



T É C N I C A S
DE ØXIDACIÓN
AVANZADA

P A R A L A
REDUCCIÓN /
ELIMINACIÓN

D E
FUNGICIDAS
EN MEDIO
ACUOSO





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA E INGENIERÍA QUÍMICA I

Programa regulado por el RD 99/2011: Programa Oficial de
Doutoramento en Química Ambiental e Fundamental

**Técnicas de oxidación avanzada para la reducción / eliminación
de fungicidas en medio acuoso**

Memoria de TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Zenydia Marín Rodríguez

Dirigida por:

Dr. Moisés Canle López

Dra. María Isabel Fernández Pérez

A Coruña, 2016

C 2081-2016
ISBN: 978-84-617-6811-0

Dr. **Moisés Canle López** y Dra. **María Isabel Fernández**, profesores de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN:

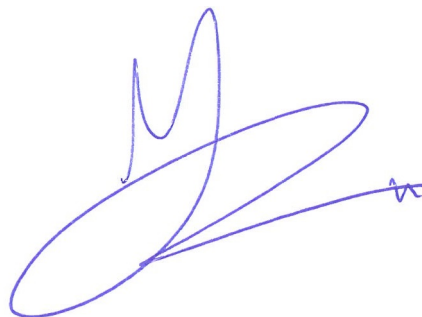
Que la Tesis doctoral adjunta titulada “**Técnicas de oxidación avanzada para la reducción / eliminación de fungicidas en medio acuoso**” presentada por Doña **Zenydia Marín Rodríguez** para optar al grado de Doctora en Química Ambiental y Fundamental, ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Química Física e Ingeniería Química I.

Considerando que se ha concluido, autorizan su presentación en la Universidade da Coruña para que pueda ser evaluada por el tribunal que corresponda.

Y para que así conste donde proceda, firman la presente autorización en A Coruña 21 de octubre de 2016.



Fdo. Moisés Canle López



Fdo. María Isabel Fernández Pérez

***A mis padres Leonardo y Hermela,
mis hermanos Carolina y Nelson,
y a mi marido Pablo,
la razón de mi ser.***

En la presente Tesis Doctoral se han estudiado los procesos de oxidación avanzada (AOPs) para la reducción / eliminación de fungicidas en disolución acuosa. Estos métodos de tratamiento de aguas han surgido como una alternativa a los procesos convencionales que, en muchas ocasiones, no se han mostrado suficientemente eficientes para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes (COEs), los cuales se detectan en cada vez mayor número como consecuencia tanto de la mejora de la sensibilidad de las técnicas analíticas como de su mayor utilización.

En concreto se han estudiado la fototransformación directa y fotocatalizada de tres fungicidas postcosecha: Tiabendazol (TBZ), Imazalil (IMZ), y *orto*-Fenilfenol (OPP), comúnmente aplicados a los cítricos como un cóctel. Por lo general, estos fungicidas son eliminados por lavado, y los residuos generados van directamente a las aguas residuales.

En primer lugar, se realizó una revisión en profundidad sobre los AOPs aplicados para la degradación de los fungicidas bencimidazoles, imidazoles y derivados fenólicos, familias a las cuales pertenecen los COEs tratados en esta tesis, ya que se recibió una invitación para realizar un artículo de revisión sobre este tema.

A partir de los datos obtenidos, la fototransformación directa con irradiación UV-B (254 nm) de IMZ, de TBZ y de OPP se mostró como un tratamiento poco eficaz para la eliminación de estos fungicidas, ya que, a pesar que se disminuye su cuantía (72 % TBZ en 300 min, 72 % IMZ en 180 min, 83 % OPP en 180 min), solo una parte de los mismos es mineralizada (3,7 % TBZ, 0,7 % IMZ y 2,3 % OPP). Los tiempos de vida media para la fototransformación de TBZ, IMZ y OPP fueron 221; 22,4 y 2,6 min, respectivamente.

Además, se observó que para este proceso en el caso de los fungicidas TBZ e IMZ, la concentración de O₂ presente en el medio no influye en la fototransformación, lo que indica que solo está involucrado el estado excitado singlete de los mismos. Por el contrario, para el fungicida OPP el O₂ mostró una clara participación, tanto por los resultados cinéticos observados, en presencia y ausencia de O₂, como por la identificación de un peróxido, fotoproducto típico de

procesos que involucran el estado excitado triplete de O₂. De lo cual se deduce que en la fototransformación de OPP están involucrados tanto su estado excitado singlete como el triplete.

A partir de los estudios cinéticos realizados, así como de la identificación de los fotoproductos por HPLC-DAD y HPLC-MS, se propuso un mecanismo de fototransformación para cada uno de los fungicidas estudiados, lo que serviría de base para facilitar el control del proceso.

Para el OPP la fotocatalisis mostró ser un tratamiento eficaz para su eliminación, con una mineralización del 40 % en 180 min. Por otra parte, los resultados obtenidos para el TBZ y el IMZ indican que en las condiciones estudiadas no ocurre una mineralización considerable. Los tiempos de vida media para la fototransformación directa por irradiación UV-A (365 nm) IMZ y OPP fueron 30 y 330 min, respectivamente, aunque, para la fototransformación catalizada - irradiando en las mismas condiciones- de IMZ y OPP fue 11,5 y 96,3 min, respectivamente.

Por último, se realizó un estudio de la actividad fotocatalítica para diferentes catalizadores nanoestructurados en la fototransformación de OPP, con un control exhaustivo de diferentes variables que intervienen en este tipo de procesos: el tipo y la concentración de catalizador en suspensión y en "*films*", la concentración de oxígeno en el medio, la concentración inicial de OPP y el flujo radiante. Como catalizador de referencia se utilizó una forma comercial de dióxido de titanio Degussa (Evonik) P25, compuesta por 78:14:8 de anatasa, rutilo y fase amorfa.

Nesta Tese Doutoral estudáronse os procesos de oxidación avanzada (AOPs) para a redución / eliminación de funxicidas en disolución acuosa. Ditos procesos xurdiron como alternativa aos procesos convencionais de tratamento de augas que, en moitas ocasións, non son eficientes para a eliminación de contaminantes orgánicos emerxentes (COEs), que se detectan en cada vez maior número como consecuencia da mellora da sensibilidade das técnicas analíticas.

En concreto estudouse a fototransformación directa e fotocatalizada de tres funxicidas postcolleita: Tiabendazol (TBZ), Imazalil (IMZ), e *orto*-Fenilfenol (OPP), comúnmente aplicados aos cítricos coma un cóctel. Polo xeral, estes funxicidas son eliminados por lavado, e os residuos xerados van directamente ás augas residuais.

En primeiro lugar, levóuse a cabo unha revisión en profundidade sobre os AOPs aplicados para a degradación dos funxicidas bencimidazoles, imidazoles e derivados fenólicos, familias ás que pertencen os COEs tratados nesta tese, xa que se recibíu unha invitación para realizar un artigo de revisión sobre este tema.

A partires dos datos obtidos, a fototransformación directa con irradiación UV-B (254 nm) de IMZ, de TBZ y de OPP amosou ser un tratamento pouco eficaz para a eliminación destes funxicidas, xa que, a pesares de que se reduce a presenza dos diferentes funxicidas (72 % TBZ en 300 min, 72 % IMZ en 180 min, 83 % OPP en 180 min), só unha parte dos mesmos é mineralizada (3,7 % TBZ, 0,7 % IMZ y 2,3 % OPP). Os tempos de vida media de fototransformación da TBZ, IMZ e OPP foron 221; 22,4 e 2,6 min, respectivamente.

Ademais, observouse que na fototransformación directa dos funxicidas TBZ e IMZ a concentración de O₂ presente no medio non inflúe no proceso, o que indica que solo está involucrado o estado excitado singulete de estes dos funxicidas. Pola contra, para o funxicida OPP o O₂ amosou unha clara participación, o que se comproba tanto polos resultados cinéticos observados en presenza e ausencia de O₂ como pola identificación dun peróxido que é un fotoproducto típico de procesos que involucran o estado excitado triplete do O₂. Dedúcese que na

fototransformación do OPP está involucrado tanto o seu estado excitado singulete coma o triplete.

A partires dos estudos cinéticos desenvueltos, así como da identificación dos fotoproductos por HPLC-DAD e HPLC-MS, propónse un mecanismo de fototransformación para cada un dos fungicidas estudados, que sirva de base para facilitar o control do proceso.

Para OPP, a fotocatalise amosou ser un tratamento eficaz para a súa eliminación, cunha mineralización do 40 % en 180 min. Sen embargo, nos resultados obtidos para os outros dous fungicidas evidénciase que nas condicións estudadas non se produce unha fotodegradación considerable. Os tempos de vida media de fototransformación directa por irradiación UV-A (365 nm) e OPP IMZ foron 30 e 330 minutos, respectivamente, aínda que, para a fototransformación catalizada - irradiando baixo as mesmas condicións - de IMZ e OPP foi 11,5 e 96,3 min, respectivamente.

Por último, levouse a cabo un estudo da actividade fotocatalítica para diferentes catalizadores nanoestructurados, cun control exhaustivo de diferentes variables que interveñen neste tipo de procesos: o tipo e concentración de catalizador en suspensión e en *films*, a concentración de oxíxeno no medio, a concentración inicial de OPP e o fluxo radiante. Como catalizador de referencia utilizouse unha forma comercial de dióxido de titanio Degussa (Evonik) P25, composta por 78:14:8 de anatasa, rutilo e fase amorfa.

In this PhD Thesis we have studied the advanced oxidation processes (AOPs) for the reduction / elimination of fungicides in aqueous medium. These processes have emerged as an alternative to conventional water treatment processes that, in many cases, are not efficient toward the elimination of emerging organic pollutants (EOPs), that are detected in increasing number as a consequence of improvements in the sensibility of analytical techniques.

More specifically, we have studied the direct and photocatalyzed transformation of three post-harvest fungicides: Thiabendazole (TBZ), Imazalil (IMZ), and *ortho*-Phenyl Phenol (OPP), commonly applied as a coctel to citric fruits. Generally, these fungicides are eliminated by washing, and the generated residues go directly to residual waters.

First, we carried out an in-depth review of the different AOPs that are currently being applied for the degradation of fungicides (benzimidazoles, imidazoles and phenol derivatives), the different families to which the COEs dealt with in this Thesis belong, as we received an invitation to write up a review article on this topic.

Based on the data obtained, direct phototransformation with irradiation UV-B (254 nm) for IMZ, TBZ and OPP showed a low efficiency for the elimination of these fungicides, since though their presence is reduced with (72 % TBZ in 300 min, 72 % IMZ in 180 min, 83 % OPP in 180 min), just a part of them is mineralized (3.7 % TBZ, 0.7 % IMZ and 2.3 % OPP). The lifetimes for phototransformation of TBZ, IMZ and OPP were 221; 22.4 y 2.6 min, respectively.

Moreover, it is observed that for this process in the case of TBZ and fungicides IMZ, the presence of O₂ in the reaction media does not affect the direct phototransformation of TBZ and IMZ, which suggests that only their excited singlet state is involved in the phototransformation of both fungicides. On the contrary, O₂ showed a clear influence in the case of OPP, which is supported by both the obtained kinetic results and the observed photoproducts. A peroxide was found as a product, which implies the involvement of excited triplet state of O₂;

consequently both excited singlet and triplet states of O₂ play a role in the phototransformation of OPP.

Based on detailed kinetic studies, as well as on the identification of the corresponding photoproducts by HPLC-DAD and HPLC-MS, we propose a phototransformation mechanism for each of the studied fungicides, that can serve as a basis to control the process.

Photocatalysis showed to be an efficient process for the elimination of OPP, with 40% mineralization in 180 min. However, the results obtained for the other two fungicides show a negligible photodegradation in the studied conditions. The lifetimes for direct self-transformation by UV-A irradiation (365 nm) IMZ and OPP were 30 and 330 min, respectively, although, for photocatalyzed transformation - in the same irradiation conditions - IMZ and OPP were 11.5 and 96.3 min, respectively.

Finally, we carried out a study of the photocatalytic activity for different nanostructured photocatalysts, with exhaustive control of different variables influencing this kind of processes: type and concentration of catalyst in suspension and in films, concentration of oxygen in the medium, initial concentration of OPP and radiant flux. As a reference catalyst, we used a commercial form of titanium dioxide, Degussa (Evonik) P25, composed of 78:14:8 anatase, rutile and amorphous phase.

Agradecimientos

Después de muchos años y muchos sinsabores que en ocasiones me hicieron creer que no iba alcanzar este logro, hoy puedo decir “lo logre”, pero esto no hubiera sido posible sin el apoyo de tantas personas que han pasado a lo largo de mi vida.

En primer lugar agradecer a los Dres. Moisés Canle, Isabel Fernández y Arturo Santaballa por sus conocimientos, su orientación, su dedicación, su paciencia, su cercanía y su constante ejemplo del buen hacer.

A los Dres. Joaquim Faria, Claudia Gomes y Rita Marques, y su equipo del LCM por acogerme durante tres meses y hacer que mi estancia en Porto fuera productiva y agradable.

A mis compañeros de laboratorio ahora doctores Cris y Sonia por ayudarme en mis comienzos. A Mykyta por la compañía y las charlas en inglés. A la Dra. Victoria García por esas agradables conversaciones durante el café.

Agradezco a los profesores Antonio Peña y Matilde Salamanca por su colaboración y apoyo al emprender este viaje.

A mis amigas Diana, Rosa por su amistad sincera, a Rosane por su cariño y paciencia, y a Kathe por compartir conmigo sus conocimientos y mostrarme tantas veces el camino a seguir, esto no habría sido lo mismo sin ti.

A mis amigas del alma Milena e Ivonne porque desde la distancia siempre han estado conmigo dándome todo su aliento, apoyo y cariño.

A mi nueva familia Mayka, Manolo y Bea por dejarme ser parte ésta, por quererme y cuidarme tanto. A Gloria y Angélica por estar pendientes de mí y apoyarme en todo momento.

A Piojito, Sasha, Net y Lolo por su compañía y amor incondicional.

A mis padres por todo el esfuerzo, el sufrimiento, la dedicación, el buen ejemplo, la comprensión y su gran apoyo en todas las etapas de mi vida. Este es también su logro.

A mi hermana Carolina por los sacrificios que ha hecho por mí, por ser mi ejemplo a seguir, por su amor incondicional, porque más que mi hermana eres mi segunda madre. A mi hermano Nelson por su apoyo y afecto. A mis sobrinos Julian, Xabi, Jamie, Roni, Sabela y Aaron por tanto cariño.

Por último a mi alma gemela, a mi amigo, compañero, confidente, a mi marido Pablo quien sin ninguna duda ha sido el pilar fundamental de este logro, gracias por tu paciencia, por tanto amor y todo el esfuerzo que has hecho para que pudiera conseguirlo.

No quiero terminar sin agradecer a una persona muy importante en mi vida que ya no está, pero que tengo presente todos los días, gracias Dianita por empezar esta aventura conmigo y por todo el cariño y apoyo que me diste.

Tabla de contenido

Resumen.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Agradecimientos.....	vii
Tabla de contenido.....	ix
Lista de figuras.....	xv
Lista de tablas.....	xxiii
Abreviaturas.....	xxvii
CAPÍTULO I	1
1 Introducción general.....	3
1.1 Objetivos.....	9
Referencias.....	13
CAPÍTULO II	17
2 Antecedentes bibliográficos.....	19
2.1 Biocidas y pesticidas.....	19
2.1.1 Biocida.....	19
2.1.1.1 Mecanismo de acción.....	19
2.1.2 Pesticidas.....	21
2.1.2.1 Clasificación de los pesticidas.....	21
2.1.2.2 Destino medioambiental de los pesticidas.....	28
2.1.3 Fungicidas.....	29
2.1.3.1 Clasificación de fungicidas.....	30
Referencias.....	45
2.2 Fotoquímica.....	65
2.2.1 Introducción.....	65
2.2.2 Transiciones electrónicas permitidas.....	70

2.2.3	Leyes de la fotoquímica.....	73
2.2.4	Diferencias entre el estado electrónico excitado y el fundamental	74
2.2.5	Vías de relajación de moléculas en estado electrónico excitado..	75
	Referencias.....	81
2.3	Procesos fotoquímicos de oxidación avanzada para la fotodegradación de fungicidas.....	83
2.3.1	Introducción.....	83
2.3.2	Fotólisis directa e indirecta de fungicidas en disolución acuosa...	89
2.3.2.1	Bencimidazoles.....	91
2.3.2.2	Imidazoles.....	98
2.3.2.3	Derivados fenólicos.....	99
2.3.3	Fotocatálisis heterogénea de fungicidas.....	103
2.3.3.1	Bencimidazoles.....	110
2.3.3.2	Imidazoles.....	117
2.3.3.3	Derivados fenólicos.....	123
2.3.4	Proceso foto-Fenton para la reducción/eliminación de fungicidas....	127
2.3.4.1	Bencimidazoles.....	128
2.3.4.2	Imidazoles.....	131
2.3.4.3	Derivados fenólicos.....	132
2.3.5	Degradación de fungicidas en disolución acuosa por acción del radical hidroxilo.....	133
2.3.5.1	Proceso H ₂ O ₂ /UV.....	134
2.3.5.2	Proceso O ₃ /UV.....	134
2.3.6	Otros procesos de interés.....	136
2.3.6.1	Fotólisis del peroxodisulfato.....	136
2.3.6.2	Sonoquímica.....	137
2.3.6.3	Radiólisis.....	137

