

**Quisiera agradecer a mis tutoras Asun y María José el trato y la dedicación que me han ofrecido en todo momento a lo largo de la realización de este trabajo.**

**A mis padres y mi hermana por tener algo que ver también con este proyecto, especialmente cuando las cosas no salían todo lo bien que yo quería.**

**A Vanessa por su infinito apoyo.**

**A Anita, a Maite, a Raquel, a Juanito y a tantos otros que hicieron más ameno si cabe estos meses en los laboratorios.**

# Contenidos

1. Resumen.....	1
2. Introducción .....	3
2.1 Contaminación del agua.....	4
2.2 S-triazinas y fenilureas como contaminantes del agua .....	6
2.3 Problemática ambiental de los pesticidas.....	8
2.4 Procesos avanzados de oxidación (PAO'S).....	9
2.4.1 Fotocatálisis heterogénea.....	9
2.5 Materiales semiconductores .....	13
2.5.1 Características del TiO <sub>2</sub> .....	14
2.5.2 TiO <sub>2</sub> comercial.....	15
2.6 Parámetros que influyen en la fotocatalisis heterogénea .....	15
2.6.1 Características y concentración de catalizador.....	15
2.6.2 pH.....	17
2.6.3 Temperatura .....	17
2.6.4 Flujo de radiación.....	18
2.6.5 Longitud de onda .....	18
2.6.6 Rendimiento cuántico .....	18
2.6.7 Naturaleza y concentración del contaminante.....	19
2.7 Degradación fotocatalítica de pesticidas: Estado del Arte.....	20
2.8 Diseño de Experimentos: Fundamentos y parámetros.....	23
3. Objetivos .....	25
4. Montaje Experimental .....	26
4.1 Sistema de reacción .....	27
4.1.1 Instalación experimental.....	27
4.1.2 Reactivos .....	28
4.1.3 Procedimiento experimental.....	29
4.2 Técnicas de análisis .....	30
4.2.1 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).....	30
4.2.2 Espectroscopía de absorción en ultravioleta visible .....	32
4.2.3 Test de toxicidad Ecotox. ....	33
5. Discusión de Resultados.....	34
5.1 Degradación fotocatalítica de simazina .....	35
5.1.1 Fotólisis de simazina con luz UV .....	35
5.1.2 Eliminación de simazina del medio acuoso en ausencia de luz.....	36
5.1.3 Búsqueda del óptimo de concentración de TiO <sub>2</sub> y pH.....	36
5.1.4 Búsqueda del camino de reacción.....	52

5.2 Isoproturón: Búsqueda de variables alternativas para su degradación.....	56
6. Conclusiones y Recomendaciones.....	67
7. Bibliografía .....	69

# ***1. Resumen***

Debido al impacto cada vez mayor de los contaminantes en los ecosistemas y su incidencia tanto biológica como económica y social, así como a la demanda de un medio más sostenible, se ha producido un endurecimiento en las regulaciones ambientales, principalmente en lo referente a la presencia de contaminantes en las aguas. Cabe destacar que solamente el 3% del agua de todo el planeta es dulce, y su disposición se ve afectada principalmente por su contaminación, y en especial aquella con carácter antropogénico.

Por este motivo, las principales líneas de investigación en materia ambiental se centran en la búsqueda de nuevas técnicas que permitan preservar los recursos naturales actuando de una manera eficaz y limpia. En el ámbito de las aguas contaminadas, los Procesos Avanzados de Oxidación, y entre ellos la fotocatálisis heterogénea, se presentan como una alternativa prometedora a los métodos tradicionalmente empleados para la eliminación de contaminantes no biodegradables.

Como ventajas más relevantes de la fotocatálisis heterogénea, cabe destacar que admite utilizar radiación solar como fuente de energía primaria, su relativa eficacia, permitiendo alcanzar la mineralización total de los contaminantes en buena parte de los casos o la necesidad de cortos períodos de reacción. De esta forma, constituye una de las técnicas más atractivas desde el punto de vista ambiental para el tratamiento de aguas residuales.

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación llevada a cabo por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, donde se estudia la eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales a través de procesos de fotocatálisis. En concreto, este proyecto se centra en la degradación de dos herbicidas de dos familias diferentes por oxidación fotocatalítica basada en la utilización de  $\text{TiO}_2$ .

El objeto de estudio de este trabajo está centrado en el análisis de las condiciones óptimas para la degradación fotocatalítica de dos pesticidas como son la simazina y el isoproturón. Para ello se emplea luz ultravioleta y dióxido de titanio como catalizador de las reacciones. Se ha estudiado la influencia en la eficacia del proceso de variables como el pH del medio, la concentración de catalizador o la presencia de compuestos metálicos. A su vez, se ha investigado el mecanismo de las reacciones a partir de la identificación de los intermedios producidos.

A lo largo del estudio, se puede encontrar una clara división en las líneas de trabajo, marcada por el contaminante a estudiar. En el primer caso analizado, se llevó a cabo un diseño de experimentos para determinar las condiciones óptimas para la degradación de simazina utilizando como variables incógnita la cantidad de catalizador y el pH, siendo la variable respuesta la conversión de este

compuesto a diferentes tiempos de reacción. Con el objetivo de centrar este diseño, se realizaron diversas pruebas variando la concentración de  $\text{TiO}_2$  hasta encontrar un punto central óptimo. Todas las reacciones se realizaron tomando una concentración de contaminante de 5 ppm, determinado por el límite de solubilidad en medios acuosos.

En la otra parte del estudio llevado a cabo, se analizaron diversas propuestas para encontrar unas buenas condiciones para la degradación fotocatalítica del herbicida isoproturón. En este caso, se utilizaron concentraciones iniciales de contaminante más elevadas, de 25 ppm, estudiándose la influencia sobre el proceso de variables como el pH, la concentración de oxígeno en el medio o la presencia de compuestos metálicos, entre otras, para una concentración de catalizador de 1 g/L.

A lo largo de todo el proyecto se analizaron las muestras mediante cromatografía de líquidos (HPLC), pudiendo obtener a través de los calibrados adecuados la conversión de los reactivos con el tiempo, así como la formación de algunos productos conforme transcurría la reacción. A su vez, se analizó la toxicidad de determinadas muestras como complemento final al estudio a modo de comprobación del alcance de los últimos estadios de la degradación.

## ***2. Introducción***

## ***2.1 Contaminación del agua***

Con el incremento de la población y la aparición de la actividad industrial, la contaminación del agua de ríos, lagos e incluso aguas subterráneas ha aumentado constantemente. La contaminación causada por los efluentes domésticos e industriales, la deforestación y las prácticas del uso del suelo, está reduciendo notablemente la disponibilidad de agua utilizable.

La Organización Mundial de la Salud define la contaminación del agua dulce de la siguiente manera: "Debe considerarse que un agua está contaminada cuando su composición o su estado están alterados de tal modo que ya no reúnen las condiciones de utilización a las que se hubiera destinado en su estado natural".

De acuerdo a la definición que da la OMS para la contaminación del agua deben considerarse tanto las modificaciones de las propiedades físicas, químicas y biológicas del agua, como los cambios de temperatura provocados por emisiones de agua caliente.

Las fuentes de contaminación son resultados indirectos de las actividades domésticas, industriales o agrícolas. Ríos y canales son contaminados por los desechos del alcantarillado, desechos industriales, detergentes, abonos y pesticidas que escurren de las tierras agrícolas. El efecto en los ríos se traduce en la desaparición de la vegetación natural, disminuyendo la cantidad de oxígeno produciendo la muerte de los peces y demás animales acuáticos.

Los principales contaminantes que afectan a la calidad de las aguas son:

- 1.- Microorganismos patógenos causantes de: fiebre tifoidea, paratífus, hepatitis, disenterías, etc.
- 2.- Detergentes sintéticos y fertilizantes ricos en fosfatos.
- 3.- Pesticidas orgánicos como el DDT, aldrín, dieldrín, etc.
- 4.- Productos químicos inorgánicos como los nitratos, nitritos, fluoruros, arsénico, selenio o mercurio.
- 5.- Petróleo y sus derivados como el alquitrán, aceites y combustibles.

Desde los años setenta se han promulgado en el ámbito europeo numerosas directivas sobre el agua en las que se reflejaban los objetivos de calidad en función de los usos finales a los que se destinaba. Este gran número de directivas existentes exigía un nuevo marco regulador que abarcara y



simplificara la legislación. De esta forma, a través del Parlamento Europeo y del Consejo, el 23 de octubre del 2000, se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, dentro de la directiva 2000/60/CE. El objeto de la presente Directiva Marco del Agua es establecer un marco para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas de forma que se cumplan los siguientes objetivos:

a) prevención de todo deterioro adicional y protección y mejora del estado de los ecosistemas acuáticos y, con respecto a sus necesidades de agua, de los ecosistemas terrestres y humedales directamente dependientes de los ecosistemas acuáticos;

b) promoción de un uso sostenible del agua basado en la protección a largo plazo de los recursos hídricos disponibles;

c) tener por objeto una mayor protección y mejora del medio acuático, entre otras formas mediante medidas específicas de reducción progresiva de los vertidos, las emisiones y las pérdidas de sustancias prioritarias, y mediante la interrupción o la supresión gradual de los vertidos, las emisiones y las pérdidas de sustancias peligrosas prioritarias;

d) garantizar la reducción progresiva de la contaminación del agua subterránea y evitar nuevas contaminaciones; y

e) contribuir a paliar los efectos de las inundaciones y sequías.

La Directiva Marco del Agua fija un período de 16 años a partir de su entrada en vigor para conseguir un buen estado de las aguas. Dado que se trata de un período largo, se van a establecer hitos intermedios, para que se pueda alcanzar algunas de las metas de forma progresiva. Esta Directiva 2000/60/CE ha sido modificada por la Decisión n.º 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001 por la que se aprueba una lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

Las sustancias prioritarias se han determinado mediante un procedimiento de recopilación de los datos obtenidos gracias a un nuevo método: la medición de las aguas superficiales de los Estados miembros basada en modelos (COMMPS, Combined monitoring-based and modelling-based priority setting - procedimiento combinado de fijación de prioridades basado en mediciones y modelos).

Se proponen hasta 33 «sustancias o grupos de sustancias prioritarias», clasificadas dentro del listado de sustancias peligrosas:

**Lista I:** sustancias reguladas a través de la Orden de 12 de noviembre de 1987 (RCL 1987/2475 y RCL 1988, 804), sobre Normas de Emisión, objetivos de calidad y métodos de medición

de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales.

**Lista II preferente:** sustancias reguladas a través del Real Decreto 995/2000, de 2 de junio (RCL 2000\1370), por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes.

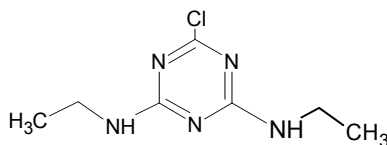
**Lista II prioritaria:** sustancias reguladas a través de la Decisión núm. 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001 (LCEur 2000\4331), por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. En este apartado se encuentran los dos herbicidas empleados en el presente trabajo.

## ***2.2 S-triazinas y fenilureas como contaminantes del agua***

Las triazinas son una familia de tres compuestos orgánicos, isómeros entre sí, cuya fórmula empírica es  $C_3H_3N_3$ . La estructura de la triazina es la de un anillo heterocíclico, análogo al anillo de benceno pero con tres átomos de carbono reemplazados por átomos de nitrógeno. Los tres isómeros de la triazina se distinguen entre sí por la posición de sus átomos de nitrógeno, y reciben el nombre de 1,2,3-triazina, 1,2,4-triazina y 1,3,5-triazina. Este último isómero es el de interés para el presente trabajo, ya que de sus modificaciones surgen diversos pesticidas tales como la simazina, la atrazina o la propazina.

La simazina es un herbicida selectivo. Se utiliza para controlar las malas hierbas de hoja ancha y gramíneas anuales en el campo, fruto de bayas, hortalizas y plantas ornamentales, el césped, y en los huertos y viñedos. A tasas más altas, se utiliza para el control de malezas en las zonas industriales. Antes de 1992, la simazina se utilizó para controlar las malas hierbas y algas sumergidas en grandes acuarios, estanques, criaderos de peces, piscinas, estanques ornamentales y torres de enfriamiento. Es absorbida por el sistema radicular y se acumula en las hojas de la planta donde interfiere en el proceso de la fotosíntesis.

Es un polvo cristalino de color blanco y olor característico. Es posible una explosión de polvo si se encuentra mezclada con el aire en forma pulverulenta o granular. Se descompone al calentarla intensamente, bajo la influencia del agua, bases, ácidos o luz. Durante un calentamiento intenso se producen humos tóxicos. Su fórmula química es  $C_7H_{12}N_5Cl$ , siendo su fórmula estructural la siguiente:



*Figura 1. Representación de la fórmula estructural de la simazina.*

Otras propiedades físicas son:

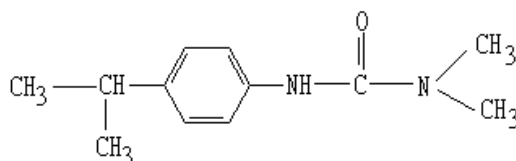
- Punto de fusión: 225-227 °C.
- Peso molecular: 201,7 g/mol.
- Solubilidad en agua (g/100 ml a 20°C): 0,0005
- Punto de inflamación:  $\geq 230^{\circ}\text{C}$

Está clasificada como elevadamente tóxica para los organismos acuáticos, teniendo una persistencia en el agua de meses. Por su resistencia a degradarse en bajas concentraciones, se han encontrado trazas de esta sustancia a grandes distancias desde sus puntos de utilización. La simazina tiene también una elevada persistencia en el suelo.

Las fenilureas son compuestos orgánicos derivados de la urea (amida de ácido carbónico (carbamida) de fórmula  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ). Todos sus derivados son empleados como herbicidas para destruir y controlar el crecimiento de las hierbas, plantas indeseables y en tratamientos de preemergencia. Entre ellos destacan el diurón, el isoproturón, el de interés para este trabajo, el linurón y el monurón.

El isoproturón es una sustancia que en estado puro posee una estructura de cristales incoloros. Es levemente soluble en soluciones acuosas y en disolventes orgánicos polares, aunque es insoluble en hidrocarburos. Presenta una estructura química estable en disoluciones ácidas y alcalinas, no obstante sufre hidrólisis cuando es sometido a soluciones fuertemente alcalinas en presencia de calor. Sus propiedades físicas más destacables son:

- Fórmula química:  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$
- Masa molecular: 206,28 g/mol
- Punto de fusión: 153,3°C
- Solubilidad en agua (g/100 ml a 20°C): 0,0065.
- Fórmula estructural:



*Figura 2. Representación de la fórmula estructural del isoproturón.*

### **2.3 Problemática ambiental de los pesticidas**

Debido a sus características químicas, los plaguicidas y pesticidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada. La aplicación de compuestos sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos ha producido que en la actualidad se detecten residuos tóxicos en el ambiente y se asocien con un riesgo potencial a la salud pública.

En la actualidad, un gran número de pesticidas son usados en la agricultura, con una tasa de impacto en la naturaleza muy importante. Además, su elevada persistencia constituye un problema añadido, especialmente en las aguas terrestres, ya que pueden acumularse en seres vivos, incorporándose en la cadena trófica del medio. Por estos motivos urge la necesidad de encontrar un método limpio, rápido y eficaz de eliminación de estos agentes indeseables.

En particular, los compuestos de los que trata este trabajo, simazina e isoproturón, de las familias de las s-triazinas y de las fenilureas, son ampliamente utilizados para el control de las malas hierbas y las plagas en la agricultura. Presentan una elevada toxicidad para organismos acuáticos, encontrándose catalogados dentro de los 144 contaminantes más peligrosos para el medio ambiente por la U.S.E.P.A., por lo que su erradicación de los medios naturales constituye un objetivo ambiental prioritario.

De manera genérica, los métodos que utilizan las industrias para eliminar estos compuestos son la preoxidación con cloro u ozono, la precipitación química con sulfato de aluminio y la adsorción con carbón activado (Ormad, M.P., 1997). Sin embargo, con dichos tratamientos, no se suele alcanzar un nivel suficiente de degradación, por la elevada resistencia a la eliminación tradicional. Por este motivo destaca la búsqueda por encontrar nuevas técnicas que consigan la eliminación total de estos compuestos, o el aumento de la eficiencia de las tradicionales. Entre estas posibilidades se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación, los más estudiados en los últimos años, siendo detallados a continuación.

## ***2.4 Procesos avanzados de oxidación (PAO'S)***

Los Procesos Avanzados de Oxidación (AOP'S de las siglas en inglés de Advanced Oxidation Processes) consisten básicamente en la formación de radicales hidroxilos altamente oxidantes, los cuales contribuyen a la mineralización total de los compuestos contaminantes presentes en los efluentes industriales. Estos procesos se pueden clasificar en función de la utilización que realizan de la luz, encontrando procesos no fotoquímicos, donde se generan especies muy reactivas, principalmente el radical hidroxilo, por transformaciones químicas sin la intervención de la luz, y procesos fotoquímicos, donde los radicales hidroxilo son obtenidos a partir de luz. Dentro de los primeros cabría citar la oxidación electroquímica y húmeda o la ozonización en medio alcalino o con peróxido de hidrógeno, mientras que dentro de los segundos se incluiría la fotocatalisis heterogénea, objeto del presente estudio, así como procesos fotofenton o de fotólisis.

Entre las ventajas que tienen estos procesos avanzados de oxidación frente a otros procesos más tradicionales cabe destacar el alcance de la mineralización completa del contaminante en la mayoría de los casos, lo que permite disminuir tanto su toxicidad como la mejora de su posterior separación. Son muy útiles para compuestos contaminantes muy refractarios, que no pueden ser eliminados por otros tratamientos, principalmente biológicos, para ser posteriormente tratados por otros métodos más económicos. A su vez, resultan muy útiles al permitir tratar concentraciones muy bajas, de hasta partes por billón. Otras ventajas son la mejora de las propiedades organolépticas del agua tratada, el menor consumo de energía que por otros métodos tradicionales.

Por estos motivos, estos procesos se emplean en la destrucción de numerosos contaminantes como compuestos orgánicos volátiles (COV'S), compuestos orgánicos semivolátiles (COSV'S), fenoles, pesticidas y herbicidas (Blesa, M.A., 2001). De entre todos ellos se debe destacar, por sus buenas prestaciones y su gran capacidad de trabajo, a la fotocatalisis heterogénea, cuyas características más notorias se recogen en el siguiente apartado.

### **2.4.1 Fotocatalisis heterogénea**

De manera similar a la catálisis heterogénea tradicional, en la fotocatalisis se encuentran las siguientes etapas (Herrmann, J.M., 1999):

- Transferencia de los reactivos de la fase fluida a la superficie del catalizador.
- Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- Reacción en la fase adsorbida.
- Desorción de los productos.
- Transferencia de los productos desde la interfase a la fase diluida.

La única diferencia entre la fotocatalisis y la reacción catalítica tradicional es el mecanismo de activación del catalizador. Mientras que en el primer método la activación se realiza a través de los fotones de la luz, en la tradicional es la temperatura el factor desencadenante.

El modo de activación no influye en ninguna de las etapas anteriores salvo en la tercera de ellas, la reacción en la fase adsorbida, que a su vez podría desglosarse en una serie de subetapas:

- Absorción de los fotones por el sólido pero no por los reactivos. En la fase adsorbida no existe lugar la fotoquímica, lo que constituye la principal diferencia con respecto a la fotosensibilización.
- Creación de pares de electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones y fotohuecos positivos (vacantes de electrones).
- Reacciones de transferencia de electrones tales como ionisorción, neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales, etc.

