

Fotodegradación del herbicida Paraquat, a través del proceso foto-Fenton

¿Cuáles son las mejores condiciones de concentración de H_2O_2 , y de longitud de onda (UVA o UVC) de la luz foto-catalizadora para maximizar la velocidad de reacción de la degradación del herbicida comercial Gramoxone, a través del proceso foto-Fenton?

Materia: Química

Palabras: 3999

Rodrigo Reyes

Índice

I.	Introducción.....	3
II.	Marco teórico.....	6
	a. Procesos avanzados de oxidación.....	6
	b. Proceso Fenton clásico.....	7
	c. Interacción de la luz con la materia.....	11
	d. Proceso foto-Fenton.....	11
	e. Características del Paraquat y su degradación.....	14
III.	Metodología experimental.....	17
	a. Variables.....	17
	b. Materiales.....	19
	c. Pruebas preliminares.....	20
	i. Diseño del reactor de fotocatalisis.....	20
	ii. Interferencia por parte del $H_2O_{2(l)}$	21
	d. Experimentación principal.....	22
IV.	Resultados y discusión.....	24
V.	Conclusiones.....	27
VI.	Evaluación: mejoras, preguntas sin resolver y posibles extensiones a la investigación.....	29
VII.	Evacuación de fuentes.....	31

I. Introducción

El uso extensivo de plaguicidas representa un problema de salud para la humanidad. Datos del Instituto Nacional Contra el Cambio Climático¹ muestran que la situación actual del uso de plaguicidas en México es bastante inquietante. Se utilizan actualmente un gran número de

No.	Plaguicida	Plaguicidas Altamente Peligrosos Criterios FAO-OMS	Plaguicidas Altamente Peligrosos, Criterios PAN Internacional	Numero de países donde está prohibido
1	Endosulfán	1	1	75
2	DDT	1	1	71
3	Captafol [†]	1	1	64
4	Pentaclorofenol (PCP) y sales	1	1	62
5	Monocrotofós	1	1	60
6	Paratión metílico	1	1	59
7	Aldicarb	1	1	56
8	Carbofurán	1	1	49
9	Fosfamidón	1	1	49
10	Metamidofós	1	1	49
11	Alaclor	1	1	48
12	Dicofol			45
13	Carbosulfán		1	40
14	Triazofós	1	1	40
15	Azinfós-metílico	1	1	39
16	Disulfotón	1	1	38
17	Paraquat			38
18	Quintozeno (Pentacloronitrobenzeno)			38
19	Atrazina		1	37
20	Forato	1	1	37
21	Mevinfós [†]	1	1	37
22	Metoxicloro		1	36
23	Bromuro de metilo (y Bromuro de metilo-Cloropirina)	1	1	35
24	Cloropirina		1	34
25	Metidatión	1	1	34
26	Terbufós	1	1	34
27	Amitraz			33
28	Benomilo	1	1	33
29	Carbarilo	1	1	33
30	Fonofos [†]			33
31	Vinclozolin	1	1	33
32	Zineb		1	33
33	Diclorvós (DDVP)	1	1	32
34	Ometoato	1	1	32
35	Triclorfón		1	32
36	Acefate		1	31
37	Cadusafós	1	1	31
38	Edifenfós [†]	1	1	31
39	Maneb [†]	1	1	31
40	Quinalfós [†]		1	31
41	Simazina			31
42	Vamidotión [†]	1	1	31

[†]No cuentan con registro de movimientos comerciales en aduanas en el periodo 2010-2019.

Tabla 1: principales plaguicidas en México, prohibidos en al menos 31 países. (Tomada de María Amparo Martínez Arroyo et. al, "PERSPECTIVAS DE LAS IMPORTACIONES Y LAS EXPORTACIONES DE PLAGUICIDAS EN MÉXICO")

plaguicidas que fueron catalogados como plaguicidas altamente peligrosos por la Organización

¹María Amparo Martínez Arroyo, Luis Gerardo Ruiz Suárez, Arturo Gavilán García, Ania Mendoza Cantú, "PERSPECTIVAS DE LAS IMPORTACIONES Y LAS EXPORTACIONES DE PLAGUICIDAS EN MÉXICO", Gobierno de MÉXICO, *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC)*, Secretaría de Medio Ambiente Y Recursos Naturales, Junio de 2020, <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/559746/PerspectivasImportacionesExportacionesPlaguicidas.pdf>

Mundial de la Salud (OMS) y el Consejo de la Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO)²

Por otro lado, no se puede negar que el uso de plaguicidas ha permitido un aumento exponencial en la producción de cosechas, permitiendo alimentar a la creciente población mundial, así que suspender su uso no es una opción. Sin embargo, una regulación en su uso actual, y una inversión en tecnologías para mitigar el daño al medio ambiente y a los humanos, podrían darnos lo mejor de ambos mundos: comida para alimentar a la población, y que la misma no corra riesgos de envenenamiento por plaguicidas/herbicidas. El primer punto se está intentando lograr a través de convenios internacionales, como el convenio de Estocolmo³, o el convenio de Rotterdam⁴. El segundo punto ha visto bastante avance en las últimas décadas, gracias en parte a la popularización e investigación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), ya que son una opción muy prometedora, eficiente y de bajo costo.

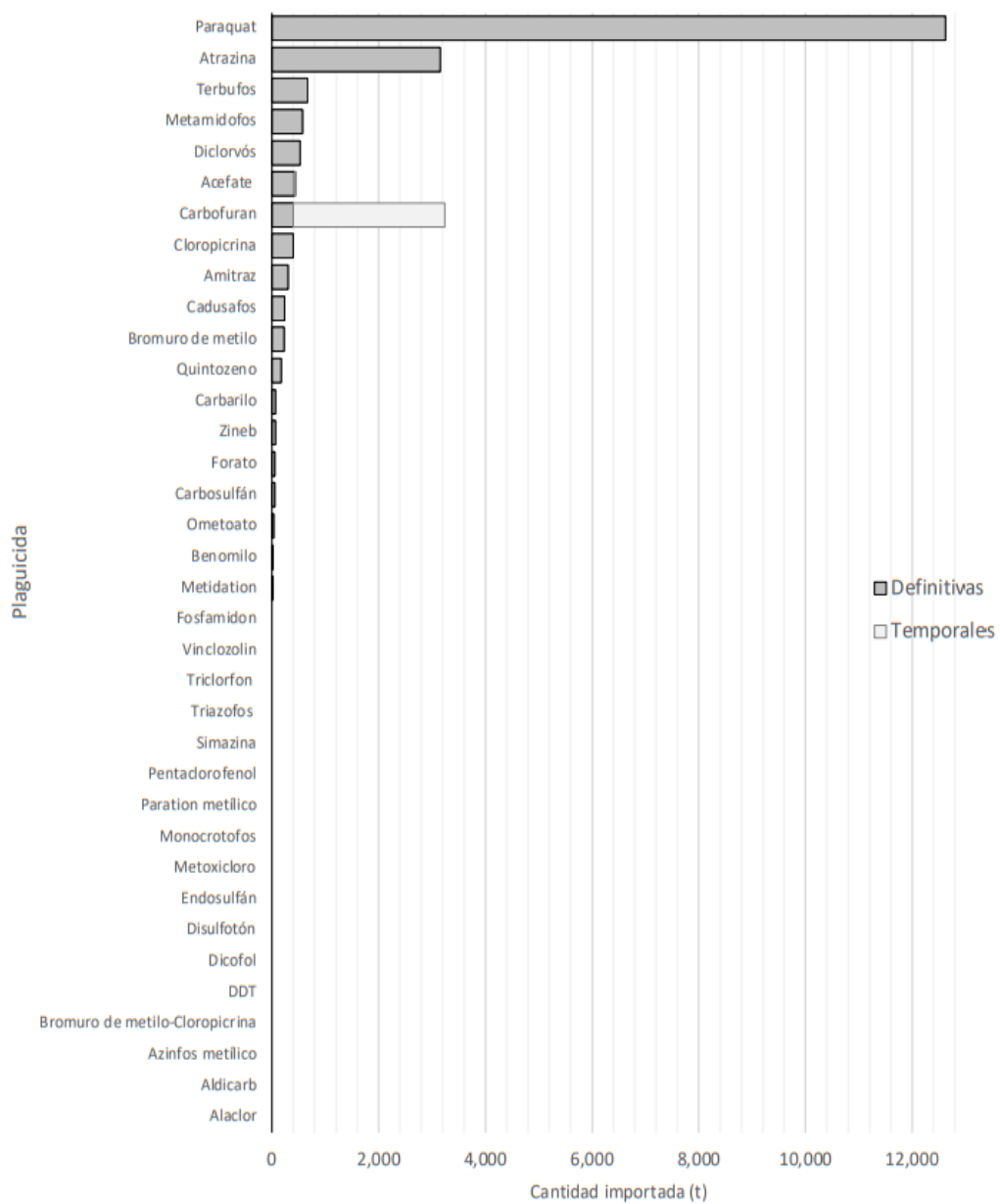
El Paraquat es el pesticida más usado en México, con 12,623.67 toneladas importadas en 2019⁵, y está prohibido en 38 países debido a los riesgos a la salud que representa. Por lo tanto, investigar su degradación, a través de PAO podría generar conocimiento útil y aplicable a gran escala. Asimismo, se decidió utilizar el producto comercial Gramoxone, que aunque no es Paraquat puro, provee condiciones mucho más cercanas a la realidad y acerca los resultados de esta investigación a poder ser aplicados de manera práctica.

² Food and Agriculture Organization of the United Nations

³ Comisión Económica Para América Latina y el Caribe, “Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes”, Observatorio del Principio 10, consultado 11 de diciembre, 2020, <https://observatoriop10.cepal.org/es/tratados/convenio-estocolmo-contaminantes-organicos-persistentes>

⁴Gobierno de España, “El Convenio de Róterdam”, *Ministerio Para la Transición Ecológica Y El Reto Demográfico*, consultado 11 de diciembre, 2020, https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/exportacion-importacion-productos-quimicos-peligrosos/convenio_rotterdam.aspx#:~:text=El%20Convenio%20de%20R%C3%B3terdam.%20El%2011%20de%20septiembre,y%20productos%20qu%C3%ADmicos%20peligrosos%20objeto%20de%20comercio%20internacional.

⁵María Amparto Martínez Arroyo et. al, “PERSPECTIVAS DE LAS IMPORTACIONES Y LAS EXPORTACIONES DE PLAGUICIDAS EN MÉXICO”



Gráfica 1: cantidad importada de pesticidas (en toneladas). Se observa la claramente que Paraquat es, por mucho, el plaguicida más importado. (María Amparto Martínez Arroyo et. al, "PERSPECTIVAS DE LAS IMPORTACIONES Y LAS EXPORTACIONES DE PLAGUICIDAS EN MÉXICO"

II. Marco Teórico

a) Procesos avanzados de oxidación:

Los PAO fueron definidos por Glaze et al.⁶ como aquellos procesos químicos que generan radicales libres, principalmente hidroxilo ($HO\bullet$), y que producen grandes cambios fisicoquímicos en la estructura de contaminantes. El $HO\bullet$ es una especie altamente reactiva y con un potencial de oxidación muy alto (2.8 eV) que lo coloca justo por debajo del Flúor en la tabla de potenciales de oxidación (Tabla 2). Además, es un agente oxidante no selectivo, por lo que ataca prácticamente a todas las especies con las que entre en contacto, y en la mayoría de los casos logra una mineralización completa. Es decir, se logra, luego de un largo proceso en el que se suelen producir diferentes moléculas intermediarias, degradar un contaminante hasta transformarlo en $CO_{2(g)}$ y $H_2O_{(l)}$ ⁷.

Tabla 2: Potenciales estándar de oxidación frente al electrodo de hidrógeno, de algunas especies químicas comunes. Datos medidos a 25°C, reportados por Legrini et al.¹⁰ y Domenéch et al.¹¹

Especie	E^0 (en Volts, a 25°C)
---------	--------------------------

⁶ William H. Glaze, Joon-Wun Kang & Douglas H. Chapin, „The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation”, Taylor and Francias Online, *Environmental Science and Engineering Program School of Public Health, University of California, Los Angeles*, septiembre 1987, <http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>

⁷ Mihir Sahoo, “Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additive”, *ResearchGate*, Research Journal of Chemistry and Environment, 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

¹⁰ O. Legrini, E. Oliveros, & A. M. Braun, “Photochemical processes for water treatment” ACS Publications, Chemical Reviews, 1993, doi:10.1021/cr00018a003

¹¹ Xavier Domènech, Wilson F. Jardim & Marta I. Litter, “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”, *ResearchGate*, *Universidad Autónoma de Barcelona, National University of General San Martín, University of Campinas*, Enero 2004, https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_laeliminacion_de_contaminantes

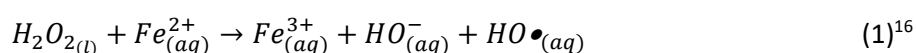
Flúor (F⁻)	3.03
Radical hidroxilo (OH[•])	2.8
Oxígeno molecular (O₂)	2.42
Ozono (O₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)	1.77
Radical perhidroxilo (HO₂[•])	1.70
Permanganato de potasio (K₂MnO₂)	1.68
Dióxido de cloro (ClO₂)	1.57
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl₂)	1.36
Bromo (Br₂)	1.09
Yodo (I₂)	0.54

b) Reacción de Fenton clásica

La reacción de Fenton ha destacado por su efectividad y sustentabilidad -ambos aspectos centrales de esta investigación- ya que el tipo de reactivos que utiliza, la vuelven ambientalmente amigable: se generan los radicales libres usando sales de hierro (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y ni el hierro ni el peróxido son nocivos para el ambiente (el H_2O_2 se descompone en agua y oxígeno).