Referencias.....	139
CAPÍTULO III	157
3 Procedimiento experimental	159
3.1 Metodología General.....	159
3.2 Fototransformación Directa	162
3.2.1 Condiciones para la fototransformación directa de TBZ.....	163
3.2.2 Condiciones para la fototransformación directa de IMZ.....	164
3.2.3 Condiciones para la fototransformación directa de OPP	164
3.3 Fototransformación Catalizada	165
3.3.1 Fase Oscura	165
3.3.2 Fase Lumínica	166
3.3.3 Estudio de la actividad de fotocatalizadores en suspensión y en <i>films</i> con el fungicida OPP	166
3.3.3.1 Fase Oscura.....	171
3.3.3.2 Fase Lumínica.....	172
Referencias.....	173
CAPÍTULO IV	175
4 Análisis de resultados	177
4.1 Tiabendazol.....	177
4.1.1 Fototransformación en estado estacionario a 254 nm	177
4.1.1.1 Influencia de la concentración de O ₂	181
4.1.1.2 Cálculo del rendimiento cuántico de fototrasformación.....	183
4.1.2 Fototransformación Catalizada.....	184
4.1.2.1 Adsorción en fase oscura.....	184
4.1.2.2 Fase lumínica.....	185
4.1.3 Análisis e identificación de fotoproductos	186
4.1.4 Mecanismo de Reacción	192

4.2	Imazalil	195
4.2.1	Fototransformación en estado estacionario a 254 nm	195
4.2.1.1	Influencia de la concentración de O ₂	199
4.2.1.2	Análisis e Identificación de fotoproductos	201
4.2.1.3	Mecanismos de Reacción	206
4.2.2	Fototransformación Catalizada.....	209
4.2.2.1	Adsorción en Fase Oscura.....	209
4.2.2.2	Fase lumínica.....	211
4.2.2.3	Análisis e Identificación de fotoproductos	213
4.2.2.4	Mecanismo de Reacción	218
4.3	<i>orto</i> -Fenilfenol	221
4.3.1	Fototransformación en estado estacionario a 254 nm	221
4.3.1.1	Influencia de la concentración de O ₂	226
4.3.1.2	Análisis e identificación fotoproductos	228
4.3.1.3	Mecanismo de Reacción	235
4.3.2	Fototransformación Catalizada.....	238
4.3.2.1	Adsorción en Fase Oscura.....	238
4.3.2.2	Fase Lumínica.....	239
4.3.3	Estudio de la actividad de diferentes fotocatalizadores en suspensión y en <i>films</i>	241
4.3.3.1	Optimización de parámetros para el sistema con reactor de cuarzo y filtro BP 365 nm	242
4.3.3.2	Estudio de la actividad de fotocatalizadores en la fototransformación catalítica de OPP	254
4.3.3.3	Estudio de catalizadores en la fototransformación catalizada de OPP para el sistema con reactor de cuarzo y LED	260
4.3.3.4	Estudio de catalizadores en la fototransformación catalizada de OPP, para el sistema con reactor de cuarzo y filtro LP 400	262

4.3.3.5	Análisis e identificación de fotoproductos.....	265
4.3.3.6	Mecanismo de Reacción.....	267
	Referencias.....	271
	Conclusiones.....	277
	Conclusións.....	281
	Conclusions.....	285
	Anexos: Contribuciones científicas.....	287

Contenido del CD-ROM

1. Copia de la tesis en formato PDF
2. Anexos

Lista de figuras

Figura 2.1 – Estructura química de diversos pesticidas OP.	22
Figura 2.2 – Clasificación estructural de los pesticidas OC.....	24
Figura 2.3 – Estructura química de los carbamatos y de algunos pesticidas carbamatos.....	25
Figura 2.4 – Estructura química de las S-triazinas.	26
Figura 2.5 - Factores ambientales que influyen en el destino de los pesticidas después de su aplicación.[38]	29
Figura 2.6 – Estructura química para algunos fungicidas bencimidazoles.	34
Figura 2.7 – Estructura química para algunos fungicidas imidazoles.....	39
Figura 2.8 - Estructura química de diversos fenilfenoles.....	41
Figura 2.9 - Procesos fotoquímicos y fotofísicos.	66
Figura 2.10 - Diagrama de orbitales moleculares de moléculas orgánicas.	67
Figura 2.11 - Representación de (a) un estado fundamental singlete; (b) un estado excitado singlete.....	68
Figura 2.12 - Representación de los electrones en el HOMO de la molécula irradiada.	68
Figura 2.13 - Diagrama de un sistema de absorción de luz.	69
Figura 2.14 – Características básicas de las ondas electromagnéticas.....	70
Figura 2.15 - Interacción del campo eléctrico y magnético de la onda electromagnética con un electrón en su órbita alrededor del núcleo.[7].....	71
Figura 2.16 - Inducción del momento dipolar por un campo eléctrico.[7]	72
Figura 2.17 - Izquierda: proceso fotoquímico primario en la visión. Derecha: Proceso fotoquímico primario de la bomba de protones impulsada por la luz que implica a la bacteriorodopsina en las halobacterias.	77
Figura 2.18 – Diagrama de Perrin–Jablonski.	78
Figura 2.19 – Procesos de relajación tras irradiación directa.....	79
Figura 2.20 – Métodos fotoquímicos para el tratamiento de pesticidas.....	84
Figura 2.21 – Intervalo de longitud de onda de activación de los AOPs fotoiniciados.	87
Figura 2.22 – Procesos en la fotólisis directa.....	89
Figura 2.23 – Procesos de fotólisis en presencia de fotosensibilizadores.....	91
Figura 2.24 – Equilibrio ácido-base de MBC en disolución acuosa.....	93

Figura 2.25 - Fotodegradación de MBC en disolución acuosa.....	94
Figura 2.26 - Mecanismo de fotodegradación del fuberidazol.....	97
Figura 2.27 - Mecanismo de fototransformación de OPP.....	102
Figura 2.28 - Aplicaciones de la fotocatalisis con TiO ₂	104
Figura 2.29 - Principales procesos que ocurren en una partícula del semiconductor tras la excitación electrónica.....	106
Figura 2.30 - Estructuras cristalinas de anatasa (a) rutilo (b) y brookita (c). ..	107
Figura 2.31 – Dimensionalidad estructural y propiedades esperadas.....	107
Figura 2.32 – Vías de transformación de TBZ (M.W. masa molecular).....	110
Figura 2.33 – Estructura química de algunos COEs.....	111
Figura 2.34 – Estructura química de algunos COEs.....	113
Figura 2.35 - Principales vías de transformación implicadas en la degradación fotoinducida de MBC.....	114
Figura 2.36 – Mecanismo de reacción para la degradación fotocatalítica de IMZ.....	121
Figura 2.37 – Mecanismo de reacción para la degradación fotocatalítica de OPP.....	124
Figura 3.1 – Imagen de la configuración del reactor fotoquímico de inmersión (a) y esquema (b).....	159
Figura 3.2 - Línea de emisión de la lámpara TNN 15/32.....	160
Figura 3.3- Imagen de la configuración del reactor fotocatalítico de inmersión (a) y esquema (b).....	160
Figura 3.4- Líneas de emisión de la lámpara TQ150 (a) y espectro de transmisión del cristal de cuarzo y Duran 50®.....	161
Figura 3.5 – Esquema de configuración de reactor fotoquímico de inmersión.....	163
Figura 3.6 – Recta de calibración por HPLC-PDA para el TBZ.....	164
Figura 3.7 – Recta de calibración por HPLC-PDA para el OPP.....	165
Figura 3.8 - Reactor cilíndrico fotocatalítico de cuarzo.....	166
Figura 3.9 - Líneas de emisión HPK125W (a) y las dimensiones de la lámpara en mm (b).....	167
Figura 3.10 - Esquema de configuración del fotorreactor cilíndrico con la lámpara HPK125W (a) e imagen (b).....	168

Figura 3.11 – Espectro de irradiancia: a) fotorreactor de cuarzo, b) fotorreactor de cuarzo y filtro BP 365, c) fotorreactor de cuarzo y filtro LP 400.....	169
Figura 3.12 - Espectro de irradiancia LED 385 nm aprox.....	169
Figura 3.13 – Técnicas para elaboración de <i>films</i> : (a) <i>spin coating</i> (b) <i>Doctor Blade-knife casting</i>	171
Figura 4.1 - Espectro de absorción UV/Vis y ley de Lambert - Beer para el TBZ.	177
Figura 4.2 – Evolución del espectro UV/Vis en la fototransformación directa de TBZ excitando a 254 nm.	178
Figura 4.3 – Variación temporal de la absorbancia en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, excitado a 254 nm.	179
Figura 4.4 – Variación temporal del área HPLC-PDA de los fotoproductos de la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.	180
Figura 4.5 – Efecto de la concentración de O ₂ disuelto en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.	182
Figura 4.6 – Adsorción en fase oscura de TBZ en disolución acuosa a diferente pH sobre TiO ₂ P25.	185
Figura 4.7– Efecto del pH en la fototransformación directa y catalizada con TiO ₂ P25 de TBZ en disolución acuosa excitado a 365 nm.....	186
Figura 4.8 – Cromatogramas de la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, irradiado a 254 nm: (a) 0 min (b) 180 min y (c) 320 min. .	187
Figura 4.9 - Cromatograma para TBZ (1) por HPLC-MS en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, irradiado a 254 nm.....	188
Figura 4.10 - Cromatograma para el fotoproducto 2 por HPLC-MS en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, irradiado a 254 nm.	189
Figura 4.11 - Cromatograma para el fotoproducto 3 por HPLC-MS, en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, irradiado a 254 nm.	190
Figura 4.12 – Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación directa de TBZ excitando a 254 nm.....	193
Figura 4.13 - Espectro de absorción UV/Vis y ley de Lambert-Beer para el IMZ.	195

Figura 4.14 – Evolución del espectro UV/Vis para la fototransformación de IMZ excitando a 254 nm.	196
Figura 4.15 – Variación temporal de la absorbancia en la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. Seguimiento a λ : a) 220 nm y b) 270 nm.	197
Figura 4.16– Cinéticas de orden uno para los fotoproductos del proceso de fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.	199
Figura 4.17– Efecto de la concentración de O ₂ disuelto sobre las cinéticas de orden uno para la fototransformación de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.	200
Figura 4.18 – Cromatogramas de la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm con diferente escala a: (a) 0 min y (b) 100 min.	201
Figura 4.19 – Cromatograma para IMZ (1) por HPLC-MS en la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.	202
Figura 4.20 - Cromatograma para el fotoproducto 8 por HPLC-MS en la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.	203
Figura 4.21 - Cromatograma para el fotoproducto 11 por HPLC-MS en la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.	204
Figura 4.22 – Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación directa de IMZ irradiado a 254 nm.	207
Figura 4.23 - Isoterma de Langmuir linealizada para la adsorción en fase oscura de IMZ en disolución acuosa sobre el TiO ₂ P25.	210
Figura 4.24 – Cinética de adsorción en fase oscura de IMZ en disolución acuosa sobre TiO ₂ P25 irradiado a 365 nm.	210
Figura 4.25 – Variación temporal de la absorbancia en la fototransformación catalizada con TiO ₂ P25 de IMZ en disolución acuosa irradiado a 365 nm.	211
Figura 4.26 – Cinética, seguida por HPLC-PDA (diodo 220 nm), de la fototransformación catalizada con TiO ₂ P25 de IMZ y de un fotoproducto.	212
Figura 4.27 – Cromatograma para IMZ (1) por HPLC-MS en la fototransformación catalizada de IMZ en disolución acuosa excitado a 365 nm.	214
Figura 4.28 - Cromatograma para el fotoproducto 3 por HPLC-MS en la fototransformación catalizada de IMZ en disolución acuosa excitado a 365 nm.	215

Figura 4.29 - Cromatograma para el fotoproducto 14 por HPLC-MS en la fototransformación catalizada de IMZ en disolución acuosa excitado a 365 nm.	216
Figura 4.30 - Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación catalizada de IMZ irradiado a 365 nm.	219
Figura 4.31 - Espectro de absorción UV/Vis y ley de Lambert-Beer para el OPP.	221
Figura 4.32 – Evolución del espectro UV/Vis para la fototransformación directa de OPP irradiado a 254 nm.	222
Figura 4.33 – Variación temporal de la absorbancia en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa a 254 nm.	222
Figura 4.34 – Evolución del espectro UV/Vis en la fototransformación directa de OPP a 254 nm.	223
Figura 4.35 – Cinéticas de fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm.	224
Figura 4.36 - Cinéticas de los fotoproductos en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa a 254 nm.	225
Figura 4.37 - Efecto de la concentración de O ₂ disuelto sobre las cinéticas de fototransformación directa de OPP en disolución acuosa a 254 nm.	227
Figura 4.38– Cromatogramas para la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa irradiado a 254 nm con la misma escala a: (a) 0 min (b) 75 min y (c) 300 min.	228
Figura 4.39 – Posible equilibrio entre los fotoproductos 2 , 11 y 8	229
Figura 4.40 – Cromatogramas de patrones 5·10 ⁻⁴ M de los fotoproductos (a) 2 y (b) 8	230
Figura 4.41 - Cromatograma para OPP (1) por HPLC-MS en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm.	231
Figura 4.42 - Cromatograma para el fotoproducto 2 por HPLC-MS en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm.	232
Figura 4.43 - Cromatograma para el fotoproducto 8 por HPLC-MS en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm.	233
Figura 4.44 – Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación directa irradiado a 254 nm de OPP.	236

Figura 4.45 – Cinética de adsorción, en fase oscura de OPP en disolución acuosa sobre TiO ₂ P25.....	238
Figura 4.46 - Cinética de orden uno para la adsorción en fase oscura de OPP en disolución acuosa sobre TiO ₂ P25 a 365 nm.....	239
Figura 4.47 – Fototransformación directa y catalizada con TiO ₂ P25 de OPP en disolución acuosa.....	240
Figura 4.48 – Cinéticas, seguida por HPLC-PDA (diodo 220 nm), de OPP y de un fotoproducto en la fototransformación catalizada con TiO ₂ P25.....	241
Figura 4.49 – Efecto del pH sobre la cinética de fototransformación directa de OPP. Reactor de cuarzo y filtro BP 365 nm.	243
Figura 4.50 – Efecto de la carga de TiO ₂ P25 sobre la cinética de la adsorción en fase oscura de OPP en disolución acuosa.....	244
Figura 4.51 – Efecto de la carga de TiO ₂ P25 sobre la cinética de fototransformación catalizada de OPP.....	246
Figura 4.52 – Dependencia de la velocidad de la reacción de OPP (r) en función de la carga de catalizador.	247
Figura 4.53 - Efecto de la concentración inicial de OPP sobre la cinética de fototransformación catalizada de OPP.....	248
Figura 4.54 – Dependencia de la velocidad de la reacción de OPP (r) en función de la concentración inicial de OPP.....	248
Figura 4.55 - Efecto de la concentración de O ₂ sobre la cinética de fototransformación catalizada de OPP.....	251
Figura 4.56 - Velocidad de la reacción de OPP (r) en función de la concentración de O ₂	251
Figura 4.57 – Espectro del flujo radiante sobre el fotorreactor a diferentes distancias de la lente biconvexa (BL).	252
Figura 4.58 – Efecto del flujo radiante (I) sobre la cinética de pseudo-primer orden en la fototransformación catalizada de OPP.	253
Figura 4.59 – Dependencia de la velocidad de la reacción de OPP (r) en función del flujo radiante.	254
Figura 4.60 – Esquema de la incidencia del haz de luz en el reactor fotocatalítico a diferentes distancias de la lente biconvexa.	254
Figura 4.61 – Efecto de la carga de catalizador SA sobre la cinética de fototransformación catalizada de OPP.....	255

Figura 4.62 – Dependencia de la velocidad de la reacción de OPP (r) en función de la carga de catalizador. Las curvas no son ajustes de los datos, simplemente unen los puntos.	256
Figura 4.63 – Efecto del fotocatalizador en la cinética de pseudo-primer orden de la fototransformación catalizada de OPP.	257
Figura 4.64 – Efecto del fotocatalizador en las cinéticas de fototransformación catalizada de OPP.....	259
Figura 4.65 – Efecto de fotocatalizador en <i>films</i> en la cinética de fototransformación catalizada de OPP.....	260
Figura 4.66 – Efecto del fotocatalizador en <i>films</i> en la cinética de fototransformación catalizada de OPP.....	261
Figura 4.67 - Efecto del fotocatalizador en la cinética la fototransformación catalizada de OPP.....	263
Figura 4.68 - Efecto del catalizador en la cinética de pseudo-primer orden de la fototransformación catalizada de OPP.	264
Figura 4.69– Cromatograma para la fototransformación catalizada de OPP en disolución acuosa irradiado a 365 nm.....	265
Figura 4.70 - Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación catalizada irradiado a 365 nm de OPP.....	269

Lista de tablas

Tabla 2.1 - Clasificación de los biocidas según el Real Decreto 1054/2002. ...	20
Tabla 2.2 - Clasificación de los biocidas según su mecanismo de acción.	21
Tabla 2.3 - Clasificación de pesticidas según el tipo de organismo que controla.	27
Tabla 2.4 - Clasificación de pesticidas según su vida media.	27
Tabla 2.5 - Clasificación de pesticidas según toxicidad aguda expresada en DL ₅₀	28
Tabla 2.6 - Clasificación de algunos fungicidas sistémicos por grupos según su estructura molecular y su modo de acción.	32
Tabla 2.7 – Clasificación de AOPs en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos.	85
Tabla 4.1- Constantes cinéticas en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, excitado a 254 nm.....	180
Tabla 4.2 – Constantes cinéticas de orden uno para los fotoproductos del proceso de fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.	181
Tabla 4.3 – Constantes de velocidad y tiempos de vida media para la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitado a 254 nm, con diferente concentración O ₂	182
Tabla 4.4 – Rendimiento cuántico para la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitando a 254 nm a diferentes concentraciones de O ₂ . .	184
Tabla 4.5 – Fotoproductos de la fototransformación directa, irradiado a 254 nm, de TBZ identificados por HPLC-MS.	191
Tabla 4.6 – Constantes cinéticas para la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.....	198
Tabla 4.7 - Constantes cinéticas de orden uno para los fotoproductos del proceso de fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm.	198
Tabla 4.8 - Constantes de velocidad, tiempos de vida media y rendimientos cuánticos para la fototransformación directa de IMZ con diferente concentración O ₂	200