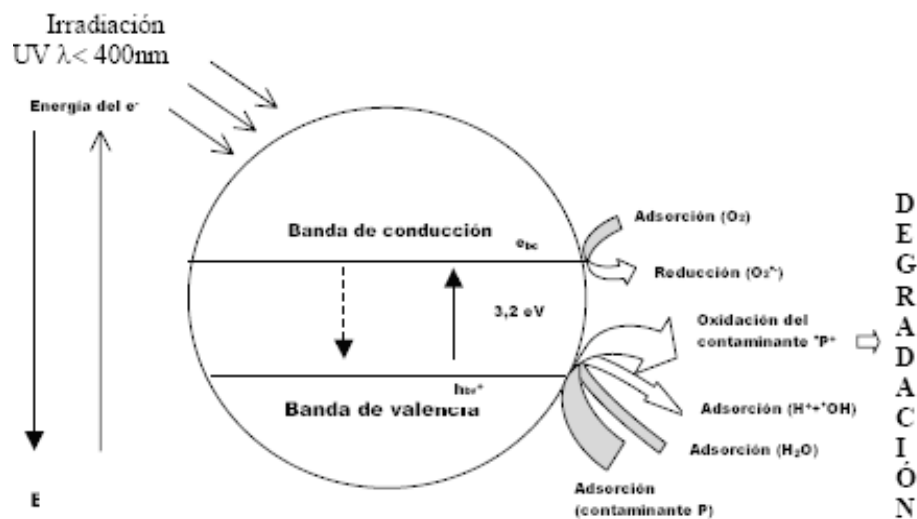
Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotocatalizadas, siendo todos ellos sólidos semiconductores, donde sus átomos se agrupan en redes tridimensionales infinitas. Ejemplos serían el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , óxidos de hierro,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza.

El modelo que se emplea para explicar la estructura electrónica de los materiales semiconductores es la denominada teoría de bandas.

Según este modelo, el semiconductor está constituido por una serie de bandas ocupadas y otras desocupadas, con diferentes niveles de energía. La banda ocupada de mayor energía se denomina

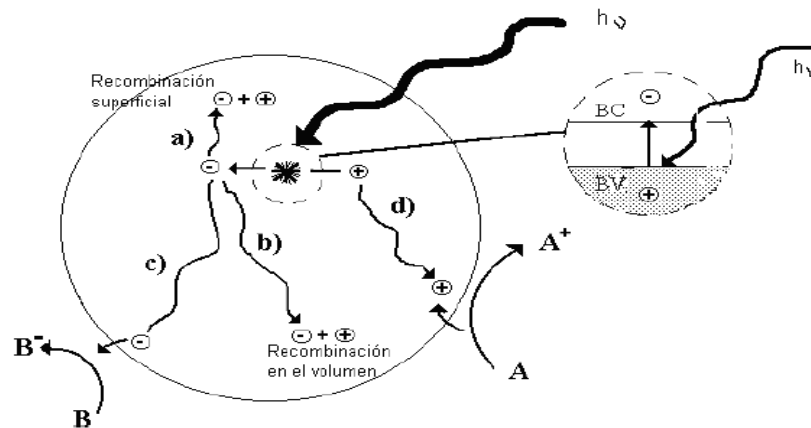
banda de valencia y la banda desocupada de menor energía se denomina banda de conducción. Entre ambas bandas existe un intervalo libre de electrones denominado banda de energía prohibida o “band gap”.

Cuando un semiconductor es iluminado con fotones de energía igual o superior a la de la banda prohibida ( $E_G = h\nu$ ), ocurre una absorción de esos fotones y una creación de pares electrón-hueco al promoverse un electrón de la banda de valencia hacia la de conducción, generándose el hueco en la originaria (ecuación 1). Estos pares son los portadores de carga, los electrones en la banda de conducción (negativa) y los huecos en la banda de valencia (positiva), que permitirán la interacción con los contaminantes tal y como se muestra en la Figura 3:



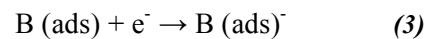
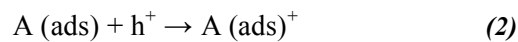
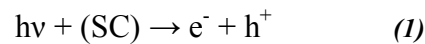
**Figura 3. Representación de la degradación fotocatalítica según la teoría de bandas (Blesa, M.A., 2001.)**

La Figura 4 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media es del orden de nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo,  $O_2$  y materia orgánica).

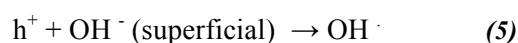


**Figura 4. Representación de los procesos fotoquímicos que ocurren en la partícula del catalizador (Blesa, M.A., 2001).**

En presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras (ecuación 3), mientras que un fotohueco positivo es transferido a una molécula donante (ecuación 2), aunque en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donante al sólido.

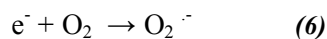


Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor (ecuaciones 4 y 5).



La principal especie aceptora de electrones es el oxígeno ya que estos procesos fotocatalíticos normalmente son llevados a cabo en ambientes aerobios:





La activación del proceso pasa por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos, no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo. Esta excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

## ***2.5 Materiales semiconductores***

Semiconductores tales como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $SrTiO_3$ ,  $CdTe$ ,  $WO_3$ ,  $ZnS$ ,  $SnO_2$  y  $CdS$  son válidos para actuar como fotocatalizadores. Sin embargo, solamente unos pocos consiguen una completa degradación debido a que se necesitan una serie de requisitos indispensables para que el proceso sea viable (Blesa, M.A., 2001):

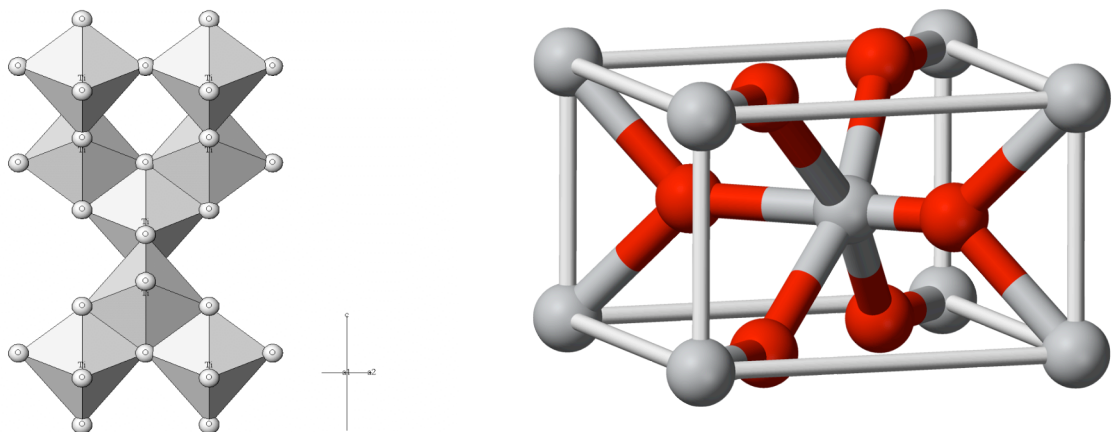
- Ser fotoactivo en la región espectral de la luz solar
- Ser biológica y químicamente inertes
- Ser fotoestables
- Ser económicos
- Tener una elevada área superficial
- Tener una forma de partícula esférica, con ausencia de porosidad interna
- Tener una distribución de tamaños de partícula uniforme.

El catalizador más utilizado en la industria y empleado en el presente proyecto es el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). Sus excelentes propiedades, así como su resistencia a la corrosión química y fotoquímica, permiten que sea un fotocatalizador muy activa tanto para la oxidación de los

compuestos tóxicos iniciales como de los intermedios generados en las reacciones.

### 2.5.1 Características del $\text{TiO}_2$

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es conocido en tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y brookita; todos ellas existentes en la naturaleza con una coordinación octaédrica (Peñuela, 1998). En las formas brookita y anatasa, el octaedro está muy distorsionado debido a que los átomos de oxígeno están muy cerca unos de otros. La estructura cristalina más estable es la de rutilo, mientras que la anatasa es una fase metaestable que se puede transformar en rutilo mediante un aumento de temperatura. Sus estructuras se diferencian en la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas, en el rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos, mientras que en la anatasa lo está solamente con ocho (Peiró, M.A., 2003).



*Figura 5. Estructuras atómicas de la anatasa y del rutilo.*

Debido a esta diferencia en sus redes cristalinas, la anatasa y el rutilo presentan diferentes anchuras de banda prohibidas, con valores de 3,23 eV para la anatasa y de 3,02 eV para el rutilo. Ambos se encuentran en la región del ultravioleta cercano (UVA), por lo que requieren longitudes de onda comprendidas entre los 320 y los 400 nm para promover electrones desde la banda de valencia a la de conducción. Por este motivo el  $\text{TiO}_2$  sólo puede aprovechar aproximadamente un 5% de la radiación solar (Peiró, M.A., 2003).

El  $\text{TiO}_2$ , que puede ser activado con radiación menor de 387,5 nm, es económico, insoluble,

fotoestable, altamente estable en medios no muy ácidos o básicos, siendo usado para sensibilizar la fotodegradación de muchos compuestos orgánicos.

De entre las formas cristalinas posibles, la anatasa es la que presenta una mayor actividad fotocatalítica. Pese a que esta estructura es menos estable termodinámicamente que el rutilo, su formación está cinéticamente favorecida a bajas temperaturas ( $T < 600\text{ °C}$ ). Esta menor temperatura le confiere una mayor área superficial y una mayor densidad de sitios activos para la adsorción y para los procesos fotocatalíticos. Además, la anatasa presenta una baja rapidez relativa de recombinación de los pares electrón-hueco en comparación con el rutilo, por lo que le permite alcanzar una mayor efectividad en el proceso fotocatalítico (Herrmann, J.M., 1999).

### **2.5.2 TiO<sub>2</sub> comercial**

Hay diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado, pero de entre ellos, el TiO<sub>2</sub> más empleado es el conocido como P-25 de la compañía Degussa, debido a que su naturaleza está bien definida, se trata de una mezcla de anatasa y rutilo (80:20), con pequeñas cantidades de otros óxidos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y HCl, es no poroso, con un área superficial de  $55 \pm 15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y un tamaño de partícula promedio de 30 nm. En este caso, se sintetiza a partir del TiCl<sub>4</sub> por hidrólisis en fase gas, con la presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura mayor a 1473 K.. Está formado por cristales con un tamaño medio de partícula de 21 nm que forman agregados de un diámetro aproximado de 0,1  $\mu\text{m}$  (Peiró, A.M., 2003). Este tipo de catalizador fue el empleado en el presente trabajo.

## ***2.6 Parámetros que influyen en la fotocatalisis heterogénea***

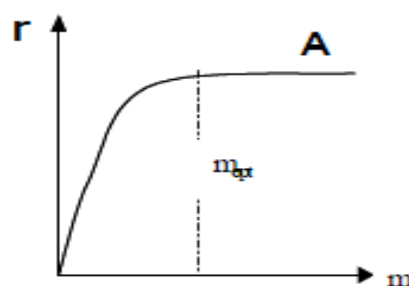
Existen un número de variables que influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de fotocatalisis y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. Las más destacadas son:

### **2.6.1 Características y concentración de catalizador**

En general, tal y como se comentó anteriormente, son características ventajosas para un

fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, una forma esférica de las partículas y la ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplea en forma de polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química.

En las referencias bibliográficas se puede encontrar que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa  $m$  del catalizador, aspecto que difiere sin embargo con los resultados obtenidos en el presente trabajo. De esa forma, por encima de un cierto valor de este parámetro  $m$ , dependiente de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del reactor, la velocidad de reacción se nivelaría y se haría independiente de él, tal y como se puede apreciar en la figura 4. Este límite se corresponde con la cantidad máxima de  $\text{TiO}_2$  que permite que todas las partículas estén completamente iluminadas en su superficie. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de apantallamiento de las partículas en exceso (fenómeno de “screening”), lo que enmascara parte de la superficie fotosensible. Esta elevada concentración genera una excesiva opacidad en la disolución, que impide que a las partículas más alejadas de la fuente lumínica les incida la luz. Es por tanto aconsejable que esta masa óptima de catalizador sea elegida para cada aplicación de manera que se evite un exceso inútil de catalizador y por otro lado se asegure la absorción total de los fotones eficientes. Algunos autores, como *Herrmann, J.M [8]* indican que estos valores óptimos varían entre 0,2 y 2,5 g/L de dióxido de titanio. Sin embargo, como se desarrolla en este proyecto, dependiendo del compuesto orgánico tratado este rango puede variar.



*Figura 6. Representación de la cantidad óptima de catalizador (Herrmann, J.M., 1999).*

### 2.6.2 pH

En términos generales, en la bibliografía específica se encuentra que el proceso de fotocatalisis está más favorecido para medios ácidos ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). Su importancia recae en cómo afecta a las propiedades superficiales del catalizador, así como a la especie química a degradar, traducándose estas alteraciones en la velocidad de oxidación del contaminante y en la tendencia a flocular por parte del catalizador (Blesa, M.A., 2001).

Con un pH superior al punto isoeléctrico del catalizador, las partículas del sólido adquirirán una carga parcial negativa, incrementando la tendencia de éste hacia su floculación. Este fenómeno influye en el proceso fotocatalítico disminuyendo la adsorción de intermedios aromáticos hidroxilados, puesto que probablemente a ese valor de pH dichos compuestos serán especies aniónicas, además de dificultar la formación de radicales hidroxilo, produciendo así la disminución de la velocidad de degradación (Ksibi, M., 2003). Una elevada proporción de partículas floculadas induce a la agregación de partículas de catalizador, lo que puede provocar una disminución en la superficie efectiva del catalizador y de la eficacia de la fotocatalisis.

El pH también afecta al compuesto de interés en degradar. Al incrementarse su valor hasta sobrepasar el valor del pKa del contaminante, éste se cargará negativamente, lo que, unido a su vez a la carga negativa por parte de la superficie del catalizador, implicará que ambos se repelan, disminuyendo el número de centros activos para la degradación (Augliaro, V., 1993). Por ambos motivos, se encuentra que la fotocatalisis es más efectiva en medio ácido.

### 2.6.3 Temperatura

En términos generales, el proceso fotocatalítico no se ve muy influenciado por la temperatura. Esto se debe a que la energía de activación del semiconductor es mucho mayor que la energía de activación térmica, por lo que el proceso de generación del par electrón – hueco recae por completo en ella. Así, no resulta necesaria la aplicación de calor al sistema (Barni, B., 1995).

A temperaturas muy bajas ( $-40^{\circ}\text{C} \leq T \leq 0^{\circ}\text{C}$ ), la actividad disminuye y la energía de activación  $E_a$  se vuelve positiva. En contraste, a temperaturas “altas” ( $T \geq 70\text{-}80^{\circ}\text{C}$ ) para diversos tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye y esta energía de activación aparente se vuelve negativa. La adsorción exotérmica del reactivo A se ve desfavorecida y tiende a limitar la reacción.

Como consecuencia, la temperatura óptima generalmente está comprendida entre 20 y 80 °C. Esto explica por qué es necesario incorporar enfriadores en los dispositivos de energía solar que utilizan concentradores en lugar de colectores de luz. Esta ausencia de calentamiento es atractiva para las reacciones fotocatalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos, y en particular para propósitos medioambientales (purificación fotocatalítica de agua).

#### **2.6.4 Flujo de radiación**

Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción  $r$  es proporcional al flujo radiante  $\Phi$ . Esto confirma la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, que se estimó alrededor de los 25 mW/cm<sup>2</sup> (Herrmann, J.M., 1999), la velocidad de reacción  $r$  se vuelve proporcional a  $\Phi^{1/2}$ , lo que indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, lo que favorece la recombinación electrón - hueco. En cualquier dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual la velocidad de reacción es proporcional al flujo de radiación  $\Phi$ .

#### **2.6.5 Longitud de onda**

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador con un umbral correspondiente al de la energía de la banda prohibida o band gap, siendo necesarias longitudes de onda del ultravioleta cercano (UV-A).

A su vez, se debe asegurar que los reactivos no absorban la luz, para que así sólo se canalice en la fotoactivación del catalizador y se produzca una reacción catalítica heterogénea, y no homogénea o fotoquímica de la fase adsorbida.

#### **2.6.6 Rendimiento cuántico**

El rendimiento cuántico se define como la relación entre la velocidad de reacción (en moléculas convertidas por segundo) y el flujo de radiación fotónico absorbido (en fotones por segundo). Está directamente relacionada con la eficiencia de un sistema fotocatalítico. Es difícil conocer el rendimiento cuántico de una reacción heterogénea, porque la luz no sólo se absorbe sino

que se dispersa. Por ese motivo se usa muchas veces el rendimiento cuántico aparente, reemplazando la intensidad absorbida por la intensidad incidente. Puede variar entre 0 y 1 en función de la naturaleza del catalizador, las condiciones experimentales y la naturaleza de la reacción.

### 2.6.7 Naturaleza y concentración del contaminante

Una de las ecuaciones más utilizadas para describir la cinética de los procesos fotocatalíticos es la de Langmuir- Hinshelwood (L-H):

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_0 = r_0 = -k\left(\frac{KC}{1 + KC}\right) \quad (7)$$

Donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción y  $K$  es la constante de adsorción del compuesto. Los valores de las constantes están influenciados por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de radiación, además de las propiedades de los compuestos involucrados (Arslan, Balcioglu, Banheman, 2000).

Esta ecuación indica que la degradación no sigue una cinética de primer orden simple, sino que presenta un pseudo primer orden. Constituye una transición gradual desde un comportamiento de primer orden hacia otro de orden cero conforme se incrementa la concentración de reactivo. Cuando la concentración de reactivo es baja, la velocidad de reacción aumenta conforme así lo hace la concentración de reactivo. Sin embargo, a medida que la concentración de reactivo aumenta, la velocidad de degradación se va tornando independiente de dicho parámetro. De esta forma, incrementos en la concentración por encima del valor de saturación implicarán una disminución en la velocidad de eliminación del contaminante. En este sentido, se han propuesto tres posibles factores que pueden ser causantes de este comportamiento (Laguna, W.A., 2004):

1. Si la adsorción se ajusta al modelo de L-H, a altas concentraciones iniciales de contaminante todos los sitios activos de la superficie del catalizador se encontrarán ocupados, por lo que un incremento posterior en la concentración del contaminante no afectará a la concentración en la superficie del catalizador. Esto implica una disminución del coeficiente cinético de primer orden observado.
2. La generación y migración del par electrón – hueco y la reacción entre el hueco generado

y el compuesto orgánico son dos procesos en serie. A altas concentraciones, el primero se vuelve la etapa controlante y la velocidad de degradación se incrementa lentamente con la concentración, hasta llegar a un punto donde esta permanece constante con incrementos posteriores de la concentración.

3. Los compuestos intermedios generados compiten por los sitios disponibles en el catalizador, por lo que a una concentración dada del compuesto orgánico base, la velocidad de reacción será menor a mayor presencia de intermedios en el medio de reacción.

