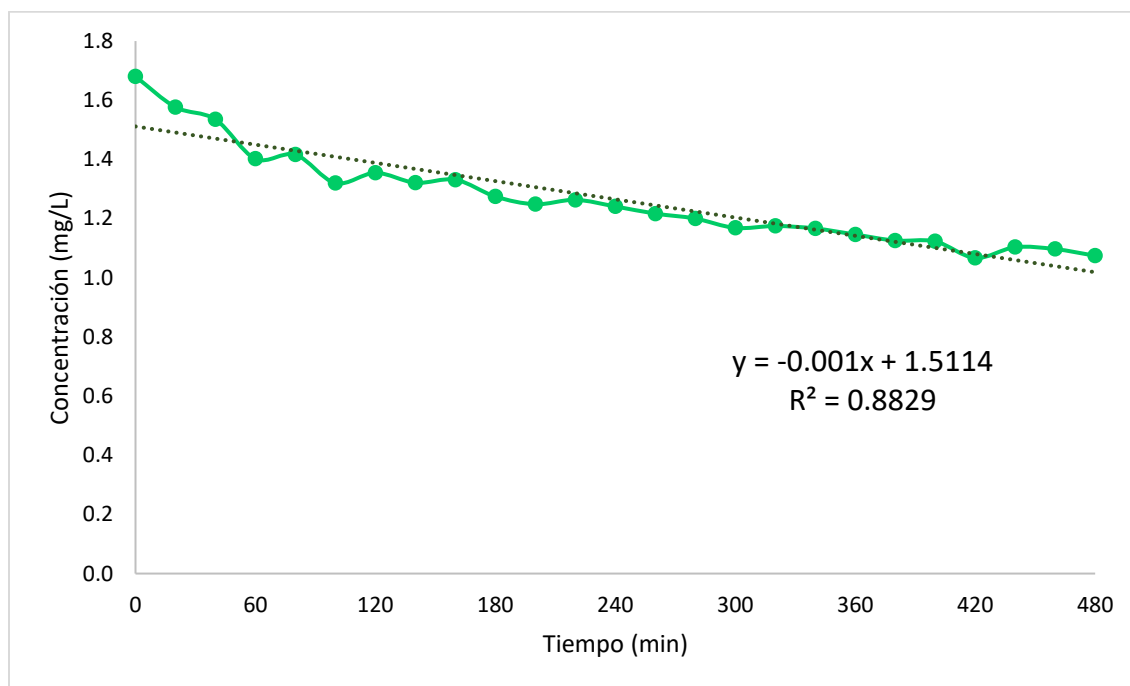


Figura 22 Cinética de degradación de orden 0 (Proceso electroquímico).

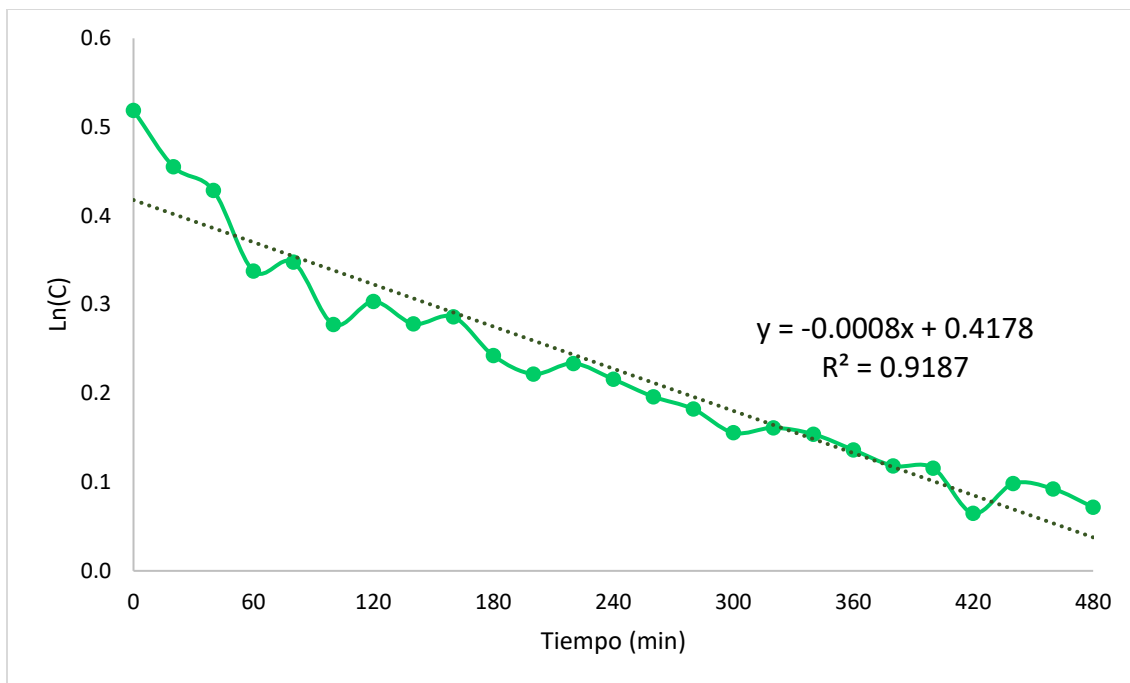


Figura 23 Cinética de degradación de orden 1 (Proceso electroquímico).

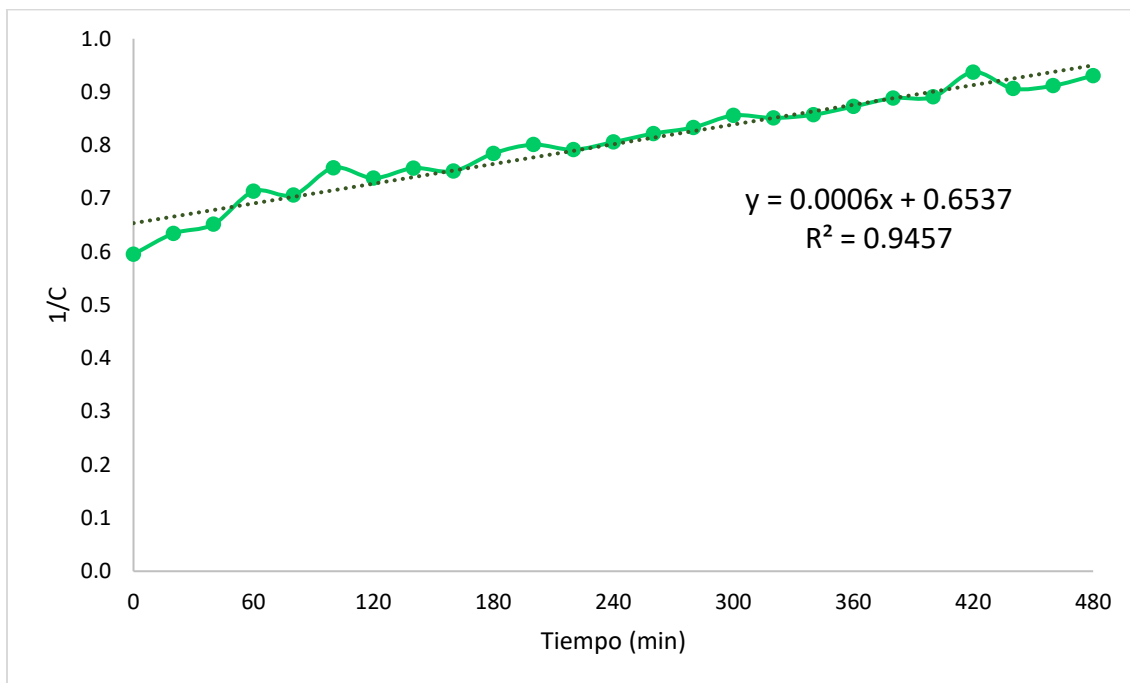


Figura 24 Cinética de degradación de orden 2 (Proceso electroquímico).

4.1.4. Espectroscopia UV-Vis

4.1.4.1. Degradación por Foto-Fenton

En el siguiente apartado se presentan los resultados de la evaluación de la concentración en el espectro UV-Vis (Figura 25) obtenido de la prueba con una mayor degradación de Paraquat en medio acuoso por el proceso Foto-Fenton, durante 180 minutos y en un rango de 200λ a 800λ .

En primera estancia, en la Figura 25 claramente se observa que el tiempo = 0 y en el tiempo = 20 no se presentan indicios de una degradación significativa, a partir de minuto 40 se empieza a observar la disminución de la señal del Paraquat a 258 nm , y empiezan a parecer señales a una longitud de onda a 315 nm lo que sugiere la aparición de algunos subproductos.

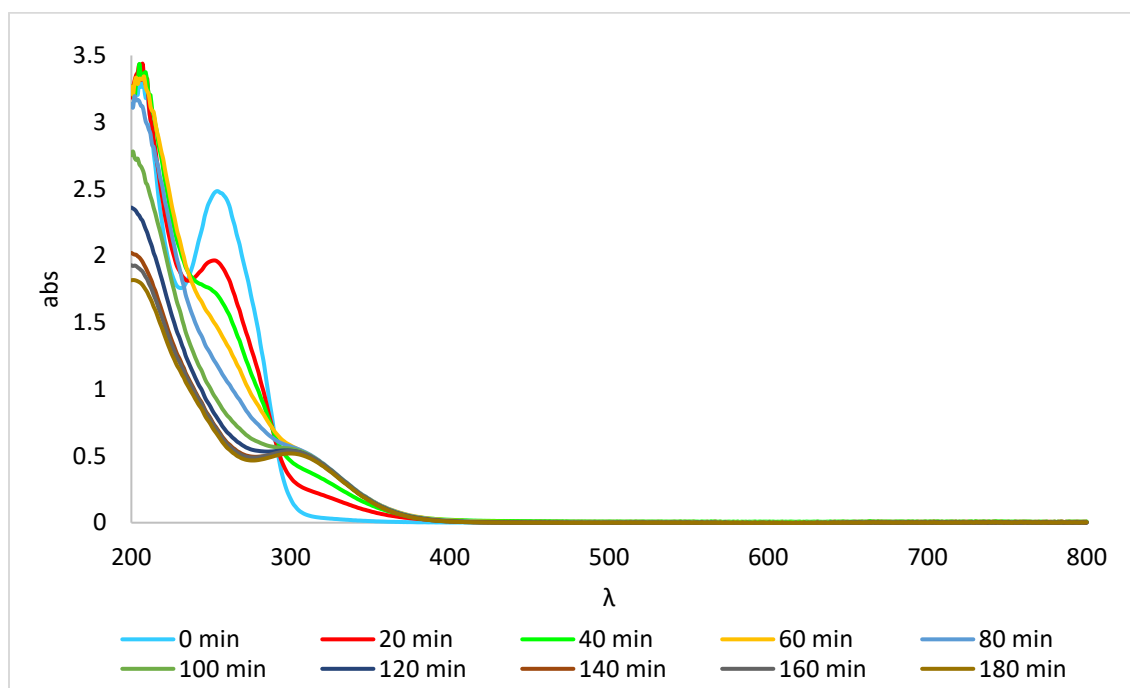


Figura 25 Espectro UV-Vis del experimento E2, Fe^{2+} : 20 ppm; H_2O_2 : 510 ppm [1:25], durante 180 minutos, por proceso Foto-Fenton.

4.1.4.2. Degradación por método electroquímico

El siguiente espectro UV-Vis (Figura 26) obtenido de la prueba con una mayor degradación de Paraquat en medio acuoso por el proceso electroquímico, con un $\text{pH} = \sim 7$ durante 480 minutos y en un rango de 200λ a 800λ .

La Figura 26, describe el comportamiento del Paraquat durante la cinética de degradación en el proceso electroquímico cuantificada por espectroscopia UV-Vis. Se observa que el tiempo = 0 y en el tiempo = 20 min no se presentan indicios de degradación significativa, la longitud de onda máxima ($\lambda = 258$) disminuye lentamente, a partir de minuto 100 se empieza a observar la reducción de la señal del Paraquat, la absorbancia baja conforme el tiempo, hasta el final del experimento, sin embargo, no se aprecian otras señales a lo largo de la longitud de onda, pero aproximadamente en $\lambda = 300$ la absorbancia aumenta lentamente lo que sugiere la probable aparición de subproductos.

