

Identificación de los productos de degradación del clorotalonilo por fotodegradación, hidrólisis y fenton

Recibido para evaluación: 11 de Septiembre de 2006
 Aceptación: 13 de Diciembre de 2006
 Recibido versión final: 19 de Diciembre de 2006

Gustavo Peñuela ¹
 Catalina Sepulveda V. ²
 Juan David Echeverri ³
 Sergio Agudelo F. ⁴

RESUMEN

El Clorotalonilo, un pesticida no sistémico, ha sido utilizado en la fumigación de cultivos tradicionales del oriente antioqueño como: frijol, fresa, mora, tomate de árbol y flores (Cornare, 2003), que en épocas de lluvias es arrastrado hasta las cuencas que surten los acueductos de los municipios y corregimientos de esta región. Por lo tanto, es necesario buscar alternativas de tratamiento que puedan reducir, inclusive eliminar, estos compuestos de las aguas antes de ser utilizadas para consumo humano u otros fines relacionados. Estas alternativas deberían estar dirigidas a la destrucción del Clorotalonilo hasta su completa mineralización. El Clorotalonilo posee en su anillo bencénico cuatro cloros y dos grupos cianos, que en los procesos de degradación, se van perdiendo hasta quedar el anillo bencénico, el cual también puede ser destruido hasta su mineralización a CO₂. En el presente trabajo se identificaron productos de degradación del Clorotalonilo en procesos de fotodegradación, hidrólisis y fenton. La cuantificación del Clorotalonilo y la identificación de los productos de degradación se realizaron por cromatografía de gases acoplada a masas (CG-EM). La preparación de la muestra para el análisis cromatográfico se realizó por extracción en fase sólida (EFS) usando cartuchos Octadecilo (C₁₈). En el presente trabajo se comprobó que el Clorotalonilo es estable a pH 4.0 y 8.4, mientras con radiación Ultravioleta, con lámpara de mercurio, se obtuvo 90% de degradación en 50 minutos, y usando radiación solar se alcanzó 100% de degradación en 1800 minutos. El producto de degradación identificado en la fotólisis con la lámpara de mercurio y con la luz solar fue el tricloro-1,3-dicianobenceno.

PALABRAS CLAVE: Clorotalonilo, Degradación, Análisis, Hidrólisis, Fotólisis.

ABSTRACT

Chlorothalonil, non systemic pesticide, that is being used in the fumigation of traditional cultivations in the east of Antioquia, for beans, strawberries, tomatoes and flowers (Cornare, 2003); that at periods of rains it is dragged into the river basins that supply the aqueducts of the municipalities, small towns and paths of this region. Therefore, it's necessary to search for treatment alternatives that can reduce, inclusively to eliminate, these compounds of waters before being used for human consumption or other related aims. These alternatives would have to be directed to the Chlorothalonil destruction until their complete mineralization. The Chlorothalonil has in its benzene ring four chlorines and two cyanos groups, that in the degradation processes, are lost themselves until being left the benzene ring, which also can be destroyed until its mineralization to CO₂. In the present work of the Chlorothalonil degradation products was identified by using photodegradation, hydrolysis and fenton. The Chlorothalonil quantification and the degradation products identification, were made by gas chromatography connected to masses (GC-MS). The sample preparation for the chromatographic analysis was made by solid phase extraction (SPE) with Octadecyl cartridges (C₁₈). In the present work it was verified that the Chlorothalonil is stable to pH 4.0 and 8.4, while with Ultraviolet radiation, with mercury lamp, 90% of degradation in 50 minutes were obtained, and using solar radiation 100% of degradation in 1800 minutes were reached. The product of degradation identified in the photolysis with the mercury lamp and the solar light was the trichloro-1,3-dicyanobenzene.

KEY WORDS: Chlorothalonilo, Degradation, Analysis, Hydrolysis, Photolysis.

