



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

"La Tierra no es de nosotros, nosotros somos de la Tierra"

DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE GLIFOSATO EN MUESTRAS DE AGUA DE LA LOCALIDAD DE TENAMPULCO, PUEBLA

Tesis

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta:

Ing MyE. RODRIGO RAMOS HERNÁNDEZ

Director de tesis:

Dra. Alia Méndez Albores

Codirector:

Dr. Miguel Ángel González Fuentes

H. Puebla de Zaragoza

Septiembre de 2018



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES



“La Tierra no es de nosotros, nosotros somos de la Tierra”

**DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE
GLIFOSATO EN MUESTRAS DE AGUA DE LA LOCALIDAD
DE TENAMPULCO, PUEBLA**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta

RODRIGO RAMOS HERNÁNDEZ

Comité tutorial:

Director	Dra. Alia Méndez Albores
Co-Director	Dr. Miguel Angel González Fuentes
Integrante Comité Tutorial	Dra. Eduardo Torres Ramírez
Integrante Comité Tutorial	Dra. Edith Chávez Bravo
Integrante Comité Tutorial	Dr. Delfino Reyes López

Septiembre 2018



C. RODRIGO RAMOS HERNÁNDEZ

Por este conducto me permito comunicarle que los miembros del jurado integrado por:

<i>Dr. Delfino Reyes López</i>	<i>Presidente</i>
<i>Dra. Sonia Emilia Silva Gómez</i>	<i>Secretario</i>
<i>Dra. Erika Méndez Albores</i>	<i>1er. Vocal</i>
<i>Dr. Ricardo Dario Peña Moreno</i>	<i>2do. Vocal</i>
<i>Dra. Elsa Iracena Castañeda Roldán</i>	<i>Suplente</i>

Designado para la defensa de su tesis "*Degradación fotoelectrocatalítica de Glifosato en muestras de agua de la localidad de Tenampulco, Puebla*" han manifestado mediante su voto que ésta cumple con los méritos suficientes para ser defendida como tesis de grado de Maestría en Ciencias Ambientales, por lo que este Posgrado le autoriza la impresión de la misma.

Sin otro asunto en lo particular, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"PENSAR BIEN, PARA VIVIR MEJOR"

H. PUEBLA DE Z., SEPTIEMBRE 18 DE 2018

E. Torres R.

DR. EDUARDO TORRES RAMÍREZ
COORDINADOR



ETR/agg
c.c.p. Archivo
c.c.p. Minutario

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para poder realizar satisfactoriamente este trabajo de investigación

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Programa II. Investigación y Posgrado. Aseguramiento de la calidad en el Posgrado. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2013-2017.

A la doctora Alia Méndez, por ser una gran directora de tesis, una fuente de motivación y principalmente, una gran amiga, he aprendido mucho de usted, gracias por la confianza depositada en mí para llevar a cabo este proyecto y por todos los consejos que me ha brindado, no solo en lo académico, sino también en lo personal, no me alcanzan las palabras para expresarle toda mi gratitud, agradezco a Dios el haber podido conocerla.

Al doctor Miguel Angel, por el apoyo como coasesor, por todas las facilidades y ayuda para llevar a cabo toda la parte experimental de este proyecto, porque he sabido reconocer en su persona no solo a un asesor, sino también a un amigo.

Al doctor Eduardo Torres, pocas son las personas por las que se llega a sentir admiración, respeto, confianza y un gran sentido de amistad, le agradezco por siempre brindarme su apoyo, gracias por los consejos, por la motivación no solo en lo académico, también en lo personal.

Al doctor Delfino Reyes por las facilidades para realizar este trabajo, por la ayuda en las salidas de campo y por todos los consejos de buena voluntad.

A la doctora Erika Méndez, los consejos y crítica constructiva son siempre bienvenidos, y su caso no ha sido la excepción, siempre es grato aprender de los mejores.

A las doctoras Edith Chávez, Sonia Emilia Silva, Elsa Castañeda y al Dr. Ricardo Darío por los comentarios para mejorar este trabajo.

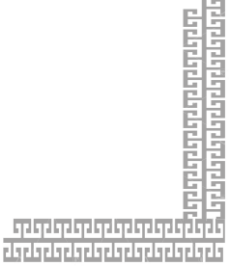




AGRADECIMIENTOS

A mis compañeros de laboratorio, que con su amistad y ocurrencias hicieron amena mi estancia durante este proyecto, Aline, Lulú, Juan, Selene, Ivonne, Paulina, José Luis, Eduardo Sánchez, Gaby, Karen momentos felices los compartidos.

A todos mis compañeros y compañeras de la maestría, por los dos años compartidos y por todo lo vivido juntos.



DEDICATORIAS

Un hombre se motiva por lo que ama y por lo que cree, esa ha sido mi filosofía de vida, y amo a lo más hermoso que existe en mi vida, ahora son dos personas las que me impulsan y han hecho que vea la vida con otros ojos, son dos personitas que me motivan e inspiran a seguir aun cuando siento que las adversidades son mayores que mi propia voluntad, estas personitas son mi hija Avril Camila y mi pequeño hijo Rodrigo, en mi corazón espero que gusten de la ciencia y el estudio igual o más que su papá. Ojalá nunca se detengan y luchen fuertemente por todos sus sueños, porque solo con el sudor de uno mismo, se valora lo mucho o poco que se consigue en esta aventura llamada vida. Les pido que busquen siempre la felicidad, recuerden que las grandes personas nunca están conformes con lo que hacen, siempre buscan la perfección, nunca están plenas. Las grandes personas buscan el motivo de su vida, eso que los hace diferentes, y esa, queridos hijos míos, esa es tu tarea.

*“El mundo no es todo alegría y color. Es un lugar terrible y por muy duro que seas, es capaz de arrodillarte a golpes y tenerte sometido permanentemente si no se lo impides. **Ni tú, ni yo, ni nadie golpea más fuerte que la vida.** Pero no importa lo fuerte que golpeas, sino lo fuerte que pueden golpearte y lo aguantas mientras avanzas, hay que soportar sin dejar de avanzar, así es como se gana. Si tú sabes lo que ganas, ve y consigue lo que te mereces, pero tendrás que soportar los golpes. **Y no puedes estar diciendo que no estás donde querías llegar por culpa de él, de ella o de nadie.** Eso lo hacen los cobardes y tú no lo eres; tú eres capaz de todo; y cuando sientan que ya no pueden más, yo siempre les gritaré, **¡levántense, porque su padre los ama!**”*

A mi hermosa esposa, a mi María José, la vida es pesada y dura, pero desde que te conocí supe que contigo podía compartir mis penas y miedos, mis éxitos y fracasos, porque a tu lado la vida es bella, con nuestros defectos y virtudes, haz estado siempre ahí para ayudarme a cumplir mis metas, tal vez incluso a costa de las tuyas, ¡gracias por todo lo que me has regalado!

A mi padre, Francisco Antonio, por inculcarme desde pequeño el amor a la ciencia y al estudio, por siempre luchar para brindarme lo mejor, por estar ahí en situaciones en las que muchos otros simplemente se hubieran ido, por demostrarme que los imposibles sólo están en la mente, por amarme tanto como yo a ti, y por enseñarme que el amor más grande y puro es el que existe de padres a hijos.

A mi madre Mercedes, que siempre ha creído en mí, por hacerme recobrar las ganas en los problemas que he enfrentado y por hacerme creer que mi destino está más allá del que incluso yo pudiera imaginar. No sé qué haría sin esos consejos y esos recuerdos que hicimos juntos y que recuerdo cuando las cosas son difíciles.

A mis hermanas, Lety y Rocio, por estar ahí y ayudarme, por ser excelentes tías para mis hijos, por saber ser hermanas y amigas, porque siempre me alegran los días.

Finalmente, quiero agradecer y dedicar este trabajo a Dios, ya que como dije, también me motivo por lo que creo, gracias por brindarme a mi familia, por darnos esos lazos de unión y esa amistad tan bonita y plena, por todas las pruebas que ha puesto en mi camino haciendo que valore cada pequeña cosa que poseo en esta fugaz vida, aunque en momentos sienta que la fuerza me abandona

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL 1

ÍNDICE DE FIGURAS 4

ÍNDICE DE TABLAS 6

RESUMEN 1

1. INTRODUCCIÓN 2

2. MARCO TEÓRICO 4

 2.1 Las Ciencias Ambientales 4

 2.2 Contaminación del agua 4

 2.3 Generalidades sobre plaguicidas 5

 2.3.1 Plaguicidas 5

 2.3.2 Herbicidas 6

 2.3.3 Herbicidas y agricultura 6

 2.4 El glifosato 7

 2.4.1 Daños ambientales y a la salud humana derivados de la contaminación de agua por glifosato 8

 2.4.2 Contaminación hídrica por glifosato 9

 2.4.3 Situación del glifosato en México 11

 2.4.4 Marco legal: glifosato en México 12

 2.3.8 Métodos para la degradación de glifosato en agua 13

 2.5 Procesos de oxidación avanzada 14

 2.5.1 Fotocatálisis 14

 2.5.2 Electrocatálisis 15

 2.5.3 Foelectrocatalisis 16

 2.6 La complejidad del problema ambiental que representa la contaminación del agua por glifosato 18

 2.7 Zona de estudio: localidad de Tenampulco, Puebla 21

3. JUSTIFICACIÓN 23

4. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN 24

5. HIPÓTESIS 24

6 OBJETIVOS 25

6.1 Objetivo general	25
6.2 Objetivos particulares.....	25
7. METODOLOGÍA.....	26
7.1 Fase de laboratorio.....	26
7.1.1 Equipos y reactivos	26
7.1.2 Síntesis de BiOI/BiOCl-SnO ₂ /Sb por el método solvotérmico	27
7.1.3 Obtención del fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO ₂ /Sb	28
7.1.4 Construcción de una curva de calibración para la detección por UV-vis del herbicida glifosato en la matriz agua.....	29
7.1.5 Establecimiento de los experimentos de degradación de glifosato en muestras sintéticas por fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis	31
7.2 Fase de campo.....	32
7.2.1 Método de muestreo	32
7.2.2 Elección de los puntos de muestreo	33
7.2.3 Caracterización de las muestras de agua provenientes de la zona de estudio.....	33
7.3 Análisis estadísticos	33
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
8.1 Caracterización fisicoquímica del material BiOI/BiOCl-SnO ₂ /Sb.....	34
8.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	34
8.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
8.1.3 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	35
8.1.4 Caracterización por voltamperometría cíclica (VC).....	36
8.2 Pruebas de degradación con fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis usando el fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO ₂ /Sb.....	40
8.2.1 Estudio de adsorción de glifosato sobre el fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO ₂ /Sb	40
8.2.2 Comparación de los procesos de fotocatalisis y electrocatalisis con la fotoelectrocatalisis en la degradación de glifosato	41
8.3 Experimentos complementarios para fotoelectrocatalisis	45
8.3.1 Efecto del pH en la fotoelectrocatalisis.....	45
8.3.2 Reutilización del fotoánodo	46
8.3.3 Determinación cualitativa de los radicales hidroxilo	46
8.3.4 Medición del carbono orgánico total (COT)	48

8.4	Análisis estadístico	50
8.5	Análisis descriptivo: uso de glifosato en el municipio de Tenampulco	51
8.6	Toma de las muestras de agua.....	57
8.7	Análisis fisicoquímico de las muestras de agua muestreadas.....	61
8.8	Aplicación del tratamiento fotoelectrocatalítico en muestras de la localidad de Tenampulco	61
9.	CONCLUSIONES.....	64
10.	CONSIDERACIONES FINALES Y RECOMENDACIONES	65
11.	ANEXOS	66
	Anexo I: Síntesis y determinación de la actividad fotocatalítica de BiOI/BiOCl sintetizado por diversos métodos.....	66
	I.I Método electroquímico.....	66
	I.II Precipitación química.....	67
	I.III BiOI por método solvotérmico	67
	I.IV BiOI/BiOCl por método solvotérmico	68
	I.V Pruebas de degradación de glifosato en muestras sintéticas por fotocatalisis empleando BiOI/BiOCl sintetizado por diversos métodos.....	68
	Anexo II: Síntesis y determinación de la actividad electrocatalítica de SnO₂/Sb por diversos métodos	69
	II.I Electrodeposición.	70
	II.II Método solvotérmico	70
	II.III Pruebas de degradación de glifosato en muestras sintéticas por electrocatalisis empleando SnO ₂ /Sb sintetizado por diversos métodos.....	70
	Anexo III: Formato de la entrevista productores	72
	Anexo IV: Formato de la entrevista productores.....	75
12.	BIBLIOGRAFÍA	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura química del glifosato 8

Figura 2: Representación esquemática de la fotoelectrocatalisis (R. Ramos, 2017) 17

Figura 3: Complejidad del problema ambiental generado de la contaminación de agua por glifosato (R. Ramos, 2018) 19

Figura 4: Ubicación del municipio de Tenampulco, Puebla (INEGI,2016) 21

Figura 5: Metodología usada para el desarrollo de esta tesis 26

Figura 6: Aspecto del material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb sintetizado por el método solvotérmico (R. Ramos, 2018) 28

Figura 7: Aspecto del fotoánodo de Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb (R. Ramos, 2017) 29

Figura 8: Muestras de glifosato a diferentes concentraciones después del proceso de derivatización 30

Figura 9: Espectros de UV-vis obtenidos después de la derivatización de diferentes concentraciones de glifosato 30

Figura 10: Curva de calibración de glifosato, usando espectrofotometría UV-vis 31

Figura 11: Metodología para los experimentos de fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis usando el fotoánodo modificado con el material sintetizado..... 32

Figura 12: Espectros DRX para a) SnO₂, b) BiOI/BiOCl..... 34

Figura 13: Imágenes SEM del material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb, sintetizado por el método solvotérmico propuesto a 10,000 y 20,000 X..... 35

Figura 14: Composición elemental del material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb sintetizado por método solvotérmico 36

Figura 15: Voltamperogramas cíclicos a 0.1 V/s obtenidos para: GE) electrodo de trabajo grafito-epoxi GE, FC) GE-BiOI/BiOCl , EC) GE-SnO₂/Sb y FEC)GE-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb en 0.2 mol/L de Na₂SO₄ 37

Figura 16: Voltamperogramas cíclicos a 0.1 V/s para: Bi(NO₃)₃) Electrodo de GE en 5 mM de Bi(NO₃)₃+ 0.2 mol/L de Na₂SO₄, FC) Electrodo de Al-BiOI/BiOCl en 0.2 mol/L de Na₂SO₄ 39

Figura 17: Cinética de adsorción de glifosato sobre el fotoánodo de Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb 40

Figura 18: Espectros de UV-vis de glifosato durante los procesos de FC) fotocatalisis, EC) electrocatalisis y FEC) fotoelectrocatalisis empleando el fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb 41

Figura 19: Cinéticas de degradación de glifosato mediante los diferentes procesos de tratamiento FC) fotocatalisis, EC) electrocatalisis, FEC) fotoelectrocatalisis empleando Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb 43

Figura 20: Comparación de las cinéticas de degradación de glifosato usando electrocatalisis (EC), fotocatalisis (FC) y fotoelectrocatalisis (FEC) con Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb 44

Figura 21: Efecto del pH inicial en disolución sobre el porcentaje de fotoelectrodegradación de glifosato usando Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb..... 45

Figura 22: Eficiencia de degradación del glifosato tras la reutilización del fotoánodo 46

Figura 23: Reacción de hidroxilación del ácido tereftálico 47

Figura 24: Espectros de fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico, a diferentes tiempos de tratamiento por fotoelectrocatalisis a) 0 min, b) 15 min, c) 30 min d) 45 min e) 60 min f) 75 min 48

Figura 25: Datos del análisis estadístico por Minitab 51

Figura 26: Cultivos de maíz entre surcos de naranjo (Foto de R. Ramos, 2017) 52

Figura 27: Cultivo de maíz en el municipio de Tenampulco, Puebla (Foto de R. Ramos, 2017) 53

Figura 28: *Juncus loureiroana*, especie resistente al herbicida glifosato (Foto de R. Ramos, 2017) 54

Figura 29: Envases vacíos de herbicidas dejados a la intemperie, cerca de un arroyo (Foto de R. Ramos, 2017) 56

Figura 30: Mapa base de Tenampulco con los sitios de muestreo (R. Ramos, 2017) 58

Figura 31: Espectros de UV-vis de las diferentes muestras artificialmente contaminadas con glifosato a 50 ppm antes (banda azul) y después (banda roja) de ser tratadas durante 75 minutos por fotoelectrocatalisis. 63

Figura 32: Variación de la concentración de glifosato con respecto al tiempo de fotocatalisis para los diferentes fotocatalizadores sintetizados 69

Figura 33: Disminución de la concentración de glifosato a diferentes tiempos empleando los diferentes electrocatalizadores sintetizados..... 71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Estudios sobre la presencia de glifosato en aguas superficiales y subterráneas de diferentes continentes _____ 10

Tabla 2: Normativa internacional sobre glifosato en la matriz agua _____ 12

Tabla 3: Datos para el cálculo del Carbono Orgánico Teórico _____ 49

Tabla 4: Valores de TOC obtenidos experimentalmente para glifosato antes y después de los tratamientos _____ 49

Tabla 5: Tabla ANOVA para los diferentes tratamientos. _____ 51

Tabla 6: Datos de georreferencia de los puntos de muestreo _____ 59

Tabla 7: Usos que los habitantes de la localidad le dan al agua de los diferentes puntos de muestreo _____ 59

Tabla 8: Valores obtenidos en la caracterización fisicoquímica de las muestras tomadas en la zona de Tenampulco, Puebla _____ 61

Tabla 9: Porcentaje de degradación de glifosato para cada una de las muestras artificialmente contaminadas, después de 75 minutos de tratamiento fotoelectrocatalítico _____ 63

RESUMEN

La tesis presente muestra el proceso de síntesis, caracterización y comportamiento de un material con propiedades fotoelectrocatalíticas, empleado en la degradación del herbicida glifosato. El material compuesto fue obtenido empleando una síntesis en un solo paso, está conformado por el material fotocatalítico BiOI/BiOCl y por el material electrocatalítico SnO₂/Sb, el cual se denominó BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb. Se caracterizaron las propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y catalíticas del material compuesto.

El material compuesto sintetizado se usó para la obtención de fotoánodos de aluminio, dispuestos en tres arreglos distintos que contenían glifosato en disolución acuosa a 50 ppm. El primer arreglo consistió en aplicar luz ultravioleta a 365 nm con una lámpara de Xenón; el segundo arreglo se basó en aplicar 1 V, un tercer arreglo radicó en la combinación de los dos arreglos anteriores, al irradiar y aplicar potencial a 365 nm y 1V, respectivamente durante 75 minutos. Tras el tiempo de tratamiento, en los experimentos con muestras sintéticas, la degradación fue mayor al 90 %.

Se aplicó la fotoelectrocatalisis en el tratamiento de muestras de agua de pozo, llave y arroyo provenientes del municipio de Tenampulco, Puebla. En todos los casos la degradación fue mayor al 75% durante 75 minutos de tratamiento. Con los resultados aquí mostrados se ha logrado desarrollar un método tecnológico para el tratamiento de un contaminante en agua como lo es el glifosato, esto se logra al desarrollar la metodología de manera sustentable, es social y económicamente viable, además de ser ambientalmente segura.



1. INTRODUCCIÓN

Desde sus orígenes, el ser humano ha empleado su inteligencia y habilidades para crear herramientas y tecnología que puedan satisfacer sus necesidades primordiales, para mejorar su calidad de vida, esto con repercusiones negativas al medio ambiente.

Uno de los recursos naturales más usados, y por ende más afectado por actividades humanas es el agua, recurso que es importante para garantizar y mantener el crecimiento económico y la prosperidad de las sociedades, además de garantizar el equilibrio ambiental, su uso se extiende a diferentes actividades como son la pesca comercial y deportiva, la conversión de energía, la industria, el transporte, el turismo y la agricultura. Sin embargo, todas estas actividades propician la contaminación de este recurso natural en mayor o menor medida.

La agricultura es la principal actividad económica para garantizar la producción de alimentos, sin embargo, debido a la creciente demanda de éstos por la explosión demográfica, la agricultura ha tenido que “modernizarse”, empleando metodologías, herramientas y tecnologías que puedan aumentar la producción anual de los campos de cultivo, como son, por ejemplo, los sistemas de riego, el mejoramiento genético e incluso el uso de plaguicidas.

Dentro de los plaguicidas, se encuentran clasificados los herbicidas, los cuales son usados en la agricultura para el control de plantas no deseadas, ya que, debido a su bajo costo, resulta económicamente más viable su aplicación si se compara con el uso de técnicas de siembra tradicionales (deshierbe manual, por ejemplo), por lo que estas sustancias han tenido un alto éxito en su comercialización. No obstante, el uso de herbicidas implica riesgos ambientales como la erosión, persistencia, fenómenos de lixiviación, además de problemas a la salud humana [1]. El herbicida más usado a nivel mundial es el glifosato, catalogado como un herbicida de post-emergencia no selectivo de amplio espectro, introducido a principios de los años setenta por la compañía Monsanto, EE.UU. [2].

Existe en la actualidad un gran debate acerca de los efectos nocivos del glifosato en seres humanos y en el medio ambiente, por ejemplo, en el año 2015 la

Organización Mundial de la Salud (OMS), declaró que el glifosato es probablemente cancerígeno para los humanos, lo que ha contrastado con las declaraciones de la EFSA (Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria por sus siglas en inglés) y de la compañía Monsanto que sostienen que el uso del glifosato no presenta riesgos a la salud o al medio ambiente.