Ya en 1894 Henry J. Fentón¹³ había observado que se podía degradar ácido málico utilizando $FeSO_4$ y H_2O_2 ; sin embargo, fueron Harber y Weiss¹⁴ quienes 30 años más tarde propusieron la formación del radical $HO\bullet$. Hoy en día el mecanismo exacto de reacción y secuencia de reacciones del proceso de Fentón sigue en debate, pues hay muchas especies generadas y pueden colisionar de manera caótica entre ellas. Sin embargo, el mecanismo propuesto por Barb et al¹⁵ da una buena perspectiva general. En él se describe la descomposición del H_2O_2 sin presencia de un contaminante orgánico y a través de un proceso puramente térmico (la energía para romper y formar enlaces es la energía térmica del sistema y no energía eléctrica o fotoquímica).

En el paso de iniciación el $H_2O_{2(aq)}$ reacciona con cationes $Fe_{(aq)}^{2+}$ para generar un $HO\bullet$ y oxidar el hierro.



El $HO\bullet$ se genera a través de una transferencia de electrones¹⁷: un electrón del $Fe_{(aq)}^{2+}$ (probablemente del suborbital 3d, ya que eso dejaría todo el suborbital semilleno y de acuerdo a la regla de Hund¹⁸ daría lugar a la configuración eletrónica más estable) rompe el

¹³ Henry John Horstman Fenton, "Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron", *Royal Society of Chemistry*, University Chemical Laboratory, Cambridge, 1894, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1894/ct/ct8946500899#!divAbstract>

¹⁴ Friz Harber y Joseph Weiss, "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts", *The Royal Society*, 15 de noviembre de 1934, <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1934.0221>

¹⁵ Citado y explicado por Joseph J. Pignatello, Ester Oliveros & Allison MacKay "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, 2004, doi:10.1080/10643380500326564

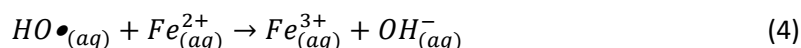
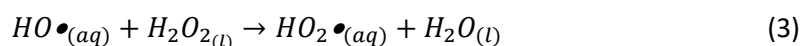
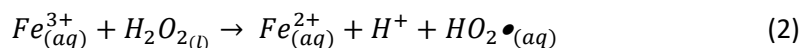
¹⁶ Los estados de agregación no aparecen explícitamente en las ecuaciones originales, fueron agregados por mí.

¹⁷ Shinichi Enami, Yosuke Sakamoto, & Agustín J. Colussi, "Fenton chemistry at aqueous interfaces", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, *The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University, Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University, Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi, Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Sapporo, Linde Center for Global Environmental Science, California Institute of Technology*, 9 de diciembre, 2013, <https://doi.org/10.1073/pnas.1314885111>

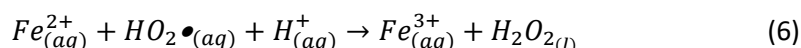
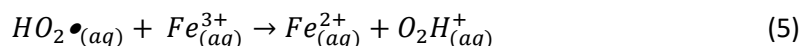
¹⁸ Gabriel Bolivar, "Regla de Hund o principio de máxima multiplicidad", lifeder, consultado 11 de diciembre, 2020, <https://www.lifeder.com/regla-de-hund/>

enlace oxígeno-oxígeno del $H_2O_{2(l)}$. Esto provoca que se generen dos radicales $HO\bullet_{(aq)}$ sin embargo, el electrón del $Fe_{(aq)}^{2+}$ que rompió el enlace O-O forma otro enlace con uno de los electrones desapareados de los radicales libres, formando un ion $HO_{(aq)}^-$.

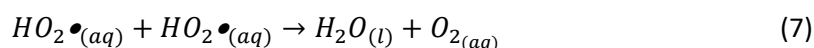
En siguientes pasos:



Los radicales $HO\bullet_{(aq)}$ también pueden reaccionar con moléculas de $H_2O_{2(l)}$ y con iones $Fe_{(aq)}^{2+}$ (3 y 4), generando radicales perhidroxilo ($HO_2\bullet_{(aq)}$), que aunque son mucho menos reactivos que el $HO\bullet$, también contribuyen a la degradación de contaminantes orgánicos. Además, el $Fe_{(aq)}^{3+}$ puede reaccionar con una molécula de H_2O_2 y ser reducido de nuevo a $Fe_{(aq)}^{2+}$ (4).



Los $HO_2\bullet_{(aq)}$ pueden reaccionar con el $Fe_{(aq)}^{3+}$ y volverlo a reducir (5). El $Fe_{(aq)}^{2+}$ producido puede reaccionar después con $HO_2\bullet_{(aq)}$ y volverse a oxidar a $Fe_{(aq)}^{3+}$ (6).



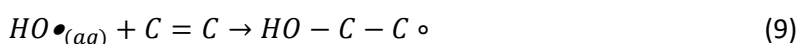
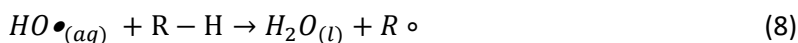
Finalmente, en un paso de terminación, dos $HO_2\bullet_{(aq)}$ pueden colisionar, generando agua y oxígeno (7).

La reacción de Fenton es, hasta cierto punto, autocatalítica porque los iones $Fe_{(aq)}^{2+}$ — principales responsables de la producción de $HO\bullet$ — se regeneran en las reacciones 2 y 5. Pero como hay muchos menos radicales $HO_2\bullet_{(aq)}$ que moléculas de $H_2O_{2(l)}$, la reacción más importante para la regeneración de $Fe_{(aq)}^{2+}$ es la 2; sin embargo, su velocidad es mucho menor a la reacción 1, por lo que el $Fe_{(aq)}^{2+}$ se consume más rápido de lo que se regenera. Por esto mismo, la reacción 2 es la reacción limitante del proceso Fenton²⁰.

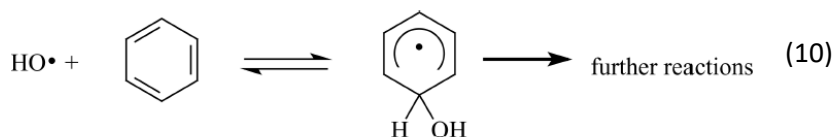
²⁰ Pablo Salgado, Victoria Melin, David Contreras, Yanko Moreno, Hector D. Mansilla, "Fenton reaction driven by iron ligands", Scielo, *Journal of the Chilean Chemical Society*, diciembre de 2013,

Otro punto a recalcar es que tanto el $H_2O_{(l)}$ como el $Fe_{(aq)}^{2+}$ compiten con el contaminante orgánico por los radicales libres (3, 4 y 6), por lo que si se agregan en exceso se podría incluso ralentizar la degradación. Por eso mismo la velocidad y eficiencia de reacción dependen mucho de la concentración de iones Fe^{2+} y de H_2O_2 ²¹

Lo más importante para efectos de este ensayo es lo que ocurre cuando la reacción tiene lugar en presencia de un contaminante orgánico. El radical $HO\bullet_{(aq)}$ reacciona con enlaces simples por medio de abstracción de hidrógeno(8). También ataca a los dobles enlaces carbono=carbono y anillos aromáticos a través de una adición electrofílica (9 y 10)²⁶



Donde R es un radical orgánico.



Hay muchas otras reacciones que pueden ocurrir²⁷, pero están fuera del enfoque de este texto.

https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072013000400043#:~:text=The%20rate%2Dlimiting%20step%20in,10%2D3%20s%2D1.

²¹ Gina Terán, Paola Poslingua & Carlos Banchón, "Dosificación mínima del reactivo Fenton para la remediación de agua contaminada con colorantes", *Enfoque UTE*. 6. (2015): -65 10.29019/enfoqueute.v6n3.70

²⁶ Pignatello, Oliveros & MacKay "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry".

²⁷ Fernando S. García Einschlag, André M. Braun, and Esther Oliveros, "Fundamentals and Applications of the Photo-Fenton Process to Water Treatment", *SpringerLink*, diciembre 2013, DOI: 10.1007/698_2013_247

c) Interacción de la Luz con la Materia

Un primer paso para entender por qué la luz cataliza la reacción de Fenton es tomar en cuenta que la luz presenta una dualidad entre onda y partícula: a veces se comporta como una y a veces como la otra.²⁸ En fotoquímica es útil considerarla como un haz de fotones que pueden colisionar con electrones, y así participar en reacciones químicas.

La forma en que los fotones van a participar en una reacción química depende parcialmente de la energía de cada fotón, la cuál es directamente proporcional a la frecuencia de la luz e inversamente proporcional a la longitud de onda, como se describe en las siguientes ecuaciones²⁹:

$$E_{\text{fotón}} = h \times f$$

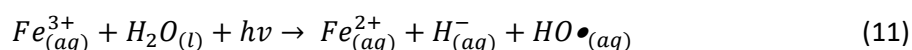
$$E_{\text{fotón}} = h \times \frac{C}{\lambda}$$

Donde h es la constante de Planck, f es la frecuencia, C es la velocidad de la onda en ms^{-1} (en este caso, la velocidad de la luz) y λ es la longitud de onda en metros. Por lo tanto, tomando en cuenta que la luz UVA tiene una longitud de onda de 315-400 nm, y la UVC de 100-280 nm, se puede concluir que la luz UVC tiene más energía.

d) Reacción foto-Fenton:

La reacción de Fenton es inmensamente amplificada cuando tiene lugar en presencia de luz UV. Esto ocurre a través de dos caminos: la foto-reducción de los iones $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ a $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ y la fotólisis del $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{l})}$.

La foto-reducción del $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ provee una alternativa a la reducción puramente térmica de la reacción clásica, y así incrementa la autocatálisis, permitiendo que la reacción ocurra de manera eficiente durante más tiempo. La ecuación simplificada para esta reacción es la siguiente:



²⁸ Shinji OHSUKA, Haruyoshi TOYODA, Hisayoshi TAKAMOTO, Yoshiyuki OHTAKE, "The wave-particle duality of photons", Photon terrace, *HAMAMATSU*, consultado 11 de diciembre 2020, <https://photonterrace.net/en/photon/duality/>

²⁹ Tim Kirk, *Physics for the IB diploma* (Oxford: Oxford University Press, 2014), pages 36 and 69

Esto ocurre gracias a la especiación de los complejos de $Fe_{(aq)}^{3+}$ en pH tres (imagen 1)³¹, ya que su estructura les permite absorber luz en las longitudes de onda de luz UV. Por lo tanto, una ecuación más cercana a la realidad sería:

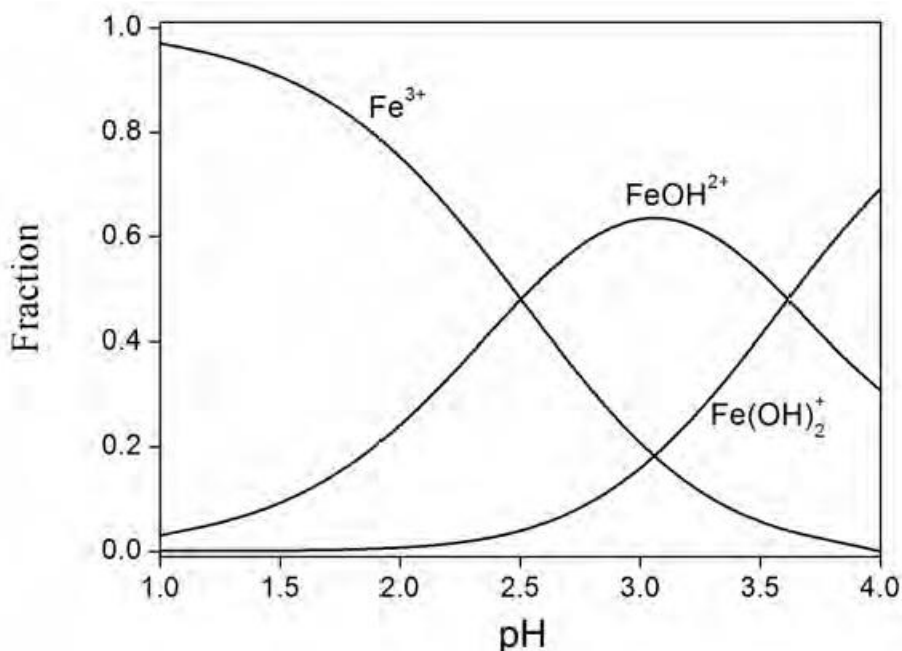
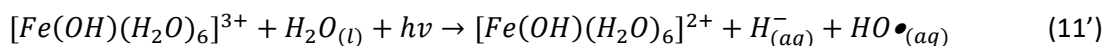


Imagen 1: Especiación de los ligantes coordinados con el Fe^{3+} , en función del pH. En pH tres, la especie predominante es $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$, abreviada como $Fe(OH)^{2+}$. Imagen tomada de Einschlag, Braun, Oliveros, „Fundamentals and Applications of the Photo-Fenton Process to Water Treatment”

Los fotones inducen la transferencia de un electrón entre el $Fe_{(aq)}^{3+}$ y una de las moléculas de agua con las que esté coordinado³², como se muestra gráficamente (de forma simplificada) en la imagen 2.