1. Químico, MSc, PhD en Química Ambiental. Profesor, director del Grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación. Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia.

gpenuela@udea.edu.co

2. Ingeniera Sanitaria, Universidad de Antioquia.

catasepu8131@gmail.com

3. Ingeniero Químico, Laboratorio CENSA de Cornare.

4. Ingeniero Mecánico, Candidato a PhD en Ingeniería Térmica. Director del Grupo de Energías Alternativas y jefe de departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia.

1. INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son contaminantes que normalmente se encuentran en los recursos hídricos de zonas agrícolas, debido a la fumigación de los cultivos con grandes cantidades de estos compuestos. En un estudio realizado por Cornare (2003); se encontró que de 115 municipios encuestados en el Departamento de Antioquia, 62 tienen cultivos en el área de influencia de la microcuenca que abastecen los acueductos de las cabeceras municipales, utilizando el Clorotalonilo en muchos de estos cultivos, el cual, es fácilmente incorporado a las corrientes de agua por escorrentía, derrames, rociado con pulverizador o lavado de la superficie vegetal por efecto de la lluvia. El Clorotalonilo es un fungicida organoclorado no sistémico con grado toxicológico II, uno de los más utilizados en el Oriente antioqueño.

En muchos países está prohibido el uso de los plaguicidas organoclorados, pero en Colombia solo están prohibidos con destino al cultivo de café (Ministerio Agricultura, 1978).

En muchos municipios de Colombia, las fuentes de captación de las plantas de potabilización son recursos hídricos que pueden contener plaguicidas. Los tratamientos convencionales no remueven algunos plaguicidas, y por esto se deben evaluar nuevos procesos para removerlos, y en lo posible mineralizarlos (Park y Lee, 2002; Peñuela y Barceló 1998; Sakkas y Dimitra 2002; Szalkowski y Stallard 1977).

Una de las principales causas de la contaminación de corrientes de agua por plaguicidas es la ubicación de cultivos cerca de estas, ya que estos son arrastrados fácilmente desde su punto de aplicación por efectos de escorrentía. La contaminación de los recursos hídricos por los plaguicidas depende de factores como la topografía del terreno, la textura del suelo, el contenido de materia orgánica, la intensidad y duración de las lluvias, el coeficiente de adsorción del suelo y las prácticas de manejo de los cultivos.

Las condiciones que favorecen la rápida ruptura del plaguicida son:

Longitud de onda de la luz solar y su intensidad, humedad, alta temperatura, pH extremos, cantidad adecuada de oxígeno y una abundante flora microbiana.

En el presente proyecto se planteó como hipótesis que el clorotalonilo puede ser degradado por luz ultravioleta y oxidación con el reactivo Fenton. Por esta razón, en el presente trabajo se realizaron ensayos de fotodegradación con luz solar y lámpara de mercurio, y el reactivo fentón, respectivamente. Los experimentos de hidrólisis ácida y básica se hicieron con el fin de determinar su comportamiento en fuentes hídricas naturales que tengan pH cercanos a los ensayados.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Químicos, Reactivos y Estandar

(a) Clorotalonilo estandar.- 98% de pureza, Marca Chem Service, fue utilizado para la validación del método. **(b) Acetato de etilo, Metanol, Hexano, Acetona.**- Grado trazas residuos orgánicos, Marca Merck. Solventes usados para la extracción con cartuchos Octadecilo (C_{18}). **(c) Acido Acético Glacial 18N.**- Grado reactivo para análisis. Usado para ajuste de pH en el ensayo de hidrólisis ácida. Marca Merck. **(d) Hidróxido de Sodio 6%.**- Comprado a Protokimica, usado para el ajuste de pH en el ensayo de hidrólisis básica. **(e) Ácido Clorhídrico 12N.**- Grado analítico, utilizado para el ajuste de pH en el ensayo Fentón. **(f) Cloruro Férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$).**- Grado analítico. Usado como catalizador en el ensayo Fentón. Marca Merck. **(g) Peroxido de Hidrógeno (H_2O_2) 35%.**- Comprado a Protokimica. Utilizado como oxidante en el ensayo fentón. **(h) Clorotalonilo Comercial.**- Ingrediente activo: 720 g/L de Clorotalonilo. Marca Bravonil 720 Colijap. Usado en los ensayos de degradación.