Se eligió como zona de estudio la localidad de Tenampulco, ubicada en la Sierra Nororiental del estado de Puebla, ya que es una de las principales zonas productoras de maíz y cítricos de su región. En esta localidad, el glifosato desempeña un papel importante en el cuidado de los campos de cultivo y es usado continuamente; aunado a lo anterior, la precipitación anual corresponde a 1900 mm lo que clasifica a la localidad dentro de una zona tropical húmeda; por lo que existe una amplia posibilidad de que este herbicida se encuentre presente en sus diferentes cuerpos hídricos gracias a diferentes fenómenos como la escorrentía.

Por lo mencionado anteriormente, en esta tesis, se aborda el desarrollo de una metodología que permita la síntesis de un material con propiedades fotoelectrocatalíticas, se plantea la obtención de manera sencilla y en un solo proceso de síntesis, los compuestos oxyoduro de bismuto/oxicloruro de bismuto (BiOI/BiOCl) y óxido de estaño dopado con antimonio (SnO_2/Sb) contenidos en un solo material composito. Ambos materiales son reconocidos de manera independiente como excelentes fotocatalizadores (BiOI/BiOCl) [3] y electrocatalizadores (SnO_2/Sb) [4]; de acuerdo a la revisión bibliográfica llevada a cabo en este trabajo, no se ha reportado su uso ni su síntesis de manera conjunta, y menos aún que estén presentes en un solo material. La capacidad catalítica del material composito se probó en la degradación de glifosato en muestras sintéticas de agua, para posteriormente ser trasladado a su aplicación en muestras reales de agua de pozo, arroyo y de llave, provenientes de la localidad de Tenampulco, Puebla.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Las Ciencias Ambientales

A mediados del siglo pasado, en los años 60's, producto de la necesidad de diversos sectores de la sociedad de estudiar, plantear e implementar soluciones a la crisis ambiental compleja y grave que la sociedad de esos tiempos enfrentaba, surgen las ciencias ambientales, como un área del conocimiento diferente a las tradicionales [5].

Como es sabido, el ambiente, y por ende todo lo relacionado con él, sus relaciones e incluso sus problemas, son considerados sistemas complejos, donde no se pueden excluir las interrelaciones entre la sociedad y la naturaleza; es en este aspecto donde las Ciencias Ambientales juegan un papel importante, en la búsqueda de los factores que expliquen cómo la humanidad ha afectado al medio ambiente, debido a los malos usos de los recursos naturales con los que dispone, todo esto con la finalidad de poder brindar las respuestas y posibles soluciones a una sociedad urgente de un futuro sustentable [6].

Por lo tanto, las Ciencias Ambientales son en su esencia, un campo multidisciplinario de trabajo e investigación, donde deben complementarse diversas disciplinas como biología, ecología, física, química, antropología, economía entre varias otras, por lo que las Ciencias Ambientales complementan las ciencias naturales y las sociales para un bien común y mayor.

2.2 Contaminación del agua

El agua es uno de los recursos naturales más abundantes en la Tierra, desafortunadamente para las sociedades, solamente podemos disponer de una cantidad mínima, lo que limita a algunos sectores sociales a disponer de una cantidad insuficiente para satisfacer sus necesidades. Este problema se agrava cuando se tiene en cuenta que, aparte de la poca disponibilidad del agua, la que llega a los sectores sociales no cumple con los requerimientos para su consumo por humanos, o en otras palabras, está contaminada.

Según la Organización Mundial de la Salud, el agua se considera contaminada *“cuando su composición se haya modificado de modo que no reúna las*

condiciones necesarias para el uso, al que se le hubiera destinado en su estado natural".

El problema de la contaminación hídrica ha acompañado al hombre desde sus inicios en el planeta, pero este problema se agravó con el avance de la tecnología, debido a que los insumos de agua aumentaron considerablemente, esto puede ser demostrado con un suceso histórico como por ejemplo la Revolución Industrial, momento en el que los insumos de agua aumentaron considerablemente.

2.3 Generalidades sobre plaguicidas

2.3.1 Plaguicidas

La palabra plaguicida comprende una amplia gama de productos químicos que se utilizan para eliminar o controlar plagas, según la Food and Agriculture Organization de Estados Unidos (FAO por sus siglas en inglés), un plaguicida se puede definir como *"sustancia o mezcla de sustancias, destinada a prevenir, destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedad humana o animal; las especies no deseadas de plantas o animales que ocasionan daño duradero u otras que interfieren con la producción, procesamiento, almacenamiento, transporte y comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que puedan administrarse a los animales"*. Los primeros plaguicidas sintetizados surgieron en el año de 1940 y debido al éxito comercial de estos productos, se han comercializado hasta la fecha cientos de principios activos con diferentes funciones como insecticidas, fungicidas, nematocidas, rodenticidas y herbicidas.

El uso de plaguicidas surge por la necesidad de asegurar la calidad y cantidad de alimentos, pero en contraste, su uso representa una de las maneras directas e indirectas en que se ingresan compuestos potencialmente peligrosos a los diferentes compartimientos ambientales y a los productos cultivados. A pesar de que estos se apliquen de acuerdo con las reglamentaciones y regulaciones legales, solo una pequeña porción de la cantidad aplicada alcanza sus objetivos de acción sobre la plaga, mientras que el resto representará a mediano y largo plazo impactos negativos al medio ambiente [7].

2.3.2 Herbicidas

Se define como herbicida, a una "sustancia o mezcla de sustancias utilizada para matar o inhibir el crecimiento de plantas consideradas como indeseables [8]".

Las hierbas no deseadas o malezas, tienen por lo regular un efecto negativo en la calidad y rendimiento de los campos de cultivo. Una forma de subsanar este aspecto, es hacer uso de herbicidas, los cuales pueden ser aplicados en una variedad de formas como son líquidos, gránulos o por fumigación [9].

Los herbicidas pueden clasificarse de diferentes maneras, de acuerdo a sus características especiales como lo son: sus propiedades selectivas y modo de acción, su temporada de aplicación y su grupo químico [10].

2.3.3 Herbicidas y agricultura

El origen de la agricultura está relacionado con el momento en el hombre moderno pasó de la vida nómada a la sedentaria, desde entonces ha tratado de combatir las malezas presentes en sus campos de siembra para poder así, reducir las pérdidas en sus cultivos.

Se ha documentado que ya desde la antigüedad varios pueblos han usado el control químico, esto con la finalidad de mejorar los rendimientos de sus cosechas, por ejemplo, en el 3 mil a.C. la civilización sumeria usaba azufre; para el 600 a.C. griegos y romanos empleaban aceites, cenizas ó azufre; en 1600 d.C. agricultores de varias partes del mundo empleaban infusiones de nicotina para combatir diferentes plagas; ya en 1800 se usaban compuestos de azufre y cobre para proteger cultivos; en 1930 se introdujeron los primeros productos bioquímicos; con la revolución bioquímica de 1940 se empieza a usar el activo 2-4-D como herbicida; en los años 60 se desarrollaron los primeros piretroides y en 1970 se introduce al mercado el herbicida glifosato, el cual es considerado el herbicidas más popular de la historia [11].

Teniendo en cuenta la demanda de productos agrícolas de la sociedad, y considerando los problemas de producción a los que los productores se enfrentan como son las malezas, por ejemplo, actualmente han optado por aplicar herbicidas a gran escala, que trasladados a la práctica resultan económicos y



eficientes, además de que, en casos específicos, se pueden usar bajas concentraciones y obtener muy buenos resultados.

El uso de herbicidas resulta muy importante en la agricultura, ya que, debido a la existencia de hierbas no deseadas en campos de cultivo, la producción disminuye en un 15-20% en zonas templadas y un 25-50% en las zonas tropicales, esto a raíz de la competencia entre las plantas por los elementos nutritivos, agua y luz [12].

En los últimos años, la población global ha crecido de manera alarmante, que ha incrementado de 1.5 mil millones de habitantes de principios del siglo XX a 6.8 mil millones en el siglo XXI, además, se prevé que en 50 años aumente a más de 9 mil millones [13]. Este fenómeno ocasionará en algún punto del futuro un crecimiento aún mayor en la demanda de productos agrícolas, por lo cual los sistemas de producción actuales deberán modernizarse y adaptarse a las nuevas necesidades, esto seguramente fomentando el uso de una agricultura más técnica, lo que podría darse con el aumento de maquinaria, uso de tierras marginales, uso de productos modificados genéticamente e incluso un aumento en el uso de herbicidas [12].

2.4 El glifosato

El glifosato es un herbicida de post-emergencia no selectivo de amplio espectro, se utiliza ampliamente en la agricultura para el control de una gran variedad de hierbas no deseadas anuales y perennes; fue introducido por Monsanto Company, EE.UU. a principios de los años setenta [2].

El glifosato es a la fecha, el herbicida más usado en el mundo, con aumentos dramáticos en el uso agrícola desde su introducción en cultivos resistentes a él. Su mecanismo de acción se basa en la inhibición de la enzima 5-enolpiruvil-shikimato-3-fosfato-sintetasa (EPSP), la cual es esencial en la síntesis de los aminoácidos fenilalanina, tirosina y triptófano que son vitales para las plantas. La degradación microbiana produce ácido aminometilfosfónico (AMPA) y es identificado como el metabolito principal del glifosato [14]. La Figura 1 muestra la estructura química del glifosato.

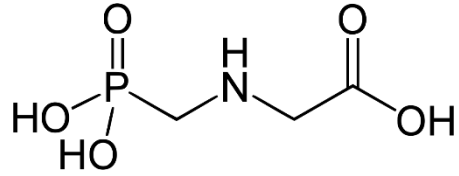


Figura 1: Estructura química del glifosato

El glifosato es un ácido sólido cristalino incoloro e inodoro, con un peso molecular de 169.07 g/mol, insoluble en solventes orgánicos comunes (acetona, etanol). La estructura química del glifosato está conformada por tres grupos funcionales, el grupo amina, el grupo carboxilo y el grupo fosfato, debido a la presencia de los tres grupos funcionales mencionados, el glifosato es capaz de unirse fácilmente a iones metálicos especialmente iones de metales de transición (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Mn^{2+}), resultando en la formación de complejos bidentados y tridentados de metal-glifosato [15]. Además, tiene un punto de fusión a 184.5 °C, aunque se descompone a 187 °C, su solubilidad es de 1.2% a 25 °C en agua, no se descompone por fotólisis, no es explosivo y no es inflamable, es corrosivo al acero y al zinc, no corrosivo al acero inoxidable y al polietileno; no tiene punto de evaporación ya que se descompone al fundir, tiene una densidad de 1.7 g/cm³ a 20 °C.

2.4.1 Daños ambientales y a la salud humana derivados de la contaminación de agua por glifosato

En el caso de animales como son los mamíferos, reptiles y anfibios, la toxicidad depende básicamente de dos aspectos que son el tiempo de exposición y de la concentración al contacto [16]; sin embargo se debe tener en cuenta que en las zonas donde el glifosato se emplea a gran escala, un tercer factor a considerar sería la frecuencia de su aplicación, lo que hace que se encuentre presente por largos periodos de tiempo y su presencia sea prácticamente constante. Podría decirse que la toxicidad por ingesta de glifosato en mamíferos es baja [17], con una LD50 de entre 800 y 5000 mg/kg, pero es importante resaltar que su presencia en estos animales puede afectar al medio ambiente y a las cadenas tróficas.

Varias publicaciones [18-25], sostienen que el glifosato puede tener un impacto negativo en la salud de varias especies acuáticas, por ejemplo los protozoos,

mejillones, crustáceos, ranas y peces, lo que sin duda supone un grave problema no solo para la cadena alimenticia marina, sino también a la salud humana si es que estos productos pesqueros son consumidos por humanos, por lo que el problema del glifosato no solo abarca animales terrestres, al contrario, abarca un problema complejo incluso en el mundo acuático.

Por otra parte, varias publicaciones científicas recientes, relacionan el consumo y exposición de cantidades crónicas residuales de glifosato (> 0.01 ppm) con efectos citotóxicos en células embrionarias humanas [26], al igual que con la disrupción endócrina, específicamente la inhibición de la síntesis de estrógenos; además de estar asociada con la aparición de problemas como el autismo y la obesidad, entre otros [26, 27].

Se ha reportado en varios trabajos que existe una correlación entre el aumento del uso de glifosato y una variedad de afectaciones en humanos como son los abortos espontáneos, enfermedades de la piel, complicaciones respiratorias, aumentos drásticos en la infertilidad y malformaciones en fetos. No menos graves son el Alzheimer, Parkinson, autismo y trastorno por déficit de atención con hiperactividad [28-31], razones por las cuales el glifosato al día de hoy, representa un potencial problema de salud pública, que demanda nuevas alternativas para sanear las aguas contaminadas por dicho herbicida, por lo que es necesario adaptar o desarrollar métodos para su degradación y con ello tratar de minimizar el impacto por contaminación de glifosato.

2.4.2 Contaminación hídrica por glifosato

La baja movilidad del glifosato en el suelo indica un potencial mínimo de contaminación de aguas subterráneas. Sin embargo, el glifosato puede llegar a las aguas superficiales y subterráneas tras el uso directo y continuo en las cercanías de medios acuáticos, por escorrentía o filtración tras su aplicación terrestre [32].

Anteriormente, el glifosato no se consideraba como un problema que pudiera afectar a las aguas subterráneas y de superficie, ya que su capacidad para moverse sobre y entre el suelo es relativamente baja, con ello, se suponía que su potencial para contaminar cuerpos hídricos era bajo [25]. Sin embargo, tanto el

glifosato así como su principal metabolito AMPA, pueden terminar en aguas subterráneas y superficiales debido a las lluvias, la acción de la erosión y el aire, favorecido por su uso continuo [33-36]. El glifosato contenido en estos cuerpos de agua, puede llegar a los sedimentos y con ello, quedar atrapado entre los lodos del fondo [37].

A nivel mundial, existen varios estudios que demuestran la presencia de glifosato en aguas superficiales y subterráneas, la tabla siguiente muestra los resultados obtenidos de estudios en Europa, América del Norte y América del Sur.

Tabla 1: Estudios sobre la presencia de glifosato en aguas superficiales y subterráneas de diferentes continentes

País	Año	Tipo de muestra	Concentración de glifosato encontrada	Referencias
Canadá	2002	---	6.07 µg/L	[38]
Estados Unidos	2002	Muestras superficiales	8.7 µg/L	[39]
Estados Unidos	2013	Muestras superficiales	27.8 µg/L	[40]
Estados Unidos	2005–2006	--	328 µg/L	[41]
Estados Unidos	2004–2008	Agua de río después de lluvia	430 µg/L	[42]
México	2015	Muestras subterráneas	1.42 µg/L	[34]
Argentina	2012	Muestras superficiales	0.1 a 7.6 µg/L	[37]
Alemania	1998	Muestras de río	0.59 µg/L	[43]
Suiza	2016	Muestras superficiales	2.1 µg/L	[44]
España	2007–2010	Muestras subterráneas	2.5 µg/L	[45]
Hungría	2010–2011	Muestras de río y subterráneas	0.001 µg/L	[46]

Dinamarca	1999– 2009	Muestras superficiales y subterráneas	31 µg/L, 0.67 µg/L	[47]
Francia	2003– 2004	Muestras superficiales	165 µg/L	[48]

México cuenta con 30.2 millones de hectáreas de superficie agrícola, de las cuales se siembran 22.7 millones [49]. Se calcula que 45% de estas tierras son fertilizadas y en más de la mitad de éstas se utilizan herbicidas, siendo el glifosato el más utilizado, por lo que es muy probable que en las zonas donde se practica agricultura se puedan encontrar restos de glifosato en los cuerpos hídricos localizados dentro y a la periferia de los campos de cultivo.

2.4.3 Situación del glifosato en México

Desafortunadamente, en México son escasos los estudios sobre la distribución geográfica de plaguicidas y en particular de glifosato en muestras ambientales [50]. Hasta la fecha se han reportado solamente dos trabajos sobre la situación del glifosato a nivel nacional en la matriz agua, específicamente en el estado de Campeche y Chiapas [34, 51]. En el municipio de Hopelchén en el estado de Campeche se encontraron 1.42 µg/L en muestras de agua subterráneas; se recolectaron dos tipos de muestras de agua subterránea, una proveniente de pozos que son usados como fuentes de agua en ciudades aledañas y la segunda, de pozos que son usados para drenar el exceso de agua en los campos de cultivo en la época de lluvias. En el estado de Chiapas, se muestreó en la Región del Soconusco, las muestras provenían de pozos, canales y agua subterránea para uso doméstico y agrícola, la concentración más alta encontrada fue de 36.7 µg/L.

Las concentraciones halladas en Chiapas son 3.6 veces más altas que las permitidas por las normas de la Secretaría de Salud (NOM-250-SSA1-2014 y NOM-201-SSA1-2015) que estipulan un límite de 10 µg/L por lo que en esa región se enfrenta a un probable riesgo ambiental. No obstante, debido a los pocos estudios que se ha llevado en México para el monitoreo de glifosato, se desconoce la situación real de la presencia de este contaminante en otras regiones del país, por

lo que, es necesario fomentar la investigación científica en el ámbito del diagnóstico y recuperación de los cuerpos hídricos que se encuentren ubicados dentro o en la periferia de los campos de cultivo donde se usa el control químico a base de glifosato.

2.4.4 Marco legal: glifosato en México

Como se ha descrito anteriormente, la movilidad del herbicida en cuestión es favorecida por diversos factores (lixiviación, escorrentía, filtración), por lo que la probabilidad de encontrar algún tipo de concentración en cuerpos hídricos de uso y consumo humano es alta, esto puede generar problemas de salud y daños ambientales, por lo que es de vital importancia establecer límites que garanticen la mínima presencia de glifosato en agua.

Por lo anterior, los gobiernos de diferentes países han aplicado medidas en el rubro, la EPA (United States Environmental Protection Agency por sus siglas en inglés) de los EEUU establece un límite máximo permisible de 0.7 ppm, en Canadá la concentración es de 0.28 ppm, Australia limita la concentración a 1 ppm y la Unión Europea fija este valor en 0.0001 ppm al igual que el Reino Unido [16].

En México, las normas mexicanas de la Secretaría de Salud NOM-250-SSA1-2014 (agua para uso y consumo humano) y NOM-201-SSA1-2015 (productos y servicios) clasifican al glifosato dentro del grupo de los compuestos orgánicos no halogenados y establecen un límite máximo permisible de 0.01 ppm en agua. La Tabla 2 recoge los datos mencionados anteriormente:

Tabla 2: Normativa internacional sobre glifosato en la matriz agua

País	Límite máximo permisible (ppm)
Unión Europea	0.0001
Estados Unidos	0.7
Canadá	0.28
Australia	1
México	0.01

Si se contrastan los datos nacionales con los demás países, en México se permite una concentración 100 veces mayor de glifosato que en la Unión Europea, organización que establece el límite menor de este herbicida a nivel mundial, esto

demuestra la importancia de considerar el adecuar este valor a un límite mucho menor, ya que como se mencionó en párrafos anteriores, en literatura se ha demostrado que concentraciones menores que las permitidas en México pueden afectar a la salud humana.

2.3.8 Métodos para la degradación de glifosato en agua

Debido a las propiedades fisicoquímicas del glifosato, su uso intensivo, su equivocada aplicación y mala disposición, a la par de una falta de severidad en la aplicación de la legislación existente, a la falta de datos ambientales, y al mal desempeño de los métodos de tratamiento, el glifosato puede ser considerado como un contaminante ubicuo, cuyos efectos o impactos ambientales aún están por conocerse en su magnitud. La comprensión del problema se ha ido mejorando con el paso del tiempo, y una opción tecnológica para su degradación es necesaria para tratar de mitigar el problema, mientras los procesos normativos que son más lentos se llevan a cabo para prevenir desde el origen la contaminación por glifosato. Desafortunadamente, en la práctica, la degradación de glifosato aún supone un reto por cumplir para la química ambiental, en las plantas de tratamiento los métodos de tratamiento convencionales como los fisicoquímicos y los biológicos son ineficaces para degradar las concentraciones presentes de glifosato [52].

Además, las técnicas avanzadas de tratamiento como son por ejemplo la ultrafiltración, la ósmosis inversa, el uso de carbón activado para adsorción, ya en la práctica, requieren de infraestructura específica, personal especializado además de un alto grado de insumos, por lo que son poco viables en tiempos y costos [53].

Una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas por glifosato, es el uso de nuevos métodos que resulten económicos, que demanden menos insumos y su costo operacional no resulte tan elevado en comparación de otras técnicas establecidas. Los procesos de oxidación avanzada (POAs), resultan opciones viables para el desarrollo de metodologías eficientes para la degradación de contaminantes orgánicos como el glifosato, todo esto de una manera amigable

con el medio ambiente, es decir, que no provoque un problema ambiental adicional a su implementación.

2.5 Procesos de oxidación avanzada

Los POAs son técnicas que generan reacciones químicas con la característica de producir potentes agentes oxidantes que son capaces de degradar compuestos de interés, además de que se puede mejorar la eficiencia de estos procesos adicionando los catalizadores adecuados. La finalidad de éstas técnicas es la de generar radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que reaccionan con la mayoría de sustancias orgánicas a altas velocidades, ayudando así a su mineralización. Las rutas principales de reacción de los radicales $\bullet\text{OH}$ son la adición de enlaces dobles y anillos aromáticos, además de la transferencia de electrones [54].

La descomposición y la mineralización del glifosato en muestras de agua son ahora posibles mediante los procesos de oxidación avanzada [55].

2.5.1 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un tipo de POA, que consiste en irradiar un semiconductor con luz UV o visible. Esto promueve que los electrones de la banda de valencia migren a la banda de conducción produciendo así los llamados pares electrón/hueco. De esta forma, los huecos reaccionan con el agua para generar radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales debido a su alto poder oxidante, reaccionan con la materia orgánica [56]. Contrario a otros métodos como el de carbón activado, que solo promueven una transferencia física entre dos fases, la fotocatálisis produce un cambio en la estructura química de los contaminantes y genera productos menos tóxicos que el contaminante inicial [57].

