



TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE COACALCO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN FOTOCATALIZADOR EN FASE ACUOSA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OBTENER EL TÍTULO DE: INGENIERO AMBIENTAL CON ESPECIALIDAD EN GESTIÓN Y TECNOLOGÍAS DEL AGUA

PRESENTA:

ARELI VIRIDIANA PÉREZ ALARCÓN

Matrícula 201520579

ASESOR (A):

Dra. Raquel Eunice Hernández Ramírez

Coacalco de Berriozábal, Méx, agosto del 2024

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia agradezco infinitamente a cuatro personas fundamentales en mi formación, a mi abuelita Dolores Gonzales, mi tía Dolores Alarcón y mis tíos Raymundo Alarcón y Román Alarcón, les agradezco de todo corazón su apoyo incondicional y su amor, así como a mis hermanos Ángel y Martín, sin su ayuda esto no sería posible.

También me gustaría agradecer a mis amigas Ilse y Brenda por su constante ayuda, apoyo y sobre todo por regalarme una bonita amistad.

Por otra parte, me gustaría darle las gracias a mi profesora y asesora Raquel Eunice Hernández Ramírez, por su constante ayuda y respaldo en este proyecto, Así mismo agradezco a todos mis profesores que fueron parte de esta gran aventura, en especial al profesor Octavio Trejo Chavero por todo su tiempo, dedicación y confianza que deposito en mí.

Y por último agradezco a Miguel González, quien siempre me ha regalado una sonrisa en todos los momentos más difíciles, me apoya, constantemente me motiva a siempre crecer y sobre todo creer en mí, gracias por todo tu amor incondicional, te amo.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
TABLA DE FIGURAS.....	4
Introducción	5
CAPÍTULO I.....	8
GENERALIDADES DEL PROYECTO	8
1.1 Objetivos.....	9
1.1.1 Objetivo General	9
1.1.2 Objetivos específicos	9
1.2 Hipótesis.....	9
1.3 Alcances	10
1.4 Limitaciones	10
1.5 Planteamiento del problema	10
1.6 Justificación.....	11
1.7 Antecedentes	12
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO.....	14
2.1 Contaminación del agua	15
2.1.1 Principales contaminantes del agua	15
2.1.2 Desechos industriales	16
2.1.3 Consecuencias de la contaminación del agua	16
2.1.4 Tipos de contaminación	17
2.1.5 La reducción de nutrientes y plaguicidas	18
2.2 Historia y desarrollo de los pesticidas	18
2.2.1 Mecanismos y formas de contaminación	19
2.2.2 Efectos negativos y consecuencias en el medio ambiente	20
2.2.3 Efectos y consecuencias en la salud.....	21
2.3 Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas	22
2.3.1 Plaguicidas Organoclorados.....	23
2.3.2 Organofosforados.....	24
2.3.3 Carbamatos y ditiocarbamatos.....	24
2.4 Degradación natural de los plaguicidas.....	25

2.5 Biodegradación de plaguicidas.....	26
2.6 Fotodegradación de plaguicidas	27
2.7 Hidrólisis química.....	27
2.8 Óxido de Zinc como foto catalizador.....	28
CAPÍTULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
3.1 Síntesis del óxido de zinc	31
3.2 Purificación del óxido de zinc	33
3.3 Preparación de la muestra	34
3.4 Caracterización.	36
CAPITULO IV RESULTADOS	36
4.1 Sintetizar oxido de zinc (ZnO) por el método hidrotérmico	37
4.2 Preparación de la muestra.....	37
4.3 Caracterizar oxido de zinc sintetizado por el método hidrotérmico mediante difracción de rayos X.....	38
4.3.1 Difracción por rayos X.....	39
4.4 Determinar las condiciones óptimas de la experimentación que presenten las estructuras adecuadas.	39
Conclusiones	40
Referencias	41

TABLA DE FIGURAS

Figura 1 (estructura de algunos pesticidas clorados comerciales)	24
Figura 2 (estructura de algunos pesticidas organofosfatos)	25
Figura 3 (estructura de algunos plaguicidas nitrogenados)	25
Figura 4 (hidrolisis de plaguicidas alifáticos)	28
Figura 5 (esquema del proceso fotocatalítico del ZnO)	29
Figura 6 (preparación de soluciones de HMTA y nitrato de zinc)	32

Figura 7 (mezclado de reactivos en el reactor hidrotérmico)	33
Figura 8 (reactor hidrotérmico y mufla)	33
Figura 9 (sistema de evaporación con mufla)	34
Figura 10 (calcinación de óxido de zinc a 400°C y producto final)	34
Figura 11 (preparación de solución con pesticida)	35
Figura 12 (lectura del pH, TDS y EC)	36
Figura 13 (ZnO con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico)	39
Figura 14 (morfología de las partículas hexagonales Wurtzita obtenidas)	40

TABLAS

Tabla 1 (<i>pH, sólidos totales disueltos, conductividad eléctrica del pesticida y el blanco</i>).....	38
--	----

Introducción

La contaminación del agua por plaguicidas es una de las formas de exposición crónica a bajas dosis a las cuales está sometido el ser humano, así como la fauna acuática y terrestre. Los plaguicidas utilizados en la agricultura llegan a los cursos de aguas subterráneas y superficiales (ríos y lagos) fundamentalmente por arrastre y lixiviación, pudiendo contaminar los reservorios de agua para consumo humano que son alimentados por estos recursos hídricos. La dinámica de los plaguicidas en el suelo es muy compleja y depende de una serie de factores que influyen en los procesos antes mencionados (Dierksmeier et al. 2002, Pérez Espejo 2012).

Por lo tanto, existe una necesidad urgente de proporcionar desinfectantes alternativos para proporcionar agua potable segura y limpia. Para abordar este problema, los investigadores han desarrollado nuevos materiales con propiedades

de vanguardia para la remediación del agua, los recientes avances en nanocompuestos de polímeros han traído soluciones prometedoras para los problemas actuales que enfrentan la calidad del agua. Entre los óxidos metálicos que han recibido amplia atención debido a sus propiedades antimicrobianas se encuentran las partículas de zinc (ZnO). Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO-NP) poseen, entre muchas otras propiedades, estabilidad química, alta superficie y ejercen una fuerte actividad antimicrobiana incluso cuando se administra en pequeñas cantidades (Sarah C. 2017, Suprakas S. 2017, Arjun M. 2017).

El ZnO es un semiconductor de brecha de banda ancha, es un material con sus propiedades físicas únicas que tiene un gran número de aplicaciones en fotovoltaica, electrónica, óptica y catálisis. Muchas de sus propiedades, están directamente relacionadas con su forma y morfología.

Se ha informado de ZnO esférico a partir de una síntesis que involucra citrato de zinc como material de partida. Mas recientemente informaron de esferas huecas de ZnO de tratamientos hidrotermales de Zn^{2+} y HMTA en presencia de citrato como modificador de hábito.

En la mayoría de los estudios que utilizan citrato como la estructura que dirige a las especies para el ZnO, la concentración de citrato en relación con la zinc se ha utilizado arbitrariamente. Aunque el mecanismo propuesto para la capacidad de dirección de la estructura del citrato ha sido la fuerte unión del citrato en la cara polar (0001) de la estructura hexagonal de wurtzita ZnO la evidencia de apoyo de este tipo de unión es escasa (Somnath D. 2013, Kingshuk D. 2013, Amitava P. 2013).

Por lo tanto y tomando en cuenta investigaciones previas, en el presente proyecto se realizó la síntesis del fotocatalizador con nitrato de zinc $Zn(NO_3)_2$ y hexametilentetramina (HMTA) los cuales fueron sometidos a un proceso hidrotérmico, obteniendo así las partículas de óxido de zinc (ZnO), que posteriormente se caracterizó por medio de patrones de difracción de rayos X, obteniendo una morfología con estructura hexagonal llamada wurtzita, la cual por

sus propiedades fotocatalíticas resulta una buena opción para la degradación de los pesticidas.

