



# Fotodegradación de pesticidas. Toxicidad en los sistemas acuáticos

Photodegradation of pesticides. Toxicity in aquatic systems

Franklin Vargas <sup>1</sup>

Tamara Zoltan <sup>2</sup>

Yesica Torres <sup>3</sup>

Beatriz Angulo <sup>4</sup>

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas, Venezuela.<sup>1,2,3</sup>

PDVSA Intevep, Los Teques, Venezuela.<sup>4</sup>

vargas2212@gmail.com<sup>1</sup>

tamarazoltan@gmail.com<sup>2</sup>

yesicatrrs@gmail.com<sup>3</sup>

angulobcs@gmail.com<sup>4</sup>

Fecha de recepción: 23/03/2022

Fecha de aceptación: 20/06/2022

Pág: 35 – 71

## Resumen

La aparición de nuevos métodos fotoquímicos ha ofrecido una atractiva solución más eficiente a la mineralización completa de pesticidas en los principales medios ambientales. En esta revisión se estudian los diversos resultados basados en tratamientos fotoquímicos y procesos de oxidación de la fotodegradación de pesticidas. Se hace énfasis en los principios básicos de los métodos fotoquímicos usados, como también el análisis de su eficiencia de estos procesos para la disminución o eliminación de la toxicidad de los pesticidas en sistemas acuáticos.

**Palabras clave:** fotocatalisis, fotólisis, pesticidas, tratamiento de aguas residuales.



Esta obra está bajo licencia CC BY-NC-SA 4.0.

## Abstract

The appearance of new photochemical methods has offered an attractive and more efficient solution to the complete mineralization of pesticides in the main environmental media. In this review, the various results based on photochemical treatments and oxidation processes of the photodegradation of pesticides are studied. Emphasis is placed on the basic principles of the photochemical methods used, as well as the analysis of the efficiency of these processes for the reduction or elimination of the toxicity of pesticides in aqueous systems.

**Key words:** photocatalysis, photolysis, pesticides, wastewater of treatment.

## Introducción

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), existen más de mil (1000) productos químicos empleados para el control de plagas, durante el cultivo de alimentos. Los pesticidas aplicados sobre la siembra generalmente migran hacia los cuerpos de agua asociados al área geográfica, a través de la deriva del rociado y la escorrentía, manteniendo su integridad química y viajando miles de kilómetros o degradándose por hidrólisis, fotólisis y acción microbiana, todo esto, según su estructura química, las características del ambiente (geología, hidrología, clima) y biodisponibilidad. Los impactos ecotoxicológicos del pesticida y sus principales productos de degradación en los organismos acuáticos, generalmente se evalúan comparando su toxicidad potencial y las concentraciones ambientales (Kohler y Triebkorn, 2013).

En esta revisión bibliográfica se estudian los diversos resultados de trabajos basados en tratamientos fotoquímicos y procesos de oxidación de la fotodegradación de pesticidas, enfatizándose los principios básicos de los métodos fotoquímicos usados. Dirigiéndose el análisis de los resultados en la eficiencia de estos en la disminución o eliminación de pesticidas en sistemas acuáticos.

## Desarrollo

Cuando la estructura química del pesticida es alterada notablemente por fotorreacciones de ciclado y reordenado, la toxicidad de sus fotoproductos es difícil de inferir, como lo ejemplifican los insecticidas de ciclodieno policlorado; para este caso los fotoproductos son menos tóxicos para los organismos acuáticos que sus promotores pesticidas, mientras que para el bifenazato vía oxidación de hidrazina, la fenhexamida vía ciclación, el fipronil vía oxidación/reducción de azufre o desulfonación, el glifosato, vía clivaje C-P; los productos de degradación pueden presentar mayor toxicidad que el pesticida inalterado (Lambropoulou et al., 2010).

La fotólisis directa de un plaguicida procede a través de estados excitados en el medio ambiente cuando tiene una absorción  $> 290$  nm, su longitud de onda umbral es la de la luz solar en la superficie de la Tierra. Es posible que se forme un fotoproducto con una estructura muy diferente a la del plaguicida original. En cambio, la reacción de un plaguicida con una especie reactiva de oxígeno (ROS) fotogenerada en fotólisis indirecta tiene lugar especialmente en agua natural que contiene materia orgánica disuelta (MOD) y/o  $NO_3^-$ , independientemente de su perfil de absorción. El radical hidroxilo más reactivo ( $\cdot OH$ ) oxida un grupo alquilo y un anillo aromático de una manera relativamente no selectiva. El oxígeno singlete ( $^1O_2$ ) reacciona con un resto insaturado rico en electrones para dar hidroperóxido, 1,2-dioxetano o endoperóxido, y también participa en la oxidación del azufre y la oxigenación de los heterociclos.

Los estados excitados de los pesticidas a través de la absorción directa de la luz pueden ser extinguidos por la MOD abundante en las aguas naturales y, al mismo tiempo, la MOD puede generar ROS, lo que provoca la oxidación de los pesticidas. Por lo tanto, la contribución de la fotólisis directa en agua natural expuesta a la radiación solar es limitada, siendo de interés solo para algunas clases de pesticidas, sin embargo; el conocimiento de la fotólisis directa es indispensable para evaluar la fotoquímica básica de los plaguicidas en el medio acuático.

En esta revisión, primero discutimos varios enfoques para investigar los mecanismos de reacción en la fotólisis directa. El comportamiento de la fotodegradación de los plaguicidas en el agua se ha examinado mediante un estudio de la literatura y los informes normativos teniendo en cuenta la radiación solar en la superficie terrestre. Los mecanismos propuestos para las reacciones típicas se discuten haciendo referencia a análisis espectroscópicos, teóricos y de productos, y luego se resume el alcance general de la fotólisis acuosa para cada clase de plaguicida y/o grupo funcional. Finalmente, se proporciona un resumen general, que incluye aspectos que deben tenerse en cuenta para desarrollar las vías de degradación de los plaguicidas en la fotólisis directa.

Con el fin de investigar el efecto de la luz solar sobre la persistencia y ecotoxicidad de los plaguicidas que contaminan el medio acuático, se expuso una serie de estos, en medio acuoso a la luz solar y a la radiación ultravioleta (UV) de 254, 302 o 365 nm (UV-C, UV-B o UV-A, respectivamente). La degradación de los plaguicidas se controló mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC y espectrofotometría UV-Vis). Las tasas de fotodegradación de los plaguicidas dependen tanto de la estructura química como de la longitud de onda de la exposición UV.

El ensayo de toxicidad utilizando la prueba de bacterias luminiscentes (ISO11348) indicó que la radiación UV redujo la toxicidad de algunos productos químicos para los organismos acuáticos al disminuir su cantidad (fotodegradación) y aumentó la toxicidad de otros al generar fotoproductos tóxicos (Arroyave y Garcés, 2006; Arroyave et al., 2011). Estos resultados indican la importancia de investigar no solo los compuestos originales, sino también los fotoproductos

en la evaluación de riesgos de los pesticidas en ambientes acuáticos.

En la actualidad, se encuentra en progreso la aplicación de los procesos avanzados de oxidación (PAO) por medios fotoquímicos, que se basan en tecnologías de destrucción de los contaminantes a través de sustancias químicas conocidas como radicales libres hidroxilos, los cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes; dichos radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inocuos al ambiente. La mayoría de los PAO pueden aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales (Garcés, 2005; Garcés et al., 2005), generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, y pueden ser aplicados también a contaminantes del aire y el suelo.

## Los pesticidas y su distribución

Un pesticida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias dirigidas a destruir, prevenir, repeler o mitigar alguna plaga. El término pesticida se puede utilizar para designar compuestos que sean herbicidas, fungicidas, insecticidas, o algunas otras sustancias utilizadas para controlar plagas (Pérez y Merino, 2015).

Según su constitución química, los plaguicidas pueden clasificarse en varios grupos, los más importantes son: arsenicales, carbamatos, derivados de cumarina, derivados de úrea, dinitrocompuestos, organoclorados, organofosforados, organometálicos, piretroides, tiocarbamatos y triazinas.

Dado que los pesticidas afectan todas las matrices ambientales tales como aire, agua y suelo, las investigaciones en los últimos años han centrado su interés en observar ampliamente la presencia de residuos de plaguicidas y su impacto en diversos hábitats naturales. Se ha descrito de manera alarmante que la contaminación de pesticidas no es un problema limitado a una sola nación o continente, sino un fenómeno global. Asimismo, la concentración de muchos residuos de plaguicidas a menudo excede los niveles permisibles, aumentando los efectos nocivos sobre el medio ambiente.

Luo y colaboradores en el año 2004, describieron la presencia de pesticidas organoclorados (POC) en partículas en suspensión y en la fase disuelta de muestras de la columna de agua, recogidas del canal de Guangzhou del río Perla y el puerto de Macao, China (Luo et al., 2004). Del mismo modo, se han reportado residuos de plaguicidas en la cuenca del río Paranoá de Brasil (Caldas et al., 1999). En este sentido, en Venezuela fueron evaluados los efectos causados por algunos insecticidas sobre la entomofauna del tomate, en el noroeste del estado Zulia. Hay que señalar que estos plaguicidas generalmente tienden a concentrarse más hacia los sedimentos que en la superficie del agua (Z. Zhang et al., 2004).

En referencia al agua en Venezuela, se han descrito como principales fuentes de contaminación la degradación de diversas cuencas de los ríos Guaire y Tuy, lago de Valencia, valles de los ríos Tocuyo y Aroa, ríos Unare, Neverí, Manzanares, Guarapiche, Lago de Maracaibo entre otros (Rojas y Espinosa, 2015).

Es conocido que Venezuela figura entre los países que poseen más decretos sobre protección ambiental. Más de la mitad del territorio está bajo 15 figuras jurídicas de áreas protegidas. No obstante, al carecerse de mecanismos que hagan cumplir dichas normativas, más del 95 % de las aguas residuales (conteniendo pesticidas provenientes de siembras) son vertidas a quebradas, ríos, lagunas y al mar, sin tratamiento. Entre éstos: Embalse La Mariposa y La Pereza (Caracas), Turimiquire (Oriente), Cumaripa (Yaracuy), Dos Carritos (Lara), Calabozo (Guárico), Burro Negro (Zulia), Pao Cachinche y Canoabo en Carabobo.

Estudios realizados de análisis y caracterización de algunos plaguicidas organoclorados como aldrín, dieldrín, p.p'-DDD, p.p'-DDE, p.p'-DDT, endrín, o.p'-DDE y o.p'-DDT han sido realizados en agua del río Tucutunemo en Venezuela (Cárdenas et al., 2018). Esto conlleva a una aplicación de nuevas y eficientes metodologías (Fotocatálisis, por ejemplo) para la depuración de nuestras aguas.

En Grecia, se describió que la contaminación por pesticidas es mayor en los ríos que en los lagos. La distribución de los plaguicidas en los ríos en general mostró una variación estacional, con los valores máximos que se producen durante el último período de la primavera y el verano, mientras que los valores mínimos se observaron durante el invierno. A medida que la actividad agrícola era menos prominente durante el invierno, los niveles de pesticidas fueron más bajos. De esta manera, se demostró que la contaminación de pesticidas estaba estrechamente asociada con el ritmo y magnitud de las actividades agrícolas (Golfinoopoulos et al., 2003).

Debe tenerse en cuenta que la presencia de pesticidas en cualquier medio puede causar enormes complicaciones para los organismos que habitan en ese ambiente en particular. Por ejemplo, la sulfonilúrea, la sulfonamida y los herbicidas de imidazolinona, entre otros, son compuestos químicos que pueden inhibir la actividad enzimática en plantas, retardando el crecimiento de la misma o conduciendo a su muerte. Estos pesticidas pueden mantener sus efectos perjudiciales mientras se mantengan y persistan en el agua de riego, mostrando varios efectos tóxicos tanto en el ecosistema como en humanos.