2.5.1.1 TiO_2 como primer fotocatalizador

Desde el primer reporte acerca de las capacidades fotocatalíticas del TiO_2 , éste material ha sido usado como una alternativa en el tratamiento de aguas contaminadas, sin embargo, en la práctica ha presentado varias limitantes como, por ejemplo, que requiere alta energía ($\lambda \approx 254 \text{ nm}$) para promover reacciones fotocatalíticas, además de que, si se emplea al catalizador como polvo, se

necesita de un proceso posterior para separarlo de la mezcla fotocatalizador-agua, lo que se traduce en un aumento de costos.

Una manera para superar estas dificultades es la de inmovilizar el fotocatalizador TiO_2 sobre un soporte sólido, y así aplicar un potencial de polarización, sin embargo, en la aplicación práctica, el potencial no es aprovechado al máximo debido a que no existe en el soporte sólido un material electrocatalítico, por lo que la eficiencia del potencial eléctrico aplicado se basa en la capacidad electroquímica del TiO_2 .

2.5.1.2 Bondades del BiOI/BiOCl como fotocatalizador

El material BiOI/BiOCl se encuentra dentro del grupo de los semiconductores compuestos, se clasifica dentro de los oxihaluros de bismuto (BiOX , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), los cuales debido a sus estructuras cristalinas estratificadas, presentan la característica de promover la generación de los pares electrón/hueco, así como propiciar la disminución de su recombinación [58]. Ahora bien, si se sintetiza este semiconductor compuesto y se cambia la relación de semiconductores de banda ancha (BiOCl) y de banda estrecha (BiOI) que lo conforman, se pueden controlar las propiedades ópticas y con ello su capacidad para la generación de radicales hidroxilo [58]. Así, con la modificación de la relación de las sales precursoras, es posible lograr una disminución del ancho de banda, lo que se traduce en una menor demanda de energía para la promoción del electrón, por lo que se puede usar en ciertos casos luz visible.

2.5.2 Electrocatálisis

Dentro de los POA's, se encuentra un método de tratamiento de aguas contaminadas que en comparación con los métodos tradicionales como los físicos, químicos y biológicos, presenta una considerable ventaja en cuanto a la facilidad de uso, además de que usa al electrón como parte de su proceso fundamental, por lo que también puede considerarse económico, este método es la electrocatálisis [59]. Esta técnica permite tratar una gran variedad de efluentes industriales de alta toxicidad y es especialmente efectiva con los compuestos orgánicos, en los que realiza disminuciones de DQO de hasta el 95% [60].

En muchos de los procedimientos de oxidación electroquímica, la degradación puede completarse por vía química en presencia de un par redox. Por otro lado, cuando esta tecnología se aplica parcialmente a compuestos no biodegradables, puede convertirlos en biodegradables, lo que permite su conexión con tratamientos biológicos [61].

2.5.2.1 Bondades del SnO₂/Sb como electrocatalizador

Por otro lado, el SnO₂ ha sido objeto de un auge en su aplicación dentro de la electrocatálisis ambiental, especialmente en la degradación de contaminantes orgánicos, debido a su alto potencial de evolución de oxígeno que le confiere muy buenas propiedades catalíticas [62]. Ahora bien, el material SnO₂ en su forma pura es considerado un semiconductor de tipo n, con un ancho de banda de 3.5 eV, que no puede usarse directamente en la electrocatálisis debido a su baja conductividad a condiciones ambientales; una buena alternativa para mejorar su conductividad, su oxidación electrocatalítica y su estabilidad, es doparlo con el elemento Sb, que aumenta aún más su potencial de evolución de oxígeno. [63].

2.5.3 Foelectrocatalisis

Recientemente se ha empleado una metodología que complementa los procesos fotocatalíticos con los electrocatalíticos, lo que da lugar a la técnica híbrida conocida como foelectrocatalisis. La foelectrocatalisis consiste en la aplicación de un potencial o una corriente de forma simultánea con la irradiación de luz, a través de un fotoánodo (material conductor sobre el cual se soporta el foelectrocatalizador). Esto permite una separación más eficaz de los pares electrón/hueco [64]. Este método se ha popularizado debido al éxito en la conversión de compuestos orgánicos difíciles de degradar.

En la Figura 2 se proporciona una representación esquemática de la foelectrocatalisis; donde un semiconductor que es un material que tiene dos bandas de energía, la banda de valencia (es la de menor nivel energético) y la banda de conducción (es la de mayor nivel energético) que están separadas por una brecha de energía (E_g) Cuando la banda de valencia (BV) está llena y la banda de conducción está vacía (BC), se comporta como aislante. Cuando la superficie del semiconductor es irradiada con luz de mayor energía (hν) que la E_g,

se genera un par entre un electrón de la BC y un hueco de la BV, llamado par e/h, ya que el electrón migra de la banda de menor energía a la de mayor energía. Los electrones que migran, son enviados al contraelectrodo o cátodo, con el fin de minimizar la recombinación de los pares e/h.

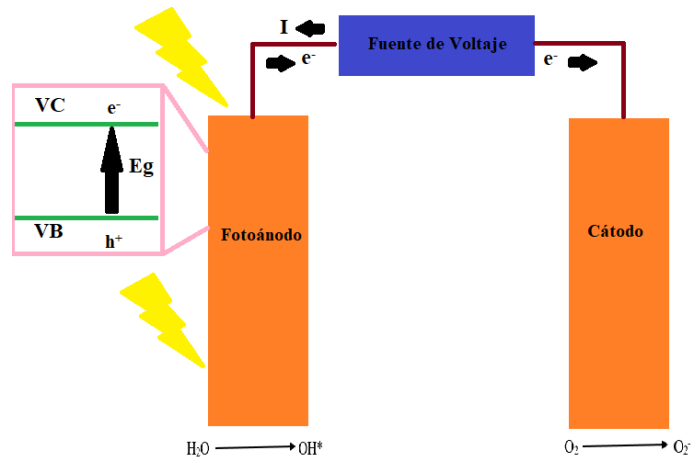


Figura 2: Representación esquemática de la fotoelectrocatalisis (R. Ramos, 2017)

Para que la eficiencia de la fotoelectrocatalisis sea alta, es necesario el desarrollo de fotoánodos con buenas propiedades ópticas, mecánicas y catalíticas. La elección del método de síntesis del fotoelectrocatalizador es esencial para la obtención de las características morfológicas y estructurales deseadas tales como el tamaño de partícula, área superficial, separación de cargas, eficiencia fotónica y ancho de banda [65].

Debido a esto, en el grupo de trabajo se planteó el desarrollo de materiales compuestos integrados por un material fotocatalítico y uno electrocatalítico. El objetivo es que estos materiales puedan ser empleados en la obtención de fotoánodos, funcionando bajo luz visible o cercana al visible (que es la que conforma la mayor proporción de la radiación solar que llega al planeta), y que posean un elevado potencial de evolución de oxígeno. En este contexto, los compuestos BiOI/BiOCl y SnO₂/Sb han mostrado estas propiedades, respectivamente, aunque de manera separada.

Por todo lo mencionado anteriormente, en esta tesis se presenta la síntesis de un material fotoelectrocatalítico (BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb) con un método sencillo y económico; además de su empleo para la modificación de láminas de aluminio

que puedan servir como fotoánodos, con la finalidad de aportar una alternativa que ayude a mitigar el impacto ambiental que el glifosato representa.

2.6 La complejidad del problema ambiental que representa la contaminación del agua por glifosato

El agua es un recurso esencial para la existencia y supervivencia de las especies terrestres y marinas. De esto deriva la importancia de estudiar diversas alternativas para el tratamiento y saneamiento de los cuerpos hídricos que lo necesiten.

La agricultura es una de las actividades económicas que generan más contaminación hídrica; uno de los insumos que en las últimas décadas ha tenido mayor demanda en esta actividad son los plaguicidas, no obstante, se generan daños muy grandes a la salud del ser humano y al medio ambiente que deben ser tratados. Dentro de los plaguicidas, los herbicidas son los que se usan a mayor escala. El glifosato es el herbicida más usado en México y en el mundo, por lo que se encuentra presente en una gran variedad de productos alimenticios, muestras biológicas de seres humanos, así como en aguas residuales y subterráneas. Hoy en día su consumo residual o exposición prolongada está relacionada con diferentes enfermedades y patologías.

Para entender y tratar de brindar alternativas para mitigar la problemática ambiental alrededor del glifosato, en la Figura 3 se esquematiza la complejidad del problema que representa la contaminación de cuerpos hídricos por glifosato, es necesario realizar un análisis holístico, concibiendo el problema como un sistema complejo, el cual no puede ser abordado desde una sola perspectiva, ya que involucra varios aspectos íntimamente relacionados los cuales se describen a continuación:



Figura 3: Complejidad del problema ambiental generado de la contaminación de agua por glifosato (R. Ramos, 2018)

- **Social:** El problema de la migración, falta de empleo en el campo y abandono de éste por las nuevas generaciones de jóvenes, ha llevado a la carencia de mano de obra para las labores de campo lo que ha provocado que los plaguicidas sean empleados con mayor intensidad y frecuencia, dado que reducen los tiempos y esfuerzos en las actividades de preparación de las tierras de cultivo.
- **Salud:** La presencia de glifosato en aguas de consumo humano supone un riesgo a la salud, que a la larga y en combinación con otros factores, puede derivar en un problema de salud pública, por lo que se hace necesario garantizar recursos hídricos de calidad.
- **Cultural:** Cada vez que existe un nuevo avance tecnológico, este trae consigo una revolución en la manera de llevar a cabo la tarea en la que tiene repercusión directamente, si bien el glifosato lleva empleándose más de 40 años, su uso ha llevado a si no la desaparición, la disminución del uso de técnicas tradicionales de siembra, que es una de las cualidades que ha caracterizado al agricultor mexicano. Adicionalmente, un parte cultural que propicia la contaminación por glifosato es que su uso, corresponde más a lo recomendado entre usuarios y no a las instrucciones técnicas del fabricante, estas últimas se supone son diseñadas para optimizar su uso y minimizar el impacto ambiental.

- **Económico:** El éxito comercial del glifosato, se debe también a que, con una inversión menor, se aumentan de manera más fácil los rendimientos de las parcelas donde se emplea, existe una gran diferencia de costos entre aplicar las técnicas tradicionales y la aplicación del herbicida, siendo el primero el más costoso, por lo que, al usar al glifosato aumenta la relación costo-beneficio en las parcelas. Además, los intereses económicos de las transnacionales no favorecen el estudio y divulgación correcta del impacto ambiental del herbicida, las grandes empresas tienen una gran influencia en la promoción de su uso intensivo, así como también ejercen una gran influencia para ralentizar normas, leyes o acuerdos que vayan en contra del control de los herbicidas
- **Político:** Debido a la escasa normatividad para la producción, uso, comercialización y disposición de los plaguicidas; a la mala implementación de la esta poca normatividad, así como a la falta de sanciones por la violación de las normas existentes, es que se ha podido emplear sin restricciones por los agricultores, lo que también ha propiciado su auge comercial.
- **Ambiental:** Existe carencia de información respecto al destino y efectos ambientales del glifosato; y aunque se conoce una cantidad de información relevante, es necesario su monitoreo y estudio en los diferentes compartimientos ambientales y biológicos a través del tiempo y del espacio.
- **Tecnológico:** La alta persistencia del herbicida en el compartimiento agua, demanda adaptar o generar tecnologías y procesos para degradar, o en su defecto, llegar a concentraciones tolerables dentro del compartimiento mencionado para consumo tanto en la agricultura y uso doméstico.

Una vez descrita la complejidad del problema, en el presente trabajo de tesis, se aborda la problemática del glifosato desde un punto de vista tecnológico para su degradación y local mediante la aplicación de la tecnología amigable con el ambiente, tecnología generada para servir como una alternativa en el tratamiento de aguas provenientes de la localidad de Tenampulco, Puebla, y con ello contribuir en el entendimiento y solución de la problemática ambiental del glifosato. El enfoque tecnológico se justifica en que la solución al problema requiere

forzosamente de un apartado de mitigación ya que el plaguicida se encuentra distribuido en el ambiente, y en el corto plazo no se vislumbra que se restrinja su uso. Las tecnologías a desarrollar deben ser necesariamente sustentables para evitar un impacto adicional en el ambiente; es decir; que sean energéticamente eficientes y no demandantes de alta energía, que no usen reactivos químicos peligrosos, y que usen condiciones de proceso cercanas a las naturales (pH, temperatura).

2.7 Zona de estudio: localidad de Tenampulco, Puebla

La Figura 4 muestra la ubicación de la zona de estudio; Tenampulco se encuentra entre los estados de Veracruz y Puebla, en la Sierra Norte, pertenece a la región socioeconómica de Teziutlán en el estado de Puebla. Al norte y poniente limita con el estado de Veracruz, al este con el municipio de Hueytamalco, al sur con los municipios de Ayotoxco de Guerrero, Jonotla y Tuzamapan de Galeana. El municipio tiene una superficie de 140.23 km².

El municipio cuenta principalmente con dos ríos, el Apulco y el Tecolutla, el primero es uno de los más importantes del estado de Puebla, son ríos jóvenes con gran cantidad de caídas. Existen también algunos arroyos intermitentes y pequeños que recorren el municipio.



Figura 4: Ubicación del municipio de Tenampulco, Puebla (INEGI,2016)

En este municipio, la mayoría de la población se dedica al cultivo de maíz, frijol y cítricos, especialmente de temporal, en donde se ha intensificado el uso de herbicidas para mejorar las cosechas, entre los herbicidas utilizados se encuentra el glifosato.

En la localidad de Tenampulco, el glifosato desempeña un papel importante en el cuidado de los campos de cultivo y es usado continuamente; aunado a esto, la precipitación anual corresponde 1900 mm lo que cataloga a la localidad dentro de una zona tropical húmeda; por lo que existe una amplia posibilidad de que este herbicida se encuentre presente en sus diferentes cuerpos hídricos gracias a diferentes fenómenos como la escorrentía. En este trabajo, se eligieron muestras de pozos, arroyos y agua potable (de llave) provenientes de dicha localidad.

3. JUSTIFICACIÓN

Debido al potencial impacto ambiental que el herbicida glifosato representa para los diferentes cuerpos hídricos, es imperativo estudiar y monitorear su posible presencia en cuerpos de agua, conociendo la problemática que esto podría generar en una zona dada, con ello se pueden proponer alternativas que permitan minimizar la presencia e impacto de este contaminante en el ambiente. Un posible enfoque para contribuir en la mitigación del impacto ambiental es el desarrollo de tecnologías sustentables para tratar cuerpos de agua con contaminación por el herbicida en cuestión.

Este trabajo proporciona información científica sobre el material compuesto BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb, este material no se encuentra reportado en literatura científica, por lo que es un producto nuevo que se ha generado de este trabajo, este material tiene potenciales aplicaciones en diferentes áreas, entre ellas la química ambiental.

Tanto el material, así como la metodología para la degradación de glifosato por fotoelectrocatalisis presentada en este trabajo, presenta ventajas sobre los procesos de degradación ya reportados en literatura, como la versatilidad de usarse en condiciones ambiente, los procesos de síntesis y modificación del fotoánodo son simples, se han omitido los disolventes orgánicos costosos y peligrosos por etanol, un disolvente más común y económico.

Además, se brinda una alternativa para el saneamiento de agua contaminada con glifosato, por lo que se ofrece a la sociedad una herramienta para si bien no reparar, tratar de mitigar el problema que representa la presencia de este herbicida en agua de consumo. Consecuentemente, si se logra erradicar o por lo menos disminuir la presencia de glifosato en agua, se reduce el impacto que éste tiene en los diferentes compartimientos ambientales, por lo que el riesgo a la población que se encuentre dentro o cerca de la zona del posible problema ambiental resultarían beneficiadas.

4. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

- ¿En qué configuración se debe usar el material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb en la degradación de glifosato presente en muestras de agua por fotoelectrocatalisis?
- ¿Qué efecto tiene el empleo de la fotoelectrocatalisis sobre los porcentajes de degradación y mineralización de glifosato en muestras de agua comparados con los obtenidos por fotocatalisis y electrocatalisis por separado para un mismo fotoánodo?
- ¿Cuáles son las condiciones para usar el material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb en el tratamiento de muestras de agua provenientes de la localidad de Tenampulco, Puebla?

5. HIPÓTESIS

- El material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb podrá ser inmovilizado sobre una lámina de aluminio para emplearse como fotoánodo en la degradación por fotoelectrocatalisis de glifosato presente en muestras de agua
- El porcentaje de degradación y mineralización de glifosato en muestras de agua por fotoelectrocatalisis es mayor que el que se obtiene mediante los procesos separados por fotocatalisis y electrocatalisis usando un mismo fotoánodo.
- Se podrá usar el material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb inmovilizado para tratar muestras de agua provenientes de la localidad de Tenampulco, Puebla al aplicar luz y potencial, a pH neutro y sin algún tipo de pretratamiento.

6 OBJETIVOS

6.1 Objetivo general

Desarrollar un proceso de síntesis de un solo paso para un material con propiedades fotoelectrocatalíticas, que pueda ser usado en la obtención de fotoánodos para degradar glifosato presente en muestras de agua, entre éstas las provenientes de la localidad de Tenampulco, Puebla.

6.2 Objetivos particulares

- Determinar las propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y catalíticas del material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb.
- Fundamentar las mejores condiciones para llevar a cabo la degradación por fotoelectrocatalisis de glifosato en muestras de agua usando el fotoánodo Al- BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb.
- Diagnosticar la situación social, económica y cultural actual acerca del glifosato en la localidad de Tenampulco, Puebla.
- Proponer recomendaciones como diferentes alternativas a las tecnológicas para tratar de mitigar el problema ambiental que representa el glifosato a nivel local.

7. METODOLOGÍA

El trabajo de investigación presente, fue llevado a cabo en el Centro de Química del ICUAP, en el Laboratorio de Bioinorgánica Aplicada, edificio IC8, así como en el Laboratorio de Química Biofísica de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, ciudad de Puebla, México. Los trabajos se llevaron a cabo dentro del periodo del 08 de agosto de 2016 al 06 de agosto de 2018.

La fase de campo se realizó en la localidad de Tenampulco, ubicada en la Sierra Nororiental del Estado de Puebla, se muestrearon diferentes puntos con ayuda de los propietarios de los terrenos, para ser trasladados a el laboratorio para las pruebas necesarias.

La Figura 5 muestra la metodología que se llevó a cabo en esta investigación, la cual consta de 3 fases:

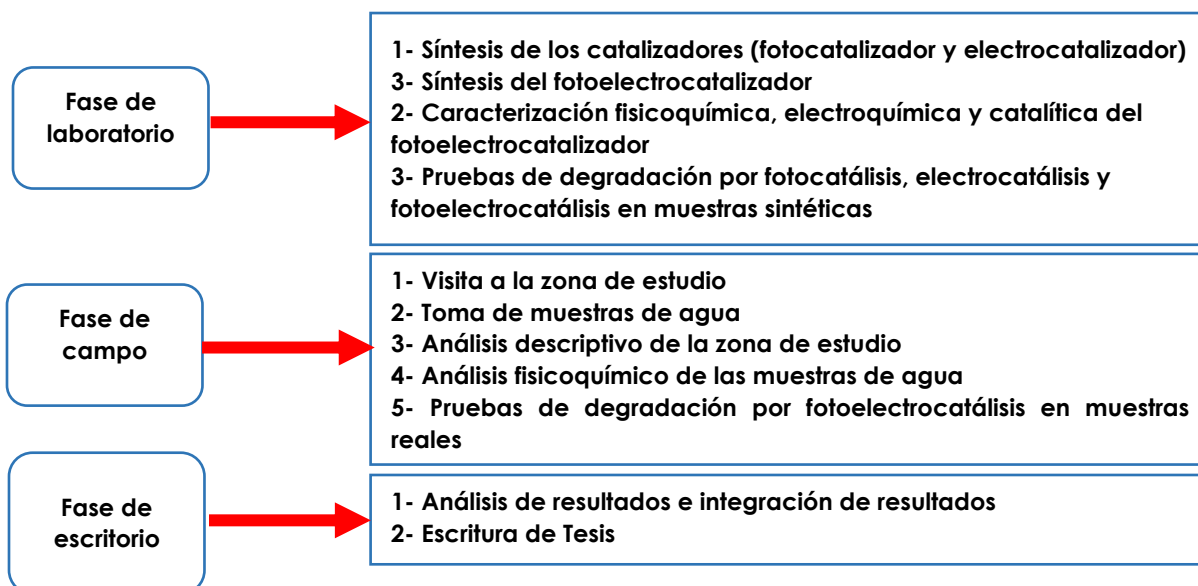


Figura 5: Metodología usada para el desarrollo de esta tesis

7.1 Fase de laboratorio

7.1.1 Equipos y reactivos

Los reactivos $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KI , p-benzoquinona (BQ), KCl , HNO_3 , NH_4OH , NaCl , EtOH , $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 , dimetilsulfóxido (DMS), GLY, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ fueron adquiridos de Sigma Aldrich México y se usaron sin tratamiento previo.

Para la síntesis solvotérmica, se empleó un reactor (de acero inoxidable) de alta presión marca Berghof, equipado con un vaso de teflón para contener las muestras a tratar.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo con un potenciostato-galvanostato marca DropSens, modelo 8400, con el software incluido por el fabricante.

Para la electrodeposición de los materiales catalíticos, además de los estudios donde se aplicó un valor de potencial (electrocatalisis y fotoelectrocatalisis) se empleó la fuente de poder Marca PowerPac, Modelo 3000.

Para los experimentos de irradiación con luz (fotocatalisis y fotoelectrocatalisis), se usó una lámpara de Xe marca BlackRay de 15 watts y 365 nm.

Para el seguimiento en el porcentaje de mineralización, se empleó un analizador de carbono orgánico total marca SHIMADZU, modelo TOC-NL.