2.2. Equipos

(a) *CG-EM.*- Cromatógrafo de gases acoplado a detector selectivo de masas modelo Hewlett Packard HP 6890A/5972 A, con inyector automático modelo 5972^a. El espectro de masas se midió con una energía de 70 eV.

(b) *Lámpara de Mercurio.*- Usada para los ensayos de fotólisis artificial, marca Atlantic ultraviolet, emite una longitud de onda de 254 nm. Esta compuesta por un recipiente cilíndrico de acero inoxidable, con capacidad de 7 L, la lámpara de mercurio y un tubo de cuarzo para proteger la lámpara.

(c) *Agitador.*- Marca Heidolph RZR 2021, fue utilizado en los ensayos de fotólisis con la lámpara de mercurio.

(d) *Bomba de pecera.*- Utilizada para recircular el agua en los ensayos de fotólisis con la lámpara de mercurio.

(e) *Colector Solar.*- Formado por tres paneles solares, cada uno de estos tiene 8 tubos transparentes de vidrio (Schott-Duran) de 48 mm de diámetro externo y 1.27 m de largo, unidos entre sí por codos y uniones de PVC. Los paneles también están unidos entre sí por tubos PVC. Los paneles tiene debajo de cada tubo una lámina de Aluminio, en forma semiparabólica, para reflejar mejor la luz solar hacia los tubos de vidrio. El área superficial del colector solar es de 6.05 m² y un volumen de 52 L. El colector solar esta instalado en la terraza de la Sede de Investigación Universitaria de la Universidad de Antioquia –Medellín en dirección Este – Oeste, inclinado aproximadamente 6°¹ en dirección Sur – Norte, para que el plano de apertura del colector sea perpendicular a los rayos solares y así tener mayor eficiencia en la recolección de la radiación.

(f) *Bomba SIMENS 0.5Hp.*- Modelo 1A-1/2. Usada para recircular el agua en los ensayos de fotólisis solar.

(g) *Radiómetro Kipp and Zonen CUV3.*- Instrumento utilizado para medir la cantidad de radiación UV que llega al colector solar. Tiene sensibilidad a través de todo el rango UV, cubriendo tanto el UVA como el UVB. Los datos de intensidad proporcionados por este radiómetro están en unidades de W_{UV}/m^2 .

2.3. Análisis CG-EM

Una columna capilar de 30 m (0.25 mm de diámetro interno, 0.25 μ m, recubierta con 5% de fenil Metil Siloxano, no polar) se utilizó en los análisis cromatográficos, bajo las siguientes condiciones: Helio como gas de arrastre a un flujo de 1.0 ml/min, velocidad de 37 cm/s, y con una rampa de temperatura que se inició a 100°C, por 2 minutos, y después se aumentó a 200°C a una tasa de 12°C/min, y luego a una tasa de 10°C/min hasta 280°C, sosteniéndose en esta temperatura por un minuto. La temperatura del inyector automático y del detector fueron 250°C y 280°C, respectivamente. El volumen de inyección fue de 1ml, en modo Splitless. El espectro de masas se obtuvo en modo Scan desde 70 hasta 400 u.m.a (unidad de masa atómica). La cuantificación de los residuos de plaguicidas se realizó en modo SIM.

2.4. Validación del método

Etapas de validación: (a) *Curva de calibración instrumental.*- Va entre 5 y 400 μ g/L, $r = 0.999$ ($n=3$). (b) *Límite de detección.*- 0.286 μ g/L. (c) *Repetibilidad instrumental y del método.* - Coeficientes de variación menores al 10%. (d) *Recuperación.*- Está entre el 94.5% y el 106%.

Los niveles de concentración utilizados para la validación se prepararon a partir de un estándar de Clorotalonilo de 10 ppm en acetona.