³¹ Amilcar Machulek Jr., Frank H. Quina, Fabio Gozzi, Volonir O. Silva, Leidi C. Friedrich y José E. F. Morales, “Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants”, *ResearchGate, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Departamento de Química – UFMS, Universidade de Sao Paulo, Instituto de Química and NAP-PhotoTech - USP, Universidade Federal de Sao Paulo, Escola Paulista de Engenharia – UNIFESP, enero de 2012, DOI:10.5772/30995*

³² Einschlag, Braun, Oliveros, „Fundamentals and Applications of the Photo-Fenton Process to Water Treatment”

PROCESO FOTO-FENTON

regeneración fotoquímica de los iones Fe^{2+}
reduciendo el ión férrico

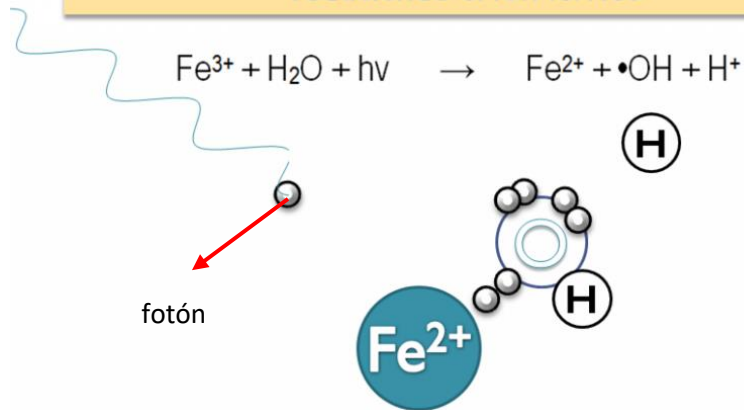
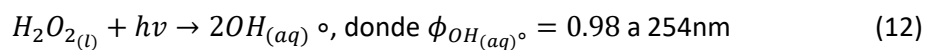


Imagen 2. Tomada de Omar Páramo, "DESPUÉS DE 122 AÑOS, DAN OTRA EXPLICACIÓN A LA REACCIÓN DE FENTON", CIENCIARIO, *UNAM Global*, 5 de octubre, 2018, <https://revolucion.news/cienciaro.mx/despues-de-122-anos-dan-otra-explicacion-a-la-reaccion-de-fenton/>

La fotólisis del $\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$ ocurre cuando los $\text{HO}\bullet_{(aq)}$ se generan directamente a partir del $\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$, por efecto de la luz UV. Los fotones rompen el enlace entre oxígenos de manera homolítica, generando dos $\text{HO}\bullet_{(aq)}$. Esta reacción es muy eficiente, pues prácticamente cada fotón absorbido por el H_2O_2 resulta en la producción de dos radicales, (el rendimiento cuántico de la reacción es de 0.98)³³:



d) Características del Paraquat y su degradación:

³³ Domènech et al., "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes"

Con fórmula molecular $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$ y nombre IUPAC dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (V), el comúnmente llamado Paraquat es un compuesto orgánico muy utilizado como herbicida no selectivo de amplio espectro, es **altamente tóxico**. Tiene un espectro de absorción con pico entre 259 y 262 nm según datos de PubChem³⁴ y verificado experimentalmente (imagen 3).

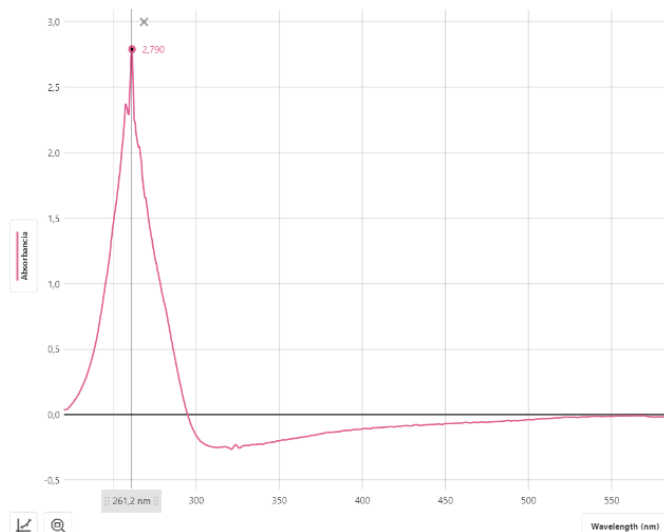


Imagen 3: Espectro de absorción del Paraquat, medido experimentalmente. $[Paraquat] = 6.62 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

En su estado puro, el Paraquat es amarillento pálido, e inodoro, por lo que la empresa comercializadora del herbicida, Syngenta, añade un colorante azul, una sustancia emética y un agente con olor desagradable para que no se ingiera por accidente.³⁵ Según la hoja de especificaciones (apéndice 2³⁶), estos tres compuestos, más sustancias tensoactivas y diluyentes, conforman el 75% en peso del producto comercial.

³⁴ "Paraquat dichloride (compound", PubChem, *National Bribrary of Medicine*, consultado 11 de diciembre, 2020, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Paraquat-dichloride#section=Spectral-Information>

³⁵ "Gramoxone Super", Syngenta, 29 de octubre, 2020, <https://www.syngenta.cl/product/crop-protection/herbicida/gramoxone-r-super-2>

³⁶ "Gramoxone ficha técnica", Synergia, consultado 22 de enero de 2021. <https://www.syngenta.com.mx/sites/g/files/zhg501/f/media/2019/09/09/gramoxone.pdf?token=1568054589>

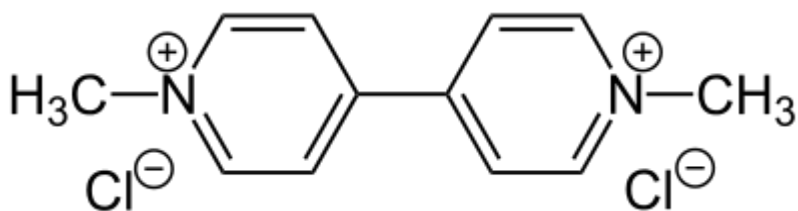
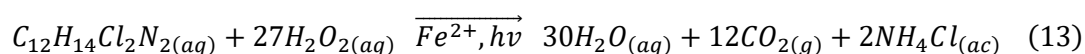


Imagen 4: estructura del Paraquat (mezcla entre fórmula simplificada y desarrollada). Tomada de <https://www.wikiwand.com/es/Paraquat>

Analizando su estructura (imagen 4), vemos que se compone de dos anillos hexa-heterocíclicos con tres enlaces dobles. Esto le da una alta densidad electrónica en esa zona, lo

cual vuelve a los anillos susceptibles a ataques electrofílicos por parte de los radicales libres. Como explicado previamente, los $HO\bullet_{(aq)}$ atacan anillos actuando como electrófilos, oxidando los átomos de carbono. Aunque el Paraquat no contiene específicamente anillos de benceno, se ha propuesto^{39 40} que en un primer paso, la oxidación proceda exactamente igual en el anillo heterocíclico (imagen 5). La ecuación global de degradación que se propone en este ensayo es:



Siendo los productos finales -en caso de mineralización total- dióxido de carbono, agua, y cloruro de amonio. Se ha propuesto en la literatura⁴¹ que los átomos de nitrógeno formen NH_3 pero no se encontró mención de qué pasa con los átomos de cloro, así que, tomando en cuenta que ni el nitrógeno ni el cloro participan en el proceso redox, se teorizó la formación de $2NH_4Cl_{(ac)}$ en su lugar. Este tipo de reacciones redox son extraordinariamente complejas: tomemos en cuenta que los carbonos presentan un número de oxidación promedio de -0.6 en el Paraquat, y +4 en el $CO_{2(g)}$, así que tendrán que suceder muchísimas reacciones de oxidación. Por esto mismo, no se abordará a detalle.

³⁹ Yaohua Huang, Hui Zhan, Pankaj Bhatt, Shaohua Chen, "Paraquat Degradation From Contaminated Environments: Current Achievements and Perspectives.", ResearchGate, *Frontiers in Microbiology*, Agosto de 2019, DOI: [10.3389/fmicb.2019.01754](https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01754)

⁴⁰ Dinis-Oliveira, Ricardo & Duarte, José & Sánchez Navarro, Amparo & Remião, Fernando & Bastos, M.L. & Carvalho, Félix, "Paraquat Poisonings: Mechanisms of Lung Toxicity, Clinical Features, and Treatment", ResearchGate, *Critical reviews in toxicology*, febrero de 2008, https://www.researchgate.net/publication/5686983_Paraquat_Poisonings_Mechanisms_of_Lung_Toxicity_Clinical_Features_and_Treatment

⁴¹ Huange, Zhan, Bhatt, Chen, "Paraquat Degradation From Contaminated Environments: Current Achievements and Perspectives."

Saber qué longitud de onda favorece más la degradación es útil si que quiere llevar esta PAO a escala industrial porque la fuente de luz UV influye en el costo. Asimismo, dado los radicales se generan a partir de $\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$ es vital saber qué concentración es la ideal para eficientizar el uso de reactivos, reduciendo costos e impacto ambiental.

Hipótesis: La mayor velocidad de degradación se alcanzará en las condiciones de mayor concentración de $\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$, ya que a partir de éste se generan los radicales libre oxidantes, y bajo la luz UVC, ya que provee mayor energía.

Para medir las condiciones óptimas para maximizar la velocidad de fotodegradación se realizaron pruebas experimentales sistemáticas en dos etapas:

- Pruebas preliminares: donde se siguió la degradación midiendo con espectrofotometría el cambio de absorbancia en la longitud de onda característica del Paraquat.
- Experimentación principal: donde se siguió la degradación a través del $\text{CO}_{2(g)}$ producido y se utilizó la espectrofotometría como método de confirmación cualitativa.

a) Variables:

- **Independientes:**
 - **Frecuencia de luz catalizadora:** UVA o UVC.
 - **Concentración de H_2O_2 :** 0.25, 0.30 0.35, 0.40, y 0.45 mol dm^{-3} .
- **Dependientes:**
 - **Absorbancia a 261nm**
 - **Cantidad de CO_2 producido**
- **Controladas:**
 - **Concentración del Paraquat:** Para mantener los valores siempre en el rango cuantificable (inferior a la absorbancia máxima detectada por el espectrofotómetro) se empezaron las reacciones con una concentración de $5.44 \pm 1.7\% \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ⁴² de Paraquat. También se tomó en cuenta la estabilidad de los valores, ya que las lecturas por encima de 2.5 unidades de absorbancia eran más inestables.

⁴² Para detalles acerca de los cálculos de disolución ver apéndice 1

- **Concentración de Fe^{2+} :** tras una revisión de la literatura y algunas pruebas experimentales, se decidió usar una concentración inicial de $1.8 \pm 0.0366\% \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **pH:** se mantuvo en pH 3 por lo mencionado en la sección II d). Esto se logró agregando C_3COOH , en las pruebas preliminares, y H_3PO_4 en la experimentación principal. El cambio de ácidos se hizo para que los átomos de carbono presentes el C_3COOH no interfirieran con las lecturas de $\text{CO}_{2(\text{g})}$, en caso de ser igualmente foto degradados.
- **Intensidad lumínica:** Aunque no se midió con un sensor la intensidad de la luz UV, todos los recipientes se mantuvieron a una distancia de 5cm de las lámparas .
- **Tiempo de reacción:** 135 minutos en las pruebas preliminares y 125 minutos en la experimentación principal.

b) Materiales:

Reactivos	Equipo
<ul style="list-style-type: none"> ❖ FeSO_4 ❖ H_2O_2 marca ZUUM. Concentración: 3.34g por 100 cm^3 (se eligió esta concentración para que 1 cm^3 fuera ≈ 1 milimol) ❖ C_3COOH glacial 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ 6 lámparas de luz UVA L BL UVA 15W/78 marca OSRAM, con emisión

<ul style="list-style-type: none"> ❖ H_3PO_4 glacial ❖ $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ marca Gramoxone. Concentración $7.77 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ (200g por dm^3, datos del proveedor⁴³) 	<p>principal de radiación de entre 315 y 400nm⁴⁴</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ 6 lámparas de luz UVC HNS 15W G13 marca OSRAM, con emisión principal de radiación entre 200 y 280 nm⁴⁵ ❖ Sensor de CO_2 Vernier Go Direct $\pm 10\%$ de medición para concentraciones entre 10,000ppm-50,000ppm⁴⁶ ❖ Espectrofotómetro UV-VIS Vernier ❖ Celdas de cuarzo para espectrofotómetro ❖ Parrilas de agitación y agitadores magnéticos ❖ Pipetas volumétricas de 1 y $5 \pm 0.04 \text{ cm}^3$ (para minimizar incertidumbres), y graduada de $10 \pm 0.06 \text{ cm}^3$) ❖ Matraces aforados de 200 ± 0.10, 500 ± 0.20 y $1000 \pm 0.30 \text{ cm}^3$ (para minimizar incertidumbres) ❖ Balanza analítica Mettler AE 200 $\pm 0.0001 \text{ g}$ ❖ Termómetro análogo initial by Brannan $\pm 0.05^\circ\text{C}$
---	---

⁴³ "Gramoxone ficha técnica", synergia, consultado 19 de enero 2021, <https://www.syngenta.com.mx/sites/g/files/zhg501/f/media/2019/09/09/gramoxone.pdf?token=15680545>

⁴⁴ "L BLUE UVA 15 W/78 G5", OSRAM, consultado 11 de diciembre, 2020, https://www.osram.es/ecat/OSRAM%20BLUE%20UV-A-UV-A-L%C3%A1mparas%20ultravioleta-Industry-Illuminaci%C3%B3n%20especial/es/es/GPS01_1028577/ZMP_1164630/

⁴⁵ "HNS 15 W G13" OSRAM, consultado 11 de diciembre, 2020, https://www.osram.es/ecat/PURITEC%20HNS%20UV-C-UV-C%20lamps%20for%20purification-L%C3%A1mparas%20ultravioleta-Industry-Illuminaci%C3%B3n%20especial/es/es/GPS01_1028570/ZMP_4021025/