En el 2007, Zhou y colaboradores, mostraron la presencia de 13 compuestos orgánicos persistentes (POC) en 18 especies de peces del río Qiantang (República Popular de China). Las concentraciones de los POC en los músculos de peces variaron desde 7,43 hasta 143,79 ng/g de peso húmedo con la concentración más alta registrada para la especie *Cynoglossus abbreviatus*, un pez carnívoro bentónico. Los resultados sugieren que los peces bentónicos carnívoros tienen

niveles de POC más altos que otros peces con diferentes tipos de alimentación (Zhou et al., 2007).

Este hallazgo sugiere la repercusión de la bioacumulación. Aunque esta bioacumulación se transfiere de un organismo a otro, su toxicidad no se observa necesariamente en todos los peces que sobreviven en masas de agua distintas. Por ejemplo, algunos tejidos de peces de diferentes tipos de pesqueras (sacados de agua dulce o criados en agua de mar) fueron analizados para pesticidas organoclorados con el propósito de comprender la bioacumulación asociada a los diferentes ambientes de la pesca, encontrándose concentración de los pesticidas, notablemente más alta en peces criados en agua salada que en las especies sacadas de agua dulce (Guo et al., 2008). De esta forma, puede deducirse que se puede producir la contaminación por plaguicidas de manera más marcada en las aguas de granjas que en el hábitat natural del mar o de agua dulce.

La presencia de estos compuestos se ha reportado también en el aire. 39 tipos de pesticidas fueron encontrados en el aire de la ciudad de Kyushu, Japón (Haraguchi et al., 1994). En un trabajo similar, fueron medidos plaguicidas organoclorados en el aire de la región de los lagos Taihu, China, reportándose altas intensidades en los niveles de pesticidas en la zona donde había cultivos de algodón.

## Factores que afectan la toxicidad de los plaguicidas en los sistemas acuáticos

Los impactos ecológicos de los pesticidas en el agua están determinados por los siguientes criterios:

### *Ecotoxicidad:*

La toxicidad para seres vivos generalmente expresada como LD50 ("Dosis letal": concentración del pesticida que matará a la mitad de los organismos de prueba durante un período de prueba específico). Cuanto menor sea la LD50, mayor será la toxicidad; valores de 0-10 son extremadamente tóxicos (Ontario Ministry of Agriculture and Food (OMAF), 1991).

Las pautas para el agua potable y los alimentos se determinan mediante una evaluación basada en el riesgo. Generalmente,  $\text{Riesgo} = \text{Exposición (cantidad y/o duración)} \times \text{Toxicidad}$ .

La respuesta tóxica (efecto) puede ser aguda, ocasionando la muerte o crónica, un efecto que no causa la muerte durante el período de prueba pero que causa efectos observables en el organismo de prueba, como cáncer, falla reproductiva, inhibición del crecimiento, efectos teratogénicos, entre otros.

### *Persistencia:*

Medido como vida media (tiempo requerido para que la concentración ambiental disminuya en un 50 %). La persistencia está determinada por procesos de degradación bióticos y abióticos. Los procesos bióticos son la biodegradación y el metabolismo; Los procesos abióticos son principalmente hidrólisis, fotólisis y oxidación.

Los pesticidas modernos tienden a tener vidas medias cortas que reflejan el período durante el cual se debe controlar la plaga, sin embargo; debe considerarse que algunos pesticidas prohibidos luego de la firma del Convenio de Estocolmo, 2001; persisten, incluso en los lugares más remotos del planeta, tal como los plaguicidas organoclorados DDT, dieldrin, aldrín, entre otros (Jayaraj et al., 2016).

### *Degradación:*

El proceso de degradación puede conducir a la formación de “degradados” que pueden tener una toxicidad mayor, igual o menor que el compuesto original. Como ejemplo, DDT se degrada a DDD y DDE.

### *Destino ambiental:*

El destino ambiental de un plaguicida se ve afectado por la afinidad natural del producto químico por uno de los cuatro compartimentos ambientales: materia sólida (materia mineral y partículas de carbono orgánico), líquido (solubilidad en la superficie y en el suelo, siendo el solvente agua), forma gaseosa (volatilización) y biota. Los pesticidas tienden a distribuirse entre estas matrices según una constante de “partición” referida a la afinidad del compuesto hacia una de las matrices ambientales mencionadas previamente (agua, carbono orgánico, lípidos) por ejemplo, para el caso del suelo, se emplea el coeficiente de partición del compuesto respecto al carbono orgánico (KOC); y para el caso de la afinidad hacia la fase lipídica (bioacumulación), el coeficiente de partición n-octanol/agua (KOW).

Las propiedades fisicoquímicas del pesticida, tales como polaridad, solubilidad y presión de vapor, son determinantes en su comportamiento ambiental (migración y destino). Todos estos parámetros son bien conocidos para los pesticidas y se utilizan para predecir el destino ambiental del pesticida. Un factor adicional puede ser la presencia de impurezas en la formulación de los plaguicidas que no forman parte del ingrediente activo. Un ejemplo es el caso de TFM, un lampricida utilizado en los afluentes de los Grandes Lagos durante muchos años para el control de la lamprea marina. La formulación de TFM incluye una o más impurezas altamente potentes que impactan en el sistema hormonal de los peces y causan enfermedades



hepáticas. Situaciones similares han sido reportadas por distintos autores (Kalyabina et al., 2021; Winter, 2012).

## Efectos de los plaguicidas en la salud humana

La exposición a plaguicidas puede ser perjudicial para los seres humanos. A fin de evaluar los niveles de exposición ante pesticidas, fue realizada una encuesta experimental en empleados de una planta de fabricación de plaguicidas, encontrándose que los trabajadores estaban sujetos a un aumento significativo de la frecuencia de aberraciones cromosómicas, trayendo como consecuencia un gran alto riesgo de mutaciones (Sailaja et al., 2006).

En otro trabajo Rupa et al. (1991), las historias reproductivas de más de mil (1000) parejas que trabajan en el campo del algodón fueron estudiadas en referencia a mil (1000) parejas normales (es decir, con el hombre sin exposición continua a plaguicidas). Se observó claramente una disminución en la fertilidad de los varones y un aumento significativo de abortos entre las esposas de estos hombres expuestos. Por otra parte, los hombres que eran fumadores habían exhibido un aumento significativo en la susceptibilidad asociada a los problemas de tabaquismo, lo que indica que la contaminación por pesticidas puede elevar los efectos negativos del tabaco, influyendo aún más sobre la fertilidad de la reproducción masculina.

Desde la década de los 90 comenzaron a vincularse los efectos de los pesticidas con la morbilidad oncológica (cáncer), pulmonar y hematológica, así como con deformidades congénitas y deficiencias del sistema inmunitario. Los pesticidas ingresan al cuerpo humano a través de las siguientes vías: contacto directo por la piel, durante su manejo; vía respiratoria, al ser inhalados durante su aplicación y por vía oral, consumidos como contaminantes en los alimentos o bebidas.

Los trabajadores agrícolas tienen riesgos especiales asociados con la inhalación y el contacto con la piel durante la preparación y aplicación de pesticidas a los cultivos. Sin embargo, para la mayoría de la población, un vector principal es la ingestión de alimentos contaminados con plaguicidas.

La degradación de la calidad del agua por la escorrentía de pesticidas tiene dos impactos principales en la salud humana. El primero es el consumo de pescados y mariscos contaminados por plaguicidas; esto puede ser un problema particular para las economías de pesca de subsistencia que se encuentran río abajo de las principales áreas agrícolas. El segundo es el consumo directo de agua contaminada con plaguicidas. Muchos organismos de protección de la salud y el medio ambiente han establecido valores de ingesta diaria admisible (IDA) que indican la ingesta diaria máxima permitida durante la vida de una persona sin riesgo apreciable para el individuo. Por ejemplo, en un artículo de Y. Wang y Lin, 1995 que estudiaba



fenoles sustituidos, se encontró que la tetraclorohidroquinona, un metabolito tóxico del biocida pentaclorofenol, produce daño significativo en el ADN, dependiente de la dosis.

## Efectos ecológicos de los pesticidas

Los pesticidas se incluyen en una amplia gama de microcontaminantes orgánicos que tienen impacto ecológico. Las diferentes categorías de pesticidas tienen diferentes tipos de efectos sobre los organismos vivos, por lo que la generalización es difícil. Aunque los impactos terrestres por pesticidas ocurren, la principal vía de impacto es el agua contaminada por la escorrentía de pesticidas, en contacto con los seres vivos afectados, una vez en los organismos pueden sufrir bioconcentración y biomagnificación.

*Bioconcentración:* este es el movimiento de una sustancia química desde el medio circundante hasta un organismo. El principal “sumidero” de algunos pesticidas es el tejido adiposo (“lípidos”) de seres vivos, desde peces hasta mamíferos de grandes dimensiones, a los que ciertos pesticidas son afines, (elevado coeficiente de partición octanol/agua) dada su solubilidad preferencial en la fase adiposa que, en la acuosa, tal es el caso de pesticidas organoclorados, hallados en mamíferos y aves silvestres, incluso a través de la ingesta de microplásticos donde estos contaminantes están sorbidos (Alleva et al., 2006; Colabuono et al., 2010).

*Biomagnificación:* este término describe la concentración creciente de una sustancia química a medida que la energía alimentaria se transforma dentro de la cadena alimentaria. En tanto que los organismos más grandes comen organismos más pequeños, la concentración de pesticidas aumenta cada vez más en los tejidos y otros órganos. Se pueden observar concentraciones de riesgo en los principales depredadores, incluido el hombre (Morris et al., 2016).

Los efectos ecológicos de los pesticidas y otros contaminantes orgánicos derivados de éstos, son variados y, a menudo, están interrelacionados. Los efectos a nivel del organismo o ecológico generalmente se consideran un indicador de alerta temprana de posibles impactos en la salud humana. Los principales tipos de efectos se enumeran a continuación y variarán según el organismo bajo investigación y el tipo de pesticida.

Diferentes pesticidas tienen efectos marcadamente diferentes en la vida acuática, lo que hace que la generalización sea muy difícil. El punto importante es que muchos de estos efectos son crónicos (no letales), a menudo no son notados por observadores casuales, pero tienen consecuencias para toda la cadena alimentaria: muerte del organismo; cánceres, tumores y lesiones en peces y animales; inhibición o fallo reproductivo; supresión del sistema inmunológico; alteración del sistema endocrino (hormonal); daño celular y del ADN; efectos

teratogénicos (deformidades físicas como picos en forma de gancho en las aves); mala salud de los peces marcada por una baja proporción de glóbulos rojos a glóbulos blancos; exceso de baba en las escamas y branquias de los peces; efectos intergeneracionales (los efectos no son evidentes hasta las generaciones posteriores), así como otros efectos fisiológicos como el adelgazamiento de la cáscara del huevo (Lushchak et al., 2018).

## Factores naturales que degradan los plaguicidas

Además de las reacciones químicas y fotoquímicas, existen dos mecanismos biológicos principales que provocan la degradación de los plaguicidas. Estos son (1) procesos microbiológicos en suelos y agua y (2) metabolismo de pesticidas que son ingeridos por organismos como parte de su suministro de alimentos. Si bien ambos procesos son beneficiosos al reducir la toxicidad de los pesticidas, los procesos metabólicos causan efectos adversos, por ejemplo, en los peces. La energía utilizada para metabolizar pesticidas y otros xenobióticos (sustancias químicas extrañas) no está disponible para otras funciones corporales y puede afectar seriamente el crecimiento y la reproducción del organismo.

## La fotoquímica aplicada a degradación de pesticidas

Debido a los impactos negativos de los plaguicidas, la necesidad de su control se ha hecho más evidente en los últimos años. Inicialmente, se emplearon metodologías convencionales para el tratamiento. La adsorción de los plaguicidas se aplicó de manera amplia, pero tal enfoque era solo una segregación de los plaguicidas, en lugar de un tratamiento. Por otro lado, la biodegradación, la ozonización y la cloración también se llevó a cabo, pero sus resultados no eran adecuados en medios ambientales naturales como el aire, el agua y el suelo. Por lo tanto, la necesidad para el tratamiento eficaz de los plaguicidas fue una de las tareas más imperiosas de la sociedad científica moderna.