Resumen

El uso de plaguicidas pone en riesgo la calidad de las aguas en las zonas cercanas a los campos de cultivo ya que estos compuestos se transportan a través del agua y la atmósfera (deriva de plaguicidas) y contaminan tanto las aguas superficiales como las subterráneas. Incluso en algunos casos, los plaguicidas se aplican directamente sobre las masas de agua. Factores como por ejemplo la topografía del terreno y la frecuencia de la lluvia. Todos estos factores hacen muy difícil predecir el destino de un plaguicida en el medio acuático y su bioacumulación en general, y mucho más difícil conocer el destino de todos los plaguicidas utilizados en los campos a áreas públicas.

Por otra parte, los compuestos recalcitrantes como son algunos pesticidas empleados en la agricultura son difíciles de degradar por los tratamientos convencionales dada que su estructura representa una estabilidad a los procesos fisicoquímicos y biológicos, dada su poca biodegradabilidad es necesario aplicar tecnologías avanzadas. Los procesos de oxidación avanzada (AOP) representan una alternativa para poder degradar una gran cantidad de compuestos recalcitrantes. En este trabajo se realizará la degradación del etilentiourea (ETU) por un proceso híbrido ozono-fotocatálisis. Primeramente, se llevará a cabo la síntesis del óxido de zinc (fotocatalizador) por el método hidrotérmico, se estudiará el tiempo de reacción (2h, 4 h y 6h). Estas partículas serán soportadas en un biopolímero (Alginato) para mejorar su rendimiento y recuperación posterior. Una vez soportadas las partículas serán puestas en contacto con el pesticida en un reactor fotoquímico y con luz natural para comparar las eficiencias. Las pruebas dinámicas de toxicidad se realizarán sobre el efluente tratado.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES DEL PROYECTO

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Obtener del ZnO una partícula con morfología hexagonal llamada wurtzita la cual tiene propiedades fotocatalíticas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de zinc (ZnO) por el método hidrotérmico.
- Caracterizar óxido de zinc sintetizado por el método hidrotérmico mediante difracción de rayos X.
- Determinar las condiciones óptimas de la experimentación que presenten las estructuras adecuadas para realizar el proceso foto catalítico.

1.2 Hipótesis

Mediante el proceso de síntesis hidrotermal se espera encontrar las estructuras favorables del óxido de zinc que presenten las propiedades foto catalíticas esperadas.

1.3 Alcances

Sintetizar óxido de zinc a nivel laboratorio y su caracterización que permitan lograr una adecuada estructura para posteriores aplicaciones en la fotocatálisis.

1.4 Limitaciones

Disponibilidad del laboratorio para realizar la parte experimental, así como equipo de laboratorio dañado y/o en mal estado.

1.5 Planteamiento del problema

Si bien la población mundial se ha duplicado desde la década de 1950, la superficie cultivada para alimentarla ha aumentado solo un 10%. Las presiones para proporcionar alimento a bajo coste, en terrenos cada vez más degradados a medida que se despoja la tierra de nutrientes, son cada vez mayores. La dependencia de insumos externos, fertilizantes y plaguicidas continúa siendo la solución a corto plazo en los grandes sistemas de agricultura intensiva. Los plaguicidas sintéticos se utilizan ampliamente en la agricultura industrial de todo el mundo desde los años cincuenta. Con el tiempo, muchas de estas sustancias químicas se han propagado hasta el extremo en nuestro entorno, como resultado de su uso generalizado reiterado y, en algunos casos, su persistencia medioambiental. Algunas tardan muchísimo tiempo en degradarse, de forma que incluso es habitual encontrar, aún

hoy aquellas prohibidas hace décadas, incluyendo el DDT y sus derivados. Como consecuencia de su persistencia y su potencial de riesgo para la vida silvestre, las investigaciones de los efectos de los plaguicidas han aumentado exponencialmente en los últimos treinta años (Köhler y Triebskorn, 2013). Hoy está claro que esos impactos son amplios y variados. Durante el mismo periodo, ha aumentado rápidamente también la comprensión científica de las consecuencias de los plaguicidas en la salud humana y sus mecanismos de acción, con estudios que revelan asociaciones estadísticas entre la exposición a plaguicidas y los mayores riesgos de retraso en el desarrollo cognitivo, trastornos neurológicos e inmunológicos, así como de algunos tipos de cáncer. Aun así, probar sin lugar a duda que la exposición a un plaguicida en particular provoca una enfermedad u otro efecto en humanos supone un reto considerable. No existen grupos de población humana libres por completo de exposición a plaguicidas y la mayor parte de las enfermedades son multicausales, lo que dificulta considerablemente las evaluaciones de salud pública (Meyer-Baron et ál., 2015). Además, la mayor parte de las personas está expuesta a diario a mezclas químicas complejas y continuamente cambiantes, no solo a plaguicidas, a través de múltiples rutas de exposición. Los plaguicidas contribuyen a esta carga tóxica.

1.6 Justificación

Se denominan compuestos recalcitrantes o no biodegradables a aquellos compuestos que son persistentes a un proceso de tratamiento biológico aerobio o anaerobio, o bien su degradación es tan lenta que no es viable el tratamiento desde un punto de vista técnico y económico. Además, los compuestos recalcitrantes se caracterizan por ser tóxicos para la salud humana y en general a los ecosistemas con los que entran en contacto directo. Por otro lado, estos compuestos provocan problemas técnicos a nivel de tratamiento y potabilización del agua, dado que los sistemas de tratamiento biológico se inhiben por la toxicidad causada por este tipo de contaminantes.

El manejo de los plaguicidas implica daños para el hombre como para el ambiente y el no hacerlo de la manera adecuada es un factor que contribuye aún más al daño. En el hombre y animales puede ser causa de muerte, intoxicaciones, cáncer, malformaciones congénitas, entre otros, sobre todo al exponerse durante o poco tiempo después de las pulverizaciones; en el ambiente los plaguicidas pueden contribuir a la contaminación del aire, suelo, la no fijación del nitrógeno en las plantas debido a las altas concentraciones de plaguicidas en el suelo. Cada año se ha incrementado el uso de los plaguicidas, lo cual se debe a la resistencia que éstos producen en las plantas.

1.7 Antecedentes

Los plaguicidas han existido desde el comienzo de la agricultura, si antes eran productos naturales, hoy son el resultado de síntesis química. Esto los ha hecho mucho más eficaces para combatir plagas, pero mucho más susceptibles de contaminar el ambiente y deteriorar la salud humana.

La masiva utilización de pesticidas, tanto por razones sanitarias como económicas, ha provocado su acumulación en el medio ambiente, en especial de aquellos que son poco solubles en agua y muy resistentes a la descomposición. Normalmente estos pesticidas suelen ser muy solubles en medios grasos, ello origina su acumulación en el tejido adiposo de los organismos vivos al ingerirlos por los alimentos y aguas. Cuando se alcanzan determinados niveles se provocan alteraciones en el funcionamiento del organismo dando lugar a intoxicaciones agudas con efectos que se manifiestan a más largo plazo, al ser sustancias persistentes y no eliminarse fácilmente.

La presencia de pesticidas en aguas de consumo se debe fundamentalmente al arrastre producido por las infiltraciones de las aguas de lluvia en los terrenos

tratados con pesticidas previamente. El transporte de estos compuestos por el agua depende de la solubilidad de este, así como de absorción del pesticida por el suelo.

Existen algunos tratamientos para eliminar los plaguicidas y sus residuos en agua de consumo como son los tratamientos de coagulación-floculación, filtración, adsorción sobre carbón activo o desmineralización, los cuales solo son eficaces para algunos pesticidas y raramente se usan en sistemas de abastecimiento de aguas de consumo.

Por su parte, los tratamientos foto catalíticos se basan en la combinación de la luz ultravioleta, ya sea artificial (lámparas UV) o solar y un catalizador de la reacción que, en las condiciones adecuadas (pH, temperatura, concentración de aire, etc.) dan lugar a la formación de radicales altamente oxidantes capaces de degradar las moléculas orgánicas disueltas en el agua y consecuentemente producir la eliminación del contaminante. Estos procesos tienen la capacidad de producir una intensa degradación de los compuestos orgánicos presentes en el agua, por lo que logran, en muchos casos, la total mineralización de estos. Asimismo, presentan una reactividad no selectiva con la inmensa mayoría de compuestos orgánicos, especialmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales. El principal inconveniente de estos tratamientos es que tienen un coste mayor que los biológicos ya que utilizan reactivos más caros como catalizadores de las reacciones, viéndose aumentado el coste económico si la fuente de luz utilizada proviene de lámparas de UV (frente al uso de la luz solar) [Caceres Vázquez, 2003]. Diversas investigaciones afirman que debido al uso de los pesticidas se han generado grandes impactos en el medio ambiente y en la salud humana, debido a ello se han desarrollado importantes proyectos ambientales y que prometen reducir la contaminación ambiental así como los impactos negativos al ser humano a través de la degradación de los compuestos recalcitrantes utilizando diferentes métodos.