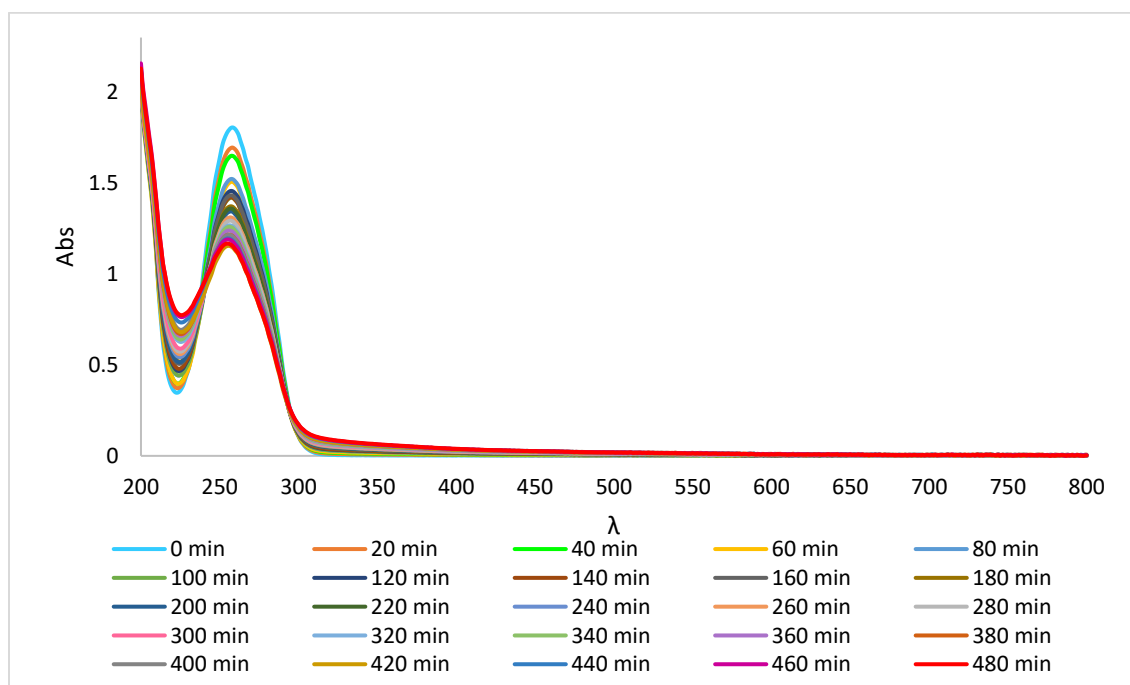


Figura 26 Espectro UV-Vis del experimento E1, proceso electroquímico, a un $\text{pH} = \sim 7$.

4.1.5. Espectroscopia Infrarroja por ATR (reflectancia total atenuada, por sus siglas en ingles)

4.1.5.1. Estándar de Paraquat

Este apartado se enfoca en el análisis de los espectros infrarrojos, con el objetivo de identificar y examinar los picos característicos. Analizando literatura especializada se tomó el espectro infrarrojo publicado por National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1999 (Figura 27), el cual utilizamos como base para contrastar los picos encontrados en los espectros analizados en nuestro estudio (Figura 28), estos picos son resumidos en la **Tabla 22**.

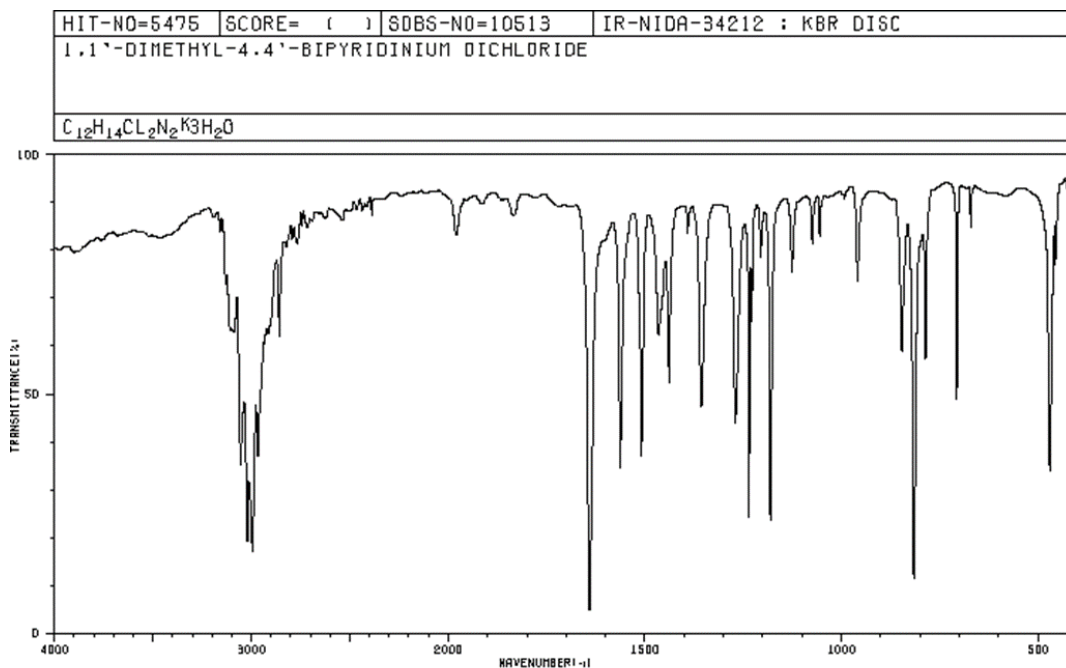


Figura 27. Espectro de National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1999.

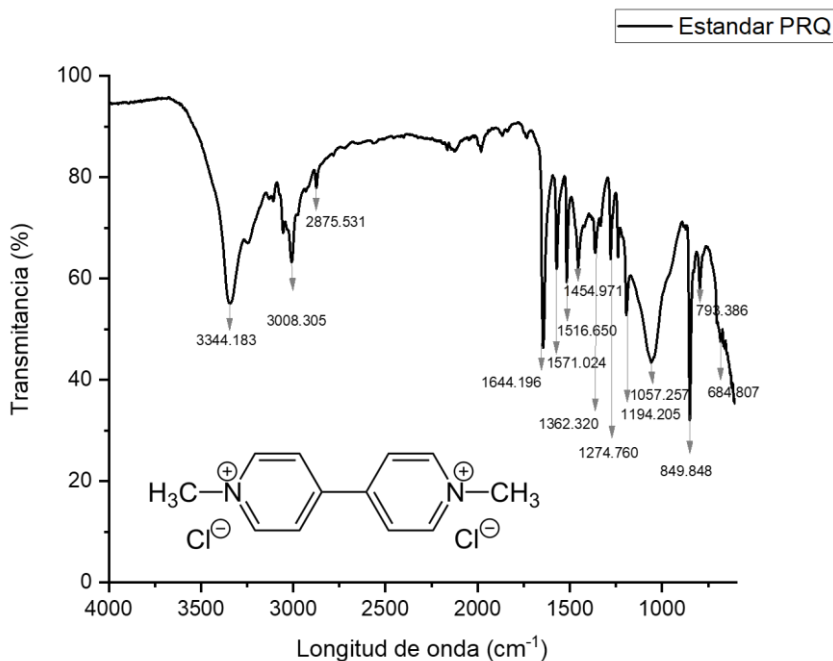


Figura 28 Espectro resultado del análisis en IR del reactivo de Paraquat.

Para el análisis de los espectros FTIR, se tomó como referencias diversas publicaciones, donde fue analizado el espectro IR del Paraquat, además se tomó la Tabla de IR: Absorciones Infrarrojas características de los grupos funcionales del libro de Química Orgánica, séptima edición (L.G. Wade, 2012).

Tabla 22 Análisis del espectro infrarrojo: estándar de Paraquat.

Pico	Grupo	Intensidad
3344.183	N – H estiramiento	Fuerte y amplia
3008.305	C – H estiramiento	Fuerte y corta
2875.531	C – H	Fuerte y amplia
1644.196	C = N	Fuerte
1571.024	C – N	Fuerte y corta

1516.650	C = C	Fuerte y cota
1454.971	C – N flexión	Fuerte y corta
1362.320	C – N	Débil y corta
1274.760	O – H flexión	Fuerte y corta
1194.205	C – C	Baja
1057.257	C – N flexión	Media
849.848	C – H	Fuerte
793.386	C – Cl	Débil y corta
684.807	C – Cl	Débil y corta

El espectro infrarrojo (Figura 28) del estándar de Paraquat (PRQ), presentó picos en 3344.183cm^{-1} asociados al estiramiento de N – H, pertenecientes a las aminas (Cruz Mérida, 2017; UNCLA, 2001). La banda en 3008.305cm^{-1} asociada al estiramiento de C – H, alqueno (Sharma et al., 2007; Dinis-Oliveira et al., 2008). La absorción a 2875.531cm^{-1} corresponde posiblemente a un alqueno C – H o un alcano C – H (Dinis-Oliveira et al., 2008). A 1644.196cm^{-1} asociado con la vibración de estiramiento de $\text{C} \equiv \text{N}/\text{C} - \text{N}$ (Hsu y Pan, 2007). Y el pico 1571.024cm^{-1} correspondiente al estiramiento de C = N (Azam Rashidzadeh y Mir Jalil, 2015; Insuwan y Rangsrwatananon, 2017). La banda a 1516.650cm^{-1} pertenece a la región de dobles enlaces, asociado probablemente a un C = C o a C = N, a 1454.971 y 1362.320cm^{-1} son picos asociados a la interacción influenciada por la conformación del anillo de piridina o a la débil vibración del $\text{H}_3\text{C} - \text{N}^+$ (Hsu y Pan, 2007; Insuwan y Rangsrwatananon, 2017). A 1274.760cm^{-1} relacionado con grupos hidroxilos, O – H, el pico 1194.205cm^{-1} está ligado al estiramiento de C – C, 1057.257cm^{-1} ligado a aminas, C-N tensión y el pico 849.848cm^{-1} es asignado a la vibración del anillo de benceno y a la vibración parcial del C – H en el grupo metilo (Rongchapo

et al., 2017). Finalmente, los picos 793.386 y 684.807 cm^{-1} relacionado a los compuestos halogenados C – Cl.

4.1.5.2. Comparación de espectros de infrarrojo

Las muestras se analizaron en intervalos de 120 minutos en un rango de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , que permitieron obtener información sobre los cambios en la estructura química del Paraquat durante el proceso de remoción. Los espectros infrarrojos confirmaron la degradación de Paraquat en medio acuoso, revelando modificaciones en las bandas de absorción características del Paraquat, durante el proceso Foto-Fenton, y electroquímico, los espectros son presentados en la Figura 29 y Figura 30 respectivamente, en estos se puede observar la comparación de las bandas durante el proceso de degradación, desde el tiempo 0 hasta 180 minutos y los 480 min, respectivamente, considerando también el espectro del estándar de grado reactivo.

Para observar mejor estos picos se presentan en las Figuras 31 a la 35 los espectros del proceso Foto-Fenton, y en las Figuras 36 a la 40 los del proceso electroquímico, de manera independiente, es decir, los espectros tomados cada 120 minutos, durante 3 y 8 horas respectivamente.