⁴⁶ "Go Direct CO_2 Gas Sensor", Vernier, consultado 11 de diciembre, 2020, <https://www.vernier.com/product/go-direct-co2-gas-sensor/>

c) Pruebas preliminares

i) Diseño del reactor de fotocatalisis

En unos primeros experimentos (pruebas pre-preliminares⁴⁷) se construyó un reactor de fotocatalisis de dimensiones 100cm³x80cm³x90cm³. Sin embargo, se notó que la reacción tardaba considerablemente más de lo reportado en la literatura (aproximadamente 15 horas para obtener absorbancia cercana a cero en 261.2nm). Entonces, se construyó otro reactor (imágenes 6 y 7) de dimensiones más pequeñas para que las soluciones recibieran mayor

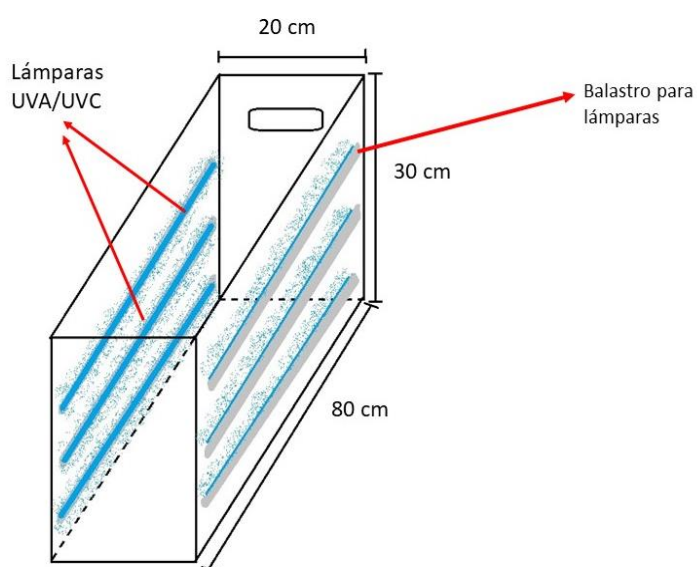


Imagen 6: diagrama del segundo reactor de fotocatalisis. Consistía en una caja de cartón grueso con los balastos para las lámparas colocados a los lados.



Imagen 7: Montaje experimental del segundo reactor de fotocatalisis. Debido que el espacio era muy reducido, las parrillas de agitación magnética se colocaron por debajo de la caja para que la acción magnética traspasara el cartón.

cantidad de fotones.

La intensidad I de una onda, es descrita por $I = \frac{P}{4\pi r^2}$ donde P es la potencia y r es la distancia de la fuente de la onda, por lo que la intensidad aumenta mucho cuando la distancia disminuye⁴⁸. El aumento en el flujo de fotones acelera las reacciones 11 y 12, reduciendo el tiempo de degradación.

⁴⁷ Detalles sobre el primer reactor de fotocatalisis en apéndice 3

⁴⁸ Tim Kirk, *Physics for the IB diploma (Reino Unido, OXFORD University Press, 2014)*, página 30.

ii) Interferencia del H_2O_2

En las pruebas preliminares se realizó una curva de calibración⁴⁹, se prepararon las soluciones a degradar y se tomaron muestras para analizar en el espectrofotómetro a 0, 30, 40, 55, 75, 95, 115, 125 y 135 minutos después de encender las lámparas UV⁵⁰. Sin embargo, se notó que en cuanto la reacción iniciaba las lecturas de absorbancia se saturaban (marcaban el valor máximo, por lo que no eran cuantificables) en las longitudes de onda aproximadamente menores a 380 nm. En vista de esto, se midió el espectro de absorbancia de cada uno de los reactivos por separado, y resultó que el $H_2O_{2(l)}$ tiene un espectro de absorbancia parecido al del Paraquat, lo cual fue después confirmado tras una revisión de la literatura⁵¹. La lectura del Paraquat quedaba completamente “tapada” por el $H_2O_{2(l)}$ (imágenes 8 y 9).

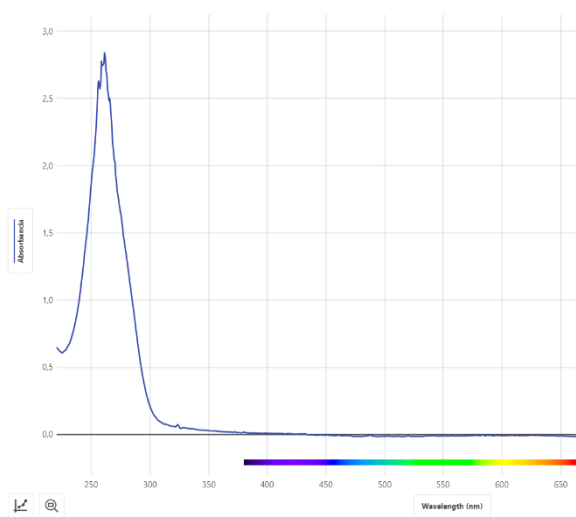


Imagen 8: espectro de absorción de la solución antes de agregar $H_2O_{2(l)}$. $[Paraquat] = 6.62 \times 10^{-5} \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 1.8 \text{ Mm dm}^{-3}$, pH=3

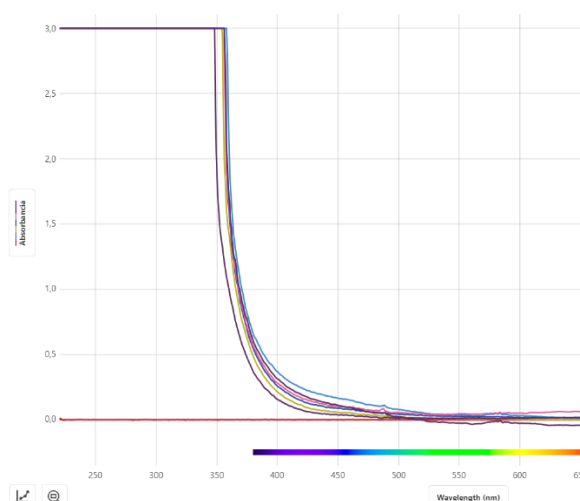


Imagen 9: Espectro de absorción de las cinco soluciones luego de 15 minutos de reacción. Se aprecia claramente la saturación producida por la interferencia del $H_2O_{2(l)}$

Por lo tanto, iba a ser imposible usar los datos obtenidos para hacer cálculos cinéticos exactos, así que se buscó otro método para seguir el avance de la reacción: la producción de $CO_{2(g)}$. Lo rescatable de este método de análisis fue que proporcionó otra prueba experimental fidedigna de la degradación tanto del $H_2O_{2(l)}$ como del Paraquat⁵², por lo que en la etapa de

⁴⁹ Ver apéndice 4

⁵⁰ Para detalles sobre el procedimiento experimental ver apéndice 5

⁵¹ Gina Terán et al. “Dosificación mínima del reactivo Fenton para la remediación de agua contaminada con colorantes”

experimentación principal se utilizó para analizar muestras de la solución antes y después del proceso de fotodegradación.⁵³

d) Experimentación principal

Ya que en que en la mineralización total todos los átomos de carbono del contaminante terminan saliendo del agua en forma de $CO_{2(g)}$, se midió el cambio en su concentración con un sensor. Para ello, se preparó la solución de Paraquat ([Paraquat]= $5.44 \times 10^{-5} \pm 1.7\%$ mol dm^{-3} pH=3, y $[Fe_{(s)}^{2+}] = 1.8 \cdot 0.0366\% \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}) tal como está descrito en el apéndice 4, pero esta vez se dejaron reaccionar 200cm³ en un recipiente completamente sellado, salvo por la apertura donde se introducía el sensor (imagen 10). Inmediatamente después de agregar el $H_2O_{2(l)}$, se introducía el sensor, se cerraba el reactor, y se encendían las lámparas. Sin embargo, como sólo se contaba con un sensor de $CO_{2(g)}$, no se pudieron hacer pruebas con las cinco concentraciones de $H_2O_{2(l)}$, (eso hubiera tomado unas 100 horas), así que se eligió la que mejores resultados cualitativos dio en las pruebas preliminares⁵⁷: 0.04 mol dm^{-3} . No fue la mayor concentración porque un aumento en $H_2O_{2(l)}$ incrementa la generación de radicales $HO\bullet$ y $HO_2\bullet$ (reacciones 1 y 2), pero demasiado aumento incrementa las reacciones competitivas 3, 4 y 7.

⁵³ Los resultados detallados del análisis espectrofotométrico están en el apéndice 5

⁵⁷ Ver apéndice 5

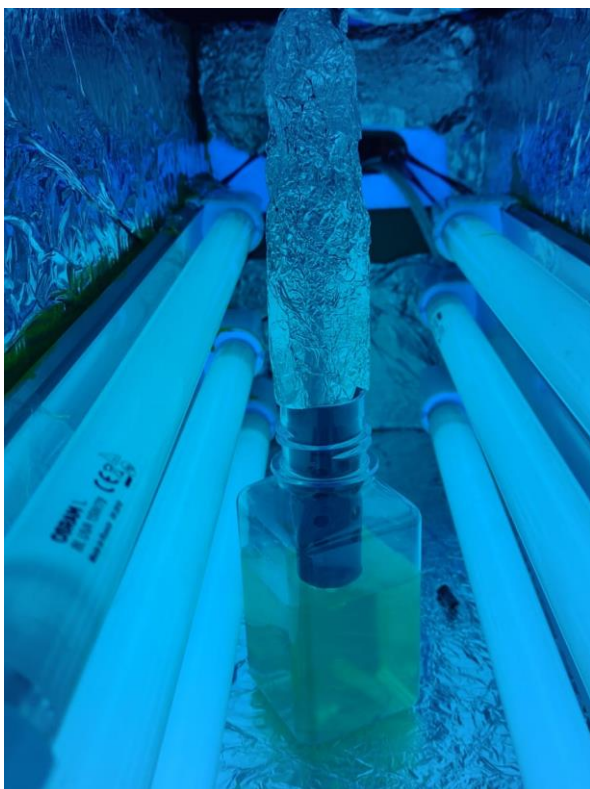


Imagen 10: montaje experimental de las pruebas de cambio en concentración de $\text{CO}_2(\text{g})$. El sensor se cubrió con papel aluminio para reflejar la mayor cantidad de luz y evitar el sobrecalentamiento.

*La imagen se tomó introduciendo un celular por una pequeña apertura del reactor, para evitar que la luz UV llegara directamente a los ojos.

Cabe recalcar que dada la toxicidad de los reactivos con los que se trabajó, se tomaron todas las precauciones necesarias: siempre que se manipulaba el Paraquat concentrado se hacía bajo una campana extractora para evitar la inhalación de gases tóxicos, con la supervisión de mi asesor, y se usó en todo momento bata 100% algodón, guantes de nitrilo e incluso cubrebocas K-95 dada la situación actual del Covid-19. Además, la mayoría del tiempo se trabajó con concentraciones muy pequeñas de Paraquat. Considerando que la dosis letal media⁵⁸ es 110-150 mg por kilogramo (en ratas) se requerirían al menos $7700\text{mg} \approx 2.994 \times 10^{-2}$ moles para que yo recibiera una dosis letal, y la concentración que se usó para las reacciones fue más de 1000 veces menor.

IV. Resultados y discusión

⁵⁸Paco González Ulibarry, "Paraquat", Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, diciembre de 2019, https://obtienearchivo.bcn.cl/obtienearchivo?id=repositorio/10221/28170/1/Minuta_Paraquat.pdf

Se realizaron cuatro pruebas por longitud de onda y en todas se observó que inmediatamente después de iniciar la reacción había un aumento en la concentración de $CO_{2(g)}$ con tendencia exponencial, hasta estabilizarse en un aumento aproximadamente lineal entre los 2000 y 5000 segundos, para finalmente volver a decaer (imagen 11).

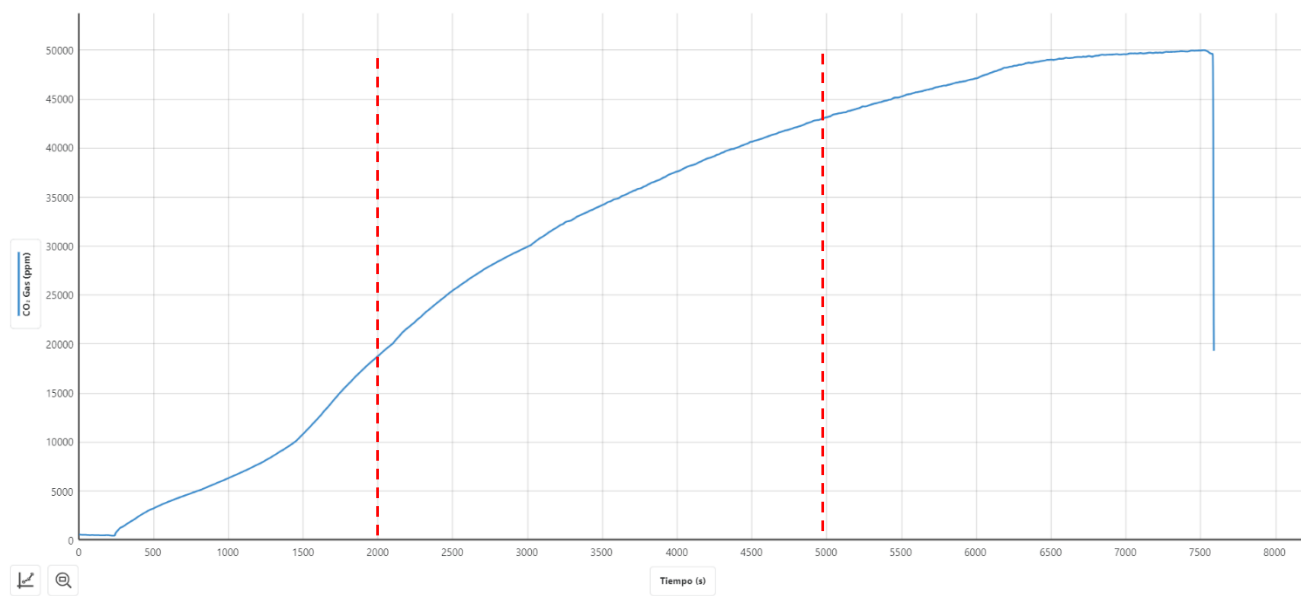


Imagen 11: cambio en la concentración de $CO_{2(g)}$ (ppm) durante el tiempo de reacción. Concentración inicial de Paraquat= $5.44 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, concentración inicial de $H_2O_2=0.4 \text{ mol dm}^{-3}$, bajo luz UVC. Las líneas rojas dividen aproximadamente el aumento de concentración en la primera etapa exponencial, la segunda etapa lineal, ya que las condiciones de reacción se habían estabilizado, y la última etapa en la que disminuye el aumento de concentración. Poco después de 7500 se retiró el sensor del contenedor con la solución reaccionante.