Tabla 4.9- Fotoproductos de la fototransformación directa de IMZ excitado a 254 nm identificados por HPLC-MS.	205
Tabla 4.10 – Constantes cinéticas de IMZ y uno de sus fotoproductos para su fototransformación catalizada.....	212
Tabla 4.11- Fotoproductos de la fototransformación catalizada de IMZ excitado a 365 nm identificados por HPLC-MS.	217
Tabla 4.12 - Constantes cinéticas para la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm.....	224
Tabla 4.13 – Constantes cinéticas de orden uno para los fotoproductos del proceso de fototransformación directa de OPP en disolución acuosa a 254 nm.	226
Tabla 4.14 - Constantes de velocidad, tiempos de vida media y rendimientos cuánticos para la fototransformación directa de OPP con diferente concentración O ₂	227
Tabla 4.15 - Fotoproductos de la fototransformación directa de OPP irradiado a 254 nm identificados por HPLC-MS.	234
Tabla 4.16 - Constantes cinéticas de orden uno para la fototransformación directa y catalizada con TiO ₂ P25 de OPP en disolución acuosa a 365 nm.	240
Tabla 4.17 – Constantes cinéticas de OPP y su fotoproducto para la fototransformación catalizada.....	241
Tabla 4.18 – Constantes cinéticas de orden uno para la fototransformación directa de OPP a diferente pH. Reactor de cuarzo y filtro BP 365 nm.....	243
Tabla 4.19 – Constantes de velocidad para el efecto de la carga de fotocatalizador en la adsorción en fase oscura de OPP.....	244
Tabla 4.20 – Constantes de velocidad para el efecto de la carga de fotocatalizador en la fototransformación catalizada de OPP.....	246
Tabla 4.21 - Constantes de velocidad para el efecto de la concentración inicial de OPP en la fototransformación catalizada de OPP.....	247
Tabla 4.22 – Constantes de velocidad para el efecto de la concentración de O ₂ en la fototransformación catalizada de OPP.	250
Tabla 4.23 - Constantes de velocidad para el efecto del flujo radiante (I) en la fototransformación catalizada de OPP.....	252
Tabla 4.24 – Constantes de velocidad para el efecto de la carga de fotocatalizador en la fototransformación catalizada de OPP.....	255

Tabla 4.25 - Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en suspensión en la fototransformación catalizada de OPP.	257
Tabla 4.26 - Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en suspensión en la fototransformación catalizada de OPP.	258
Tabla 4.27 – Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en <i>films</i> en la fototransformación catalizada de OPP.	259
Tabla 4.28 – Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en <i>films</i> en la fototransformación catalizada de OPP.	261
Tabla 4.29 - Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en suspensión en la fototransformación catalizada de OPP.	262
Tabla 4.30 – Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en suspensión en la fototransformación catalizada de OPP.	263
Tabla 4.31 - Dependencia de la fotorreactividad de OPP con las condiciones de irradiación y el fotocatalizador empleado.	264
Tabla 4.32 - Fotoproductos de la fototransformación catalizada de OPP irradiado a 365 nm identificados por HPLC-PDA.	267

Abreviaturas

ADN	Ácido desoxirribonucleico
ACP	Acetamiprida
ARfD	Acute Reference Dose
ARN	Ácido ribonucleico
AOP	Advanced Oxidation Process
BP	Band pass filter
BC	Banda de Coducción
BV	Banda de Valencia
bw	body weight
CECs	Contaminants of Emerging Concern
CNT	Carbon Nanotubes
COEs	Contaminantes Orgánicos Emergentes
COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes
CPC	Colectores Parabólicos Compuestos
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
CyPs	Cytochrome P450 enzymes
DAD	Diode Array Detector
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DDT	Dicloro difenil tricloroetano
DL ₅₀	Dosis Letal
DMA	Directiva Marco del Agua
DQO	Demanda Biológica de Oxígeno

ECs	Emerging Contaminants
ECDs	Endocrine Disruptors
ESI	Ionización por electrospray
EU	Europe Union
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FRAC	Comité de Acción de Resistencia a Fungicidas
HO•	Radical hidroxilo
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IBR	Reactor de biomasa inmovilizada
ICP	Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
IMZ	Imazalil
ISC	Intersystem crossing
LCM	Laboratorio de Catálisis y Materiales
LED	Light Emmiting Diode
LH	Langmuir Hinshelwood
LP	Long Pass optical filter
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Concentración molar
m/z	Relación masa/carga del ión
MBC	Carbendazim
MBR	Membrane BioReactor
MO	Materia Orgánica

MON	Materia Orgánica Natural
MPR	Membrane Photocatalysis Reactor
MS	Mass Spectrometry
MWTP	Municipal Wastewater Treatment Plant
NHE	Normal Hydrogen Electrode
OC	Organoclorados
OMS	Organización Mundial de la Salud
OP	Organofosforados
OPP	Orto-fenilfenol
PDA	Photodiode Array Detector
POPs	Persistent and emerging organic micropollutants
RE	Real Effluents
RPRs	Raceway Pond Reactors
RT	Retention Time
SA	Sigma Aldrich
SC	Semiconductor Catalyst
TBZ	Tiabendazol
TOC	Total Organic Carbon
TON	Total Organic Nitrogen
TrOCs	Trazas de contaminantes orgánicos
UE	Unión Europea
U.S.EPA	The United States Environmental Protection Agency
UV	Ultra Violeta

UV-Vis Ultra Violeta Visible

WFD Water Framework Directive

Capítulo I

Introducción

1 Introducción general

La Directiva Marco del Agua (DMA) representa una gran apuesta de la Unión Europea (UE) para la protección de sus aguas. Implica la gestión de las cuencas, siendo uno de sus principales objetivos disponer de aguas con buena calidad química y biológica, y reducir la contaminación debida a los vertidos y emisiones de sustancias peligrosas, de modo que se recupere la “salud” de ríos, lagos, aguas subterráneas, etc.[1, 2]

Abundando en ello, a la vez que en un marco más amplio, en diciembre de 2015 la UE presentó su plan de economía circular, en el que concretamente se propone la puesta en marcha de acciones que permitan la reutilización del agua a nivel europeo.[3] En este sentido numerosos son los aspectos relacionados con la reutilización y el tratamiento de aguas residuales que han de ser objeto de investigación e innovación, como por ejemplo -entre otros-: mejoras en las plantas de tratamiento de aguas, desarrollo de tecnologías inteligentes, y reducción del consumo de energía. Lo cual redundará en la conservación de los recursos naturales con el beneficio añadido, no despreciable, de creación de empleos de calidad y de larga duración, ya que la economía circular implica la utilización intensiva de mano de obra cualificada.

Por otra parte, la última década la aparición de nuevas técnicas analíticas de gran sensibilidad, particularmente cromatográficas con detección por espectrometría de masas,[4] ha puesto de manifiesto la presencia de numerosos microcontaminantes orgánicos en el medio ambiente (COEs) contaminantes orgánicos emergentes tales como:[5, 6] fármacos y cosméticos, productos de uso veterinario, pesticidas, disruptores endocrinos (ECDs), hormonas, nanomateriales, compuestos con actividad biocida como los fungicidas, etc.

En línea con lo anteriormente indicado, esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de la degradación de los fungicidas postcosecha Tiabendazol (TBZ), Imazalil (IMZ) y *orto*-Fenil fenol (OPP), comúnmente aplicados a los cítricos como un cóctel. El amplio uso de estos y otros fungicidas ha ayudado a mejorar la cantidad y la calidad de los cítricos disponibles para la creciente demanda mundial. Sin embargo, sólo una pequeña cantidad de estos compuestos cumplen su objetivo, el resto se incorpora al medio ambiente, principalmente a través del

suelo y del agua; además, pueden producir una importante variedad de metabolitos, muchos de los cuales presentan un buen grado de solubilidad en agua, donde se convierten en un riesgo para los organismos vivos.[7]

Por otra parte, los fungicidas postcosecha normalmente se eliminan por lavado, y los residuos generados van directamente a las aguas residuales. Se ha demostrado que estos fungicidas resisten los tratamientos convencionales de aguas.[8-10] Por lo tanto, se ha convertido en urgente el diseño de métodos de tratamiento alternativos para eliminar y / o reducir los contaminantes orgánicos persistentes como TBZ, IMZ, OPP y sus productos de degradación. Este hecho ha incrementado el interés en los tratamientos con procesos de oxidación avanzados (AOPs); en particular la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser muy eficaz para la eliminación / reducción de fungicidas.[11, 12]

Año a año aumenta el número de publicaciones relacionado con la fotodegradación de COEs en general, y la fotocatalisis en particular; sin embargo, son pocos los estudios en los que se realizan propuestas mecanísticas rigurosas, basadas en estudios cinéticos detallados.[13-16]

Introduction

The Water Framework Directive (WFD) represents a major bet of the EU for the protection of water bodies. It implies the management of water basins, aiming to have available water of a proper chemical and biological quality, and to reduce pollution due to spillages and emissions of dangerous substances, so as to recover the environmental health of rivers, lakes, groundwaters, etc.[1, 2]

Further, and in a wider framework, in december 2015 the EU unveiled its circular economy plan, in which setting actions to allow water reuse at a European level was put forward.[3] In this sense, there have been many aspects related to reuse and treatment of wastewaters on which Research must be done. Among these, improvements in water treatment, intelligent technologies and energy consumption reduction. This will influence conservation of natural resources, expected to generate good quality and long term jobs, as circular economy involves massive usage of qualified workers.

On the other hand, during the last decade, new and highly sensitive techniques have appeared, particularly GC/MS,[4] showing the presence of a number of persistent and emerging organic micropollutants in the environment (POPs), such as:[5, 6] pharmaceuticals and cosmetics, veterinary products, pesticides, endocrine disruptors (ECDs), hormones, nanomaterials, fungicides, etc.

In line with all the indicated above, this PhD Thesis focuses on the study of the degradation of the post-harvest fungicides Thiabendazole (TBZ), Imazalil (IMZ) and ortho-Phenylphenol (OPP), commonly applied to citrus fruits in the form of a cocktail. The wide use of these and other fungicides allowed to improve the amount and quality of available citrus for the growing World demand. However, just a small amount of these compounds fulfil their objective; the rest incorporates to the environment, mainly through soil and water. Besides, they may lead to an important amount of metabolites, many of which show high solubility in water, where they become a risk for living organisms.[7]

On the other hand, post-harvest fungicides are normally eliminated through washing, and the generated residues go directly to sewage. It has been shown that these fungicides are refractory to conventional water treatments.[8-10]

Therefore, it has become urgent to design appropriate alternative treatment methods to eliminate and / or reduce persistent organic micropollutants such as TBZ, IMZ, OPP and their degradation products. This fact has increased the interest in advanced oxidation treatments. In particular, heterogeneous photocatalysis has shown to be very efficient for the elimination / reduction of fungicides.[11, 12]

There is a growing number of publications related to POPs photodegradation, and in particular photocatalysis. However, there have been few studies making rigorous mechanistic proposals, based in detailed kinetic studies.[13-16]

Objetivos

1.1 Objetivos

Esta Tesis ésta orientada al estudio cinetoquímico de los procesos de fotodegradación de fungicidas potencialmente presentes en aguas naturales y/o residuales, y a la identificación de los productos intermedios y finales generados en la fotodegradación de los compuestos antes citados. Para ello se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Estudio cinético de la degradación de los fungicidas TBZ, IMZ y OPP por fototransformación directa con radiación UV y solar simulada.
- Optimización de los parámetros físicos que rigen la transformación fotocatalítica de los fungicidas arriba citados, con TiO_2 P25.
- Estudio cinético de la degradación fotocatalizada de los fungicidas arriba citados con TiO_2 , con radiación UV y solar simulada.
- Estudio de la actividad fotocatalítica de catalizadores basados en TiO_2 , tanto en suspensión como en films.
- Identificación de los productos intermedios y finales en los procesos de degradación por fototransformación directa y catalizada, mediante HPLC-DAD, HPLC-MS.
- Elucidación de los mecanismos de fototransformación para los fungicidas antes citados.

Objectives

This PhD Thesis is oriented to the kinetic study of the processes of photodegradation of fungicides potentially present in natural and / or residual waters and / or sewage, and to the identification of the intermediate and final products of photodegradation. For this purpose, we have set up the following objectives:

- Kinetic study of the degradation of the fungicides TBZ, IMZ and OPP by direct phototransformation, both with UV and sunlight irradiation.
- Optimization of the physicochemical parameters that rule the photocatalytic transformation of the above mentioned fungicides using TiO₂ P25.
- Kinetic study of the photocatalyzed degradation of the above mentioned fungicides with TiO₂, UV radiation and simulated sunlight.
- Photocatalytic study of TiO₂ based photocatalysts, both in suspension and deposited as films.
- Identification of intermediate and final products in the direct phototransformation and photocatalysis of the studied compounds using HPLC-DAD and HPLC-MS.
- Elucidation of the phototransformation mechanisms for the above mentioned fungicides.

Referencias

- [1] Directiva 2008/32/CE de 11 de marzo de 2008, que modifica la Directiva 2000/60/CE por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, por lo que se refiere a las competencias de ejecución atribuidas a la Comisión. Off. J. Eur. Union, 2008. L81: 60-61.
- [2] Directiva 2000/60/CE de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Off. J. Eur. Union, 2000. L327: 1-73.
- [3] An EU action plan for the Circular Economy. 2015 [cited 19/09/2016]; Available from: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52015DC0614>
- [4] Esteban, S., M. Gorga, M. Petrovic, S. González-Alonso, D. Barceló, and Y. Valcárcel. Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. *Science of the Total Environment*, 2014. 466-467: 939-951.
- [5] Ternes, T. The occurrence of micopollutants in the aquatic environment: A new challenge for water management, in *Water Science and Technology*. 2007. 327-332.
- [6] Lapworth, D.J., N. Baran, M.E. Stuart, and R.S. Ward. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 2012. 163: 287-303.
- [7] Kuzmanović, M., J.C. López-Doval, N.D. Castro-Català, H. Guasch, M. Petrović, I. Muñoz, A. Ginebreda, and D. Barceló. Ecotoxicological risk assessment of chemical pollution in four Iberian river basins and its relationship with the aquatic macroinvertebrate community status. *Science of the Total Environment*, 2016. 540: 324-333.
- [8] Sánchez Pérez, J.A., I. Carra, C. Sirtori, A. Agüera, and B. Esteban. Fate of thiabendazole through the treatment of a simulated agro-food industrial effluent by combined MBR/Fenton processes at mg/L scale. *Water Research* 2014. 51: 55-63.

- [9] Santiago, D.E., J.M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. Gonzalez-Díaz, J. Pérez-Peña, and A.M.T. Silva. Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. 138-139: 391-400.
- [10] Barco-Bonilla, N., R. Romero-González, P. Plaza-Bolaños, J.L. Martínez Vidal, A.J. Castro, I. Martín, J.J. Salas, and A.G. Frenich. Priority organic compounds in wastewater effluents from the Mediterranean and Atlantic basins of Andalusia (Spain). *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 2013. 15 (12): 2194-2203.
- [11] Devipriya, S. and S. Yesodharan. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005. 86 (3): 309-348.
- [12] Santiago, D.E., M.R. Espino-Estévez, G.V. Gonzalez, J. Araña, O. González-Díaz, and J.M. Doña-Rodríguez. Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO₂ photoreactor. *Applied Catalysis, A: General*, 2015. 498: 1-9.
- [13] Azenha, M.E.D.G., H.D. Burrows, L.M. Canle, R. Coimbra, M.I. Fernández, M.V. García, A.E. Rodrigues, J.A. Santaballa, and S. Steenken. On the kinetics and energetics of one-electron oxidation of 1,3,5-triazines. *Chemical Communications*, 2003. 9 (1): 112-113.
- [14] Canle, L.M., M.I. Fernández, and J.A. Santaballa. Developments in the mechanism of photodegradation of triazine-based pesticides. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2005. 18 (2): 148-155.
- [15] Canle L., M.C., M.I. Fernández, S. Rodríguez, J.A. Santaballa, S. Steenken, and E. Vulliet. Mechanisms of direct and TiO₂-photocatalysed UV degradation of phenylurea herbicides. *ChemPhysChem*, 2005. 6 (10): 2064-2074.
- [16] Martínez, C., S. Vilariño, M.I. Fernández, J. Faria, M.L. Canle, and J.A. Santaballa. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous

photocatalysis in aqueous solution. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 142-143: 633-646.

Capítulo II

Antecedentes Bibliográficos

2 Antecedentes bibliográficos

2.1 Biocidas y pesticidas

2.1.1 Biocida

El término biocida se puede utilizar para una sustancia que es tóxica y mata a varias formas de vida diferentes. Las sales de mercurio (Hg^{2+}), por ejemplo, pueden ser llamadas biocidas porque son tóxicos para microorganismos, animales, y muchos otros organismos, mientras que el DDT no es un biocida debido a su especificidad hacia organismos con sistema nervioso (animales).[1]

Sin embargo, la palabra también se utiliza a veces como un término colectivo para sustancias desarrolladas intencionalmente para su uso contra organismos nocivos.[1] Según la Directiva sobre Biocidas 98/8/CE que ha sido transpuesta al ordenamiento jurídico español mediante el Real Decreto 1054/2002, los biocidas son sustancias activas y preparados que contienen una o más sustancias activas cuyo objetivo es destruir, contrarrestar, neutralizar, impedir la acción o ejercer un control de otro tipo sobre cualquier organismo nocivo por medios químicos o biológicos. En la misma Directiva se entiende por sustancia activa una sustancia o microorganismo, en el que se incluyen los virus u hongos, que contrarreste la acción general o específica de organismos nocivos; son ejemplos de biocidas conservantes, desinfectantes, pesticidas, herbicidas, fungicidas e insecticidas.[2]

En el Anexo V del Real Decreto 1054/2002 se dividen los biocidas, según su uso, en 23 tipos de productos los cuales son clasificados en cuatro grupos (Tabla 2.1).