Como alternativas a los enfoques tradicionales, los métodos fotoquímicos se basan principalmente en la utilización de la radiación electromagnética como fuente de energía. La fuente de fotones puede ser una luz solar natural o luz UV externa (como xenón o lámparas de mercurio). En general, la absorción de la energía radiante en una molécula puede provocar cambios tanto fotofísicos como fotoquímicos.

La reacción fotoquímica en general se puede dividir en procesos primarios y reacciones secundarias. Los procesos fotoquímicos primarios implican una serie de eventos que comienza con la absorción de un fotón por una molécula y termina con la desaparición de esa molécula, o con su conversión de nuevo a su estado inicial por emisión de calor o de un fotón de menor energía. Las reacciones secundarias son aquellos procesos no fotoquímicos que

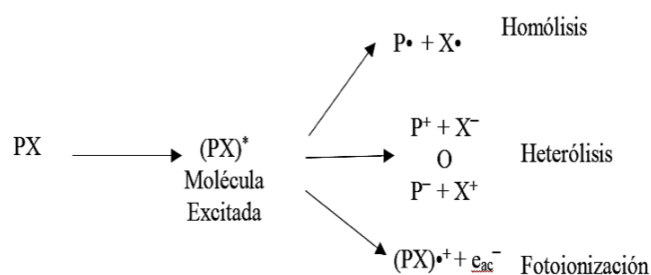
conducen a productos químicos. Los caminos pueden incluir la formación de radicales libres, reordenamientos intramoleculares, formación de otras moléculas excitadas (por transferencia energética), que a su vez pueden reaccionar en procesos secundarios para formar nuevos productos.

En este orden de ideas, estos procesos pueden ser aplicados a la degradación fotoquímica de pesticidas, disminuyendo su vida media en el medio ambiente. Durante la fotodegradación directa, la absorción de un fotón por el compuesto objetivo resulta en la ruptura del enlace o reordenamiento para formar un nuevo producto estable y no tóxico. Esta vía solo es aplicable a aquellas moléculas capaces de absorber radiación dentro del espectro solar (es decir:  $> 290$  nm). Durante la fotodegradación indirecta, un fotosensibilizador absorbe luz y produce una serie de especies reactivas (principalmente de oxígeno) que pueden degradar el compuesto objetivo (Mill, 1999; Richard y Canonica, 2005).

## Métodos fotoquímicos aplicados a degradación de pesticidas

### Fotólisis

La degradación fotolítica de pesticidas pretende inducir el cambio químico a través de la absorción de la radiación en ambas rutas: directa e indirecta. En la fotólisis directa, un cromóforo en la estructura del pesticida absorbe la energía radiante para formar una molécula activada del pesticida. Tales moléculas excitadas pueden entonces someterse a procesos como homólisis, heterólisis, o fotoionización (Esquema 1).



Esquema 1: Posibles eventos químicos que toman lugar bajo fotólisis directa.

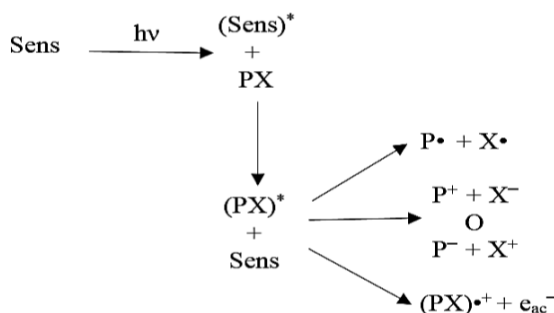
Fuente: Lam et al. (2003).

También se puede descomponer por sí misma sobre la absorción del fotón de la energía radiante. Por lo tanto, los compuestos altamente recalcitrantes que no experimentan cualquier cambio químico con otros métodos (o componentes) podrían ser degradados por este proceso. Aunque esta ruta es bastante simple en el tratamiento de los pesticidas, no es fácil cumplir la mineralización completa. Para ejemplificar esto, se cita el caso de fotólisis del

Imidacloprid (insecticida para el control de plagas) en solución acuosa. En este sentido, el Imidacloprid (insecticida para el control de plagas) en solución acuosa se sometió a fotólisis. La degradación resultante fue demostrada con un rendimiento del 90 % en la transformación del sustrato después de 4 horas de exposición. Los principales subproductos se identificaron como 6-cloronicotinaldehído, N-metilnicotinacidamida, 1-imidazolidona (6-cloronicotinilo) y 6-cloro-3-piridil-metiletilendiamina, entre otros (Moza et al., 1998).

En otro trabajo, Yeasmin et al. (2009), llevaron a cabo la fotólisis de azinfos-metilo (AZM), un insecticida organofosforado ampliamente utilizado; en donde observaron un compuesto fluorescente, el ácido N-metilantranílico como el producto final del proceso de degradación de AZM.

La mineralización completa todavía es difícil de lograr en el proceso de fotólisis directa. Por otro lado, la fotólisis indirecta se produce cuando una especie distinta de la sustancia química de interés (plaguicida), absorbe la luz solar e inicia una serie de reacciones que pueden facilitar la transformación del plaguicida. Como un ejemplo de este tipo de especies, se han descrito a la materia orgánica disuelta MOD (ácidos húmicos y ácidos fúlvicos), nitratos en agua, óxidos de nitrógeno y ozono en el aire, así como minerales y metales de transición en arcillas. Tales especies, contenidas en la solución del pesticida, actúan como fotosensibilizadores absorbiendo luz y generando especies oxidantes (principalmente radicales como el anión superóxido, peróxidos de alquilo, entre otros), los cuales son los responsables de la mineralización de los plaguicidas de interés (Esquema 2) (Lam et al., 2003).



Esquema 2: Eventos químicos que toman lugar bajo fotólisis indirecta (fotólisis fotosensibilizada que involucra transferencia de energía).

Fuente: Lam et al. (2003).

Un aumento en la eficiencia de la fotólisis fue observada cuando se realizaron estudios de agua con ácidos húmicos presentes, enriquecida con DDT, utilizando radiación ultravioleta (longitud de onda de 254 nm). En este sentido, se han reportado que diversos factores afectan

la fotodegradación simple en ambas condiciones naturales y artificiales.

Halladja et al. (2007) llevaron a cabo un estudio sobre el herbicida Fluometurón, bajo condiciones solares naturales mediante el empleo de agua neutra Milli-Q y aguas sintéticas que contienen cualquiera de los ácidos fúlvicos (AF), iones de nitrato, o ambas cosas. La tasa de degradación de Fluometurón fue mayor en aguas sintéticas que contienen iones de AF y nitrato. El AF aumentó su tasa de fotólisis en un factor de 2.5, mientras que los nitratos lo hicieron en un factor de 15. La presencia de estas especies fotoactivas alteró a su vez el patrón de formación de subproductos.

En este sentido, los autores reportaron que, en presencia de nitratos, la hidroxilación del anillo aromático llevó a la formación de  $CO_2H$ , mientras que la oxidación de la cadena de urea resultó en desmetilación. Por el contrario, en presencia del AF, la hidroxilación fue la ruta de reacción principal para el anillo aromático. Por otro lado, también se ha demostrado que las condiciones ambientales influyen en la velocidad de la fotodegradación. Se ha reportado que la fotodegradación de pesticidas organofosforados estructuralmente similares usando metil-paratión y fenitrotión en agua (20 °C) y hielo (-15°C) procede de manera más eficiente en el hielo que en soluciones acuosas. Esto puede ser debido posiblemente al efecto de concentración, debido a la formación de los cristales de hielo. Los resultados obtenidos por los investigadores abren un panorama para el tratamiento de pesticidas en los lugares donde las condiciones ambientales son de temperaturas bajas (Weber et al., 2009).

En general, aunque el agua es el medio más empleado en la fotólisis, muchos estudios han sido realizados en los residuos de plaguicidas en medios como el aire y el suelo. Uno de los primeros trabajos al respecto fue el de Mongar y Miller (1988). En este trabajo los autores llevaron a cabo la fotólisis en fase de vapor del pesticida Trifluralina en una cámara de polietileno bajo iluminación solar. Los autores observaron que la tasa de eliminación de pesticidas en vapor fue similar a la de pesticidas en suspensión en medio acuoso.

En esta misma línea de investigación, Muñoz et al. (2011), investigaron la fotodegradación en fase gaseosa de Diazinón (insecticida para suelos) y Trifluralina (herbicida pre-siembra) en un gran fotorreactor europeo al aire libre (EUPHORE). Los autores atribuyen formaciones de aerosol significativos en la reactividad de los radicales hidróxilo (formas en la atmósfera debido a la fotólisis del  $O_3$ ) con pesticidas en fase gas. Se observó que la tasa de fotólisis fue generalmente más lenta en los suelos debido al efecto pantalla de las partículas del suelo.

Otros parámetros como la presencia de especies químicas ( $O_2$ ,  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , entre otras), el rango de la longitud de onda y el tiempo de la exposición mostraron que pueden controlar la velocidad de reacción (Kundu et al., 2005). Del mismo modo, el patrón de degradación de varios plaguicidas clorados (el ácido 4-cloro-2-metilfenoxi acético (MCPA), diclorofenol (DCP), flamprop-metilo (FPM), y vinclozolina (VCZ)) fueron estudiados en

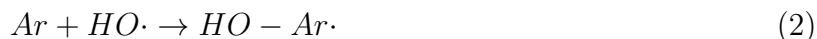
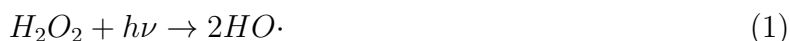
matrices de suelos arenosos de Fontainebleau (París, Francia), de Touggourt (Argelia) y de Jijel (Argelia). La fotodegradación del pesticida MCPA fue más rápida en la arena de Fontainebleau que en las otras dos, atribuyendo este comportamiento a la coloración de las arenas seleccionadas (la de Touggourt prácticamente incolora) y las adherencias de las mismas al reactor. Los resultados mostraron que la velocidad de degradación de estos pesticidas disminuyó siguiendo el siguiente orden: MCPA > DCP > FPM > VCZ (Zertal et al., 2005).

### Fotólisis combinada con oxidantes ( $H_2O_2/O_3$ )

La eficiencia de la fotólisis, si se combina con oxidantes químicos como el peróxido de hidrógeno u ozono, puede ser mejorada para aumentar aún más la velocidad de degradación de pesticidas. En este sentido, en el proceso sinérgico entre  $UV/H_2O_2$ , la fotólisis del peróxido de hidrógeno conduce a la formación de radicales  $HO\cdot$  con una eficiencia cuántica de alrededor de 0,5 (Lopez et al., 2000). Estos radicales, por reacción con otras moléculas de  $H_2O_2$  conducen a la formación de  $HO_2\cdot$  (radical hidroperóxido) y  $O_2^-$  (anión superóxido). La reactividad de los radicales hidroperóxido y superóxido frente a la materia orgánica es comparable en orden de magnitud que los radicales  $HO\cdot$  generados en el proceso primario (Jonsson et al., 1993).

En cuanto a los mecanismos involucrados en este tipo de reacciones, los radicales formados, debido a su alta reactividad, inician la degradación oxidativa de los contaminantes acuosos principalmente mediante reacciones de adición a sustratos aromáticos para formar radicales ciclohexadienilo o mediante la abstracción de hidrógeno a sustratos alifáticos para formar radicales alquilo. Posteriormente, los radicales ciclohexadienilo o alquilo generados, adicionan oxígeno molecular y forman radicales peróxidos que inician reacciones térmicas que conducen finalmente a la formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos ( $HNO_3$  y  $HCl$ ).

Esta serie de procesos puede representarse mediante el siguiente esquema de reacciones (Carter et al., 2000; Jonsson et al., 1993; Lopez et al., 2000; Mohan et al., 1991; Stefan y Bolton, 1999, 2000; Sundstrom et al., 2009):





donde INT representa al conjunto de intermediarios de reacción, mientras que Ar y RH corresponden a compuestos aromáticos y alifáticos respectivamente.