Sabiendo que la velocidad de reacción se puede calcular de manera experimental con la fórmula:

$$v = \frac{\Delta \text{concentración de productos}}{\Delta \text{tiempo}}$$

Se escogió el intervalo entre 2000 y 5000 segundos para todas las pruebas, ya que ahí se mantuvo el incremento más estable. Las incertidumbre fueron calculadas como la distancia entre el promedio y es dato más disperso, tomando en cuenta la incertidumbre de ése dato.

Ejemplo de cálculo de velocidad:

$$v = \frac{C_{5000s} - C_{2000s}}{3000 \pm 0.02s} = \frac{43154 \pm 4315.4ppm - 18776 \pm 1877.6ppm}{3000s \pm 0.02s} = \frac{24378 \pm 6193ppm}{3000s \pm 0.02s} = 8.126 \pm 25.4\%ppm \text{ s}^{-1}$$

Tabla 4: velocidad de reacción bajo luz UVA y UVC

	Velocidad prueba 1 (ppm s ⁻¹)	Velocidad prueba 2 (ppm s ⁻¹)	Velocidad prueba 3 (ppm s ⁻¹)	Velocidad prueba 4 (ppm s ⁻¹)	Promedio (ppm s ⁻¹)
UVC	2.85±19.8%	3.37±20.2%	5.23±21.4%	3.43±20.3%	3.71 ± 2.64
UVA	9.25±25.8%	8.13±23.8%	8.49±24.3%	8.37±24.2%	8.56±3.08

Los resultados del análisis con espectrofotometría confirman esos números:

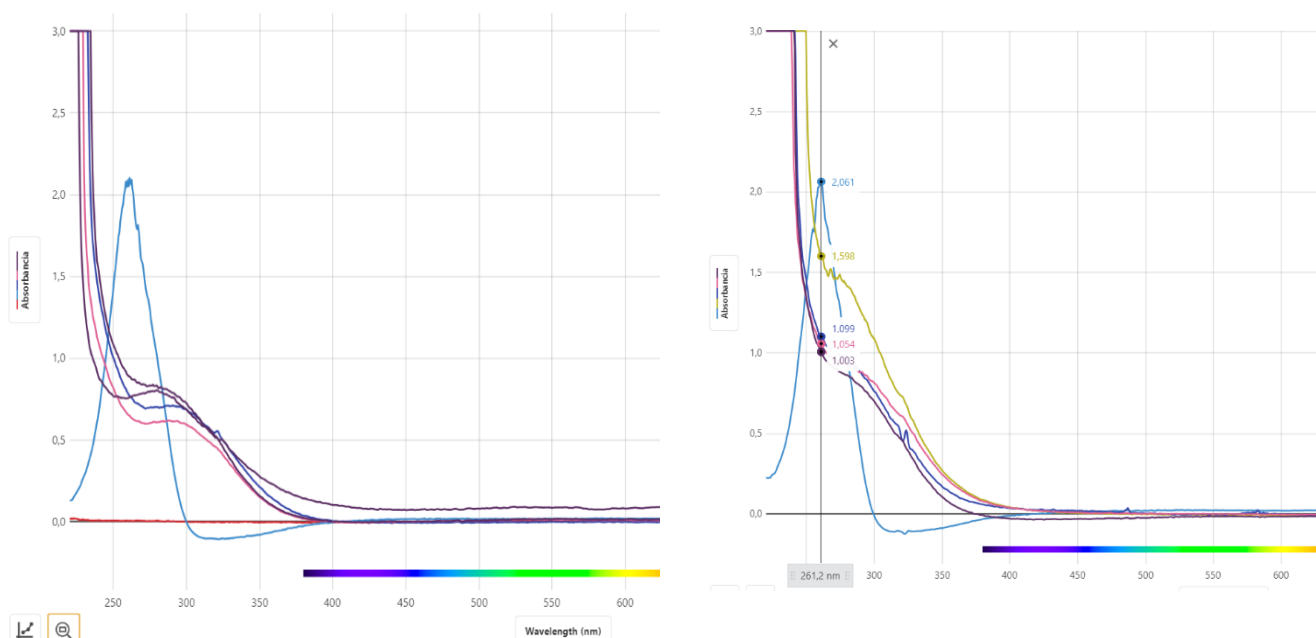


Imagen 12: comparación de los espectros de absorbancia de las cuatro pruebas con luz UVC tras 125 minutos de fotodegradación, y absorbancia inicial. Estos datos también confirman que hubo mayor degradación con luz UVA que con UVC.

La velocidad de degradación fue más del doble bajo luz UVA. Esto parece contraintuitivo ya que una mayor energía proporcionada resultó en una menor velocidad de reacción, sin embargo, puede deberse a varios factores:

- La estructura tridimensional del hidro complejo $[Fe(OH)(H_2O)_6]^{3+}$ podría favorecer más la absorción luz de longitudes de onda más largas que las de UVC.
- Podría tener que ver con que los estados excitados de una molécula sólo permiten ciertos niveles discretos de energía, y la energía que proveen los fotones de luz UVC no es la adecuada para promover a los electrones al estado excitado deseado y así inducir

ya sea la transferencia de electrones entre $Fe_{(aq)}^{3+}$ y $H_2O_{(l)}$, o una ruptura del enlace O-O en el $H_2O_{2(l)}$.

- Podría simplemente ser que el material del contenedor donde se realizó la reacción absorba parte de la radiación UVC debido a su estructura.

V. Conclusiones:

Lo primero que hay que notar es que se logró una degradación de la mayor parte del contaminante en un tiempo razonable, lo cual significa que el proceso foto-Fenton es una alternativa viable para degradar el herbicida Gramoxone y reducir su daño al medio ambiente.

En cuanto a la respuesta a la pregunta de investigación:

Debido a complicaciones experimentales no se logró obtener datos cuantitativos confiables sobre el efecto del cambio en concentración de $H_2O_{2(l)}$. Por lo tanto, no se pudo poner a prueba

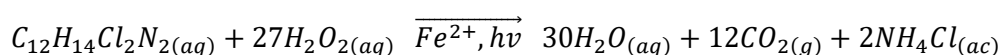
la hipótesis inicial completa, aunque los datos confiables que sí se lograron obtener la refutaron parcialmente ya que mostraron de manera concluyente que la velocidad de reacción es maximizada bajo luz UVA. Los datos de espectrofotometría sugieren que después de cierto punto, un aumento en concentración de $H_2O_{2(l)}$ disminuye drásticamente la degradación⁶⁰ (cosa que también contradice la hipótesis); sin embargo, es claro que hace falta más investigación en éste aspecto, pues esos datos no son considerados confiables. Las condiciones probadas que resultaron en la mayor velocidad de degradación fueron $[Paraquat] = 5.44 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[H_2O_2] = 4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ y luz UVA.

En general, una debilidad de este ensayo fue que al plantear una pregunta de investigación con dos variables se impuso una actividad experimental muy extensa, y los contratiempos que se presentaron (rediseño del experimento, interferencias en mediciones, cierre de los laboratorios por COVID-19, etc.) volvieron imposible el terminarla en el tiempo que se tenía.

VI. Evaluación: mejoras, preguntas sin resolver y posibles extensiones a la investigación

Para confirmar la validez de los resultados, se realizaron cálculos para obtener la concentración final teórica de $CO_{2(g)}$, asumiendo una mineralización total y comportamiento de gases ideales. Sin embargo, lejos de confirmar los datos, se notó algo sorprendente:

El Paraquat estaba a una concentración de $5.44 \pm 1.7\% \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, por lo que cada recipiente con $200 \pm 0.10 \text{ cm}^3$ contenía $1.09 \pm 1.75\% \times 10^{-5} \text{ moles}$. De acuerdo con la ecuación 14:



⁶⁰ Ver apéndice 5

se producirían 12 moles de $CO_{2(g)}$ por cada mol de Paraquat: $1.31 \pm 1.75\% \times 10^{-4}$ moles de $CO_{2(g)}$.

Para calcular el número de moles de aire el recipiente, se utilizó $PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT}$, donde el volumen se midió llenando el recipiente en el que se dejó degradar la solución hasta el tope con agua, vertiendo esa agua en una probeta graduada y restándole 200 cm^3 al volumen medido; la presión atmosférica fue tomada de una organización encargada de tomar datos climatológicos⁶¹; y la temperatura dentro del reactor fue medida con un termómetro análogo.

Ejemplo del cálculo de concentración teórica y porcentaje de degradación (datos de una prueba de UVA). Nótese que los datos de presión no tienen incertidumbre puesto que son datos de terceros y se reportaron sin su incertidumbre:

$$n = \frac{102700 \text{ Pa} \times 1.4 \pm 0.286\% \times 10^{-4} \text{ m}^3}{8.314472 \text{ m}^3 \times \text{Pa} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times 301.15 \pm 0.189\% \text{ K}} \\ = 5.74 \pm 0.475\% \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{ppm de } CO_2 = \frac{1000000 \times 1.31 \pm 1.75\% \times 10^{-4} \text{ moles de } CO_2 \text{ producidas}}{5.74 \pm 0.475\% \times 10^{-3} \text{ moles de aire}} \\ = 22822 \pm 2.23\% \text{ ppm}$$

Tabla 5: comparación del concentración máxima teórica con medida

	UVA		UVC	
Prueba	Máxima concentración teórica(ppm)	Máxima concentración medida (ppm) $\pm 10\%$	Máxima concentración teórica (ppm)	Máxima concentración medida (ppm) $\pm 10\%$
Prueba 1	22822 $\pm 2.23\%$	48451	22890 $\pm 2.26\%$	29092
Prueba 2	22987 $\pm 2.28\%$	50013	22987 $\pm 2.17\%$	25675
Prueba 3	23018 $\pm 2.10\%$	50014	23085 $\pm 2.22\%$	27399
Prueba 4	22942 $\pm 2.19\%$	49896	22835 $\pm 2.23\%$	26838

En **todas** las pruebas se midió una concentración muy superior al máximo teorizado, y el análisis espectroscópico de las muestras reveló que ni siquiera se había degradado por completo el

⁶¹ Meteored, “Histórico del clima en Ciudad de México”, consultado el 11 de diciembre de 2020, <https://www.meteored.mx/ciudad-de-mexico/historico>

Paraquat. El $CO_{2(g)}$ extra se le puede atribuir a las otras sustancias que contiene el Gramoxone además del Paraquat (como se explicó en el marco teórico), que seguramente también fueron atacados por los radicales libres.

Tomar en cuenta la concentración, reactividad e influencia de estos reactivos, en una extensión de la investigación basada en cálculos estequiométricos, permitirá una mejor comprensión de la cinética de degradación del Gramoxone. Este conocimiento se podría utilizar para eficientizar aún más el proceso.

Evidentemente se requiere tomar las mediciones de $CO_{2(g)}$ para las otras concentraciones de $H_2O_{2(l)}$ y realizar más pruebas por reacción para que los resultados tengan mayor significancia estadística. Se deben usar métodos y equipo analítico más preciso porque las incertidumbres de las velocidades calculadas fueron muy significativas. Otra opción sería utilizar cantidades más grandes de solución y dejarse reaccionar durante considerablemente más tiempo, de esa forma la incertidumbre porcentual sería menor.

Dado que los resultados favorecieron a la luz UVA, una continuación interesante sería evaluar el desempeño de la reacción bajo luz solar (esta contiene un porcentaje considerable de luz UVA, aunque varía según la latitud)⁶². Esto permitiría reducir tanto costos como impacto ambiental.

VII. Evaluación de fuentes

Las fuentes citadas provienen de libros académicos, publicaciones oficiales de agencias gubernamentales, internet en general, y sobre todo revistas científicas especializadas y artículos de investigación. Incluso se incluyó (y leyó con cuidado) el artículo de Henry Fentón escrito en 1894 y el de Harber y Weiss de 1934. Las fuentes académicas pueden ser consideradas confiables, dado que su información es sometida a revisión por pares (peer review), pero también es cierto que algunas de mis fuentes provienen de sitios sin esos filtros. Asimismo, hubo información crucial para mi investigación que prácticamente no fue mencionada en las fuentes que consulté. El mayor ejemplo de esto es la interferencia por parte del $H_2O_{2(g)}$. Esto posiblemente porque sólo se suelen hacer públicos o populares en los círculos académicos los métodos que funcionaron, pero los resultados nulos no, lo cual considero una práctica que se

⁶² Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, “El sol, la radiación ultravioleta y usted”, consultado el 22 de enero de 2021, https://www.epa.gov/sites/production/files/documents/sunuvu_spanish.pdf

debería cambiar, ya que saber lo que no se debe de hacer es extremadamente importante también.