2.1.1.1 Mecanismo de acción

Los biocidas generalmente actúan sobre la membrana celular de los microorganismos, donde oxidan las proteínas de la misma alterando su permeabilidad y generando entrecruzamientos que la hacen rígida y alteran la presión intracelular, lo que lleva a la muerte del microorganismo.

Tabla 2.1 - Clasificación de los biocidas según el Real Decreto 1054/2002.[3]

Grupo	Tipo de producto
1. Desinfectantes y biocidas generales	1. Biocidas para la higiene humana 2. Desinfectantes utilizados en los ámbitos de la vida privada y de la salud pública y otros biocidas 3. Biocidas para la higiene veterinaria 4. Desinfectantes para las superficies que están en contacto con alimentos y piensos 5. Desinfectantes para agua potable
2. Conservantes	6. Conservantes para productos envasados 7. Conservantes para películas 8. Protectores para maderas 9. Protectores de fibras, cuero, caucho y materiales polimerizados 10. Protectores de mampostería 11. Protectores para líquidos utilizados en sistemas de refrigeración y en procesos industriales 12. Productos antimoho 13. Protectores de líquidos de metalistería
3. Plaguicidas	14. Rodenticidas 15. Avicidas 16. Molusquicidas 17. Piscicidas 18. Insecticidas, acaricidas y productos para controlar otros artrópodos 19. Repelentes y atrayentes
4. Otros biocidas	20. Conservantes para alimentos o piensos 21. Productos antiincrustantes 22. Líquidos para embalsamamiento y taxidermia 23. Control de otros vertebrados

Cada biocida muestra una concentración mínima inhibitoria para cada microorganismo específico; esto define su capacidad para inhibir el crecimiento microbiano. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones los biocidas se aplican no contra un microorganismo, sino frente a poblaciones bacterianas o comunidades de bacterias y algas, bacterias y hongos o bacterias, hongos y algas.

Para aumentar su intervalo de inhibición, los biocidas se pueden utilizar como mezclas de dos o tres compuestos activos compatibles, que juntos tienen como blanco bacterias, algas, hongos, levaduras e incluso esporas bacterianas. En la Tabla 2.2 se muestra la clasificación de los biocidas según su mecanismo de acción.[4]

Tabla 2.2 - Clasificación de los biocidas según su mecanismo de acción.[4]

Tipo de Biocida	Mecanismo de acción	Ejemplos
Agentes no oxidantes	Pueden penetrar en la célula y alterar el ADN, el ARN o los sistemas de defensa celulares.	Sulfato de cobre, fenoles clorados, óxido de tributil estaño, compuestos de amonio cuaternarios, organosulfuros.
Agentes oxidantes	Tienden a oxidar todo tipo de materia orgánica e interfiere con la síntesis proteica en las células.	Cloro, bromo, yodo, dióxido de cloro, ozono, peróxido de hidrógeno, algunas sales halógenas y de peróxido.

2.1.2 Pesticidas

Los pesticidas son productos químicos desarrollados y fabricados específicamente para su uso en el control de plagas agrícolas y de salud pública, como pueden ser insectos, ratones y otros animales, malas hierbas, hongos o microorganismos tales como bacterias y virus, también para aumentar la producción de alimentos y fibras, y para facilitar los métodos agrícolas modernos. Cuando se utiliza el término pesticida sin ninguna modificación implica un material sintetizado por los seres humanos. Los antibióticos para controlar microorganismos no están incluidos.[1, 5-7]

2.1.2.1 Clasificación de los pesticidas

Los pesticidas se pueden clasificar, entre otros, según el grupo químico del principio activo, el tipo de organismo que se desee controlar, su persistencia en el medio ambiente, su toxicidad aguda y su origen.[6, 8-11]

Grupo químico del principio activo

Dentro de los más importantes se encuentran los compuestos organofosforados, los organoclorados, los carbamatos y las triazinas.

➤ Organofosforados

Los compuestos organofosforados (OP) son ésteres del ácido fosfórico y de sus derivados. Bajo esta denominación se incluyen más de 150 sustancias químicas que se emplean principalmente como insecticidas, aunque algunos de ellos presentan actividad nematocida, fungicida y herbicida.[12, 13] Actúan sobre la enzima acetilcolinesterasa en las terminaciones nerviosas, inactivándola de manera irreversible, lo que genera una acumulación de acetilcolina, un neurotransmisor y como consecuencia se altera el funcionamiento del impulso nervioso.[7, 13]

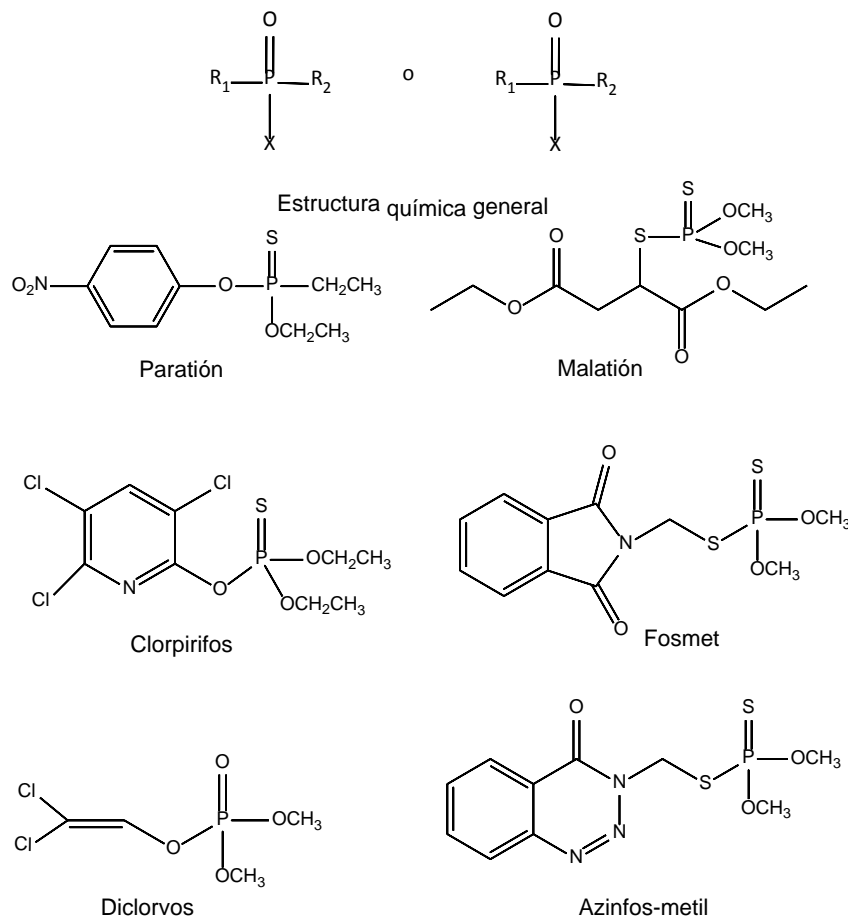


Figura 2.1 – Estructura química de diversos pesticidas OP.

Los pesticidas OP no se bioacumulan esto los ha convertido en una alternativa a los pesticidas organoclorados,[13] además se pueden degradar a través de microbios o procesos ambientales, si bien se han detectado residuos de estos pesticidas en alimentos y fuentes de agua.[7] Algunos ejemplos de pesticidas organofosforados son: paratión, malatión, metilparatión, clorpirifós, diclorvos, fosmet, azinfós-metil (Figura 2.1). Debido a su neurotoxicidad tanto para invertebrados como para mamíferos,[14, 15] algunos de los pesticidas que se incluyen en esta categoría están en la lista de vigilancia de la Directiva 2013/39/UE[16] o se ha prohibido su uso.

❖ **Organoclorados**

Este grupo químico hace referencia a un amplio grupo de compuestos orgánicos que en sus moléculas contienen principalmente carbono, hidrógeno y varios átomos de cloro. Forman parte de los compuestos orgánicos persistentes (COPs), debido a que una vez liberados en el medio ambiente se descomponen muy lentamente en el aire, el agua, el suelo y en los organismos vivos, y participan en el transporte atmosférico de largo alcance. Son solubles en lípidos, lo cual facilita su almacenamiento en el tejido graso, todo esto contribuye no sólo a su bioacumulación en el medio ambiente, sino también a su bioconcentración.[7, 17] Generalmente actúan interfiriendo en el intercambio de cationes a través de las membranas de las células nerviosas, esto provoca la perturbación de la correcta transmisión del estímulo nervioso. Aunque todos los insecticidas organoclorados (OC) son estimulantes del sistema nervioso central, sus mecanismos de acción exactos pueden variar.[18] Muchos insecticidas poderosos y efectivos son compuestos OC (Figura 2.2). Algunos ejemplos comunes incluyen: DDT, dicofol, heptacloro, endosulfán, clordano, mirex y pentaclorofenol. Numerosos compuestos representativos de esta categoría están prohibidos debido a su neurotoxicidad[7, 19] o se hallan en la lista de vigilancia de la Directiva 2013/39/UE.[16]

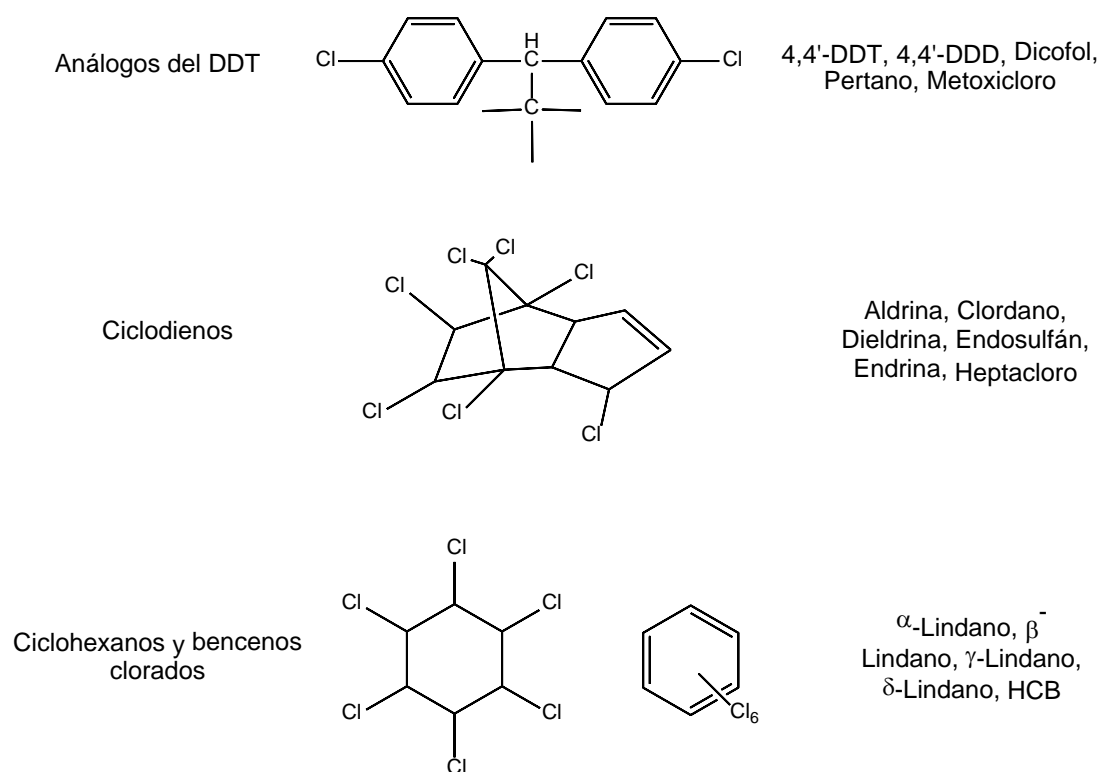


Figura 2.2 – Clasificación estructural de los pesticidas OC.

❖ Carbamatos

El grupo químico de los carbamatos corresponde a ésteres derivados de los ácidos N-metil o dimetil carbámico, se utilizan para el control de insectos, y algunos como fungicidas, herbicidas o nematicidas.[20] Actúan al igual que los pesticidas OP sobre la enzima acetilcolinesterasa causando la inactivación de ésta, pero de manera reversible;[21] lo que hace que presenten menor toxicidad. Debido a esto, a su rápida degradación y a su bajo potencial de bioacumulación se utilizan como sustitutos de los plaguicidas OC y OP.[22] Algunos ejemplos comunes son: aldicarb, carbaril, propoxur, benomilo, carbofurán, metomil, metiocarb (Figura 2.3). Algunos pesticidas carbamatos están bajo vigilancia, prohibidos o tienen un uso regulado,[23] ya que su solubilidad en agua les permite ser absorbidos por las raíces y las hojas de las plantas, teniendo una mayor efectividad como pesticidas.

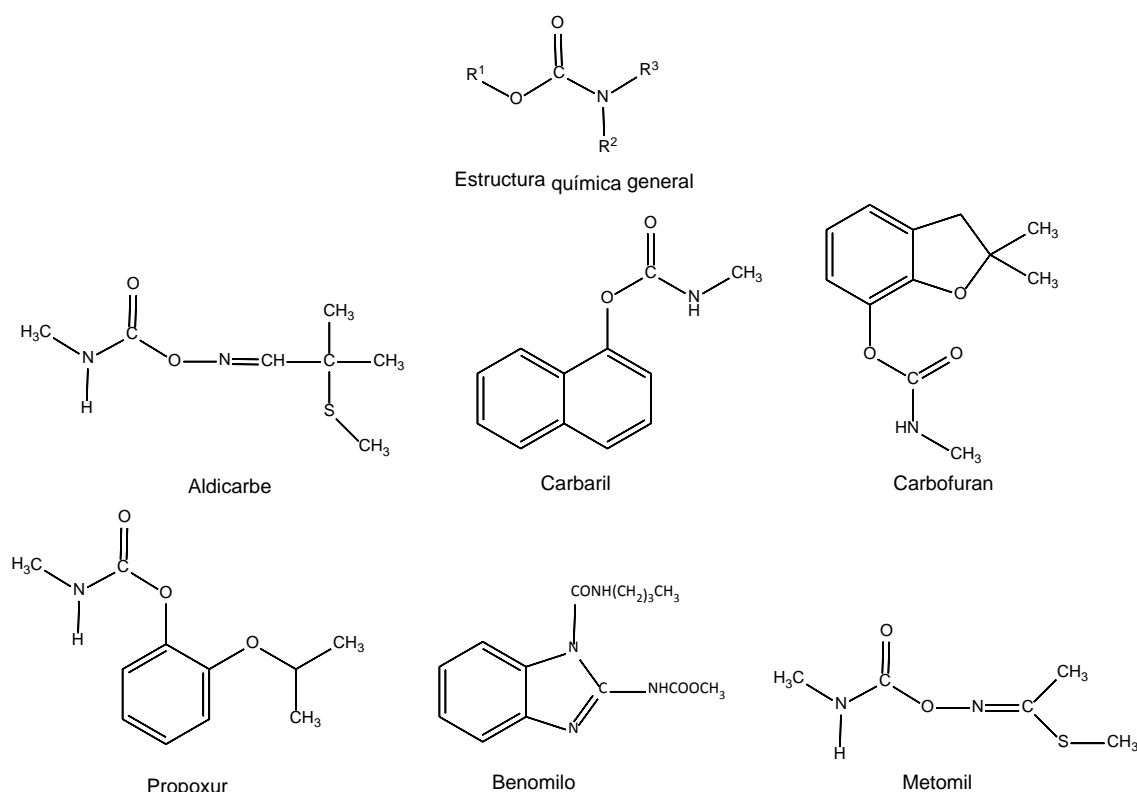


Figura 2.3 – Estructura química de los carbamatos y de algunos pesticidas carbamatos.

El inconveniente es que sus residuos pueden terminar en frutas, verduras y productos agrícolas, así como en los sistemas acuáticos a través de la escorrentía y la lixiviación del suelo, lo que hace que lleguen a las aguas subterráneas y superficiales.[24]

❖ Triazinas

Este grupo químico hace referencia a tres compuestos orgánicos isómeros entre sí, que contienen un anillo heterocíclico parecido al del benceno pero con tres átomos de carbono reemplazados por átomos de nitrógeno. Las S-triazinas (*Symmetrical triazines*, Figura 2.4) son un grupo importante de herbicidas que son capaces de incorporarse en maleza e inhibir enzimas fotosintéticas.[25] Son algunos de los herbicidas más utilizados en el mundo en los cultivos de maíz, caña de azúcar y soja. Su uso ha causado gran preocupación, ya que son solubles en agua, tienen gran movilidad y pueden ser absorbidos fuertemente por el suelo.[26]

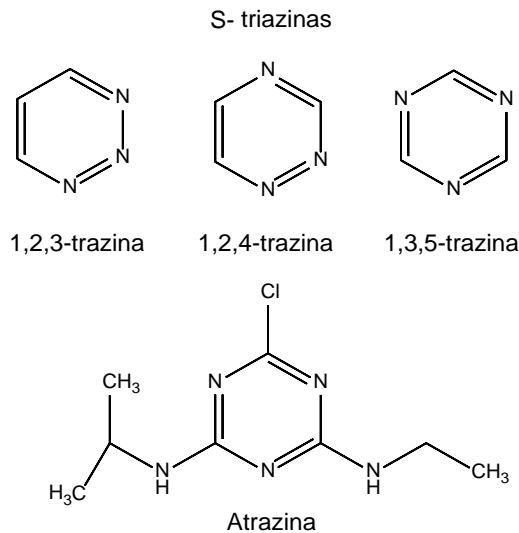


Figura 2.4 – Estructura química de las S-triazinas.