Somnath Das y Amitiva Pramanik (2013) exponen que “Las partículas de ZnO sintetizadas pueden tener aplicaciones potenciales para el tratamiento de efluentes y aguas residuales debido a su alta eficacia foto-catalítica.”

Y por otra parte Ellen C., Camila C., y Mónica M. (2014) indican que “El proceso UV tiene el potencial de degradar los pesticidas por fotocátalisis”

Ahora bien, en el uso del óxido de zinc como foto catalizador tenemos que sus propiedades foto catalíticas, se conocen desde hace varias décadas, ya que en 1967 Morrison y Freund (S. Morrison and T. Freund, 1967), El informe investiga el mecanismo de reacción de la oxidación fotocatalítica del anión formiato (HCOO^-).

Este se ha estudiado ampliamente la degradación de contaminantes orgánicos tóxicos en agua, desechos u objetos naturales, (C. Hen, 2011) así como contaminantes en fase gaseosa, eliminación de metales pesados y efectos foto catalíticos del agua para producir H_2 como combustible.

CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Contaminación del agua

La contaminación hídrica se entiende como la acción de introducir algún material en el agua alterando su calidad y su composición química. Según la Organización Mundial de la Salud el agua está 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”. Porque es fuente de salud y bienestar. Necesaria para llevar a cabo nuestras actividades, compone $\frac{3}{4}$ partes de nuestro organismo. El ser humano necesita agua, pero irónicamente, aunque nuestro planeta está cubierto en un 70% de agua, solo 1% de esa agua sirve para el consumo humano. Existe una escasez generalizada de agua y debemos ser conscientes de la importancia de su cuidado. (rojas, 2015).

2.1.1 Principales contaminantes del agua

-Los agentes patógenos: algunas bacterias, virus y parásitos, provenientes de desechos orgánicos, entran en contacto con el agua.

-Los desechos que requieren oxígeno: algunos desperdicios pueden ser descompuestos por bacterias que usan oxígeno para biodegradarlos. Cuando

existen grandes poblaciones de estas bacterias pueden llegar a agotar el oxígeno del agua, matando toda la vida acuática.

- Las sustancias químicas inorgánicas como los ácidos y los compuestos de metales tóxicos envenenan el agua.
- Las sustancias químicas orgánicas como el petróleo, el plástico, los plaguicidas y los detergentes amenazan la vida en el agua.
- Los nutrientes vegetales pueden ocasionar el crecimiento excesivo de plantas acuáticas. Estas mueren y se descomponen agotando el oxígeno del agua y provocando la muerte de varias especies marinas.
- La mayor fuente de contaminación proviene de los sedimentos o materia suspendida que enturbian el agua.
- El aumento de la temperatura disminuye la cantidad de oxígeno en el agua, vulnerando la supervivencia de los organismos acuáticos.

2.1.2 Desechos industriales

La industria es una enorme fuente de contaminación del agua, que produce contaminantes que son extremadamente perjudiciales para las personas y para el medio ambiente. Muchas instalaciones de uso industrial de agua dulce suelen verter los residuos de la planta en los ríos, lagos y océanos. Los contaminantes procedentes de fuentes industriales incluyen:

-Nitratos y fosfatos El aumento del uso de fertilizantes significa que los nitratos son más a menudo arrastrados hasta ríos y lagos. Esto puede provocar la eutrofización, que puede ser muy problemático para el medio marino. (Copyright © 2016.)

2.1.3 Consecuencias de la contaminación del agua

La contaminación del agua representa un problema existencial en el mundo, ya que se trata de una de las principales fuentes de vida del planeta. Entre las múltiples consecuencias derivadas de la contaminación que el hombre propone al agua de lagos, ríos y mares, podemos destacar:

- Desaparición de vida marina y destrucción de ecosistemas acuáticos, debido a la extrema toxicidad de los desechos industriales.
- Generación enfermedades en la población humana.
- Fuerte repercusión por envenenamiento en especies pertenecientes a otros ecosistemas, debido al consumo del agua o por la falta total de ella. (rojas, 2015)

En México la composición química de aguas residuales industriales eleva la temperatura del agua y es causa de muerte masiva de animales acuáticos. El agua residual de hoteles, letrinas, drenajes y alcantarillas contienen microorganismos patógenos que pueden causar enfermedades letales. (Garcia Linan, 2015).

El agua es indispensable para cualquier actividad: la industrial, la agrícola y la urbana ya que promueve su desarrollo económico y social de cada uno de los sectores de la población. Con el propósito de alcanzar un manejo sustentable del recurso futuro, es necesario que todos los ciudadanos conozcamos la situación real del agua y participemos con las instituciones gubernamentales en la toma de decisiones para el manejo responsable del agua, ya que si trabajamos unidos obtendremos un mejor resultado.

2.1.4 Tipos de contaminación

-Contaminación Química

Muchas industrias eliminan sus productos de desecho directamente a un río o al mar. Igualmente, los agricultores utilizan productos químicos para matar insectos o plantas que también acaban alcanzando los ríos y el mar. Muchos de estos venenos

acaban con la vida acuática, esterilizan la biodiversidad, y también ponen en serio peligro la vida humana.

-Derivados del petróleo

Muchas veces hemos visto en la televisión accidentes de petroleros, que, tras romper su contenedor, vierten toneladas y toneladas de petróleo al mar. Aunque en principio pueda parecer que el vertido es controlado y pequeño, tras unas horas la mancha suele ocupar una superficie enorme que poco a poco se va extendiendo por el mar. Esta mancha de petróleo puede causar la muerte a miles de peces, las aves marinas suelen quedar atrapadas ya que al mancharse con este aceite pierden su capacidad de volar. En el 2010, tenemos un ejemplo de derrame de petróleo, en el que murieron miles de animales, aves, tortugas, mamíferos, muchos de ellos en peligro de extinción.

2.1.5 La reducción de nutrientes y plaguicidas

La reducción de la contaminación del agua causada por el exceso de nutrientes y pesticidas químicos se puede encontrar en cinco grandes categorías: Reducir en las zonas urbanas y suburbanas con césped el uso de fertilizantes y pesticidas. Puede obtener información sobre cómo tener un césped bonito, dejar de perder dinero con los productos químicos contaminantes y poner fin a nuestros problemas fluviales. Evitar una mayor destrucción de los humedales, y restablecerlos siempre que sea posible. Conduzca menos. Alrededor de un tercio de la contaminación de nitrógeno proviene de las emisiones de automóviles.

2.2 Historia y desarrollo de los pesticidas

En el año 2012 todas las zonas cafetaleras del mundo fueron afectadas por la roya amarilla, ocasionando grandes pérdidas en los cultivos de café. Por otro lado, las

plagas también son un problema similar pero ocasionados por insectos que parasitan el ganado, destruyen la madera, se alimentan de las plantas destinadas a usos industriales y transmiten enfermedades al hombre. Muchos de estos casos representaron extremos niveles de pobreza y hambre en toda una población por la pérdida catastrófica de los cultivos y el desabastecimiento de alimento en diferentes regiones del mundo. Se ha calculado que alrededor de un tercio de la producción alimenticia del mundo se perdería si los agricultores no utilizaran algunas medidas para contrarrestar el efecto de las plagas y enfermedades. Como consecuencia de estos hechos se desarrolló una serie de productos de origen químico, vendidos como forma de solución al hambre y la pobreza a partir del siglo XIX (1800 - 1920) dando origen a los primeros productos derivados del gas de carbón y a un desarrollo progresivo en cuanto a tecnología y eficiencia. Sin embargo, el uso masivo de plaguicidas coincide con la era de la química que ha transformado esta sociedad desde 1950 a través de la denominada “Revolución Verde” incentivada por las gigantescas compañías de agroquímicos como Monsanto, Aventis o Bayer con el argumento de solucionar el hambre y la pobreza que se originaron a partir del XIX. A partir de esto se generó un acelerado incremento en la fabricación de productos agroquímicos y su uso en los campos de cultivo a partir del desarrollo de la industria moderna con un incremento anual del 10%. En 1981 las ventas en todo el mundo, incluyendo usos no agrícolas, ascendieron a 17 500 millones de dólares, de los cuales unos 14,000 millones correspondieron a productos fitosanitarios

Actualmente el uso de agroquímicos ha disminuido en cierto modo, los reportes de casos de cáncer y otras enfermedades han cambiado la perspectiva de mucha gente respecto al consumo de alimentos orgánicos que cada día va creciendo y se va tornando en una alternativa en la producción agrícola en todo el mundo. Sin embargo, aún existen muchos problemas sobre el uso de pesticidas.