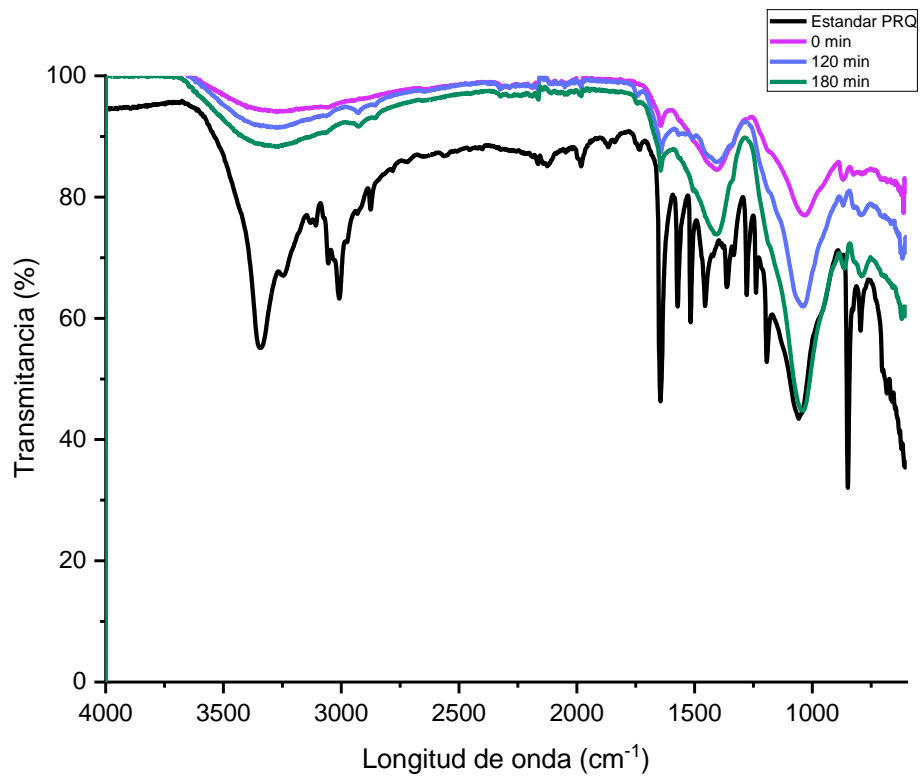


Figura 29 Espectro Infrarrojo del proceso Foto-Fenton durante 180 minutos.

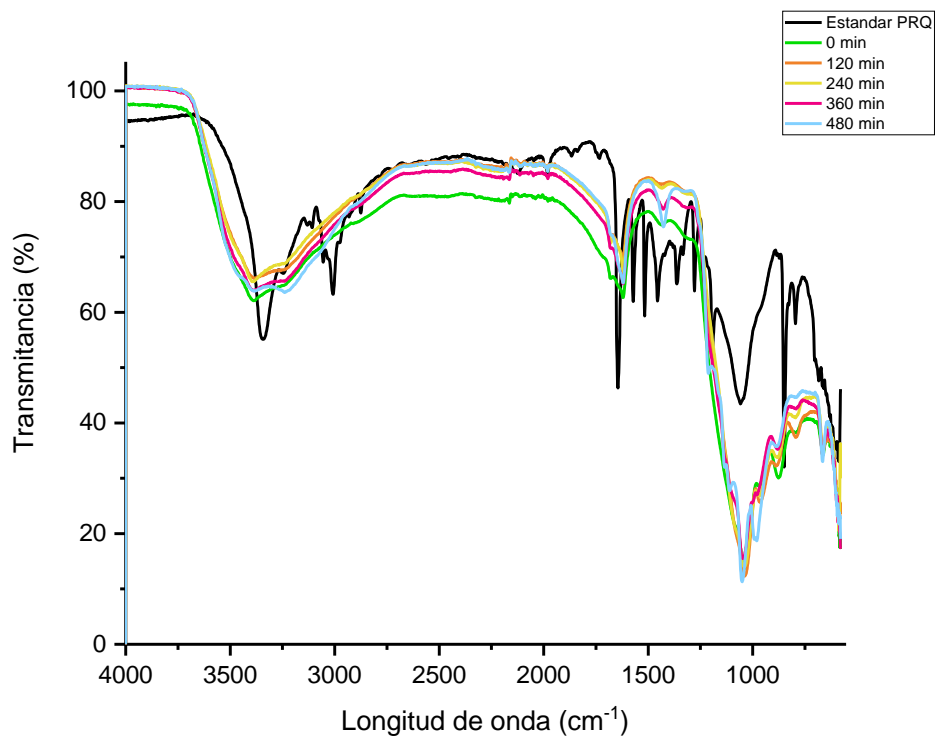


Figura 30 Espectro Infrarrojo del proceso electroquímico durante 480 minutos.

4.1.6. Análisis de espectros Infrarrojo

El análisis de los espectros de Infrarrojo se basó en los picos encontrados, para tomar una referencia, el primer espectro a analizar será el estándar de Paraquat (PRQ), que es una muestra del reactivo concentrado y secado, presentados en la Figura 28 y en la **Tabla 22**.

4.1.6.1. Degradación por Foto-Fenton

La muestra tomada en el tiempo 0, es decir la muestra a degradar, junto con el catalizador (Fe^{2+}), y el peróxido de hidrogeno (H_2O_2), el espectro correspondiente se presenta la Figura 31 y se analiza en la **Tabla 23**.

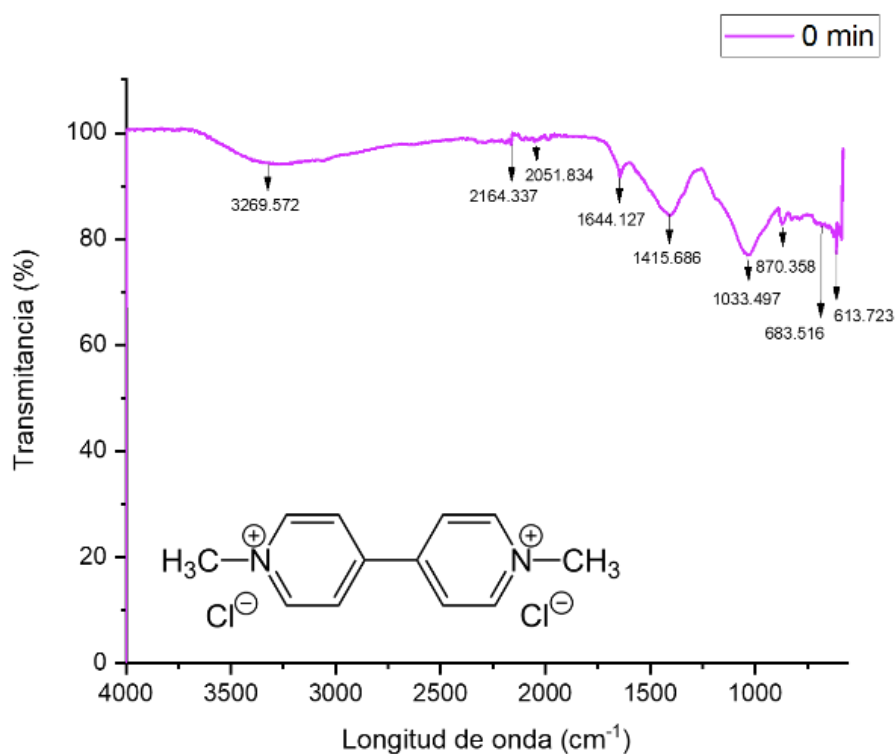


Figura 31 Espectro Infrarrojo durante el proceso Foto-Fenton al cabo de 0 minutos.

En la **Tabla 23** se resumen los picos presentados en el espectro IR en un tiempo 0, es decir al inicio del proceso Foto-Fenton.

Tabla 23 Análisis del espectro infrarrojo del proceso Foto-Fenton, transcurrido un período de 0 minutos.

Pico	Grupo	Intensidad
3269.572	O – H estiramiento	Baja y amplia
2164.337	C – H estiramiento	Baja y Corta
2051.834	C = C estiramiento	Baja y corta
1644.127	C = N	Fuerte y corta
	C – N	
1415.686	C – N flexión	Media y corta
1033.497	S = O (sulfóxido)	Corta y amplia
870.358	C – H	Corta y débil
683.516	C – Cl	Corta y débil
613.723	C – Cl	Corta y débil

El espectro infrarrojo del proceso Foto-Fenton a un tiempo 0 (Figura 31) muestra un número menor de bandas que el espectro infrarrojo del estándar (Figura 28), probablemente se deba a la presencia del catalizador (Fe^{2+}) y el peróxido de hidrogeno (H_2O_2), estos comenzaron a reaccionar con la molécula iniciando así el proceso Fenton, pues hasta el momento no se había aplicado la radiación UV. Este espectro presentó una banda ancha en 3269.572 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de O – H , a 2164.337 cm^{-1} banda probablemente asociada al estiramiento de un alqueno o alcano C – H , a 1644.127 cm^{-1} asociado con la vibración de estiramiento de $\text{C} \equiv \text{N}/\text{C} - \text{N}$ (Hsu y Pan, 2007). En 1415.686 cm^{-1} se debe probablemente al estiramiento del C – N, perteneciente a las aminas, la banda en 1033.497 cm^{-1} pertenece a compuestos con azufre (sulfóxidos) S = O esto probablemente a la

presencia del catalizador (FeSO_4), a 870.358 cm^{-1} asignado a la vibración del C – H en el grupo metilo, la banda en 683.516 y 613.723 cm^{-1} relacionada a los compuestos halogenados C – Cl.

La segunda muestra tomada (120 min) se presenta en la Figura 32, y analizada en la **Tabla 24**.

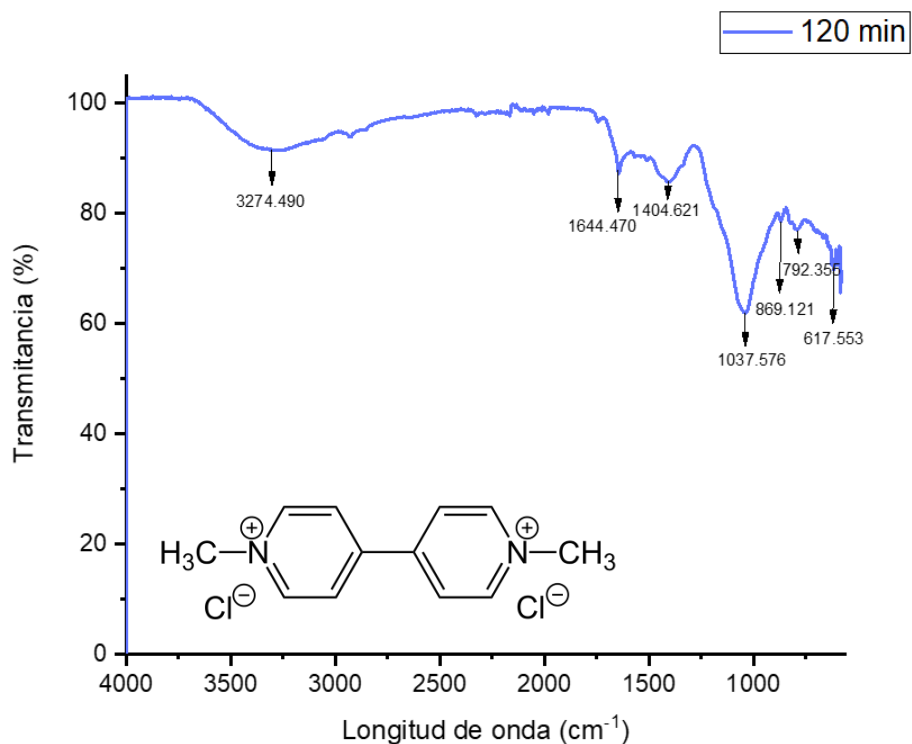


Figura 32 Espectro Infrarrojo durante el proceso Foto-Fenton al cabo de 120 minutos.

En la **Tabla 24** se resumen los picos presentados en el espectro IR a 120 minutos del inicio del proceso Foto-Fenton.

Tabla 24 Análisis del espectro infrarrojo del proceso Foto-Fenton, transcurrido un período de 120 minutos.

Pico	Grupo	Intensidad
3274.490	O – H estiramiento	Corta y amplia
1644.470	C = N	Fuerte y corta
	C – N	

1404.621	C – N flexión	Corta y débil
1037.576	S = O (sulfóxido)	Fuerte y amplia
869.121	C – H (meta)	Corta y débil
792.355	C – H (para)	Corta y débil
617.553	C – Cl	Corta y débil

Se puede observar que, desde el tiempo 0, algunos picos se pronunciaron más, pero no hubo un cambio drástico, durante 120 minutos siguientes de reacción (Figura 31). Los primeros picos pertenecen a la O – H, asociados a el agua, el siguiente pico, 1644.470 se encuentra en la región de “dobles enlaces”(2000 – 1500 cm^{-1}), los enlaces C = N o C – N, del grupo de las aminas, en 1404.621 sigue formando parte de las aminas y específicamente a la flexión del enlace C – N, el siguiente pico pertenece a los sulfóxidos ($\sim 1070 - 1030$), la banda a 869.121 y 792.355 cm^{-1} posiblemente pertenece a enlaces de uniones simples (C – H), en 617.553 cm^{-1} pertenece a grupos halogenados C – Cl, pertenecientes a la molécula del Paraquat.

La segunda muestra tomada (240 min) se presenta en la Figura 33, y analizada en la **Tabla 25**.