Bibliografía

Bolívar, Gabriel. "Regla de Hund o principio de máxima multiplicidad". Lifeder. consultado 11 de diciembre, 2020. <https://www.lifeder.com/regla-de-hund/>.

Bennedsen, Lars R. "In situ Chemical Oxidation: The Mechanisms and Applications of Chemical Oxidants for Remediation Purposes". *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water (2014):13–74*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53178-0.00002-X>.

Comisión Económica Para América Latina y el Caribe. "Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes". Observatorio del Principio 10. consultado 11 de diciembre, 2020. <https://observatoriop10.cepal.org/es/tratados/convenio-estocolmo-contaminantes-organicos-persistentes>

"Configuración electrónica". Educaplus. consultado 11 de diciembre, 2020. <https://www.educaplus.org/game/configuracion-electronica>.

Domènech, Xavier, Wilson F. Jardim & Marta I. Litter. "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes". ResearchGate, *Universidad Autónoma de Barcelona, National University of General San Martín, University of Campinas*. Enero 2004. https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_laeliminacion_de_contaminantes.

Einschlag García, Fernando S., André M. Braun, and Esther Oliveros. "Fundamentals and Applications of the Photo-Fenton Process to Water Treatment". *SpringerLink*. diciembre 2013. DOI: 10.1007/698_2013_247

- Enami, Shinichi, Yosuke Sakamoto, & Agustín J. Colussi. "Fenton chemistry at aqueous interfaces". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. *The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University, Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University, Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi, Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Sapporo, Linde Center for Global Environmental Science, California Institute of Technology*. 9 de diciembre, 2013. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314885111>.
- Fenton Horstman, Henry John. "Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron". *Royal Society of Chemistry, University Chemical Laboratory, Cambridge*. 1894. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1894/ct/ct8946500899#!divAbstract>.
- Glaze, William H., Joon-Wun Kang & Douglas H. Chapin. "The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation". Taylor and Francis Online. *Environmental Science and Engineering Program School of Public Health, University of California, Los Angeles*. septiembre 1987. <http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- Gobierno de España. "El Convenio de Róterdam". *Ministerio Para la Transición Ecológica Y El Reto Demográfico*. consultado 11 de diciembre, 2020. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/exportacion-importacion-productos-quimicos-peligrosos/convenio_rotterdam.aspx#:~:text=El%20Convenio%20de%20R%C3%B3terdam.%20El%2011%20de%20septiembre,y%20productos%20qu%C3%ADmicos%20peligrosos%20objeto%20de%20comercio%20internacional.
- "Gramoxone ficha técnica", Syngenta, consultado 22 de enero de 2021. <https://www.syngenta.com.mx/sites/g/files/zhg501/f/media/2019/09/09/gramoxone.pdf?token=1568054589>
- "Gramoxone Super". Syngenta. 29 de octubre, 2020. <https://www.syngenta.cl/product/crop-protection/herbicida/gramoxone-r-super->.
- González Ulibarry, Paco. "Paraquat", Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. diciembre de 2019. https://obtienearchivo.bcn.cl/obtienearchivo?id=repositorio/10221/28170/1/Minuta_Paraquat.pdf.
- "Go Direct CO₂ Gas Sensor". Vernier. consultado 11 de diciembre, 2020. <https://www.vernier.com/product/go-direct-co2-gas-sensor/>.
- Harber, Friz & Joseph Weiss. "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts". *The Royal Society*. 15 de noviembre de 1934. <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1934.0221>.

- “HNS 15 W G13” OSRAM, consultado 11 de diciembre, 2020,
https://www.osram.es/ecat/PURITEC%20HNS%20UV-C-UV-C%20lamps%20for%20purification-L%C3%A1mparas%20ultravioleta-Industry-Illuminaci%C3%B3n%20especial/es/es/GPS01_1028570/ZMP_4021025/
- “Hoja de datos de seguridad”, Syngenta, abril, 2017,
https://www.syngenta.cl/sites/g/files/zhg471/f/hdsgramoxonesuper_abr2017.pdf?token=1511172489
- Huang, Yaohua Hui Zhan, Pankaj Bhatt, Shaohua Chen. “Paraquat Degradation From Contaminated Environments: Current Achievements and Perspectives.”. ResearchGate. *Frontiers in Microbiology*. Agosto de 2019. DOI: [10.3389/fmicb.2019.01754](https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01754).
- Kirk, Tim. *Physics for the IB diploma. Reino Unido: OXFORD University Press. 2014.*
- “L BLUE UVA 15 W/78 G5”. OSRAM. consultado 11 de diciembre, 2020.
https://www.osram.es/ecat/OSRAM%20BLUE%20UV-A-UV-A-L%C3%A1mparas%20ultravioleta-Industry-Illuminaci%C3%B3n%20especial/es/es/GPS01_1028577/ZMP_1164630/.
- Legrini O., E. Oliveros, & A. M. Braun, “Photochemical processes for water treatment” ACS Publications, Chemical Reviews, 1993, doi:10.1021/cr00018a003.
- “Line Spectra”. *Kognity*. consultado 11 de diciembre. 2020. <https://app.kognity.com/study/app/physics-hl-2016/atomic-nuclear-particle/discrete-radioactivity/line-spectra/>.
- Machulek , Amilcar Jr., Frank H. Quina, Fabio Gozzi, Volonir O. Silva, Leidi C. Friedrich & José E. F. Morales. “Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants”. *ResearchGate. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Departamento de Química – UFMS, Universidade de Sao Paulo, Instituto de Química and NAP-PhotoTech - USP, Universidade Federal de Sao Paulo, Escola Paulista de Engenharia – UNIFESP. enero de 2012.*
 DOI:10.5772/30995.
- Martínez Arroyo, María Amparo, Luis Gerardo Ruiz Suárez, Arturo Gavilán García, Ania Mendoza Cantú. “PERSPECTIVAS DE LAS IMPORTACIONES Y LAS EXPORTACIONES DE PLAGUICIDAS EN MÉXICO”. Gobierno de MÉXICO. *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), Secretaría de Medio Ambiente Y Recursos Naturales*. Junio de 2020,
<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/559746/PerspectivasImportacionesExportacionesPlaguicidas.pdf> .
- OHSUKA, Shinji, Haruyoshi TOYODA, Hisayoshi TAKAMOTO & Yoshiyuki OHTAKE. “The wave-particle duality of photons”. Photon terrace. *HAMAMATSU*. consultado 11 de diciembre 2020,
<https://photonterrace.net/en/photon/duality/>.
- Oliveira, Dinis Ricardo, José Duarte, Amparo Sánchez Navarro, Fernando Remião, M.L. Bastos, Félix Carvalho. “Paraquat Poisonings: Mechanisms of Lung Toxicity, Clinical Features, and Treatment”. ResearchGate. *Critical reviews in toxicology*. Febrero de 2008.

https://www.researchgate.net/publication/5686983_Paraquat_Poisonings_Mechanisms_of_Lung_Toxicity_Clinical_Features_and_Treatment.

"Paraquat dichloride (compound)". PubChem. *National Library of Medicine*. consultado 11 de diciembre. 2020. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Paraquat-dichloride#section=Spectral-Information>.

Pignatello, Joseph J., Ester Oliveros & Allison MacKay. "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, 2004. doi:10.1080/10643380500326564

"Práctica 4: Colorimetría, Ley de Beer-Lambert". *Universidad Autónoma de Madrid*. consultado 11 de diciembre, 2020. <http://www.qfa.uam.es/labqui/practicas/practica4.pdf>.

Quesada Peñate, Isabel. "METODOS NO CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON PRODUCTOS FARMACEUTICOS". *INSTITUTO NACIONAL POLITECNICO DE TOULOUSE-ESCUELA NACIONAL SUPERIOR DE INGENIEROS EN ARTES QUIMICAS Y TECNOLOGICAS*. Open Archive Toulouse Archive Ouverte. <https://oatao.univ-toulouse.fr/7839/1/quesada.pdf>.

Talbot, Christopher, Christopher Coates, & Richard Harwood. *IB diploma Química*. España: Vicens Vives, primera edición 2017.

Terán, Gina, Paola Poslingua & Carlos Banchón. "Dosificación mínima del reactivo Fenton para la remediación de agua contaminada con colorantes". *Enfoque UTE*. 6. (2015): -65 10.29019/enfoqueute.v6n3.70.

Apéndice 1: Cálculos de disolución del Paraquat:

De acuerdo a la hoja de especificaciones⁶³ hay 200g de Paraquat en un litro

1 mol de Paraquat = 257.159g

0.777 moles = 200 g

\therefore hay 7.77×10^{-4} moles en 1 cm^3

El Gramoxone se diluyó dos veces para llegar a la concentración con la que se realizaron los experimentos, la primera:

$$\text{Disolución}_1 = \frac{5 \pm 0.04 \text{ cm}^3 \text{ de Paraquat}}{500 \pm 0.20 \text{ cm}^3 \text{ de agua}} \Rightarrow \text{Concentración}_1$$

$$= 7.77 \pm 0.84\% \times 10^{-4} \text{ moles por } 100 \text{ cm}^3 \Rightarrow \text{hay } 7.77 \times 10^{-6} \text{ moles en } 1 \text{ cm}^3$$

Y la segunda:

$$\begin{aligned} \text{Disolución}_2 &= \frac{7.0 \pm 0.6 \text{ cm}^3 \text{ de Disolución}_1}{1000 \pm 0.30 \text{ cm}^3 \text{ de agua}} \Rightarrow \text{Concentración}_1 \\ &= 5.44 \pm 1.7\% \times 10^{-6} \text{ moles por } 100 \text{ cm}^3 \\ &= 5.44 \pm 1.7\% \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

63

<https://www.syngenta.com.mx/sites/g/files/zhg501/f/media/2019/09/09/gramoxone.pdf?token=1568054589>

Apéndice 2: hoja de especificaciones del Paraquat:



FICHA TÉCNICA

A. GENERALIDADES DEL PRODUCTO

"COMPOSICIÓN PORCENTUAL"

INGREDIENTES ACTIVOS:	% EN PESO
paraquat: Sal dicloruro del ion 1,1'-dimetil-4,4' bipyridinio. "Con un contenido del ion bipyridinio no menor de 72.4%" (Equivalente a 200 g de i.a./L a 20°C).	25.00
INGREDIENTES INERTES:	
Diluyente, humectantes y estabilizantes.	75.00
REG.: RSCO-HEDE-0244-004-013- 025	TOTAL 100.00

®Marca Registrada de una Compañía del Grupo Syngenta.

B. CARACTERÍSTICAS

Gramoxone es un herbicida de contacto, no selectivo que controla la maleza indicada en esta etiqueta.

Gramoxone es un herbicida con un rápido control de la maleza, sin efecto residual en el suelo. Generalmente, el producto controla totalmente a la maleza en cuatro o cinco días sin afectar a los posteriores cultivos por residuos en el suelo. En el caso de cultivos manejados con acolchados evite que el producto quede sobre el plástico ya que al no tener contacto con el suelo no sufriría de su degradación natural y podría entrar en contacto con el cultivo durante el trasplante.

Gramoxone es absorbido rápidamente por los tejidos vegetales y esto evita el lavado por la lluvia. Por su modo de acción, requiere de un surfactante no iónico para asegurar una mejor penetración.

Gramoxone por ser un herbicida de contacto, no afecta los cultivos leñosos, siempre y cuando la aspersión toque únicamente las partes leñosas del cultivo.

C. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Ingrediente activo:	Paraquat (25.00%); Equivalente a 200 g de i.a./L
Estado Físico:	Solución acuosa
Color:	Azul verdoso oscuro
Olor:	Característico
pH:	6.5 - 7.5
Propiedades de oxidación:	No es oxidante
Propiedades explosivas:	No es explosivo
Densidad:	1.08 g/cm ³ a 20°C
Solubilidad en agua:	620 g/L a 20°C
Presión de vapor:	23.7 mmHg a 25°C



D. RECOMENDACIONES

CULTIVO	DOSIS L/Ha	EPOCA DE APLICACION
Frutales y Perennes: Plátano, café, papaya, guayabo, aguacate, manzano, peral, cítricos, durazno, nogal y alfalfa.	2.0 - 3.0	Evite que la aspersión bañe las partes no leñosas o verdes de los árboles. Realice las aplicaciones post-emergentes a la maleza dirigiendo la aspersión. Aplique cuando la maleza se encuentre en activo crecimiento, con una altura entre 5 y 15 cm.
Cultivos en surco: Papa, pepino, lechuga, melón, col, soya, sandía, jitomate, caña de azúcar, maíz, piña, cártamo, girasol, chicharo, cebolla, espárrago, frijol, brócoli, zanahoria, coliflor y calabacita.	2.0 - 3.0	Momento de aplicación respecto al cultivo: Aplique en pre-siembra o pre-emergencia de los cultivos anuales (aplicación total). Aplique entre hileras cuando los cultivos en surco ya han crecido (40 a 50 cm), dirija la aspersión a la maleza utilizando equipo protector (campana). Momento de aplicación respecto a la maleza: Aplique en post-emergencia de la maleza cuando esta se encuentre en activo crecimiento, con una altura entre 5 y 15 cm y dirigiendo la aspersión.