2.2.1 Mecanismos y formas de contaminación

Los agroquímicos son productos utilizados en la agricultura que pueden ser altamente tóxicos y perjudiciales en diferentes aspectos. Los elementos que contienen dentro de su estructura química al ser aplicados continuamente y en forma excesiva a los cultivos, llegan a generar un impacto dentro de un ecosistema. Estos elementos sufren una serie de transformaciones posteriores a su manipulación en campo, es así que cerca del 98% de los insecticidas y el 95 % de los herbicidas utilizados no cumple el objetivo de llegar a la planta y son dispersados a través del viento y el agua. Los componentes tóxicos pueden movilizarse a grandes distancias como residuos volátiles que pasan a la atmósfera y regresan con la lluvia hacia nuevas áreas o a través del suelo (escorrentía, lixiviación o lavado) por medio del agua de riego y lluvia para contaminar fuentes de agua tanto superficial (ríos, lagos y mares) como subterránea. En la actualidad, uno de los mayores problemas es el uso desmedido y sin control de estos compuestos, tan sólo en 1992 la producción mundial de plaguicidas se estimó en 10 millones de toneladas. Sin embargo, existe un desconocimiento de la cantidad y tipos de sustancias que se aplican en los campos; así mismo, el escaso control de los desechos que constantemente se ven expuestos a los factores del medio y que en ocasiones son reutilizados nuevamente. También se observa el aumento de las dosis por encima de lo permitido (2 – 3 veces más), combinación de productos para maximizar su efectividad y la mala elección de sustancias para controlar plagas y enfermedades que no corresponden, son entre otras cosas parte de una mala práctica agrícola comúnmente realizada en campo.

2.2.2 Efectos negativos y consecuencias en el medio ambiente

Los plaguicidas dependen mucho de sus características de persistencia para su degradación en el ambiente. La pérdida en la fertilidad de los suelos se realiza en elementos indispensables como el fósforo, nitrógeno, potasio y otros que forman parte de la nutrición de las plantas. Estas sustancias reaccionan con los elementos del suelo y forman compuestos no deseados, cambian los valores de pH y por ende alteran la fauna microbiana producto del desbalance en el medio que los rodea. En

el tiempo, los residuos químicos se acumulan y reducen la actividad edáfica y microbiana que sustenta toda actividad agrícola. Por otra parte, la acumulación de residuos puede generar toxicidad en plantas y como parte de este proceso, la fauna silvestre también se ve afectada significativamente por efectos de contaminación de fuentes de agua y por escases de alimentos que mantienen su existencia.

Las fuentes de agua y el aire sirven de sustento a los ecosistemas naturales y sus especies como plantas y animales de la cual dependen en todo el mundo. Desafortunadamente, los sistemas acuáticos son mayormente amenazados por el aporte de sustancias contaminantes por el incremento de actividades antropogénicas en áreas adyacentes que alteran las condiciones naturales, incluyendo al ser humano. Los residuos químicos permanecen en el ambiente y pueden llegar hasta los espacios más lejanos del mundo afectando principalmente a peces y animales silvestres. Por ejemplo, los insecticidas organoclorados debido a su estructura molecular resisten la degradación química y bacteriana; y por ser poco solubles al agua se evaporan pasando al aire o uniéndose a las partículas del suelo como vapor o polvo. Seguidamente, pueden ser transportados a grandes distancias y nuevamente ser depositadas a través de las lluvias sobre la tierra o aguas superficiales. Cuando llegan al mar, son absorbidas por el plancton que luego servirán de alimento a los peces y estos a sus depredadores, pasando de esta manera a todos los niveles de la cadena trófica. Estas sustancias tienen la propiedad de acumularse en las grasas de los animales y su concentración va aumentando en cada etapa de la cadena para finalmente ser consumidos por el ser humano.

2.2.3 Efectos y consecuencias en la salud

Los pesticidas pueden ingresar al cuerpo de una persona de diferentes maneras, pudiendo ser a través de las vías respiratorias, la boca o piel y cuya exposición se dan en forma de partículas de polvo, agua o vapor. En la salud se han realizado investigaciones principalmente a grupos de personas que se dedican a la actividad

agrícola con exposición directa a los agroquímicos. En estos casos, los síntomas inmediatos comúnmente conocidos son náuseas, diarrea, ansiedad, dolores abdominales, mareos y confusión como producto de una intoxicación aguda y que pueden ser graves. Por otro lado, en los consumidores (exposición indirecta) los daños pueden darse a largo plazo por ingestión de alimentos tratados, pero con condiciones de inocuidad aparentes. Cabe resaltar, que estos residuos químicos debido a su propiedad de persistencia se mantienen y acumulan en el cuerpo a pesar de ingerir dosis insignificantes pero que en un futuro puede representar un riesgo importante. Finalmente, se ha demostrado las consecuencias del uso inadecuado de los productos químicos en la producción de alimentos respecto a la salud de todo organismo, tanto animales como seres humanos, siendo asociados problemas como el cáncer, deformaciones congénitas, alteraciones hormonales, deficiencias en el sistema reproductivo, daños celulares, problemas respiratorios, trastornos de memoria, enfermedades de la piel, depresión, abortos y enfermedades neurológicas. Adicionalmente, se ha determinado algunos grupos de mayor riesgo dentro de una población, siendo principalmente los fetos, bebés, niños y adolescentes por encontrarse en proceso de crecimiento y desarrollo además de las mujeres embarazadas, lactantes o mujeres en edad fértil.

2.3 Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas

La persistencia de los plaguicidas está relacionada con la eficiencia de los procesos de transformación en condiciones naturales, mientras que el proceso de transporte está relacionado con las propiedades fisicoquímicas de estas sustancias (Jekel y Reemtsma, 2006). El log Kow es una propiedad fisicoquímica, relacionada con la afinidad lipídica de los plaguicidas; así, altos valores de log Kow indican alta afinidad por la fracción lipídica, fácil transporte a través de las membranas biológicas y por lo tanto alto potencial de bioacumulación. Algunos plaguicidas como los organoclorados tienen altos valores de log Kow y por lo tanto se acumulan en la biota. Por otro lado, el log Koc es una propiedad fisicoquímica relacionada con el potencial de acumulación de plaguicidas en sedimentos acuáticos; así, un valor alto

de log K_{oc} indica gran afinidad por este compartimento. Sin embargo, algunas propiedades del sistema, como la estabilidad térmica, el pH, la conductividad y el potencial redox, alteran la interacción de los plaguicidas con el sedimento y por lo tanto favorecen su liberación hacia la columna de agua.

2.3.1 Plaguicidas Organoclorados

En la década de los 70, los organoclorados fueron los plaguicidas con mayor aplicación agrícola. En la figura 1, se presenta la estructura química algunos como el Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT), aldrín, endrín y lindano.