Otro factor a tener en cuenta es las características de la molécula orgánica contaminante. Cuanto mayor sea el número de sustituyentes en su molécula, mayor adsorción tendrá sobre la superficie del catalizador. A medida que transcurre la reacción, los sitios disponibles del catalizador se van reduciendo, lo que constituye una desventaja en términos de velocidad de degradación. Así, los compuestos más sustituidos registrarán los menores valores de esta variable. Por tanto, es importante considerar la adsorción del contaminante sobre el catalizador durante las etapas iniciales del proceso fotocatalítico, sobre todo en presencia de sustituyentes en el anillo aromático.

## ***2.7 Degradación fotocatalítica de pesticidas: Estado del Arte***

La técnica de la fotocatálisis heterogénea, por su elevada selectividad y su sostenibilidad ambiental, ha ayudado notablemente a favorecer el incremento de los estudios sobre esta temática. La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes se produjo en 1976, y se debe a Carey (J.H. Carey, J. Lawrence y H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*).

Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferentes (Blanco J. 2001):

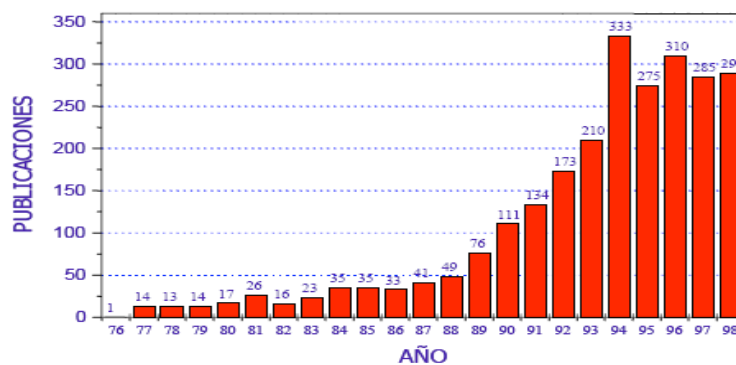
- Una primera etapa, entre 1976 y 1985, donde apenas se recogen publicaciones. No se vislumbra una aplicación concreta.
- Una segunda etapa, desde mediados de la década de los 80, hasta principios de los 90, coincidente con una incesante preocupación científica por los temas ambientales. Aquí se plantea el poder aplicar este tratamiento a las aguas contaminadas.
- La tercera etapa, que alcanza hasta finales de los 90, supone una antítesis de la anterior, ya que se produce una cantidad elevada de resultados contradictorios,



generando un verdadero debate acerca de las posibilidades reales de este proceso.

- La cuarta etapa, abarcando desde principios de la década de los 2000 hasta la actualidad, supone una visión más conservadora y realista de las posibilidades. No se cree que el proceso de fotocátalisis, tal y como se conoce, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva.

La Figura 7 muestra el crecimiento del número de referencias y patentes relacionadas con la eliminación fotocatalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire, entre 1976 y 1998.



**Figura 7. Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocátalisis desde el año 1976 hasta el año 1998 (Blake, D.M. 1999).**

En este período, y hasta el día de hoy, los estudios sobre esta técnica están centrados en:

- La búsqueda de las condiciones óptimas más influyentes en la fotocátalisis heterogénea.
- El estudio de la cinética y el mecanismo de degradación.
- El análisis de los productos intermedios.
- La búsqueda y análisis de nuevas variables que puedan aportar mejoras significativas en la oxidación de estos compuestos.

Con la degradación de dos herbicidas comúnmente utilizados para la erradicación de especies no deseadas, simazina e isoproturón como objetivo principal de este trabajo, se ha podido llevar a cabo determinados estudios relativos a estas cuatro líneas de investigación posibles. El único punto que no ha sido tocado ha sido el de la cinética, puesto que ya existen bastantes publicaciones en este sentido.

A continuación se procede a reseñar los trabajos más relevantes llevados a cabo sobre oxidación fotocatalítica de pesticidas, mostrados en orden cronológico, indicando las principales líneas de investigación en las que se centran sus estudios:

- *Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications of the removal of various types of aqueous pollutants.* (Herrmann, J.M. 1999). Muestra los parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis heterogénea, así como posibles mecanismos de reacción. se realiza también un estudio de la eliminación de contaminantes inorgánicos.
- *Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon* (Parra, S. 1999). Comparación de la destrucción de dos herbicidas, metabromuron e isoproturón para varios sistemas catalíticos (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y UV/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Se analiza la evolución del carbono Inicial, la concentración inicial de contaminante, la presencia de iones, la toxicidad, la biodegradabilidad y la naturaleza química de los intermedios.
- *Phototransformation of three herbicides: chlorbufam, isoproturon, and chloroturon. Influence of irradiation on toxicity* (Tixier, C. 2000). Estudio conjunto de la toxicidad y de los subproductos formados de la degradación fotocatalítica de isoproturón.
- *Heterogeneous photocatalysed degradation of an herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide* (Haque, M.M. 2003). Análisis de la degradación fotocatalítica de isoproturón con el tiempo a través de espectrometría ultravioleta y de la reducción en el TOC bajo diferentes condiciones de pH, concentración de catalizador, concentración de sustrato, diferentes tipos de TiO<sub>2</sub>, etc.
- *Developments in the mechanism of photodegradation of triazine-based pesticides* (Canle, L.M. 2005). Estudio de los intermedios de reacción producidos en la degradación de Atrazina, Propazina y Simazina, así como el análisis del mecanismo seguido por cada pesticida.
- *Photocatalytic degradation of the herbicide isoproturon: characterisation of by-products by liquid chromatography with electrospray ionisation tandem mass spectrometry* (Amorisco, A. 2005). Análisis de los intermedios de reacción producidos en la degradación fotocatalítica de isoproturón. La técnica de análisis empleada es la cromatografía de líquidos junto con la espectrometría de masas.

- *Solar photocatalytic degradation of isoproturon over TiO<sub>2</sub>/H-MOR composite systems* (Mangalampalli, V. 2008). Estudio de la mineralización del herbicida isoproturón sobre una solución de dióxido de titanio sobre H-mordenita. También se produce el análisis de diferentes variables en dicha degradación, como la masa del catalizador, pH inicial, y la concentración inicial de isoproturón y el análisis cinético de la reacción.
- *Removal of Simazine in a UV/ TiO<sub>2</sub> Heterogeneous System.* (Chu W. 2009). Estudia la influencia de varios parámetros en la degradación fotocatalítica de Simazina. Las variables empleadas son la longitud de onda, la intensidad de radiación, la cantidad de catalizador y el pH inicial. Con estas variables se presenta el óptimo para la degradación y se realiza un estudio de los intermedios existentes en el proceso.
- *Determination of Atrazine and Simazine in Environmental Water Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction with High Performance Liquid Chromatography.* (Qingxiang, Z. 2009). Realiza un estudio para el análisis cromatográfico de la degradación de Simazina mediante varias técnicas de análisis. A su vez, se produce el estudio de la influencia de ciertas variables con respecto a dicha determinación.

## ***2.8 Diseño de Experimentos: Fundamentos y parámetros***

El estudio de los fenómenos físicos y/o químicos se puede abordar desde el análisis de la influencia de determinadas variables sobre ciertos factores. El diseño factorial de experimentos es un conjunto de técnicas estadísticas con las que se puede estudiar esta relación entre variables respuesta y factores, denominados niveles, donde el objetivo principal suele ser la optimización de dichas variables respuesta. Con esta herramienta se consigue reducir el número de experimentos a realizar para conocer con exactitud la influencia que ejercen las variables sobre el proceso a estudiar.

Este diseño factorial supone una planificación previa a la experimentación. Para ello, es necesario realizar un estudio de las variables que pueden influir en el proceso, de los intervalos más adecuados en los que se pueden encontrar y de las respuestas que serán acertadas determinar.

En función del número de niveles, se podrán obtener diferentes modelos matemáticos. Si se poseen dos niveles, +1 y -1, niveles superior e inferior respectivamente, se obtendrá un modelo lineal,

de primer orden. En cambio si se posee otro nivel más (0), se tendrá un modelo de segundo orden, no lineal.

Los factores y las variables respuesta se encuentran relacionados matemáticamente mediante una función, que sirve para representar el modelo matemático de dicha relación. La forma del modelo depende del número de factores que tengan influencia sobre la respuesta, así como del número de niveles introducido. La forma más general de estos modelos es:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \dots + \sum_{i=1}^{j=1} \dots \sum_{m=1}^n a_{i_j \dots m} \cdot X_i \cdot X_j \dots X_m \quad (8)$$

Donde:

$Y \equiv$  respuesta medida.

$A_0 \equiv$  término residual.

$A_i \equiv$  efecto del factor i.

$A_{ij} \equiv$  efecto de las interacciones de orden 2.

$A_{ij \dots m} \equiv$  efecto de las interacciones de orden m

El número de experimentos mínimo necesarios para cumplir con dicho modelo viene representado por la ecuación 9:

$$N = m^k \quad (9)$$

Donde:

$N \equiv$  número de experimentos.

$m \equiv$  número de niveles.

$k \equiv$  número de factores.

El modelo matemático hallado sólo es válido en el rango de valores elegido para los factores integrantes. Una vez obtenido, puede ser derivado o analizado gráficamente mediante la superficie de respuesta, que corresponderá a un plano si en la ecuación 8 sólo existieran términos de x individuales, o a una superficie con curvatura si existieran términos cuadráticos con exponente mayor o igual a 2. En este último caso la función tomaría valores máximos y mínimos y se podrían determinar los valores de los factores que produjeran una respuesta máxima o mínima, así como tratar de optimizar esta respuesta.

Para la comprobación de qué factores intervinientes en el modelo adquieren una influencia notable en el mismo se suele emplear un análisis estadístico. Este análisis se realiza a través de la tabla

ANOVA, y especialmente por el contraste de hipótesis a través del p-valor. El nivel de significancia es comúnmente representado por el símbolo griego  $\alpha$ . Son comunes los niveles de significancia del 0.05, 0.01 y 0.1. En este caso se tomará un valor de 0,05 (95% de significancia).

Si un contraste de hipótesis proporciona un p-valor inferior a  $\alpha$ , la hipótesis nula es rechazada, siendo tal resultado denominado “estadísticamente significativo”. Cuanto menor sea el nivel de significancia, más fuerte será la evidencia de que un hecho no se debe a una mera coincidencia (al azar) y por tanto, mayor relevancia tendrá en el modelo.

### ***3. Objetivos***

El objetivo del presente trabajo es el estudio de las prestaciones de una técnica alternativa para las tradicionales para el tratamiento de aguas contaminadas, que a su vez sea capaz de cumplir con la Directiva 2000/60/CE en el ámbito de la política de aguas. La técnica escogida es la Fotocatálisis Heterogénea, que presenta la ventaja de ser una estrategia de eliminación de contaminantes perfectamente limpia y rápida.

Para ello se eligieron dos sustancias incluidas dentro de las consideradas como prioritarias por la Unión Europea, la simazina, de la familia de las s-triazinas, y el isoproturón, de la familia de las fenilureas. Ambos son pesticidas ampliamente usados en el control del crecimiento de plantas indeseables y constituyen un foco de contaminación importante en la actualidad, siendo difícil su eliminación del medio acuoso.

En el estudio llevado a cabo para la simazina, se realizará un diseño factorial de experimentos utilizando como variables a analizar el pH y la concentración de catalizador, teniendo como objetivo la determinación de las condiciones óptimas para la degradación de este compuesto.

Una vez obtenido un valor óptimo de degradación, se estudiará el mecanismo de reacción implicado en el proceso de degradación de este compuesto con las mejores condiciones encontradas y se observará el alcance de la reacción y la evolución de los productos intermedios conforme transcurre la misma.

En el caso del otro herbicida, el isoproturón, se optará por analizar otros parámetros de manera aislada de manera que se puedan introducir mejoras en el proceso fotocatalítico. Además, se llevará a cabo el análisis de la toxicidad para comprobar el desarrollo de las reacciones.

## ***4. Montaje Experimental***



## 4.1 Sistema de reacción

### 4.1.1 Instalación experimental

La instalación empleada para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas presentes en este trabajo consta de los siguientes elementos:

1. Reactor de Pyrex. Capacidad para un litro. En su forma presenta tres bocas laterales y una central para la inserción de la lámpara ultravioleta. De las laterales, dos de ellas son utilizadas para la difusión de aire y para la toma de muestras y la tercera y última como medio de apertura a la atmósfera.

2. Lámpara de descarga de mercurio (modelo TQ150 Heraeus). Potencia de 150 W y presión media. Protegida con doble camisa de cuarzo.

3. Disolución refrigerante de  $\text{CuSO}_4$  0,01 M. Constituye el medio para mantener la reacción a temperatura ambiente, así como la fuente de absorción de radiación de longitud de onda menor a 310 nm.

4. Placa y agitación magnética, permitiendo que el medio de reacción se encuentre homogéneo a lo largo de la misma, así como las partículas de catalizador en suspensión.



*Figura 8. Detalle del equipo experimental.*

#### 4.1.2 Reactivos

Los productos necesarios para llevar a cabo el procedimiento experimental se recogen a continuación.

**Tabla 1. Listado de reactivos.**

	<i>Reactivo</i>	<i>Pureza</i>	<i>Suministrador</i>
<i>Líquidos</i>	Acetonitrilo	pureza grado HPLC	Scharlau
	Ácido Sulfúrico	95-97 %	Scharlau
	Agua Mili-Q		
<i>Sólidos</i>	Sulfato de Cobre pentahidratado	pureza grado análisis	Scharlau
	Isoproturón	99,5 %	Chem Service
	Simazina	99,5 %	Chem Service
	Amelina	95 %	ABCR
	Amelida	98 %	ABCR
	2- Hidroxi-desisopropilatrazina	Pureza Standard Analitical	Sigma - Aldrich
	2-Hidroxi-desetiltrazina	Pureza Standard Analitical	Sigma – Aldrich
	2-Cl-4,6-diamino-1,3,5- triazina	95 %	Aldrich
	Hidroxisimazina	99,5 %	Chem Service
	Ácido Cianúrico	98 %	Aldrich
	NaCl	99 %	Scharlau
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	99 %	Sigma - Aldrich
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	99 %	Sigma - Aldrich
	TiO <sub>2</sub>		Degussa, P-25
	NaOH	Extrapuro	Scharlau
NaF	99 %	Sigma - Aldrich	

---

<i>Gaseosos</i>	Aire	aire comprimido puro sintético	Praxair
	Nitrógeno	nitrógeno comprimido puro sintético	Praxair

---

### 4.1.3 Procedimiento experimental

La disolución del pesticida preparada según los requerimientos de solubilidad (25 ppm para el isoproturón y 5 ppm para la simazina) se trasvasaba al reactor de Pyrex y se acondicionaba para cada reacción (ajustando el pH con ácido sulfúrico 0,1 M o hidróxido sódico 0,1 M).

Posteriormente, se situaba el reactor sobre la placa de agitación y se introducía el flujo de aire durante 5 minutos para saturar el sistema con oxígeno. Pasado dicho periodo, se tomaba la muestra inicial, en ausencia de catalizador y por tanto, previo al transcurso de la reacción.

Inmediatamente después, se introducía la cantidad adecuada de catalizador, a la vez que se introducía la lámpara ultravioleta, precalentada durante unos 30 minutos, y se tomaba la muestra que correspondía con el tiempo cero de reacción. A partir de aquí, para el apartado del isoproturón, se continuaba recogiendo muestras a intervalos de quince minutos durante la primera media hora, de treinta minutos durante la siguiente hora y media y a intervalos de una hora hasta el final de la reacción a las siete horas de su comienzo.

Los tiempos de recogida de muestra variaban para el caso de la simazina, puesto que su degradación resultó ser mucho más rápida y sólo precisaba de una hora de reacción. Así, se recogieron puntos cada dos minutos los primeros diez, cada cinco hasta la primera media hora, y el punto final a la hora de reacción.

Todas las muestras que contuvieran catalizador fueron filtradas con un filtro de nylon de jeringuilla con un tamaño de poro de 0,22  $\mu\text{m}$ , para evitar así incorporar partículas sólidas al posterior análisis cromatográfico.

Al finalizar la reacción, se apagaba el equipo, la lámpara se introducía en un baño de ultrasonidos para desincrustar partículas de sulfato de cobre precipitado que pudieran haberse quedado adheridas, y se procedía a medir el pH de la disolución final.

## 4.2 Técnicas de análisis

### 4.2.1 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)

La técnica para seguir la reacción de manera tanto cualitativa como cuantitativa fue la cromatografía de líquidos de alta resolución. En el apartado cualitativo, podemos observar los intermedios de reacción, así como el momento de su aparición o desaparición. Cuantitativamente, esta técnica nos permite determinar la concentración durante la degradación del pesticida de interés y la formación de los demás compuestos.

Se utilizaron dos equipos, ambos de la marca Varian. El primero, posee una doble bomba de pistón y lámpara ultravioleta, con posibilidad de realizar el análisis con gradiente de composición. Fue utilizado para el análisis del isoproturón. El segundo es un sistema múltiple de bomba simple de pistón y lámpara ultravioleta a su vez, utilizado para la determinación y análisis de la simazina.

En el primero, se tiene una columna Varian C-12 modelo Synergi 4 $\mu$ m MAX-RP 80A con unas medidas de 250 x 4,6 mm. Para la fase móvil se utilizaron dos mezclas. La primera constituida por acetonitrilo y agua acidificada hasta pH 3 y la segunda por el propio acetonitrilo y una mezcla tamponada con fosfato de sodio a pH 7, ambas utilizadas con un flujo de 0,5 ml/min.

El segundo dispone de una columna de la casa comercial Waters, en este caso C-18, modelo Atlantis 5  $\mu$ m, con unas medidas de 150 x 4.6 mm. La fase móvil es única y constituida por una mezcla al cincuenta por ciento de acetonitrilo y agua. En este caso la separación se llevó a cabo con elución isocrática con un flujo de 0,8 ml/min.

Para la fijación de la longitud de onda de trabajo del detector, se realizaron diversos análisis por espectroscopía ultravioleta, recogidos en el siguiente apartado, resultando que para la determinación del isoproturón la longitud de onda más apropiada sería de 210 nm y para el análisis de la simazina sería de 220 nm.

Se realizaron los calibrados para los compuestos identificados, quedando recogidos estos en la Tabla 2:

**Tabla 2. Calibrados de los equipos de HPLC.**

<i>Compuesto</i>	<i>Ecuación de Ajuste</i>	<i>Coefficiente de Correlación</i>
<i>Simazina</i>	$Y = 4,3401 \cdot 10^5 X + 8,2965 \cdot 10^4$	0,9999
<i>Isoproturón</i>	$Y = 8,0790 \cdot 10^5 X - 15,899 \cdot 10^4$	0,9993
<i>Amelina</i>	$Y = 4,0928 \cdot 10^{0,05} X + 1,6661 \cdot 10^{0,005}$	0,9935
<i>Amelida</i>	$Y = 9,9077 \cdot 10^{0,05} X - 5,6762 \cdot 10^{0,04}$	0,9997
<i>Ác. Cianúrico</i>	$Y = 1,9491 \cdot 10^5 X - 8,6294 \cdot 10^{0,04}$	0,9988
<i>2-Cl-4,6-diamino triazina</i>	$Y = 3,0884 \cdot 10^6 X + 6,3808 \cdot 10^5$	0,9976
<i>Desetil atrazina</i>	$Y = 2,96 \cdot 10^5 X + 1,5689 \cdot 10^4$	0,9999
<i>2-hidroxidesetil simazina</i>	$Y = 1,1741 \cdot 10^6 X - 9,6730 \cdot 10^4$	0,9986

A su vez, se determinó el Límite de Detección y el Límite de Cuantificación del equipo de HPLC a flujo isocrático, para la correcta determinación de los valores más bajos de concentración hallados.