1. La inclinación depende de la latitud donde esta situado el colector.

2.5. Extracción en Fase Sólida

Para la extracción en fase sólida para la preparación de las muestras a analizar por cromatografía de gases, se utilizaron cartuchos Octadecilo (C_{18}), usando la siguiente metodología:

- Activación de los cartuchos: 3 ml acetato de etilo, 1 ml metanol, 1 ml agua destilada.
 - Pasar 100 ml de muestra.
 - Lavado con 10 ml de agua destilada.
 - Secar con máximo vacío durante media hora.
 - Extracción con 6 ml de hexano, los cuales se reciben en un balón volumétrico, y completándose a 10 ml, para luego ser inyectada en el CG-EM.
- El paso de los solventes y la muestra a través del cartucho se hizo a un flujo de 5 ml/min.

2.6. Montajes de los ensayos de degradación

Los ensayos de degradación se realizaron con agua del grifo (al cual se le eliminó el cloro residual por titulación) y Clorotalonilo comercial. A las muestras tomadas en cada ensayo se les realizó la extracción en fase sólida para luego ser leídas en el cromatógrafo.

(a) Hidrólisis ácida.- En un recipiente de vidrio se prepararon 2000 ml de una solución de 100 mg/L de Clorotalonilo, a la cual se le ajustó el pH a 4.0, con ácido acético glacial. El ensayo se llevó a cabo en la oscuridad y con agitación continua. Se tomaron muestras de 200 ml, al inicio del ensayo antes de ajustar el pH, y de ahí en adelante a la 1, 2, 4, y 6 horas. Cada que se tomaba la muestra se controlaba el pH, con el fin de asegurar las condiciones ácidas del ensayo.

(b) Hidrólisis básica.- El procedimiento es el mismo que la hidrólisis ácida, a diferencia del pH que se ajustó a 8.4, con NaOH al 6%.

(c) Fenton.- En un recipiente de vidrio se prepararon 4000 mL de una solución de 100 mg/L de Clorotalonilo, al cual se le ajustó el pH a 2.8 con ácido Clorhídrico con el fin de que el ión férrico no precipitará. Se agregó $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, quedando la solución con una concentración de 0.1 mg/L Fe^{+3} . Se agitó durante un minuto y después se le agregó 1 ml de Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por cada litro de solución acuosa. Al igual que en la hidrólisis, el ensayo se llevó a cabo en la oscuridad y con agitación continua. Se tomó muestra al inicio del ensayo, antes de agregar el Cloruro Férrico y Peróxido de Hidrógeno. Las otras muestras fueron tomadas cada 5 minutos por 15 minutos, después cada 15 minutos por 60 minutos, y cada 30 minutos por 120 minutos.

(d) Fotólisis Artificial.- Se prepararon 18 Litros de una solución de 100 mg/L de Clorotalonilo en un tanque de acrílico. Se agitó durante media hora y se recogió muestra. Después se recirculó a través de la lámpara de mercurio por 50 minutos (figura 1), recogiéndose muestras a los 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 y 50 minutos.



Figura 1.
Montaje del ensayo de fotólisis
con lámpara de mercurio.

(e) *Fotólisis solar.*- En un tanque de plástico (figura 2) se prepararon 124 Litros de una solución de 400 mg/L de Clorotalonilo. Esta solución se agitó durante una hora y se recogió muestra antes de iniciar el ensayo. Después se hizo recircular a través de un colector solar (figura 2). Los ensayos se realizaron por triplicado, cada uno duró cinco días, iniciando a las ocho de la mañana y finalizando a las cuatro de la tarde. Se recolectaron muestras a las cuatro y ocho horas. A las muestras recolectadas se les midió temperatura y pH. Además, cada minuto se obtenía información de la radiación UV solar que llegaba al colector.



Figura 2.
Colector usado para la fotólisis solar

3. RESULTADOS

Tanto en la hidrólisis a pH 4.0 como en la básica a pH 8.4 no hubo degradación después de 6 horas de ensayo y por ende no se encontraron productos de degradación. Szalkowski y Stallard, 1977, encontraron que la degradación del Clorotalonilo en aguas a pH entre 5.0 y 7.0 no es significativa, mientras que a un pH alrededor de 9.0 se obtuvo una degradación del 80% en 89 días.