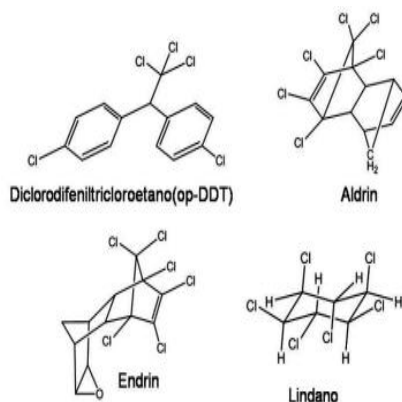


Figura 1. Estructura de algunos pesticidas clorados comerciales

[<https://www.redalyc.org/pdf/1694/169424893002.pdf>]

Las evidencias sobre los efectos teratogénicos, carcinogénicos, inmunológicos, disruptores endocrinos y de bioacumulación de los plaguicidas organoclorados, llevaron a su prohibición en el mundo. Sin embargo, en los algunos países se siguen aplicando sin ningún control. Aunque los plaguicidas organoclorados, tienen alta persistencia en el ambiente y alto potencial de biomagnificación, los productos de transformación incrementan la complejidad de los efectos tóxicos en el ambiente (Darko et al., 2008; Guruge et al., 2001). La información disponible, muestra que, en la fase ambiental, estas sustancias alcanzan entre el 75 y el 100 % de su degradación en un tiempo de 4 a 30 años (Sankararamakrishnan et al., 2005).

2.3.2 Organofosforados

Los organofosforados representan la tercera parte de los plaguicidas aplicados en la agricultura (Chambers et al., 1992). El mecanismo de acción de estas sustancias se atribuye a la inhibición de la enzima acetilcolinesterasa la cual se encarga de la reducción de los niveles de acetilcolina; uno de los principales neurotransmisores del sistema central. En consecuencia, los niveles altos de acetilcolina conducen a una exacerbación de las respuestas parasimpáticas en el sistema nervioso de los organismos expuestos (Zamy et al., 2004). Se ha encontrado, que estos plaguicidas atraviesan con facilidad la mucosa, la piel y otras barreras biológicas, no solo de los organismos target, sino también de los agricultores. Por lo general la estructura química de los organofosforados, consiste en ésteres fosfatos fácilmente hidrolizables.

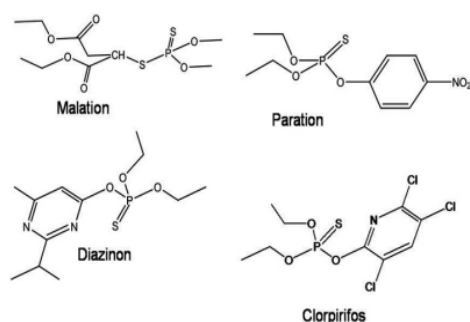


Figura 2. Estructuras de algunos pesticidas organofosfatos

[<https://www.redalyc.org/pdf/1694/169424893002.pdf>]

2.3.3 Carbamatos y ditiocarbamatos

Los carbamatos y ditiocarbamatos son actualmente los plaguicidas de mayor aplicación en la actividad agrícola, debido a que estas sustancias tienen una menor persistencia y toxicidad. Esto se debe a que son rápidamente hidrolizados en el ambiente. La estructura química de algunos carbamatos y ditiocarbamatos se muestra en la figura 3.

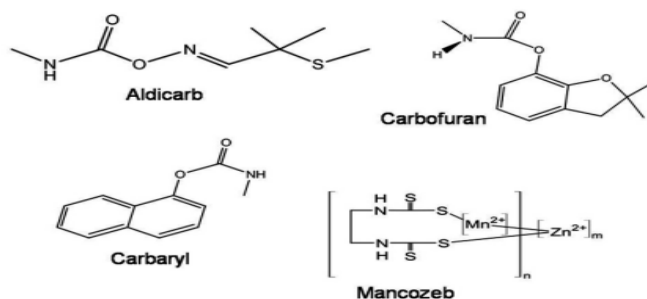


Figura 3. Estructuras de algunos plaguicidas nitrogenados
[\[https://www.redalyc.org/pdf/1694/169424893002.pdf\]](https://www.redalyc.org/pdf/1694/169424893002.pdf)

Los carbamatos son plaguicidas de gran inestabilidad química y tensión molecular y, por tanto, lábiles a los procesos fotolíticos y de hidrólisis química. Por lo anterior, los productos de transformación son considerados marcadores de su aplicación y son de gran importancia en el análisis de los efectos tóxicos sobre el ambiente. La etilentiourea (ETU), un metabolito con efectos carcinogénicos es un marcador ambiental de la aplicación de mancozeb y otros ditiocarbamatos (Colosio et al., 2002). De igual forma, la presencia del metabolito 1-Naftol evidencia el ingreso a aguas superficiales de plaguicidas como el aldicarb y el carbaryl. Ambos plaguicidas, tienen alto potencial cardiotóxico sobre algunas especies ícticas y son incluidos en el análisis de calidad de agua para consumo humano (García de Llasera y Bernal, 2001; Lin, Hui et al., 2007).

2.4 Degradación natural de los plaguicidas

La degradación de plaguicidas en ambientes naturales ocurre bajo reacciones fotolíticas, de oxido-reducción, hidrólisis química y de biodegradación. Estos procesos favorecen la excitación, ruptura y/o reacomodación de enlaces químicos, que llevan a la transformación parcial de los compuestos parentales. Cerca del 50% de los productos de transformación de los plaguicidas, tienen toxicidad similar a la de los compuestos parentales (Belfroid et al., 1998). Solo su mineralización, en la que se produce H_2O , CO_2 y otros minerales, asegura la reducción o eliminación de los efectos tóxicos de los plaguicidas en el agua (Raymond et al., 2001). La degradación parcial produce un gran número de estructuras químicas con diversas propiedades fisicoquímicas. Esto se debe a que diversos procesos de degradación actúan en simultáneo sobre los compuestos parentales y a su vez sobre diferentes puntos de la estructura molecular. Esta situación dificulta el análisis de metabolitos en diferentes matrices ambientales, debido a la complejidad del tratamiento de las muestras, la falta de especificidad de los métodos y el problema de la identificación de cada uno de los productos de degradación. En ambientes naturales, el mancozeb se transforma en ETU, mientras que el clorpirifos, se transforma en 3,5,6-trichloro2-pyridinol (TCP), un metabolito con alto riesgo tóxico (Cáceres, et al., 2007).

2.5 Biodegradación de plaguicidas

En muchos ecosistemas acuáticos, la persistencia y la toxicidad de plaguicidas, está relacionada con la eficiencia de los procesos de biodegradación (Raymond et al., 2001). En estos procesos, es de suma importancia las reacciones enzimáticas que ocurren en los microorganismos, los cuales juegan un papel importante en la transformación de plaguicidas.

La biodegradación puede ocurrir bajo condiciones aerobias o anaerobias, dependiendo del aceptor final de electrones utilizado por el microorganismo. Así, mientras los nitratos, los sulfatos, el hierro y el manganeso son aceptores de electrones en condiciones anaerobias, el oxígeno es el aceptor final en condiciones aerobias. Se ha reportado que algunos organoclorados, son usados como

aceptores de electrones después del hierro y los nitratos en condiciones anaerobias, en un proceso denominado deshalogenación reductiva (Häggblom y Bossert, 2003).

2.6 Fotodegradación de plaguicidas

La luz UV-C (100-280nm) se absorbe casi en su totalidad en la capa de ozono. Sin embargo, la luz UV-B y UV-A (280-400 nm), de gran valor energético, alcanzan la superficie terrestre y producen la excitación molecular y la transformación de algunos xenobióticos (Burrow y Canle, 2002). En la zona intertropical, donde la radiación solar incide casi de forma perpendicular sobre la superficie terrestre, los procesos fotolíticos son importantes en la degradación de plaguicidas. El índice de UV, es un buen marcador de los procesos fotolíticos, valores superiores a 8 indican un buen potencial de fotodegradación y un alto riesgo de cáncer de piel en humanos (EPA 2011). La aplicación de estas técnicas, bajo condiciones de laboratorio, busca aumentar la eficiencia de los procesos de fotodegradación para la eliminación de plaguicidas.

2.7 Hidrólisis química

La hidrólisis química de los plaguicidas está relacionada con el pH y ocurre mediante ataques nucleofílicos o electrofílicos (Lui et al., 2001).