Chelme-Ayala et al. (2010), llevaron a cabo un experimento en el que el rendimiento relativo de la fotólisis UV/ $H_2O_2$  se evaluó durante la degradación de dos pesticidas (Bromoxinil y Trifluralina). La eficiencia de degradación de ambos pesticidas fue el doble utilizando  $H_2O_2$  en comparación con la fotólisis directa, quedando en evidencia la mejora utilizando oxidantes.

En otro trabajo, la degradación fotoquímica de Tiacloprid se estudió en el sistema UV/ $H_2O_2$  bajo condiciones de solución con diversas concentraciones iniciales de  $H_2O_2$  y pH (Abramović et al., 2010). Los resultados mostraron 97% de degradación del Tiacloprid en aproximadamente 2 horas con la relación molar  $H_2O_2$ /Tiacloprid de 220 y pH de 2,8. La degradación de Tiacloprid fue acompañada de la formación de un número de subproductos iónicos (cloruro, acetato y formiato) y productos intermediarios orgánicos.

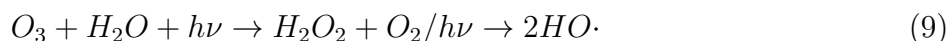
En una investigación similar, la degradación de -hexaclorociclohexano (Lindano) también se investigó en diversas condiciones de la solución 5. A pH 7 y una concentración inicial de 1mM de  $H_2O_2$ , se logró una degradación óptima ( $\approx 90\%$ ) de Lindano en menos de 4 min. Así mismo, se reportó que a los 15 minutos de reacción, todos los átomos de cloro se convirtieron en ión cloruro. Esta observación sugiere, por lo tanto, que los subproductos orgánicos clorados no se acumulan (Nienow et al., 2008). En este mismo sentido, (Wu y Linden, 2010), también reportaron la potente función de los iones en el sistema UV/ $H_2O_2$  para la degradación de dos pesticidas organofosforados Paratión y Clorpirifos.

La presencia de los iones carbonato y bicarbonato en la solución acuosa contribuyó a dos efectos completamente divergentes. Se encontró que los iones bicarbonato obstaculizan la eficiencia del sistema UV/ $H_2O_2$  por barrido (*quencher*) del radical hidróxilo, mientras que los iones carbonato promueven la degradación. La aparición de estas reacciones competitivas puede ser uno de los mecanismos más dramáticos en las masas de agua naturales que contienen carbonatos y bicarbonatos.

Además del proceso sinérgico UV/ $H_2O_2$ , hay otro proceso igualmente utilizado, UV/ $O_3$ . Tras la absorción de UV, el ozono se somete a un cambio estructural intermedio y se combina con agua para formar el radical hidroxilo (Šojić et al., 2012).







Este método ha probado su efectividad para la oxidación y degradación de compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a otros tratamientos, así como también para la destrucción de bacterias y virus en aguas. Desde un punto de vista fotoquímico, el ozono presenta un coeficiente de extinción molar a 254 nm mayor que el del  $H_2O_2$ , de este modo los efectos de filtro interno con compuestos aromáticos son menos problemáticos que en la técnica UV/ $H_2O_2$ . En los sistemas en donde se ha aplicado la combinación UV/ $O_3$ , las velocidades de degradación observadas son mucho mayores que las obtenidas con  $O_3$  o radiación UV por separado.

En general, se ha utilizado este sinergismo a escala piloto e industrial para el tratamiento de contaminantes en concentraciones de ppm o ppb sin generación de residuos peligrosos. En primer lugar, la baja solubilidad del ozono en agua, lo cual limita la velocidad del proceso y dificulta el diseño de los reactores por problemas de transferencia de masa. El segundo inconveniente está relacionado con los altos costos de producción del  $O_3$ .

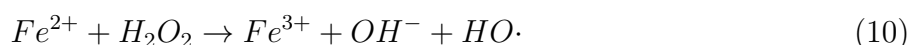
La formación del radical  $\cdot OH$  es el principio fundamental de los dos procesos fotoquímicos anteriores de oxidación avanzada. Muchos estudios se han llevado a cabo para conocer la importancia de los oxidantes (como el ozono) en relación con la fotólisis convencional. Kearney et al. (1987), exploraron la eficacia del sistema UV/ $O_3$  para determinar el tiempo requerido para destruir nueve herbicidas formulados y dos insecticidas formulados preparados a tres niveles de concentración (10, 100, y 1000 ppm). Los resultados mostraron que el tiempo requerido para lograr el 90% de destrucción depende de sus niveles de concentración lo cual incrementaba con el aumento de la concentración del pesticida. Del mismo modo, Rao y Chu (2009) llevaron a cabo un estudio comparativo para evaluar la degradación del plaguicida Linurón, entre los tres procesos diferentes: la fotólisis, ozonización y UV/ $O_3$ . La velocidad de degradación del sistema  $O_3$ /UV es de 3.5 y 2 veces mayor que la fotólisis y el tratamiento de ozono convencional, respectivamente.

Intrínsecamente, es importante hacer frente que la degradación también debería ayudar a disminuir los productos desfavorables. Por ejemplo, bajo la fotólisis UV convencional, la ruta de degradación de Linurón se siguió a través de desmetoxilación, fotohidrólisis y desmetilación N-terminal. En contraste, la degradación del mismo plaguicida durante la ozonización procedió a través de N-metoxilación, dechloración, y la hidroxilación en el anillo de benceno. De esta forma, el sistema UV/ $O_3$  ha demostrado como la mejor vía de degradación para obtener la mineralización, dechloración, y desnitrogenización de Linurón. Por lo tanto, se considera una de las mejores vías para el tratamiento de tales pesticidas con los subproductos menos dañinos.

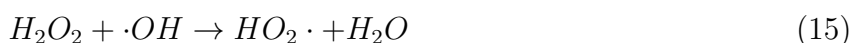
Realizando una comparación entre los procesos sinérgicos cuyos sistemas involucran UV/O<sub>3</sub> y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, podemos señalar que la absorción de la radiación por O<sub>3</sub> es inmensamente pragmática en relación con peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, su funcionamiento es fácil, incluso en el rango bajo de radiación. En contraste, como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necesita energía de radiación más alta con baja capacidad de absorción, exhibe una alta eficiencia en comparación con UV/O<sub>3</sub> debido a la formación de más radicales. Como las relaciones en competencia entre los costes de capital y de operación pueden variar ampliamente, la selección entre los sistemas de UV/O<sub>3</sub> y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> depende de un gran número de variables, incluyendo el tipo de efluente, tipos y concentraciones de contaminantes presentes, y el grado de eliminación requerida.

## Fotofentón

El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, cuando distinguió que el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) podía activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico. Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en medio ácido, para la formación de radicales ·OH (Pignatello et al., 2006). A la combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sales de hierro se denomina reactivo Fenton o reacción de Fentón (Ghosh et al., 2010).



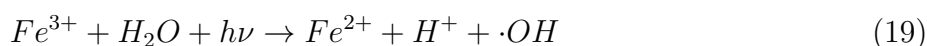
En esta reacción, además de formarse radicales ·OH se generan radicales perhidroxilo (HO<sub>2</sub>·), los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable. Sin embargo, los radicales HO<sub>2</sub>· presentan menor poder de oxidación que los ·OH. Los principales mecanismos de reacción que se llevan a cabo con estos últimos son abstracción de hidrógeno, adición a la estructura del contaminante o transferencia de carga descritas en las siguientes ecuaciones (Neyens y Baeyens, 2003):



Por su parte, los iones férricos ( $Fe^{3+}$ ) resultantes pueden, asimismo, reaccionar con el  $H_2O_2$ , lo cual conduce a la regeneración del  $Fe^{2+}$ . La constante de velocidad de esta reacción tiene un valor de  $0.01\ m^{-1}s^{-1}$ , aproximadamente, por lo que se considera como la reacción limitante del proceso. Asimismo, durante el sistema Fenton puede tener lugar el consumo de radicales  $\cdot OH$  obteniéndose nuevamente  $H_2O_2$ . Un exceso de  $H_2O_2$  y/o de iones de hierro al inicio del proceso, respecto de la cantidad de contaminante a tratar, limita la eficiencia del mismo. De igual modo, puede producirse la recombinación de radicales  $\cdot OH$  y/o la reacción de estos con radicales  $HO_2\cdot$ , traduciéndose en la reducción del rendimiento del proceso Fenton (Domenech et al., 2004).



El hierro puede ser añadido en su forma ferrosa ( $Fe^{2+}$ ) o férrica ( $Fe^{3+}$ ), siendo esta última conocida como proceso tipo Fenton, Las sales de hierro férricas suelen ser menos utilizadas como consecuencia de la lenta generación de radicales  $\cdot OH$  en las fases iniciales del proceso, ya que este se iniciaría con la reacción 11. Sin embargo, cuando se combina con radiación ultravioleta (UV) o solar, en cuyo caso recibe el nombre de proceso Fotofenton UV y Fotofenton solar, respectivamente, su eficiencia aumenta significativamente, ya que se favorece la regeneración del  $Fe^{2+}$  (Ec. 10), y aumenta, al mismo tiempo, el número de radicales  $\cdot OH$  generados (Batista y Pupo, 2012; Kavitha y Palanivelu, 2004). Este hecho puede explicarse a partir de la formación a pH ácido de complejos acuosos de  $Fe^{3+}$  ( $Fe(OH)^{2+}$ ), los cuales son capaces de absorber radiación UV y visible, sufriendo fotoreducción y produciendo  $\cdot OH$ .



Por lo tanto, los oxidantes reactivos resultantes (como los radicales hidroxilos) finalmente promueven el proceso de oxidación fotoquímica para degradar químicamente compuestos pesticidas recalcitrantes en las masas de agua de pH neutro.

En el 2010 Zapata y colaboradores, reportaron la degradación por foto-Fenton contra una mezcla de pesticidas comerciales típicamente usados para mantener la agricultura de invernadero (10 % Oxamil, 20 % Metomilo, 20 % Imidacloprid, 40 % Dimetoato y 40 % Pirimetanil). Los estudios de degradación se llevaron a cabo bajo luz solar en la Plataforma Solar de Almería en una planta piloto construida especialmente para aplicaciones de foto-Fenton. Los autores determinaron que la eficacia del tratamiento aumenta en forma

directamente proporcional a la temperatura (Zapata et al., 2010).

En otro trabajo, la influencia del pH sobre la degradación del herbicida Tebuthiuron (TBH) se investigó usando complejos de citrato de Fe (III) generados *in situ* (Fe:cit) sometidos al proceso de foto-Fenton bajo irradiación solar (Silva et al., 2007). Con el uso de Fe:cit en un amplio rango de pH (2,5 hasta 7,5), la oxidación de TBH se logró de manera eficiente (100-78 %) a partir de una dosis de UV de  $2,0 \text{ Jcm}^{-2}$  (en 15 min). Por otra parte, la oxidación de TBH en presencia de Fe:cit (a pH 6,0) fue mayor que la de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (a pH 2,5). Es evidente que las investigaciones realizadas en las últimas décadas han demostrado con éxito la eficiencia de foto-Fenton utilizando radiaciones visible o solar, comúnmente denominado como el tratamiento foto-Fenton solar.

En los últimos años, la aplicación de foto-Fenton solar más el tratamiento biológico también ha sido ampliamente estudiado enfocado en el tratamiento o manejo de compuestos recalcitrantes. Ballesteros et al. (2009) llevaron a cabo el enfoque de foto-Fenton junto con tratamiento biológico (utilizando lodos activados) de cuatro pesticidas (Laition, Metasystox, Sevnol y ácido Ultra). Se encontró que la adición de este tratamiento previo (antes de la degradación del biosólido activado) potenció la eficiencia y la velocidad de degradación. Los autores reportaron que el proceso combinado se puede aplicar de manera efectiva por la rápida degradación de los pesticidas en las aguas residuales.