Para la caracterización fisicoquímica de las muestras de agua se usaron kits de HANNA Instruments a excepción de la medición del pH, conductividad y valores de DBO, los cuales fueron medidos con un potenciómetro marca OAKLON, modelo pH 700, una sonda de conductividad y la DBO siguiendo el método de la OCDE 301 durante 5 días, respectivamente.

7.1.2 Síntesis de BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb por el método solvotérmico

Dado que los métodos de síntesis solvotérmicos por separado de los materiales BiOI/BiOCl y SnO₂/Sb comparten ciertas similitudes, como por ejemplo el disolvente que es etanol (Ver Anexos I y II) el tiempo y la temperatura de reacción, además de que fueron los que mejores resultados arrojaron en los experimentos de degradación de glifosato en muestras sintéticas.

Se propuso en base a la experiencia adquirida en experimentos previos un método de síntesis en un solo paso que se describe a continuación, del cual se obtuvo un material compuesto, formado por BiOI/BiOCl y SnO₂/Sb que posee la capacidad de responder a la excitación tanto con luz como con potencial o corriente, es decir un material con propiedades fotoelectrocatalíticas.

De esta manera, el BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb fue sintetizado en medio orgánico de manera relativamente rápida y sencilla usando el método solvotérmico bajo la metodología siguiente: en 100 mL de etanol se agregaron 0.35 M de SnCl₂·5H₂O que se agitaron hasta disolver, después se agregaron 0.043 M de SbCl₃ y posteriormente se adicionaron en el orden que se describe a continuación los reactivos siguientes: 0.02 M de Bi(NO₃)₃·5H₂O, 0.17 M de NaCl y 0.06 M de KI. Esta mezcla precursora se dejó en agitación durante 1 hora para homogenizar todos los componentes, posteriormente se trasladó al reactor para llevar a cabo la reacción de síntesis a 100 °C durante 21.5 horas. Una vez terminado el proceso, el reactor se dejó enfriar espontáneamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. El producto precipitado se recolectó y fue lavado varias veces con agua desionizada y etanol, se dejó secar a 100 °C durante 3 horas.



Figura 6: Aspecto del material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb sintetizado por el método solvotérmico (R. Ramos, 2018)

7.1.3 Obtención del fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb

La modificación de láminas de Al se llevó a cabo de la manera siguiente: se dispersaron 0.4407 gramos del fotoelectrocatalizador sintetizado con la metodología descrita en el apartado anterior en 15 mL de etanol; posteriormente, se colocaron las láminas de aluminio en el fondo de un recipiente para permitir que el material contenido en la mezcla de etanol precipitara sobre las láminas durante 5 min, transcurrido este tiempo, se dejaron secar a 100 °C. Este proceso se realizó para cada una de las caras de las láminas.



Figura 7: Aspecto del fotoánodo de Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb (R. Ramos, 2017)

7.1.4 Construcción de una curva de calibración para la detección por UV-vis del herbicida glifosato en la matriz agua

El glifosato es una molécula que no presenta grupos cromóforos, por lo que, para su cuantificación de manera rápida y selectiva, se hace necesaria su derivatización. De esta manera, se construyó una curva de calibración para la detección espectrofotométrica de glifosato usando el método de Bhaskara *et al.*, que se basa en la reacción de glifosato y ninhidrina en presencia de molibdato sódico en medio acuoso, propiciada por la aplicación de calor que da como resultado el producto púrpura de Ruhemann, el cual presenta una banda de absorción en UV-vis a 570 nm [66]. Se implementaron algunas modificaciones al método para los alcances del presente trabajo, con el propósito de optimizar la cantidad de reactivos empleados sin sacrificar los límites de detección.

Para lo anterior, se elaboró una disolución stock de glifosato a 500 ppm y 0.01 M de Na₂SO₄, para llevar a cabo con ella diluciones a diferentes concentraciones.

Se tomaron las cantidades necesarias de disolución stock para obtener concentraciones de 2.5, 5, 10, 25, 50 y 100 ppm, las cuales se aforaron a un volumen final de 5 mL con agua destilada y se mezclaron con agitación magnética durante 10 minutos.

Posteriormente, se tomaron 500 µL de cada una de las disoluciones preparadas, y se les agregó 1 mL de disolución A (ninhidrina al 3%) y 1 mL de disolución B (molibdato sódico al 3%), de tal manera que el volumen obtenido para cada concentración fue de 2.5 mL. Cada vial con las diferentes concentraciones se calentó en baño María a 91°C durante 15 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Con este procedimiento se obtuvo el glifosato derivatizado para poder ser analizado por espectrometría de UV-vis.



Figura 8: Muestras de glifosato a diferentes concentraciones después del proceso de derivatización

Con ayuda de una micropipeta, se tomaron volúmenes de 1 mL de cada vial y se midieron en un espectrofotómetro UV-Vis con un barrido de 800 a 450 nm. Tal como se encuentra reportado en la literatura, las muestras de glifosato derivatizado presentan una banda de absorción a 570 nm.

En la Figura 9 se muestran las curvas espectrofotométricas obtenidas de las diferentes concentraciones de glifosato.

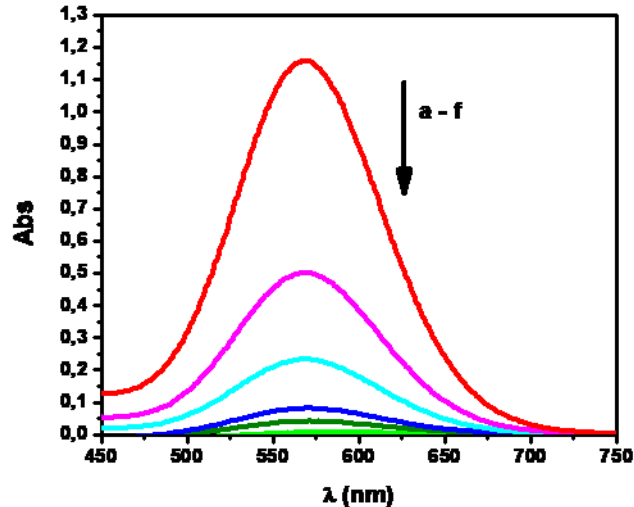


Figura 9: Espectros de UV-vis obtenidos después de la derivatización de diferentes concentraciones de glifosato

Con base en las lecturas obtenidas a 570 nm para las diferentes concentraciones de glifosato, se construyó una curva de calibración, la cual se presenta en la Figura 10 a continuación.

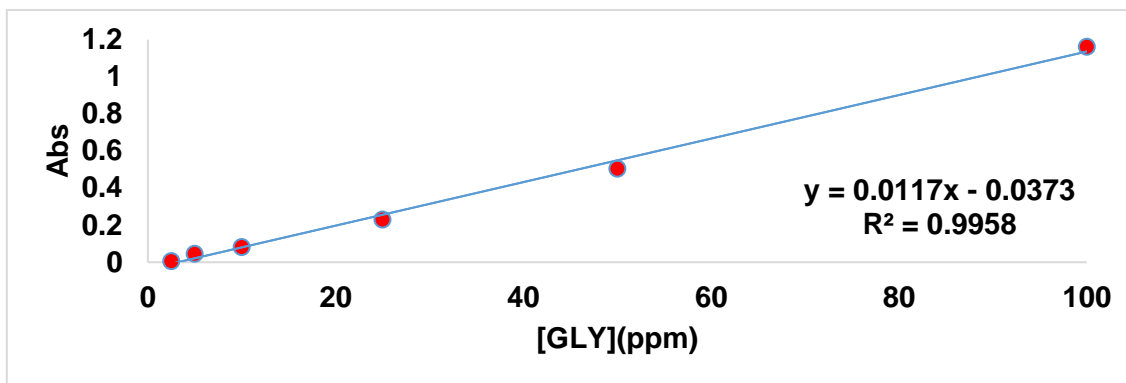


Figura 10: Curva de calibración de glifosato, usando espectrofotometría UV-vis

A partir de un ajuste lineal de la curva, fue posible obtener la relación que sirvió para predecir los valores de concentración del glifosato en los experimentos:

$$x = \frac{y + 0.0373}{0.0117}$$

Donde x es la concentración (ppm) y y la absorbancia medida. Con la curva obtenida, se pudo determinar la cantidad de glifosato con una certeza del 99%, aunque cabe aclarar que, por este método, la mínima concentración de glifosato que pudo ser medida es de 2.5 ppm.

7.1.5 Establecimiento de los experimentos de degradación de glifosato en muestras sintéticas por fotocátalisis, electrocátalisis y fotoelectrocátalisis

De acuerdo con la experiencia adquirida en experimentos anteriores al sintetizar de manera separada tanto el fotocatalizador y electrocatalizador (Ver Anexo I y II), se diseñó la siguiente metodología para poder realizar experimentos con el fotoánodo obtenido, esto con la finalidad de evaluar su comportamiento al ser usado en presencia de luz (fotocátalisis), potencial eléctrico (electrocátalisis) y luz y potencial (fotoelectrocátalisis).

En la Figura 11 se muestra la metodología, donde se observó el comportamiento del fotoánodo en la degradación de glifosato.

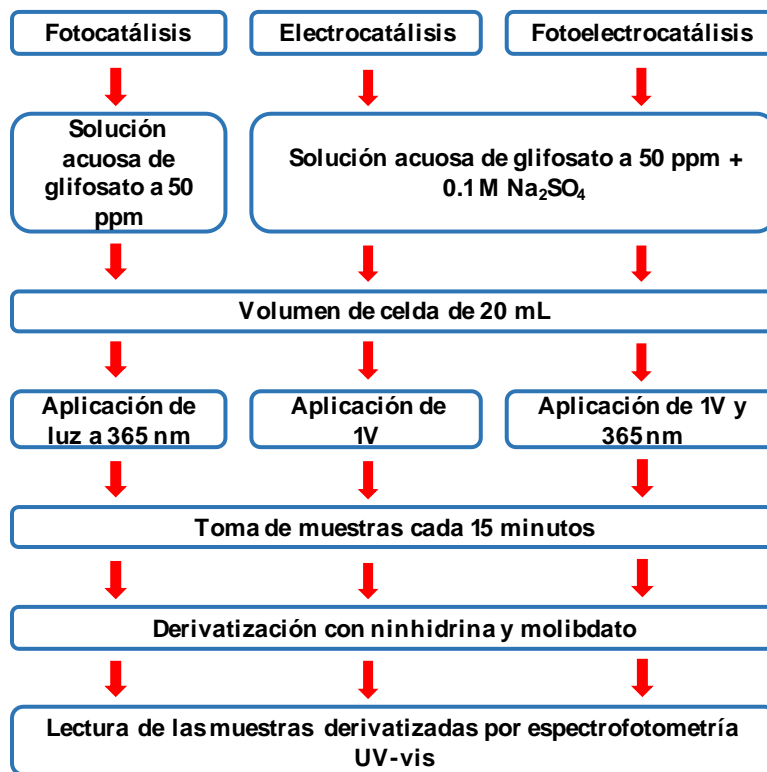


Figura 11: Metodología para los experimentos de fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis usando el fotoánodo modificado con el material sintetizado

7.2 Fase de campo

7.2.1 Método de muestreo

La toma de muestras de agua se llevó a cabo con la metodología siguiente:

1. Se enjuagaron las tapas y las botellas con agua del efluente a muestrear.
2. Se llenó la botella completamente, hasta que el agua se desborde, esto se realizó con la botella sumergida en el efluente.
3. Se tapó la botella de manera que no exista fuga al moverla.
4. Se corroboró que no existen burbujas de aire, de ser así se vació y se volvió a muestrear.
5. Se colocó una etiqueta en cada botella con el lugar, fecha y hora del muestreo. Además de el orden en que las muestras fueron tomadas.
6. Se recogieron al menos dos botellas por lugar de muestreo.
7. Las muestras se conservaron en refrigeración a 10 °C.
8. Se realizaron los análisis en un límite de 2 semanas.

7.2.2 Elección de los puntos de muestreo

Para la toma de muestras, se eligió un tiempo posterior a una semana después de la aplicación de glifosato en los terrenos de cultivo del mes de noviembre, se eligieron al azar los diferentes cuerpos hídricos, cada uno de ellos con diferentes usos; se muestrearon diferentes terrenos de diferentes propietarios. Para cada punto de muestreo se obtuvieron sus datos de georreferencia, para ello se usó un GPS, así como también su altitud respecto al nivel del mar.

7.2.3 Caracterización de las muestras de agua provenientes de la zona de estudio.

Se llevó a cabo la caracterización del agua obtenida de las visitas a la zona de estudio de la localidad de Tenampulco, la cual consistió en la determinación DBO, DQO, pH y conductividad, presentes en cada una de las muestras.

7.3 Análisis estadísticos

Para contrastar los datos obtenidos de la experimentación, se empleó un análisis de varianza (ANOVA) de tres vías, con un intervalo de confianza del 95%

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Caracterización fisicoquímica del material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb

8.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de Rayos X de materiales en polvo proporciona información sobre la fase y la estructura cristalina del material que se analiza. La Figura 12 muestra los difractogramas del SnO₂ y BiOCl sintetizado de manera conjunta.

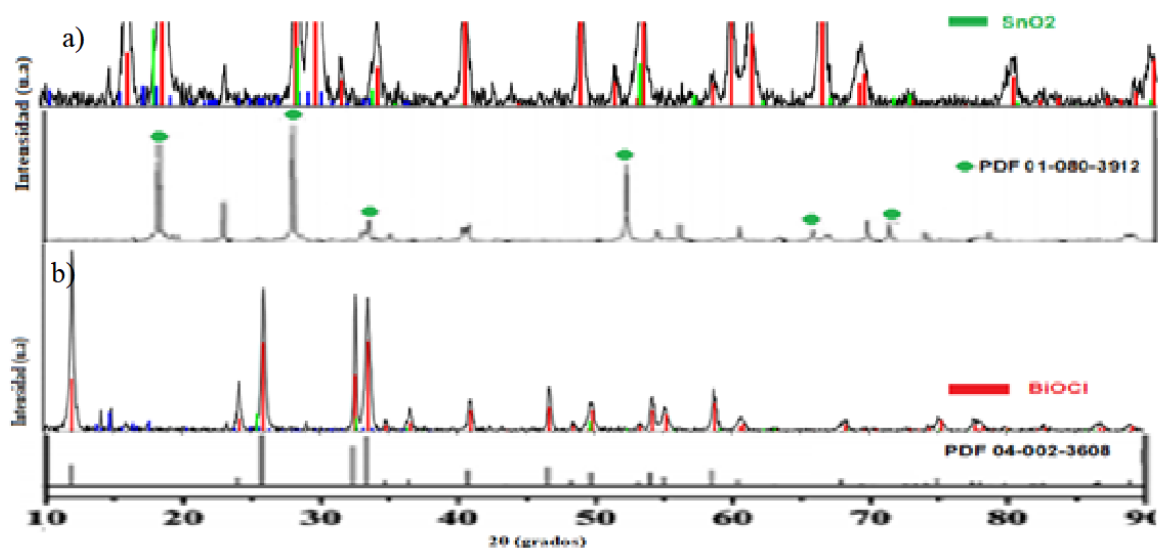


Figura 12: Espectros DRX para a) SnO₂, b) BiOI/BiOCl

En la Figura 12a se muestra la comparación de la tarjeta PDF 01-080-3912 y el difractograma del compuesto sintetizado, resaltando en verde los picos pertenecientes al SnO₂ que se encuentra en el material sintetizado. Por otro lado, en la Figura 12b, de acuerdo a la tarjeta PDF 04-002-3608 para BiOCl, se aprecian los picos de difracción del material BiOCl. Cabe mencionar que no fue posible obtener los picos difractométricos característicos del BiOI, lo que podría deberse a que su estructura no presente la cristalinidad que se requiere para tal efecto y/o a que se encuentra en una proporción muy pequeña. Sin embargo, como se verá más adelante, la presencia del yodo fue detectada en las demás técnicas de caracterización.

8.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se examinó la morfología superficial del fotoelectrocatalizador sintetizado solvotérmicamente; se usó para este fin la microscopía electrónica de barrido. La micrografía que se muestra en la Figura 13 corresponde al material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb.

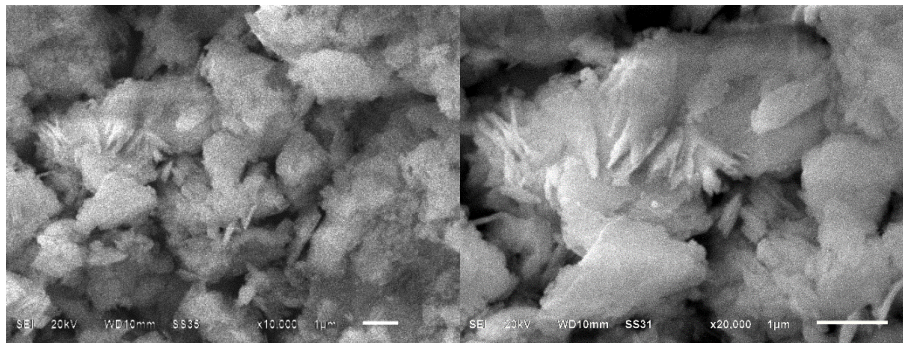


Figura 13: Imágenes SEM del material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb, sintetizado por el método solvotérmico propuesto a 10,000 y 20,000 X

En las imágenes de SEM se observa que el material está compuesto por una especie de hojuelas con agujas de base ancha en sus contornos, éstas hojuelas se agrupan entre sí, formando aglomeraciones de mayor tamaño. Dichas hojuelas tienen un tamaño cercano a 1 μm, presentan bordes afilados y puntas poco definidas.

8.1.3 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La composición elemental del material sintetizado se analizó mediante la técnica EDS. La Figura 14 muestra los resultados obtenidos.

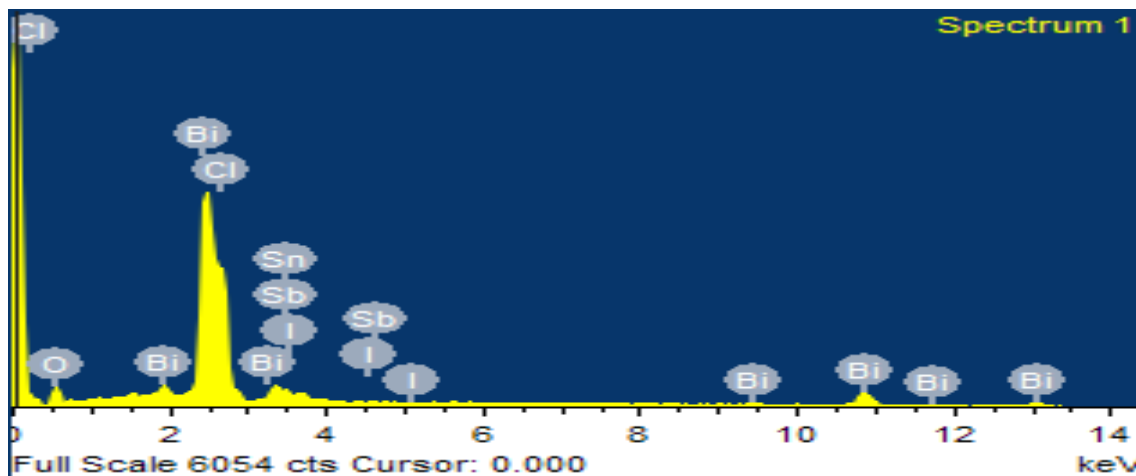


Figura 14: Composición elemental del material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb sintetizado por método solvotérmico

El análisis con la técnica EDS se llevó a cabo en tres posiciones diferentes de cada muestra, con el fin de obtener un promedio y que la medición sea representativa. Esta prueba confirmó que el material sintetizado está formado por los elementos O, Cl, Sn, Sb, I y Bi con las siguientes proporciones respectivamente: 13.8%, 15 %, 6.96 %, 2.64 %, 0.34 % y 64.21 %. Como se mencionó anteriormente, a pesar de la presencia del I, no se observa la señal difractométrica característica del BiOI, y una de las causas podría ser que su porcentaje es muy pequeño. Si bien existe una mayor cantidad de Bi, esto se debe a que probablemente el proceso de síntesis propicia la producción del compuesto BiOCl.

8.1.4 Caracterización por voltamperometría cíclica (VC)

Se caracterizó el material fotoelectrocatalítico sintetizado empleando la técnica de voltamperometría cíclica (VC), con la finalidad de determinar las propiedades electroquímicas del material.