El compuesto principal de esta familia es la atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), soluble en agua e incluido en la lista de sustancias prioritarias, ya que que representa un riesgo significativo para el medio ambiente debido a su toxicidad, persistencia y bioacumulación; por esta razón, y por sus posibles efectos sobre la salud humana, se ha recomendado supervisar y gestionar su uso;[27] está prohibido en la Unión Europea (UE).[28]

Tipo de organismo que controlan

En la Tabla 2.3 se muestra la clasificación de los pesticidas según el organismo que controlan.[5, 10]

Persistencia en el medio ambiente

La persistencia ambiental de un pesticida varía ampliamente dependiendo de muchos factores. Además de la degradabilidad inherente del propio compuesto (principio activo) o mezcla aplicada, la persistencia se ve afectada por el lugar donde se encuentra el compuesto (suelo, agua, aire, superficie de la hoja) y de otros factores como la temperatura, la humedad, la cantidad de materia orgánica presente, etc. La medida estándar de persistencia usada en la valoración del peligro es la vida media, que es el lapso de tiempo necesario para que se

degrade la mitad del compuesto o mezcla aplicada. En la Tabla 2.4 se muestra la clasificación de los pesticidas según su vida media.[11, 29, 30]

Tabla 2.3 - Clasificación de pesticidas según el tipo de organismo que controla.[5, 10]

Tipo de Pesticida	Organismo que controla	Ejemplos
Antimicrobiales (bactericidas y virucidas)	Bacterias y virus	Cloruro de benzalconio, ácido Sórbico, alcohol etílico
Fungicidas	Hongo y oomicetes	<i>orto</i> -Fenilfenol, tiabendazol, imazalil
Herbicidas	Malas hierbas	Ácido triclorobenzoico, atrazina
Insecticidas	Insectos (ovicidas, larvicidas o adulticidas) y otros artrópodos	Paratión, malatión, carbofurán
Acaricidas	Ácaros	Benzoato de bencilo, permetrina
Molusquicida	Babosas y caracoles	Metaldehído
Nematicida	Nematodos	Dicloropropeno, bromuro de metilo
Rodenticida	Roedores	Carbonato de bario, estricnina

Tabla 2.4 - Clasificación de pesticidas según su vida media.[11, 29, 30]

Persistencia	Vida media	Ejemplos
No persistente	De días hasta 12 semanas	Malatión, diazinón, carbarilo, diametrín
Poco persistente	De 1 a 18 meses	Paratión, lannate
Persistente	De varios meses a 20 años	DDT, aldrín, dieldrín
Permanente	Indefinidamente	Productos preparados a partir de mercurio, plomo, arsénico

Toxicidad aguda

En la Tabla 2.5 se muestra la clasificación de los pesticidas por su toxicidad aguda según la Organización Mundial de la Salud (O.M.S.).[9]

Tabla 2.5 - Clasificación de pesticidas según toxicidad aguda expresada en DL₅₀. [9]

Clase		DL ₅₀ en ratas (mg / kg de peso corporal)			
		Por vía oral		Por vía dérmica	
		Sólidos	Líquidos	Sólidos	Líquidos
Ia	Extremadamente tóxico	5 o menos	20 o menos	10 o menos	40 o menos
Ib	Altamente tóxico	5 - 50	20 - 200	10 - 100	40 - 400
II	Moderadamente tóxico	50 - 500	200 - 2000	100 - 1000	400 - 4000
III	Ligeramente tóxico	Más de 500	Más de 2000	Más de 1000	Más de 4000

2.1.2.2 Destino medioambiental de los pesticidas

El uso de pesticidas ha mejorado la calidad y la cantidad de alimentos para la creciente población humana; [31] sin embargo, sólo una pequeña parte del principio activo de las formulaciones de los pesticidas alcanzan su objetivo, el resto se incorpora al medio ambiente provocando la contaminación del suelo, el aire y el agua, en donde pueden afectar a otros organismos. [32] En el medio ambiente los pesticidas se degradan en otras sustancias como resultado de interacciones con el suelo, el agua, la luz solar y el oxígeno. [33] Los pesticidas también son degradados por los organismos vivos. Los microbios del suelo son responsables de catalizar la descomposición de muchos pesticidas, y en los mamíferos, la mayoría de los pesticidas se descomponen en el hígado a compuestos más solubles, que a continuación se excretan. [34]

Los pesticidas pueden ser llevados lejos del punto de aplicación a través del aire debido a la deriva, que es el nombre que se da al fenómeno del movimiento de pesticidas en el aire. [35]

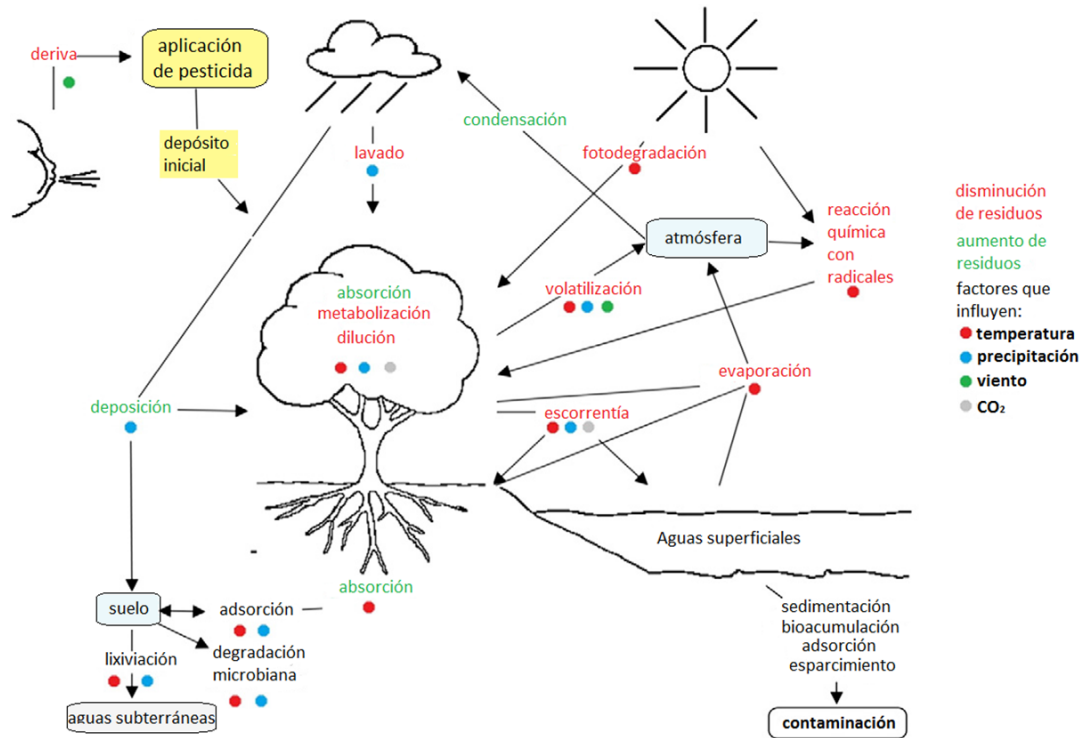


Figura 2.5 - Factores ambientales que influyen en el destino de los pesticidas después de su aplicación.[38]

Éstos pueden adherirse a las partículas de polvo, al suelo o ser vaporizados; pueden infiltrarse a las aguas subterráneas por lixiviación a través del suelo o en la tierra tratada con pesticidas pueden ser lavados por el agua de lluvia o de riego.[36, 37] Todos los pesticidas en las aguas subterráneas, y la mayoría de los residuos presentes en las aguas superficiales entran a través del suelo.[10] En la Figura 2.5 se muestran los factores ambientales que influyen en el destino de los pesticidas durante y después de su aplicación. Se pueden observar procesos de transferencia como adsorción, volatilización, escorrentía, lixiviación, absorción, etc. y de degradación como fotólisis química y degradación microbiana.[38]

2.1.3 Fungicidas

Los fungicidas son compuestos químicos o los organismos biológicos utilizados para matar o inhibir hongos o esporas de hongos. Son usados extensamente en la industria, la agricultura, en el hogar y el jardín para un número de propósitos que incluyen: la protección de las semillas de granos durante su almacenamiento, su transporte y germinación; la protección de los cultivos

maduros, los semilleros, las flores y hierbas silvestres, durante su almacenamiento y transporte; para la eliminación de mohos que atacan las superficies pintadas; para el control del limo en la pasta del papel (de empapelar); y, para la protección de alfombras y telas en el hogar.[39]

2.1.3.1 Clasificación de fungicidas

Los fungicidas pueden clasificarse según su movilidad en la planta y modo de acción, su composición química o su mecanismo de acción.

▪ Movilidad en la planta y modo de acción

Según el momento de aplicación en relación con la infección provocada por el patógeno y por la capacidad de absorción y movilidad dentro del tejido vegetal los fungicidas pueden ser de contacto o sistémicos.[40]

Fungicidas de contacto

También llamados protectores, permanecen en la superficie de la planta. Muchos fungicidas de contacto son potencialmente fitotóxicos (tóxicos a la planta) y pueden dañar la planta si se absorben. Los fungicidas de contacto son productos adecuados para uso preventivo (profiláctico), ya que funcionan por contacto en la superficie de la planta en donde han sido aplicados. Se requieren repetidas aplicaciones para proteger el nuevo crecimiento de la planta y reemplazar el material que ha sido lavado por la lluvia o la irrigación o degradado por factores ambientales como la luz solar. Algunos fungicidas de contacto se los identifica como productos “residuales”, ya que, el fungicida aplicado permanece en la superficie de la planta, ocasionalmente como un residuo visible, por varios días.[40] En este grupo se encuentran: sulfato de cobre, mancozeb, tiram y *orto*-fenilfenol entre otros.

Fungicidas sistémicos

También llamados penetrantes, son absorbidos dentro la planta. Algunos fungicidas sistémicos se movilizan a cortas distancias desde el sitio de su aplicación, por ejemplo a través de la lámina foliar de una superficie a la otra

(sistémico local o translaminar). Otros fungicidas son sistémicos débiles y se movilizan, desde los sitios de aplicación, un poco más que los sistémicos locales. La mayoría de los fungicidas sistémicos se movilizan más efectivamente debido a su translocación por el tejido xilemático. Cuando son aplicados a la zona radicular, éstos son absorbidos por las raíces y se movilizan hacia arriba por la corriente transpiratoria de la planta (sistémicos de movimiento xilemático).

Los fungicidas sistémicos de movimiento xilemático aplicados al follaje se movilizan a lo largo de la hoja en donde se depositan, pero no pueden redistribuirse fuera de ésta, sin embargo, cualquier material depositado en los tallos puede moverse hacia las hojas. Los fungicidas sistémicos de movimiento floemático (también conocidos como los “verdaderos” sistémicos o sistémicos amfimóviles) presentan una movilidad bidireccional, algunos materiales se mueven en el floema, del lugar donde fueron aplicados en la hoja, hacia otras hojas o hacia las raíces.

Los fungicidas sistémicos no se movilizan de nuevo luego de su translocación. Debido a la capacidad de penetrar a los tejidos de la planta, algunos fungicidas sistémicos presentan tanto una actividad preventiva como curativa (erradicante), de esta manera puede afectar al patógeno después de su infección. A este grupo pertenecen: carbendazim, tiabendazol, imazalil, diclozoline entre otros.[40]

La mayoría de los fungicidas sistémicos parecen atacar procesos muy específicos en los hongos. Tales actividades en un sitio específico son generalmente influenciadas por solo un gen de selección, amplificación o modificación. Los tipos de actividades específicas que se han atribuido a varios fungicidas sistémicos incluyen la interferencia con la síntesis de bases de nucleótidos, con polinucleótido o formación de proteína y con la síntesis de esteroides y de los componentes de las membranas de lipoproteínas.

Puede ser que debido a sus efectos altamente específicos hagan expresar mutaciones existentes o incluso favorezcan la rápida mutación del gen. En consecuencia, el uso de fungicidas sistémicos ha llevado a una complicación grave, ya que, desde que se introdujeron, se ha detectado más resistencia que en los 50 años anteriores, cuando sólo se empleaban fungicidas protectores.

Además, la resistencia de los hongos producida por fungicidas sistémicos tiende a ser de larga duración - es decir, que persiste durante muchas generaciones después de que se ha dejado de usar el compuesto - mientras que la resistencia causada por fungicidas de protección es a veces bastante efímera.[41] En la Tabla 2.6 se muestran algunos fungicidas sistémicos clasificados por grupos según su estructura molecular y su modo de acción.

Tabla 2.6 - Clasificación de algunos fungicidas sistémicos por grupos según su estructura molecular y su modo de acción.[41]

Grupo	Subgrupo	Ejemplos
Bencimidazoles		Benomilo, carbendazim, tiofanato, tiabendazol
Oxatinas o carboxamidas		Carboxina, oxicarboxina
Inhibidores de la síntesis de esteroides de morfina		Tridemorf, dodemorf
Inhibidores de C-14 desmetilación de esteroides	Triazoles	Triadimefon, triadimenol, propiconazol, diclobutrazol
	Pirimidinas	Fenarimol, nuarimol
	Piperazinas	Butiobate, Triforine
	Imidazoles	Imazalil, procloraz, ketoconazol, triflumizol
Hidroxiaminopirimidinas		Etirimol, bupirimato, dimetirimol
Antibióticos		Kasugamicina, estreptomina
Fenilamidas usados contra Omicetes		Metalaxilo, ofurace, oxadixilo
Diversos compuestos antifúngicos	Etilfosfonatos Otros	Fosetilo Cloroneb, pirazofos, cimoxanil, protiocarb

▪ **Mecanismo de acción**

Los fungicidas destruyen a los hongos dañando su membrana celular, inactivando enzimas o proteínas esenciales o interfiriendo con procesos claves

tales como la producción de energía o la respiración. Otros actúan sobre rutas metabólicas específicas como son la producción de esteroides o quitina. Por ejemplo, fungicidas a base de fenilamida se enlazan e inhiben la función de la polimerasa de ARN en Oomicetos. El Comité de Acción de Resistencia a Fungicidas (FRAC) mantiene una lista actualizada de fungicidas donde se describe el modo de acción bioquímico, la cual está organizada por grupo químico.[40, 42]

▪ **Composición química**

Los fungicidas pueden clasificarse en dos grandes grupos según su composición química: inorgánico como sales de azufre, compuestos de mercurio, sales de cobre, etc.; y orgánico como ditiocarbamatos, quinonas, bencimidazoles, imidazoles, triazinas, ftalimidias, fenoles entre otros.[40]

Bencimidazoles

El bencimidazol es la sustancia precursora de esta familia de fungicidas sistémicos, que incluye: tiabendazol, carbendazim, benomilo, tiofanato-metilo y fuberidazol entre otros. Si uno de los átomos de hidrógeno del grupo amino del ácido carbámico se sustituye por el radical bencimidazol, se forma el carbamato de bencimidazolilo, que es un éster de metilo llamado carbendazim y se muestra en la Figura 2.6b. El benomilo es un derivado n-butylcarbamoilo del carbendazim, donde la sustitución carbomoilo está sobre N-1 del bencimidazol.[41]

Hay tres tipos de fungicidas: bencimidazoles: carbamatos, no-carbamatos y la familia tiofanato en la cual sus miembros no se convierten en bencimidazoles hasta después de la aplicación.

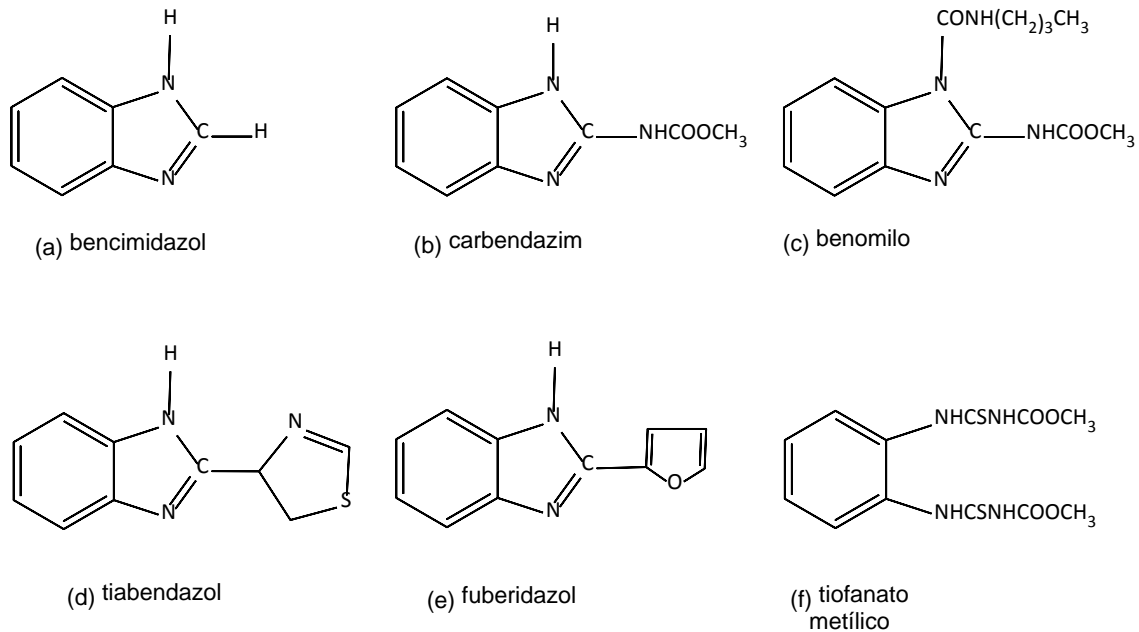


Figura 2.6 – Estructura química para algunos fungicidas benzimidazoles: (b) metil-benzimidazol-2-il-carbamato; (c) metil-1-(butilcarbamoil)benzimidazol-2-il-carbamato; (d) 2-(tiazol-4-il)-benzimidazol; (e) 2-(2-furil)-benzimidazol; (f) dimetil 4,4'-(o-fenilen)-bis-(3-tioalofanato).[41]

Todos son fungicidas sistémicos de amplio espectro útiles contra muchos hongos Ascomicetos y algunos Deuteromicetos (u Hongos Imperfectos) como Botrytis, Cercospora, Fusarium, Sclerotinia, Venturia y Verticillium. Estos hongos incluyen un amplio conjunto de patógenos de cultivo de plantas especialmente de vegetales, frutales y ornamentales.[40, 42]