En estudios a mayor escala se reportó que el tratamiento foto-Fenton a escala de planta piloto fue capaz de reducir la toxicidad (de 96 a 50 % de inhibición) y aumentar la biodegradabilidad (de 50 a 95 %) de las aguas residuales (Ballesteros et al., 2009). La eficiencia de la mineralización del sistema combinado, foto-Fenton/biotratamiento, fue del 94 %, la cual es muy superior a la de foto-Fenton (35,5 %) y los tratamientos biológicos (58,5 %). La eficiencia de la combinación biotratamiento/foto-Fenton se redujo moderadamente en la aplicación a escala industrial (84 %), aunque tal rendimiento sigue siendo alto en comparación al de foto-Fenton (35 %) y al de la etapa biológica (49 %). De hecho, en otro trabajo, un tratamiento foto-Fenton solar acoplado al tratamiento biológico se utilizó para eliminar del agua los herbicidas biorrecalcitrantes Diuron y Linuron a escala de planta piloto, para comprobar la eficacia bajo radiación solar (Farre et al., 2008).

Al igual que todos los procesos fotoquímicos, las metodologías foto-Fenton son afectadas por un número variable de factores. Entre dichos factores, la presencia de iones inorgánicos en el proceso de foto-Fenton parece desempeñar un papel influyente. En este sentido, los iones de fosfato y cloruro jugaron un papel inhibitorio en la tasa de degradación, mientras que el  $\text{Cu}^{2+}$  aceleró el proceso. La inhibición en el caso de los cloruros es atribuida a que dichos iones actúan como secuestradores de radicales  $\cdot\text{OH}$ , disminuyendo la eficiencia de reacción de los mismos.

Por otro lado, recientes estudios reportan el empleo de sistemas híbridos en los que se combinan los procesos foto-Fenton con otros procesos de oxidación avanzada (PAO) ( $UV/TiO_2$ , ultrasonidos, oxidación electroquímica, entre otros). No obstante, el principal inconveniente en la aplicación de estas tecnologías de oxidación es el elevado costo que supone su implementación a escala industrial. Por este motivo, el acoplamiento de estos sistemas avanzados de oxidación con procesos biológicos convencionales se posiciona como una alternativa económicamente viable para la remoción de contaminantes tóxicos y persistentes, como los pesticidas.

## Procesos inducidos por fotosensibilización

Como se describió anteriormente compuestos conocidos como fotosensibilizadores son aquellos que son capaces de absorber radiación y como consecuencia son excitados a un estado de energía más alto. Dicho exceso de energía puede ser transferido al compuesto objetivo (Esquema 2) generando su descomposición (Kennedy y Pottier, 1992). Este principio es muy útil en la degradación de los plaguicidas que tienen eficiencia de absorción baja, haciendo poco eficiente el uso de fotólisis directa.

La oxidación fotosensibilizada del pesticida Paratión-etilo, en solución acuosa, se llevó a cabo en presencia de un fotosensibilizador polimérico basado en el polímero natural dextrano, DXA (Nowakowska et al., 2005). Dicho fotosensibilizador actuó mejorando la eficiencia de degradación del pesticida objetivo en gran medida, debido principalmente a una transferencia electrónica desde los cromóforos del DXA al pesticida. Asimismo, diversos compuestos naturales y sintéticos se han sido utilizados como fotosensibilizadores. En este sentido, el uso de riboflavina (Rf) (vitamina B2), en combinación con  $UV/H_2O$  fue estudiado frente a la degradación del pesticida Monurón (Chan y Chu, 2009). Los autores reportaron que esta combinación,  $UV/Rf/H_2O_2$ , exhibió significativamente un rendimiento mejorado casi cinco veces más rápido que la fotólisis UV convencional.

La utilización de fotosensibilizadores no se limita sólo a la absorción UV, esta puede extenderse a la iluminación solar. En otro trabajo, Fenoll et al. (2012) llevaron a cabo la degradación fotocatalítica de diversos plaguicidas en presencia de  $ZnO/Na_2S_2O_8$ , los cuales actuaron como fotosensibilizadores, así como oxidantes bajo la luz solar natural.

Se ha observado una alta degradación de todos los plaguicidas ensayados en el estudio en comparación a los resultados en ausencia del fotosensibilizador. Por otro lado, diferentes autores han descrito la capacidad de los ácidos húmicos como fotosensibilizadores reportando la fotodegradación mejorada de fenoles ricos en electrones en presencia de ácidos húmicos (Canonica y Freiburghaus, 2001). Además, el aumento de la fotodegradación de monurón y fenuron, fotosensibilizados por sustancias húmicas extraídas del suelo, también ha sido reportado por Aguer y colaboradores, (Aguer et al., 2000; Aguer y Richard, 1996). A

continuación, se presenta la tabla 1 con una lista de fotosensibilizadores aplicados a la degradación de diferentes pesticidas:

Tabla 1: Lista de algunos pesticidas estudiados por los procesos inducidos por fotosensibilización.

Tipo de Pesticida	Fotosensibilizador	Referencia
Herbicidas Anilida	Dietilamina	Aguer et al. (2000); Lin et al. (2000)
Insecticidas Carbamato	Antraquinona	Galadi y Julliard (1996)
Pesticidas Cloroaromático	N,N,N',N'-tetrametilbenzidina y 2,2'-bipiridilrutenio (II) peroxidisulfato	Silva et al. (1996)
Herbicidas Imidazolinona	Ácidos húmicos	El Azzouzi et al. (1999)
Pesticidas Organofosforados	Ácidos húmicos	Kamiya et al. (2001)
Herbicidas Oxadiazol	Dietilamina	Lin et al. (2000)
Fungicidas Fenilamida	Ácidos húmicos y fúlvicos	Hustert et al. (1999)
Fungicidas Pirimidina	Rosa de Bengala	Pajares et al. (1998)
Herbicidas Triazina	Acetona ácidos húmicos	Korte et al. (1997) (Acetona) y a. húmicos.
Pesticidas basados en urea	Rosa de Bengala, Azul de metileno y clorofila	Crank y Mursyidi (1992)

Fuente: Elaboración propia (2022).

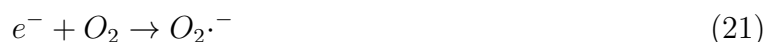
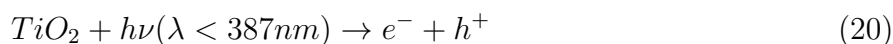
## Fotocatálisis

En los procesos de oxidación fotocatalítica, los pesticidas se destruyen en presencia de materiales semiconductores conocidos como fotocatalizadores (por ejemplo,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ), una fuente de luz energética, y un agente oxidante tal como oxígeno o aire. Como se ilustra en la Figura 3, solo los fotones con energías mayores que la energía de la brecha energética (energy

band gap,  $\Delta E$ ) pueden dar lugar a la excitación de electrones de la banda de valencia (BV) del material, los cuales luego promueven las posibles reacciones con los contaminantes (Silvalingam et al., 2004; Zmudzinski et al., 2007).

La absorción de fotones con energía inferior a la del  $\Delta E$  o mayores que las longitudes de onda, generalmente causa la disipación de energía en forma de calor. La iluminación de la superficie fotocatalítica con suficiente energía, conduce a la formación de un agujero positivo ( $H^+$ ) en la banda de valencia y un electrón ( $e^-$ ) en la banda de conducción (BC). El hueco positivo oxida, ya sea directamente, el contaminante o agua para producir el radical hidroxilo  $\cdot OH$ , mientras que el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno adsorbido en el fotocatalizador. La activación de  $TiO_2$ , por ejemplo, por la luz UV se puede representar mediante las siguientes etapas.

La activación de  $TiO_2$ , por ejemplo, por la luz UV se puede representar mediante las siguientes etapas:



#### Reacción oxidativa:



#### Reacción reductiva:



En esta reacción, el par  $h^+$  y  $e^-$  son potentes agentes oxidantes y reductores, respectivamente. Los pasos de reacción oxidativa y reductiva pueden ser expresados por la siguiente figura 3.



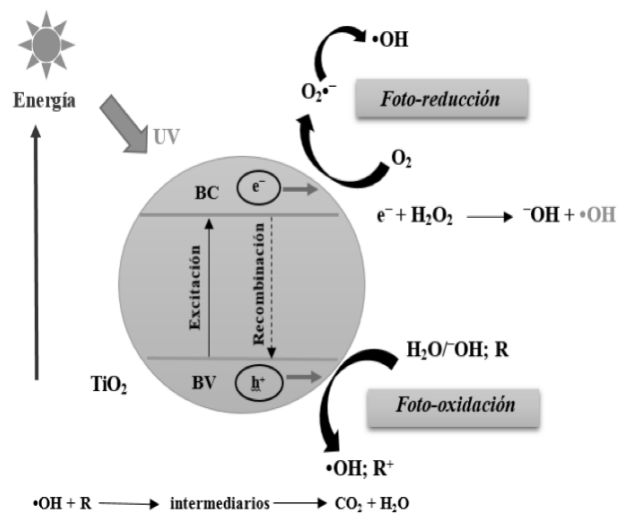


Figura 3: Diagrama esquemático que ilustra el principio de la fotocatalisis con  $TiO_2$ .  
 Fuente: Vargás et al. (2021).

La generación de radicales hidroxilo por el proceso de oxidación fotocatalítica se muestra en los pasos anteriores. En la degradación de contaminantes orgánicos, el radical hidroxilo  $\cdot OH$  generado a partir de la oxidación del agua adsorbida es el oxidante primario y la presencia de oxígeno puede prevenir la recombinación de un par electrón-hueco. El  $\cdot OH$  ataca así los compuestos orgánicos, por ejemplo, compuestos aromáticos clorados, anilina, nitrofenoles, entre otros, los cuales dan lugar a diferentes productos intermedios de reacción dependiendo de la naturaleza de los compuestos. Los productos intermedios resultantes reaccionan con más  $\cdot OH$  para producir productos finales de degradación tales como  $CO_2$  y  $H_2O$ .

En la degradación fotocatalítica de los contaminantes, cuando el proceso de reducción de oxígeno y la oxidación de los contaminantes no avanzan simultáneamente, hay una acumulación de electrones en la BC, lo que provoca un aumento en la tasa de recombinación de  $e^-$  y  $h^+$  (Herrmann, 1999; Hoffmann et al., 1995). Por lo tanto, esto es de suma importancia para evitar la acumulación de electrones en la oxidación fotocatalítica eficaz. En la fotocatalisis, el  $TiO_2$  es, con mucho, el sistema más ampliamente estudiado debido a su alta actividad, propiedades físicas y químicas deseables, bajo costo y alta disponibilidad. De las tres formas cristalinas comunes del  $TiO_2$ , las formas anatasa y rutilo se han investigado extensamente como fotocatalizadores.

La anatasa ha sido reportada como la fase más activa como un fotocatalizador que la fase rutilo. Vías de oxidación similares a los de  $TiO_2$  se confirman en fotocatalizadores de ZnO, incluyendo la formación del radical  $\cdot OH$  y la oxidación directa por huecos fotogenerados. El ZnO se reportó que posee una reactividad similar y comparable a la  $TiO_2$  bajo la luz solar. La alta actividad del ZnO es atribuida a que el energy band gap del material es similar al de

$TiO_2$ , es decir, 3,2 eV. Algunos otros óxidos metálicos que incluyen  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$  y CdS también han sido examinados por la degradación de contaminantes orgánicos (Swarnalatha y Anjaneyulu, 2004; L. Zhang et al., 2009). Diferentes fuentes de radiación tales como lámparas UV y la radiación solar se han utilizado en la degradación fotocatalítica de diversos pesticidas y herbicidas en efluentes de aguas residuales (Bahnemann et al., 2007; Lachheb et al., 2008).

Basándose en estos principios, una amplia gama de pesticidas ha sido tratado por degradación fotocatalítica. De hecho, existen una gran variedad de materiales semiconductores ( $ZnO$ ,  $CuO$ ,  $TiO_2$  y  $WO_3$ ) para ser utilizados con fines fotocatalíticos. Entre ellos, el dióxido de titanio se ha empleado más extensamente debido a sus propiedades catalíticas favorables, siendo la fase anatasa la más ampliamente empleada debido a las características antes mencionadas.