El Clorotalonilo no se degradó en los ensayos de Fenton, a pesar que en el proceso se generan el radical libre hidroxilo, que es una especie fuertemente oxidante. La generación de radicales libres hidroxilo se puede incrementar si el proceso Fenton se hace con radiación ultravioleta (Fotofenton). Los radicales libres hidroxilo pueden ser inhibidos por ciertos iones o moléculas, dependiendo de la cantidad presente de estos; en el proceso Fotofenton, la inhibición de estos, no es muy notoria, como si ocurre en el proceso Fenton. Park y Lee 2002, encontraron que el cloruro férrico no es eficiente en las reacciones Fenton, ya que los iones de cloruro actúan como inhibidores de los radicales hidróxilos generados en la reacción.

En la Figura 3 se observa que el clorotalonilo sufre fotólisis con la lámpara de mercurio, alcanzando un 90% de degradación en 50 minutos, lo que indica la poca fotoestabilidad del Clorotalonilo cuando es irradiado a una longitud de onda de 254 nm. Los resultados son muy parecidos en las tres replicas, lo que confirma la fotoestabilidad del clorotalonilo a dicha longitud de onda.

Los productos de degradación identificados en los ensayos de fotólisis con la lámpara de mercurio por CG-EM son:

- Tricloro-1,3-dicianobenceno, con tiempo de retención de 10.02 minutos.
- Dicloro-1,3-dicianobenceno, con tiempo de retención de 8.98 minutos.
- Cloro-1,3-dicianobenceno, con tiempo de retención de 8.20 minutos.

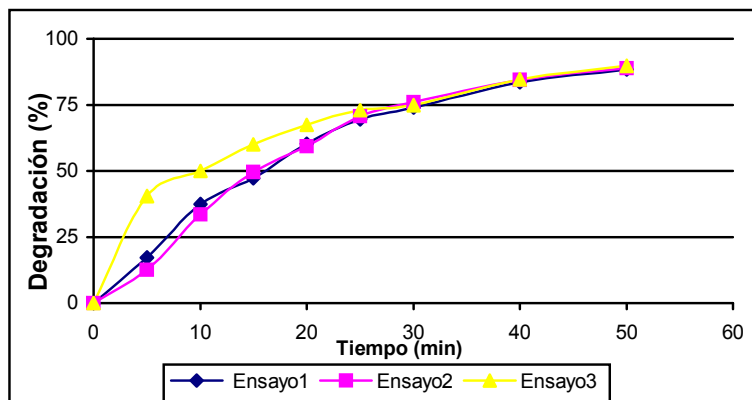


Figura 3.
Degradación del Clorotalonilo por fotólisis artificial.

Estos productos son los mismos reportado por Peñuela y Barceló 1998, quienes utilizaron lámpara de xenón.

En la Figura 4 se observa los cromatogramas más representativos, donde se puede observar los productos de degradación hallados para este ensayo.