El Límite de Detección se define como la mínima concentración de analito en una muestra que se puede detectar en un proceso de análisis con un nivel aceptable de confianza y se puede determinar como:

$$LD = \bar{X}_{n=7} + 3 \cdot S_{n-1} \quad (10)$$

El Límite de Cuantificación se define como la concentración mínima de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión. Se determina a través de la expresión:

$$LC = \bar{X}_{n=7} + 10 \cdot S_{n-1} \quad (11)$$

El cálculo de los límites de detección y cuantificación se determinan mediante el análisis repetitivo de siete blancos como si se tratase de una muestra. Así, el valor medio de esos blancos y la desviación estándar de este valor son los parámetros utilizados para calcular los límites deseados.

En este caso, se inyectaron siete muestras de agua, para la cuantificación de la señal mínima del equipo. Esta señal que proporcionaría el agua sería una línea recta horizontal, sin ninguna

elevación. Las elevaciones que sea capaz de reflejar el equipo se correspondería con el ruido de fondo.

Los resultados que se obtuvieron fueron:

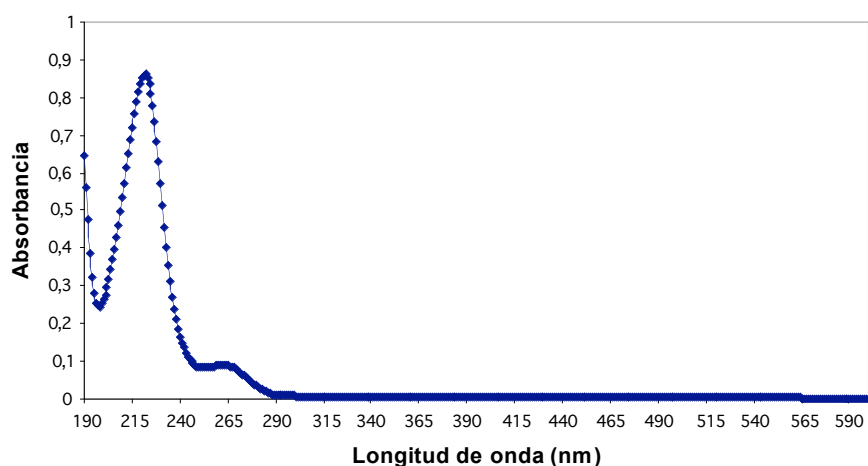
**Tabla 3. Resultados de los parámetros del equipo de HPLC.**

<u>Conc. Blancos (ppm)</u>	<u>Conc. Media (ppm)</u>	<u>Desviación Estándar</u>
0,0403	0,0399	0,0007
0,0407		
0,0393		
0,0408		
0,0390		
0,0399	<u>Límite Detección (ppm)</u>	<u>Límite Cuantificación (ppm)</u>
0,0392	<b>0,0421</b>	<b>0,0473</b>

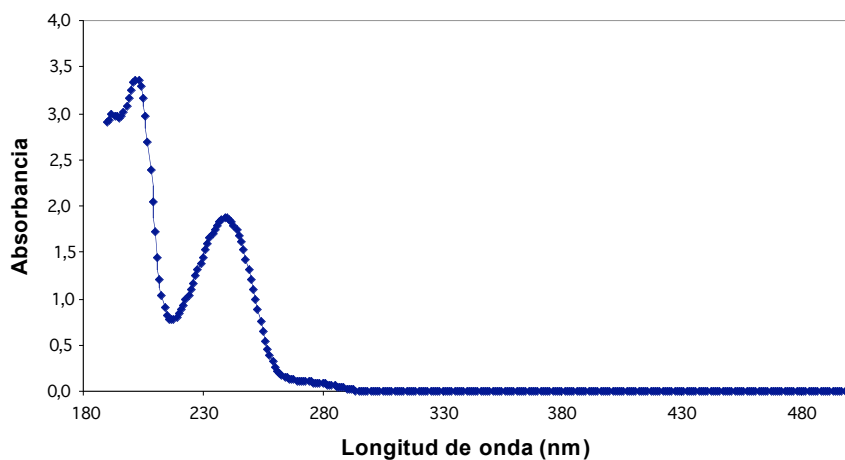
Con estos resultados, se puede afirmar que cualquier valor que obtengamos al integrar los cromatogramas cuyo resultado resulte inferior a 0,0473 ppm estaría fuera del nivel aceptable de exactitud y precisión del equipo.

#### 4.2.2 Espectroscopía de absorción en ultravioleta visible

Se registraron los espectros de absorción en ultravioleta visible para ver el punto máximo de absorción de las disoluciones de los dos pesticidas estudiados en el presente trabajo, tal y como se recoge en las figuras mostradas a continuación:



**Figura 9. Espectro de absorción de simazina (5 ppm).**



**Figura 10. Espectro de absorción de isoproturón (25 ppm).**

A partir de los resultados obtenidos, se decidió ajustar la lámpara ultravioleta de los equipos en 220 nm para la simazina, y en 210 nm para el isoproturón. En el primer caso, 220 nm sí se corresponde con el máximo de absorción de este compuesto, y a la vez se observa que los demás compuestos intermedios resultantes no interfieren en dicha medición. Sin embargo, para el segundo caso, 210 nm no supone el máximo de absorción de nuestro pesticida, situado en 202 nm. No obstante, para la correcta visualización de todos los productos de reacción resultantes se decidió este valor.

#### 4.2.3 Test de toxicidad Ecotox.

Se utilizó este test para la observación de la evolución de la toxicidad de las muestras a lo largo de la reacción. En él se utiliza una bacteria luminiscente, *Vibrio Fischeri*. Es una bacteria bioluminiscente (produce luz) siendo su emisión de luz inversamente proporcional a la toxicidad de la muestra. Con un equipo medidor de luminiscencia se puede registrar fácilmente la magnitud de este parámetro.

Para ello, se necesitaba acondicionar 2 mg de bacteria en un medio salino durante una hora a 15 °C para que se estabilice la bacteria, para después, mediante el correcto calibrado del equipo de luminiscencia con la muestra problema, pasar a medir los valores de las diferentes diluciones de la muestra, que nos proporciona directamente el valor de la ecotoxicidad.

Como suplemento verificador de este test, se realizó una estandarización de la cepa bacteriana que se poseía. Este test se realiza con una disolución de dicromato potásico y se mide la toxicidad

según la metodología relatada. Si en varios ensayos los valores resultantes permanecen constantes se puede confirmar que la bacteria se encuentra en perfectas condiciones para ser utilizada para el análisis.



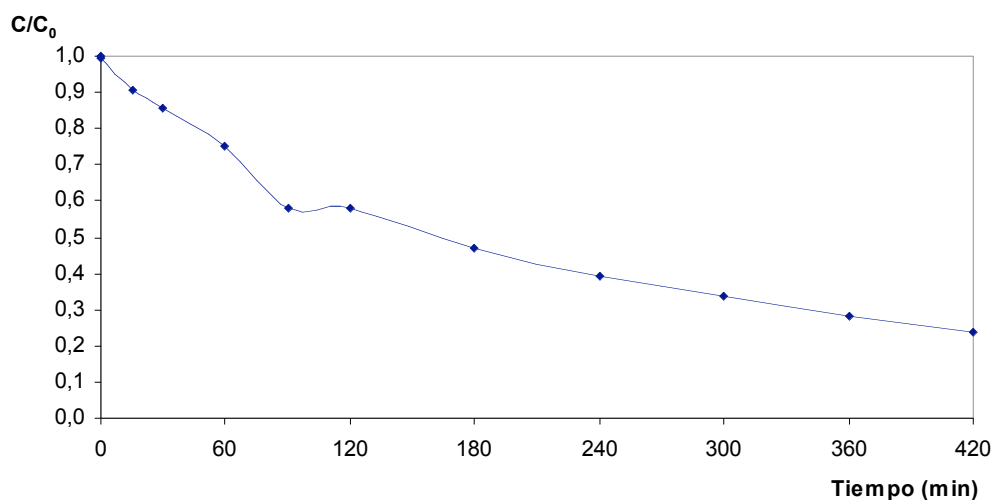
## **5. Discusión de Resultados**

## 5.1 Degradación fotocatalítica de simazina

El primer paso a realizar en el presente trabajo fue comprobar que el sistema elegido, con los compuestos y las condiciones dados, no desarrolla otras vías de degradación que no sean las fotocatalíticas. Las otras opciones de eliminación en las condiciones experimentales empleadas son la fotólisis (la reacción se debe solamente a la acción de la luz, sin la intervención del catalizador), o la adsorción sobre  $\text{TiO}_2$ , en la que la luz no tiene ningún efecto, ni positivo ni negativo, sobre la acción hacia el contaminante. Para ello, el procedimiento seguido fue estudiar el efecto de ambos parámetros, luz y catalizador, de manera aislada.

### 5.1.1 Fotólisis de simazina con luz UV

Se realizó un primer estudio en ausencia de catalizador P-25 a lo largo de siete horas. Se escogió una concentración de 5 ppm de simazina para ello. La temperatura se mantuvo a valor ambiente durante todo el transcurso del ensayo. Los resultados se muestran en la Figura 11:

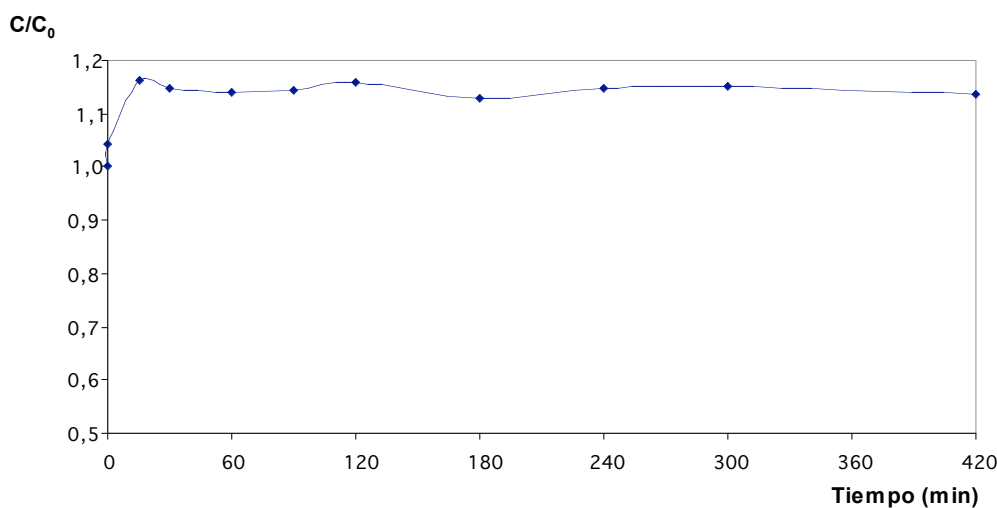


*Figura 11. Degradación de simazina por fotólisis.*

Se alcanza a un 70% de degradación de simazina tras un período de tiempo de 7 horas. Sin embargo, atendiendo a períodos más cortos el poder de la vía fotolítica se ve disminuido en gran medida. En ensayos posteriores se podrá ver como el aporte de un catalizador mejorará notablemente el proceso.

### 5.1.2 Eliminación de simazina del medio acuoso en ausencia de luz

Realizando ensayos en las mismas condiciones que se lleva a cabo la fotocatalisis heterogénea, pero sin la presencia de la fuente lumínica, se puede averiguar si hay un porcentaje de la eliminación de simazina que está produciéndose simplemente por la adsorción de las partículas del contaminante a la superficie del catalizador. Para descartar esta posibilidad, se estudió el transcurso de la degradación introduciendo 1 gramo de catalizador, para las mismas condiciones que en el apartado anterior. El tiempo de reacción en este caso también fue 7 horas. Los resultados obtenidos se recogen en el siguiente gráfico:



*Figura 12. Variación de la concentración de simazina en presencia de TiO<sub>2</sub>.*

A la vista de la representación, se puede observar cómo no se está produciendo adsorción, no tiene lugar la degradación del pesticida. Las pequeñas diferencias pueden deberse a variaciones en el equipo de medida.

### 5.1.3 Búsqueda del óptimo de concentración de TiO<sub>2</sub> y pH

El objetivo planteado con este plaguicida fue realizar una optimización del proceso de degradación del herbicida simazina eligiendo como variables la concentración de catalizador y el pH de la disolución. Para ello se decidió realizar un diseño factorial de experimentos con estas variables, para obtener como respuesta la conversión de simazina a diferentes tiempos de reacción.

La utilización de la metodología del diseño de experimentos permite obtener la mayor información posible acerca de la influencia de los distintos factores experimentales sobre el proceso fotocatalítico, con el menor número posible de experimentos.

### *A. Pruebas previas*

El primer paso para llevar a cabo este diseño de experimentos es determinar sus límites de operación. Por tanto, se realizaron diferentes pruebas variando la concentración de catalizador en el intervalo comprendido entre 0,05 g/l y 1 g/l.

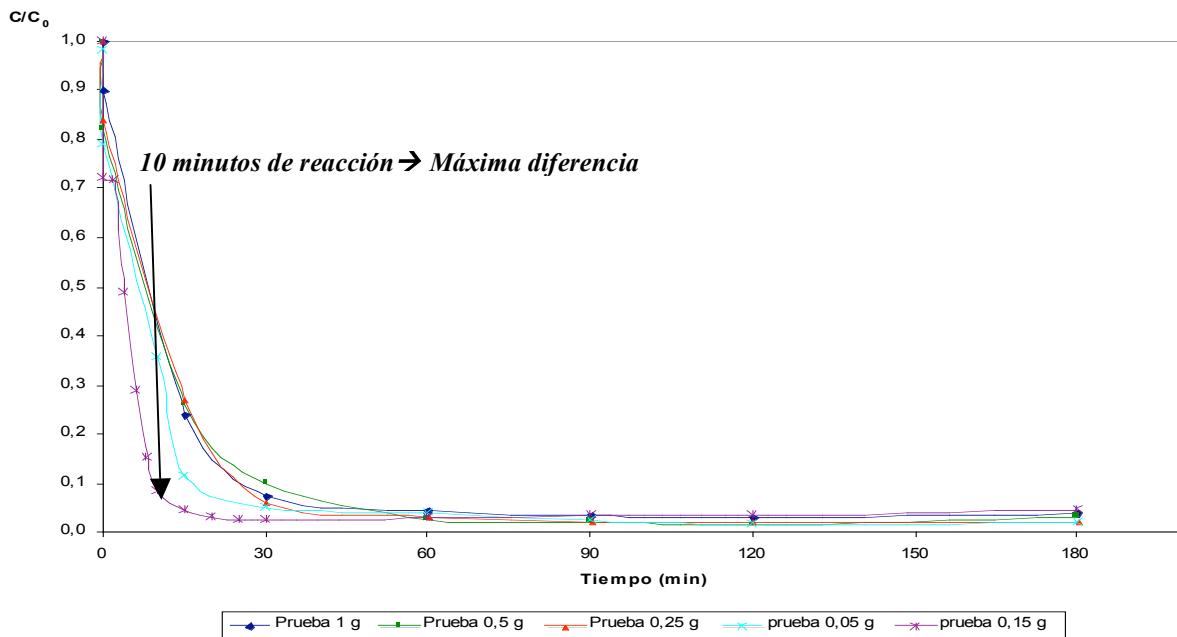
Las pruebas fueron realizadas todas ellas con la misma concentración de simazina, 5 ppm, con el mismo valor de pH, el natural de la disolución, próximo a 5,5, a la misma temperatura y con el mismo sistema de reacción. Lo único que se varió fue la concentración de catalizador Degussa P-25.

Todas las variables quedan recogidas en la siguiente tabla:

*Tabla 4. Resumen de las condiciones experimentales de las pruebas previas al diseño de experimentos.*

	Concentración P-25	Temperatura	Concentración simazina	pH disolución	Tiempo de reacción
<b>Prueba 1</b>	1 g/l	25 °C	5 ppm	Natural	3 h
<b>Prueba 2</b>	0,5 g/l				
<b>Prueba 3</b>	0,25 g/l				
<b>Prueba 4</b>	0,05 g/l				
<b>Prueba 5</b>	0,15 g/l				

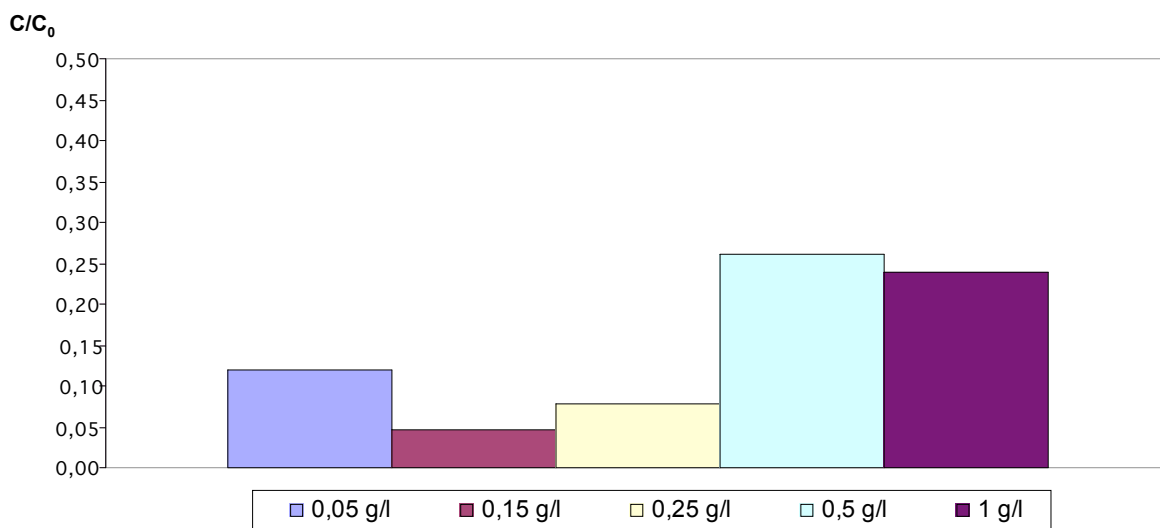
Analizando los resultados alcanzados para cada ensayo realizado, y agrupándolos todos en un gráfico donde se represente la degradación de simazina con respecto al tiempo, se tiene:



**Figura 13.** Degradación de simazina en las diferentes pruebas realizadas.

A la vista de la representación, se puede observar cómo los datos experimentales parecen ajustarse bastante bien a una cinética de primer orden, por su tendencia de exponencial decreciente. Según esta cinética, la velocidad de la reacción dependerá de la concentración del contaminante. Además, se puede observar cómo para el ensayo en el que se utilizaron 0,15 gramos de  $\text{TiO}_2$  la cinética inicial (durante los primeros 15 minutos de reacción) parece cambiar hacia una de orden 0, representada por una línea recta e independiente de la concentración del pesticida. Este posible cambio permite evidenciar una diferencia notable en la conversión entre esta prueba y el resto, especialmente en los valores obtenidos a 10 y 15 minutos de reacción.

A su vez, si representamos en un gráfico de barras la degradación de simazina a los 15 minutos de reacción, donde puede apreciarse nítidamente también esta diferencia, se puede observar donde se ha encontrado el punto óptimo.