Los benzimidazoles inhiben la formación de polímeros de la β -tubulina usados por las células fungosas durante su división nuclear.[40] El cambio de un sólo aminoácido (ej., valina por alanina, o fenilalanina por tirosina) en la proteína se traduce en una resistencia al fungicida.[1] Para reducir los problemas de resistencia, FRAC recomienda utilizar mezclas o alternar con otros sitios de acción.[42]

❖ Tiabendazol

El tiabendazol o 2-(tiazol-4-il)-benzimidazol (TBZ, Figura 2.6d) es miembro del grupo no carbamato de la familia de los benzimidazoles.[41] Es usado por los países de la UE y otros países[43-46] para controlar las enfermedades de frutas y vegetales, tales como el moho, la putrefacción, el tizón, así como la mancha

provocada por diversos hongos, como *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas*, *Badhamia utricular*[46, 47]; en frutos cítricos previene el ataque de los hongos *Penicillium digitatum*, *Penicillium italicum*, *Diplodia sp.*, *Phomopsis sp.*, y otros patógenos post-cosecha. Las propiedades fungicidas de TBZ se conocen desde 1964, pero antes ya se sabía de sus propiedades como antihelmíntico en medicina humana y veterinaria.[1]

Es altamente tóxico para los peces e invertebrados de agua dulce y de estuarios. En humanos generalmente tiene baja toxicidad aguda (Clase III),[48] sin embargo la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA) lo ha clasificado como posible compuesto cancerígeno en dosis suficientemente altas como para causar una alteración del equilibrio de la hormona tiroidea.[46] Estudios realizados en ratones mostraron que en dosis altas puede afectar al tracto urinario y al sistema reproductor de ambos sexos.[49, 50] Se han encontrado residuos de TBZ en frutas, hongos comestibles, así como en aguas superficiales, subterráneas y residuales.[47, 51-62]

❖ Carbendazim

El carbendazim o metil-2-il-bencimidazol carbamato (MBC, Figura 2.6b) es un fungicida sistémico del grupo de los bencimidazoles de tipo carbamato, y es el principal producto de degradación de los fungicidas benomilo y tiofanato de metilo.[63] Es usado para el control de un amplio conjunto de enfermedades causadas especialmente por hongos *Ascomycetos spp.*, *Basidiomicetos* y *Deuteromicetos spp.*, sobre cultivos arables (cereales, semillas de colza), frutas, vegetales y plantas ornamentales.[44, 64-67] El MBC fue reportado como uno de los fungicidas detectados con mayor frecuencia en frutas y vegetales,[22, 57, 62] además se han encontrado residuos en niveles de hasta $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($5,5 \text{ }\mu\text{M}$) en frutas en China e Italia.[52, 54] También se han encontrado residuos de MBC en aguas superficiales, subterráneas, residuales y en suelos.[68-71] Los estudios de residuos de MBC en el medio ambiente han demostrado una variación del tiempo de vida media que va desde 6 a 25 semanas.[72]

El MBC es un inhibidor de enzimas que pertenecen al grupo de enzimas del citocromo P450 (CYPs, siglas en inglés para *cytochrome P450 enzymes*) que se encuentran en altas concentraciones en el hígado de los seres humanos, así como en otros tejidos e intervienen en el metabolismo de xenobióticos.[73] Estudios realizados en ratas demostraron que el carbendazim altera la función endocrina y la actividad de diferentes enzimas del hígado y los riñones;[74, 75] también afecta el proceso meiótico de los espermatoцитos y a las células espermáticas, dando lugar al fracaso de la espermatogénesis y a alteraciones morfológicas, aumenta el estrés oxidativo en las células de Leydig y la apoptosis en las células germinales de los testículos.[76-80] Dosis altas de MBC ($100 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$) inhiben la respiración del suelo y las actividades enzimáticas, y dosis moderadas inhiben otras actividades microbianas del suelo.[81]

Un estudio realizado sobre los fungicidas MBC y benomilo muestra los efectos deletéreos sobre las células de la placenta humana y sugiere un riesgo potencial de los fungicidas del bencimidazol para la reproducción humana.[82] La dosis aguda de referencia (ARfD) de MBC es $0,02 \text{ mg/kg bw}$ (miligramos ingeridos por cada kilogramo de masa corporal).[83] La autorización emitida por la UE que incluía al MBC como sustancia activa autorizada en productos fitosanitarios expiró en noviembre del 2014, actualmente aparece en la base de datos de pesticidas de la UE como sustancia activa no aprobada.[83]

❖ Benomilo

El benomilo o metil-1-(butilcarbamoil) bencimidazol-2-il-carbamato (Figura 2.6c) es un fungicida sistémico derivado del bencimidazol de tipo carbamato, que se utiliza contra un amplio conjunto de enfermedades de frutas, nueces, vegetales y capos de cultivo. Tiene una vida media de unas horas en el medio ambiente (como el suelo, el agua y las plantas);[84] sin embargo, como ya se ha mencionado uno de sus metabolitos es el MBC y su tiempo de vida media puede variar de días a meses.[72, 85]

La administración del benomilo a ratas macho y ratones causó daños a la reproducción por la disminución del peso de los testículos y del epidídimo y una reducción en el número de espermatozoides del epidídimo y de la fertilidad.[86, 87] La exposición de ratas pseudopreñadas al benomilo inhibió el crecimiento

del deciduoma, que representaba la placenta.[88] El benomilo tuvo efectos teratógenos en embriones de ratas por la disminución de los marcadores morfológicos y del desarrollo óptico.[89] La administración crónica de benomilo en dosis superiores a $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en ratones ha demostrado que causa insuficiencia hepática y un aumento en el peso del hígado.[90] Se ha demostrado que el benomilo inhibe la mitosis en células de mamíferos [91] y la síntesis de proteínas en células nerviosas humanas *in vitro*. [92]

La U.S. EPA lo ha clasificado como un posible compuesto cancerígeno, canceló sus registros, y revocó todas las tolerancias para sus residuos.[31] En 2002 la UE retiró las autorizaciones de productos fitosanitarios que contuvieran esta sustancia activa,[93] y vigila la importación de piensos y de alimentos de origen no animal que puedan contener residuos de la misma.[94]

❖ Tiofanato de metilo

El tiofanato de metilo o dimetil 4,4'-(o-fenilen)-bis-(3-tioalofanato) (Figura 2.6f) es un fungicida sistémico que pertenece a los bencimidazoles tipo carbamato. Es usado en los países de la UE y otros países[44, 95-97] por su actividad protectora y curativa contra un amplio espectro de enfermedades en frutas, verduras y otros cultivos. Está clasificado por la U.S. EPA como una sustancia ligeramente tóxica, posible disruptor endocrino y potencial compuesto cancerígeno.[97] La O.M.S. lo clasifica en el grupo de sustancias poco probables de presentar peligro agudo por uso normal.[48] Su principal producto de degradación es el MBC, como se ha mencionado previamente.[63, 98] Se han reportado estudios de residuos de tiofanato de metilo en frutas y vegetales.[57, 62, 98, 99]

❖ Fuberidazol

El fuberidazol o 2-(2-furil)-bencimidazol (Figura 2.6e) es un fungicida sistémico del grupo de los bencimidazoles utilizado para controlar una variedad de enfermedades de semillas y suelos causadas por hongos *Fusarium* spp.[100, 101] La O.M.S. lo ha clasificado como una sustancia moderadamente tóxica (Clase II, DL_{50} 336 mg/kg),[48] su ARfD es $0,08 \text{ mg/kg bw}$. [83] Se han encontrado residuos de fuberidazol en aguas de río y subterráneas.[58]

Imidazoles

El imidazol (Figura 2.7a) es el compuesto precursor de esta familia de fungicidas sistémicos, en la Figura 2.7 se muestra la estructura química de algunos fungicidas imidazoles: imazalil, pefurazoato, procloraz, triflumizol. Esta familia forma parte del grupo de los azoles junto con la familia de los triazoles con la cual comparte un mecanismo de acción similar.[102]

Los fungicidas imidazoles actúan sobre la membrana citoplasmática del hongo, específicamente en la síntesis de ergosterol, el cual es un componente lipídico de la membrana, es el esterol que predomina en las células fúngicas y, entre sus funciones, da fluidez e integridad a la membrana, permite la función apropiada de muchas enzimas unidas a ella y, al favorecer la función de la quitina sintetasa, permite el crecimiento y la división celular.[103]

La síntesis del ergosterol, cuyo precursor es el escualeno, está compuesta por una serie de etapas, en una de ellas se encuentra el lanosterol, un esterol que posee un grupo metilo unido al átomo de carbono 14 mientras que ergosterol, que es el producto final no lo tiene. Por tanto, es esencial que este grupo metilo sea reemplazado por un átomo de hidrógeno durante la biosíntesis. Los imidazoles inhiben ésta desmetilación bloqueando la enzima 14 α lanosterol desmetilasa lo que conlleva que éste esterol esencial para la estabilidad y el funcionamiento de las membranas de lipoproteínas sea escaso, mientras que los esteroides intermedios no deseados pueden acumularse.[41, 102]

Los imidazoles tienen propiedades débilmente sistémicas, especialmente cuando la entrada es la absorción por la raíz o por medio de la testa (cubierta) de la semilla. Son eficaces contra varios hongos Ascomycetos y Deuteromycetos, a veces son útiles contra hongos Basidiomycetos, pero no controlan patógenos Oomicetos.

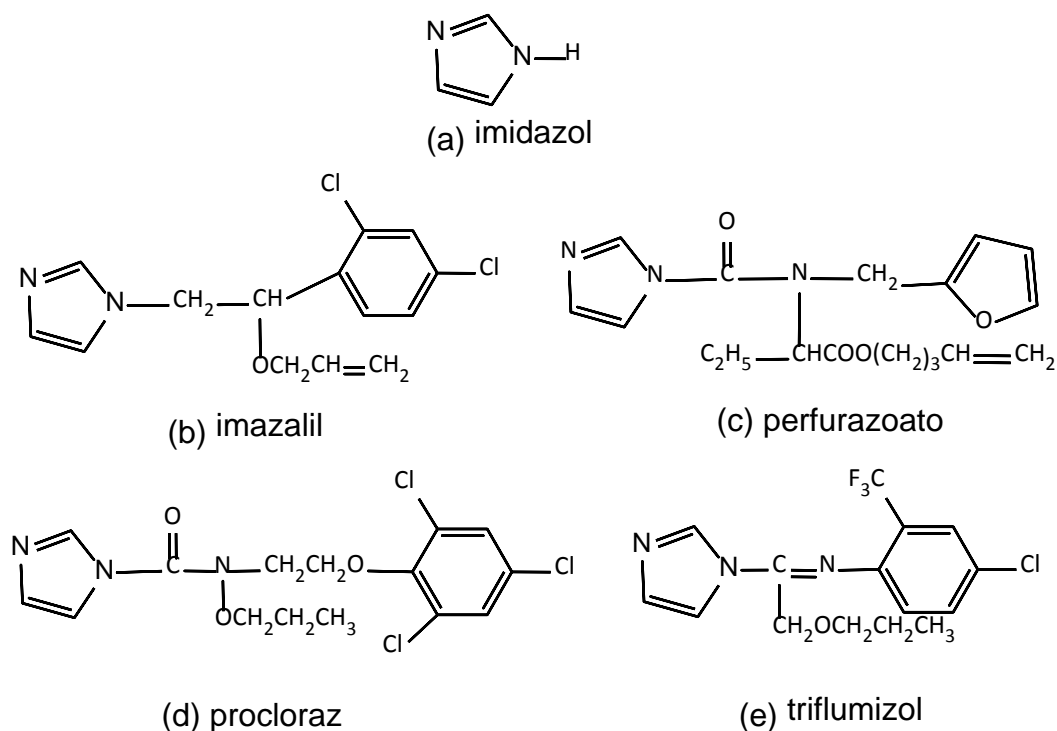


Figura 2.7 – Estructura química para algunos fungicidas imidazoles: (b) (RS)-1-(β-aliloxi-2,4-diclorofenetil)imidazol (c) pent-4-enil 2-[furan-2-ilmetil(imidazol-1-carbonil)amino]butanoato; (d) N-propil-N-[2-(2,4,6-triclorofenoxi)etil]imidazol-1-carboxamida; (e) (E)-4-cloro-α,α,α-trifluoro-N-(1-imidazol-1-il-2-propoxietiliden)-otoluidina.[102]

Son particularmente útiles contra los agentes patógenos que están en las semillas o en el suelo. Poseen fuerte acción contra oidios y royas, y en algunos casos contra hongos causantes de algunas manchas foliares de los géneros: *Venturia*, *Alternaria*, *Penicillium*, *Monilia*, *Cercospora*, etc.[41]

En la familia de los imidazoles no solo se encuentran fungicidas agrícolas si no también antifúngicos usados en la medicina humana y veterinaria, como: clotrimazol, miconazol y ketoconazol; este último era uno de los fármacos más utilizados en la onicomicosis, pero tiene una alta toxicidad hepática.[103]

❖ Imazalil

El imazalil o (RS)-1-(β-aliloxi-2,4-diclorofenetil) imidazol (IMZ, Figura 2.7b) es un fungicida sistémico, que interfiere con la permeabilidad celular de los hongos patógenos. Pertenece al grupo de fungicidas imidazoles inhibidores de la desmetilación, ya que, inhiben la enzima dependiente del citocromo P450. Estas enzimas desmetilasa son precursoras del ergosterol.[104]

Controla un amplio espectro de enfermedades producidas por hongos en frutos, vegetales, cucurbitáceas, patatas, y plantas ornamentales.[105-107] Se utiliza principalmente para el tratamiento de semillas de cereales y es útil contra los patógenos transmitidos por la semilla y por el suelo, tales como *Pyrenophora* y *Septoria* spp. Se ha observado actividad antiesporulante en frutos cítricos contra *Penicillium italicum*, en tratamientos post-cosecha contra enfermedades de frutos cítricos almacenados producidos por los hongos *Alternaria* sp., *Botryosphaeria rhodina*, *Diaporthe citri*, etc.[41]

El IMZ está clasificado como una sustancia moderadamente peligrosa (Clase II, DL₅₀ 227 mg/kg).[48] En estudios realizados por UE se observaron efectos principalmente en el hígado después de la exposición oral repetida.[104, 105] La U.S.EPA lo ha clasificado como un posible compuesto cancerígeno.[107] Además, el IMZ tiene efectos teratogénicos en el desarrollo de vertebrados,[108] y es sospechoso de producir malformaciones craneofaciales en éstos.[109]

Estudios sobre genotoxicidad indicaron que el fungicida induce a un daño significativo de ADN de forma dependiente a la dosis.[110, 111] También se informó de que IMZ produce algunos efectos adversos en los parámetros reproductivos y neuroconductuales en ratones.[112-114] La exposición continuada al IMZ o su uso terapéutico es considerada potencialmente peligrosa para los seres humanos.[115] Por otro lado, el IMZ inhibe la actividad microbiana del suelo.[116] Se han reportado residuos de IMZ en miel, frutas y vegetales,[51, 57, 62, 117-120] así como en aguas superficiales, subterráneas y residuales.[121-126]

❖ Procloraz

El procloraz o N-propil-N-[2-(2,4,6-triclorofenoxi)etil]imidazol-1-carboxamida (Figura 2.7d) es un fungicida imidazol no sistémico, inhibidor de la biosíntesis del ergosterol. Se usa en la agricultura y horticultura para la protección y erradicación de diversas enfermedades de las plantas.[127, 128]

Según la O.M.S. el procloraz es una sustancia moderadamente tóxica (Clase II, DL₅₀ 1600 mg/kg),[48] pero es tóxico para peces e invertebrados de agua dulce.[129-131] Estudios realizados en ratones demuestran que reduce la

síntesis de testosterona y altera la diferenciación sexual.[132, 133]. Se han encontrado residuos de procloraz en naranjas.[57]

Derivados fenólicos

En este grupo se encuentran fungicidas no sistémicos como el ácido cresílico, los derivados del dinitrofenol o los fenilfenoles.[41, 134] Algunos de los compuestos fenólicos utilizados como fungicidas están prohibidos o se encuentran bajo vigilancia.[41, 135, 136] Los fenilfenoles (*orto*-, *meta*- y *para*-fenilfenol) son derivados hidroxilados de bifenilo (Figura 2.8), tienen actividad antimicrobiana de amplio espectro (eficiencia como biocida contra bacterias, mohos y levaduras). De éstos el único usado como fungicida agrícola es el *orto*-fenilfenol; por su parte los *meta*- y *para*-fenilfenoles son componentes de los desinfectantes más utilizados en los hogares.[137]

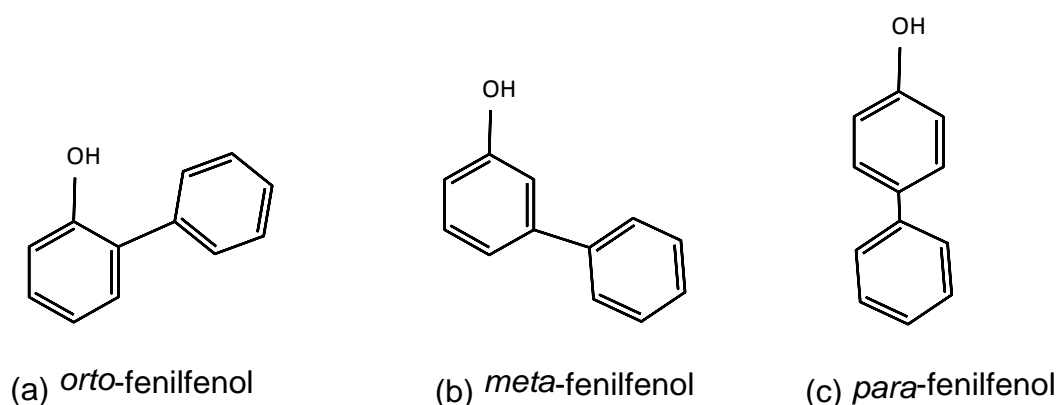


Figura 2.8 - Estructura química de diversos fenilfenoles.