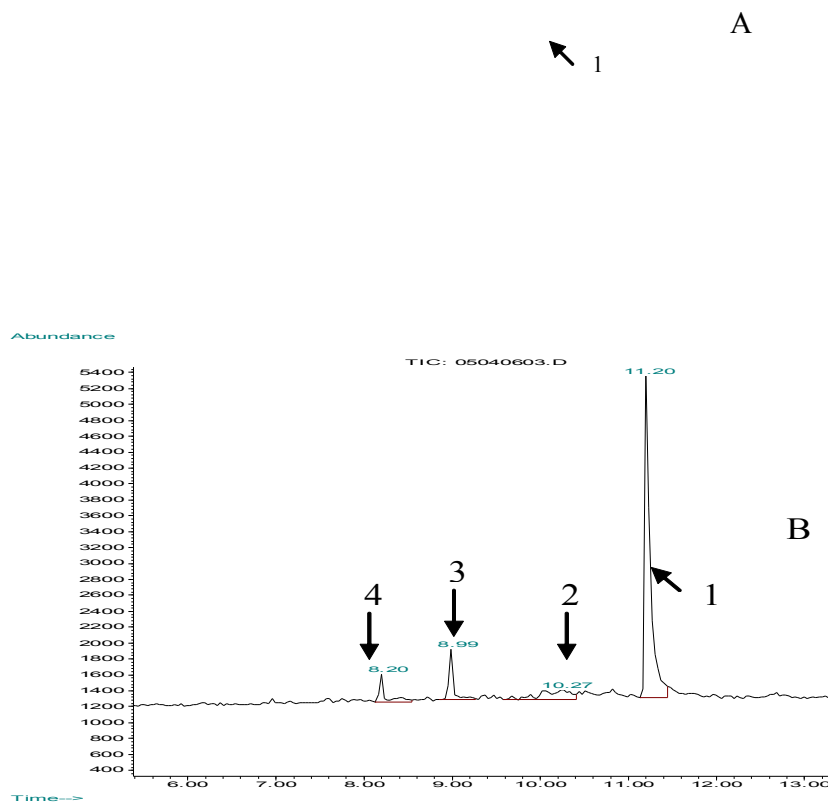


Figura 4.
Cromatogramas más representativos de los ensayos de fotólisis con luz artificial. A: Fotólisis con luz artificial a los 0 min. B: Fotólisis con luz artificial a los 20 min. 1: Clorotalonilo; 2: Tricloro-1,3-dicianobenceno; 3: Dicloro-1,3-dicianobenceno; 4: Cloro-1,3-dicianobenceno.

La degradación del Clorotalonilo en agua potable por medio de la fotólisis con luz solar no fue tan rápida como la degradación utilizando la lámpara de mercurio (figuras 3 y 5), ya que para alcanzar un porcentaje de degradación del 90% se requirieron de 1000 minutos de exposición al sol, y en cambio en la fotólisis con lámpara de mercurio bastaron 50 minutos de exposición para obtener el mismo porcentaje de degradación.

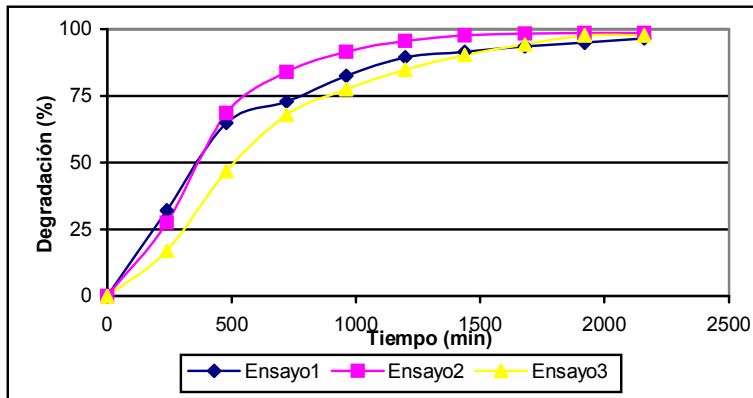


Figura 5.
Degradación del Clorotalonilo por fotólisis solar

A pesar que con la radiación solar puede haber variación de la radiación por la nubosidad, las tres replicas dieron parecidas, y al final del ensayo, a las 40 horas, el porcentaje de degradación fue muy similar (98%). Sakkas y Albanis 2003, realizaron la fotólisis del Clorotalonilo con luz solar y encontraron que a los 180 min de irradiación, el porcentaje de degradación fue del 22%, lo cual comparado con los ensayos realizados en el presente trabajo son muy similares (figura 5). Sin embargo, los resultados de degradación obtenidos en diferentes sitios no se deben comparar con el porcentaje de degradación vs tiempo de irradiación; si no con el porcentaje de degradación vs la energía solar acumulada que llega al reactor (Alfano et al 2004). Para realizar la gráfica del porcentaje de degradación vs la energía solar acumulada que llega al reactor (figura 6), se utilizan los datos medidos por el radiómetro (intensidad de radiación UV W/m²). Utilizando la ecuación 1 se obtiene la energía solar acumulada que llega al reactor.

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t n \times \overline{UV}_{G,n} \left(\frac{A}{V} \right) \quad (1)$$

Donde:

$E_{UV,n}$: Energía acumulada por unidad de volumen de reactor para una muestra n (J/seg).