**Figura 14.** *Degradación de simazina a los 15 minutos de reacción en las diferentes pruebas realizadas.*

A partir de estos resultados se procedió a escoger las concentraciones de catalizador para llevar a cabo el diseño de experimentos. Las concentraciones 0,15 g/l y 0,25 g/l deben ser elegidas ya que son los que mejores resultados aportan. El tercer valor de concentración debe escogerse entre los valores de 0,05 g/l y 0,5 g/l. Por sus mejores resultados obtenidos, y por su equidistancia con respecto a las concentraciones ya sabidas, se decidió utilizar el primero de los dos, 0,05 g/l.

### ***B. Diseño de Experimentos***

Con los puntos seleccionados a partir del apartado anterior, se procedió a delimitar el rango de valores de pH. Como regla básica de este tratamiento estadístico, cabe destacar que la diferencia entre el punto central y los extremos debe ser la misma. El punto central elegido para la variable pH fue el natural de la disolución, 5,5. Como puntos extremos se eligieron aquellos que distaran en 2,5 unidades a este punto, esto es, 3 y 8, puesto que los pH's extremos no dan buenos resultados para este tipo de contaminantes, tal y como se presenta en la literatura específica.

Con las variables y sus rangos ya delimitados, se procedió a la construcción del diseño factorial. En este caso, se eligieron tres variables respuesta, siendo todas ellas el porcentaje de conversión de simazina, a diferentes tiempos de reacción, concretamente a los 6, 10 y 15 minutos.

En todo diseño factorial es obligatorio realizar réplicas en aquellos experimentos que constituyan el punto central para determinar el error experimental. En este caso este punto central sería

para el diseño en el que hubiera que introducir un valor de pH de 5,5 y una concentración de P-25 de 0,15 g/l. El número de réplicas para este punto se eligió en 2.

Por tanto, el número de experimentos a realizar vendrá dado por la ecuación:

$$N = m^k + R = 3^2 + 2 = 11 \quad (12)$$

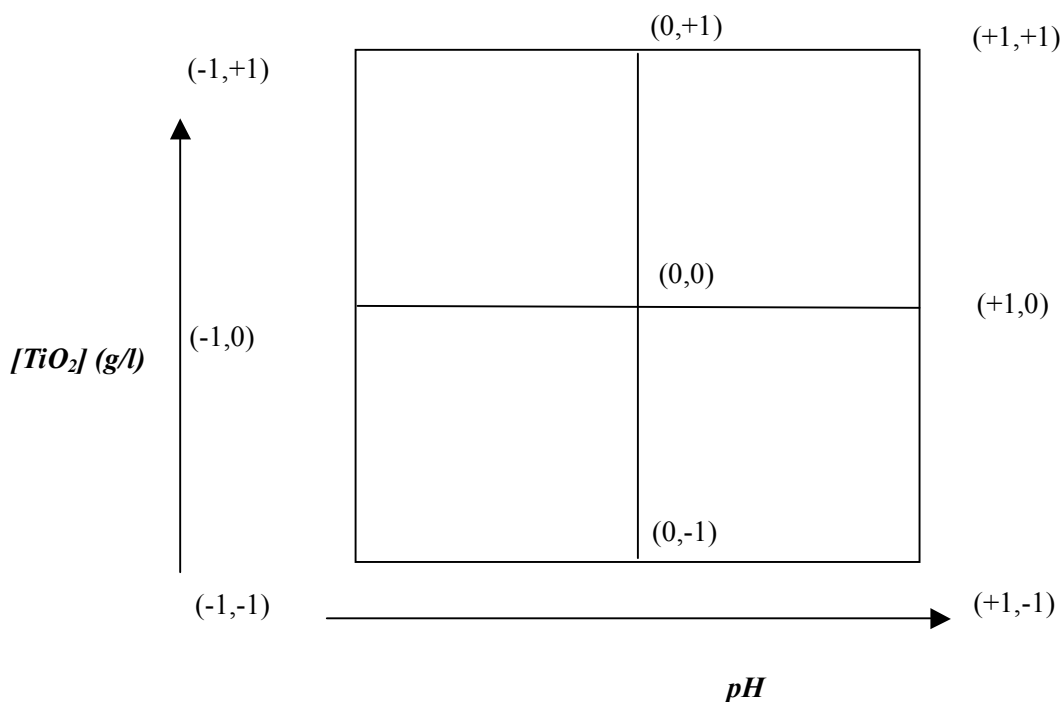
donde: N ≡ Número de experimentos.

m ≡ Número de variables respuesta (3; Conversión a los 6, 10 y 15 minutos).

k ≡ Número de variables (2; pH y [TiO<sub>2</sub>]).

R ≡ Número de réplicas (2).

En la Figura 15 aparece la representación gráfica que muestra los niveles existentes correspondientes al diseño de experimentos realizado.



**Figura 15. Representación del esquema de construcción del diseño factorial.**

Para completar la preparación del diseño de experimentos se necesita aleatorizar la secuencia de realización de ensayos para que no se introduzca la tendencia del analista en la determinación.

De esta forma, el orden a llevar a cabo, así como la relación entre los valores de los niveles y los correspondientes de sus variables, se puede observar en la Tabla 5:

**Tabla 5. Secuencia del diseño de experimentos y equivalencia entre niveles y variables.**

Experimento	pH	[TiO <sub>2</sub> ] (g/l)
1	0	0
2	+1	+1
3	0	0
4	0	0
5	0	-1
6	+1	-1
7	-1	0
8	0	+1
9	+1	0
10	-1	-1
11	-1	+1
Nivel	pH	[TiO <sub>2</sub> ] (g/l)
-1	3	0,05
0	5,5	0,15
+1	8	0,25

En la realización de los diferentes ensayos se analizaron las muestras correspondientes a los tiempos de reacción deseados y se calculó el porcentaje de conversión obtenida en cada caso.

De esta forma lo que se observa es que los valores promedio tienden a incrementarse conforme va transcurriendo la reacción, como cabría esperar. Para el análisis de qué experimentos son mejores y qué factor interviene más que otro se recurrirá a diferentes parámetros estadísticos, mediante el análisis de la varianza a través de la tabla ANOVA. De ella se puede extraer el p-valor, que proporcionará aquellos parámetros que resulten ser significativos para este experimento. De esta forma, resultados por debajo de 0,05 (por el 95 % de confianza que se suele tomar) podrá decirse que tienen una aportación significativa como variable condicionante del proceso.

Para las diferentes respuestas se calculó una ecuación polinómica de primer orden del tipo de la ecuación número 8, para poder relacionar la conversión del pesticida de interés con los diferentes factores participantes del diseño factorial. En el caso particularizado del diseño realizado en este trabajo esta ecuación quedaría:

$$\text{Conversión simazina (\%)} = a_0 + b_1 \text{pH} + b_2 [\text{TiO}_2] + b_{11} \text{pH}^2 + b_{12} \text{pH} \cdot [\text{TiO}_2] + b_{22} [\text{TiO}_2]^2 \quad (13)$$

Donde  $a_0$  es el coeficiente independiente,  $b_1$  y  $b_2$  los coeficientes de los parámetros libres de interacciones y  $b_{11}$ ,  $b_{12}$  y  $b_{22}$  los parámetros resultantes de las interacciones de orden 2.

Posteriormente se podrá analizar la influencia obtenida para cada parámetro estudiado mediante el análisis y observación de la superficie de respuesta y el gráfico de contorno.



Por último, se obtendrán los valores óptimos que alcanzan las variables y la máxima conversión de simazina que se podría obtener con ellos.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del diseño factorial para cada uno de los diferentes tiempos de reacción tomados:

• **Respuesta 1: Degradación fotocatalítica de simazina tras 6 minutos de reacción**

En primer lugar se presentan los resultados de conversión obtenidos:

**Tabla 6. Resultados para la degradación fotocatalítica de simazina tras 6 minutos de reacción.**

<i>Experimento</i>	<i>Conversión simazina (%)</i>
1	60,91
2	63,75
3	62,90
4	59,63
5	29,91
6	37,97
7	40,01
8	61,10
9	50,81
10	27,77
11	55,31

La ecuación polinómica para el ajuste del modelo que representa las interacciones entre los dos parámetros estudiados resulta:

$$\text{Conversión} = -25,73 + 14,7023 \text{ pH} + 360,333 [\text{TiO}_2] - 1,13415 \text{ pH}^2 - 1,76 \text{ pH} \cdot [\text{TiO}_2] - 699,342 [\text{TiO}_2]^2$$

(14)

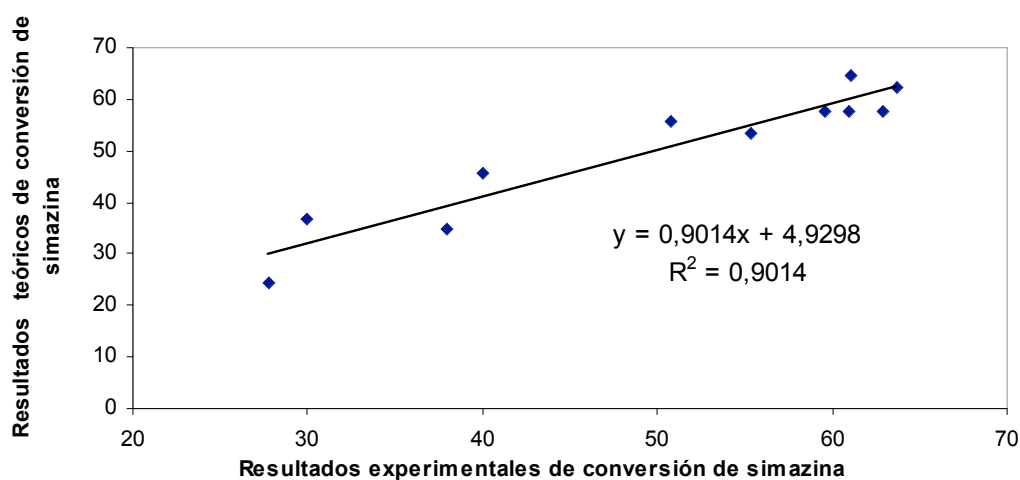
A continuación se muestran los resultados estadísticos obtenidos tras la construcción del modelo:

**Tabla 7. Factores significativos en la degradación de simazina a los 6 minutos.**

<b>Factor</b>	<b>Valor del Factor</b>	<b>P-Valor</b>
A: pH	14,7023	0,1041
B: [TiO <sub>2</sub> ]	360,3330	<b>0,0023</b>
AA	- 1,13415	0,1216
AB	- 1,7600	0,8902
BB	- 699,3420	0,1256

Como se puede observar, solamente el factor correspondiente a la concentración de  $\text{TiO}_2$  posee un p-valor por debajo de 0,05, con lo que será el único factor que influya en la variable respuesta.

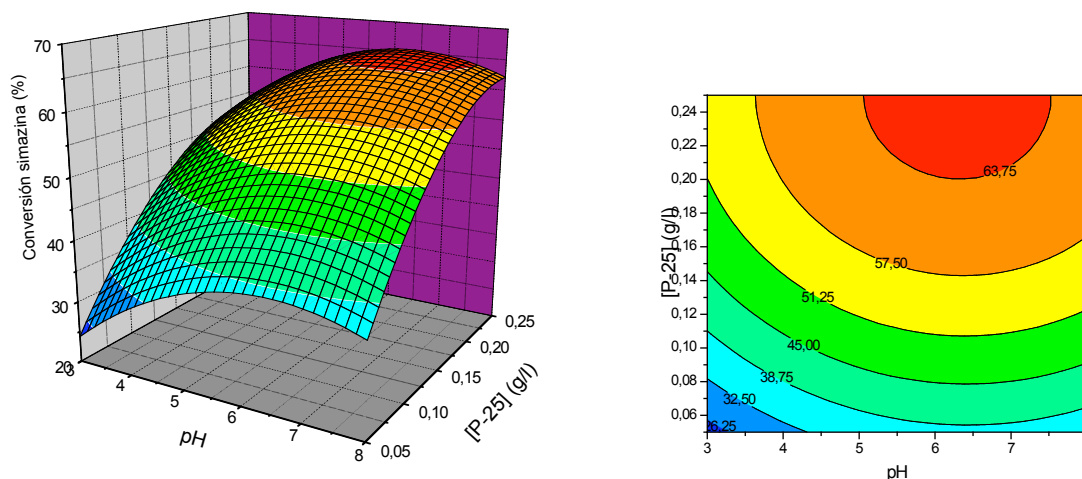
A su vez, para comprobar que los datos obtenidos experimentalmente adquieren la relación deseada con respecto a la ecuación propuesta de manera teórica, se propone la realización de un ajuste de ambos. De esta manera se obtiene:



**Figura 16.** Ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales a los 6 minutos de reacción.

El coeficiente de correlación del ajuste resultó ser de un 90 %. Cabe recordar que este ajuste no es para un experimento tan preciso como una recta de calibrado, sino que es un ensayo experimental, donde la incertidumbre en los errores se incrementa notablemente. Por este motivo, el valor resultante nos conlleva a decir que el modelo elegido resulta adecuado.

En la Figura 17 se muestra la representación bidimensional y tridimensional de la variable respuesta, donde se pueden ver tanto las influencias simultáneas de los factores estudiados como la tendencia de la respuesta hacia los máximos y los mínimos.



**Figura 17.** Superficie de respuesta y de contorno para la conversión de simazina a los 6 minutos de reacción.

Se puede observar, analizando estos dos gráficos, como la curvatura que presenta el eje correspondiente a la concentración de  $\text{TiO}_2$  es mucho más acusada que la del eje del pH. Esto refleja la mayor relevancia comentada anteriormente y visualizada con el p-valor. A su vez, con la gama de colores se puede observar la tendencia hacia el óptimo de estas dos variables. Junto con los demás parámetros estadísticos mostrados, el programa estadístico nos presenta el máximo de conversión que se podría alcanzar y los valores de las variables con los que se alcanzaría, resultando para este caso:

**Tabla 8.** Resultados óptimos para la reacción de degradación de simazina a los 6 minutos de reacción.

Factor	Valor Óptimo
pH	6,2881
$[\text{TiO}_2]$ (g/l)	0,2497
<i>Valor Óptimo de Conversión = <math>65,48 \pm 3,77</math> %</i>	

Las mejores condiciones para la degradación de la simazina se obtienen para un pH aproximadamente natural (6,2 frente a 5,5) y con una concentración de catalizador de 0,25 g/l. En estas condiciones, la conversión teórica alcanzada sería  $65,48 \pm 3,77$  %, donde este 3,77% representa el Intervalo de Confianza (IC), y puede calcularse de la forma:

$$IC = \frac{t_{1-\alpha} S}{\sqrt{N}} \quad (15)$$

donde:

$t_{1-\alpha}$   $\equiv$  distribución de student de las medidas.

S  $\equiv$  desviación estándar de las medidas.

N  $\equiv$  número de experimentos llevados a cabo.

Así pues, el resultado obtenido resulta ser un valor bastante notable teniendo en cuenta que sólo han transcurrido 6 minutos de la reacción.

• **Respuesta 2: Degradación fotocatalítica de simazina tras 10 minutos de reacción**

Los resultados de conversión obtenidos para este tiempo de reacción son presentados en la siguiente tabla:

**Tabla 9. Resultados de la degradación fotocatalítica de simazina tras 10 minutos de reacción.**

<i>Experimento</i>	<i>Conversión simazina (%)</i>
1	84,40
2	86,17
3	85,14
4	83,10
5	54,86
6	57,98
7	70,15
8	85,48
9	74,22
10	43,35
11	80,95

Siguiendo el mismo procedimiento, se estudiará la influencia de los parámetros estudiados en la conversión de simazina, ahora a los 10 minutos de dar comienzo la reacción.

En primer lugar se verá qué parámetros tienen mayor influencia y cuáles de ellos resultan ser significativos:

**Tabla 10. Factores significativos en la degradación fotocatalítica de simazina tras 10 minutos de reacción.**

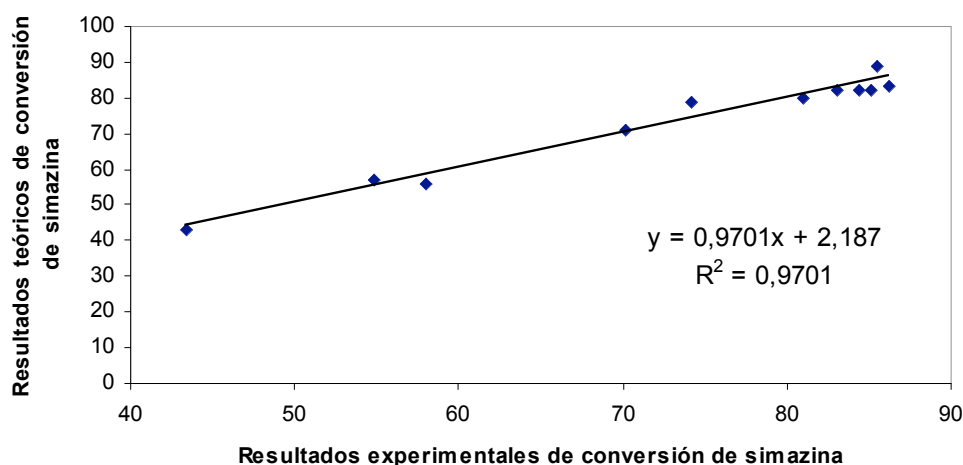
<b>Factor</b>	<b>Valor del Factor</b>	<b>P-Valor</b>
A: pH	15,8662	<b>0,0110</b>
B: [TiO <sub>2</sub> ]	492,094	<b>0,0007</b>
AA	- 1,1691	<b>0,0078</b>
AB	- 9,4100	<b>0,0450</b>
BB	- 932,1840	<b>0,0048</b>

Se puede ver que todos los factores, tanto los simples como los compuestos, presentan un p-valor por debajo del margen de significancia, por lo que es representativo de que todos adquieren relevancia en el modelo.

La ecuación que caracteriza el modelo resultante es:

$$\text{Conversión} = -14,6509 + 15,8662 \text{ pH} + 492,094 [\text{TiO}_2] - 1,16909 \text{ pH}^2 - 9,41 \text{ pH} \cdot [\text{TiO}_2] - 932,184 [\text{TiO}_2]^2$$

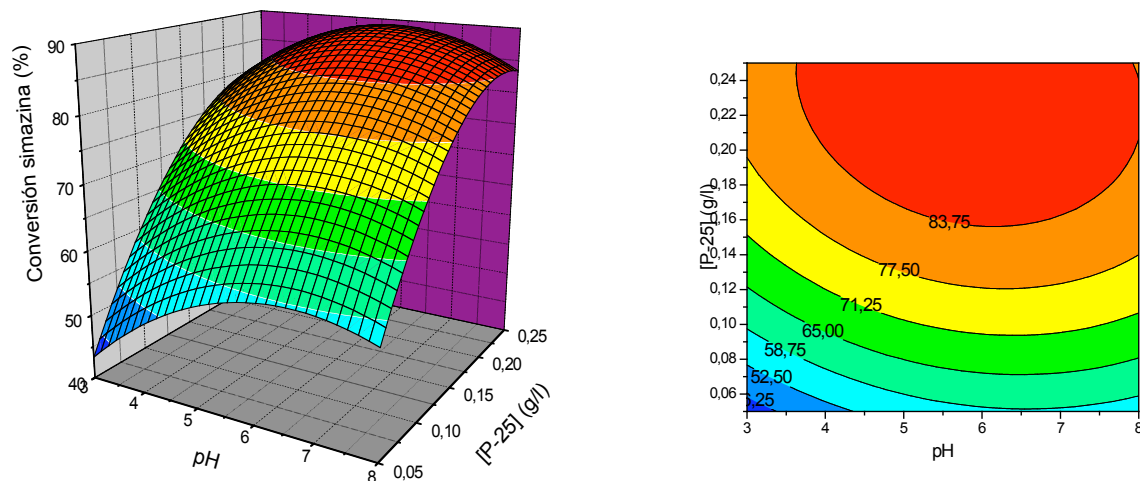
(16)



**Figura 18. Ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales a los 10 minutos de reacción.**

El ajuste del modelo resulta ser mucho más exacto que en el apartado anterior (97% frente a 90%). Además, en la representación se puede observar cómo los datos siguen ajustándose al modelo fielmente. A pesar de que la mayoría de datos se encuentren concentrados en los valores más altos de conversión, los que han resultado ser más bajos siguen ajustándose de manera aceptable.