DESECACIÓN Y/O DEFOLIACIÓN

CULTIVO	DOSIS L/Ha	RECOMENDACIÓN
Frijol Soya	0.5 - 1.5	Cuando el grano esté maduro.
Caña de azúcar	1.5 - 3.0	Desecación, queme y coseche de 4 a 7 días después de la aplicación.
Cártamo Girasol	1.5 - 3.0	Cuando el grano esté maduro.
Algodón (1)	1.0 - 2.0	Cuando el 80 a 95% de las bellotas estén abiertas y el resto maduras.
Algodón (2)	0.5	En combinación con un litro de defoliante fosforado, con 60 a 70% de bellotas abiertas y el resto maduras.

() = Son condiciones de aplicación diferentes, se elegirá la adecuada según programación de cosecha.

MALEZA CONTROLADA DE HOJA ANCHA

NOMBRE COMÚN	NOMBRE CIENTÍFICO
Lechosa	<i>Euphorbia</i> sp.
Higuerilla	<i>Ricinus communis</i>
Tomatillo	<i>Physalis</i> sp.
Verdolaga	<i>Portulaca oleracea</i>
Quelite	<i>Amaranthus</i> sp.
Lengua de pájaro	<i>Polygonum aviculare</i>
Quelite cenizo	<i>Chenopodium album</i>
Polígono trepador	<i>Polygonum convolvulus</i>
Girasol	<i>Helianthus annuus</i>
Quesito	<i>Anoda cristata</i>
Trébol dulce	<i>Melilotus indicus</i>
Oreja de ratón	<i>Sida heredacea</i>
Nabo silvestre	<i>Brassica campestris</i>

Producto: Gramoxone®

Versión: 1

Fecha: 11 de Septiembre, 2017

Página 2 de 4



Documento exclusivamente informativo sin valor legal. El único documento que avala el uso autorizado de un plaguicida es el Registro Sanitario Coordinado (RSCC) emitido por la COFEPRIS. Para mayor información favor de consultar la hoja de seguridad de materiales de acuerdo a la NOM 018 STPS.



MALEZA CONTROLADA DE HOJA ANGOSTA:

NOMBRE COMÚN	NOMBRE CIENTÍFICO
Zacate Grama	<i>Cynodon dactylon</i>
Pata de Gallina ó Fresadilla	<i>Digitaria sanguinalis</i>
Zacate Pinto	<i>Echinochloa colona</i>
Zacate Johnson	<i>Sorghum halepense</i>
Alpistillo	<i>Phalaris minor</i>
Avena loca	<i>Avena fatua</i>

TIEMPO DE REENTRADA A LAS ÁREAS TRATADAS: 12 HORAS.

E. MÉTODO PARA PREPARAR Y APLICAR EL PRODUCTO

Vierta el contenido del envase a la dosis recomendada en la cantidad de agua suficiente y mezcle. Aplíquense las dosis altas cuando la vegetación sea densa o en el primer tratamiento. Evite bañar los tejidos no leñosos de los cultivos con **Gramoxone** no causa daños al asperjarlo sobre la corteza madura, pero si causará daños si se aplica sobre las partes verdes de las plantas cultivadas. En los cultivos arbóreos o arbustivos establecidos, no aplique a la corteza inmadura del tronco o a los tallos.

Cuando mezcle **Gramoxone** utilice agua limpia, libre de sedimentos. Cuando aplique este producto mediante aspersora manual, la concentración de la mezcla no debe rebasar el 1%. Es decir, en una aspersora conteniendo 15 L de agua no deben diluirse más de 150 mL de **Gramoxone**. No aplique este producto con aspersora manual de ultra bajo volumen.

USO DE EQUIPO PERSONAL



PRECAUCIÓN

Banda toxicológica color Amarillo

F. CONTRAINDICACIONES

En aplicaciones terrestres, aplíquense las dosis altas cuando la vegetación sea densa o en el primer tratamiento.

En aplicaciones aéreas todas las aplicaciones de **Gramoxone** requieren de una buena cobertura, use los volúmenes y dosis mayores cuando el follaje a tratar sea muy denso.

Evítese que la aspersión se desvíe a otros cultivos, **Gramoxone** destruye todos los tejidos verdes.

G. FITOTOXICIDAD

Gramoxone por ser un herbicida **de contacto no selectivo**, es fitotóxico si no se utiliza solamente en las especies sujetas a control, se emplea adecuadamente y se cumplen las medidas de seguridad mencionadas.

Producto: Gramoxone®

Versión: 1

Fecha: 11 de Septiembre, 2017

Página 3 de 4

syngenta

Documento exclusivamente informativo sin valor legal. El único documento que avala el uso autorizado de un plaguicida es el Registro Sanitario Coordinado (RSCO) expedido por la COFEPRIS. Para mayor información favor de consultar la hoja de seguridad de materiales de acuerdo a la NOM 018 STPS.

Apéndice 3: Diseño del primer reactor de fotocátalisis:

En la primera fase de experimentación, se construyó un reactor de fotocátalisis en el que se colocaron las seis lámparas (imagen 13):

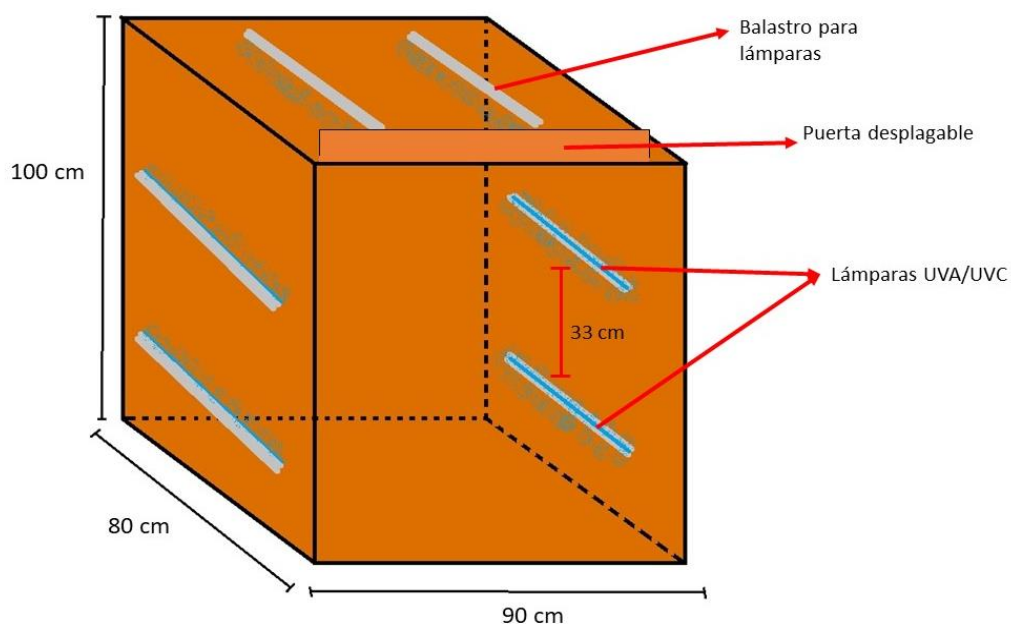


Imagen 13: diagrama del primer reactor de fotocátalisis. Consistía en una caja de madera a la que se le atornillaron los balastos para poder cambiar de lámparas cuando se quisiera probar con luz UVA o UVC

Además, el reactor estaba forrado por dentro de papel aluminio para reflejar la mayor cantidad de luz posible. En el montaje experimental completo (imagen 14) se colocaron cinco agitadores sobre una base grande de plástico, ya que el punto con mayor flujo de fotones se encontraba en el centro del reactor. En la imagen 9 se muestra el montaje físico.

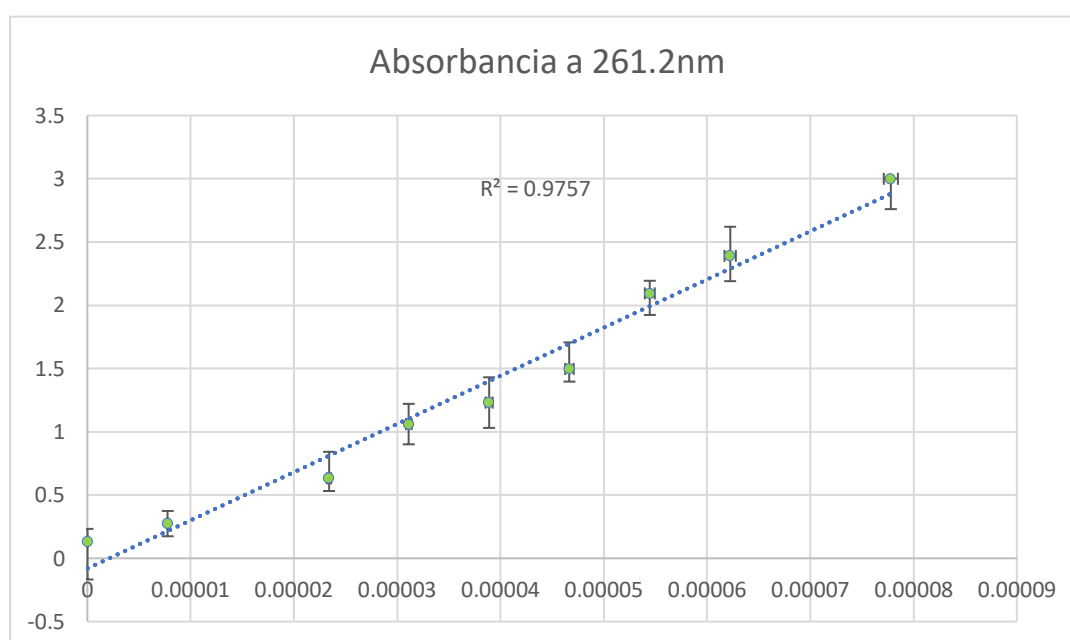


Imagen 14: montaje experimental del primer reactor de fotocátalisis, visto desde afuera (derecha) y desde adentro (izquierda). Cabe recalcar que en la foto de la derecha se estaba haciendo una prueba preliminar, por lo que se aprecian seis recipientes en lugar de cinco, sólo dos lámparas se encuentran encendidas, y las paredes todavía no están completamente forradas de aluminio.

Apéndice 4: Curva de calibración

Para poder medir la concentración del Paraquat en función de su absorbancia, se construyó una curva de calibración graficando valores de absorbancia de muestras de concentración conocida (gráfica 2). Para cada concentración se tomaron tres muestras para analizar, y se reportó el promedio. La incertidumbre en el eje y fue la desviación más grade del promedio, y la incertidumbre en el eje x fue la incertidumbre acumulada de los equipos de medición.

Como se puede observar, la absorbancia es una función lineal de la concentración, tal como lo describe la ley de Beer-Lambert.⁶⁴



Gráfica 2: curva de calibración de absorbancia en 261.2nm del Paraquat, con la desviación del promedio como incertidumbre en el eje y, y la incertidumbre acumulada del equipo para medir volúmenes como incertidumbre en el eje x (apenas visible).

Apéndice 5: Procedimiento experimental de experimentos preliminares

⁶⁴ "Práctica 4: Colorimetría, Ley de Beer-Lambert, *Universidad Autónoma de Madrid*, consulado 11 de diciembre, 2020, <http://www.qfa.uam.es/labqui/practicas/practica4.pdf>

Nota: los pasos para preparar la solución a degradar son los mismos que para la experimentación principal.

En cada ronda de pruebas se preparó un decímetro cúbico de solución: primero, se llenó el matraz de 1000cm³ con agua y se le colocó en una parrilla de agitación, luego se agregó C₃COOH glacial hasta que el pH bajara a tres (medido con tiras de pH), después se agregó el Parraquat, y por último el FeSO₄⁶⁵. La solución se dejó agitando hasta que ya no se observaran partículas suspendidas de FeSO₄ (aproximadamente 10 minutos); una vez pasado esto, se volvió a medir el pH, y se tomó una muestra para analizar en el espectrofotómetro. Después, se agregaron 200cm³ de la solución a cinco recipientes que se colocaron en el reactor sobre cinco parrillas de agitación magnética. Luego, se agregó la cantidad respectiva de H₂O_{2(l)} a cada recipiente, e inmediatamente se cerró la puerta del reactor, se encendieron las lámparas y se inició el temporizador .

Se tomaron muestras en 5, 15, 25, 35, 45, 75, 95, 115 y 135 minutos. A partir de la toma en el minuto 75 se centrifugó la mezcla durante diez minutos antes de analizarla, ya que se empezaron a precipitar partículas de cafés de hierro, probablemente como consecuencia de un aumento en el pH por la foto-degradación del ácido. De hecho, una vez terminada la reacción se formaba un grueso asiento café en el fondo de los recipientes si se les dejaba de agitar por unos minutos. Un punto a remarcar es que, dado que la radiación UV puede llegar a ser dañina para los ojos, se utilizaron en todo momento lentes con filtro UV y se limitó el tiempo de exposición al mínimo posible

⁶⁵ Todas las cantidades fueron agregadas tras realizar los cálculos estequiométricos necesarios para determinar la masa y/o volumen equivalente a la cantidad molar elegida.