Se utilizó un sistema de tres electrodos, con un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de trabajo de grafito epoxi (GE) elaborado de acuerdo a una metodología desarrollada anteriormente en el grupo de trabajo [67]. El electrodo GE fue modificado con los materiales catalíticos sintetizados por separado (SnO₂/Sb, BiOI/BiOCl y BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb). El medio de trabajo consistió en 0.2 mol/L de Na₂SO₄ en agua como electrolito soporte. La VC se llevó a cabo en una ventana

de potencial de -1.25 V a 1.25 V, iniciando en sentido anódico, a una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

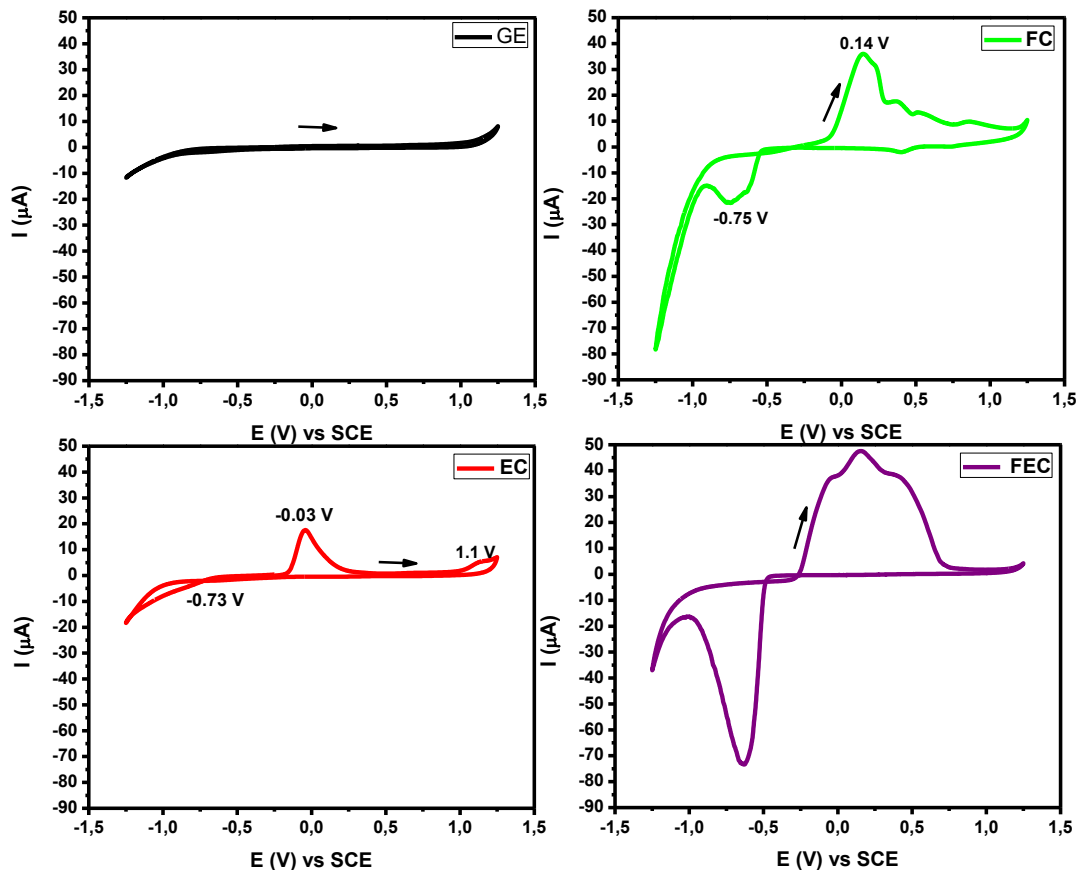


Figura 15: Voltamperogramas cíclicos a 0.1 V/s obtenidos para: GE) electrodo de trabajo grafito-epoxi GE, FC) GE-BiOI/BiOCl , EC) GE-SnO₂/Sb y FEC) GE-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb en 0.2 mol/L de Na₂SO₄

En la Figura 15 se muestran los voltamperogramas de los distintos materiales sintetizados y adsorbidos sobre el electrodo de trabajo de grafito epoxi, con el objeto de analizar el comportamiento electroquímico del fotocatalizador y el electrocatalizador por separado, para posteriormente, compararlo con el material compuesto por ambos. La curva negra (GE), correspondiente al electrodo de trabajo grafito-epoxi sin modificar, muestra la ausencia de algún tipo de señal electroquímica, por lo que, en la ventana de potencial estudiada se comporta como un electrodo idealmente polarizable. Por otro lado, en la curva roja (EC) que corresponde al comportamiento electroquímico de GE-SnO₂/Sb, se presentan dos

picos de oxidación atribuibles a la oxidación de Sn (II) y Sn (IV) en los potenciales de -0.03 V y 1.1 V Inmediatamente después de la oxidación de Sn (IV) inicia la evolución de O₂ en el medio. El sobrecruce en -0.73 V puede indicar un cambio de fase en los óxidos presentes.

La curva verde (FC), que corresponde a GE-BiOI/BiOCl, presenta un pico anódico a 0.14 V durante el barrido directo y un pico catódico a -0.75 V en un barrido anódico. Estas señales electroquímicas pueden ser adjudicadas a la presencia del Bi en la película modificadora. Con el objeto de comprobar que estos picos corresponden al Bi, se realizó un experimento de voltamperometría cíclica empleando un electrodo de trabajo GE en una disolución a base de Bi(NO₃)₃.

En la Figura 16 se muestra el comportamiento electroquímico del Bi(NO₃)₃ en disolución (curva azul), en conjunto con la voltamperometría obtenida para el electrodo modificado con BiOI/BiOCl (curva verde). De acuerdo con la curva azul, el pico a -0.08 V puede ser adjudicado a la oxidación del bismuto, mientras que a aproximadamente - 0.54 V se produce la reducción de éste. En este sentido, dado que las señales electroquímicas que se observan en la VC para el electrodo modificado con BiOI/BiOCl (curva verde) son similares a las de la curva azul, es posible inferir que aquellas provienen del proceso de oxidación y consecuentemente de la reducción del bismuto. En este caso, las señales están ligeramente desplazadas en potencial debido a que el bismuto se encuentra rodeado por otros átomos como el Cl, O y el I. Esto podría ser causa de algunas pequeñas señales que también se observan posterior al pico de oxidación principal.

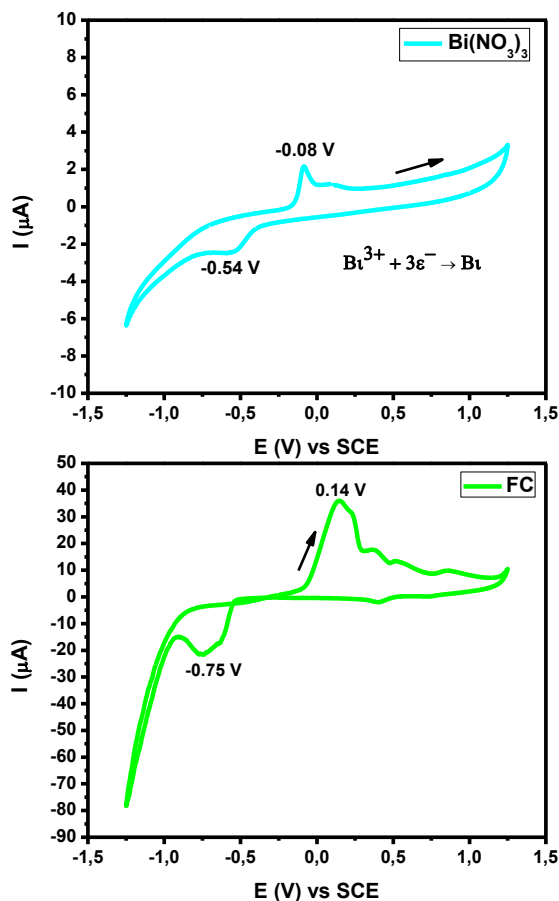


Figura 16: Voltamperogramas cíclicos a 0.1 V/s para: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ Electrodo de GE en 5 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0.2 mol/L de Na_2SO_4 , FC) Electrodo de Al-BiOI/BiOCl en 0.2 mol/L de Na_2SO_4

La curva morada (FEC) de la Figura 15, correspondiente al electrodo GE-BiOI/BiOCl- SnO_2/Sb , presenta las señales tanto del BiOI/BiOCl, como del SnO_2/Sb , por lo que se comprueba que se tiene la presencia tanto del fotocatalizador como la del electrocatalizador, pero también se infiere que ambos catalizadores se encuentran como una mezcla en la que cada uno de los catalizadores conserva sus propiedades. El hecho de que la corriente sea mayor para el caso de la mezcla que en los catalizadores aislados, puede deberse a que, en el barrido en dirección catódica, la reducción del Bi conomita con la reducción del Sn, de manera que se tiene la suma de las corrientes de cada proceso. Otra causa podría ser la diferencia en el área superficial de cada electrodo GE modificado.

8.2 Pruebas de degradación con fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis usando el fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb

8.2.1 Estudio de adsorción de glifosato sobre el fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb

Para estudiar la adsorción de glifosato sobre la superficie del fotoánodo sintetizado, se colocó el fotoánodo en la disolución de trabajo con 50 ppm de glifosato bajo agitación constante. Posteriormente se tomaron muestras de 600 µL de la disolución cada 5 min, se derivatizaron y se analizaron por espectrofotometría de UV-vis

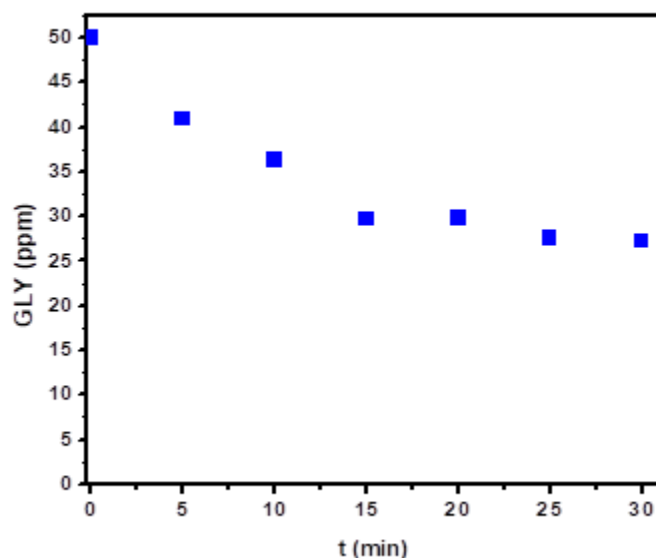


Figura 17: Cinética de adsorción de glifosato sobre el fotoánodo de Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb

En la Figura 17, se observa una disminución significativa en la concentración del glifosato hasta aproximadamente 15 min, mientras que después de este tiempo, la variación en la concentración se vuelve mínima, de tal manera que entre los 25 y 30 minutos, la concentración del GLY se mantiene prácticamente constante. Así, se infiere que se lleva a cabo un proceso de adsorción de glifosato sobre el fotoánodo. De esta manera, después de transcurridos 30 min, la concentración del herbicida disminuyó casi un 50 %. Esta cantidad es considerable y aunque podría suponerse que por tal motivo una gran cantidad del herbicida es solo removida físicamente, es importante considerar que la materia adsorbida también podrá ser degradada por las especies oxidantes (en principio radicales •OH generados con el tratamiento de fotoelectrocatalisis).

Es posible calcular la cantidad de herbicida adsorbido después de alcanzar el equilibrio, a partir de la siguiente ecuación [68]:

$$Q = (C_0 - C) * \frac{V}{W}$$

Donde Q es la cantidad de glifosato que se adsorbe por unidad de peso del material adsorbente, C_0 es la cantidad inicial, C es la concentración después de alcanzar el estado estacionario de adsorción, V es el volumen de celda y W es la cantidad del agente adsorbente, en este caso el fotoelectrocatalizador. Así tenemos que:

$$Q = (0.05 \text{ g/L} - 0.02723 \text{ g/L}) * \frac{0.007 \text{ L}}{0.01224 \text{ g}}$$

$$Q = 0.013022$$

Se encontró entonces que por cada gramo de BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb, se adsorben 0.013022 g de glifosato transcurridos 30 minutos.

8.2.2 Comparación de los procesos de fotocatalisis y electrocatalisis con la fotoelectrocatalisis en la degradación de glifosato

La Figura 18 muestra los espectros UV-vis del glifosato derivatizado en muestras tomadas cada 15 minutos, en los diferentes procesos de tratamiento empleando el fotoánodo Al- BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb.

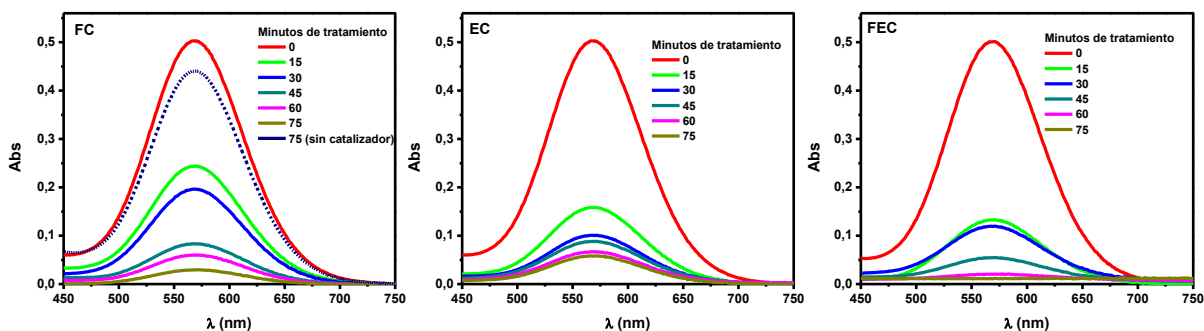


Figura 18: Espectros de UV-vis de glifosato durante los procesos de FC) fotocatalisis, EC) electrocatalisis y FEC) fotoelectrocatalisis empleando el fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb

En todas las imágenes de la Figura 18 se observa una disminución de la absorbancia de la banda a 570 nm característica del glifosato después de ser derivatizado,

conforme transcurre el tiempo de tratamiento de los diferentes procesos en presencia del fotoánodo

En la Figura 18FC se muestran los espectros obtenidos para la fotocatalisis al irradiar a 365 nm, la línea discontinua muestra el espectro obtenido para glifosato irradiado en ausencia del material catalítico, donde se observa que, tras 75 minutos de irradiación, existe una disminución de la banda a 570 nm debido a un proceso de fotólisis que produce una disminución en la concentración del herbicida de sólo el 13.1%. En presencia del fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb, la banda a 570 nm disminuyó casi completamente tras la aplicación del tratamiento por 75 minutos, por lo que se calculó una remoción del 94% en la concentración de GLY inicial

La Figura 18EC corresponde al comportamiento del glifosato por la electrocatalisis en presencia del fotoánodo al aplicar 1V, de la misma manera que para la fotocatalisis, se observa una disminución en la banda de absorbancia del glifosato conforme transcurre el tiempo de tratamiento. A partir de la disminución en la absorbancia, después de 75 min de electrocatalisis se calculó una remoción del 88.5% de glifosato.

La disminución de la concentración por fotoelectrocatalisis se muestra en la figura 18FEC, de manera similar que, en los procesos separados, se observa una disminución de la banda a 570 nm conforme transcurre el tiempo de tratamiento, siendo los primeros 15 minutos cuando es mayor este decremento. Después de 75 minutos de tratamiento, se obtiene un 97.9% de degradación, que es mayor al obtenido con los procesos por separado.

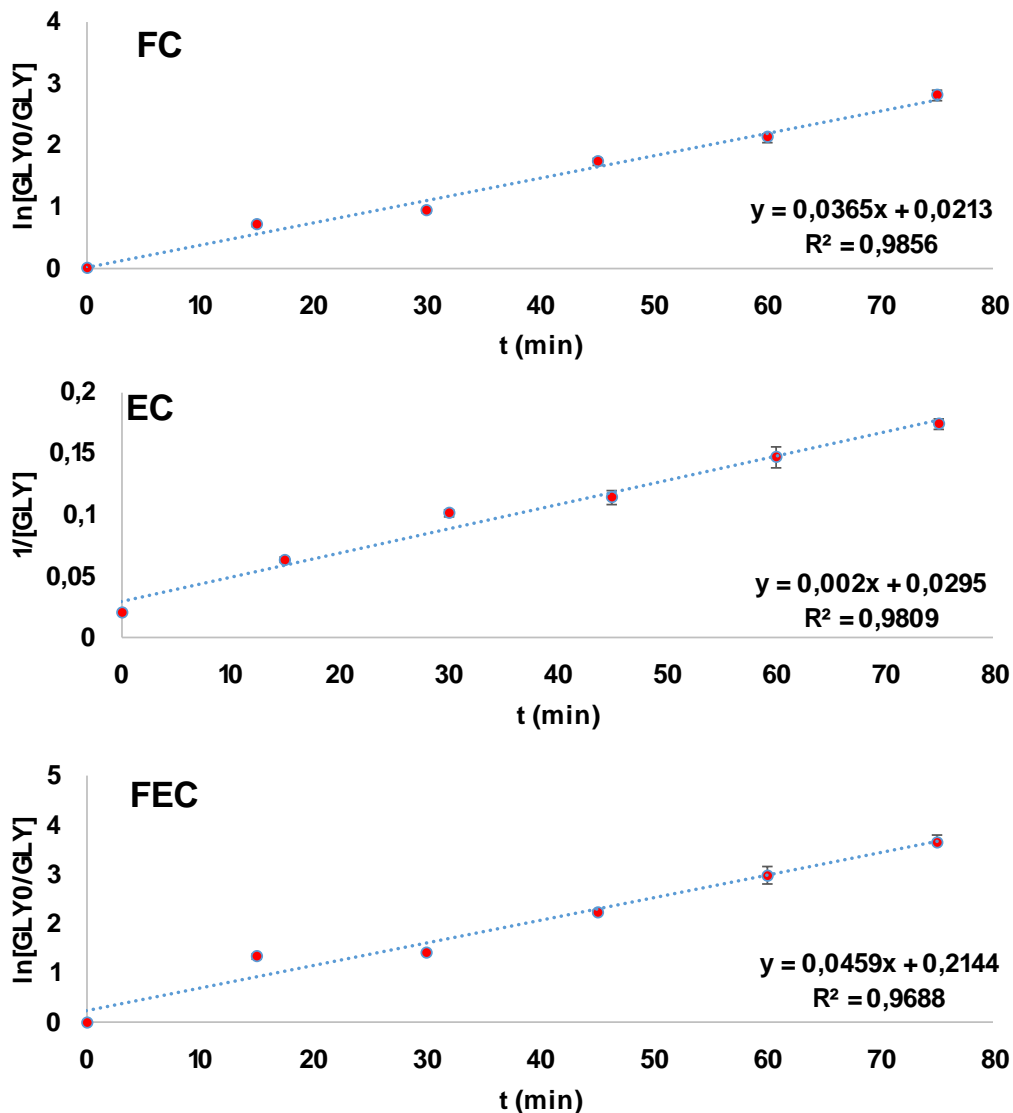


Figura 19: Cinéticas de degradación de glifosato mediante los diferentes procesos de tratamiento FC) fotocátalisis, EC) electrocátalisis, FEC) fotoelectrocátalisis empleando Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb

La Figura 19FC muestra la cinética de la fotocátalisis, ésta se ajusta a una reacción de pseudo-primer orden con una ecuación $y = 0.0365x + 0.0213$. A partir de la pendiente del gráfico se obtuvo una constante de velocidad k de 0.0365 min^{-1} , el ajuste a primer orden indica que la reacción sólo depende de solo de un tipo de reactivo, en este caso del herbicida glifosato.

Con respecto a la electrocátalisis, la Figura 19EC muestra el ajuste de la reacción a una de segundo orden con una ecuación $y = 0.002x + 0.0295$ y una constante de velocidad k de $0.002 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Este hecho indica que la velocidad de reacción

depende tanto de la concentración del herbicida como de alguna otra especie. Ya que el electrolito soporte contiene iones sulfato, éstos podrían ser oxidados a sus respectivos radicales, que son capaces de degradar materia orgánica. Esta cinética de segundo orden se encuentra en concordancia con un mecanismo controlado por transporte de masa, que en este caso es la difusión del electrolito.

La cinética de la fotoelectrocatalisis se muestra en la figura 19FEC, ésta se ajusta a una reacción de pseudo-primero orden con una ecuación $y = 0.0459x + 0.2144$. La constante de velocidad de reacción para la fotoelectrocatalisis usando el fotoánodo modificado con el material sintetizado resultó de 0.0459 min^{-1} , este valor es mayor que la constante k del proceso de fotocatalisis, por lo que al combinar los procesos fotocatalíticos y electrocatalíticos, resulta en una mejora en la eficiencia de degradación.

Con fines comparativos, en la Figura 20 se muestra la cinética de los tres procesos ensayados: electrocatalisis (EC), fotocatalisis (FC) y fotoelectrocatalisis (FEC):

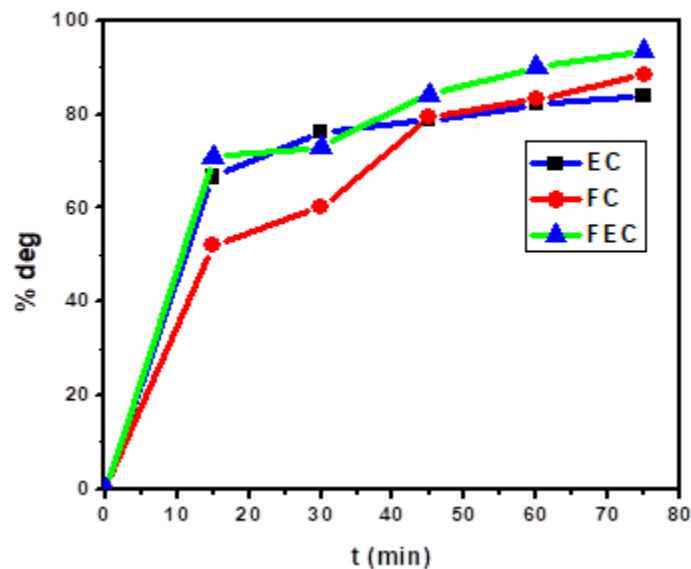


Figura 20: Comparación de las cinéticas de degradación de glifosato usando electrocatalisis (EC), fotocatalisis (FC) y fotoelectrocatalisis (FEC) con Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb. Tras 15 minutos de tratamiento, se ha obtenido 68.8%, 51.3% y 73.5% de disminución en la concentración de glifosato para electrocatalisis, fotocatalisis y fotoelectrocatalisis, respectivamente. La degradación del glifosato es mediada por

la acción de los radicales $\bullet\text{OH}$ que los procesos oxidativos generan. Ahora bien, tras 75 minutos de tratamiento, se obtiene que la fotoelectrocatalisis ha degradado 97.9% de glifosato mientras que la electrocatalisis (88.5%) y la fotocatalisis (94.1%) son menos eficientes en este lapso de tiempo, por lo que se observa que la combinación de los procesos fotocatalítico y electrocatalítico resulta en una mejora en la eficiencia del tratamiento de glifosato en las condiciones estudiadas.