Con las representaciones superficiales de respuesta y de contorno se puede discutir hasta qué punto los resultados obtenidos toman significado gráfico y estudiar hacia dónde tienden las variables en la búsqueda del óptimo:



**Figura 19. Superficie de respuesta y de contorno para la conversión fotocatalítica de simazina a los 10 minutos.**

Como primer apunte de la observación de estas representaciones, destacar la diferencia en la escala del eje correspondiente a la conversión, ya que los valores más altos están cercanos ya al 90 %. A su vez, resulta importante el análisis de las curvaturas de los otros dos ejes. Mientras que la pendiente de la concentración de P-25 es muy elevada, al igual que en el caso de 6 minutos, la del pH apenas varía entre los valores estudiados. Sin embargo, en el punto intermedio presenta cierta flexión, reflejo del aumento de la importancia relativa de este factor, aunque no hasta el término de la adquirida por la concentración de catalizador.

Si se observa el gráfico de contorno, en este caso se puede observar cómo el rango de conversiones más elevado ha ampliado su radio de alcance en el eje del pH. Esto tiene que ver con la cantidad de puntos que han salido por encima del 80% de conversión. Sin embargo, este hecho nos introduce en una disyuntiva, la verdadera relevancia del pH, ya que, fijando una concentración por encima de 0,2 g/l de P-25, desde un pH de 3 hasta un pH de 8 los resultados resultan todos ellos por encima de un límite tan aceptable como el 80%. De esta forma, sería indiferente el valor de pH tomado puesto que la degradación va a ser eficiente, aunque nos interesará un pH natural, para evitar el gasto innecesario de reactivos.

Donde sí que el pH resulta significativo es a valores bajos de concentración, por ejemplo con 0,1 g/l la diferencia es notable entre utilizar pH 3 o pH 8, aproximadamente un 15% de conversión.

Por último, el valor óptimo de conversión que se podría alcanzar a los 10 minutos de irradiación se obtendría en las siguientes condiciones:

**Tabla 11. Resultados óptimos para la reacción de degradación de simazina a los 10 minutos de reacción.**

Factor	Valor Óptimo
pH	<b>5,8426</b>
[TiO <sub>2</sub> ] (g/l)	<b>0,2344</b>
<i>Valor Óptimo de Conversión = 89,38 ± 2,06 %</i>	

El valor óptimo de conversión que se podría alcanzar está próximo al 90%, y se parece mucho al obtenido en el ensayo 8 (85,48 %), en el que se utilizaron las condiciones más parecidas a las resultantes óptimas, pH natural y 0,25 g/l de catalizador.

• **Respuesta 3: Degradación fotocatalítica de simazina tras 15 minutos de reacción**

La última variable respuesta a analizar es la conversión del herbicida transcurridos 15 minutos de reacción. Los resultados obtenidos son:

**Tabla 12. Resultados de la degradación fotocatalítica de simazina tras 15 minutos de reacción.**

<i>Experimento</i>	<i>Conversión simazina (%)</i>
1	93,27
2	93,25
3	92,05
4	90,04
5	70,90
6	70,99
7	83,86
8	92,16
9	82,48
10	55,18
11	92,90

Los parámetros con una significancia apreciable, reflejada en el p-valor son:

**Tabla 13. Factores significativos en la degradación de simazina a los 15 minutos.**

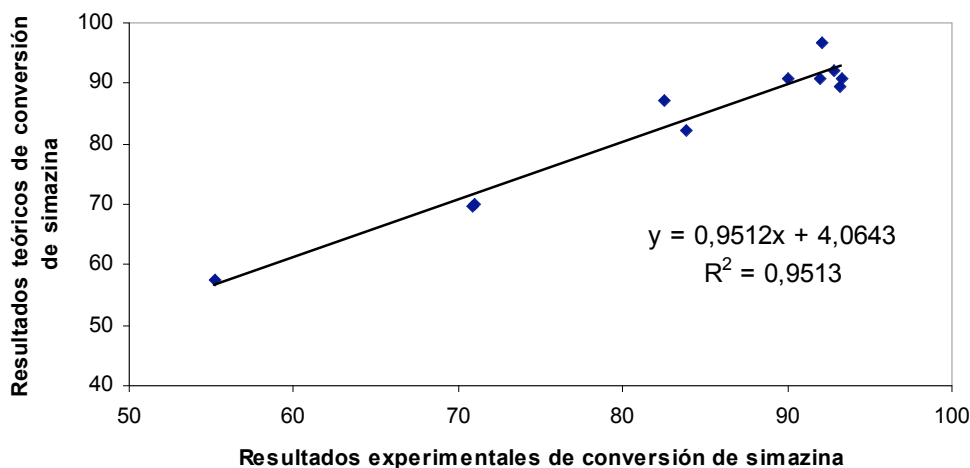
<b>Factor</b>	<b>Valor del Factor</b>	<b>P-Valor</b>
A: pH	13,6837	0,1857
B: [TiO <sub>2</sub> ]	446,5510	<b>0,0004</b>
AA	- 0,9436	0,0627
AB	- 15,4600	0,1067
BB	- 753,7370	<b>0,0285</b>

Se puede ver que sólo los factores B y BB presentan un p-valor por debajo de 0,05, adquiriendo relevancia en el modelo.

La ecuación que caracteriza el modelo resultante es:

$$\text{Conversión} = 6,71277 + 13,6837 \text{ pH} + 446,551 [\text{TiO}_2] - 0,943579 \text{ pH}^2 - 15,46 \text{ pH} [\text{TiO}_2] - 753,737 [\text{TiO}_2]^2$$

(17)

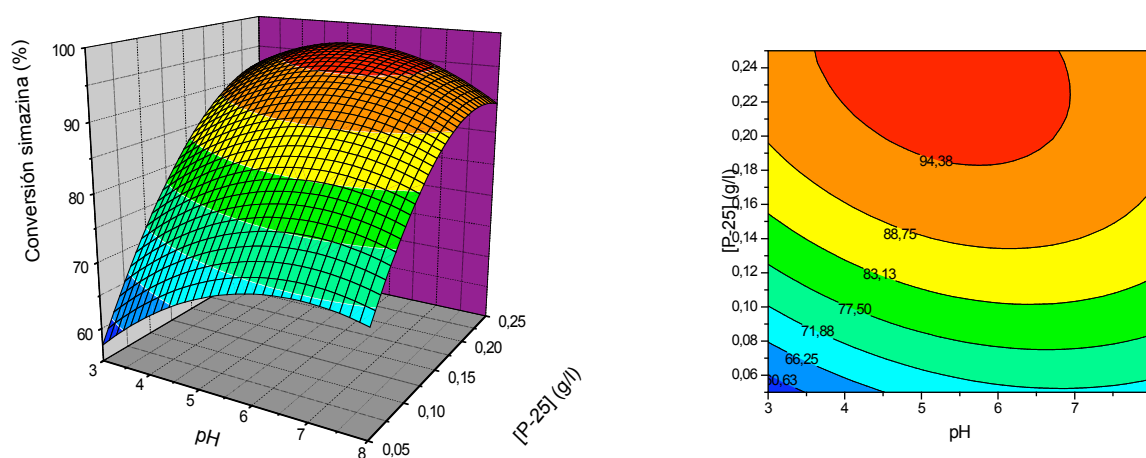


**Figura 20. Ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales a los 15 minutos de reacción.**

El coeficiente del ajuste de esta ecuación también resulta muy elevado, lo que unido a la linealidad de los resultados en todo su intervalo permite, aceptar el modelo propuesto para este caso, tal y como sucedió en los anteriores.

Por último, se analizará la tendencia de los datos obtenidos mediante los gráficos de respuesta y se obtendrán las condiciones óptimas:





**Figura 21. Superficies de respuesta para la conversión de simazina a los 15 minutos.**

De estas representaciones gráficas se puede observar a simple vista que la curvatura de la concentración de  $\text{TiO}_2$  permanece inalterada con respecto a los anteriores análisis, pero sin embargo la del pH varía notablemente. Sobre todo se puede visualizar en el valor más bajo de concentración, donde existe un pico con un mínimo a pH 3, pero se consigue mayor conversión en el otro extremo, a pH 8. Esto lo que nos indicará será que debemos evitar los pHs ácidos. Este razonamiento también se presenta en las zonas de conversión más elevada, donde la curvatura del eje del pH aumenta con respecto a los apartados anteriores.

Por otro lado, la tendencia a encontrar el óptimo en la mayor concentración y a valores de pH intermedios se mantiene con respecto a apartados anteriores, tal y como puede comprobarse en la siguiente tabla:

**Tabla 14. Resultados óptimos para la reacción de degradación de simazina tras 15 minutos.**

Factor	Valor Óptimo
pH	5,2666
$[\text{TiO}_2]$ (g/l)	0,2422
<i>Valor Óptimo de Conversión = 96,83 ± 2,22%</i>	

El valor óptimo de conversión a alcanzar está por encima del 95%, lo que constituye un 5% más que a los 10 minutos, y un 30% más que a los 6 minutos. Además, se repiten los resultados

obtenidos en apartados anteriores en lo que a las condiciones que propician dicho valor se refiere. Se obtendría con un pH próximo al natural y con 0,25 g/l de catalizador P-25.

• **Resultados Globales**

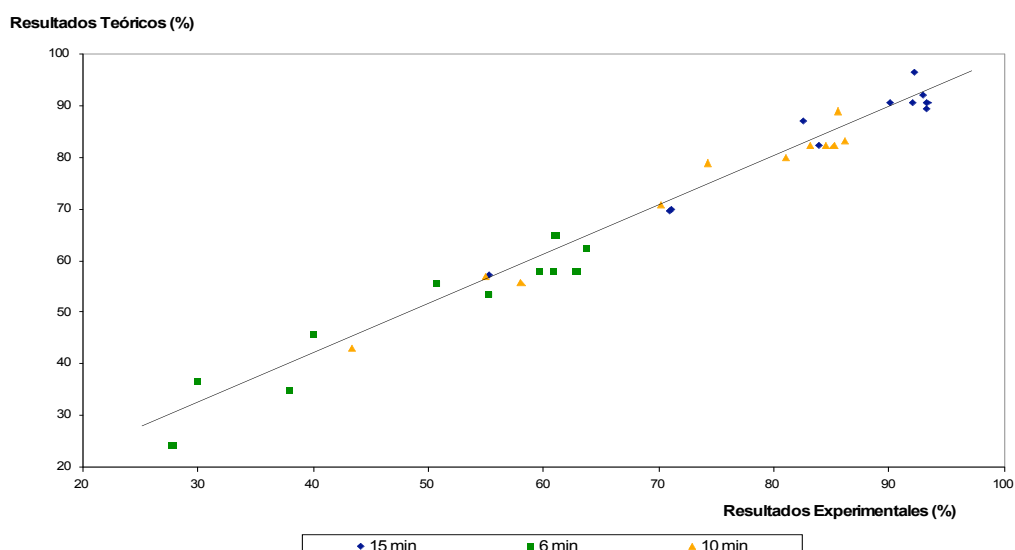
El resumen de los resultados obtenidos se puede presentar en la siguiente tabla:

**Tabla 15. Resultados óptimos obtenidos del diseño factorial.**

	<i>6 minutos</i>	<i>10 minutos</i>	<i>15 minutos</i>
<b>pH</b>	6,2881	5,8426	5,2666
<b>[TiO<sub>2</sub>] (g/l)</b>	0,2497	0,2344	0,2422
<b>Óptimo de Conversión</b>	<i>65,48%</i>	<i>89,38%</i>	<i>96,83%</i>

Como se puede observar, la concentración de TiO<sub>2</sub> permanece constante en todos ellos, con un valor aproximado de 0,25 g/l. A su vez, el pH varía solamente en un rango de una unidad, con el punto de pH natural como central, por lo que se puede afirmar que el óptimo global estará aquí. A su vez, destacar el incremento progresivo de la conversión máxima, recalando el alcance de más de un 95% en tan sólo 15 minutos

Por último, puede verse la concordancia entre los tres modelos se mediante la representación formada por el ajuste continuo de los tres modelos, mostrado en la Figura 22:



**Figura 22. Ajuste de los resultados obtenidos para los tres modelos.**

### 5.1.4 Búsqueda del camino de reacción

Con las condiciones de pH y de concentración de catalizador P-25 óptimas obtenidas en el apartado anterior, se procedió a la realización de una reacción que se prolongó durante 16 horas, con la finalidad de obtener información acerca de los intermedios formados en la degradación fotocatalítica de simazina, para poder proponer un posible camino de reacción.

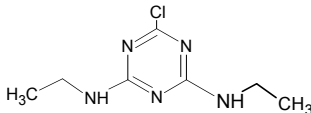
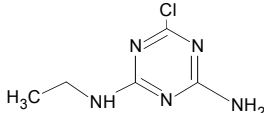
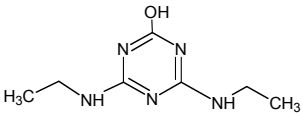
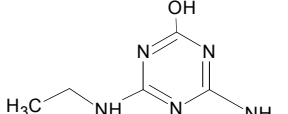
Las muestras obtenidas a lo largo de la reacción fueron analizadas mediante HPLC. Las condiciones empleadas se muestran a continuación:

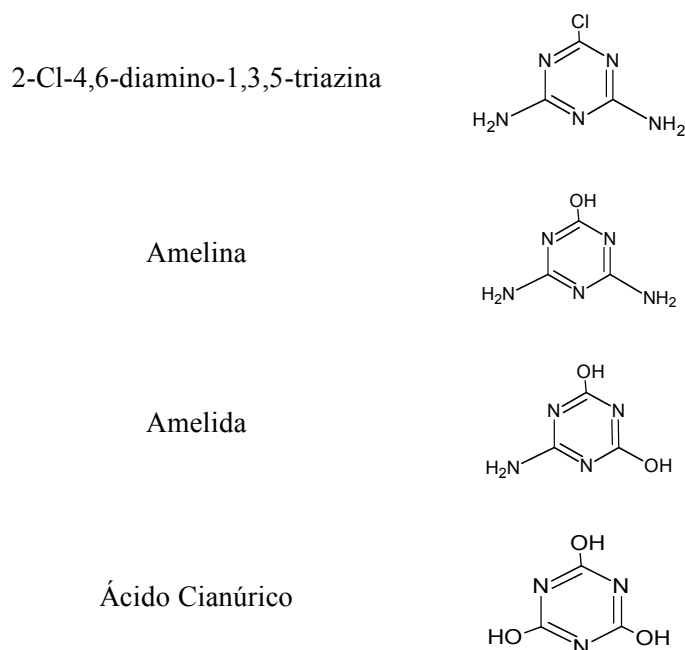
**Tabla 16. Condiciones de la reacción de búsqueda del camino de degradación de la simazina.**

Concentración P-25	Temperatura	Concentración simazina	pH	Tiempo de reacción
0,25 g/l	25 °C	5 ppm	Natural (5,35)	16 h

Tomando como referencia los datos indicados en la bibliografía respecto a la degradación de herbicidas del tipo s-triazinas, se utilizaron los patrones que se indican en la Tabla 17:

**Tabla 17. Intermedios presentes en el camino de degradación de simazina encontrado en la literatura.**

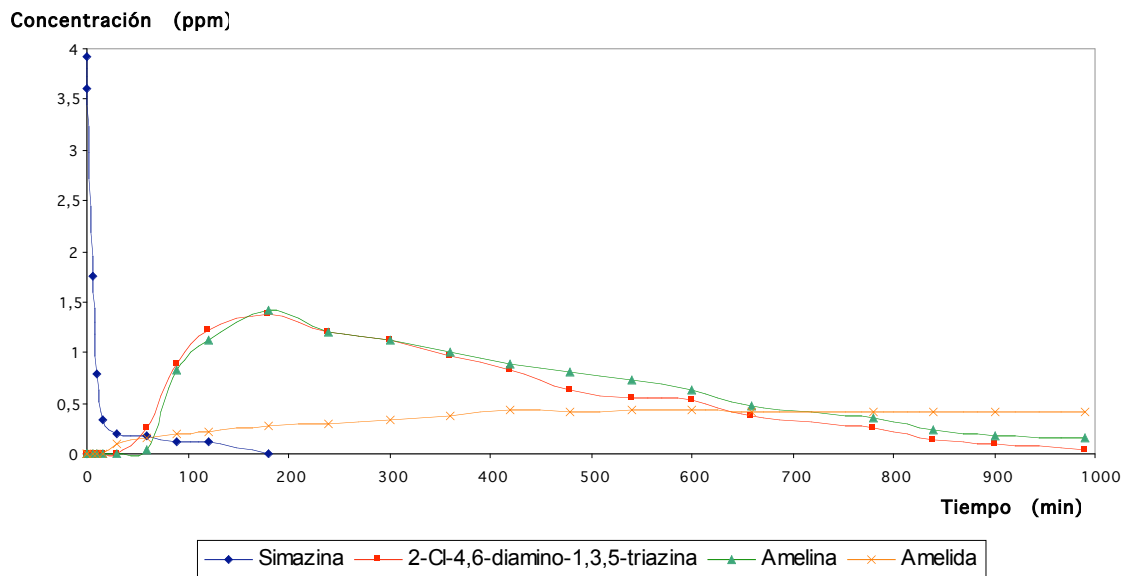
Nombre	Estructura Química
Simazina	
Desetilsimazina	
2-hidroxisimazina	
2-hidroxidesetilsimazina	



Con todos ellos se desarrolló un método cromatográfico adecuado y se realizaron los calibrados correspondientes, tal y como se ha indicado en el Montaje Experimental. El único problema residió en el calibrado del compuesto 2-hidroxisimazina, cuyo resultado no fue válido.