$\overline{UV}_{G,n}$: Radiación media util incidente (W_{UV}/m²) proporcionada por el radiómetro en el intervalo de tiempo $\Delta t n$.

$\Delta t n$: Representa el intervalo de tiempo entre dos muestras experimentales consecutivas (Seg).

V : Volumen total del colector (L)

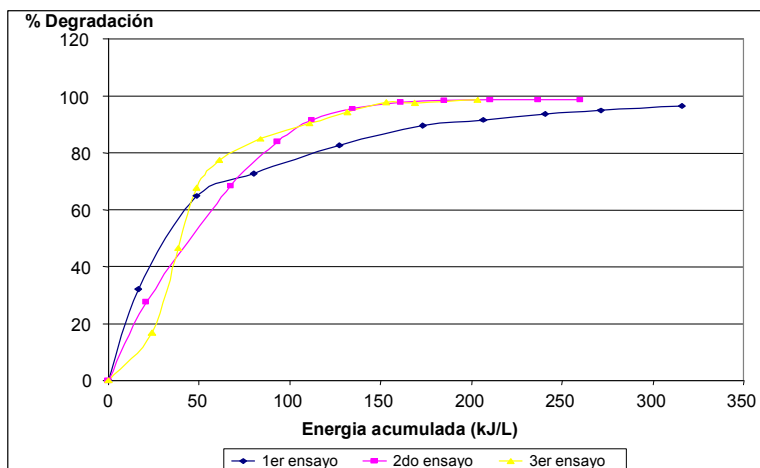


Figura 6.
Porcentaje de degradación del Clorotalonilo vs energía solar acumulada que llega al reactor (kJ/L)

Los productos de degradación identificados en los ensayos de fotólisis solar son:

- Clorotalonilo, con un tiempo de retención de 11.21 minutos.
- Tricloro-1,3-dicianobenceno, con un tiempo de retención de 10.20 minutos.
- No identificado, con un tiempo de retención de 12.65 minutos.

En la Figura 7 se pueden observar los cromatogramas más representativos del ensayo de fotólisis solar, donde se pueden observar los productos de degradación mencionados anteriormente.

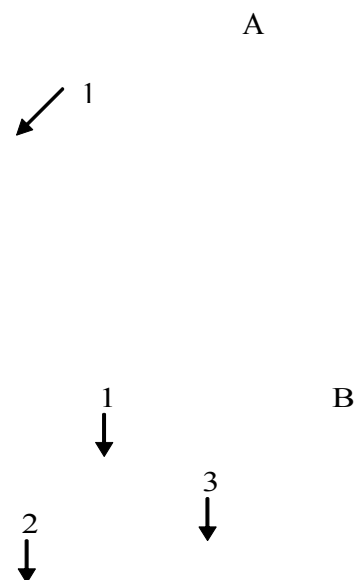


Figura 7.
Cromatogramas más representativos de los ensayos de fotólisis con luz solar.
A: Fotólisis con luz solar a los 0 min. B: Fotólisis con luz solar al tercer día.
1: Clorotalonil; 2: Tricloro-1,3-dicianobenceno; 3: No identificado.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, a pH de 8.4 no hubo degradación del clorotalonilo por el poco tiempo del ensayo (6 horas), y el pH era un poco más bajo que el usado por Szalkowski y Stallard en la hidrólisis básica. Los ensayos de hidrólisis se realizaron en solo 6 horas, simulando el tiempo de retención de las plantas de potabilización.

Los ensayos de Fenton con luz ultravioleta (fotofenton) ha dado muy buenos resultados en la degradación de compuestos recalcitrantes (Lunar et al 2000, Jeong y Yoong 2005, Engwall et al 1999). En el presente trabajo no se hizo con Fotofenton debido a que se pretendía determinar el efecto del Fenton sobre el clorotalonilo, ya que en otro trabajo realizado en nuestro grupo se comprobó que el Fotofenton degrada el clorotalonilo en menos de 2 horas (Vasquez, E., 2007).