Apéndice 6: Resultados del análisis por espectrofotometría

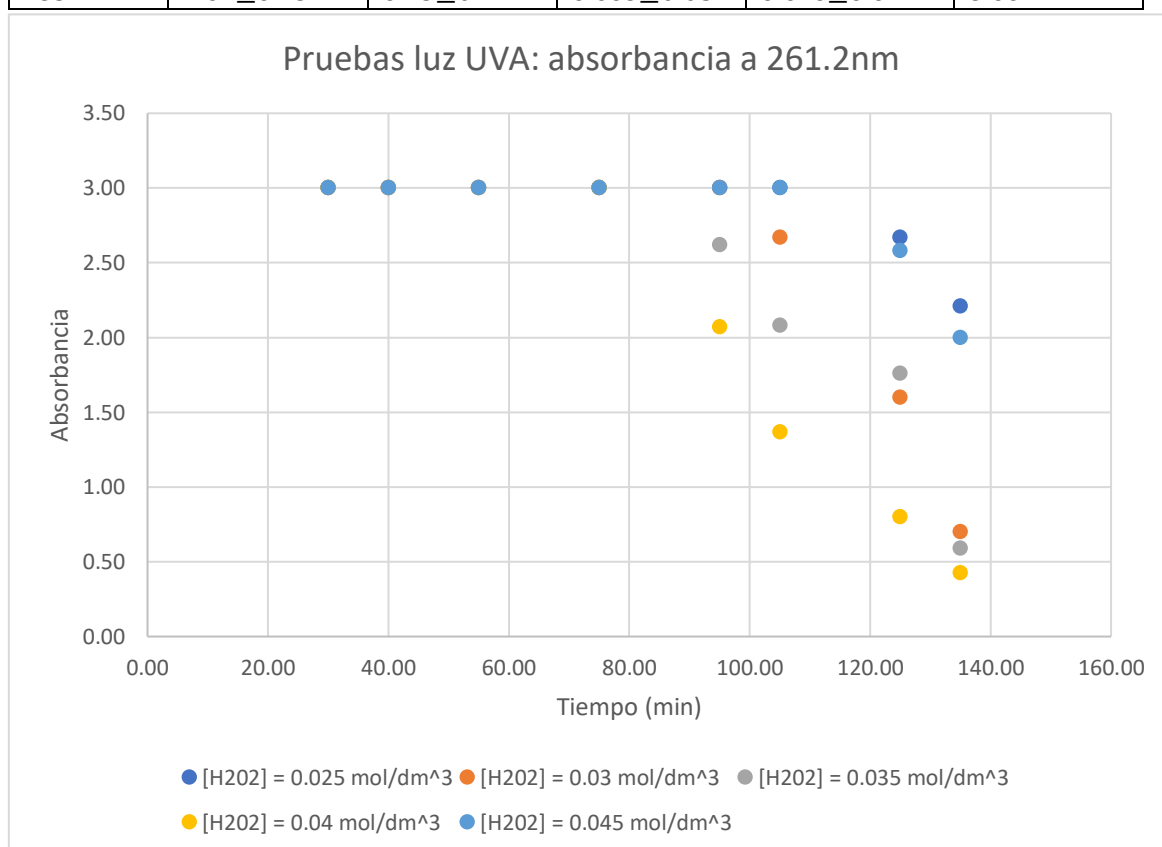
Se realizaron tres pruebas de cambio en absorbancia para cada longitud de onda en el segundo reactor , luego se tomó el promedio de absorbancia en cada intervalo y se calculó la desviación del promedio como la distancia entre el promedio y el dato más disperso (tablas 6 y 7).

Tabla 6

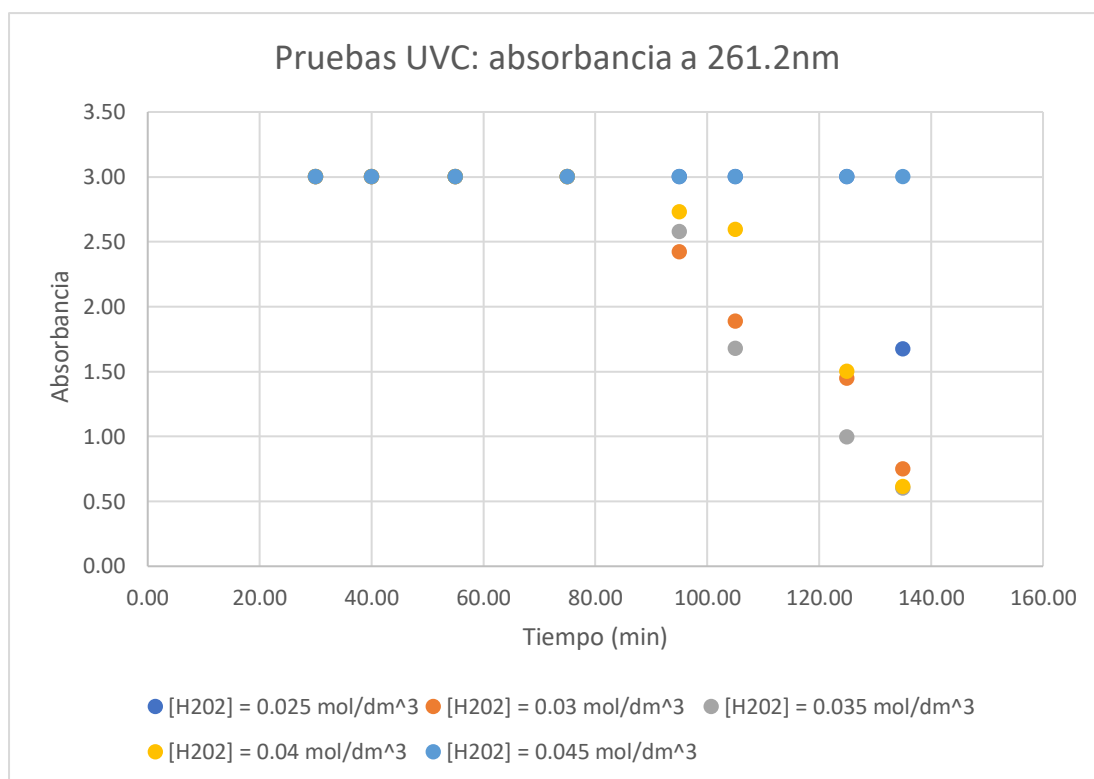
UVA					
	Absorbancia promedio en 261.2 nm				
Tiempo (min) ± 1.6 $\times 10^{-4}$	[H ₂ O ₂] = 0.025 mol dm ⁻³	[H ₂ O ₂] = 0.030 mol dm ⁻³	[H ₂ O ₂] = 0.035 mol dm ⁻³	[H ₂ O ₂] = 0.040 mol dm ⁻³	[H ₂ O ₂] = 0.045 mol dm ⁻³
30	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
40	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
55	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
75	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
95	3.00	3.00	2.62 \pm 0.41	2.07 \pm 0.30	3.00
105	3.00	2.76 \pm 0.17	2.08 \pm 0.17	1.37 \pm 0.09	3.00
125	2.67 \pm 0.13	1.60 \pm 0.19	1.76 \pm 0.22	0.80 \pm 0.12	2.58 \pm 0.26
135	2.21 \pm 0.23	0.700 \pm 0.06	0.59 \pm 0.12	0.43 \pm 0.27	2.00 \pm 0.34

Tabla 7

UVC					
	Absorbancia promedio en 261.2 nm (unidades de absorbancia)				
Tiempo (min) $\pm 1.6 \times 10^{-4}$	[H ₂ O ₂] = 0.025 mol dm ⁻³	[H ₂ O ₂] = 0.030 mol dm ⁻³	[H ₂ O ₂] = 0.035 mol dm ⁻³	[H ₂ O ₂] = 0.040 mol dm ⁻³	[H ₂ O ₂] = 0.045 mol dm ⁻³
30	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
40	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
55	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
75	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
95	3.00	2.42 \pm 0.26	2.57 \pm 0.43	2.73 \pm 0.27	3.00
105	3.00	1.88 \pm 0.01	1.68 \pm 0.11	2.59 \pm 0.41	3.00
125	3.00	1.44 \pm 0.20	1.00 \pm 0.31	1.50 \pm 0.32	3.00
135	1.67 \pm 0.25	0.75 \pm 0.11	0.603 \pm 0.03	0.610 \pm 0.02	3.00



Gráfica 3: Cambio en absorbancia en la longitud de onda característica del Paraquat en las pruebas con radiación UVA. Las incertidumbres no se incluyeron en la gráfica ya que dificultaban la visualización de los datos.



Gráfica 4: Cambio en absorbancia en la longitud de onda característica del Paraquat en las pruebas con radiación UVC. Las incertidumbres no se incluyeron en la gráfica ya que dificultaban la visualización de los datos.

Se puede observar claramente, a pesar de haber comenzado a tomar datos luego de 40 minutos, la interferencia del $H_2O_{2(l)}$, ya que no se empiezan a observar cambios hasta después de 95 minutos. Sin embargo, los cambios en el espectro completo de absorbancia son claros desde mucho antes (imagen 15).

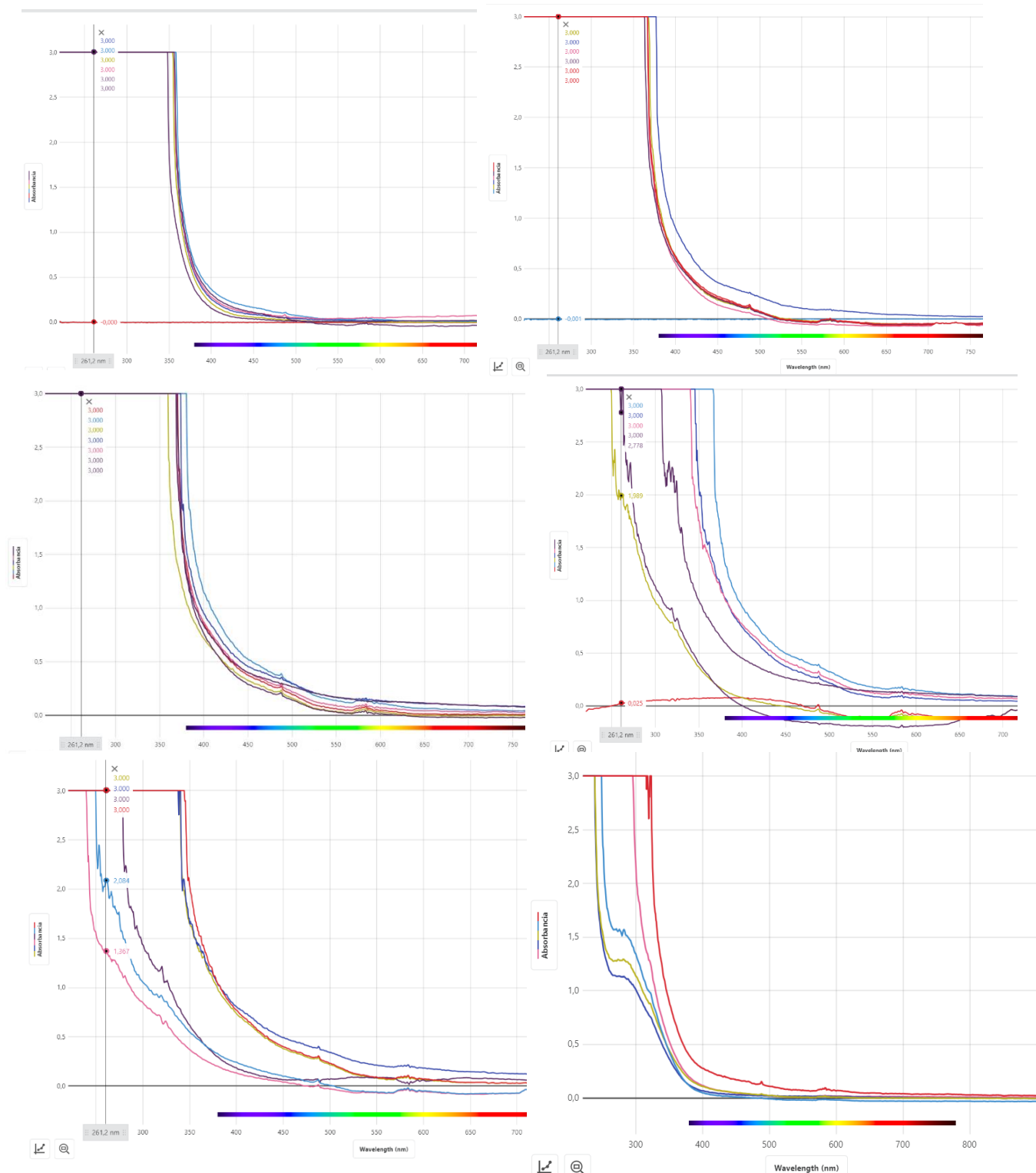


Imagen 15: espectro de absorción de las solución [Paraquat]= $5.44 \times 10^{-5} \pm 1.7\% \text{ mol dm}^{-3}$ pH=3, $[Fe_{(s)}^{2+}] = 1.8 \cdot 0.0366\% \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ y $[H_2O_2] = 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, \text{ y } 0.45 \text{ mol dm}^{-3}$ tras 30, 40, 55, 95, 115, 135 minutos de reacción. Nota: los colores solamente representan el orden en el que se midió la muestra por lo que una misma concentración de H_2O_2 se puede expresar en diferentes colores.

También hubo claras diferencias entre las diferentes concentraciones de $H_2O_{2(l)}$. En ambas longitudes de onda, la concentración más baja tuvo muchísimo menos cambio en absorbancia,

y por lo tanto menor porcentaje de degradación. A partir de ahí, la degradación final fue incrementando conforme aumentaba la concentración de $H_2O_{2(l)}$ hasta que se llegó a $[H_2O_2] = 0.045 \text{ mol dm}^{-3}$, en donde la absorbancia final volvió a subir. Esto contradice la hipótesis inicial y probablemente se deba a un aumento en la competencia del $H_2O_{2(l)}$ por los radicales $HO\bullet_{(aq)}$ y $HO_2\bullet_{(aq)}$.

Si se hicieran cálculos de velocidad con estos datos, se obtendría un resultado de la degradación holística del reactivo de Fenton junto con Paraquat, ya que el método espectroscópico escogido no puede diferenciar entre ambos.