Los pesticidas organoclorados (POC) han sido tratados por el método de fotocatalisis. En este sentido, se ha reportado la degradación fotocatalítica del Dicofol sobre nanopartículas de  $TiO_2$  ( $TiO_2$ -NPs) bajo irradiación con luz UV (Yu et al., 2008). Los autores reportaron que el Dicofol podía degradarse completamente en iones de cloruro inorgánico obteniendo una alta eficiencia en la mineralización. Teniendo en cuenta que los fotocatalizadores de dióxido de titanio, están comercialmente disponibles bajo diferentes nombres comerciales: Degussa P25, Millennium PC 500, etc. Madani y colaboradores, llevaron a cabo un estudio para comparar la actividad de los dos productos comerciales de anatasa antes mencionados, utilizando el pesticida Diurón como modelo. Los resultados obtenidos por los investigadores mostraron que el material Degussa P25 fue más eficiente en la actividad que Milenio PC 500 (Madani et al., 2006).

Aunque la fotocatalisis se muestra como una excelente metodología para la eliminación de pesticidas, el uso  $TiO_2$  está limitado para aplicaciones comerciales debido a su alta actividad en el rango UV en relación a la luz solar natural. Por lo tanto, muchos investigadores han indagado la posible ampliación de su rango de absorción en la región visible (por ejemplo, a través de modificaciones estructurales, dopaje de superficie, entre otros). Por otro lado, la recombinación de electrones excitados y el hueco debe ser controlado e inhibida debido a que es otro factor limitante en el proceso de fotocatalisis. En este sentido, otras opciones, como el dopaje con metal/no metal y otros tipos de modificaciones en la superficie, han sido estudiados para mejorar la actividad fotocatalítica de materiales semiconductores.

Bajo esta premisa, Senthilnathan y Philip (2010) reportan en uso  $TiO_2$  dopado con compuestos que contienen nitrógeno (específicamente trimetilamina). Los autores obtuvieron que dicho dopaje lleva a un aumento en la degradación del plaguicida Lindano. Sin embargo, está ampliamente aceptado que el dopaje con metales es más eficaz en el cambio del rango de absorbancia a una región visible con respecto al óxido de titanio dopado con no metales. Por lo tanto, una gran variedad de compuestos de óxido de titanio dopado con metal (es decir, catalizadores dopados con metales de transición) han sido preparados y estudiados a fin de

determinar su capacidad de degradación contra el pesticida Clorpirifos. De lo reportado en la literatura, se ha encontrado que ciertos metales (V, Mo, Th, etc.) demostraron una mayor eficiencia en la degradación con respecto al óxido de titanio sin dopar bajo iluminación solar. Sin embargo, cuando los mismos catalizadores estaban sujetos a la degradación de pesticidas bajo la radiación UV, el material no dopado exhibió un rendimiento superior sobre  $TiO_2$  con V, Mo, y Th (Gomathi et al., 2009).

En este orden de ideas, varios dopantes usados, por ejemplo, Sn (Fresno et al., 2005), Ag y Pd (Liqiang et al., 2006), Re (L. Zhang et al., 2009),  $Bi^{3+}$  (Rengaraj et al., 2005),  $V^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$  y  $Th^{4+}$  (Devi y Murthy, 2008, 2009),  $Pt^{6+}$  (Katsumata et al., 2009), demostraron aumentar sustancialmente la actividad fotocatalítica de los sistemas examinados. Sin embargo, la fotoactividad del fotocatalizador  $TiO_2$  dopado con metales depende en gran medida de la naturaleza del ion dopante y la concentración del mismo, así como la metodología de preparación y las condiciones de funcionamiento (Dvoranova et al., 2002).

Resultados tanto positivos como negativos se han registrado en el dopaje con iones metálicos. Se desea que la depositación de los iones metálicos en  $TiO_2$  pueda modificar las propiedades fotoconductoras mediante el aumento de la eficiencia de separación de carga entre electrones y huecos. El aumento en la eficiencia de separación de carga mejorará la formación de los radicales hidroxilos y especies reactivas de oxígeno (Kato et al., 2005). En contraste, la actividad fotocatalítica con metales dopados se ve empañada por una inestabilidad térmica y recombinación de electrones y huecos fotogenerados (Bouras et al., 2007). Las concentraciones de dopado, junto con un resumen de los pesticidas degradados usando un catalizador modificados a través del dopaje se muestran en la tabla 2. Como ha sido mencionado anteriormente además del dióxido de titanio, muchos otros materiales semiconductores han sido utilizados como fotocatalizadores ( $ZnO$ ,  $WO_3$ , etc) en el tratamiento de pesticidas.

Tabla 2: Lista de fotocatalizadores dopados mostrando el porcentaje óptimo de dopaje en la degradación de diferentes contaminantes.

Contaminante	Luz	Fotocat.	Interv. dopado	% ópt. %dopaje	Ref
Diuron	UV	Pt- $TiO_2$	0-2,0	0,2	Katsumata et al. (2009)
Monocrotofós	Solar	La- $ZnO$	0-1,0	0,8	Anandan et al. (2007)
2,4-DCAA	Visible	$CeO_2 - TiO_2$	0-10,0	5,0	Galindo et al. (2008)
Continúa en la siguiente página					

Continuación de la página anterior

Contaminante	Luz	Fotocat.	Interv. dopado	% ópt. %dopaje	Ref
Metilparation	UV	$\text{Bi}^{3+} - \text{TiO}_2$	0-2,0	1,5	Rengaraj et al. (2005)
4-clorofenol	Visible	N-TiO <sub>2</sub>	0,21-0,45	0,45	Sun et al. (2009)
Clopiralid	Visible	$\text{Fe}^{3+} - \text{TiO}_2$	0,13-1,48	1,27	Šojić et al. (2010)
Mecropod, MCP	Visible	$\text{Fe}^{3+} - \text{TiO}_2$	0,13-1,48	0,13	Šojić et al. (2010)
o-cresol	Visible	Pt-TiO <sub>2</sub>	0-1,0	0,5	Chen et al. (2007)
Lindano	Visible	Ag-TiO <sub>2</sub>	0-2,5	1,5	Senthilnathan y Philip (2010)
Lindano	Visible	Cr-TiO <sub>2</sub>	0-2,5	2,0	Senthilnathan y Philip (2010)
$\beta$ -cipermetrin	UV	$\text{RuO}_2 - \text{TiO}_2$	0,1-0,8	0,3	Yao et al. (2007)
Metamidofos	UV	Re-TiO <sub>2</sub>	2,0-6,0	5,0	Devi y Murthy (2008)
Orizalina	Solar	Th-TiO <sub>2</sub>	0-0,1	0,06	Devi y Murthy (2009)
Acetamiprid	UV	Ag-TiO <sub>2</sub>	0-0,12	0,75	Cao et al. (2008)
Clorosulfuron	UV	Sn-TiO <sub>2</sub>	0-0,2	0,11	Fresno et al. (2005)
Fenol	UV	Ag-ZnO	0-1,0	0,75	Liqiang et al. (2006)

Fuente: Elaboración propia.

En otro trabajo, la degradación basada en ZnO para degradar Diazinon en solución acuosa se estudió bajo irradiación UV (Daneshvar et al., 2007). Con el fin de mejorar la actividad fotocatalítica, se llevó a cabo el dopaje de ZnO con Lantano. Este dopaje dio lugar a disminuciones en el tamaño de partícula y aumento del área superficial. Como resultado, la degradación fotocatalítica de insecticidas monocrotofos (inhibidores del sistema endocrino) aumentó notablemente, en comparación con el material no dopado (Anandan et al., 2007).

La fotodegradación utilizando  $\text{WO}_3$  para degradar Monurón también ha demostrado ser eficaz en presencia de irradiación solar (Chu y Rao, 2012). En una fotocatalisis típica, varios factores influyen en el rendimiento de la reacción, por ejemplo: concentración de catalizador, pH, temperatura, luz de irradiación, presencia de oxidantes, entre otras. De acuerdo con esto, los efectos de diversos factores en la degradación de Metamidofos (pesticida organofosforado) fueron examinados usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador (L. Zhang et al., 2006). Los autores reportaron que la concentración de catalizador apropiada debe ser optimizada con la selección de una longitud de onda adecuada. Los medios alcalinos favorecieron la velocidad de reacción, y la adición de oxidantes (como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KBrO}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ) aceleraron la velocidad de

reacción. Por otro lado, los iones como ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , y  $Zn^{2+}$ ) o aniones (como  $Cl^-$  y  $Br^-$ ) no mostraron ningún efecto sobre la degradación de metamidofos.

Un gran esfuerzo también se ha hecho para modificar la aplicabilidad de las técnicas convencionales fotocatalíticas. Tal modificación incluye la ozonización fotocatalítica ( $O_3/TiO_2/UV$ ). Un estudio de degradación de los insecticidas neonicotinoides (Tiacloprid e Imidacloprid) se llevó a cabo en soluciones acuosas. En un ensayo de estabilidad preliminar, el Tiacloprid mostró una mayor fotoestabilidad en comparación con el Imidacloprid. Un estudio detallado se llevó a cabo para evaluar la idoneidad de los diversos tratamientos para la degradación y mineralización de Tiacloprid en agua bajo condiciones variadas de pH y dosis de ozono (Černigoj et al., 2007). Estos autores evaluaron el estudio de ozonización ( $O_3$ ) y tres procesos fotoquímicos diferentes de oxidación avanzada, tales como ozonización junto con radiación UV ( $O_3/UV$ ),  $O_3/TiO_2/UV$ , y  $O_2/TiO_2/UV$ . Se aplicó la radiación del rango UV-A en los tres procesos.

La ozonización fotocatalítica ( $O_3/TiO_2/UV$ ) se encontró que era el proceso más eficiente, independientemente de las condiciones de pH. El efecto sinérgico de ozono y la fotocatalisis con  $TiO_2$  era evidente a pH ácido y neutro, pero tal fenómeno se perdió a pH básico, probablemente debido a la rápida auto-descomposición del ozono bajo condiciones alcalinas. A pH ácido, la oxidación de aniones cloruro en clorato (V) fue también observada, la cual en efecto obstaculizó la eficiencia de degradación. Es así como la fotocatalisis ahora se utiliza ampliamente como un método fotoquímico de degradación (Kabra et al., 2004). Por otro lado, a pesar de que la fotocatalisis posee ciertas limitaciones (por ejemplo, recombinación), sus principales ventajas son reconocidas debido a la operación simple, la viabilidad económica y la alta capacidad de reciclaje, ya que el catalizador se puede usar repetidamente con una muy ligera disminución en la actividad catalítica por cada uso.

Otra forma de mejorar la respuesta espectral de los semiconductores es a través de la sensibilización del semiconductor con moléculas que absorban radiación visible y sean capaces de, en su estado excitado, inyectar electrones en la banda de conducción, mediante un complejo de carga superficial (conocida como “MLCT”, por sus siglas en inglés: Metal-To-Ligand Charge Transfer (H. Wang et al., 2000).

Este ha sido un campo de fructífera investigación, iniciada por el grupo de AJ Bard en la década de 1980, con la sensibilización espectral mediante ftalocianinas (Alnaizy y Akgerman, 2000). El objetivo de estos estudios consiste en encontrar la molécula que permita una mayor eficiencia en la conversión de energía solar. A este respecto, la sensibilización en el visible se ha logrado usando complejos de Zn(II) (Lana-Villarreal et al., 2005), derivados fosforados de prolina (Hoffmann et al., 1995), complejos de Pt(II) (Santato et al., 2001), catecol (H. Wang et al., 2000), derivados de fluoresceína y antraceno (Chu y Rao, 2012), tionina, enedíoles o ácido salicílico (Dobosz y Sobczynski, 2003). Se ha logrado sensibilizar al  $TiO_2$  en

la zona del IR cercano mediante el empleo de ftalocianinas modificadas (Sobczynski et al., 2004).