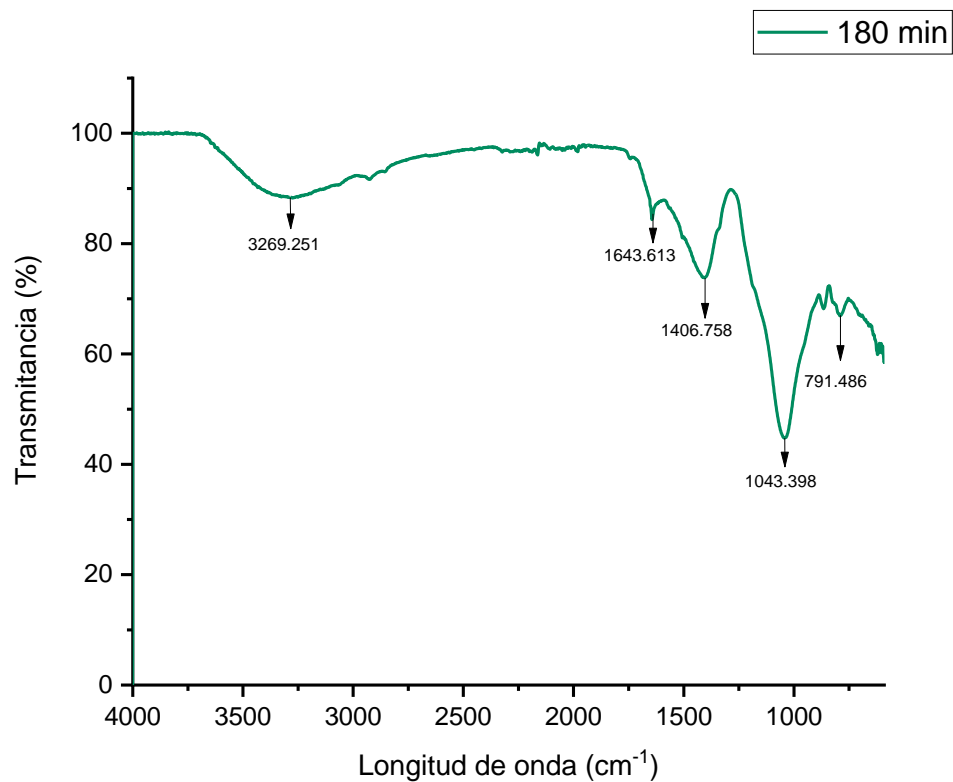


Figura 33 Espectro Infrarrojo durante el proceso Foto-Fenton al cabo de 180 minutos.

En la **Tabla 25** se resumen los picos presentados en el espectro IR a un tiempo 180 minutos, del inicio de la degradación de Paraquat por Foto-Fenton.

Tabla 25 Análisis del espectro infrarrojo del proceso Foto-Fenton, transcurrido un período de 180 minutos.

Pico	Grupo	Intensidad
3269.251	O – H estiramiento	Corta y amplia
1643.613	C = N	Corta y débil
	C – N	
1406.758	C – N flexión	Corta y débil
1043.398	S = O (sulfóxido)	Fuerte
791.466	C – H	Corta y débil

El espectro IR de Paraquat de la Figura 33, presenta vibraciones en 3269.251 cm^{-1} , asociado probablemente a grupos O – H, pertenecientes al agua o al H_2O_2 de la reacción Foto-Fenton. Las vibraciones en 1643.613 cm^{-1} se mantienen, pertenecientes a la región de dobles enlaces C = N o C – N, del grupo de las aminas. La vibración de 1406.758 cm^{-1} probablemente asociados a los grupos amina (C – N), la vibración a 1043.398 cm^{-1} pertenecientes a sulfóxidos, finalmente 791.466 cm^{-1} asociado a los compuestos halogenados (C – Cl).

En resumen, el espectro infrarrojo de la degradación de Paraquat, presentado en la Figura 29, se puede observar la disminución de los picos entre $3000 - 3400\text{ cm}^{-1}$ la suavización de estas bandas puede indicar cambios químicos en la muestra, estas bandas están asociadas principalmente a los estiramientos de los enlaces O – H, N – H asociados a alcoholes, fenoles, aminas y otros compuestos; y la disminución de vibraciones en el área de la huella dactilar ($1500 - 600\text{ cm}^{-1}$), se transforma en una sola banda, probablemente asociada a C – N flexión; así como la disminución en las vibraciones en $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ asociados a los grupos alquenos o al grupo metilo (C – H) y finalmente los grupos halogenados desaparecieron aproximadamente a un número de ondas ($\sim 800 - 600\text{ cm}^{-1}$). Lo que sugiere la degradación de la molécula, así mismo, no se presentaron nuevas vibraciones que sugieran la creación de moléculas más grandes o enlaces más fuertes, sin embargo, es necesario realizar otras formas de caracterización para identificar los productos de degradación de este proceso, como cromatografía de líquidos acopladas a masas.

La degradación de PRQ es menor que la obtenida por Cadavid Mejía (2011), quien obtuvo un 100% de degradación, sin embargo, las cantidades estequiométricas usadas de Fe^{2+} es 100 veces mayor y H_2O_2 es 50% menos que la usada en esta tesis. La concentración inicial del PRQ es mayor que la usada en este trabajo. El tiempo de degradación para el proceso Foto-Fenton

presentado por Cadavid Mejía (2011) fue de 60 minutos; que son 2 horas menos que las usada en este trabajo. Analizando este trabajo, se podría decir que la cantidad de Fe^{2+} y H_2O_2 usada en el proceso Foto-Fenton afecta directamente en la degradación de la molécula de PRQ. Estudios como el de Santos et al. (2011) obtuvieron una completa degradación de PRQ en 1 hora, a una temperatura de 70°C , y se obtuvo un 60% de mineralización de materia orgánica después de 4h; en un segundo experimento se obtuvo de igual manera la completa degradación de PRQ a 30°C y una mineralización de 40% después de 4h de reacción.

4.1.6.2. Degradación por método electroquímico

En este apartado se presentan los espectros generados por la degradación de Paraquat por el método electroquímico, al igual que los espectros infrarrojos del proceso Foto-Fenton, fueron tomados cada 120 minutos y en un rango de 4000 cm^{-1} a 6000 cm^{-1} . En las Figuras 36- 40 se presentan los espectros de manera independiente en la Figura 30, es decir, cada 120 minutos, durante el proceso de degradación.

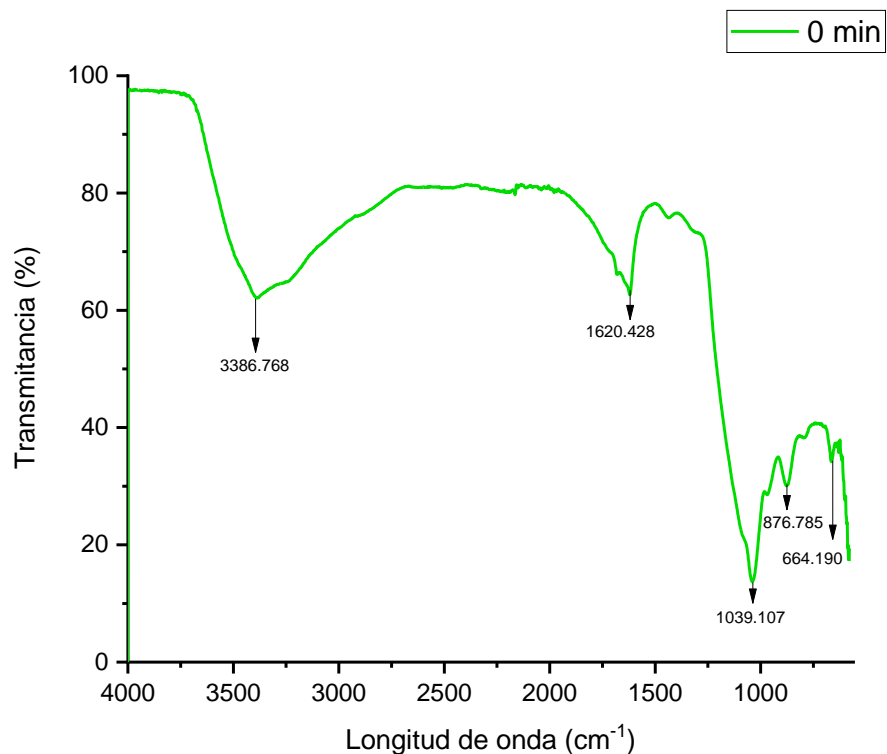


Figura 34 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 0 minutos.

En la **Tabla 28** se resumen los picos presentados en el espectro IR a un tiempo 0 minutos (Figura 36), del inicio de la degradación de Paraquat por el método electroquímico.

Tabla 26 Análisis del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 0 minutos.

Pico	Grupo	Intensidad y anchura
3366.768	N – H estiramiento	Corta y amplia
1620.428	C = N C – N	Fuerte y corta
1039.107	C – N flexión	Fuerte y corta
876.785	S = O (sulfóxido)	Fuerte

664.190	C – Cl	Corta y débil
---------	--------	---------------

El espectro IR de Paraquat de la Figura 36, presenta vibraciones en 3366.768 cm^{-1} , asociado probablemente al estiramiento del grupo amina N – H, a 1620.428 y 1039.107 cm^{-1} de la misma manera, pertenecientes al grupo amina y a la región de dobles enlaces (C = N o C – N), a 876.785 cm^{-1} asociado probablemente a compuestos con azufre, sulfóxidos, (S = O), finalmente a 664.190 cm^{-1} relacionado con el grupo de compuestos halogenados C – Cl.

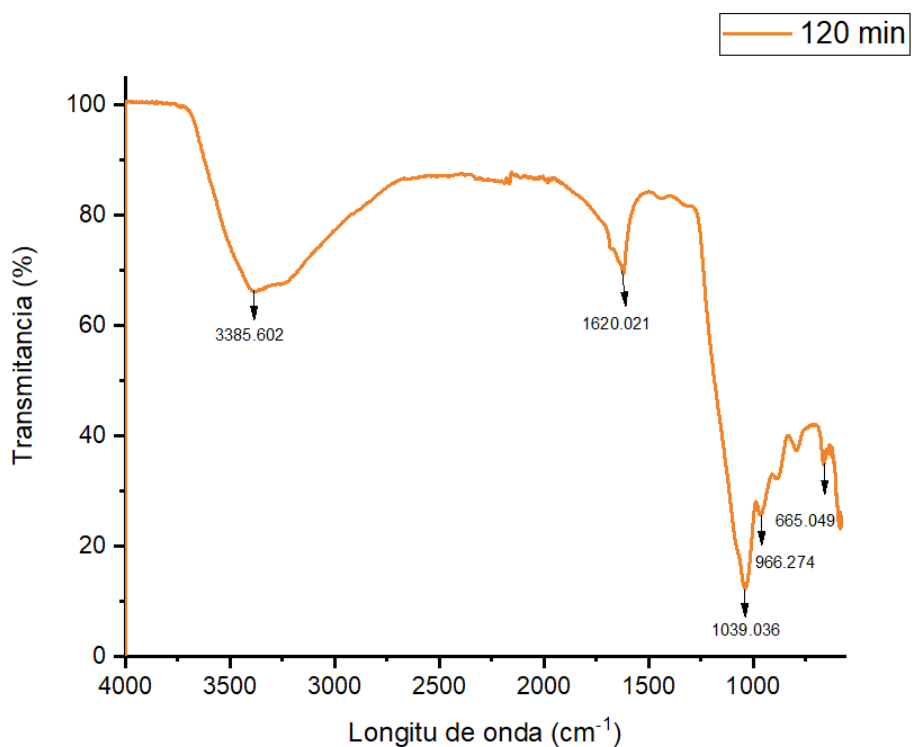


Figura 35 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 120 minutos.

En la **Tabla 29** se resumen los picos presentados en el espectro IR a un tiempo 120 minutos (Figura 37), del inicio de la degradación de Paraquat el proceso electroquímico.

Tabla 27 Análisis del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 120 minutos.