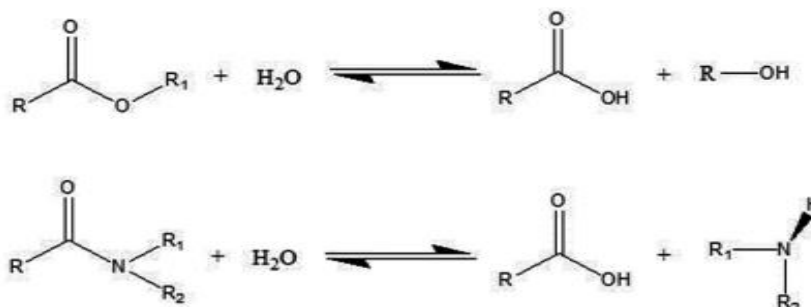


Figura 4. Hidrolisis de plaguicidas alifáticos
[\[https://www.redalyc.org/pdf/1694/169424893002.pdf\]](https://www.redalyc.org/pdf/1694/169424893002.pdf)

Los ácidos y bases actúan como catalizadores al activar grupos funcionales para un ataque de nucleófilos y de electrófilos del entorno. Es indiscutible que el pH del medio es un factor determinante de la vida media de muchas sustancias hidrolizables.

El pH en la superficie del agua de algunos embalses colombianos (8 a 10 unidades de pH), favorece la hidrólisis de enlaces éster en plaguicidas como clorpirifos y mancozeb, para su transformación en TCP y ETU, respectivamente. Además, la presencia de cobre en el agua favorece la hidrólisis química de clorpirifos bajo estas condiciones de pH (Lui et al., 2001). La hidrólisis química de plaguicidas, potencia el efecto de otros procesos de transformación, debido a que los metabolitos de la hidrólisis pueden ser más fotosensibles o menos tóxicos para los microorganismos que los compuestos parentales. En el caso de los algunos organofosforados, una hidrólisis inicial conduce a la formación de p-nitrofenoles, los cuales son fácilmente degradados a hidroquinonas por bacterias como *Pseudomona putida* (Rani y Lalithakumari, 1994). Consecuentemente, estos productos de degradación representan una menor toxicidad para los organismos acuáticos.

2.8 Óxido de Zinc como foto catalizador

El fenómeno de fotocatalisis se basa en reacciones químicas heterogéneas donde la luz es absorbida por el fotocatalizador.

Los fotocatalizadores utilizan la energía de la radiación para superar la energía de la barrera de reacción y contribuyen a la aceleración de la reacción fotoquímica. Los fotocatalizadores son materiales semiconductores que poseen electrones de conductividad, capaces de la foto deposición de los productos de reacción y no cambian durante la reacción, por ejemplo, el ZnO.

La fotoxidación produce H_2O_2 en el óxido de zinc. La formación de peróxido de hidrogeno fluye con la participación de los radicales $\cdot OH$ y $\cdot HO_2$, que se formaron en la oscuridad y adsorbido en el semiconductor. La reacción fotocatalítica se inicia

cuando el ZnO absorbe el fotón UV o luz visible. (Alberto Soto Robles TUTOR Priscy Alfredo Luque Morales, 2020)

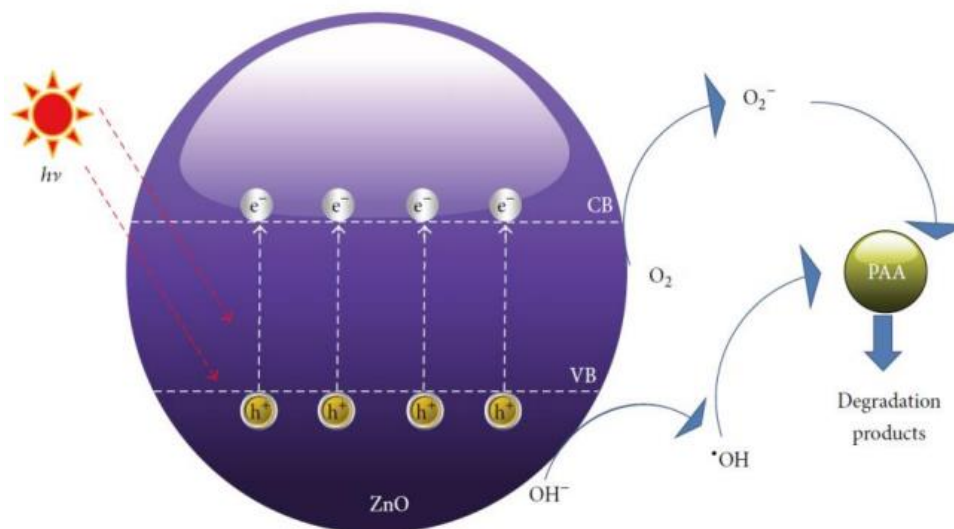


Figura 5. Esquema del proceso fotocatalítico del ZnO

[https://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12894/8991/T%202010_41662828_D%20%20HUNAC%20VILLANEZ.pdf?sequence=1]

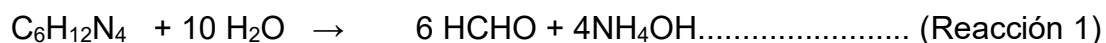
Se ha encontrado que el ZnO es una alternativa adecuada al TiO₂ en la fotodegradación de los pesticidas, en la oxidación fotocatalítica de las aguas residuales de la fábrica de celulosa, 2-fenilfenol y fenol. También se llegó a demostrar que el ZnO es más eficaz como fotocatalizador en la reacción de descomposición del azul de metileno que el TiO₂. (Cruz & Ticona, 2022).

El óxido de zinc es un material prometedor. Las nanopartículas de ZnO son no tóxicas y químicamente resistentes a altas temperaturas y tienen una alta reactividad fotocatalítica de oxidación. El ZnO es un semiconductor con una banda prohibida de 3.37 eV, caracterizada por una actividad fotocatalítica efectiva y también se considera un material bioseguro y biocompatible.

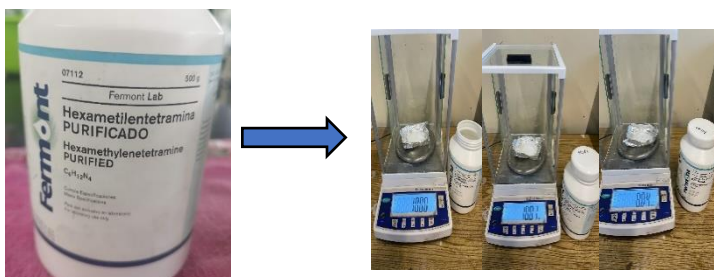
CAPÍTULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis del óxido de zinc

Para sintetizar el óxido de zinc se empleó el método hidro térmico, para lo cual en su síntesis se utilizó una solución de nitrato de zinc (0.8 M) y una solución de HMTA (hexametilentetramina, $C_6H_{12}N_4$) (0.8 M). Una vez que se prepararon ambas soluciones (figura 6), se vertieron 10 mL de cada una, se cerró el recipiente de teflón y posteriormente se colocó dentro del reactor hidrotérmico (figura 7) este se selló y se llevó dentro de la mufla a una temperatura constante de $100^{\circ}C$. (figura 8) y un tiempo de 2h. (reacción 1 y 2)



59.49 g



28.03 g

Figura 6 Preparación de soluciones de HMTA y nitrato de zinc.