Uno de los primeros trabajos en fotocatalisis con sensibilización fue el de Ross y colaboradores, que demostraron la degradación de un herbicida con  $TiO_2$  sensibilizado con Rosa de Bengala, aunque el proceso está limitado por la propia degradación del colorante que ocurre a la vez que la del herbicida (degradación no regenerativa) (Zmudzinski et al., 2007).

Por otra parte, Monllor-Satoca y colaboradores, comprobaron la mineralización de varios contaminantes orgánicos (fenol, clorofenol, 1,2-dicloroetano, tricloroetileno) usando óxido de titanio modificado con tionina y eosina (Monllor-Satoca et al., 2006). Con este mismo sistema, evidenciaron la formación de radicales superóxido en la fotodegradación de antracina (Waldner et al., 2007). Igualmente, empleando  $TiO_2$  modificado con azul de metileno y rodamina B, degradaron diferentes compuestos orgánicos (Gerischer y Heller, 1991). Se ha usado una amplia gama de colorantes con  $TiO_2$  para demostrar la degradación de diferentes fenoles clorados (Rao y Chu, 2009).

## Conclusiones

La importancia de la fotoquímica aplicada a pesticidas encontrados en el medio ambiente ha sido ampliamente demostrada. La aparición de los métodos fotoquímicos ha ofrecido una posible solución a la mineralización completa de pesticidas en los principales medios ambientales con mayores eficiencias y menores costos que las metodologías convencionales. Sin embargo, sería conveniente mencionar que los estudios más experimentales hasta la fecha se han dirigido hacia las condiciones relacionadas con el agua. De hecho, hay una gama de criterios fotoquímicos que se pueden emplear en base a los requisitos y necesidades de la misma.

## Referencias

- Abramović, B., Banić, N. y D., Š. (2010). Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/ $H_2O_2$  treatments. *Chemosphere*, 81, 114-119.
- Aguer, J., Cox, L., Richard, C., Hermosin, M. y Cornejo, J. (2000). Sorption and photolysis studies in soil and sediment of the herbicide napropamide. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 5, 725-738.
- Aguer, J. y Richard, C. (1996). Transformation of fenuron induced by excitation of humic acid. *Pesticide Science*, 46, 151-155.

- Alleva, E., Francia, N., Pandolfi, M., De Marinis, A., Chiarotti, F. y Santucci, D. (2006). Organochlorine and heavy-metal contaminants in wild mammals and birds of Urbino-Pesaro province, Italy: An analytic overview for potential bioindicators. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 51(1), 123-134. <https://doi.org/10.1007/s00244-005-0218-1>
- Alnaizy, R. y Akgerman, A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244.
- Anandan, S., Vinu, A., Lovely, K., Gokulakrishnan, N., Srinivasu, P., Mori, T. y Ariga, K. (2007). Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 266(1), 148-157.
- Arroyave, J. y Garcés, L. (2006). Tecnologías Ambientalmente Sostenibles. *Rev. Producción + Limpia*, (1), 79-86.
- Arroyave, J., Garcés, L. y Cruz, A. (2011). Comparación de tecnologías de oxidación (TAO's) para la degradación del pesticida Mertect. *Nova*, 9(15), 35-40. <https://doi.org/10.22490/24629448.487>
- Bahnemann, W., Muneer, M. y Haque, M. (2007). Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today*, 124, 133-148.
- Ballesteros, M., Sánchez, J., Casas, J., Oller, I. y Malato, S. (2009). Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo Fenton and biological oxidation. *Water Research*, 43(3), 653-660.
- Batista, A. y Pupo, R. (2012). Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation Iron complexation and substituent group. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 232, 8-13.
- Bouras, P., Stathatos, E. y Lianos, P. (2007). Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental Journal*, 73(1), 51-59.
- Caldas, E., Coelho, R., Souza, L. y Silva, S. (1999). Organochlorine pesticides in water, sediment, and fish of Paranoa Lake of Brasilia, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2, 199-206.
- Canonica, S. y Freiburghaus, M. (2001). Electron-rich phenols for probing the photochemical reactivity of freshwaters. *Environmental Science Technology*, 35, 690-695.
- Cao, Y., Tan, H., Shi, T., Tang, T. y Li, L. (2008). Preparation of Ag-doped  $TiO_2$  nano particles of photocatalytic degradation of acetamiprid in water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83, 546-552.
- Cárdenas, S., Marquez, A., Guevara, E. y Rey, D. (2018). Caracterización de plaguicidas organoclorados en agua y sedimentos en el río Tucutunemo, Venezuela. *Tecnología y ciencias del agua*, 9(5), 131-169. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2018-05-06>
- Carter, S., Stefan, M., Bolton, J. y Amiri, A. (2000). UV/ $H_2O_2$  Treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters. *Environmental Science & Technology*, 34, 659-662.



- Černigoj, U., Štangar, U. y Trebše, P. (2007). Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on  $TiO_2$  photocatalysis. *Applied Catalysis B-Environmental Journal*, 75(3), 229-238.
- Chan, K. y Chu, W. (2009). Riboflavin-sensitized photooxidation of phenylurea herbicide monuron in aqueous peroxide solution. *Chemical Engineering Journal*, 152, 103-109.
- Chelme-Ayala, P., El-Din, M. y Smith, D. (2010). Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus  $H_2O_2$  advanced oxidation process. *Water Research*, 44, 2221-2228.
- Chen, H., Ku, Y. y Kuo, Y. (2007). Effect of Pt/ $TiO_2$  characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis. *Water Research*, 41, 2069-2078.
- Chu, W. y Rao, Y. (2012). Photocatalytic oxidation of monuron in the suspension of  $WO_3$  under the irradiation of UV-visible light. *Chemosphere*, 86(11), 1079-1086.
- Colabuono, F., Taniguchi, S. y Montone, R. (2010). Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in plastics ingested by seabirds. *Marine Pollution Bulletin*, 60(4), 630-634. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.01>
- Crank, G. y Mursyidi, A. (1992). Oxidations of thioureas with photochemically generated singlet oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 64(3), 263-271.
- Daneshvar, N., Aber, S., SeyedDorraj, M., Khataee, A. y Rasoulifard, M. (2007). Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and Purification Technology*, 58, 91-98.
- Devi, L. y Murthy, B. (2008). Characterization of Mo doped  $TiO_2$  and its enhanced photocatalytic activity under visible light. *Catalysis Letter*, 215, 320-330.
- Devi, L. y Murthy, B. (2009). Structural characterization of Th-doped  $TiO_2$  photocatalyst and its extension of response to solar light for photocatalytic oxidation of Oryzalin pesticide: a comparative study. *Central European Journal of Chemistry*, 7(1), 118-129.
- Dobosz, A. y Sobczynski, A. (2003). The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol. *Water Research*, 37, 1489-1496.
- Domenech, X., Wilson, F., Jardim, W. y M., L. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En M. Blesa y B. Sánchez (Eds.), *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Colección Documentos Ciemat.
- Dvoranova, D., Brezova, V., Mazur, M. y Malati, M. (2002). Investigations of metal doped titanium dioxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental Journal*, 37, 91-105.
- El Azzouzi, M., Bensaoud, A., Bouhaouss, A., Guittonneau, S., Dahchour, A., Meallier, P. y Piccolo, A. (1999). Photodegradation of imazapyr in the presence of humic substances. *Fresenius Environmental Bulletin and Advances in Food*, 8, 478-485.
- Farre, M., Maldonado, M., Gernjak, W., Oller, I., Malato, X., S. and Domènech y Peral, J. (2008). Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere*, 72(4), 622-629.

- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C., Flores, P. y Navarro, S. (2012). Semiconductor oxides-sensitized photodegradation of fenamiphos in leaching water under natural sunlight. *Applied Catalysis B: Environmental Journal*, 31-37.
- Fresno, F., Guillard, C., Coronado, J., Chovelon, J., Tudela, D., Soria, J. y Herrmann, J. (2005). Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tintoped TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 13-20.
- Galadi, A. y Julliard, M. (1996). Photosensitized oxidative degradation of pesticides. *Chemosphere*, 33, 1-15.
- Galindo, F., Gomez, R. y Aguilar, M. (2008). Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> sol-gel catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281, 119-125.
- Garcés, L. (2005). Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas. *Revista Lasallista de Investigación*, 2, 21-25.
- Garcés, L., Hernández, M., Peñuela, G., Rodríguez, A. y Salazar, J. (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis. *Revista Lasallista de Investigación*, 2, 15-18.
- Gerischer, H. y Heller, A. (1991). The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *J. Phys. Chem.*, 95, 5261-5267.
- Ghosh, P., Samanta, A. y Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 6, 1021-1026.
- Golfinopoulos, S., Nikolaou, A., Kostopoulou, M., Xilourgidis, N., Vagi, M. y Lekkas, D. (2003). Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 4, 507-516.
- Gomathi, D., Narasimha, M. y Girish, K. (2009). Photocatalytic activity of V<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup> and Th<sup>4+</sup> doped polycrystalline TiO<sub>2</sub> for the degradation of chlorpyrifos under UV/solar light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1308(1), 174-181.
- Guo, Y., Meng, X., Tang, H. y Zeng, E. (2008). Tissue distribution of organochlorine pesticides in fish collected from the Pearl River Delta, China: Implications for fishery input source and bioaccumulation. *Environmental Pollution*, 1, 150-156.
- Halladja, S., Amine-Khodja, A., Halle, T., Boulkamh, A. y Richard, C. (2007). Photolysis of fluometuron in the presence of natural water constituents. *Chemosphere*, 69, 1647-1654.
- Haraguchi, K., Kitamura, E., Yamashita, T. y Kido, A. (1994). Simultaneous determination of trace pesticides in urban air. *Atmospheric Environment*, 7, 1319-1325.
- Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129.
- Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W. y Bahnemann, D. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Review*, 95, 69-96.
- Hustert, K., Moza, P. y Kettrup, A. (1999). Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humic substances and soil. *Chemosphere*, 38, 3423-3429.

- Jayaraj, R., Megha, P. y Sreedev, P. (2016). Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology*, 9(3-4), 90-100. <https://doi.org/10.1515/intox-2016-0012>
- Jonsson, M., Lind, J., Reitberger, T., Eriksen, T. y Merényi, G. (1993). Free radical combination reactions involving phenoxy radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, 97, 8229-8233.
- Kabra, K., Chaudhary, R. y Sawhney, R. (2004). Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(24), 7683-7696.
- Kalyabina, V., Esimbekova, E., Kopylova, K. y Kratasyuk, V. (2021). Toxicology Reports. *Pesticides: formulators, distribution pathways and effects on human health – a review*, 8, 1179-1192. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.06.004>
- Kamiya, M., Kameyama, K. y Ishiwata, S. (2001). Effects of cyclodextrins on photodegradation of organophosphorus pesticides in humic water. *Chemosphere*, 42, 251-255.
- Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K. y Matsuzawa, S. (2005). Photocatalytic degradation of gaseous sulphur compounds by silver-deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental Journal*, 57, 109-115.
- Katsumata, H., Sad, M., Nakaoka, Y., Kaneco, S., Suzuki, T. y Ohta, K. (2009). Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized  $TiO_2$ . *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 1081-1087.
- Kavitha, V. y Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235-1243.
- Kearney, P., Muldoon, M. y Somich, C. (1987). UV-ozonation of eleven major pesticides as a waste disposal pretreatment. *Chemosphere*, 10, 2321-2330.
- Kennedy, J. y Pottier, P. (1992). New trends in photobiology: endogenous protoporphyrin IX, a clinically useful photosensitizer for photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 14(4), 275-292.
- Kohler, H. y Triebkorn, R. (2013). Wildlife Ecotoxicology of Pesticides: Can We Track Effects to the Population Level and Beyond? *Science*, 341(6147), 759-765. <https://doi.org/10.1126/science.1237591>
- Korte, F., Kostantinova, T., Mansour, M., Ilieva, P. y Bogdanova, A. (1997). On the photodegradation of some unsaturated triazine derivatives with herbicide and bactericide activity. *Chemosphere*, 35, 51-54.
- Kundu, S., Pal, A. y Dikshit, A. (2005). UV induced degradation of herbicide 2, 4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. *Separation and purification technology*, 2, 121-129.
- Lachheb, H., Houas, A. y Herrmann, J. (2008). Photocatalytic degradation of polynitrophenols on various commercial suspended or deposited titania catalyst using artificial and solar light [Article ID 497895]. *International Journal of Photoenergy*. <https://doi.org/1155/2008/497895>