Los fenilfenoles pueden afectar el sistema endocrino, ya que, muestran una actividad estrogénica y antiandrogénica. La estrogenicidad de fenilfenoles depende notablemente de la posición de la función hidroxilo y aumenta en el siguiente orden: *orto*- < *meta*- < *para*-fenilfenol. Se ha observado que en los receptores de andrógenos la actividad antagonista de *orto*-fenilfenol es 3-4 veces más pequeña que la actividad para *meta* y *para*-fenilfenol.[138] Los fenilfenoles pueden tener propiedades cancerígenas y genotóxicas.[139, 140]

Por otra parte, los compuestos fenólicos están relacionados con los mecanismos naturales de defensa de las plantas. Se encuentran en los metabolitos secundarios y pueden estar en los extractos vegetales. Entre los compuestos

fenólicos presentes en las plantas con actividad antimicrobiana se encuentran fenoles y flavonoides, son una alternativa a los fungicidas derivados de la síntesis química.[141, 142]

❖ **orto-Fenilfenol**

El *orto*-fenilfenol (OPP, Figura 2.8a) es un fungicida de amplio espectro y un desinfectante de utilización preventiva, ha sido utilizado en el tratamiento post-cosecha de cítricos y hortalizas en la UE y USA,[143, 144] así como conservante en cosméticos, cuero, textil y en la industria papelera.[137] Normalmente se utiliza su sal sódica *orto*-fenilfenato sódico, expresándose la riqueza en OPP. Son frecuentes las formulaciones que contienen la sal sódica asociada a otro fungicida como el IMZ o TBZ. El OPP es también un subproducto de la síntesis de fenoles y en la desulfuración microbiana de dibenzotiofeno en los combustibles fósiles.[145]

El OPP en altas concentraciones rompe la pared celular penetrando la célula y precipitando proteínas citoplasmáticas. En bajas concentraciones, causa la muerte de microorganismos por inactivación de las enzimas de la pared celular. Resulta efectivo en el control preventivo postcosecha de la putrefacción originada por hongos *Aspergillus* spp., *Botryotinia fuckeliana*, *Diaporthe citri*, *Diplodia natalensis*, *Penicillium digitatum*, *Penicillium expansum*, *Penicillium italicum*, *Rhizopus* spp. durante su almacenamiento.[146]

Es ligeramente tóxico (Clase III) según la clasificación de la O.M.S., su DL₅₀ oral en ratas es 924-2700 mg/kg.[48, 144] Estudios realizados en ratas y ratones mostraron que el OPP tiene propiedades cancerígenas y genotóxicas.[139, 140, 147, 148] El OPP está incluido en la lista de sustancias químicas reconocidas por el Estado de California como carcinógenas.[149] Además se ha reportado que puede afectar al sistema endocrino humano, ya que presentó actividad estrogénica y antiandrogénica.[138]

El OPP es tóxico para organismos acuáticos[150] y puede bioacumularse, fue detectado en la bilis de los peces de aguas profundas en una concentración que oscila desde 8,4 hasta 192,7 ng/cm³. [151] Residuos de hasta 16,9 µg/L de OPP han sido detectados en bebidas para consumo humano.[152, 153] Además se

han reportado residuos de este fungicida en frutas y vegetales,[119, 154-157] así como en aguas de algunos ríos y residuales;[158-163] En un estudio realizado en embalajes de papel usados para el envasado de alimentos fueron hallados residuos de OPP.[164]

Referencias

- [1] Stenersen, J. *Chemical Pesticides: mode of action and toxicology*. **2004**, Florida: CRC PRESS. pp 203-204.
- [2] *Directiva 98/8/CE, de 16 de febrero de 1998, relativa a la comercialización de biocidas*. Off. J. Eur. Union, **1998**. L 123: 1-63.
- [3] *Real Decreto 1054/2002, de 11 de octubre, por el que se regula el proceso de evaluación para el registro, autorización y comercialización de biocidas*. Boletín Oficial del Estado (BOE), **2002**. 247: 36188-36220.
- [4] López Aguayo, M.C., et al. *Resistencia a biocidas de diferentes cepas de la Escherichia Coli*. Anales de la Real Academia de Ciencias Veterinarias de Andalucía Oriental, **2010**. 23 (1): 121-136.
- [5] *What is a pesticide?* **2012** [cited 19/09/2016]; Available from: <https://www.epa.gov/pesticides>
- [6] Reddy, P.V.L. and K.H. Kim. *A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides*. Journal of Hazardous Materials, **2014**. 285: 325-335.
- [7] Borchers, A., et al. *Food safety*. Clinical Reviews in Allergy and Immunology, **2010**. 39 (2): 95-141.
- [8] Kumar, P., K.H. Kim, and A. Deep. *Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides*. Biosensors and Bioelectronics, **2015**. 70: 469-481.
- [9] *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2004*, W.H. Organization. **2005** [cited 19/05/2016]; Available from: http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_rev_3.pdf
- [10] Arias-Estévez, M., et al. *The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources*. Agriculture, Ecosystems and Environment, **2008**. 123 (4): 247-260.

- [11] Dickey, P. and C. Geiger. *Guide to the City of San Francisco's Reduced-Risk Pesticide List*. **2007**. 1-6.
- [12] Casida, J.E. and G.B. Quistad. *Organophosphate toxicology: Safety aspects of nonacetylcholinesterase secondary targets*. *Chemical Research in Toxicology*, **2004**. 17 (8): 983-998.
- [13] Obare, S.O., et al. *Fluorescent chemosensors for toxic organophosphorus pesticides: A review*. *Sensors*, **2010**. 10 (7): 7018-7043.
- [14] Marsillach, J., et al. *Proteomic analysis of adducted butyrylcholinesterase for biomonitoring organophosphorus exposures*. *Chemico-Biological Interactions*, **2012**. 203 (1): 85-90.
- [15] Reigart, J.R. and J.R. Roberts. *Insecticidas Organofosfatados*, in *Reconocimiento y Manejo de los Envenenamientos por Pesticidas*, U.S. EPA. **1999** [cited 23/09/2016]; Available from: <https://espanol.epa.gov/sites/production-es/files/2015-09/documents/spch4.pdf>
- [16] Ribeiro, A.R., et al. *An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU*. *Environment International*, **2015**. 75: 33-51.
- [17] Mrema, E.J., et al. *Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity*. *Toxicology*, **2012**. 307: 74-88.
- [18] Abdollahi, M., et al. *Pesticides and oxidative stress: A review*. *Medical Science Monitor*, **2004**. 10 (6): RA141-RA147.
- [19] Reigart, J.R. and J.R. Roberts. *Insecticidas de Cloruros Orgánicos Sólidos*, in *Reconocimiento y Manejo de los Envenenamientos por Pesticidas*, U.S. EPA. **1999** [cited 23/09/2016]; Available from: <https://espanol.epa.gov/sites/production-es/files/2015-09/documents/spch6.pdf>
- [20] Soloneski, S., et al. *Carbamates: A study on genotoxic, cytotoxic, and apoptotic effects induced in Chinese hamster ovary (CHO-K1) cells*. *Toxicology in Vitro*, **2015**. 29 (5): 834-844.

- [21] Leibson, T. and M. Lifshitz. *Organophosphate and carbamate poisoning: review of the current literature and summary of clinical and laboratory experience in southern Israel*. Israel Medical Association Journal, **2008**. 10 (11): 767-70.
- [22] Hylton, K. and S. Mitra. *Barrier film protected, and mixed solvent optimized micro-scale membrane extraction of methyl carbamate pesticides*. Journal of Chromatography A, **2007**. 1154 (1-2): 60-65.
- [23] *Reglamento (CE) No 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo*. Official Journal of the European Communities, **2009**. L 309: 1-50.
- [24] Santaladchaiyakit, Y., S. Srijaranai, and R. Burakham. *Methodological aspects of sample preparation for the determination of carbamate residues: A review*. Journal of Separation Science, **2012**. 35 (18): 2373-2389.
- [25] Riva, J.S., A.V. Juarez, and L.M. Yudi. *Interactions between herbicides and humic acids present in soils*, in *Herbicides: Properties, Crop Protection and Environmental Hazards*. **2011**, Nova Science Publishers, Inc. pp. 211-230.
- [26] Shen, G. and H.K. Lee. *Determination of triazines in soil by microwave-assisted extraction followed by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, **2003**. 985 (1-2): 167-174.
- [27] Pereira, S.V., et al. *Oestrogenicity assessment of s-triazines by-products during ozonation*. Environmental Technology (United Kingdom), **2015**. 36 (12): 1538-1546.
- [28] *Decision 2004/248/CE of 10 March 2004, concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to council directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorizations for plant protection products containing this active substance*. Official Journal of the European Communities, **2004**. L 78: 53-55.
- [29] Briggs, S. *Basic guide to pesticides. Their characteristics and hazards*. , ed. R.C. Council. **1992**, Washington: CRC Press. pp 316.

- [30] Ramírez, J.A. and M. Lacasaña. *Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición*. Archivos de Prevención de Riesgos Laborales, **2001**. 4 (2): 67-75.
- [31] Helbling, D.E. *Bioremediation of pesticide-contaminated water resources: The challenge of low concentrations*. Current Opinion in Biotechnology, **2015**. 33: 142-148.
- [32] Pimentel, D. and L. Levitan. *Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pests. Often, less than 0.1 % of pesticides applied to crops reaches target pests*. BioScience, **1986**. 36 (2): 86-91.
- [33] Allmaier, G. and E.R. Schmid. *Effects of light on the organophosphorus fungicide ditalimfos and two degradation products examined in rainwater and on soil surface in a long-term study*. Bodenkultur, **1986**. 37 (2): 177-186.
- [34] Rial Otero, R., et al. *Procedure for the measurement of soil inputs of plant-protection agents washed off through vineyard canopy by rainfall*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2003**. 51 (17): 5041-5046.
- [35] U.S. EPA. *Pesticide Spray and Dust Drift. Pesticides: Topical and Chemical Fact Sheets*. **2014** [cited 23/09/2016]; Available from: <https://archive.epa.gov/pesticides/ppdc/ppdc/2010/april2010/session6-spraydrift.pdf>
- [36] Lode, O., et al. *Pesticides in precipitation in Norway*. Science of the Total Environment, **1995**. 160-161 (C): 421-431.
- [37] Ueoka, M., et al. *Environmental fate of pesticides used in Australian viticulture: Behaviour of dithianon and vinclozolin in the soils of the South Australian Riverland*. Chemosphere, **1997**. 35 (12): 2915-2924.
- [38] Delcour, I., P. Spanoghe, and M. Uyttendaele. *Literature review: Impact of climate change on pesticide use*. Food Research International, **2015**. 68: 7-15.
- [39] Reigart, J.R. and J.R. Roberts. *Fungicidas*, in *Reconocimiento y Manejo de los Envenenamientos por Pesticidas*, U.S. EPA. **1999** [cited 23/09/2016];

Available from: <https://espanol.epa.gov/sites/production-es/files/2015-09/documents/spch15.pdf>

[40] McGrath, M.T. *¿Qué son los fungicidas?* The Plant Health Instructor **2004** [cited 19/05/2016]; Available from: <http://www.apsnet.org/edcenter/intropp/topics/Pages/fungicidasSpanish.aspx>

[41] Hassall, K.A. *Systemic fungicides*, in *The biochemistry and uses of pesticides*. **1990**, MACMILLAN PRESS LTD: London. pp. 315-358.

[42] *FRAC Code List © 2015: Fungicides sorted by mode of action (including FRAC Code numbering)*. **2015** [cited 19/05/2016]; Available from: www.frac.info

[43] *Directive 2001/21/EC of 5 March 2001, amending Annex I to Council Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market to include amitrole, diquat, pyridate and thiabendazole as active substances*. Off. J. Eur. Union, **2001**. L 69: 17-21.

[44] *Regulation (EU) No 540/2011 of 25 May 2011, implementing Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council as regards the list of approved active substances*. Off. J. Eur. Union, **2011**. L 153: 1-186.

[45] *Regulation (EU) 2015/1885 of 20 October 2015, amending Implementing Regulation (EU) No 540/2011 as regards the extension of the approval periods of the active substances 2,4-D, acibenzolar-s-methyl, amitrole, bentazone, cyhalofop butyl, diquat, esfenvalerate, famoxadone, flumioxazine, DPX KE 459 (flupyrsulfuron-methyl), glyphosate, iprovalicarb, isoproturon, lambda-cyhalothrin, metalaxyl-M, metsulfuron methyl, picolinafen, prosulfuron, pymetrozine, pyraflufen-ethyl, thiabendazole, thifensulfuron-methyl and triasulfuron* Off. J. Eur. Union, **2015**. L 276: 48-51.

[46] U.S.EPA. *Prevention, Pesticides and Toxic Substances, (7508W)*. EPA-738-F-02-002. October, 2002. *Reregistration Eligibility Decision (RED) Thiabendazole*. **2002**.

[47] Zhang, Z., et al. *Thiabendazole uptake in shimeji, king oyster, and oyster mushrooms and its persistence in sterile and nonsterile substrates*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2014**. 62 (6): 1221-1226.

- [48] WHO *Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009*. **2010**, Stuttgart: World Health Organization. pp 78.
- [49] Tada, Y., et al. *Thiabendazole induces urinary tract toxicity in male ICR mice*. *Toxicology*, **2001**. 162: 1-10.
- [50] Tada, Y., et al. *Chronic toxicity of thiabendazole (TBZ) in CD-1 mice*. *Toxicology*, **2001**. 169: 163-176.
- [51] Fernández, M., et al. *Liquid chromatographic–mass spectrometric determination of post-harvest fungicides in citrus fruits*. *Journal of Chromatography A*, **2001**. 912: 301-310.
- [52] Veneziano, A., et al. *Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in banana (*Musa acuminata*) samples imported to Italy*. *Food Chemistry*, **2004**. 87: 383-386.
- [53] Cacho, C., et al. *Molecularly imprinted capillary electrochromatography for selective determination of thiabendazole in citrus samples*. *Journal of Chromatography A*, **2008**. 1179: 216-223.
- [54] Liu, X.S., et al. *Simultaneous analysis of thiabendazole, carbendazim and 2-aminobenzimidazole in concentrated fruit juices by liquid chromatography after a single mix-mode solid-phase extraction cleanup*. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, **2009**. 44: 591-597.
- [55] Blažková, M., P. Rauch, and L. Fukal. *Strip-based immunoassay for rapid detection of thiabendazole*. *Biosensors and Bioelectronics* 25, **2010**. 25: 2122-2128.
- [56] Llorent-Martínez, E.J., et al. *Fluorimetric determination of thiabendazole residues in mushrooms using sequential injection analysis*. *Talanta* **2012**. 96: 190-194.
- [57] Golge, O. and B. Kabak. *Determination of 115 pesticide residues in oranges by high-performance liquid chromatography–triple-quadrupole mass*

spectrometry in combination with QuEChERS method. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2015**. 41: 86-97.

[58] Moral, A., M.D. Sicilia, and S. Rubio. *Supramolecular solvent-based extraction of benzimidazolic fungicides from natural waters prior to their liquid chromatographic/fluorimetric determination*. *Journal of Chromatography A*, **2009**. 1216: 3740-3745.

[59] Osorio, V., et al. *Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers*. *Science of the Total Environment*, **2016**. 540: 267-277.

[60] Bernabeu, A., et al. *Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents*. *Catalysis Today*, **2011**. 161 (1): 235-240.

[61] Sánchez Pérez, J.A., et al. *Fate of thiabendazole through the treatment of a simulated agro-food industrial effluent by combined MBR/Fenton processes at mg/L scale*. *Water Research* **2014**. 51: 55-63.

[62] Muller, E., et al. *The 2011 European union report on pesticide residues in food*. *EFSA Journal*, **2014**. 12 (5): 3694/1-3694/511.

[63] Buchenauer, H., L.V. Edgington, and F. Grossmann. *Photochemical transformation of thiophanate-methyl and thiophanate to alkyl benzimidazol-2-yl carbamates*. *Pesticide Science*, **1973**. 4 (3): 343-348.

[64] *Directive 2011/58/EU of 10 May 2011, amending Council Directive 91/414/EEC to renew the inclusion of carbendazim as active substance*. *Off. J. Eur. Union*, **2011**. L 122: 71-75.

[65] *Regulation (EU) No 542/2011 of 1 June 2011, amending Implementing Regulation (EU) No 540/2011 implementing Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council as regards the list of approved active substances to take into account Directive 2011/58/EU amending Council Directive 91/414/EEC to renew the inclusion of carbendazim as active substance*. *Off. J. Eur. Union*, **2011**. L 153: 189-191.

- [66] Tomlin, C. *The Pesticide Manual*. Tenth ed. **1994**, Cambridge, United Kingdom: Crop Protection Publications. pp 149-150.
- [67] Hutson, D.H., T.R. Roberts, and P.J. Jewess. *Carbendazim*, in *Metabolic pathways of agrochemicals part 2. Insecticides and fungicides*, D.H. Hutson and T.R. Roberts, Editors. **1999**, Royal Society of Chemistry: Cambridge, United Kingdom. pp. 1120-1124.
- [68] Loewy, M., et al. *Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region (Argentina)*. *The Science of the Total Environment*, **1999**. 225: 211-218.
- [69] Readman, J.W., et al. *Fungicide contamination of mediterranean estuarine waters: results from MED POL pilot survey*. *Marine Pollution Bulletin*, **1997**. 34 (4): 259-263.
- [70] Plagellat, C., et al. *Biocides in Sewage Sludge: Quantitative Determination in Some Swiss Wastewater Treatment Plants*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **2004**. 73 (5): 794-801.
- [71] Oubiña, A., et al. *Monitoring of Insecticides and Fungicides in Water and Sediment Samples in the Brazilian Environment*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **1998**. 70 (1-4): 75-91.
- [72] Cuppen, J.G.M., et al. *Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates*. *Aquatic Toxicology*, **2000**. 48: 233-250.
- [73] Abass, K., M. Turpeinen, and O. Pelkonen. *An evaluation of the cytochrome P450 inhibition potential of selected pesticides in human hepatic microsomes*. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, **2009**. 44: 553-563.
- [74] Hsu, Y.-H., et al. *Carbendazim-induced androgen receptor expression antagonized by flutamide in male rats*. *Journal of Food and Drug Analysis*, **2011**. 19 (4): 418-428.