Pico	Grupo	Intensidad y anchura
3385.602	N – H estiramiento	Corta y amplia
1620.021	C = N	Fuerte y corta
	C – N	
1039.036	C – N flexión	Fuerte
966.274	C – H	Fuerte y corta
665.049	C – Cl	Débil y corta

El espectro IR de Paraquat de la Figura 37, presenta vibraciones en 1620.021 cm^{-1} atribuible al grupo amina probablemente a un C = N o C – N, a 1039.036 cm^{-1} ligado a la flexión del grupo amina (C – N), a 966.274 cm^{-1} asociado a un alqueno probablemente disustituido (C – H), finalmente la vibración a 665.049 cm^{-1} ligada a compuestos halogenados (C – Cl), presente en la molécula de Paraquat.

La siguiente muestra tomada (240 min) durante el proceso electroquímico se presenta en la Figura 38, y analizada en la **Tabla 30**.

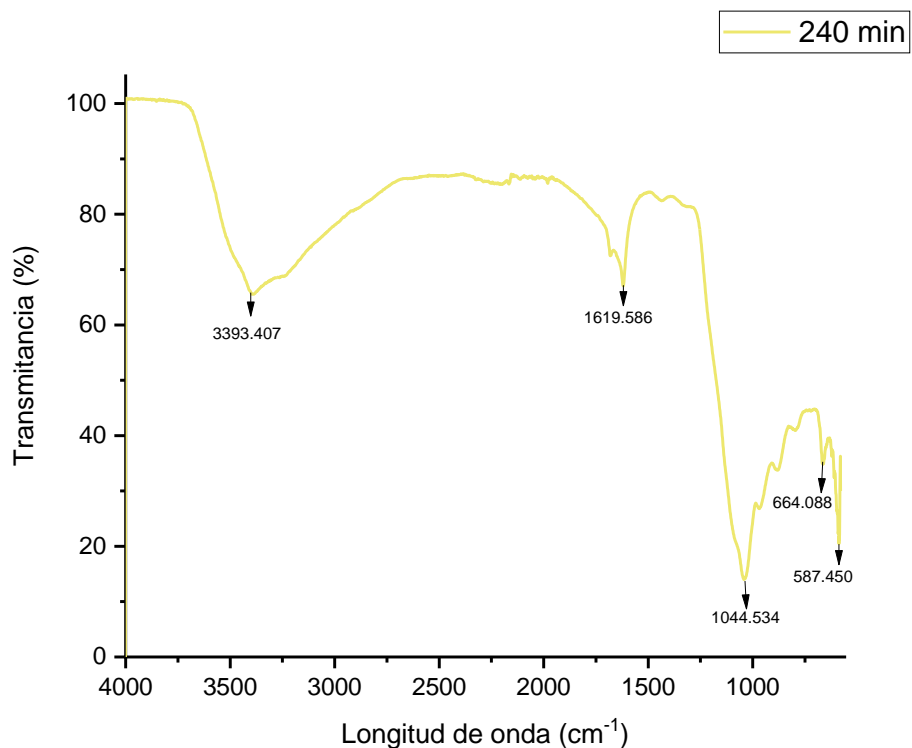


Figura 36 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 240 minutos.

En la **Tabla 30** se resumen los picos presentados en el espectro IR a un tiempo 240 minutos (Figura 38), del inicio de la degradación de Paraquat el proceso electroquímico.

Tabla 28 Análisis de las vibraciones del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 240 minutos.

Pico	Grupo	Intensidad
3393.407	N – H estiramiento	Corta y amplia
1619.585	C = N	Fuerte y corta
	C – N	
1044.534	C – N flexión	Fuerte y corta
664.088	C – Cl	Débil y corta
587.450	C – Cl	Débil y corta

La Figura 38 del espectro IR de la degradación de Paraquat, presenta vibraciones en $3393.407, 1619.585, 1044.534, 664.088, 587.450 \text{ cm}^{-1}$, la última vibración puede estar relacionada con el estiramiento del grupo halogenado C – Cl.

La muestra tomada a 360 min durante el proceso electroquímico se presenta en la Figura 39, y analizada en la **Tabla 31**.

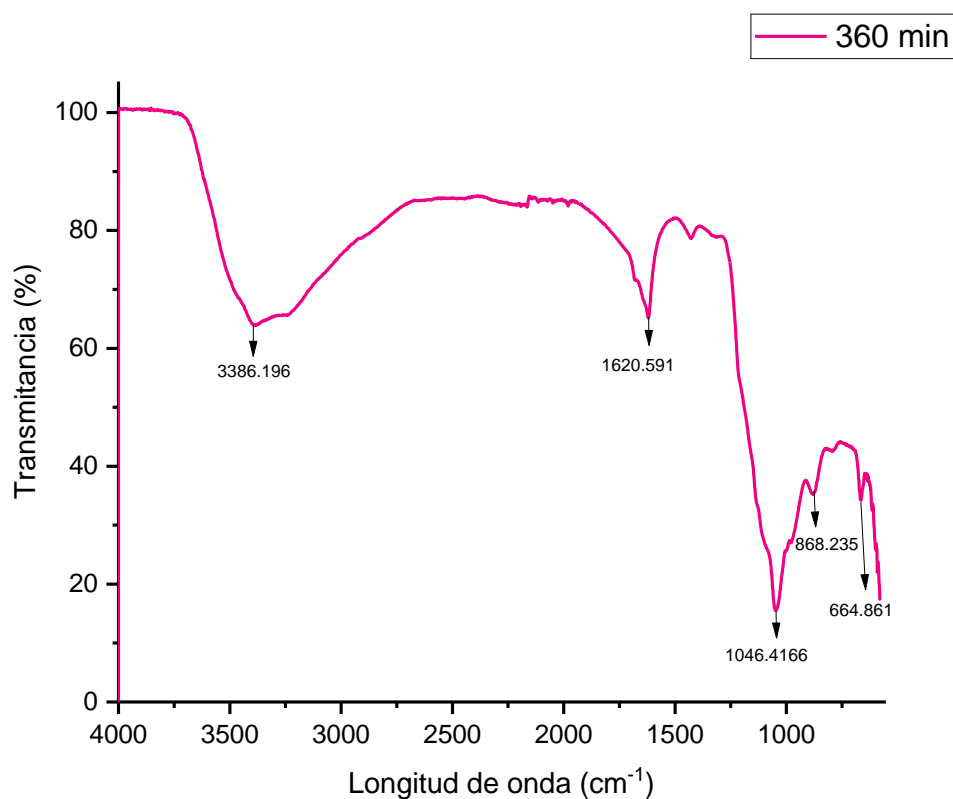


Figura 37 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 360 minutos.

En la **Tabla 31** se resumen los picos presentados en el espectro IR a un tiempo 360 minutos (Figura 39), del inicio de la degradación de Paraquat por el proceso electroquímico.

Tabla 29 Análisis de las vibraciones del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 360 minutos.

Pico	Grupo	Intensidad
3386.196	N – H estiramiento	Corta y amplia
1620.591	C = N C – N	Fuerte y corta
1048.416	C – N flexión	Fuerte y corta
888.235	C – H	Débil y corta
664.881	C – Cl	Débil y corta

Analizando las vibraciones del espectro IR de la degradación de Paraquat a 360 minutos (Figura 39), se encuentran vibraciones a 3386.196, 1620.591, 1048.416, 888.235, 664.881 cm^{-1} , hasta ese tiempo no se presentan vibraciones diferentes presentadas en los espectros a 240, 120 y 0 minutos del proceso electroquímico.

En la **Tabla 32** se resumen los picos presentados en el espectro IR a un tiempo 480 minutos (Figura 40), del inicio de la degradación de Paraquat por electroquímico.

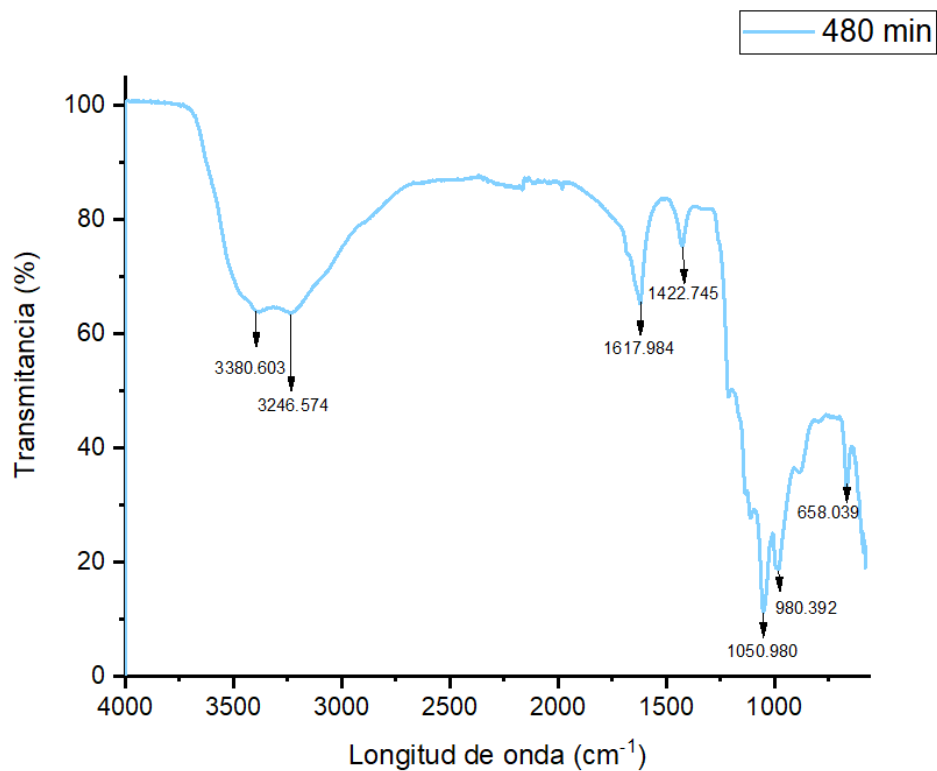


Figura 38 Espectro Infrarrojo durante el proceso electroquímico al cabo de 480 minutos.

Tabla 30 Análisis de las vibraciones del espectro infrarrojo del proceso electroquímico, transcurrido un período de 480 minutos.

Pico	Grupo	Intensidad
3380.603	N – H estiramiento	Corta y amplia
3246.574	O – H estiramiento	Corta y amplia
1617.984	C = N C – N	Media y corta
1422.745	C – N flexión	Fuerte y corta
1050.980	O – H	Fuerte y corta

980.392	-CH ₂ - OH	Media
658.039	C - Cl	Corta y débil

Las vibraciones del espectro IR a 480 minutos (Figura 40) muestra vibraciones en una longitud de onda a 3380.603 cm^{-1} correspondiente al grupo amina, al estiramiento de N - H, a 3246.574 cm^{-1} asignado al estiramiento de O - H, esto debido a que la banda que se presenta es ancha característica de este grupo, a $1647.984, 1422.745\text{ cm}^{-1}$ asociado a aminas, probablemente a un enlace doble C = N o C - N, y a la flexión del enlace C - N respectivamente, a 1050.980 y 980.392 cm^{-1} vinculado al grupo de los alcoholes y fenoles (-CH₂ - OH) (Pretsch et al., 2000). Finalmente, la vibración a 658.039 cm^{-1} asignada a los grupos halogenados (C - Cl) de la estructura del Paraquat.

En resumen, el espectro infrarrojo de la degradación del Paraquat por medio del proceso electroquímico representado en la Figura 30, comparando las bandas del estándar con las del proceso de degradación estas se suavizan entre 3000 y 3400 cm^{-1} , asociada a los estiramientos O - H, N - H, C - H, característico de alcoholes, fenoles, aminas y otros compuestos. Las bandas entre 1400 y 1700 cm^{-1} disminuyen conforme transcurre la degradación, así como su intensidad, bandas correspondientes probablemente a la flexión de C-N, finalmente las bandas entre 1500 y 600 (huella dactilar) pierden intensidad, asociadas a fenoles, alcoholes, haluros de alquilo (Cl, F, Br, I), algunos de estos grupos pertenecen a la molécula de Paraquat, la transformación de estas bandas puede significar un cambio químico dentro de la estructura del Paraquat.

Trabajos como el de Valle Verduzco (2021) que degradó PRQ por medio de oxidación electroquímica en aguas superficiales encontró que a un pH = 3 degradó completamente el PRQ en 60 minutos, usando electrodos de acero inoxidable.