8.3 Experimentos complementarios para fotoelectrocatalisis

8.3.1 Efecto del pH en la fotoelectrocatalisis

Debido a diferentes circunstancias del medio de reacción, por ejemplo, por el origen de las muestras de agua, el pH puede variar, lo cual puede cambiar las reacciones que se generan para llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica, afectando así la eficiencia en la remoción de los contaminantes, en este caso, el herbicida glifosato. De esta manera se evaluó el efecto del pH sobre el proceso de fotoelectrocatalisis de glifosato.

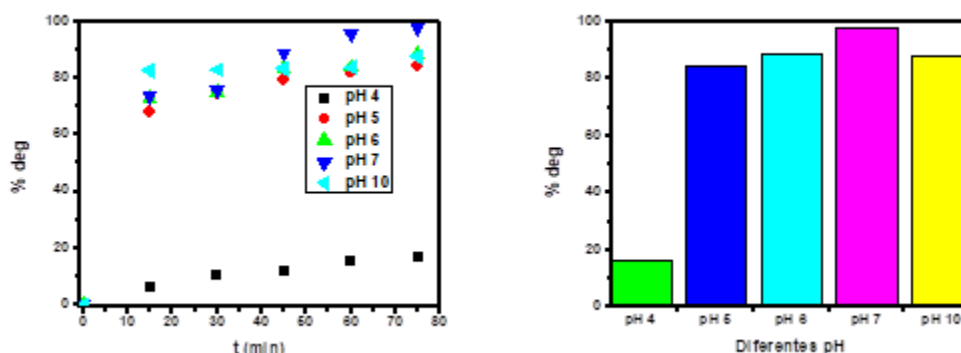


Figura 21: Efecto del pH inicial en disolución sobre el porcentaje de fotoelectrodegradación de glifosato usando Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb

En la Figura 21 se observa que el pH tiene un efecto relevante en la degradación del GLY. Los porcentajes de degradación fueron de 16.4 % a pH 4, 84.5% a pH 5, 88.7% a pH de 6, 97.9% a pH 7 y 87.6% para pH 10. Así, se puede concluir que es ideal trabajar a un pH de 7, lo que, trasladado ya a aplicaciones futuras, logra reducir los costos y los tiempos al no ser necesario modificar este parámetro dado que las aguas superficiales y subterráneas por lo general presentan un pH neutro.

8.3.2 Reutilización del fotoánodo

Para evaluar la estabilidad del fotoánodo obtenido Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb, este se reutilizó tres veces. Los ensayos de actividad fotoelectrocatalítica se desarrollaron bajo las mismas condiciones y usando el mismo procedimiento que en el apartado 8.2.2.

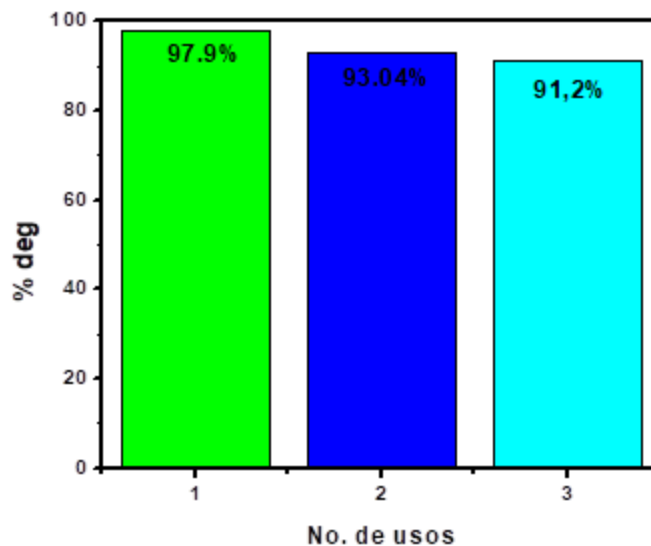


Figura 22: Eficiencia de degradación del glifosato tras la reutilización del fotoánodo

En la Figura 22 se presenta el comportamiento del fotoánodo para 1, 2 y 3 ciclos de uso en la fotoelectrodegradación de glifosato. Es claro que la eficiencia del fotoánodo reutilizado sólo disminuyó en un 6.7 % para 3 ciclos de uso y, por tanto, puede ser usado varias veces, con lo que eventualmente podrían ahorrarse costos de operación.

8.3.3 Determinación cualitativa de los radicales hidroxilo

La fotoelectrocatalisis es un proceso de oxidación avanzada, los cuales se basan en la generación de radicales hidroxilos que son los encargados de llevar a cabo las reacciones de oxidación de los compuestos a degradar, por lo tanto, se puede decir que, si se genera una mayor cantidad de radicales •OH, la eficiencia del tratamiento aumentará, ya que existirá una mayor cantidad de agentes reactivos para llevar a cabo la oxidación. Además de los radicales hidroxilo, otras especies oxidantes pueden ser generadas durante el proceso de oxidación avanzada, tales

como el radical superóxido. De esta manera, es importante conocer cuáles son las especies mayoritarias que participan en la degradación del contaminante. Para tal efecto, se llevó a cabo un experimento en el que se detectó la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ durante el proceso de fotoelectrocatalisis, empleando la reacción de hidroxilación del disodio tereftalato y analizando el producto por espectroscopia de fluorescencia (Figura 23). El disodio tereftalato no presenta señal de fluorescencia, mientras que en presencia de radicales $\bullet\text{OH}$ forma el ácido 2-hidroxitereftálico, el cual sí presenta fluorescencia. Así, ésta es una manera de detectar la generación de radicales hidroxilo durante el tratamiento fotoelectrocatalítico. De esta forma, se simularon las condiciones de fotoelectrocatalisis (ver sección 8.2.2), pero sustituyendo al glifosato por el disodio tereftalato.

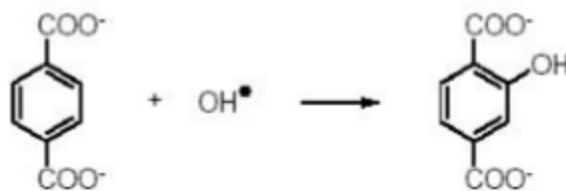


Figura 23: Reacción de hidroxilación del ácido tereftálico

En la Figura 24, se muestra los espectros de fluorescencia de las medidas obtenidas a diferentes tiempos de tratamiento.

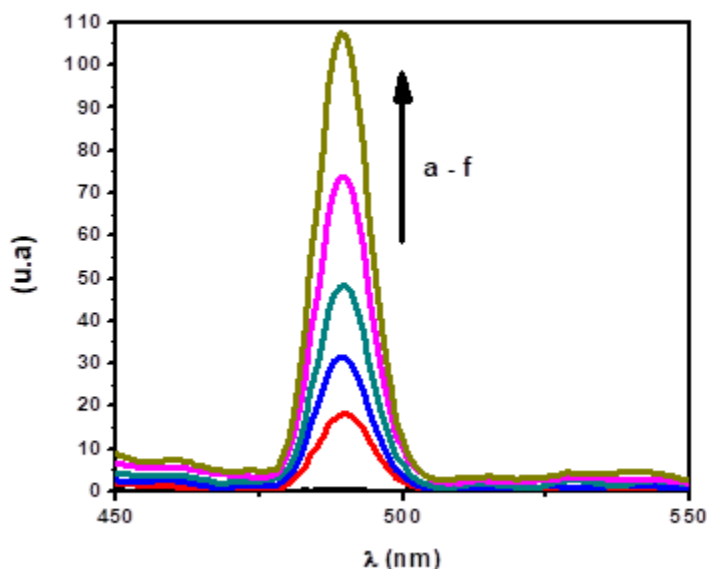


Figura 24: Espectros de fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico, a diferentes tiempos de tratamiento por fotoelectrocatalisis a) 0 min, b) 15 min, c) 30 min d) 45 min e) 60 min f) 75 min

Se puede observar que en ausencia de tratamiento (curva "a", 0 min), el disodio tereftalato no presenta fluorescencia, mientras que a los primeros 15 minutos ya existe una banda de fluorescencia a 489 nm, indicativo de la producción del ácido 2-hidroxitereftálico, y, por ende, de la generación de los radicales $\bullet\text{OH}$. La intensidad de la banda aumenta conforme transcurre el tiempo de tratamiento por fotoelectrocatalisis. Con estos resultados se corrobora la producción de los radicales $\bullet\text{OH}$ involucrados en la degradación del glifosato, aunque con la posibilidad de que existan otros más. Por otro lado, si bien existe una adsorción considerable de glifosato sobre el material catalítico, el hecho de que el electrodo muestre estabilidad en cuanto a su eficiencia de degradación a la hora de ser reutilizado (sección 8.3.3) existe una alta posibilidad de que los radicales $\bullet\text{OH}$ generados también propicien la conversión del glifosato adsorbido.

8.3.4 Medición del carbono orgánico total (COT)

El carbono orgánico total, es un indicador del porcentaje de mineralización que se lleva a cabo durante el tratamiento de una muestra de compuestos orgánicos. Para los fines de esta investigación, se llevó a cabo el análisis de COT antes y

después del tratamiento por fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis, con el objeto de conocer el grado de mineralización del glifosato.

Para estimar la cantidad de COT esperada en una muestra de glifosato sin tratar, se llevó a cabo el cálculo del carbono orgánico teórico, empleando los siguientes datos:

Tabla 3: Datos para el cálculo del Carbono Orgánico Teórico

Compuesto:	Glifosato
Fórmula:	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Masa molar:	169.07 g mol ⁻¹
Porcentaje de carbonos respecto al compuesto:	21.29%

En la Tabla 3 se observa que el 21.29 % del compuesto está conformado por átomos de carbono, por lo que se determina que para una concentración de 50 ppm de glifosato se espera obtener $50 \times 21.29 \% = 10.64$ ppm de carbono orgánico.

Los resultados obtenidos en las mediciones de COT se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 4: Valores de TOC obtenidos experimentalmente para glifosato antes y después de los tratamientos

Muestra/Tratamiento	COT (ppm)
Agua desionizada	0.3
Control (GLY 50 ppm)	11.8
Fotocatalisis	4.7
Electrocatalisis	5.6
Fotoelectrocatalisis (muestra 1)	3.4
Fotoelectrocatalisis (muestra 2)	3.8

En la Tabla 4 se observa un valor de COT para glifosato sin tratar bastante cercano al estimado, lo que indica la confiabilidad en los resultados experimentales.

Tras 75 minutos de tratamiento fotoelectrocatalítico se obtuvo un 69.33 % de mineralización, valor que es mayor al obtenido por fotocatalisis y electrocatalisis por

separado (60.1% y 52.5% respectivamente). Este valor indica que, a pesar de que el glifosato fue eliminado en un 97.9 % mediante el tratamiento aplicado, éste no es mineralizado completamente, es decir, que aún existen productos orgánicos en las muestras tratadas. En 2017, López y colaboradores obtuvieron un 71% de mineralización después de 10 horas de tratamiento empleando un proceso combinado de UV/H₂O₂ [69]. Manassero usó un proceso combinando también de UV/H₂O₂ y obtuvo un 29% de mineralización tras 5 horas de tratamiento para una concentración inicial de 50 ppm de glifosato [70]. Huachun empleó un cátodo de fibra de carbono activado para la degradación de glifosato en soluciones acuosas por el método electro-Fenton y obtuvo un 50.4%, 48.5%, 46.9% y 43% de mineralización tras 6 horas de tratamiento a concentraciones iniciales de glifosato de 0.1, 0.5, 1.0 y 1.5 mM respectivamente [71]. De esta manera, el valor del porcentaje de mineralización de 69.33% obtenido en este trabajo es bastante alto comparado con los resultados publicados en la literatura, sobre todo debido a que en esta tesis el tiempo de tratamiento requerido fue mucho menor.

8.4 Análisis estadístico

Para contrastar la hipótesis, las respuestas obtenidas de la experimentación con cada uno de los procesos que son la fotocatalisis, la electrocatalisis y la fotoelectrocatalisis, se evaluaron por medio de un análisis de varianza (ANOVA) empleando el software Minitab con un intervalo de confianza del 95%, con el cual se demostró que hay diferencias significativas entre los procesos, por lo que efectivamente el mayor porcentaje de degradación por fotoelectrocatalisis se debe al tipo de tratamiento y no al azar.

Las hipótesis fueron:

Hipótesis nula: Todas las medias son iguales

Hipótesis alterna: Por lo menos una media es diferente

Nivel de significancia $\alpha = 0,05$

Como sabemos, si el valor p de una estadística de prueba es menor que su nivel de significancia, se rechaza la hipótesis nula.

Para este análisis, $p = 0.013$, por lo tanto, $\alpha > p$, por lo que rechazamos la hipótesis nula.



Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Tratamiento	2	4,159	2,0794	9,66	0,013
Error	6	1,292	0,2153		
Total	8	5,451			

Figura 25: Datos del análisis estadístico por Minitab

Tabla 5: Tabla ANOVA para los diferentes tratamientos.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F
Tratamientos	4.156	2	2.0794	9.66
Error	1.292	6	0.2153	
Total	5.451	8		

Contrastando la F obtenida con la $F_{Fisher} = 5.14$ se tiene que:

$F > F_{Fisher}$ por lo que se puede concluir que no se tiene las pruebas estadísticas para rechazar la hipótesis alterna.

Con esto se demuestra que hay diferencias significativas entre los procesos, por lo que efectivamente el mayor porcentaje de degradación por fotoelectrocatalisis se debe al tipo de tratamiento.

8.5 Análisis descriptivo: uso de glifosato en el municipio de Tenampulco

A partir de visitas al sitio de estudio, se pudo observar que la población es enteramente rural, con relación directa o indirecta con actividades de agricultura y ganadería.

Mediante pláticas con agricultores locales, se determinó que la pimienta se cosecha como producto de temporada, el maíz es el producto agrícola más importante, seguido del frijol y la calabaza utilizado en el consumo doméstico. En menor escala se encuentran los cítricos y la vainilla.

La agricultura local, resulta de una mezcla de saberes con el uso de nuevas tecnologías como el control químico, los agricultores se refieren a esta última actividad como indispensable para poder obtener ganancias de los productos que cosechan, en especial para el maíz; la implementación de esta estrategia les ha

permitido disminuir los costos en la preparación, limpieza y cosecha de sus terrenos de cultivo.

Respecto al cultivo de cítricos, se sabe que para que un árbol de naranja provea sus primeros frutos, deben pasar por lo menos 5 años después de sembrarse, para no tener un terreno sin producción durante ese lapso de tiempo, los lugareños han optado por sembrar en el mismo terreno maíz, con la finalidad de no tener su parcela sin producción durante ese lapso de tiempo. La siguiente imagen demuestra esto:



Figura 26: Cultivos de maíz entre surcos de naranjo (Foto de R. Ramos, 2017)

El maíz es el producto principal en la zona de estudio, debido a que el clima y el suelo son propicios para el crecimiento de este cultivo. Para preparar las tierras, se hace uso de la labranza cero, que es una técnica de siembra directa sobre sin alteración por el uso de arado (Figura 23). Antes, durante y después de la siembra, es necesario controlar ciertos parámetros que resultan dañinos en la producción, como son las plagas, los hongos, roedores y malezas, para esto, se hace uso de plaguicidas, fungicidas, raticidas y herbicidas, siendo estos últimos de interés para

los alcances del presente proyecto, ya que en esta categoría se encuentra el glifosato, que es el objeto de estudio de la presente tesis.



Figura 27: Cultivo de maíz en el municipio de Tenampulco, Puebla (Foto de R. Ramos, 2017)

El glifosato es usado antes, durante y después de la cosecha, como agente inhibidor de plantas no deseadas que afectan el crecimiento del cultivo de maíz. Según los pobladores, el uso de este herbicida en la zona tiene entre 15 y 20 años de antigüedad; un dato interesante es que el uso del glifosato, por lo regular no se hace de manera aislada, sino que se combina junto con funguicidas y otros plaguicidas.

La forma en la que se aplican la mayoría de los plaguicidas incluyendo el glifosato, es con el uso de una mochila aspersora, ya sea de motor o manual. Los lugareños refieren que estas mochilas comerciales presentan el defecto de fugas y el líquido que contienen frecuentemente cae en la espalda de los trabajadores encargados de la aplicación del herbicida, lo que genera hinchazón y comezón en la zona del cuerpo que tiene contacto con el herbicida. Si bien los productores tienen el conocimiento de los daños y estragos que el mal uso del equipo y de la exposición

no controlada al glifosato puede traerle a su salud, prefieren hacer caso omiso de las recomendaciones debido a lo costoso que resulta seguir los lineamientos hechos por el fabricante. Para ejemplificar esta problemática, en la plática que se tuvo con los productores, se comentó que se ha optado por adaptar ciertas medidas de seguridad que están a su alcance, como es el uso de botas de hule al momento de aplicar el herbicida, llevar a cabo la aspersión en las mañanas cuando el calor no es tan intenso y propicie la volatilización del herbicida, además de usar un paliacate como cubre boca, aunque esta medida, causa la irritación de su aparato respiratorio (nariz y garganta), debido a que el glifosato queda impregnado en la superficie del paliacate por la humedad del sudor, debido a la gran afinidad del glifosato con el agua.

Se comentó también que, aunque la literatura dice que el GLY es un herbicida no selectivo, en la práctica han notado que no tiene efecto en el tratamiento de plantas de hoja angosta (Figura 24), a dichas plantas ninguno de los herbicidas glifosato o paraquat es capaz de inhibir su crecimiento.



Figura 28: *Juncus loureiroana*, especie resistente al herbicida glifosato (Foto de R. Ramos, 2017)

Respecto a la cantidad de glifosato que aplican al terreno de siembra, la práctica y la experiencia les ha llevado a calcular ellos mismos las cantidades necesarias de glifosato que usan para una hectárea de cultivo de siembra de maíz, así como la concentración de aplicación: se usan de 100 a 200 ml de producto comercial y se afora a 20 litros que es la capacidad de las bombas aspersoras.

Con 4 mochilas de 20 litros de glifosato se fumigan 2500 metros, lo que arroja un aproximado de 16 mochilas por hectárea, aproximadamente 320 litros por hectárea. Este dato debe contrastarse las concentraciones recomendadas en la etiqueta del producto comercial faena fuerte, que recomienda de 3 a 4 litros por hectárea, entonces, en la zona de estudio, existe un remanente de 316 litros por hectárea. Respecto a la posible contaminación de los mantos acuíferos de la zona por glifosato, esta puede darse indirectamente por escorrentía en los pozos próximos durante la aplicación del mismo, e indirectamente debido a que el llenado y el lavado de las mochilas, se lleva a cabo con agua de algún pozo o arroyo que se encuentre cercano al terreno de cultivo. Así mismo, la disposición final de los envases de glifosato consiste en dejarlos cerca del lugar de preparación (pozo, arroyo), por lo que las lluvias colaboran a la difusión del glifosato a los mantos acuíferos (Figura 25).



Figura 29: Envases vacíos de herbicidas dejados a la intemperie, cerca de un arroyo (Foto de R. Ramos, 2017)

Por otro lado, los agricultores refirieron que desde que introdujeron el uso de herbicidas, cuyo principal producto comercial que ellos adquieren contiene el compuesto activo glifosato; han notado un aumento en la presencia de enfermedades como la diabetes, cáncer, problemas cardíacos, además del nacimiento de niños con leucemia. Importante es en esta parte aclarar que no se hacen conjeturas acerca de la relación del glifosato con la presencia de estas enfermedades, sólo se menciona el punto de vista de los agricultores, por lo que, para llegar a algún tipo de conclusión al respecto, es necesario realizar los estudios pertinentes que no son parte de los objetivos de la tesis presente.

Esta compleja situación representa un potencial problema de salud pública, ya que el uso del herbicida es tan arraigado y las condiciones económicas de la población no permiten tomar las medidas de precaución recomendadas, además de que las repercusiones pueden no sólo afectar al trabajador involucrado en la aplicación directa, si no a la esposa que lava la ropa empleada por él, los animales que toman agua posiblemente contaminada, los niños y adultos que consumen el agua proveniente de los pozos cercanos a las plantaciones, así como de la

población en general que tiene contacto o consume los productos agrícolas y ganaderos de la región. Afortunada o desafortunadamente, en la región existen varios sectores que pueden propiciar trabajos de investigación y aplicación de la ciencia, ya que esto es un problema socio-económico y ambiental que, a juzgar por el autor de este trabajo, requiere atención urgente

8.6 Toma de las muestras de agua

La toma de muestras se llevó a cabo en el mes de noviembre, una semana después de la siembra por parte de los agricultores, la Figura 30 muestra la localización de los sitios de muestreo, mientras que la Tabla 6 resume los datos de georreferencia, el nombre que se les asignó a los sitios y los metros sobre el nivel del mar (MSNM).