Figura 7 Mezclado de reactivos en el reactor hidrotérmico

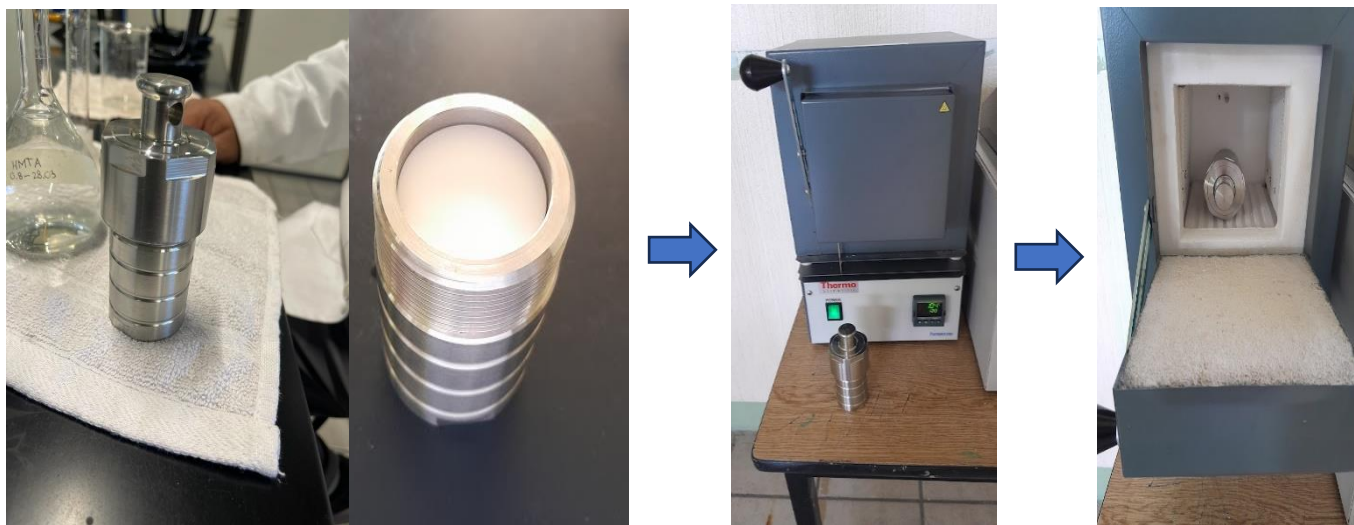


Figura 8 Reactor hidrotérmico y mufla

3.2 Purificación del óxido de zinc

Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente por 24 hr, de esta manera se obtuvieron los cristales en presencia de líquido por lo cual se empleó un sistema de evaporación (figura 9) para poder retirar el líquido y quedar con la parte sólida, se retiró el óxido de zinc y se colocó en un crisol para extraer la humedad que está presente, posteriormente se introdujo en la mufla con una temperatura de 400°C por un periodo de 4 horas (figura 10). Este óxido de zinc calcinado se llevó a la caracterización correspondiente.

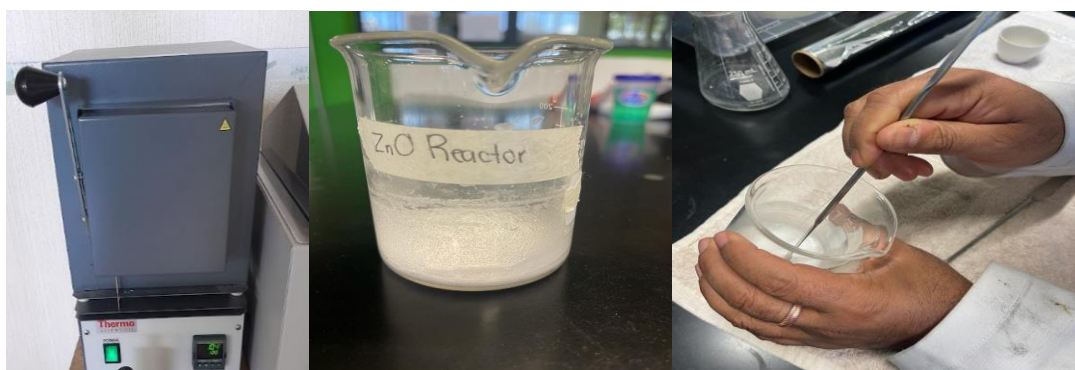


Figura 9 Sistema de evaporación con mufla

Después del secado, los cristales obtenidos se colocaron en un mortero para la formación de un polvo (figura 10) y por último se etiquetó el producto final, este polvo obtenido de ZnO es el catalizador el cual se utilizará para el tratamiento fotocatalítico.



Figura 10 Calcinación de óxido de zinc a 400°C y producto final

3.3 Preparación de la muestra

Para la preparación de la muestra con pesticida ETU (etilentiourea), se pesaron 0.05 g y se diluyó en un matraz de aforo de 1 litro con agua destilada (figura 11), para nuestro blanco se utilizó agua destilada, de esta manera se tomó de ambas soluciones el pH, sólidos totales disueltos y conductividad eléctrica (figura 12).



Figura 11 Preparación de solución con pesticida

Una vez obtenida la muestra preparada con el pesticida, se tomaron 50 ml y 50 ml del blanco (agua destilada). Posteriormente de ambas soluciones se registraron los siguientes parámetros, pH, sólidos totales disueltos y conductividad eléctrica. (figura 12)



Figura 12 Lecturas del pH, TDS y EC

3.4 Caracterización.

El óxido de zinc obtenido se caracterizó por medio de patrones de difracción de rayos X. (figura 13)

CAPITULO IV RESULTADOS

4.1 Sintetizar oxido de zinc (ZnO) por el método hidrotérmico

De acuerdo con la síntesis del óxido de zinc que se realizó, se obtuvieron los cristales deseados en presencia de líquido, sin embargo, se empleó un sistema de evaporación para únicamente obtener los cristales y ser calcinados.

Por último, gracias al producto final que se obtuvo podrá ser utilizado para tratamientos fotocatalíticos.

4.2 Preparación de la muestra

En base a las soluciones preparadas se obtuvieron los siguientes parámetros.

Tabla 1. pH, sólidos totales disueltos, conductividad eléctrica del pesticida y el blanco

De acuerdo con la tabla anterior, se obtuvieron los diferentes parámetros sin embargo se debe tomar en cuenta que en soluciones acuosas la conductividad es directamente proporcional a la concentración de sólidos disueltos, por lo tanto, cuanto mayor sea dicha concentración, mayor será la conductividad.

Los TDS convierten automáticamente el valor de conductividad eléctrica en ppm, dando una lectura directa de la concentración de sólidos disueltos, facilitando así los resultados.

4.3 Caracterizar óxido de zinc sintetizado por el método hidrotérmico mediante difracción de rayos X.

SOLUCIÓN	PH	TDS	EC
Blanco	6.9	0457	0836
Pesticida	7.3	0030	0060

Posterior a la síntesis del óxido de zinc, con el producto que se obtuvo se realizó una difracción por rayos X (figura 13) obteniendo lo siguiente.