Autores como Paucar Huarhua M. A (2021), degradaron Paraquat en medio ácido utilizando electrodos de glassy carbón (CGE) modificados con nanopartículas (NPs) de níquel y paladio como catalizadores, durante 5 horas, la concentración inicial de PRQ fue de 20 ppm, sus resultados mostraron que la concentración promedio disminuye hasta un 70.40% con los electrodos Ni/CGE (electrodos de glassy carbón) en comparación con el electrodo de GC, obteniendo un 61.15%. Cabe destacar que, en el trabajo mencionado, se realizó un dopaje en los electrodos de carbono, lo que puede llegar a generar un mayor porcentaje de degradación en comparación de lo presentado en esta tesis. Lo que podría reducir en el tiempo de degradación o mejorar su eficiencia de degradación.

CAPÍTULO 5

5.1. CONCLUSIONES

1. La cinética de degradación del proceso Foto-Fenton se ajustó mejor al modelo de segundo orden, debido a que actúan dos especies diferentes en la reacción, los $\bullet\text{OH}$ y el Fe^{2+} .
2. La cinética de degradación del proceso electroquímico es de segundo orden, ya que en la reacción interactúan dos especies químicas diferentes, asociadas probablemente a los radicales hidroxilos y el peroxidrilo, generados en la celda.
3. El proceso con mejor eficiencia de degradación es el Foto-Fenton con un 75.86% de remoción con una proporción de 1:25 (20 ppm Fe^{2+} : 510 ppm H_2O_2), perteneciente a la prueba E2. Esto sugiere que el proceso Foto-Fenton es un método efectivo para degradar el Paraquat.
4. El proceso electroquímico con mejor la eficiencia de degradación fue la prueba E1 a un pH:6 (neutro), con una eficiencia de 36% de degradación. Se concluye que la degradación del PRQ por el método electroquímico a un pH neutro es más efectiva que a pH ácidos o básicos.
5. Comparando ambos métodos para la degradación de PRQ (Foto-Fenton y electroquímico) se obtuvo que el proceso Foto-Fenton obtuvo la mejor eficiencia de degradación de PRQ con 77%. Probablemente debido a la formación de radicales hidroxilo que reaccionan con con el Fe^{2+} u otros radicales, lo que lleva a la formación de catalizador y acelera el proceso de degradación. La radiación UV aumenta la producción de radicales hidroxilo que son responsables de la degradación de la materia orgánica (Becker, 2018).
6. El pH puede ser un factor determinante que influye la producción de radicales hidroxilos para la eliminación de PRQ por método electroquímico. El control de pH para la

degradación del PRQ por el proceso electroquímico reduce o aumenta el grado de degradación.

7. Al comparar los resultados se puede concluir que la cantidad de Fe^{2+} y H_2O_2 usada en el proceso Foto-Fenton afecta directamente el tiempo y el grado de degradación de la molécula de PRQ, así como la temperatura, juega un papel importante en la mineralización de la materia orgánica y el tiempo en el que se logra. En este estudio se trabajó con una cantidad más baja de catalizador Fe^{2+} y a temperatura ambiente para evitar la evaporación de la muestra.
8. Los subproductos de la degradación de PRQ del proceso Foto-Fenton son compuestos con azufre, y compuestos nitrogenados, sin embargo, desaparece los compuestos C – H en $4000\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$ y de manera débil se perciben los compuestos halogenados, asignados probablemente al Cl de la estructura del PRQ.
9. Los subproductos de degradación del proceso Electroquímico en su mayoría son compuestos carbonados, y se mantuvieron los compuestos nitrogenados (C = N, C – N) y los halogenados (Cl). Comparando el espectro del reactivo de PRQ con el espectro final hay una reducción significativa de picos en la región “huella dactilar”.

5.2. RECOMENDACIONES

1. Investigar y analizar el efecto en la degradación de PRQ durante el proceso Foto-Fenton adicionando paulatinamente el H_2O_2 durante el transcurso de la reacción.
2. Realizar un análisis cromatográfico de líquidos acoplados a masas que permita identificar y cuantificar los metabolitos de la degradación del Paraquat.
3. Aumentar la concentración inicial de Paraquat para su degradación en futuros trabajos para comparar su degradación a diferentes concentraciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Alfaro Portuguez, R. (2013). Herbicidas Asociados a la Caña de Azúcar y su Potencial de Contaminación del Medio Ambiente. En R. Alfaro Portuguez, *Programa Agronomía* (págs. 13-31). Departamento de Investigación y Extensión de la Caña de Azúcar DIECA.
- Álvarez Macías, C. (2013). ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS Y DE LA FOTODEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO POLIMORFO. (*tesis doctoral*). Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- Anglada, Á., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1747-1755. doi:10.1002/jctb.2214
- Arturo Hernández, A., & M. Hansen, A. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 2(27), 115-127.
- Avello, M., & Suwalsky, M. (2006). Radicales libres, antioxidantes naturales y mecanismos de protección. *Atenea*, 2(494), 161-172. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-04622006000200010>
- Azam Rashidzadeh, A. O., & Mir Jalil, H. (2015). Controlled Release Systems Based on Intercalated Controlled Release Systems Based on Intercalated Encapsulated with Sodium Alginate. *Advances in Polymer Technology*, 36(2), 177-185. Obtenido de <https://doi.org/10.1002/adv.21597>
- Barrantes Barrantes, E., Pérez López, E., & Villalobos Landazuri, R. (2020). Dos métodos para la cuantificación de paraquat en plaguicidas tipo Concentrado Soluble. *UNED Research Journal*, 12(2), e3042. doi:<https://doi.org/10.22458/urj.v12i2.3042>

- Becker, A. (2018). TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIALES. (*Proyecto Final Integrador*). UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTIN, Buenos Aires.
- Beltran, F. (2004). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems* (1ra ed.). Boca Raton. doi:<https://doi.org/10.1201/9780203509173>
- Belzona Inc. (2010). *Tratamiento de aguas residuales* (Primera Edición ed.). Belzona Inc. Obtenido de https://www.belzona.com/es/solution_maps/wastewater/money_map.pdf
- Bes Monge, S., M.T. Silva, A., & Bengoa, C. (2018). *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*. Obtenido de CYTED.ORG:
https://www.cyted.org/sites/default/files/manual_sobre_oxidaciones_avanzadas_0.pdf
- Cadavid Mejía, J. J. (2011). Aplicación de los procesos avanzados de oxidación como alternativa de tratamiento de plaguicidas obsoletos: caso paraquat. (*tesis de maestría*). UNIVERSIDAD DEL VALLE FACULTAD DE INGENIERÍAS, Santiago de Cali, Colombia.
- Castañeda Jiménez, A. C. (2014). Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de aguas de la industria del petróleo. (*proyecto de grado*). Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, Colombia. Obtenido de <https://repositorio.escuelaing.edu.co/bitstream/handle/001/84/Casta%C3%B1eda%20Jimenez%2C%20Amparo%20Carolina%20-%202014.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Céspedes Bernal, D. (2019). TRATAMIENTO TERCIARIO DE AGUAS RESIDUALES NO DOMÉSTICAS EMPLEANDO A *Chlorella* sp. Y CONVERSIÓN DE LA BIOMASA MICROBIANA POR PIRÓLISIS LENTA. (*tesis de grado*). Pontificia Universidad JAVERIANA, Bogotó, Colombia. Obtenido de <https://core.ac.uk/download/pdf/211118701.pdf>

- CIBIOGEM. (20 de mayo de 2021). *Paraquat y sus efectos a la salud humana*. Obtenido de https://conacyt.mx/cibiogem/images/cibiogem/comunicacion/prensa/actividades-SEjec/2021/Comunicado_02_2021.pdf
- Cifuentes, L., Flores, D., Madriz, L., & Vargas, R. (2015). ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF LAMBDCYHALOTRIN ON PbO₂-Bi ELECTRODES. *Quim. Nova*, 38(8), 1009-1013. doi:<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150107>
- COFEPRIS. (2023). Los plaguicidas en nuestro hogar. México. Obtenido de <https://www.gob.mx/cofepris/documentos/los-plaguicidas-en-nuestro-hogar>
- Colaboradores de Wikipedia. (2022). *Oxidatio*. Recuperado el 22 de Octubre de 2023, de Wikipedia, La enciclopedia libre: <https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Oxidatio&oldid=147683757>
- Cremlyn, R. (1990). *Plaguicidas Modernos y su acción bioquímica*. México: Limusa Noriega Editores.
- Cruz Mérida, J. A. (2017). Secuestradores mesoporosos de paraquat a partir de SBA-15 y arcillas. (*tesis de maestría*). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla. Obtenido de <https://hdl.handle.net/20.500.12371/497>
- Cruz-González, G. (2018). Degradación de pesticidas organoclorados por diferentes procesos avanzados de oxidación utilizando diferentes tipos de radiación. (*tesis doctoral*). Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT; Instituto superior de Tecnologías Y Ciencias Aplicadas de Cuba, Cuba. Obtenido de <https://theses.hal.science/tel-04215543>
- Cruz-González, G., Julcour, C., & Jáuregui-Haz, C. (2017). El Estado actual y perspectivas de la degradación de pesticidas por procesos avanzados de oxidación. *Revista Cubana de*

Química, 28(3), 492-516. Obtenido de
http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212017000300013

Daouadi, A., & Adhoum, N. (2009). Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 637(1-2), 33-42. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.09.027>

Davis, A., Lewis, S., Bainbridge, Z., Brodie, J., & Shannon, E. (2008). PESTICIDE RESIDUES IN WATERWAYS OF THE LOWER BURDEKIN REGION: CHALLENGES IN ECOTOXICOLOGICAL INTERPRETATION OF MONITORING DATA. *AUSTRALASIAN JOURNAL OF ECOTOXICOLOGY*, 14, 89-108.

De Luca, A. (2016). Fenton and Photo-Fenton like at neutral pH for the removal of emerging contaminants in water and wastewater effluents. (*Tesis doctoral*). Universitat de Barcelona.

Della Penna, A. B. (2004). Impacto del herbicida paraquat sobre invertebrados acuáticos. (*tesis de Magister*). Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

Dinis-Oliveira, R. J., Guedes de Pinho, P., Silva Ferreira, A. C., M.S. Silva, A., Afonso, C., Bastos, M., . . . Carvalho, F. (2008). Reactivity of paraquat with sodium salicylate: Formation of stable complexes. *Toxicology*, 249, 130-139. doi:10.1016/j.tox.2008.04.014

Dinis-Oliveira, R., Duarte, J., Sánchez-Navarro, A., Remião, F., Bastos, M., & Carvalho, F. (2018). Paraquat Poisonings: Mechanisms of Lung Toxicity, Clinical Features, and Treatment, Critical Reviews in Toxicology. *Critical Reviews in Toxicology*, 38(1), 13-71. doi:<https://doi.org/10.1080/10408440701669959>

DOF. (28 de enero de 1988). LEY General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.

Diario Oficial de la Federación (DOF). Obtenido de

https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4718573&fecha=28/01/1988#gsc.tab=0

Domínguez Capitaine, B., Cerecedo Núñez, H., Padilla Sosa, P., & García Ramírez, J.

(septiembre-octubre de 2020). La interacción de la luz con moléculas. *REVISTA DIGITAL*

UNIVERSITARIA

(*RDU*),

21(5).

doi:<http://doi.org/10.22201/cuaieed.16076079e.2020.21.5.1>

Durán-Moreno, A., García-González, S., Sr. Gutiérrez-Lara, Rigas , F., & Ramírez-Zamora, R.

(2011). Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing

the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas

sweetening process. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1652-1659.

doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.043

EPA. (11 de Julio de 2023). *Seguridad Laboral al Usar Pesticidas*. Obtenido de Dicloruro de

paraquat: [https://espanol.epa.gov/seguridad-laboral-al-usar-pesticidas/dicloruro-de-](https://espanol.epa.gov/seguridad-laboral-al-usar-pesticidas/dicloruro-de-paraquat)

[paraquat](https://espanol.epa.gov/seguridad-laboral-al-usar-pesticidas/dicloruro-de-paraquat)

Espinoza Montero, P. J., & Frontana Uribe, B. A. (2020). *CAPÍTULO 9. Procesos de oxidación*

avanzada en el tratamiento de agua. Toluca.

Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). Comparison of

different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36,

1034-1042.