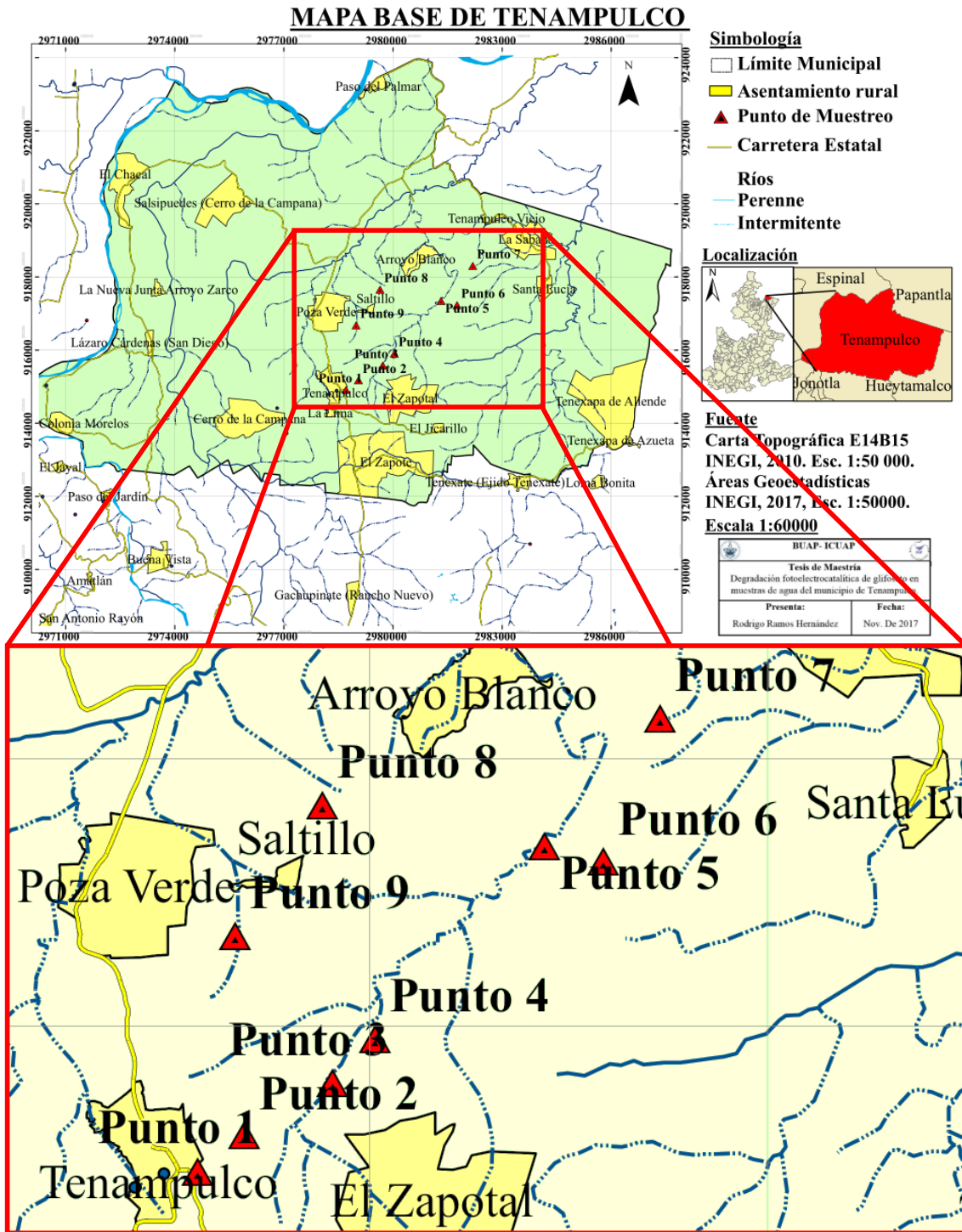


Figura 30: Mapa base de Tenampulco con los sitios de muestreo (R. Ramos, 2017)

Tabla 6: Datos de georreferencia de los puntos de muestreo

Punto	Nombre	Tipo	N	O	MSNM
1	Naranjal	Pozo	20°10.105"	097°24.160"	218
2	Entre el Naranjal	Arroyo	20°10.244"	097°23.955"	182
3	Ojo de Agua	Pozo	20°10.448"	097°23.564"	190
4	Don Galleto	Arroyo	20°10.621"	097°23.374"	184
5	Caracoles	Arroyo	20°11.381"	097°22.609"	151
6	La subida	Estanque artificial	20°11.312"	097°22.357"	215
7	Banco de Vainilla	Pozo	20°11.889"	097°22.089"	222
8	El Saltillo	Arroyo	20°11.581"	097°23.567"	198
9	Enedina	Agua de Llave	20°11.060"	097°23.967"	165

La Tabla 7 muestra una el tipo de muestra, una descripción, así como los usos que se le da al agua provenientes de esos puntos de muestreo, éstos se emplean para diferentes fines, que van desde el consumo por animales y ganado, riego, llenado de bombas aspersoras hasta para consumo humano directo.

Tabla 7: Usos que los habitantes de la localidad le dan al agua de los diferentes puntos de muestreo

Punto	Tipo	Descripción	Uso
1	Pozo	Ubicado dentro un terreno donde se siembra naranja	Para riego y para dar de beber a los animales de carga
2	Arroyo	Ubicado dentro un terreno donde se siembra naranja, en una zona baja respecto a otros terrenos circundantes donde se aplica glifosato	Para lavar y llenar las mochilas aspersoras de los trabajadores

3	Pozo	Ubicado dentro de un potrero. En las cercanías se usa glifosato para controlar malezas como la sierrilla	Fuente de agua de una purificadora para consumo humano
4	Arroyo pequeño	Ubicado en la zona baja de un potrero, en el cual se usa glifosato para contrarrestar zacate que no es consumido por el ganado	El ganado y los caballos beben agua de ahí
5	Arroyo	Proviene de un nacimiento de agua	Uso de consumo doméstico
6	Estanque artificial	Ubicado en la parte alta de un potrero	El ganado y los caballos beben agua de ahí
7	Pozo	Ubicado dentro de un terreno que usa al glifosato para controlar la maleza en un banco de vainilla.	Para regar los cultivos de vainilla circundantes y llenado de bombas aspersoras.
8	Arroyo eutrofizado	Ubicado entre terrenos donde se siembra maíz y se aplica glifosato	Llenado y lavado de las mochilas aspersoras, los envases de glifosato se colocan en las cercanías del arroyo, lo que en época húmeda puede causar que los residuos lleguen al cuerpo de agua.
9	Llave	Ubicado al lado de casas habitación	Para lavar utensilios de cocina, para lavar y preparar alimentos, usada también como agua para beber por familias

8.7 Análisis fisicoquímico de las muestras de agua muestreadas

De las muestras obtenidas en la visita al lugar de estudio, se determinaron los parámetros siguientes: pH, conductividad, demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno 5 (DBO₅). Los resultados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8: Valores obtenidos en la caracterización fisicoquímica de las muestras tomadas en la zona de Tenampulco, Puebla

Número	Nombre	Tipo de cuerpo	pH	Conductividad (µS/cm)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)
1	Naranjal	Pozo	7.36	614	20.43	0.6
2	Entre el Naranjal	Arroyo	7.91	469	21.5	0.6
3	Ojo de Agua	Pozo	7.66	459	44.90	0.4
4	Don Galleto	Arroyo	7.06	572	24.62	0.7
5	Caracoles	Arroyo	7.74	479	34.76	0.6
6	La subida	Pozo	7.23	541	74.19	0.9
7	Banco de Vainilla	Pozo	7.47	590	47.15	0.4
8	El Saltillo	Arroyo	7.38	550	77.57	0.2
9	Enedina	Agua de Llave	7.43	542	55.04	0.6

La DBO₅ se encuentra en condiciones óptimas según los valores de referencia (CONAGUA, 2015), que en todas las muestras fue menor de 3 mg/L. En cuanto a la DQO, los puntos 1, 2, 4, 5 se catalogan como aceptables al estar en el rango de 20 y 40 mg/L, mientras que los puntos 3, 6, 7, 8 y 9 (resaltados en amarillo) se pueden catalogar como contaminados.

8.8 Aplicación del tratamiento fotoelectrocatalítico en muestras de la localidad de Tenampulco

En este apartado, se describe la aplicación del fotoánodo obtenido en apartados anteriores (7.1.3), para tratar por fotoelectrocatalisis las muestras provenientes de la zona de estudio. Se trataron las 9 muestras procedentes del municipio de

Tenampulco, y en todas se obtuvo un porcentaje de degradación de glifosato mayor al 75 %.

Aunque con la técnica rutinaria de monitoreo empleada en este trabajo, no fue posible encontrar la presencia del glifosato en las muestras recolectadas, se recomienda que se lleven a cabo análisis más robustos en las diferentes etapas de la siembra de los cultivos donde es necesaria su aplicación, para así tener un monitoreo de este herbicida a nivel local, y si las concentraciones son elevadas, se pueda trabajar en alguna manera de mitigar su presencia y posibles efectos.

Se contaminaron artificialmente todas las muestras a una concentración de 50 ppm de glifosato, se agregó también 0.01 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte, las condiciones experimentales consistieron en agitar la muestra en oscuro durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción con el fotoánodo sumergido, posteriormente se irradió a 365 nm y se aplicó a la par 1 V durante 75 minutos. En la figura 27 se muestran los espectros de UV-vis antes y después del tratamiento correspondientes a cada una de las muestras. Así mismo, en la tabla 8 se resumen los porcentajes de degradación obtenidos para cada una de las muestras.

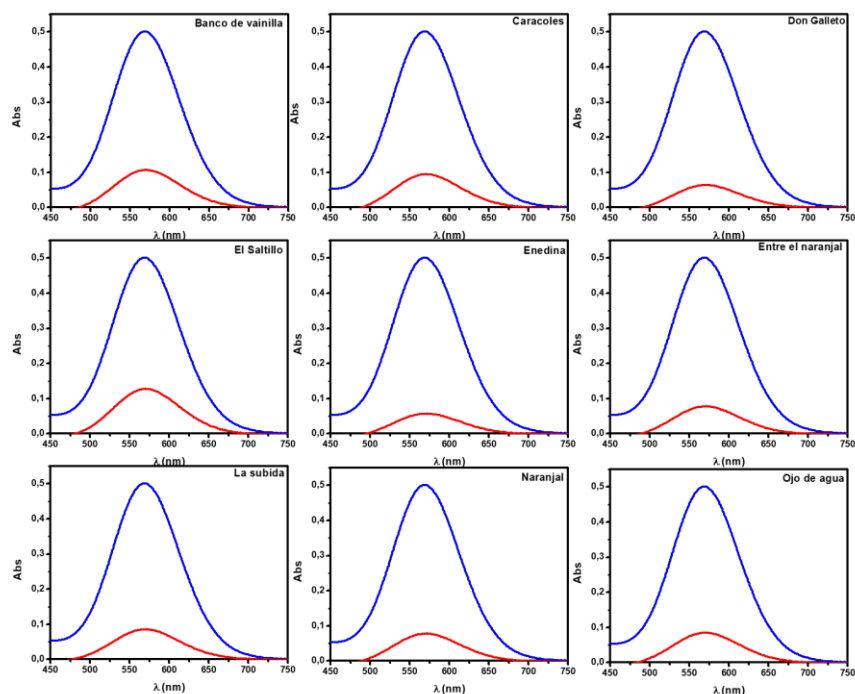


Figura 31: Espectros de UV-vis de las diferentes muestras artificialmente contaminadas con glifosato a 50 ppm antes (banda azul) y después (banda roja) de ser tratadas durante 75 minutos por fotoelectrocatalisis.

La Tabla 9 resume los datos mostrados en los espectros anteriores, con el fin de mejorar la presentación de los datos.

Tabla 9: Porcentaje de degradación de glifosato para cada una de las muestras artificialmente contaminadas, después de 75 minutos de tratamiento fotoelectrocatalítico

Muestra	% de degradación
Banco de vainilla	78.6
Caracoles	81.1
Don Galleto	87.4
El Saltillo	74.5
Enedina	88.7
Entre el naranjal	84.5
La subida	83.0
Naranjal	84.5
Ojo de agua	83.2

Si bien la capacidad de degradación de los fotoánodos obtenidos con la metodología descrita en este trabajo disminuyó en comparación con los rendimientos a condiciones ideales de experimentación, esto puede deberse en primera instancia a la presencia de interferentes como fosfatos, cloruros y aunque menos probable, algún tipo de metal, los cuales podrían estar haciendo que las reacciones disminuyan su eficiencia. Por otra parte, la capacidad de la fotoelectrocatalisis empleando el fotoánodo Al-BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb en el tratamiento de muestras de efluentes como arroyos, pozos y agua de llave, hace que pueda ser considerada como una alternativa para el saneamiento de aguas contaminadas. En este apartado se determinó la capacidad del material sintetizado para la degradación de glifosato, sin embargo, su uso puede ser trasladado a otros compuestos de interés ambiental. Es necesario aún varios estudios para analizar su factibilidad tanto económica como de aplicación práctica, pero se demuestra con este trabajo, su alto potencial como una metodología para la descontaminación de cuerpos hídricos.

9. CONCLUSIONES

Lo expuesto a lo largo de este trabajo permite llegar a las siguientes conclusiones:

- Se logró desarrollar un proceso de síntesis del material compuesto BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb, el cual presentó propiedades fotoelectrocatalíticas, con los cuales fue posible obtener fotoánodos de aluminio, los cuales pudieron ser usados en el tratamiento de glifosato en muestras sintéticas y reales provenientes de la localidad de Tenampulco, con porcentajes de degradación mayores al 95% y 75% respectivamente.
- Fue posible determinar las propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y catalíticas del material BiOI/BiOCl-SnO₂/Sb, en las cuales se demostró su composición elemental a base de Bi, O, I, Cl, Sn y A; se demostró también la presencia de los compuestos BiOI/BiOCl y SnO₂/Sb en el material compuesto sintetizado, además se demostró que el material sintetizado es capaz de generar radicales *OH por la aplicación de luz y potencial al mismo tiempo.
- Se encontró que la mejor manera de llevar a cabo la degradación por fotoelectrocatalisis de glifosato en muestras de agua fue usando temperatura y pH a condiciones ambientales, además de que el potencial de trabajo eléctrico ideal fue de 1V, la irradiación es a 365 nm, todo durante un proceso de 75 minutos.
- El glifosato se encuentra arraigado en la localidad de Tenampulco debido a las ventajas costo-beneficio que presenta frente a las técnicas de siembra tradicionales; además de que los pobladores no usan las medidas de seguridad adecuadas no por desconocimiento, si no por comodidad y los costos que esto implica; la percepción de los pobladores es que se agudizaron problemas de salud desde que se introdujo el glifosato, pero no es posible establecer una relación causal ni afirmar ni desmentir esto, para ello es necesario llevar a cabo más estudios que complementen este trabajo.
- Se proponen alternativas diferentes a las tecnológicas para tratar de mitigar el problema ambiental que representa el glifosato a nivel local.

10. CONSIDERACIONES FINALES Y RECOMENDACIONES

La disminución del impacto ambiental que se genera por el mal uso del herbicida glifosato, no puede ser propiciada solamente por la implementación de un tratamiento tecnológico como el descrito en esta tesis, se debe generar conciencia, como es bien sabido, es más fácil evitar un problema que mitigarlo, entonces, en el enfoque de las ciencias ambientales, el lograr estas maneras de mitigación deben ser concebidas, implementadas y evaluadas de tal manera que impacto sea menor.

Aunque la normatividad en cuanto a los límites máximos permitidos de glifosato en agua para México son relativamente bajos, se ha demostrado en literatura que concentraciones menores o iguales a ésta pueden llegar a afectar no solo a los humanos, si no a diferentes animales y compartimientos ambientales, por lo que una posible vía de acción sería tomar los límites de la Unión Europea en este rubro; además, con el fin de realmente controlar la presencia de este compuesto en cuerpos hídricos, se debe trabajar en la combinación de regulaciones y medidas de manejo, además de implementar un programa de monitoreo ambiental, y en el supuesto de que se detecten concentraciones del herbicida, aplicar toda la normatividad y sanciones pertinentes; sin embargo, las medidas hasta aquí propuestas necesitan de la participación de poderes legislativos y jurídicos, en todos los niveles de gobierno.

Otras alternativas viables pero que pueden implementarse en un futuro más cercano es el control de los puntos de venta, la promoción de otras formas de controlar la maleza, para ello se puede trabajar con expertos en el área, combinando saberes de los agricultores y conocimientos técnicos para eficientar este proceso.

Como se ha visto, la problemática demanda de un trabajo de varios sectores de la población, de gobierno y de autoridades, no se vislumbra en el futuro cercano una completa mitigación del problema, por lo que es recomendable iniciar las acciones aquí recomendadas o algunas otras que tengan el mismo fin; la problemática ambiental del glifosato es un problema complejo, el cual, para resolverse necesita de la participación de varias disciplinas, todas trabajando en conjunto.

11. ANEXOS

Anexo I: Síntesis y determinación de la actividad fotocatalítica de BiOI/BiOCl sintetizado por diversos métodos

En este anexo se presenta la metodología experimental empleada para sintetizar el compuesto BiOI/BiOCl, así como el estudio de su eficiencia para la degradación de glifosato, en función del método de síntesis.

Se probaron diferentes métodos de síntesis para obtener BiOI/BiOCl. Los métodos de síntesis que se emplearon son:

- a) Síntesis electroquímica (reducción electroquímica de p-bezoquinona) sobre una placa de Ti [72].
- b) Síntesis por precipitación química a condiciones ambiente [73].
- c) Síntesis por método solvotérmico, para obtener BiOI y BiOI/BiOCl [3].

I.1 Método electroquímico

Placas de Ti de 0.5 x 0.8 cm fueron lijadas con hojas abrasivas de diferentes tamaños de grano, y pulidas con paños Buhler y alúmina de 0.3 μm . Posteriormente, estas placas se enjuagaron varias veces con agua destilada para luego ser trasladadas a un baño ultrasónico con agua desionizada y después enjuagadas con acetona, para remover cualquier impureza que las placas pudieran haber adquirido durante su tratamiento.

La síntesis de BiOI/BiOCl sobre las placas de Ti se llevó a cabo empleando una celda de tres electrodos, donde la placa pulida de Ti se empleó como electrodo de trabajo, una placa de mayor superficie de Ti también pulida como contraelectrodo y como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl (KCl 0.3 M). La disolución de trabajo consistió en una mezcla de 68 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.4 M de KI + 50 mM de BQ + 0.4 M de KCl + 100 μL de 4 M de HNO_3 . La modificación del electrodo de Ti se realizó mediante la reducción electroquímica de la p-benzoquinona, bajo el fundamento de que dicho proceso causa un aumento en el pH superficial, propiciando de esta manera que el fotocatalizador precipite sobre el electrodo.

Con el fin de encontrar el potencial de reducción de la p-benzoquinona en el medio de trabajo, se realizó previamente voltametría cíclica en una ventana de potencial de -0.7 a 2.0 V, y se obtuvo que un potencial de -0.45 V. Así, este valor de potencial fue el que se aplicó para la reducción de la BQ mediante la técnica de cronoamperometría durante 5 minutos.

Se observó en la placa de Ti modificada la formación de una película homogénea, de color rojizo, lo que indica la presencia del material semiconductor BiOI/BiOCl.

I.II Precipitación química

Se preparó una mezcla con 2.5 mmol de KI + 7.5 mmol de KCl + 7.5 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 150 mL de agua tridestilada; posteriormente se ajustó el pH a un valor de 10 usando hidróxido de amonio (NH_4OH). La mezcla se mantuvo bajo agitación constante durante 15 horas, después de lo cual el producto de color amarillo fue recuperado mediante centrifugado. El producto se enjuagó varias veces con etanol y agua desionizada y finalmente fue secado a 60 °C durante 8 horas. El polvo obtenido se trasladó a tubos de plástico para ser almacenados a temperatura ambiente.

I.III BiOI por método solvotérmico

Se sintetizó el semiconductor BiOI para demostrar que, al combinarse con BiOCl, se presenta una mejora en la actividad fotocatalítica del semiconductor compuesto.

Se preparó una suspensión de 3 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 3 mmol de KI en 50 mL de etanol. La mezcla precursora se agitó durante 30 minutos hasta que se homogenizó y se tornó de color rojizo. La mezcla resultante se transfirió a un reactor y la temperatura se ajustó a 150 °C. El tiempo de tratamiento fue de 8 horas bajo agitación constante. Una vez completado el tiempo de reacción, se recuperaron los productos centrifugando la mezcla, posteriormente se lavaron y enjuagaron varias veces con agua desionizada y etanol. Los productos fueron secados en un horno a 100 °C durante 2 horas. Dichos productos están en forma de polvo con una tonalidad anaranjada.

I.IV BiOI/BiOCl por método solvotérmico

En 50 mL de etanol se disolvieron 1.5 mmol del BiOI obtenido con el procedimiento del apartado anterior, se aplicó agitación evitando la formación de aglomeraciones. En otro recipiente con 50 mL de etanol se disolvieron 2.1 mmol de NaCl y 1.26 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ usando agitación. Ambas mezclas se transfirieron a un recipiente hasta ser homogenizados, la mezcla resultante se trasladó al reactor hidrotérmico y se calentó a 100 °C durante 20 horas bajo agitación constante.

Terminado el proceso, el polvo precursor de color rojizo fue recuperado por centrifugado, se lavó varias veces con agua desionizada y etanol, para posteriormente ser secado en horno a 100 °C durante 2 horas.

I.V Pruebas de degradación de glifosato en muestras sintéticas por fotocatalisis empleando BiOI/BiOCl sintetizado por diversos métodos

Se usó una disolución de 50 ppm de glifosato en agua destilada para los experimentos de catálisis, éstos se llevaron a cabo durante 75 minutos, y se tomaron muestras cada 15 minutos para monitorear la concentración del herbicida.

Antes del proceso de fotocatalisis, las muestras se agitaron en oscuro durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Posteriormente, se irradió con la lámpara de Xe bajo agitación constante. El volumen de celda en los experimentos fue de 20 mL y se empleó una concentración de 1 mg/mL de BiOI/BiOCl, a excepción del material sintetizado electroquímicamente, ya que se trata de una placa modificada con BiOI/BiOCl.

En el caso de la placa, ésta se sumergió en posición horizontal en el mismo volumen de muestra. De esta manera, se pudo comparar la eficiencia de degradación para los diferentes fotocatalizadores sintetizados: BiOI/BiOCl sintetizado electroquímicamente (Ti-BiOI/BiOCl), BiOI/BiOCl sintetizado por precipitación química (BiOI/BiOCl-Prec), BiOI sintetizado por el método solvotérmico (BiOI-solvot) y BiOI/BiOCl sintetizado por el método solvotérmico (BiOI/BiOCl-solvot).

La Figura 28 muestra la variación de la concentración del glifosato con respecto al tiempo, obtenida con cada material.