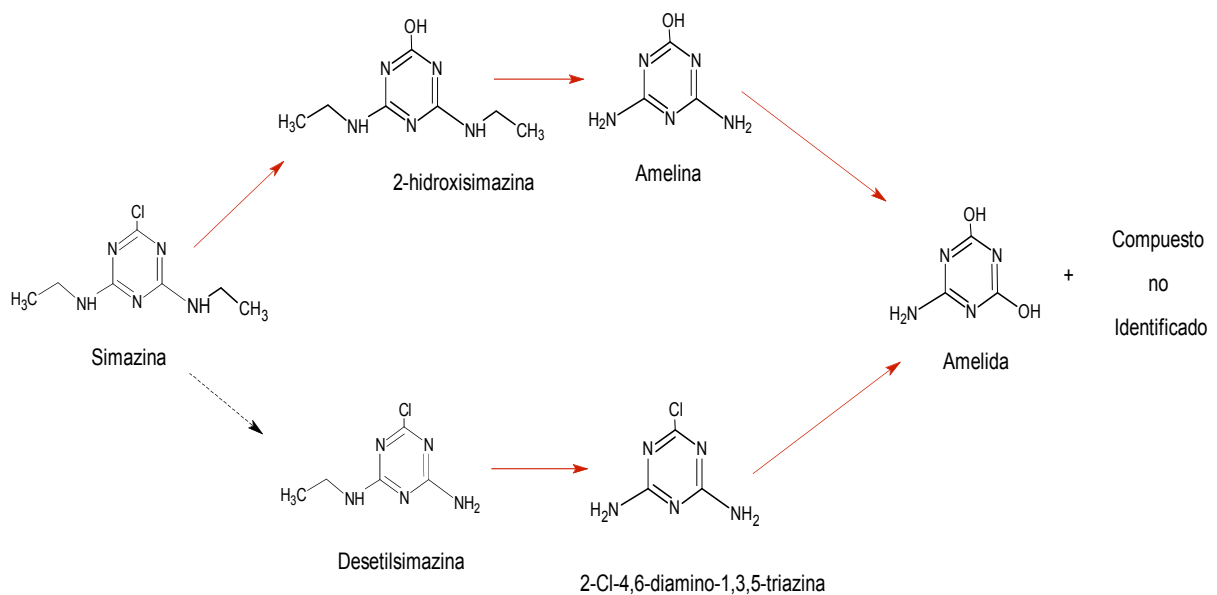
Durante el transcurso de la reacción, todos los intermedios presentes en la tabla anterior salvo el ácido cianúrico fueron detectados. De todos ellos, desetilsimazina y 2-hidroxidesetilsimazina, aunque identificados, no pudieron ser cuantificados correctamente por aparecer en concentraciones inferiores al límite de cuantificación del equipo.

Sí pudieron ser cuantificados simazina, 2-Cl-4,6-diamino-1,3,5-triazina, amelina y amelida, obteniéndose los perfiles de concentración que se muestran en la Figura 23:



**Figura 23.** Perfiles de concentración de los compuestos identificados a lo largo de la reacción.

A partir de los resultados obtenidos, se propone el mecanismo indicado para la degradación catalítica de simazina en la siguiente figura:



**Figura 24.** Camino propuesto para la degradación de simazina.

Respecto al camino propuesto hay que destacar los siguientes aspectos:

- El mecanismo de degradación no llega hasta la completa mineralización del herbicida ni a la formación de ácido cianúrico, como proponen algunos autores.
- Derivado del anterior punto, la detección tanto del compuesto 2-Cl-4,6-diamino-1,3,5-triazina como 2-hidroxisimazina, y el hecho de que no sea previsible que el 2-Cl-4,6-diamino-1,3,5-triazina se forme a través de la hidroxisimazina indica que la degradación de la simazina sigue dos vías: una, la hidroxilación del anillo por la sustitución del Cl tras el ataque de un radical hidroxilo, y la otra, la pérdida de ambas cadenas alifáticas. Ante la imposibilidad de determinar la cantidad de hidroxisimazina es imposible distinguir qué vía constituye la prioritaria, siendo este apartado un posible objeto de estudio posterior.
- La evolución de la concentración de 2-Cl-4,6-diamino-1,3,5-triazina y amelina parece indicar que el primero no puede derivar en el segundo, ya que se obtendrían direcciones opuestas, mientras que la curva del 2-Cl-4,6-diamino-1,3,5-triazina debería disminuir, como así ocurre, la de amelina debería aumentar fruto de su consecuente formación a raíz del anterior. Sin embargo, no ocurre así, sino que descienden paralelas. De esta forma, cabe pensar que el compuesto clorado sufre degradación hacia otro compuesto no identificable. Esta teoría puede ser respaldada por la observación en los cromatogramas pertenecientes a los momentos intermedios de la reacción de un compuesto no reconocible que ve aumentada su concentración conforme disminuye la del 2-Cl-4,6-diamino-1,3,5-triazina.
- Existe un factor desconcertante, y es la formación de amelida antes de que se haya producido la amelina. Esto implicaría que hay un intermedio, que debe ser la hidroxisimazina por los tiempos de reacción tan pequeños en los que se produce tal efecto, que es capaz de producir la sustitución de dos grupos amino por grupos hidroxilo directamente, lo que resulta bastante improbable, puesto que debería producirse antes la sustitución de los grupos etilo.

A lo largo de todo el estudio realizado con el pesticida simazina no se han presentado resultados de toxicidad. Sin embargo, estas pruebas fueron realizadas en estudios previos a este trabajo, en los que se observaba una notable disminución de este parámetro según avanzaba la reacción, paralelamente a la formación de los compuestos hidroxilados (amelina y amelida).

## ***5.2 Isoproturón: Búsqueda de variables alternativas para su degradación.***

En la segunda parte del trabajo realizado en el presente proyecto se investigó la eficacia de la degradación fotocatalítica en otro herbicida de una familia diferente a las s-triazinas. El elegido fue el isoproturón, de la familia de las fenilureas, a su vez incluido en la lista de sustancias prioritarias. Para ello se realizaron diversas pruebas introduciendo otros factores complementarios. Como en el apartado anterior, el análisis de las muestras de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos. A su vez se estudió la toxicidad de las muestras iniciales y finales para realizar un seguimiento de este parámetro a lo largo de las pruebas.

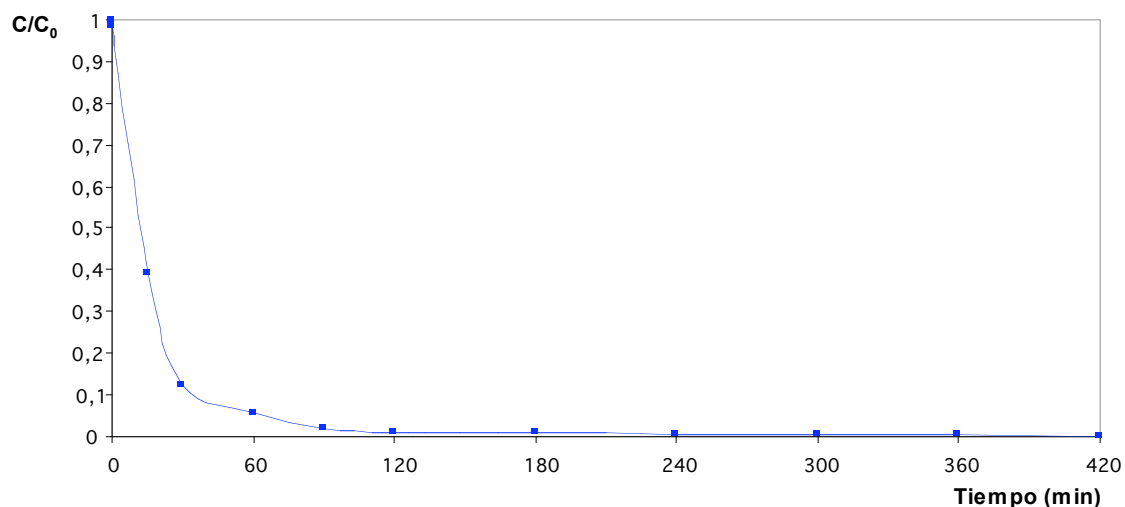
- *Evaluación de los condiciones iniciales de la degradación fotocatalítica de isoproturón (R1)*

En esta primera reacción se procedió a evaluar la situación de partida con respecto al contaminante de interés para comprobar si se produce su degradación, y en qué medida. Así, las condiciones empleadas fueron:

**Tabla 18. Condiciones de la reacción R1 para el isoproturón.**

<b>Concentración TiO<sub>2</sub></b>	<b>Temperatura</b>	<b>Concentración isoproturón</b>	<b>pH</b>	<b>Tiempo de reacción</b>
1 g/l	25 °C	25 ppm	Natural	7 h

Representando los valores de degradación del pesticida a lo largo del tiempo se obtiene:



*Figura 25. Degradación de isoproturón en R1.*

Observando este gráfico, se puede ver cómo la degradación a priori es buena, obteniendo una disminución considerable durante los primeros momentos de la reacción. Se puede afirmar que hacia las dos horas de la misma el pesticida se ha degradado prácticamente por completo.

Se realizó el análisis de la toxicidad tanto de la muestra inicial como de la final, a los 420 minutos de iniciarse la reacción, para comprobar si los productos finales mantienen la toxicidad, la disminuyen, o la aumentan. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 19:

**Tabla 19. Resultados de la toxicidad de la reacción R1 para el isoproturón.**

Dilución	Muestra inicial		Muestra final	
	Luminiscencia	Toxicidad (%)	Luminiscencia	Toxicidad (%)
0 %	5858	49.390	2347	45.400
6,25 %	5884	49.160	1928	55.200
12,5 %	5603	51.590	2264	47.350
25 %	5484	52.620	1798	58.250
50 %	4846	58.150	1585	63.230
100 %	1115	90.440	46	99.230



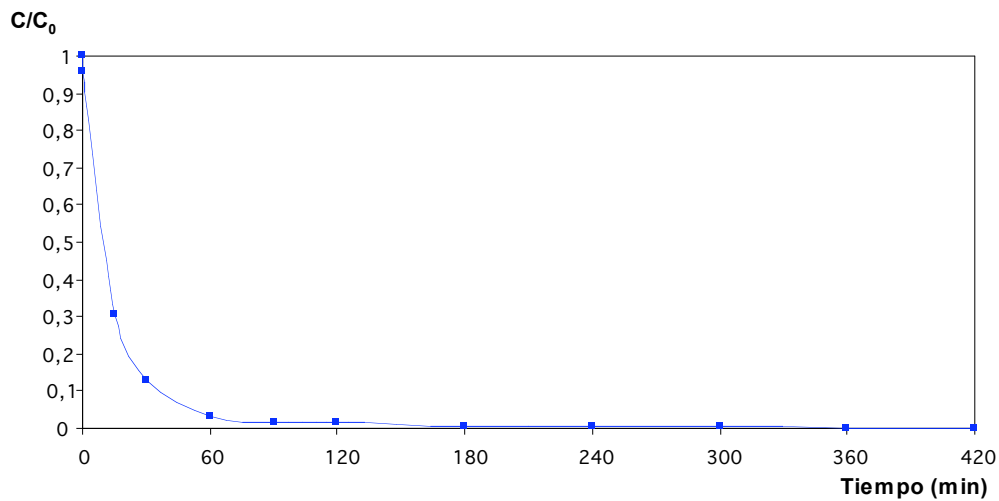
El límite para considerar una muestra como tóxica se establece en el 25 %. Como se puede observar, de esta manera ambas pueden considerarse completamente tóxicas en cualquier rango de dilución. La diferencia obtenida para la dilución más concentrada entre una muestra y otra no puede considerarse significativa debido a la gran dificultad para precisar con este tipo de análisis.

A la vista de los resultados obtenidos, tanto de velocidad de conversión del pesticida como de la toxicidad final de la muestra, y teniendo en cuenta que los procesos de degradación tienen como objetivo tanto reducir la concentración del contaminante de interés como la no formación de otras especies que puedan seguir infringiendo la normativa vigente, resulta prioritario el buscar determinadas variables presentes en el proceso de degradación que puedan hacer mejorar esta segunda propiedad. Será por tanto este punto el propósito principal de estudio para este apartado.

- Modificación del pH (R2 y R3)

En las siguientes reacciones se optó por la acidificación de la disolución hasta pH 3 (R2) y pH 4 (R3), para intentar provocar la formación de otros productos diferentes, que hagan viable el proceso de fotocatalisis de una manera en la que pueda haber una reducción en la toxicidad de la muestra final. Para esta modificación de pH se utilizó ácido sulfúrico en concentración 0,1 M, obtenido a partir de una disolución al 96 % de este mismo ácido.

Las restantes condiciones (concentración de catalizador, de contaminante, temperatura y duración de la reacción) permanecieron constantes para ambas reacciones, siendo el pH el único parámetro modificado. Los resultados obtenidos para la reacción a pH 3 se recogen en el siguiente gráfico:



*Figura 26. Degradación de isoproturón en R2.*

A la vista de los resultados, se puede adivinar una baja influencia del pH en la degradación, ya que estos se presentan prácticamente idénticos a los obtenidos en la primera reacción. Los resultados de toxicidad de la muestra final para la reacción R2, previo ajuste del pH a un valor comprendido entre 6 y 8,5 fueron:

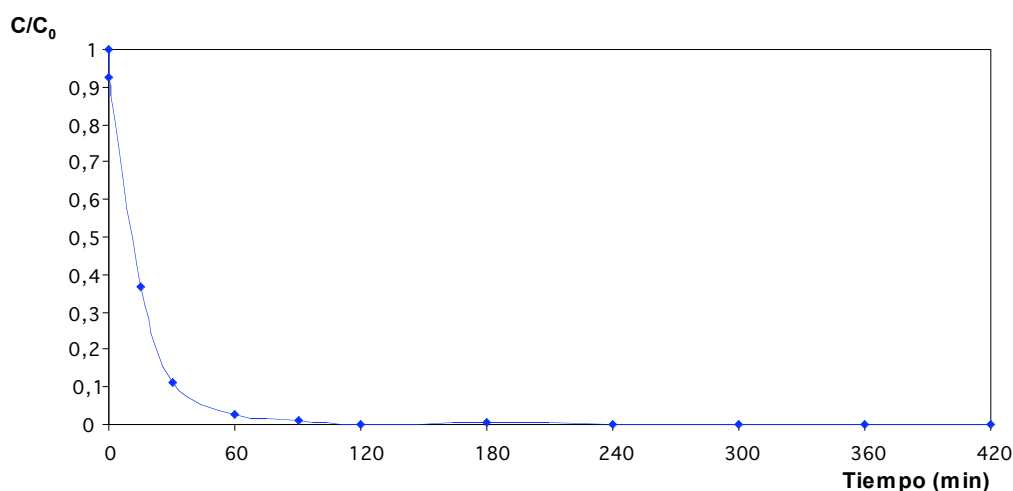
**Tabla 20. Resultados de la toxicidad de R2.**

Dilución	Muestra final	
	Luminiscencia	Toxicidad (%)
0 %	8981	10.080
6,25 %	1243	87.710
12,5 %	112	99.060
25 %	38	99.800
50 %	44	99.740
100 %	14	100.000

Se puede comprobar como esta primera modificación del pH no ha resultado ser beneficiosa para la reducción de la toxicidad de los productos finales resultantes, obteniendo incluso peores resultados que en la prueba anterior.

En el siguiente caso se prefirió no disminuir tanto el valor de este parámetro por si este exceso de acidez pudiera tornarse contraproducente. Por ello se eligió ajustarlo a un valor de 4, a la espera de los resultados para comparar entre ambas pruebas. El resto de condiciones de reacción quedaron fijadas en los mismos valores que en las reacciones anteriores.

La evolución de la conversión con el tiempo para esta reacción queda recogida en la siguiente representación:



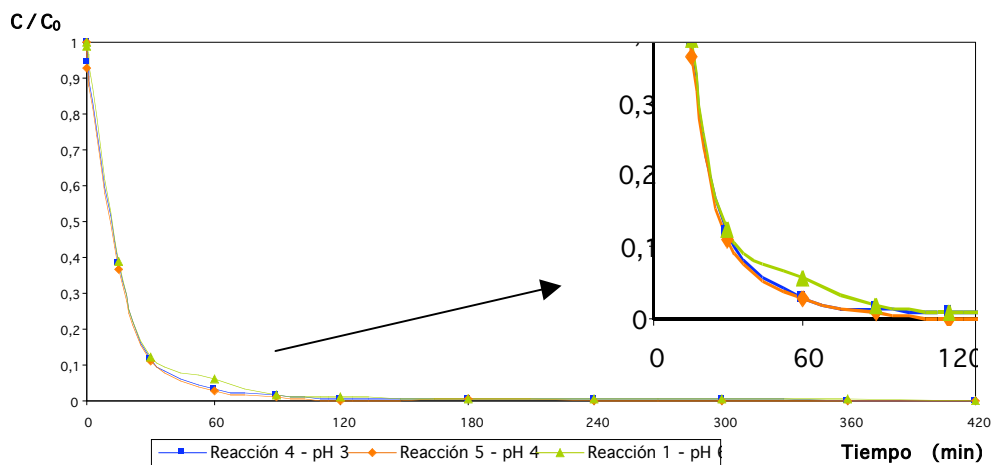
**Figura 27. Degradación de isotroturón en R3.**

Como se puede observar, los resultados también resultan ser notables. Sin embargo, se necesitaría de una comparativa con la reacción predecesora y la inicial para valorar cuál de ellas beneficia más al proceso de fotocatalisis. Los resultados obtenidos de la prueba de toxicidad realizada para esta reacción muestran una ligera mejoría con respecto a los anteriores, donde se produce una reducción en las diluciones de la muestra que superan el umbral de toxicidad, tal y como se puede observar en la tabla mostrada a continuación:

**Tabla 21. Resultados de la toxicidad de R3.**

Dilución	Muestra final	
	Luminiscencia	Toxicidad (%)
0 %	13609	5.482
6,25 %	12859	10.700
12,5 %	12341	14.300
25 %	11347	21.220
50 %	7888	45.280
100 %	289	98.140

Se pueden comparar las tres reacciones llevadas a cabo, con todas las variables constantes salvo el pH, que toma valores de 3, 4 y 6 (este último es el valor del pH natural de la disolución, el utilizado en la reacción R1) en el siguiente gráfico:



**Figura 28. Comparativa R1, R2 y R3. Ampliación de la zona de las primeras dos horas de reacción para mejor visualización.**

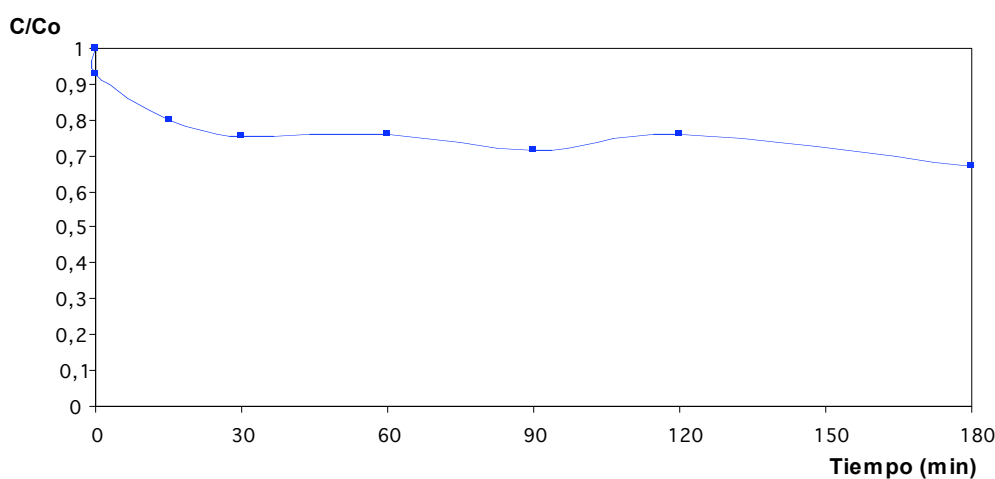
A la vista de la representación gráfica, se puede ver claramente como la diferencia entre los tres experimentos es prácticamente nula. El único momento en el que existe un ligero distanciamiento entre los valores resultantes se corresponde con la primera hora de reacción, instante que ha sido

ampliado en el margen superior derecho. Sin embargo, no es tan destacable como para sacar una conclusión lógica de él. Además, en los valores posteriores a este momento se vuelve a observar la similitud reinante antes de este punto. Por tanto, de la comparación de estos tres experimentos se puede llegar a la conclusión de que la modificación del pH hacia valores menores al natural no constituye una mejora del proceso de degradación fotocatalítica del isoproturón.