F. Haber, & J. Weiss. (1932). Über die Katalyse des Hydroperoxydes. *Naturwissenschaften*(20),

948-950. doi:<https://doi.org/10.1007/BF01504715>

FAO (ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACIÓN). (2000). *Evaluación de la contaminación del suelo. Manual de referencia*. Roma: FAO. Obtenido de APÉNDICE 3 (suite): <https://www.fao.org/3/x2570s/X2570S00.htm#TOC>

FAO. (2023). *code xalimentarius Normas Internacionales de los Alimentos*. Obtenido de Glosario de términos: <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/glossary/es/#:~:text=Un%20%22plaguicida%22%20es%20cualquier%20sustancia,piensos%2C%20o%20que%20pueda%20administrarse>

Feng Lu, H., Fen Chen, H., Lin Kao, C., Chao, I., & Yin Chen, H. (2018). A computational study of the Fenton reaction in different pH ranges. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 20, 22890-22901. doi:10.1039/c8cp04381g

FONATUR Infraestructura. (25 de 06 de 2018). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Obtenido de Gobierno de México: <https://www.gob.mx/fmt/acciones-y-programas/tratamiento-de-aguas-residuales-162692#:~:text=de%20Aguas%20Residuales-,El%20tratamiento%20de%20aguas%20residuales%2C%20es%20un%20servicio%20que%20consiste,la%20Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20establecidas.>

Franco Lares, B., Ocotzi Elías, M., & Garibo Noguera, P. (2018). *Estudio sobre el uso de plaguicidas en México*. Recuperado el 01 de Junio de 2023, de Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/728079/141_2022_Estudios_plaguicidas_Mexico_1980-2018.pdf

García Ripoll, A. (2008). AUMENTO DE BIODEGRADABILIDAD Y ELIMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN EFLUENTES ACUOSOS MEDIANTE MÉTODOS DE OXIDACIÓN

- AVANZADA (FOTOCATÁLISIS SOLAR). (*tesis doctoral*). Universitat Politècnica de València, Valencia.
- García, R. D. (2018). Instrumentos que revolucionaron la química: la historia del espectrofotómetro. *Avances en Química*, 13(3), 78-82.
- Gilpavas, E., Arbeláez Castaño, P., Medina Arroyave, J., & Gómez Atehortua, C. (2018). TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE COAGULACIÓN QUÍMICA ACOPLADA A PROCESOS FENTON INTENSIFICADOS CON ULTRASONIDO DE BAJA FRECUENCIA. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 34(1), 157-167. Obtenido de <https://doi.org/10.20937/rica.2018.34.01.14>
- Gobierno de México. (13 de 06 de 2023). *RIESGOS DE LOS PLAGUICIDAS PARA EL AMBIENTE*. Obtenido de www.gob.mx: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/26576/riesgos.pdf>
- Gores, H., Schweige, H.-G., & Kim, W.-K. (2014). Optimization of Electrolyte Properties by Simplex Exemplified for Conductivity of Lithium Battery Electrolytes. (1392, Ed.) *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, 1387-1435. doi:https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_443
- H. Fenton, H. J. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc., Trans.*, 25, 899-910. doi:<https://doi.org/10.1039/CT8946500899>
- H. Glaze, W., Kang, J.-W., & Douglas H., C. (1987). Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 9(4), 335-352.

- Heap, D. I. (2021). *Number of resistant species to Individual Active Herbicides (Top 15)*. Heap, I. The International Herbicide-Resistant Weed Database. Recuperado el 13 de junio de 2023, de www.weedscience.org
- Houston, P. L. (2006). *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. Mineola, New York: DOVER PUBLICATIONS, INC.
- Hsu, S.-T., & Pan, T.-C. (2007). Adsorption of paraquat using methacrylic acid-modified rice husk. *Bioresource Technology*, 98, 3617-3621.
- Insuwan, W., & Rangriwatananon, K. (2017). Removal of Paraquat from Aqueous Solutions onto Zeolite LTL. *Engineering Journal*, 21(2), 15-23. doi:10.4186/ej.2017.21.2.15
- INTAGRI. (2017). Los Riesgos de una Mala Aplicación de Herbicida . *Serie Fitosanidad Artículos Técnicos de INTAGRI*(93), 4.
- Ismail, B., Chuah, T., & Hussin Khatijah, H. (2008). Metabolism, uptake and translocation of ¹⁴C-paraquat in resistant and susceptible biotypes of *Crassocephalum crepidioides* (Benth.) S. Moore. *Weed Biology and Management*, 1, 176-181. doi:10.1046/j.1445-6664.2001.00025.x
- Jones, K. C., & Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution* 100, 209-221. doi:[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00098-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6)
- Kumar, S. (Junio de 2011). Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 15(2), 96-112. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/279585793_Degradation_and_mineralization_of_organic_contaminants_by_Fenton_and_photo-

Fenton_processes_Review_of_mechanisms_and_effects_of_organic_and_inorganic_additives

L.G. Wade, J. (2012). *Química Orgánica* (7 ed., Vol. 1). PEARSON.

Labrada, R., Caseley, J., & Parker, C. (1996). *Manejo de Malezas para Países en Desarrollo. (Estudio FAO Producción y Protección Vegetal - 120)*. Obtenido de fao.org: <https://www.fao.org/3/t1147s/t1147s00.htm#Contents>

Latin America in the 1940s War and Postwar Transitions. (1994). En J. Cotter, & D. Rock (Ed.), *10 The Origins of the Green Revolution in Mexico Continuity or Change?* Los Angeles, Oxford: University of California Press. Obtenido de Latin America in the 1940s: <https://publishing.cdlib.org/ucpressebooks/view?brand=ucpress&chunk.id=d0e11034&docId=ft567nb3f6&toc.depth=1&toc.id=d0e11034>

Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. (1993). photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698. doi:10.1021/cr00018a003

Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas* (3a ed ed.). Oregon: Limusa Wiley.

LICEO AGB. (s.f). *LICEO AGB*. Recuperado el 19 de Julio de 2023, de Ley de velocidad integrada: <https://www.liceoagb.es/quimigen/cine4.html>

Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., & Datta, S. (2010). Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination* 250, 1, 87-94. doi:10.1016/j.desal.2009.04.012

Martinez, A., Ochoa Rodriguez, P., Fixman, E., & Barbero, B. (2019). Preparación de catalizadores monolíticos FeOx/Al₂O₃/cordierita empleando el método del amonio y su aplicación en la degradación de fenol. *Actas del Congreso*, 37. Obtenido de

<https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/134741#:~:text=El%20catalizador%20sintetizado%20con%20sulfato,DQO%20y%20TOC%20de%2030%25>.

Mondragón Cortez, P. (2020). Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el analisis de alimentos y bebidas. En P. Mondragón Cortez, *Capítulo 3. Los principios de la espectroscopia de infrarrojo* (págs. 25-40).

Montero Guadarrama, I., Molina Mendieta, M., & Roa Morales, G. (2020). *Capitulo 3. Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua*. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.

Moreira, F., Boaventura, R., Brillas, E., & Vilar, V. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217–261. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>

Mtra. Franco Lares, B., Mtra. Ocotzi Elías, M., Mtra. Garibo Noguera, P., & Dra. Mendoza Cantú, A. (s.f.). Estudio sobre el uso de plaguicidas en México compilación 1980-2018. Obtenido de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/728079/141_2022_Estudios_plaguicidas_Mexico_1980-2018.pdf

Muñoz-Hernández, J., Saldarriaga-Noreña, H., Reyes-Romero, P., Murillo-Tovar, M., & Vergara-Sánchez, J. (2023). Development of electrooxidation cells with recovered carbon, for its possible application in the removal of 17- α -ethinyl estradiol from water. *Desalination and Water Treatment*, 287, 224-232. doi:doi: 10.5004/dwt.2023.29386

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). (2023). *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. Obtenido de SDBS Compounds and Spectral Search: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

- Navarro Laboulais, J., Cuartas Uribe, B., Ortega Navarro, E., Fuentes-Durá, P., & Abad Sempere, A. (2017). *Cinética Química y Catálisis: Modelos Cinéticos en sistemas homogéneos* (Vol. 1). Valencia: Universitat Politècnica de València.
- Oliveira, C., Gruskevica, K., Juhna, T., Tihomirova, K., Alves, A., & Madeira, L. (2014). Removal of paraquat pesticide with Fenton reaction in a pilot scale water system. *Drink. Water Eng. Sci*, 7, 11-21. doi:doi:10.5194/dwes-7-11-2014
- Orellana Garcia, F. (2017). ELIMINACIÓN DE HERBICIDAS EN FASE ACUOSA MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICOS USANDO RADIACIÓN ULTRAVIOLETA Y SOLAR. (*Tesis doctoral*). Universidad de Jaén, Jaén.
- Páramo Vargas, J. (2015). TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE UN RASTRO MUNICIPAL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA TIPO FENTON. (*tesis doctoral*). CIATEC, León, Guanajuato.
- Páramo Vargas, J. (s.f.). TRATAMIENTO DEL EFLUENTE DE UN RASTRO MUNICIPAL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA TIPO FENTON. 8. CIATEC.
- Paredes Medina, M. (2022). Cinética De Degradación De Paracetamol E Identificación De Subproductos En Medio Acuoso Mediante Electro Oxidación. (*tesis de maestría*). UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS, Cuernavaca.
- Patiño, K., Arroyave, S., & Marín, J. (2012). Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información Tecnológica*, 23(2), 41-52. doi:10.4067/S0718-07642012000200006
- Paucar Huarhua, M. (2021). Degradación anódica del herbicida paraquat utilizando electrodos de carbón vítreo modificados con nanopartículas de níquel y paladio. (*tesis de licenciatura*). Universidad Nacional de San Antonio abad del Cusco, Cusco, Perú.

- Obtenido de https://repositorio.unsaac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12918/5994/253T20210240_TC.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Pichardo González, B. (2006). LA REVOLUCIÓN VERDE EN MÉXICO. *Agrária*(4), 40-68. Obtenido de <https://core.ac.uk/download/pdf/268328398.pdf>
- Pignatello, J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2007). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84. doi:10.1080/10643380500326564
- Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., & Simon, W. (2000). *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos* (3 ed.). (A. Herrera Fernández, & R. Martínez Alvarez, Trans.) España: Springer Verlag Ibérica.
- Ramírez, J. A., & Lacasaña, N. (2001). Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Arch Prev Riesgos Labor*, 2(4), 67-75.
- RAPAM. (2017). *Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México*. Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México. Obtenido de <https://www.rapam.org/wp-content/uploads/2017/09/Libro-Plaguicidas-Final-14-agst-2017sin-portada.pdf>
- Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A. C. (RAPAM. (2017). *Los plaguicidas altamente peligrosos en México*. Texcoco, Estado de México. Obtenido de <https://ipen.org/sites/default/files/documents/Libro%20Plaguicidas%20Final%2014%20agst%202017.pdf>
- Reynoso Quispe, P., & de Carvalho, R. (2010). Degradación del pesticida Paraquat a través del proceso de ozonización. *Revista CENIC. Ciencias químicas*, 41(1), 1-11.

- Rodríguez Eugenio, N., McLaughlin, M., & Pennock, D. (2019). *La contaminación del suelo: una realidad oculta*. Roma: ORGANIZACIÓN DE LA NACIONES UNIDAS PARA LA ALIMENTACIÓN Y LA AGRICULTURA (FAO). Obtenido de ISBN 978-92-5-131639-9
- Rodríguez Peña, M., & Barrera Díaz, C. (2020). *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua*. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- Ronan, P. (2008). Espctro de las ondas electromagnéticas. *File:EM spectrum.svg*. . Obtenido de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EM_spectrum.svg
- Rongchapo, W., Keawkumay, C., Osakoo, N., Deekamwong, K., Chanlek, N., Prayoonpokarach, S., & Wittayakun, J. (2017). Comprehension of paraquat adsorption on faujasite zeolite X and Y in sodium form. *Adsorption Science & Technology*, *0(0)*, 1-10.
- Rubens Sette, R. (1996). *Tratamiento de aguas residuales*. España: REVESERTÉ. Obtenido de <https://books.google.com.pe/books?id=30etGjzPXyWC&printsec=copyright&hl=es#v=onepage&q&f=false>
- Ruiz Fernández, N. (2010). Aplicación del análisis del ciclo de vida en el estudio ambiental de diferentes procesos avanzados de oxidación. (*tesis doctoral*). Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10803/5820>
- Santos, M., Alves, A., & Madeira, L. M. (2011). Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, *175*, 279-290. doi:10.1016/j.cej.2011.09.106
- SEMARNAT. (2020). *SEMARNAT.GOB.MX*. Recuperado el 14 de Julio de 2023, de Producción de insecticidas y plaguicidas de la Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera (Toneladas):

https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/compendio_2020/dgeiawf.semarnat.gob.mx_8080/ibi_apps/WFServlet94f9.html

Sharma, S., Kanti Deb, M., & Thakur, M. (2007). Interaction of paraquat with electrochemically synthesized silver nanoparticles. *J. Indian Chern. Soc*, 84, 698-701.