- Lam, M., Tantuco, K. y Mabury, S. (2003). A New Approach in Accounting for the Contribution of Indirect Photolysis of Pesticides and Pharmaceuticals in Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 5, 899-907.
- Lambropoulou, D., Konstantinou, I., Albanis, T. y Fernández, A. (2010). Photocatalytic degradation of the fungicide Fenhexamid in aqueous  $TiO_2$  suspensions: Identification of intermediates products and reaction pathways. *Chemosphere*, 83(3), 367-378. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.1>
- Lana-Villarreal, T., Rodes, A., Perez, J. y Gomez, R. (2005). A Spectroscopic and Electrochemical Approach to the Study of the Interactions and Photoinduced Electron Transfer between Catechol and Anatase Nanoparticles in Aqueous Solution. *Journal of American Chemical Society*, 127, 12601-12611.
- Lin, Y., Lin, C., Yeh, K. y Lee, A. (2000). Bull. Environ. Contam. Toxicol. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 64, 780-785.
- Liqiang, J., Dejun, W., Baiqi, W., Shudan, L., Baifu, X., Honggang, F. y Jiazhong, S. (2006). Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 193-200.
- Lopez, J., García, F., González, M., Capparelli, A., Oliveros, E., Hashem, T. y Braun, A. (2000). Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137, 177-184.
- Luo, X., Mai, B., Yang, Q., Fu, J., Sheng, G. y Wang, Z. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China. *Marine Pollution Bulletin*, 11, 1102-1115.
- Lushchak, V., Matviishyn, T., Husak, V., Storey, J. y Storey, K. (2018). Pesticide toxicity: a mechanistic approach. *EXCLI Journal*, 17, 1101-1136. <https://doi.org/10.17179/excli2018-1710>
- Madani, M., Guillard, C., Pérol, N., Chovelon, J., Azzouzi, M., Zrineh, A. y Herrmann, J. (2006). Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers. *Applied Catalysis B-Environmental Journal*, 65(1), 70-76.
- Mill, T. (1999). Predicting photoreaction rates in surface waters. *Chemosphere*, 38, 1379-1390.
- Mohan, J., Mudaliar, M., Aravindakumar, C., Madhav, B. y Mittal, J. (1991). Studies on structure-reactivity in the reaction of OH radicals with substituted halobenzenes in aqueous solutions. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 2, 1387-1392.
- Mongar, K. y Miller, G. (1988). Vapor phase photolysis of trifluralin in an outdoor chamber. *Chemosphere*, 17, 2183-2188.

- Monllor-Satoca, D., Borja, L., Rodes, A., Gomez, R. y Salvador, P. (2006). Photoelectrochemical behavior of nanostructured  $WO_3$  thin-film electrodes: The oxidation of formic acid. *Chem. Phys. Chem.*, 7, 2540-2551.
- Morris, A., Muir, D., Solomon, K., Letcher, R., McKinney, M., Fisk, A. y Duric, M. (2016). Current-use pesticides in seawater and their bioaccumulation in polar bear-ringed seal food chains of the Canadian Arctic. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(7), 1695-1707. <https://doi.org/10.1002/etc.3427>
- Moza, P., Hustert, K., Feicht, E. y Kettrup, A. (1998). Photolysis of imidacloprid in aqueous solution. *Chemosphere*, 36, 497-502.
- Muñoz, A., Person, A., Calvé, S., Mellouki, A., Borrás, E., Daële, V. y Vera, T. (2011). Studies on atmospheric degradation of diazinon in the EUPHORE simulation chamber. *Chemosphere*, 5, 724-730.
- Neyens, E. y Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 1(3), 33-50.
- Nienow, A., Bezares-Cruz, J., Poyer, I., Hua, I. y Jafvert, C. (2008). Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of Lindane. *Chemosphere*, 11, 1700-1705.
- Nowakowska, M., Sterzel, M., Zapotoczny, S. y Kot, E. (2005). Photosensitized degradation of ethyl parathion pesticide in aqueous solution of anthracene modified photoactive dextran. *Applied Catalysis B: Environmental Journal*, 57, 1-8.
- Ontario Ministry of Agriculture and Food (OMAF). (1991). *Grower Pesticide Safety Course*.
- Pajares, A., Gianotti, J., Haggi, E., Stettler, G., Amat-Guerri, F., Criado, S., Miskoski, S. y García, N. (1998). Kinetic study of the singlet molecular oxygen-mediated photodegradation of monohydroxylated n-heteroaromatic compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 119, 9-14.
- Pérez, J. y Merino, M. (2015). *Definición de pesticida*. <http://definicion.de/pesticida/>
- Pignatello, J., Oliveros, E. y MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1, 1-84.
- Rao, Y. y Chu, W. (2009). A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/ $O_3$  processes. *Chemosphere*, 74, 1444-1449.
- Rengaraj, S., Li, X., Tanner, P., Pan, Z. y Pang, G. (2005). Photocatalytic degradation of methylparathion e an endocrine disruptor by  $Bi^{3+}$  - doped  $TiO_2$ . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 247, 36-43.
- Richard, C. y Canonica, S. (2005). Environmental Photochemistry Part II. En P. Boule, D. Bahnemann y P. Robertson (Eds.), *Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 299-323). Springer.
- Rojas, M. y Espinosa, C. (2015). Contaminantes químicos en agua y aire en Venezuela (2006-2013). *Salus*, 19(2), 46-54.
- Rupa, D., Reddy, P. y Reddi, O. (1991). Reproductive performance in population exposed to pesticides in cotton fields in India. *Environmental Research*, 2, 123-128.



- Sailaja, N., Chandrasekhar, M., Rekhadevi, P., Mahboob, M., Rahman, M., Vuyyuri, S. y Grover, P. (2006). Genotoxic evaluation of workers employed in pesticide production. *Mutation Research - Genetic Toxicology*, 8, 75-80.
- Santato, C., Ulmann, M. y Augustynski, J. (2001). Enhanced Visible Light Conversion Efficiency Using Nanocrystalline  $WO_3$  Films. *Advanced Materials*, 13, 511-514.
- Senthilnathan, J. y Philip, L. (2010). Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped  $TiO_2$ . *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.034>
- Silva, M., Burro, H., Miguel, M. y Formosinho, S. (1996). Tris-2-29-bipyridylruthenium (II) peroxydisulphate as a photosensitizer in the oxidative degradation of 4-chlorophenol. *Physical Chemistry*, 100, 138-143.
- Silva, M., Trovó, A. y Nogueira, R. (2007). Degradation of the herbicide tebutiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 91, 187-192.
- Silvalingam, G., Priya, M. y Madras, G. (2004). Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized  $TiO_2$ . *Applied Catalysis B-Environmental Journal*, 51, 67-76.
- Sobczynski, A., Duczmal, L. y Zmudzinski, W. (2004). Phenol destruction by photocatalysis on  $TiO_2$ : an attempt to solve the reaction mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213, 225-230.
- Šojić, D., Despotovic, V., Abazovic, N., Mirjana, I., Comor, M. y Abramovic, B. (2010). Photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Material*, 179, 49-56.
- Šojić, D., Despotovic, V., Orčić, D., Szabó, E., Arany, E., Armaković, S. y Abramović, B. (2012). Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV,  $O_3$ , UV/ $O_3$  hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity. *Journal of Hydrology*, 472-473.
- Stefan, M. y Bolton, J. (1999). Reinvestigation of the Acetone Degradation Mechanism in Dilute Aqueous Solution by the UV/ $H_2O_2$  Process. *Environmental Science & Technology*, 33, 870-873.
- Stefan, M. y Bolton, J. (2000). Degradation pathways during the treatment of methyl tert-butyl ether by the UV/ $H_2O_2$  process. *Environmental Science & Technology*, 34, 650-658.
- Sun, H., Bai, Y., Liu, H., Jin, W. y Xu, N. (2009). Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over an efficient N-doped  $TiO_2$  under sunlight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, 15-22.
- Sundstrom, D., Klei, H., Nalette, T., Reidy, D. y Weir, B. (2009). Destruction of halogenated aliphatics by ultraviolet catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Waste and Hazard*, 3, 101-110.
- Swarnalatha, B. y Anjaneyulu, Y. (2004). Studies on the heterogeneous photocatalytic oxidation of 2,6-dinitrophenol in aqueous  $TiO_2$  suspension. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223, 161-165.

- Vargas, F., León, M. y Angulo, B. (2021). Phorphyrins and Phthalocyanines. Synthesis, properties and photocatalytic activity for wastewater treatment. *Catálisis*, 1, 1-11. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4768557>
- Waldner, G., Gomez, R. y Neumann-Spallart, M. (2007). Using photoelectrochemical measurements for distinguishing between direct and indirect hole transfer processes on anatase: Case of oxalic acid. *Electrochimica Acta*, 52, 2634.
- Wang, H., Lindgren, T., He, J., Hagfeldt, A. y Lindquist, S. (2000). Photoelectrochemistry of nanostructured WO<sub>3</sub> thin film electrodes for water oxidation: mechanism of electron transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 5686-5696.
- Wang, Y. y Lin, J. (1995). Estimation of selected phenols in drinking water with in situ acetylation and study on the DNA damaging properties of polychlorinated phenols. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 28(4), 537-542. <https://doi.org/10.1007/bf00211639>
- Weber, J., Kurková, R., Klánová, J., Klán, P. y Halsall, C. (2009). Photolytic degradation of methyl-parathion and fenitrothion in ice and water: Implications for cold environments. *Environmental Pollution*, 57, 3308-3313.
- Winter, C. (2012). Pesticide residues in foods. *Chemical Contaminants and Residues in Food*, 183-200. <https://doi.org/10.1533/9780857095794.2.183>
- Wu, C. y Linden, K. (2010). Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals. *Water Research*, 12, 3585-3594.
- Yao, B., Wang, C., Wang, Y. y Zhao, G. (2007). Preparation of performances of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> films photocatalyst supported on float pearls. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 20(6), 789-795.
- Yeasmin, L., MacDougall, S. y Wagner, B. (2009). UV-A photochemistry of the pesticide azinphos-methyl: Generation of the highly fluorescent intermediate N-methylanthranilic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A Chemistry*, 204, 217-223.
- Yu, B., Zeng, J., Gong, L., Yang, X., Zhang, L. y Chen, X. (2008). Photocatalytic degradation investigation of dicofol. *Chinese Science Bulletin*, 53(1), 27-32.
- Zapata, A., Oller, I., Rizzo, L., Hilger, S., Maldonado, M., Sánchez-Pérez, J. y Malato, S. (2010). Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. *App. Catal. B-Environ*, 97(1), 292-298.
- Zertal, A., Jacquet, M., Lavédrine, B. y Sehili, T. (2005). Photodegradation of chlorinated pesticides dispersed on sand. *Chemosphere*, 10, 1431-1437.
- Zhang, L., Yan, F., Su, M., Han, G. y Kang, P. (2009). A study on the degradation of methamidophos in the presence of nano-TiO<sub>2</sub> catalyst doped with Re. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54(8), 1210-1216.
- Zhang, L., Yan, F., Wang, Y., Guo, X. y Zhang, P. (2006). Photocatalytic degradation of methamidophos by UV irradiation in the presence of nano TiO<sub>2</sub>. *Inorganic Materials*, 42(12), 1379-1387.

- Zhang, Z., Huang, J., Yu, G. y Hong, H. (2004). Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution*, 2, 249-261.
- Zhou, R., Zhu, L. y Kong, Q. (2007). Persistent chlorinated pesticides in fish species from Qiantang River in East China. *Chemosphere*, 5, 838-847.
- Zmudzinski, W., Sobczynska, A. y Sobczynski, A. (2007). Oxidation of phenol and hexanol in their binary mixtures on illuminated titania: Kinetic studies. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 90, 293-300.