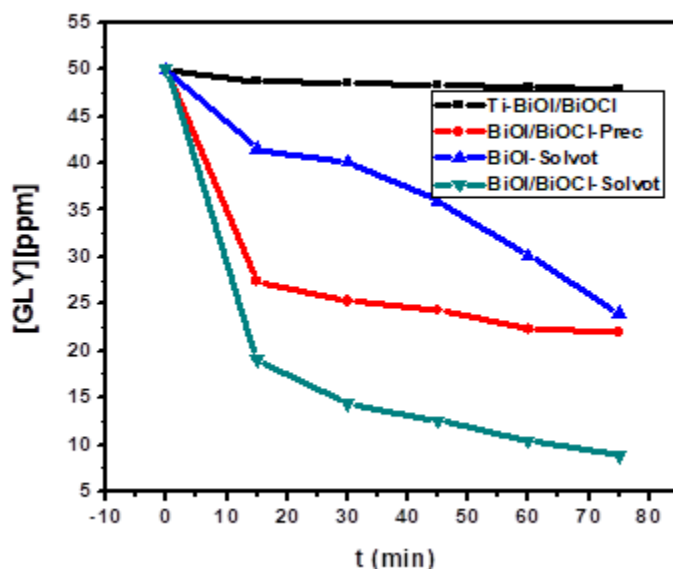


Figura 32: Variación de la concentración de glifosato con respecto al tiempo de fotocatalisis para los diferentes fotocatalizadores sintetizados

Se observa que el BiOI/BiOCl sintetizado por el método solvotérmico es el que claramente presenta el mejor comportamiento, en cuyo caso la concentración de glifosato disminuye un 82% aproximadamente. En segundo lugar, está el BiOI/BiOCl sintetizado por precipitación química, seguido por el BiOI, lo cual pone de manifiesto que el material compuesto (BiOI/BiOCl), independientemente del método de síntesis, presenta una mejor respuesta que cuando sólo se emplea BiOI. Por último, el fotocatalizador sintetizado sobre el substrato de Ti es el que menor capacidad de degradación presenta. Esto puede deberse a que, al tratarse de una película sobre una superficie, el área superficial de contacto con el herbicida es considerablemente menor que cuando se tienen las partículas suspendidas en el medio.

Anexo II: Síntesis y determinación de la actividad electrocatalítica de SnO₂/Sb por diversos métodos

En este anexo se describe la metodología experimental de manera general que se empleó para sintetizar el compuesto SnO₂/Sb, así como la eficiencia que le confieren los métodos de síntesis en la degradación de glifosato en disolución.

II.I Electrodeposición.

La preparación de los electrodos Ti/SnO₂-Sb se llevó a cabo en 25 mL de dimetilsulfóxido + 0.1 M de SnCl₂·5H₂O + 0.009 M de SbCl₃ empleando una configuración de 2 electrodos, donde la placa de Ti fue el cátodo y una placa de Ti de mayor tamaño se usó como ánodo. La electrodeposición se llevó a cabo con la ayuda de una fuente de poder aplicando 20 V durante 10 minutos bajo agitación constante y a temperatura ambiente.

Posterior a la electrodeposición, se trasladó la placa modificada a una mufla a 600 °C durante 1 hora para un proceso de sinterizado.

Se observó en la placa de Ti la formación de una película homogénea de color blanco, lo que es indicativo de que existe presencia de SnO₂/Sb; la película obtenida es estable mecánicamente al ser sumergida en agua.

II.II Método solvotérmico

La disolución de síntesis consistió en una mezcla de 10 % de SnCl₂·5H₂O y 1 % de SbCl₃, disueltos con ayuda de agitación en 50 mL de etanol. Las placas de Ti pulidas se colocaron verticalmente en el contenedor de teflón del reactor. Se mantuvo el sistema a 100 °C durante 20 horas bajo agitación constante.

Después de la reacción, los electrodos fueron lavados y enjuagados con agua desionizada y etanol, luego fueron secados a 100 °C durante 2 horas.

Sobre la superficie del electrodo de Ti se formaron grumos homogéneos de color blanco, lo que indica la presencia del material SnO₂/Sb. La película sintetizada resultó ser estable mecánicamente en agua.

II.III Pruebas de degradación de glifosato en muestras sintéticas por electrocatálisis empleando SnO₂/Sb sintetizado por diversos métodos

Los experimentos de electrocatálisis se llevaron a cabo a la misma concentración de glifosato que en las pruebas de fotocátalisis (50 ppm), sólo que en este caso se agregó 0.1 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte. El volumen de la muestra también fue de 20 mL y se agitó durante el transcurso de la reacción. Se empleó una configuración de dos electrodos, donde el electrodo de Ti modificado con

SnO_2/Sb fue usado como ánodo y una placa de Ti de mayor superficie como cátodo. Se aplicaron 20 V durante 75 minutos, y se tomaron muestras cada 15 minutos para ser analizadas por espectrofotometría de UV-vis. Con esto se pudo analizar el comportamiento de los materiales electrocatalizadores sintetizados por electrodeposición ($\text{SnO}_2/\text{Sb-Elec}$) y por el método solvotérmico ($\text{SnO}_2/\text{Sb-solvot}$).

Con el fin de comparar el comportamiento de los fotocatalizadores sintetizados en esta sección, en la Figura 29 se presenta la variación en la concentración del glifosato con respecto al tiempo, obtenida con cada material.

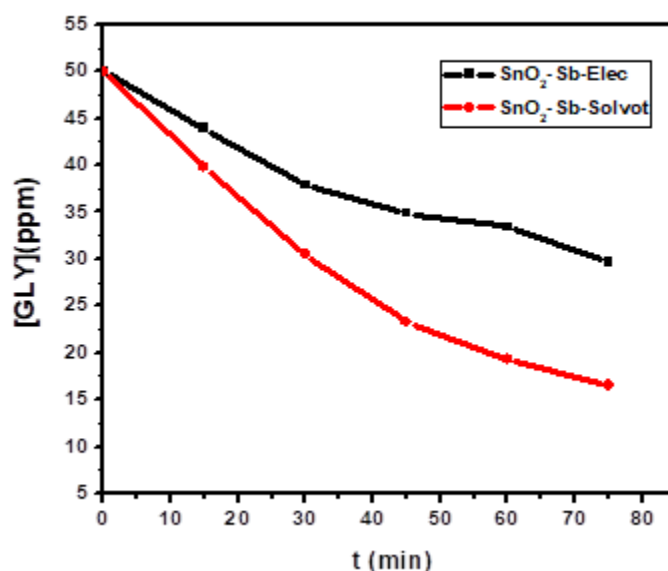
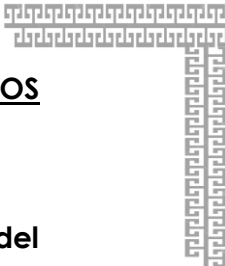


Figura 33: Disminución de la concentración de glifosato a diferentes tiempos empleando los diferentes electrocatalizadores sintetizados

Se observa que el SnO_2/Sb sintetizado por el método solvotérmico es el que tiene un mejor desempeño en la degradación del glifosato, ya que la concentración del herbicida disminuye un 72% en comparación al 60% obtenido por el material sintetizado por electrodeposición.



Anexo III: Formato de la entrevista productores

Entrevista: “Degradación fotoelectrocatalítica de glifosato en muestras de agua del municipio de Tenampulco, Puebla”

Con la encuesta que se presenta a continuación, se pretende tener una perspectiva acorde con la realidad del herbicida glifosato en el municipio de Tenampulco, esto desde la perspectiva de los productores, que son los que mayor contacto tienen con el debido a sus actividades agrícolas.

N° de Encuesta: _____ **Edad:** _____ **años** **Sexo:** **M**
F

Domicilio:

¿Qué cultivos maneja?

¿Qué herbicidas utiliza?

¿Qué malezas trata con dichos herbicidas?

¿En qué cultivos aplica estos herbicidas?





¿Qué cantidad de herbicida aplica para cada cultivo?

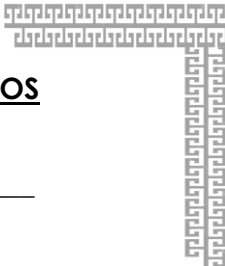
¿En qué época realiza su aplicación?

¿En qué etapa del cultivo lo aplica?

¿Forma de aplicación?

¿En qué lugar adquiere los herbicidas?



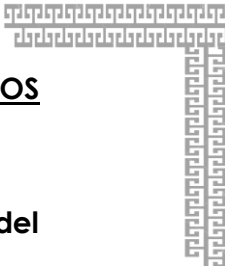


¿Quién se los ha recomendado?

¿Ha recibido capacitación por parte de algún técnico o dependencia?

¿Qué medidas de seguridad toma antes, durante y después de la aplicación?





Anexo IV: Formato de la entrevista productores
Entrevista: “Degradación fotoelectrocatalítica de glifosato en muestras de agua del municipio de Tenampulco, Puebla”

Con la encuesta que se presenta a continuación, se pretende tener una perspectiva acorde con la realidad del herbicida glifosato en el municipio de Tenampulco, esto desde la perspectiva los principales proveedores de la región.

N° de Encuesta: _____ **Edad:** _____ **años** **Sexo:** **M**
F

Domicilio del negocio:

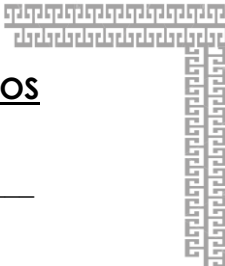
¿Qué herbicidas tiene en venta?

¿Cuál herbicida es el más vendido?

¿Qué cantidad de glifosato vende?

¿En qué temporada son más solicitados los herbicidas?





A la hora de vender, ¿ofrecen algún tipo de recomendación de uso o de seguridad?



12. BIBLIOGRAFÍA

1. Jansen, A., *Impacto ambiental del uso de herbicidas en siembra directa*. 1999, Ministerio de Agricultura y Ganadería, San Lorenzo (Paraguay). Conservación de Suelos.
2. Carlisle, S. and J. Trevors, *Glyphosate in the environment*. Water, Air, and Soil Pollution, 1988. **39**(3-4): p. 409-420.
3. Li, T.B., et al., *New photocatalyst BiOCl/BiOI composites with highly enhanced visible light photocatalytic performances*. Dalton Transactions, 2011. **40**(25): p. 6751-6758.
4. Huang, A.S., G.H. Zhao, and H.X. Li, *High quality Sb-doped SnO₂ electrodes with high oxygen evolution potential prepared by in situ hydrothermal synthesis method*. Chinese Chemical Letters, 2007. **18**(8): p. 997-1000.
5. de Formación Ambiental, R.C., *Las ciencias ambientales: una nueva área del conocimiento*. Documento en línea]. Disponible en: <http://media.utp.edu.co/institutoambiental2011/.../lascienciasambientalesunanu...>[Consulta: 12 octubre 2010], 2007.
6. Wright, R.T., D. Boorse, and D.T. Boorse, *Environmental science: toward a sustainable future*. 2005: Pearson/Prentice Hall.
7. Hvězdová, M., et al., *Currently and recently used pesticides in Central European arable soils*. Science of the Total Environment, 2018. **613**: p. 361-370.
8. Ortiz, P., et al., *Herbicidas*.
9. Harrington, K.C. and H. Ghanizadeh, *Herbicide application using wiper applicators-A review*. Crop Protection, 2017. **102**: p. 56-62.
10. Cárdenas, J., J.D. Doll, and C. Romero, *Clasificación de herbicidas*. 1975.
11. Parry, K., *Herbicide use and invention*. Herbicides and Plant Metabolism. Cambridge University Press, Cambridge, 1989: p. 1-20.
12. Aneja, V.P., W.H. Schlesinger, and J.W. Erisman, *Effects of agriculture upon the air quality and climate: Research, policy, and regulations*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(12): p. 4234-4240.
13. Losina, E., et al., *The dramatic increase in total knee replacement utilization rates in the United States cannot be fully explained by growth in population size and the obesity epidemic*. The Journal of Bone and Joint Surgery. American volume., 2012. **94**(3): p. 201.
14. Heinemann, J.A. and B. Kurenbach, *Informe de Bioseguridad*. 2008.
15. Coutinho, C.F., et al., *Direct determination of glyphosate using hydrophilic interaction chromatography with coulometric detection at copper microelectrode*. Analytica chimica acta, 2007. **592**(1): p. 30-35.
16. Van Bruggen, A., et al., *Environmental and health effects of the herbicide glyphosate*. Science of The Total Environment, 2018. **616**: p. 255-268.
17. McComb, B.C., et al., *Acute toxic hazard evaluations of glyphosate herbicide on terrestrial vertebrates of the Oregon coast range*. Environmental Science and Pollution Research, 2008. **15**(3): p. 266-272.
18. Bringolf, R.B., et al., *Acute and chronic toxicity of glyphosate compounds to glochidia and juveniles of *Lampsilis siliquoidea* (Unionidae)*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007. **26**(10): p. 2094-2100.
19. Zhang, T., et al., *Early application of harvest aid herbicides adversely impacts lentil*. Agronomy Journal, 2017. **109**(1): p. 239-248.
20. Moreno, N.C., S.H. Sofia, and C.B. Martinez, *Genotoxic effects of the herbicide Roundup Transorb® and its active ingredient glyphosate on the fish *Prochilodus lineatus**. Environmental toxicology and pharmacology, 2014. **37**(1): p. 448-454.
21. No, S.I.T. and P.R. Durkin, *Human Health and Ecological Risk Assessment*. 2008.

22. Prosser, R.S., et al., *Effects of the herbicide surfactant MON 0818 on oviposition and viability of eggs of the ramshorn snail (Planorbella pilsbryi)*. Environmental toxicology and chemistry, 2017. **36**(2): p. 522-531.
23. Li, M.-H., et al., *Metabolic profiling of goldfish (Carassius auratis) after long-term glyphosate-based herbicide exposure*. Aquatic Toxicology, 2017. **188**: p. 159-169.
24. Tsui, M.T. and L. Chu, *Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors*. Chemosphere, 2003. **52**(7): p. 1189-1197.
25. Sihtmäe, M., et al., *Ecotoxicological effects of different glyphosate formulations*. Applied Soil Ecology, 2013. **72**: p. 215-224.
26. Richard, S., et al., *Differential effects of glyphosate and roundup on human placental cells and aromatase*. Environmental health perspectives, 2005. **113**(6): p. 716.
27. Benachour, N., et al., *Time-and dose-dependent effects of roundup on human embryonic and placental cells*. Archives of environmental contamination and toxicology, 2007. **53**(1): p. 126-133.
28. Fluegge, K. and K. Fluegge, *Glyphosate Use Predicts Healthcare Utilization for ADHD in the Healthcare Cost and Utilization Project net (HCUPnet): A Two-Way Fixed-Effects Analysis*. Polish Journal of Environmental Studies, 2016. **25**(4).
29. Fortes, C., et al., *Occupational exposure to pesticides with occupational sun exposure increases the risk for cutaneous melanoma*. Journal of occupational and environmental medicine, 2016. **58**(4): p. 370-375.
30. Swanson, N.L., et al., *Genetically engineered crops, glyphosate and the deterioration of health in the United States of America*. Journal of Organic Systems, 2014. **9**(2): p. 6-37.
31. Jayasumana, C., S. Gunatilake, and P. Senanayake, *Glyphosate, hard water and nephrotoxic metals: are they the culprits behind the epidemic of chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka?* International journal of environmental research and public health, 2014. **11**(2): p. 2125-2147.
32. Daruich, J., F. Zirulnik, and M.a.S.a. Gimenez, *Effect of the herbicide glyphosate on enzymatic activity in pregnant rats and their fetuses*. Environmental Research, 2001. **85**(3): p. 226-231.
33. Maqueda, C., et al., *Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils*. Science of the Total Environment, 2017. **593**: p. 787-795.
34. Rendón-von Osten, J. and R. Dzul-Caamal, *Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: a survey in Hopelchén, Campeche, Mexico*. International journal of environmental research and public health, 2017. **14**(6): p. 595.
35. Yang, X., et al., *Short-term transport of glyphosate with erosion in Chinese loess soil—a flume experiment*. Science of the Total Environment, 2015. **512**: p. 406-414.
36. Wang, C., et al., *Differential growth responses of marine phytoplankton to herbicide glyphosate*. PloS one, 2016. **11**(3): p. e0151633.
37. Aparicio, V.C., et al., *Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins*. Chemosphere, 2013. **93**(9): p. 1866-1873.
38. Anderson, A.-M., G. Byrtus, and A.W.R.U. Group, *Glyphosate Residues in Alberta's Atmospheric Deposition, Soils and Surface Waters*. 2005: Water Research Users Group.
39. Battaglin, W.A., et al., *Glyphosate, other herbicides, and transformation products in midwestern streams, 20021*. JAWRA Journal of the American Water Resources Association, 2005. **41**(2): p. 323-332.
40. Mahler, B.J., et al., *Similarities and differences in occurrence and temporal fluctuations in glyphosate and atrazine in small Midwestern streams (USA) during the 2013 growing season*. Science of the Total Environment, 2017. **579**: p. 149-158.

41. Battaglin, W.A., et al., *The occurrence of glyphosate, atrazine, and other pesticides in vernal pools and adjacent streams in Washington, DC, Maryland, Iowa, and Wyoming, 2005–2006*. Environmental Monitoring and Assessment, 2009. **155**(1-4): p. 281-307.
42. Coupe, R.H., et al., *Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins*. Pest management science, 2012. **68**(1): p. 16-30.
43. Skark, C., et al., *The occurrence of glyphosate in surface water*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1998. **70**(1-4): p. 93-104.
44. Poiger, T., et al., *Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**(2): p. 1588-1596.
45. Sanchís, J., et al., *Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012. **402**(7): p. 2335-2345.
46. Mörtl, M., et al., *Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immunoassay*. Microchemical Journal, 2013. **107**: p. 143-151.
47. Rosenbom, A.E., et al., *The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme: Monitoring results May 1999-June 2009*. 2010: Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse.
48. Villeneuve, A., S. Larroudé, and J.-F. Humbert, *Herbicide contamination of freshwater ecosystems: impact on microbial communities*. 2011, InTech Open.
49. CONAGUA, C., *Estadísticas del agua en México*. 2013, Mexico DF.
50. HERNÁNDEZ-ANTONIO, A. and A.M. HANSEN, *Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos*. Revista internacional de contaminación ambiental, 2011. **27**(2): p. 115-127.
51. Ruiz-Toledo, J., et al., *Occurrence of glyphosate in water bodies derived from intensive agriculture in a tropical region of southern Mexico*. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2014. **93**(3): p. 289-293.
52. Tran, N., et al., *Electrochemical degradation and mineralization of glyphosate herbicide*. Environmental technology, 2017. **38**(23): p. 2939-2948.
53. Carneiro, R.T., et al., *Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes*. Journal of environmental management, 2015. **151**: p. 353-360.
54. Machulek Jr, A., et al., *Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants*. 2013: INTECH Open Access Publisher.
55. Becerra Moreno, D., *Acople de procesos fotocatalíticos y biológicos para el tratamiento de aguas residuales con residuos de plaguicidas*. 2014.
56. Chen, D. and A.K. Ray, *Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **23**(2): p. 143-157.
57. Martyanov, I. and E. Savinov, *Photocatalytic steady-state methylviologen oxidation in air-saturated TiO₂ aqueous suspension: Initial photonic efficiency and initial oxidation rate as a function of methylviologen concentration and light intensity*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000. **134**(3): p. 219-226.
58. Xiao, X., et al., *One-pot solvothermal synthesis of three-dimensional (3D) BiOI/BiOCl composites with enhanced visible-light photocatalytic activities for the degradation of bisphenol-A*. Journal of hazardous materials, 2012. **233**: p. 122-130.
59. Li, X.-y., et al., *Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes*. Water research, 2005. **39**(10): p. 1972-1981.
60. Szpyrkowicz, L., et al., *Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters*. Chemical engineering science, 2001. **56**(4): p. 1579-1586.

61. Crites, R., et al., *Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones*. 2000: McGraw-Hill.
62. Del Rio, A., et al., *On the behaviour of doped SnO₂ anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(24): p. 7282-7289.
63. Zhang, L., et al., *Preparation of Ti/SnO₂-Sb electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration*. *Electrochimica Acta*, 2014. **117**: p. 192-201.
64. Paschoal, F.M., M.A. Anderson, and M.V.B. Zanoni, *The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes*. *Desalination*, 2009. **249**(3): p. 1350-1355.
65. Carp, O., C.L. Huisman, and A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. *Progress in solid state chemistry*, 2004. **32**(1): p. 33-177.
66. Bhaskara, B.L. and P. Nagaraja, *Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples*. *Helvetica chimica acta*, 2006. **89**(11): p. 2686-2693.
67. Ramos Hernández, R., *Modificación de electrodos grafito-epoxi (GE) con nanotubos de carbono (GE/MWCNTs), nanopartículas de oro (GE/Au-Np) y nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de oro (GE/MWCNTs/Au-Np) para su uso potencial en biosensores*. 2016.
68. Yu, Y., et al., *Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. **61**(1-2): p. 1-11.
69. López, A., et al., *Advanced oxidation of commercial herbicides mixture: experimental design and phytotoxicity evaluation*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017: p. 1-10.
70. Manassero, A., et al., *Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process*. *Water research*, 2010. **44**(13): p. 3875-3882.
71. Lan, H., et al., *An activated carbon fiber cathode for the degradation of glyphosate in aqueous solutions by the Electro-Fenton mode: Optimal operational conditions and the deposition of iron on cathode on electrode reusability*. *Water research*, 2016. **105**: p. 575-582.
72. Han, L., et al., *Electrodeposition and photoelectrochemical properties of p-type BiOI a Cl 1-a nanoplatelet thin films*. *Electrochimica Acta*, 2014. **115**: p. 263-268.
73. Dong, F., et al., *Room temperature synthesis and highly enhanced visible light photocatalytic activity of porous BiOI/BiOCl composites nanoplates microflowers*. *Journal of hazardous materials*, 2012. **219**: p. 26-34.