Shubinski, B. (4 de Enero de 2022). *The Rockefeller Foundation's Mexican Agriculture Program, 1943-1965*. Obtenido de GLOBAL ENGAGEMENT SCIENCE & INNOVATION: <https://resource.rockarch.org/story/the-rockefeller-foundations-mexican-agriculture-program-1943-1965/>

SIELC Technologies. (s.f). *AI Applications*. Obtenido de Paraquat dichloride: <https://sielc.com/paraquat-dichloride>

Silva, C., Lange, L., Amaeal, M., & Arthuzo, P. (2006). APLICAÇÃO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE PERCOLADOS DE ATERROS SANITÁRIOS. *In XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)*, (págs. 1-8).

Skoog, D., West, D. M., Holler, J., & Crochu, S. R. (2014). *Fundamentos de química analítica* (9 ed.). Cengage Learning.

Smith, J. (1991). *Ingeniería de la cinética química* (6 ed.). México: Continental.

Suárez Alvarado, M. A. (2019). Degradación de carbofurano, paraquat y clorpirifos por procesos de oxidación avanzada. (*tesis maestría*). Universidad Santo Tomás, Bucaramanga, Colombia.

Terán Solíz, M. C. (2016). Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas. (*tesis de licenciatura*). Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

Thermo Fisher Scientific Inc. (2023). *Aplicaciones del espectrofotómetro UV-Vis*. Recuperado el

07 de Junio de 2023, de www.thermofisher.com:

<https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/uv-vis-spectrophotometry/applications.html#:~:text=Espectrofot%C3%B3metros%20UV%2DVis%20para%20an%C3%A1lisis%20qu%C3%ADmico&text=O%20bien%2C%>

Tonatiuh Ceja de la Cruz, Z., & Rentería Rodríguez, M. (01 de 2019). Tratamiento de aguas residuales. *INCyTU(28)*, 1-6. Obtenido de Tratamiento de aguas residuales: https://www.foroconsultivo.org.mx/INCyTU/documentos/Completa/INCYTU_19-028.pdf

Torres López, E. (2018). Capacidad de adsorción del herbicida paraquatTM en nano-arcillas de paligorskita modificadas con compuestos catiónicos orgánicos. Yucatan.

Torres López, E. (2018). Capacidad de adsorción del herbicida paraquatTM en nano-arcillas de paligorskita modificadas con compuestos catiónicos orgánicos. (*tesis de maestría*). Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Posgrado en Materiales Poliméricos, Mérida, Yucatán.

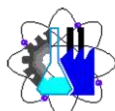
Trovó, A., Gomes Junior, O., H. Machado, A. E., Borges Neto, W., & Silva, J. (2013). Degradation of the Herbicide Paraquat by Photo-Fenton Process: Optimization by Experimental Design and Toxicity Assessment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(1), 76-84. doi:10.1590/S0103-50532013000100011

UNCLA. (9 de marzo de 2001). *Infrared Spectroscopy Table*. Obtenido de Infrared Spectroscopy Table: <https://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html>

UNESCO. (2017). *Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas 2017*. Obtenido de UNESCO Publishing.

- Valle Verduzco, J. L. (2021). Paraquat Degradation by Electrochemical Oxidation in Surface Water: Mathematical Modeling. (*tesis de maestría*). Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Monterrey, Nuevo León.
- Vaneet, A. (2021). *Legal Agricultural Use Determination for Imidacloprid Detections in California*. Obtenido de California Environmental Protection Agency, Department of Pesticide Regulation:
https://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/grndwtr/imidacloprid/imidacloprid_lau.pdf
- Varo Galvan, P. J., Lopez Ortiz, C. M., Cases Lopez, V. P., & Ramírez Cabellero, M. L. (2016). Presencia de contaminantes emergentes en aguas naturales. (*proyecto*). Universidad d'Alacant, Instituto Universitario del agua y de las Ciencias Ambientales.
- Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., & Vendrenne, M. (2018). Ferrioxalate-Mediated Processes. *Emerging Green Chemical Technology*, 89-113.
doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00004-8>
- Vélez Salas, D., Vélez Salas, M., Acosta Chávez, F., Ambrosio Jaramillo, L., Peláez Gálvez, A., Pérez García, K., . . . Canizalez Madrigal, Y. (2021). *Mercado de plaguicidas ilegales en México* (1 ed.). México: <https://www.onc.org.mx/>.
- Wang, X., Wang, L., Liu, Y., & Duan, W. (2007). Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent. *Journal of Membrane Science*, 287(2), 187-191.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.016>
- World Health Organization; International Commission on Non-Ionizing Radiation;. (2002). Índice UV solar mundial : guía práctica. *Organización Mundial de la Salud*.(WHO/SDE/OEH/02.2). Obtenido de Radiación ultravioleta: ISBN 92 4 159007 6

Xu, X.-R., Zhao, Z.-Y., Li, X.-Y., & Gu, J.-D. (2004). Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 55(1), 73-79.
doi:10.1016/j.chemosphere.2003.11.017



**FORMA T4
NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR**

Cuernavaca, Mor., a 7 de febrero de 2024

**DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ
DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR
DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
DRA. MARIANA ROMERO AGUILAR**
Docentes de la FCQel
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de **TESIS** titulada:

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE PARAQUAT EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LOS PROCESOS FOTO-FENTON Y ELECTROQUÍMICO

Que presenta la C. CITLALI DANELLY GARCÍA RAMÍREZ

Dirigido por: DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA y cómo CO-DIRECTORA la DRA. MARIANA ROMERO AGUILAR.

Del programa educativo de: INGENIERÍA QUÍMICA de la FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA. Para obtener el grado académico de: LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA.

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

Se anexa firma electrónica
M. en E. ANGÉLICA GALINDO FLORES
Directora interina de la FCQel

D I C T A M E N

M. en E. ANGÉLICA GALINDO FLORES
Directora interina de la FCQel
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE
APROBATORIO	DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ
APROBATORIO	DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA
APROBATORIO	DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR
APROBATORIO	DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
APROBATORIO	DRA. MARIANA ROMERO AGUILAR

Se anexan firmas electrónicas de cada revisor, en las cuáles se incluye la fecha y hora que se ha emitido el voto aprobatorio.

AGF/fmg





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ANGELICA GALINDO FLORES | Fecha:2024-02-07 18:07:47 | Firmante

Axy7kD0ND9R1+BdSRbtXfMfLzm98urtAMgQzHmfKdU4WdVo5GeC6iM0rcUvumqle5AEuTjXg6iSj5hCXPkJBmtPrLcjUF/YvGv+tIm2zf5jg5rIEypWWIXe/mwMv2zzbRt8ZD5V62JhwQ7I27qcvanMmBjpLcE47UHmtZxIFWfUBKozjBSKQmRYZ7w1STEXE7O7uVuvNbH/jtVPP73e7bOCledpmm3Q1S5v6xJrE6b+oMM1PHSQRJHgaBh7lyQLRlvDV7d19nZd+5xyNgauye6zabDfZMuZVMXSVtpakt1Th8lKS3G2y9DV7ppdjqa1pvi74yO3eR9z9sNOSpP9A==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[D9sgZWn4l](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/PRGJU58oJEIXZ8Fnq5ygE2P16ewYIT9S>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ROBERTO FLORES VELAZQUEZ | Fecha:2024-02-21 08:00:22 | Firmante

qtWesGTOfr0Ti+MNO31DmaE1bufIXjo7VRXxyiX3CMGSXt8pMrFXOJLg7N4FY3Y1BcnU/hX7zuQ/9Tu0BTy9GNCT0Z7/P0cSpTxEly60R4F3JhQ2jDi523E7oyM3e5EVpfXn7EY SjiMdmqpuBzYKE6vLfO0OM8p8TiHtL9Y9/6+c5/nn901JZsMbq6TzqJPhUERKDCm2dRxTBsMIJ2N54OS3Ihfk/rUKhRKvJAK/Rka1QLEpxCi6Epuo3cc6NJXidkh4WCa7DRLqdx1k fB05WOCV/d6cW/HcP0H1IttZt/0207ij7+G+LcDFJYulWbCuo/KTQvIkVNVyrk6SPmjA==

MARIANA ROMERO AGUILAR | Fecha:2024-02-27 13:17:11 | Firmante

apgf7Lf0QTea+Nya97clL0bXSUBcgzX9Uhi1Cidvt27JxQ5rQrsWmtylr5BLIgKAvi/DUHxAxuYw46bvclLHhT/r60gLt4tREQhEOdczThzf+yCd+VYdRUCxhETiXRmFavYKgrRzNYD OZfLr/tsSZE1IKV5jJRyWb37Pk77AoSVeZsJ44O9qh09mzqFCIMdZ7GwvE5dbE3nSBzsgGIUG3mtcvbgddqK2hO/V5bfrQk/jbQGfKsHDQ5MmfUsaJELgHqV0ZRUnxmUVs4pub1 VMvMtuuTrKEF/k631/QI97SWBKY3dbbFU7HvkvbNMNdJj2ROa3GGQIX33VI+y5kjq==

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2024-02-29 06:35:07 | Firmante

nlahvIKNvBvU3PdIHq0yhSaPUMEUih2wPISxBmUPH0wU0mgNS3yAMRSqp/LVP3q2NR/tzxnjlpYx52/8Vh4LOCZfkpnz7Thsz1Wp6FOlyp1u197pAkaUMfceHqV8oiykbIsJ8AOZini MWUo1yejLg1PXr903w8w26WLjUMkv9Ghj4PKegwiHpPfiVGEQnVcs2KigAB6PsRcdQzGH8vRV4sloDUhX6ltWNmDP5QH29seG1mLQSpceJEbjFHSUsdRM7IyrUYKTjyjg6+M YEzzXoNjHi8NfhWZ6SfZZInwp3wNwaHkexyK9le29Z2vyM8SvfCJpQ1ENBjVZmrO/fpA==

MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR | Fecha:2024-03-08 09:35:06 | Firmante

XI49/Ee0opuKjvhQHVf9P8wDwdYDs1N1yWm3aJ0M7K9lCmBc5hGnpAasmE9GnDL4LUpVcl302sUFkn79PREoc4vdlIijfaK2Q4Scl3JcYir78ZaGIXzVYLNmRIH13+fbnOKt ANjDy4SZ8yPuv4/w+kujllRSi12ntmH7Vg5h5vQRRJNT4Ukn47NbkFcpjtHkyf3FrkXFp57QchDf8WceyA1DCbHL0BN+1BnRKL4ojp39NKVvJgo/SFle2nZx/Dol0KuhaWUpb7aYoD MTwDdDbdh6i4LFqS4HhbL6pdQ99QAU9jraLVyyDJ2LOMA8SK2ttCjKzR27R3GN1nyHQ==

JOSEFINA VERGARA SANCHEZ | Fecha:2024-03-13 19:11:56 | Firmante

juBIDqGQOo1+TfxjgWICa5+2oUscvtCmBxMehCGk8o8zeXM7bw08E9jWisaxlg0IH6JY/bb+PzU/MGksRSdZMYYZXoiYRI3mSIAChuznvLHblh7U9FR/gQvYxYbBm2fObh70NmMkR T+o9rQw9WxrrfgpKDIXBaJeJbPnU2Obt53fUXQFqBPgG3xmyx8Ug8ESEwXKuy6l9Uj0WkFgTvZn6XMQVucVRlXrHihag6WDOMne/PLM5f+BcwZ9cSKEorVv29/8y3D8b4skybrwP JD+yzFrqC9N9v3tIsZQ5OBoAwRAvr5XSbTrIn+Gtl6f1xkeaYLa2Wxb2Dp1awW+T0ahAg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



HVX7EktMF

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/Vh7K7SOaLN5VUjNh2GgSjfSaHXHwBtEQ>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029