El Clorotalonilo degradó el 90% con la lámpara de mercurio en un tiempo de 50 minutos, en cambio en la fotólisis con luz solar se requirió de 1000 minutos para alcanzar el mismo porcentaje de degradación. Esto es debido a que la lámpara emite de radiación de una longitud de onda 254 nm, que es más energética que la emitida por la luz solar, por arriba de 290 nm.

El Clorotalonilo se degradó en un 90% con una energía solar acumulada de 250 kJ/L en un tiempo de 1000 minutos. Esto es muy importante, ya que nos permite comparar resultados obtenidos de estudios en países diferentes del tropico, donde las condiciones ambientales varían notablemente.

Se debe tener en cuenta que para una misma energía acumulada, los porcentajes de degradación son diferentes, lo cual es debido a que en la solución de Clorotalonilo hay presencia de otros compuestos, ya que los ensayos se realizaron con plaguicida comercial que contiene surfactantes y aditivos, los cuales compiten con el Clorotalonilo por la reacción con los radicales libres hidroxilo (u otros radicales libres que se forman en la fotólisis).

Se identificaron los siguientes productos de degradación en la fotólisis artificial: Tricloro-1,3-dicianobenceno; Dicloro-1,3-dicianobenceno; Cloro-1,3-dicianobenceno. En cambio en la fotólisis solar solo se pudo identificar el Tricloro-1,3-dicianobenceno. A diferencia con la fotólisis con la lámpara con mercurio, en la fotólisis con luz solar no se identificaron los productos de degradación cloro y dicloro-1,3-dicianobenceno, lo cual puede ser debido a que estos dos productos se formaron en pequeñas concentraciones, que no pudieron ser detectados en el cromatografo de gases.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Alfano, 2004. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Ciemat. España.
- Cornare, 2003. Lineamientos generales para abordar la problemática del uso y manejo de plaguicidas.
- Engwall, M. A.; Pignatello, J. J. y Grasso, D., 1999. Degradation and detoxification of the Wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-fenton reaction. *Water Research*, Vol 33, n°5 pp.1151-1198.
- Jeong, J. y Yoon, J., 2005. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. *Water Research*, Vol 39, pp.2893-2900.
- Lunar, L.; Sicilia, D.; Rubio, S.; Pérez, D. y Níkel, U., 2000. Degradation of photographic developers by fenton's reagent: condition optimization and Kinetics for metol oxidation. *Water Research*, Vol 34, n° 6, pp.1791-1802.
- Ministerio de Agricultura, Resolución 209 de 1978. Prohibe el uso de plaguicidas organoclorados en el cultivo de Cafeto.
- Park J. y Lee S., 2002. Transformation of the Fungicide Chlorothalonil by Fenton Reagent. *Journal of Agricultural and food chemistry*, Vol 50 pp.7570-7575.

- Peñuela, G. A y Barceló, D., 1998. Photodegradation and stability of chlorothalonil in water studied by solid-phase disk extraction, followed by gas chromatographic Techniques. *Journal of Chromatography A*, Vol 823, pp.81-90.
- Sakkas, V, y Dimitra, A., 2002. Study of Chlorothalonil photo degradation in natural waters and in the presence of humic substances. *Chemosphere*, Vol 48, pp 939-945.
- Sacas, V. A. y Albanis, T. A., 2003. Photocatalyzed degradation of the biocides chlorothalonil and dichlofluanid over aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 46, pp.175 – 188.
- Szalkowski, M. y Stallard, D., 1977. Effect of pH on the hydrolysis of Chlorothalonil. *Journal of Agricultural and food chemistry*, Vol 25 n° 1, pp.208-210.
- Tolosa, I., Readman, J. W. y Mee, L. D., 1996. Comparison of the performance of solid-phase extraction techniques in recovering organophosphorus and organochlorine compounds from water. *Journal of Chromatography A*, Vol. 725, pp. 93 – 106.
- Vasquez, E. y Peñuela, G. 2006. Estudio de la fotodegradación con fotofenton y dióxido de titanio del Clorotalonilo y evaluación de la eficiencia de la degradación con radiación solar. Tesis de maestría de Ingeniería Ambiental, Universidad de Antioquia. En prensa.