4.3.1 Difracción por rayos X

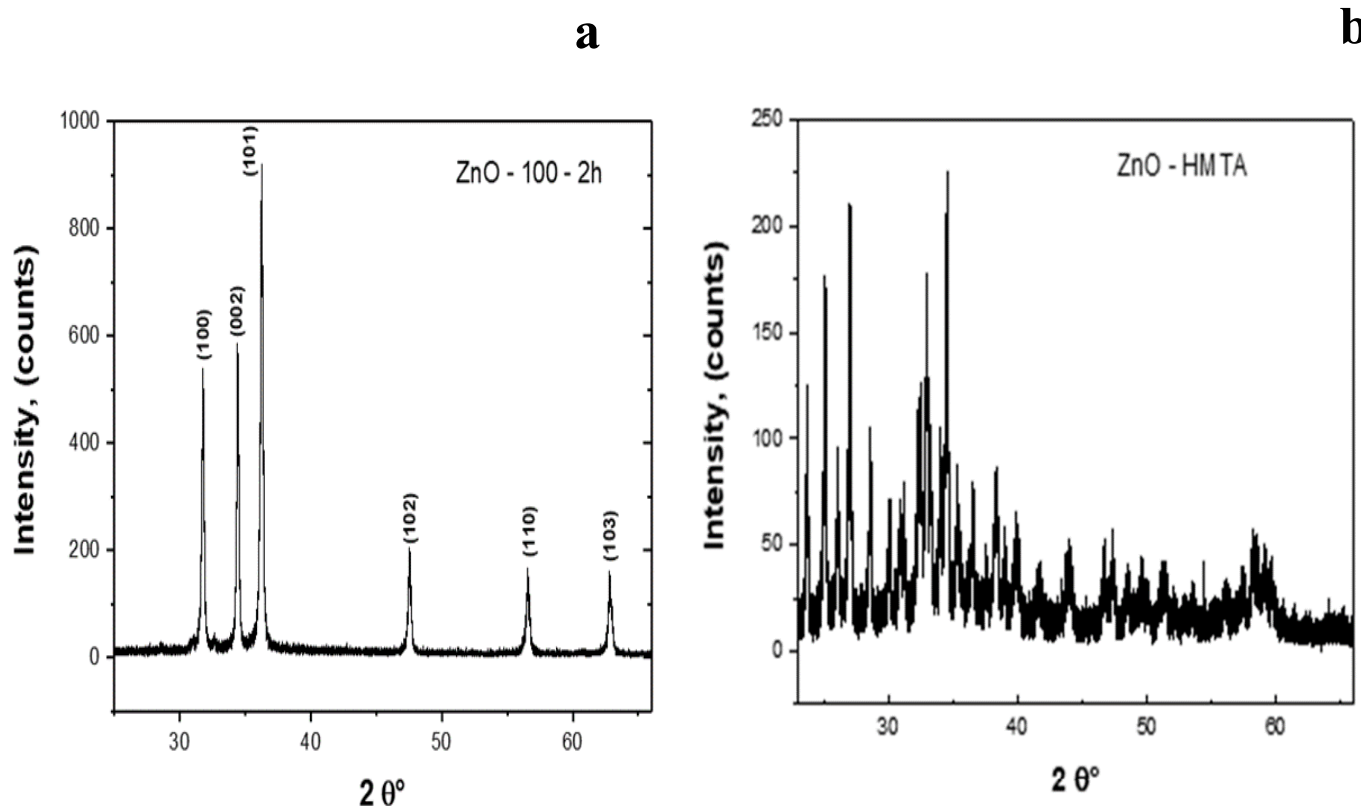


Figura 13. DRX ZnO, a) ZnO con tratamiento térmico a 100°C por 2 hrs, b) ZnO sin tratamiento térmico.

En la figura 13 inciso “a” se observan los picos asociados a la fase hexagonal del ZnO con orientación en los planos (100), (002), (101), (102), (103) y (110). “Carta cristalográfica PDF #65-3411”.

4.4 Determinar las condiciones óptimas de la experimentación que presenten las estructuras adecuadas.

En cada uno de los procesos que se realizaron anteriormente, las condiciones bajo las que se trabajó fueron las óptimas, hoy desde el uso del reactor, hasta el tiempo y las temperaturas bajo las que se sometió el óxido de zinc, pues gracias a estas condiciones se obtuvieron las partículas deseadas “wurtzita” para sus aplicaciones posteriores.

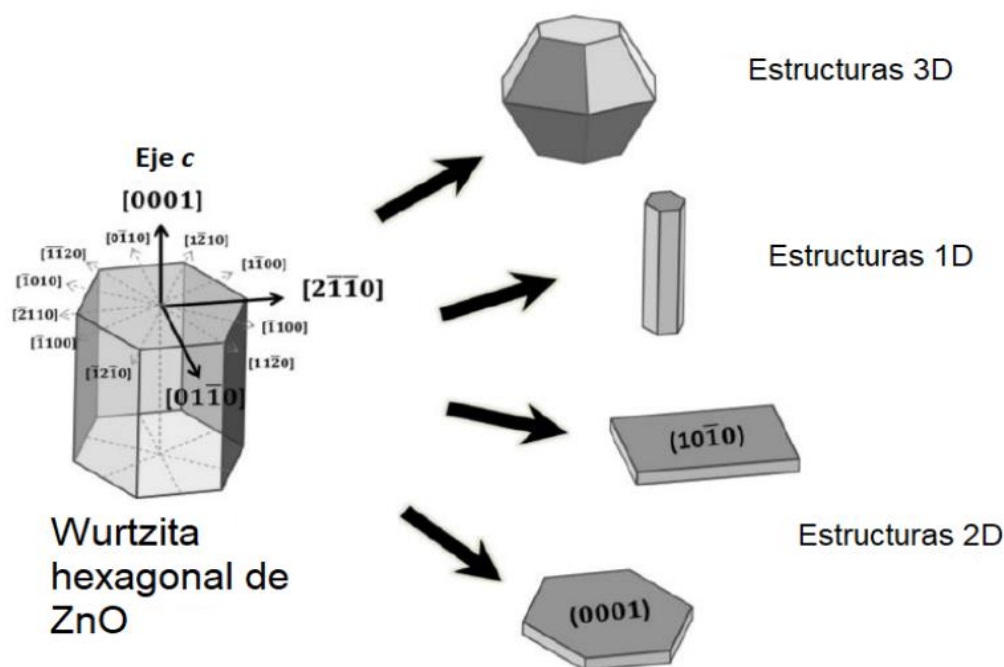


Figura 14. Morfología de las partículas hexagonales (Wurtzita) obtenidas.

Los resultados obtenidos permiten establecer que el método hidrotérmico es una vía factible para la obtención de óxido de zinc, ya que es una técnica relativamente económica, y no es una técnica agresiva para el medio ambiente. Los productos obtenidos en este trabajo serán utilizados para la elaboración de catalizadores

Conclusiones

Las condiciones bajo las que se sintetizó el óxido de zinc (ZnO), fueron las óptimas, sin embargo, al someterlo al sistema de evaporación nos encontramos con algunas

dificultades pues al haber extraído la humedad del óxido de zinc este se liofilizo por lo tanto fue complicada su extracción.

Por otra parte, gracias a la caracterización que se realizó por difracción de rayos X, se observaron seis picos (figura 15) los cuales nos indican que se trata de una fase hexagonal llamada wurtzita.

Cabe recalcar que el óxido de zinc que no fue sometido a un tratamiento térmico (figura 13), al realizarle la difracción de rayos X, se visualizaron distintos picos entendiéndose así que no se obtuvo la morfología deseada.

Favorablemente se obtuvo la partícula esperada y se estima que posterior al soporte que se le realizara, el pesticida pueda ser degradado de manera favorable gracias a sus propiedades fotocatalíticas.

Referencias

Somnath Das, Kingshuk Dutta y Amitava Pramanik (2013), CrystEngComm: *Morphology control of ZnO with citrate: a time and concentration dependent mechanistic insight*.

Sue Ellen C. Bottrel, Camila C. Amorim, Monica M.D. Leao, Elizangela P. Costa e Igor A. Lacerda (2014), Journal of Environmental Science and Health, Part B: *Degradation of ethylenethiourea pesticide metabolite from water by photocatalytic processes.*

Sarah Constance Morshekga, Suprakas Sinha Ray y Arjun Maity (2017), Journal of Colloid and Interface Science: *Synthesis and characterization of alginate beads encapsulated zinc oxide nanoparticles for bacteria disinfection in water.*

Gemma M. Eibes, M. Teresa Moreira, Gumersindo Feijoo y Juan M. Lema (2008), Dept. de Ingeniería Química. Universidad de Santiago de Compostela: *Tecnologías enzimáticas para la eliminación de compuestos de baja solubilidad en agua.*

Alberto López López (2007), Centro de investigación y asistencia en tecnología y diseño del estado de Jalisco: *Proceso para degradar compuestos recalcitrantes presentes en el agua.*

Greenpeace (2015), Greenpeace: *Los plaguicidas y nuestra salud, una preocupación creciente.* Obtenido de:
https://archivo-es.greenpeace.org/espana/Global/espana/2015/Report/agricultura/Plaguicidas_Y%20_Nuestra_Salud_ResumenCastellano.pdf

Francisco Bedmar (2011), Facultad de Ciencias Agrarias Universidad Nacional de Mar de Plata: *Informe especial sobre plaguicidas agrícolas.* Obtenido de
<https://www.agro.uba.ar/users/semmarti/Usotierra/CH%20Plaguicidas%20fin.PDF>

Ing, Agrónomo Emanuel Gómez Bedogni (2020), AgroSpray: Plaguicidas, características y transporte en el ambiente.

Yan Bao, Cheng Wang y Jian-zhong Ma (2016), Materiales y Diseño: *Control Morfológico de microestructuras de ZnO variando la concentración de hexametilentetramina y citrato trisódico y su actividad fotocatalítica.* Obtenida de
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127516304518>

Jhon Narváez, Jaime Palacio y Francisco Molina (2012), Revista Gestión y Ambiente: *Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad, una revisión de los procesos de degradación natural.* Obtenida de
<https://www.redalyc.org/pdf/1694/169424893002.pdf>

Iconne Julieta Silva Contreas (2021), Centro de investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California: *Evaluación de las propiedades eléctricas de*

recubrimientos ultradelgados de ZnO en función de distintos tratamientos térmicos.

Obtenida de

file:///C:/Users/Usuario/Downloads/tesis_Ivonne%20Julieta%20Silva%20Contreras_06%20sep%202021.pdf