- Introducción de nitrógeno en lugar de aire para estudiar la reducción de isoproturón como vía de degradación (R4)

Debido a la constante toxicidad observada a lo largo de la primera reacción de degradación, se pensó en introducir nitrógeno puro en vez de aire, para, quitando el agente oxidante, intentar modificar el camino de reacción hacia otro que implique las reducciones de los compuestos en lugar de las oxidaciones. En este caso las condiciones elegidas son equivalentes a las de la reacción R1, salvo el período de reacción, que se redujo a sólo 3 horas.

Representando los valores de conversión del pesticida a lo largo del tiempo se obtiene:



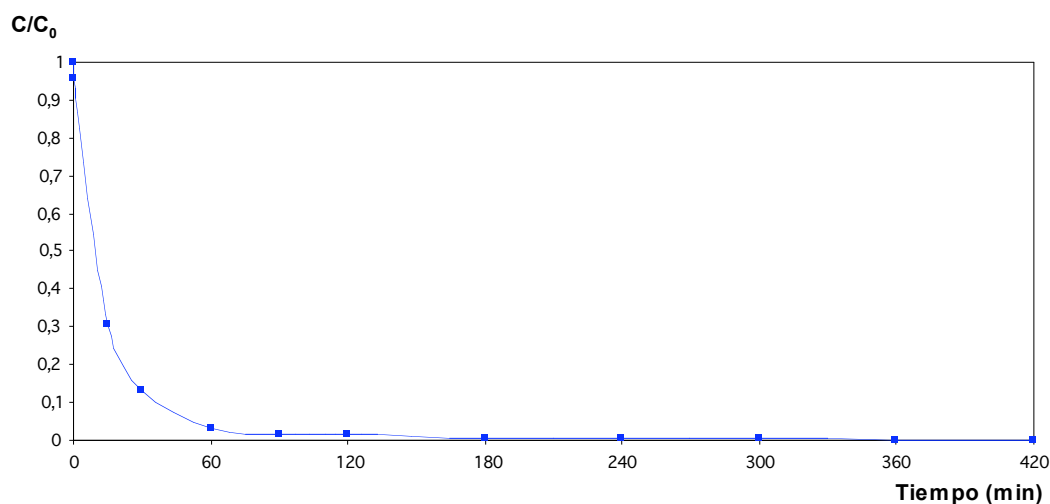
**Figura 29. Degradación de isoproturón en R4.**

Como se puede observar, la degradación es prácticamente nula, apenas se alcanza un 30 % de conversión en tres horas de reacción. Por tanto, queda descartada la vía de reducción para la degradación de isoproturón.

- Adición de compuestos inorgánicos (R5)

La apuesta de introducir agentes inorgánicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Au}^+$ ) se debe a que estos compuestos son capaces de modificar y acelerar en determinadas situaciones el camino de reacción [13] En este caso se optó por la introducción del catión  $\text{Cu}^{2+}$  en forma de nitrato trihidratado. Para ello, se calculó la cantidad necesaria a pesar para que la concentración de este nitrato de cobre fuera  $10^{-4}$  M en la disolución y se produjo la reacción con el resto de condiciones similares a las anteriores pruebas.

Representando los resultados de degradación obtenidos en esta reacción:



**Figura 30. Degradación de isotroturón en R5.**

De la observación de esta representación se puede ver a simple vista cómo los resultados son bastante similares a los obtenidos en la primera reacción, donde se puede llegar a una degradación prácticamente completa de isotroturón en torno a una hora de reacción. Posteriormente se analizarán conjuntamente los resultados de todas las reacciones para poder determinar en cual de ellas se producen los mejores valores.

En los cromatogramas de las muestras inicial y final se observó como el isotroturón, con un tiempo de retención próximo a los 17 minutos según el método elegido, es degradado completamente.

A su vez, se puede observar la presencia en ambas muestras de ciertos picos con un tiempo de retención próximo a los 5 minutos, que se correspondería con esta especie de cobre presente. Es necesario más que nunca por tanto, la realización de la prueba de toxicidad, puesto que al introducir

nuevas especies pueden haber modificado alguna condición de la reacción, que haya podido alterar el resultado obtenido para pruebas anteriores.

Los valores de toxicidad se pueden recoger en la tabla mostrada a continuación:

**Tabla 22. Resultados de la toxicidad de R5.**

Dilución	Muestra final	
	Luminiscencia	Toxicidad (%)
0 %	9111	OFF CURVE
6,25 %	4519	17.100
12,5 %	3884	28.870
25 %	1349	75.840
50 %	884	84.450
100 %	223	96.700

Los datos de la muestra inicial no son recogidos puesto que coinciden con los de la reacción R1. En este sentido, se han obtenido los resultados de la muestra final, a las 7 horas de reacción, obteniendo valores muy similares a los obtenidos en R1. La muestra se puede considerar tóxica prácticamente en todos los rangos de dilución. Sin embargo, por las características de esta reacción, donde se ha introducido  $\text{Cu}^{2+}$ , se procederá a la realización de una nueva prueba de toxicidad para una disolución de nitrato de cobre  $10^{-4}$  M.

Los resultados de esta prueba quedan recogidos en la Tabla 23:

**Tabla 23. Resultados de la toxicidad para la disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .**

Dilución	Muestra final	
	Luminiscencia	Toxicidad (%)
0 %	2987	5.584
6,25 %	1885	40.550
12,5 %	1529	51.840
25 %	885	72.270
50 %	456	85.880
100 %	34	99.270

Como se puede observar, la disolución de nitrato de cobre  $10^{-4}$  M presenta una elevada toxicidad. Por tanto, no se puede confirmar que la toxicidad mostrada en la reacción 3 sea como consecuencia de los productos intermedios de la misma, sino que podría deberse simplemente al cobre.

- Prueba con NaF para acelerar el proceso.

Según el trabajo de los investigadores *Youn-Chul Oh* y *William S.Jenks*, de la *Universidad de Iowa [22]*, la adición del ión fluoruro provoca la degradación del ácido cianúrico, que es una de las pocas especies orgánicas capaces de resistir el tratamiento de fotocatalisis.

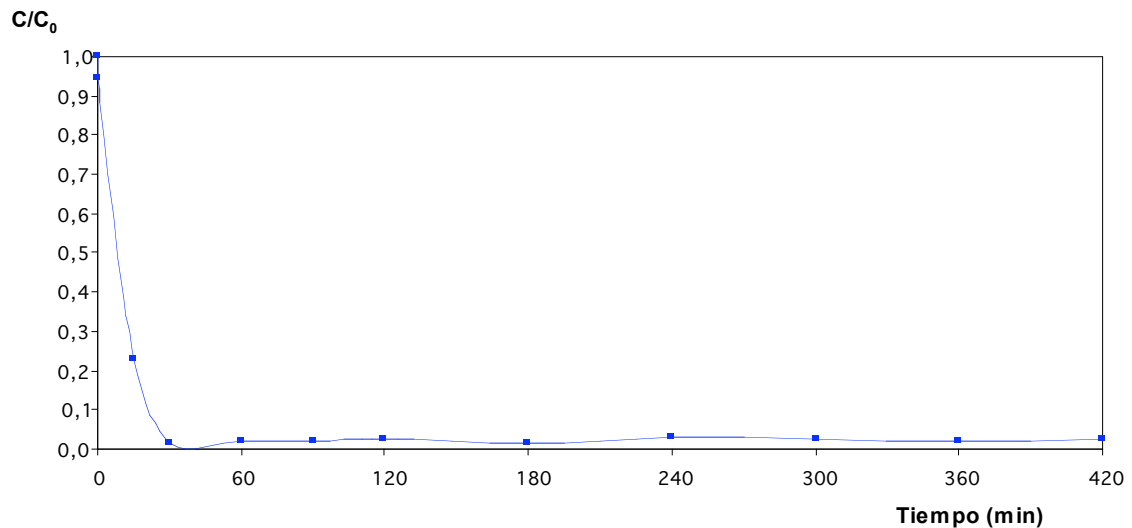
Ya que en todos los experimentos realizados en el presente trabajo se obtienen valores de toxicidad elevados, se pensó que podría ser debido a que permaneciera refractaria alguna especie. Además, los cromatogramas presentan un pico a un tiempo de retención próximo a los 5 minutos, que no desaparece tras 7 horas de reacción.

De esta forma se probó la acción de este anión siendo añadido en forma de fluoruro sódico, en concentración  $10^{-4}$  M, tal y como aconsejan en dicho trabajo, para una reacción de 7 horas de duración, introduciendo 25 ppm de isotroturón como acostumbramos. De esta forma, estudiamos



tanto la velocidad de degradación, como los productos formados, su evolución, y la toxicidad de la muestra final.

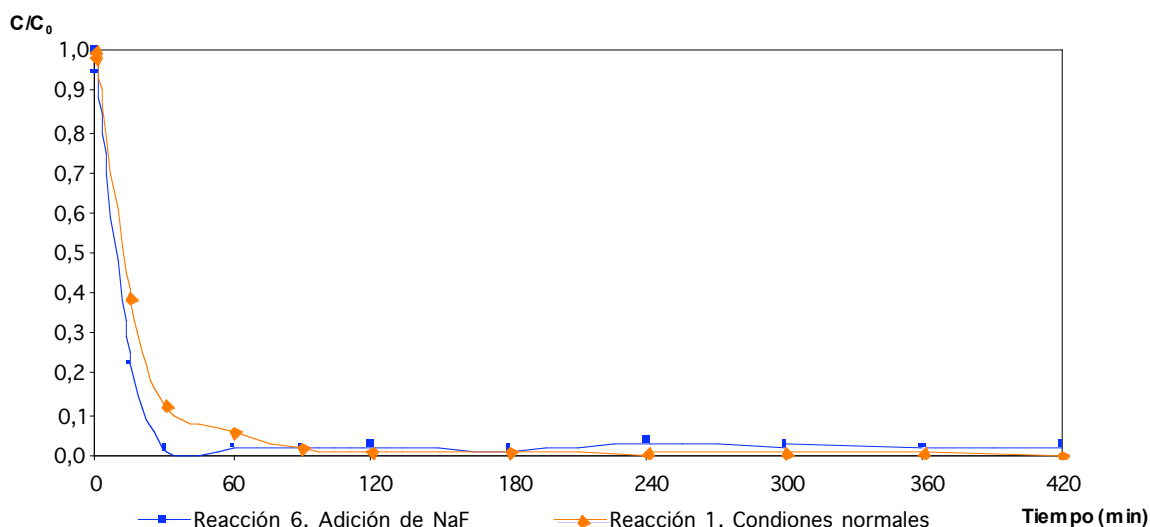
Con estas condiciones, si representamos la evolución de la degradación de nuestro herbicida con el tiempo de reacción se tiene:



*Figura 31. Degradación de isoproturón en R6.*

Observando esta representación, se puede observar cómo se produce la práctica totalidad de la degradación en apenas media hora.

Si comparamos estos resultados con los mejores resultantes de las pruebas anteriores podemos ver si ha habido alguna modificación en la velocidad de degradación tras la introducción de este anión fluoruro:



*Figura 32. Comparación de la degradación de isoproturón para R1 y R6.*

A la vista de estos resultados se puede comprobar cómo se incrementa notablemente la velocidad de degradación tras la adición de esta nueva especie. Aún así, se nota un cruce entre las tendencias próximo a los 90 minutos de reacción. Esta situación se debe simplemente a la baja concentración de isoproturón existente, ya que estamos cercanos al 100 % de conversión, estando cerca de los límites de cuantificación del equipo.

En el cromatograma correspondiente a la muestra final se ve la disminución en la concentración de isoproturón con respecto a la concentración de partida, pudiendo ser observada ya desde los primeros 30 minutos de reacción. Además, como se ha indicado anteriormente, se observan unos picos no identificados, a un tiempo de retención próximo a los 5 minutos, que son los causantes de la toxicidad de las muestras. Estos compuestos son completamente refractarios para todos los tratamientos propuestos. Por este motivo, podemos sacar como conclusión de esta reacción que se ha conseguido mejorar la velocidad del proceso pero no llevar a cabo una modificación en la vía de degradación o una efectividad mayor sobre aquellos compuestos secundarios.

## **6. Conclusiones y Recomendaciones**

Tras la realización del presente trabajo, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- La fotocatalisis heterogénea constituye una técnica rápida y eficaz para la degradación de ambos pesticidas. En los dos casos se consigue un porcentaje de degradación por encima del 95%. El tiempo para llegar a esta conversión se situó en torno a los 15 minutos para la simazina y en torno a los 30-60 minutos para el isoproturón., si bien en ninguno de los dos casos se consiguió alcanzar la mineralización completa (obtención de CO<sub>2</sub> como producto final).
- Las mejores condiciones obtenidas para la degradación de simazina corresponden a una concentración de catalizador de 0,25 g/L, al pH natural de la disolución de herbicida.
- En el proceso de degradación de la simazina se ha encontrado como factor clave para la obtención de mejores resultados la concentración de catalizador, siendo el pH un factor con menor relevancia.
- Se ha propuesto un camino de degradación de simazina a partir de los resultados experimentales. Destaca la no formación de los productos intermedios desetilsimazina y 2-hidroxidesetilsimazina, lo que indica que la reacción transcurre mediante la pérdida simultánea de las dos cadenas alifáticas de la s-triazina de partida.
- En el estudio del tratamiento fotocatalítico de isoproturón la única alternativa que ha mejorado el proceso frente a las condiciones iniciales ha sido la introducción del anión fluoruro en el medio de reacción, lo que permite acelerar la degradación del herbicida.

Una vez finalizado el presente trabajo, con el fin de poder mejorar las condiciones en futuros ensayos, se propone como complemento:

- Llevar a cabo una vía de investigación sobre los últimos productos de la degradación de la simazina (amelina, amelida y ácido cianúrico) para encontrar alguna condición en la que se produzca la rotura del anillo y la llegada hasta dióxido de carbono. Este aspecto resulta esencial para conseguir completar todo el camino de degradación.
- Ampliar el estudio del camino de degradación del pesticida simazina para intentar identificar los compuestos presentes en el mismo y que no han podido serlo en este trabajo, esto es, el producto resultante de la degradación del 2-Cl-4,6-diamino-1,3,5-triazina.

- Utilizar en la degradación de isoproturón otros compuestos catiónicos metálicos como  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  en diferentes concentraciones para intentar la formación de otros compuestos intermedios que puedan dar lugar a degradaciones más sencillas y completas que las obtenidas.

## ***7. Bibliografía***

- [1] Amorisco, A., Losito, I., Palmisano, F., Zambonin, P.G.. **“Photocatalytic degradation of the herbicide isoproturon: characterisation of by-products by liquid chromatography with electrospray ionisation tandem mass spectrometry”** Rapid Communications in Mass Spectrometry. Vol 19. 1507-1516 (2005).
- [2] Blesa, M.A. **“Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea”**. Texto colectivo elaborado por la Red Cyted VIII-G (2001).
- [3] Canle, L.M., Fernández, M. I., Santaballa, J.A. **“Developments in the mechanism of photodegradation of triazine-based pesticides”** Journal of Physical Organic Chemistry. Vol 18. 148-155 (2005)
- [4] E. Pelizzetti, C. Minero, y E. Pramauro **“Photocatalytic Process for Destruction of Organic Water Contaminants., Chem. Reactor Tech. for Environ Safe Reactors and Products”**. Kluwer Academic Publications, Netherlands, Vol 11. 577-608 (1993).
- [5] Garcés, L.F., Megía, E.A., Santamaría, J.J. **“La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales”** Revista Lasallista de Investigación. Vol.1. Nº 1. 83-92 (2004).
- [6] Haque, M.M., Muneer, M. **“Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide”** Journal of Environmental Management. Vol 69. 169-176 (2003).
- [7] Héquet, V., González, C., Le Cloirec, P., **“Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach”**. Water Resources. Vol 35. 4523-4260 (2001).
- [8] Herrmann, J.M. **“Heterogeneous photocatalysis; fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”**. Catalysis Today, Vol 53. 115-129 (1999).
- [9] Malato, S., Blanco, J., Estrada, C., Bandala, E., **“Degradación de plaguicidas”**. Applied Catalysis B: Environmental. Vol 30. 269-284 (2000).
- [10] Mangalampalli, V. Phanikrishna S., Valluri D., Machiraju S. **“Solar photocatalytic degradation of isoproturon over TiO<sub>2</sub>/H-MOR composite systems”** Journal of Hazardous Materials. Vol. 160. 568-575 (2008).
- [11] P.Ormad, S. Cortés, A. Puig y J.L. Ovelleiro, **“Decomposition of a dye intermediate, (H-acid) 1 amino-8-naphthol-3,6 disulfonic acid in aqueous solution by ozonation “** Water Resources., Vol 31, 2387-2391 (1997).

- [12] Palmisano, G., Addamo, M., Augugliaro, V., Caronna, T., García-López, E., Loddo, V. y Palmisano, L. **“Influence of the substituent on selective photocatalytic oxidation of aromatic compounds in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions”**. Chemical Communications, Vol 1. 1012-1014 (2006).
- [13] Parra, S., Sarria, V., Malato, S., Péringer, P., Pulgarin, C. **“Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metabromuron and isoproturon”** Applied Catalysis B:Environmental. Vol 27. 153-168 (2000).
- [14] Peiró, A.M. Tesis doctoral. **“Nuevas aportaciones al desarrollo en metodologías en química verde: Eliminación fotocatalítica de contaminante fenólicos y preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves”**. Universidad Autónoma de Barcelona (2003).
- [15] Porras, P. et al. **“Tratamiento de los desechos líquidos de la facultad de ingeniería por medio de Fotocatálisis”**. Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín. Vol 21. (dic. 2000).
- [16] Zhou Q., Pang L., Xie G., Xiao J., Bai H., **“Determination of Atrazine and Simazine in Environmental Water Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction with High Performance Liquid Chromatography”** Analytical Sciences. Vol 25. 73-76 (2009).
- [17] Skoog, D.A., West, D.M. Y Holler, J. **“Fundamentos de química analítica”**. Reverté, S.A. (1997)
- [18] Tixier, C., Meunier, L., Bonnemoy, F., Boule, P. **“Phototransformation of three herbicides: chlorbufam, isoproturon, and chloroturon. Influence of irradiation on toxicity”** International Journal of Photoenergy. Vol 2. 1-8 (2000).
- [19] **US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes**, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [20] Vasilios A. Sakkas, Md. Azharul Islam, Constantine Stalikas, Triantafyllos A. Albanis **“Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation”** Journal of Hazardous Materials. Vol 175, 33-44 (2010)
- [21] Chu W., Rao Y., Hui, W.Y. **“Removal of Simazine in a UV/ TiO<sub>2</sub> Heterogeneous System”** Journal of Agricultural and Food Chemistry. Vol 57. 6944-6949 (2009)
- [22] Ximena, C., Fabián, V. Tesis de Grado. **“Evaluación de un sistema de oxidación por fotocátalisis para la degradación del plaguicida “thiodan 35 ec” (i.a. endosulfán) a nivel de laboratorio”** Universidad de LaSalle (2008)



- [22] Youn - Chul Oh, William S. Jenks. **“Photocatalytic degradation of a cyanuric acid, a recalcitrant species”** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Vol. 162. 323-328 (2004).