- [75] Salihu, M., et al. *6-Gingerol-Rich Fraction from Zingiber officinale Prevents Hematotoxicity and Oxidative Damage in Kidney and Liver of Rats Exposed to Carbendazim*. Journal of Dietary Supplements, **2015**.
- [76] Nakai, M. and R.A. Hess. *Effects of carbendazim (methyl 2- benzimidazole carbamate; MBC) on Meiotic Spermatocytes and subsequent spermatogenesis in the rat testis*. The Anatomical Record, **1997**. 247: 379-387.
- [77] Akbarsha, M.A., et al. *Spermatotoxic effect of carbendazim*. Indian Journal of Experimental Biology, **2001**. 39 (9): 921-924.
- [78] Rajeswary, S., et al. *Modulation of antioxidant defense system by the environmental fungicide carbendazim in Leydig cells of rats*. Reproductive Toxicology, **2007**. 24: 371-380.
- [79] Adedara, I.A., et al. *Kolaviron prevents carbendazim-induced steroidogenic dysfunction and apoptosis in testes of rats*. Environmental toxicology and pharmacology, **2013**. 35: 444-453.
- [80] Yu, G., et al. *Involvement of Sertoli cells in spermatogenic failure induced by carbendazim*. Environmental toxicology and pharmacology, **2009**. 27: 287-292.
- [81] Wang, C., et al. *Individual and combined effects of tebuconazole and carbendazim on soil microbial activity*. European Journal of Soil Biology, **2016**. 72: 6-13.
- [82] Zhou, J., et al. *Deleterious effects of benomyl and carbendazim on human placental trophoblast cells*. Reproductive Toxicology, **2015**. 51: 64-71.
- [83] *European Commission. EU Pesticides database. 2015* [cited 19/05/2016]; Available from: http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database-redirect/index_en.htm
- [84] Zbozinek, J.V. *Environmental transformations of DPA, SOPP, benomyl, and TBZ*. Residue reviews, **1984**. 92: 113-155.
- [85] *World Health Organization (WHO). Environmental Health Criteria 148: benomyl. 1993* [cited 19/05/2016]; Available from:

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc148.htm#SubSectionNumber:4.1.2>

- [86] Barnes, T.B., A.J. Verlangieri, and M.C. Wilson. *Reproductive toxicity of methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazole carbamate (benomyl) in male wistar rats*. Toxicology, **1983**. 28 (1-2): 103-115.
- [87] Hess, R.A., et al. *The fungicide benomyl (methyl 1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazole carbamate) causes testicular dysfunction by inducing the sloughing of germ cells and occlusion of efferent ductules*. Fundamental and Applied Toxicology, **1991**. 17 (4): 733-745.
- [88] Spencer, F., L. Chi, and M.-X. Zhu. *Biochemical characterization of benomyl inhibition of endometrial growth during decidualization in rats*. Advances in Experimental Medicine and Biology, **1998**. 444 (Reproductive Toxicology): 163-169.
- [89] Hewitt, M.J., P. Mutch, and M.K. Pratten. *Potential teratogenic effects of benomyl in rat embryos cultured in vitro*. Reproductive Toxicology, **2005**. 20: 273-282.
- [90] McCarroll, N.E., et al. *A survey of EPA/OPP and open literature on selected pesticide chemicals - III. Mutagenicity and carcinogenicity of benomyl and carbendazim*. Mutation Research - Reviews in Mutation Research, **2002**. 512 (1): 1-35.
- [91] Gupta, K., et al. *Antimitotic antifungal compound benomyl inhibits brain microtubule polymerization and dynamics and cancer cell proliferation at mitosis, by binding to a novel site in tubulin*. Biochemistry, **2004**. 43 (21): 6645-6655.
- [92] Marinovich, M., F. Ghilardi, and C.L. Galli. *Effect of pesticide mixtures on in vitro nervous cells: Comparison with single pesticides*. Toxicology, **1996**. 108: 201-206.
- [93] *Decision 2002/928/EC of 26 November 2002 concerning the non-inclusion of benomyl in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance*. Off. J. Eur. Union, **2002**. L 322: 53-54.

- [94] *Regulation (EU) No 1355/2013 of 17 December 2013, amending Annex I to Regulation (EC) No 669/2009 implementing Regulation (EC) No 882/2004 of the European Parliament and of the Council as regards the increased level of official controls on imports of certain feed and food of non-animal origin.* Off. J. Eur. Union, **2013**. L 341: 35-42.
- [95] *Directive 2005/53/EC of 16 September 2005, amending Council Directive 91/414/EEC to include chlorothalonil, chlorotoluron, cypermethrin, daminozide and thiophanate-methyl as active substances.* Off. J. Eur. Union, **2005**. L 241: 51-56.
- [96] *Regulation (EU) No 533/2013 of 10 June 2013, amending Implementing Regulation (EU) No 540/2011 as regards the extension of the approval periods of the active substances 1-methyl-cyclopropene, chlorothalonil, chlorotoluron, cypermethrin, daminozide, forchlorfenuron, indoxacarb, thiophanate-methyl and tribenuron.* Off. J. Eur. Union, **2013**. L 159: 9-10.
- [97] U.S.EPA. *Prevention, Pesticides And Toxic Substances, (7508C). October, 2005. Reregistration Eligibility Decision (RED) Thiophanate-Methyl.* **2005**. [cited 19/05/2016]; Available from: http://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-102001_1-Nov-04.pdf
- [98] FAO and JMPR. *Evaluations Part I – Residues. Appraisal, recommendations and dietary risk assessment for carbendazime and thiophanate-methyl.* FAO, **1998**: 1133-1175. [cited 19/05/2016]; Available from: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation98/thiopha.pdf
- [99] FAO and JMPR. *Evaluations Part I – Residues. Appraisal, recommendations and dietary risk assessment for carbendazime and thiophanate-methyl. Corrigendum to Pesticide residues in food.* FAO, **2003**: 1403-1416. [cited 19/05/2016]; Available from: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation04/Thiophanat.pdf

[100] Fulekar, M.H. *Environmental Biotechnology*. **2010**, New York: CRC Press. pp 620.

[101] *Directive 2008/108/EC of 26 November 2008, amending Council Directive 91/414/EEC to include flutolanil, benfluralin, fluazinam, fuberidazole and mepiquat as active substances*. Off. J. Eur. Union, **2008**. L317: 6-13.

[102] Uesugi, Y. *Fungicide Classes: Chemistry, Uses and Mode of Action, in Fungicidal Activity*, D. Hutson and J. Miyamoto, Editors. **1998**, John Wiley & Sons: London. pp. 23-34.

[103] Tapia, C. *Mecanismos de acción, reacciones adversas y nuevos antimicóticos*. **2005** [cited 19/09/2016]; Medwave:[Available from: <http://www.medwave.cl/link.cgi/Medwave/PuestaDia/Cursos/3548>

[104] FAO. *Specifications and evaluations for plant protection products. Imazalil*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, **2001**: 1-27.

[105] European Commission. Review report for the active substance imazalil. Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 11/07/1997 in view of the inclusion of imazalil in Annex I of Directive 91/414/EEC; Document 1688/VI/97Final-Rev. 15 May **2007**.

[106] *Regulation (EU) No 705/2011 of 20 July 2011, approving the active substance imazalil, in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council concerning the placing of plant protection products on the market, and amending the Annex to Commission Implementing Regulation (EU) No 540/2011*. Off. J. Eur. Union, **2011**. L 190: 43-49.

[107] U.S.EPA. *Prevention, Pesticides and Toxic Substances, (7508C). EPA-738-F-04-011. February, 2005. Reregistration Eligibility Decision (RED) Imazalil*. **2005**. [cited 19/05/2016]; Available from: <http://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/2325fact.pdf>

[108] Zega, G., et al. *Effects of the azole fungicide Imazalil on the development of the ascidian Ciona intestinalis (Chordata, Tunicata): Morphological and*

molecular characterization of the induced phenotype. Aquatic Toxicology, **2009**. 91 (3): 255-261.

[109] Turkez, H. and E. Aydın. *Anti-genotoxic role of eicosapentaenoic acid against imazalil-induced DNA damage in vitro*. Toxicology and Industrial Health, **2012**. 29 (7): 584-590.

[110] Şişman, T. and H. Türkez. *Toxicologic evaluation of imazalil with particular reference to genotoxic and teratogenic potentials*. Toxicology and Industrial Health, **2010**. 26 (10): 641-648.

[111] Vindas, R., et al. *Genotoxicity of three pesticides used in Costa Rican banana plantations*. Revista de biologia tropical, **2004**. 52 (3): 601-609.

[112] Pennati, R., et al. *Toxic effects of two pesticides, Imazalil and Triadimefon, on the early development of the ascidian Phallusia mammillata (Chordata, Ascidiacea)*. Aquatic Toxicology, **2006**. 79 (3): 205-212.

[113] Tanaka, T. *Reproductive and neurobehavioral effects of imazalil administered to mice*. Reproductive toxicology, **1995**. 9 (3): 281-288.

[114] Tanaka, T., et al. *Effects of Maternal Exposure to Imazalil on Behavioral Development in F1-Generation Mice*. Birth Defects Research Part B: Developmental and Reproductive Toxicology, **2013**. 98: 334-342.

[115] Menegola, E., et al. *Dysmorphogenic effects of some fungicides derived from the imidazole on rat embryos cultured in vitro*. Reproductive Toxicology, **2006**. 21 (1): 74-82.

[116] Flores, L., et al. *Effects of a fungicide (imazalil) and an insecticide (diazinon) on stream fungi and invertebrates associated with litter breakdown*. Science of the Total Environment, **2014**. 476-477: 532-541.

[117] Shendy, A.H., et al. *Simultaneous determination of 200 pesticide residues in honey using gas chromatography–tandem mass spectrometry in conjunction with streamlined quantification approach*. Journal of Chromatography A, **2016**. 1427: 142-160.

- [118] Vass, A., E. Korpics, and M. Dernovics. *Follow-up of the fate of imazalil from post-harvest lemon surface treatment to a baking experiment*. Food Additives & Contaminants, Part A, **2015**. 32 (11): 1875-1884.
- [119] Besil, N., et al. *Degradation of imazalil, orthophenylphenol and pyrimethanil in Clementine mandarins under conventional postharvest industrial conditions at 4 °C*. Food Chemistry, **2016**. 194: 1132-1137.
- [120] Łozowicka, B., et al. *Pesticide residues in raspberries and their risk assessment*. International Food Research Journal, **2014**. 21 (2): 663-672.
- [121] Nowell, L.H., et al. *Pesticide Toxicity Index—A tool for assessing potential toxicity of pesticide mixtures to freshwater aquatic organisms*. Science of the Total Environment, **2014**. 476-477: 144-157.
- [122] Kuzmanović, M., et al. *Ecotoxicological risk assessment of chemical pollution in four Iberian river basins and its relationship with the aquatic macroinvertebrate community status*. Science of the Total Environment, **2016**. 540: 324-333.
- [123] Chițescu, C.L. and A.I. Nicolau. *Preliminary survey of pharmaceutical residues in some important Romanian rivers*. Toxicological and Environmental Chemistry, **2014**. 96 (9): 1333-1345.
- [124] Jiménez-Tototzintle, M., et al. *Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis*. Chemical Engineering Journal, **2015**. 273: 205-213.
- [125] Santiago, D.E., et al. *Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO₂ photoreactor*. Applied Catalysis, A: General, **2015**. 498: 1-9.
- [126] Gamba, M., et al. *Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2015**. 54: 1529-1538.

- [127] FAO *Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides. Prochloraz*. FAO, **2009**: 1-21[cited 19/05/2016]; Available from: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Speccs/Prochloraz_2009.pdf
- [128] *Regulation (EU) No 1143/2011 of 10 November 2011, approving the active substance prochloraz, in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council concerning the placing of plant protection products on the market, and amending the Annex to Commission Implementing Regulation (EU) No 540/2011 and Commission Decision 2008/934/EC*. Off. J. Eur. Union, **2011**. L 293: 26-30.
- [129] Daoxin, G., et al. *Acute toxicity of prochloraz and its main metabolites to the common animals in the freshwater*. Hunan Nongye Daxue Xuebao, **2003**. 29 (3): 223-225.
- [130] Saglio, P., K.H. Olsén, and S. Bretaud. *Behavioral and Olfactory Responses to Prochloraz, Bentazone, and Nicosulfuron-Contaminated Flows in Goldfish*. Environmental Contamination and Toxicology, **2001**. 41: 192-200.
- [131] Domingues, I., et al. *Prochloraz effects on biomarkers activity in zebrafish early life stages and adults*. Environmental Toxicology, **2013**. 28 (3): 155-163.
- [132] Noriega, N.C., et al. *Late Gestational Exposure to the Fungicide Prochloraz Delays the Onset of Parturition and Causes Reproductive Malformations in Male but Not Female Rat Offspring* Biology of reproduction, **2005**. 72: 1324-1335.
- [133] Blystone, C.R., et al. *Sensitivity of Fetal Rat Testicular Steroidogenesis to Maternal Prochloraz Exposure and the Underlying Mechanism of Inhibition*. Toxicological Sciences, **2007**. 97 (2): 512-519.
- [134] West, J.S. and R.T.V. Fox. *Stimulation of Armillaria mellea by phenolic fungicides*. Annals of Applied Biology, **2002**. 140 (3): 291-295.
- [135] MAGRAMA. *Sustancias activas excluidas del Anexo I de la Directiva 91/414/CEE (308). Lista comunitaria de sustancias activas incluidas, excluidas y en evaluación comunitaria*. **2014**.

- [136] U.S.EPA. *Cresol/Cresylic Acid*. **2000** [cited 19/05/2019]; Available from: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/cresols.html>
- [137] Olak, M., M. Gmurek, and J.S. Miller. *Phenolic compounds in the environment - occurrence and effect on living organisms*. Proceedings of ECOpole, **2012**. 6 (2): 459-465.
- [138] Paris, F., et al. *Phenylphenols, biphenols, bisphenol-A and 4-tert-octylphenol exhibit α and β estrogen activities and antiandrogen activity in reporter cell lines*. Molecular and Cellular Endocrinology, **2002**. 193 (1-2): 43-49.
- [139] Nunoshiwa, T., et al. *Ames test-negative carcinogen, ortho-phenyl phenol, binds tubulin and causes aneuploidy in budding yeast*. Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, **2007**. 617 (1-2): 90-97.
- [140] Sasaki, Y.F., et al. *In vivo genotoxicity of ortho-phenylphenol, biphenyl, and thiabendazole detected in multiple mouse organs by the alkaline single cell gel electrophoresis assay*. Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, **1997**. 395 (2-3): 189-198.
- [141] Rodriguez-Maturino, A., et al. *Antifungal effect of phenolic and carotenoids extracts from chiltepin (*Capsicumannum* var. *glabriusculum*) on *Alternaria alternata* and *Fusarium oxysporum**. Revista Argentina de Microbiologia, **2014**. 47 (1): 72-77.
- [142] Santana, C.M., et al. *Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples: New approaches*. Molecules, **2009**. 14 (1): 298-320.
- [143] *Directive 2009/160/EU of 17 December 2009, amending Council Directive 91/414/EEC to include 2-phenylphenol as active substance*. Off. J. Eur. Union, **2009**. L 338: 83-86.
- [144] U.S.EPA. *Prevention, Pesticides and Toxic Substances, (7510C). EPA-739-R-06-004. July, 2006. Reregistration Eligibility Decision (RED) for 2-phenylphenol and salts (Orthophenylphenol or OPP)*. **2006**.

- [145] Alcon, A., et al. *Kinetic model for DBT desulphurization by resting whole cells of Pseudomonas putida CECT5279*. Biochemical Engineering Journal, **2008**. 39 (3): 486-495.
- [146] Lyr, H. *Aromatic hydrocarbon fungicides and their mechanism of action*, in *Modern selective fungicides*, G. Fischer, Editor. **1995**. pp. 75-98.
- [147] Appel, K.E. *The carcinogenicity of the biocide ortho-phenylphenol*. Archives of Toxicology, **2000**. 74 (2): 61-71.
- [148] St. John, M.K., et al. *Dietary effects of ortho-phenylphenol and sodium ortho-phenylphenate on rat urothelium*. Toxicological Sciences, **2001**. 59 (2): 346-351.
- [149] *State of California, Environmental Protection Agency. Chemicals Known to Cause Cancer or Reproductive Toxicity*. **2007**. [cited 19/05/2016]; Available from: http://www.oehha.ca.gov/prop65/prop65_list/Newlist.html
- [150] Davoren, M. and A.M. Fogarty. *Ecotoxicological evaluation of the biocidal agents sodium o-phenylphenol, sodium o-benzyl-p-chlorophenol, and sodium p-tertiary amyphenol*. Ecotoxicology and Environmental Safety, **2005**. 60: 203-212.
- [151] Escartín, E. and C. Porte. *Hydroxylated PAHs in bile of deep-sea fish. Relationship with xenobiotic metabolizing enzymes*. Environmental Science and Technology, **1999**. 33 (16): 2710-2714.
- [152] Coelhan, M., et al. *Determination and levels of the biocide ortho-phenylphenol in canned beers from different countries*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2006**. 54 (16): 5731-5735.
- [153] Coelhan, M., J.T. Yu, and A.L. Roberts. *Presence of the biocide ortho-phenylphenol in canned soft drinks in the United States and Germany*. Food Chemistry, **2009**. 112: 515-519.
- [154] Saad, B., et al. *Determination of ortho-phenylphenol, diphenyl and diphenylamine in apples and oranges using HPLC with fluorescence detection*. Food Chemistry, **2004**. 84 (2): 313-317.

- [155] Yang, L., et al. *Determination of ortho-Phenylphenol Residues in Lemon Rind by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection Using a Microbore Column*. *Analytical Sciences*, **2004**. 20 (1): 199-203.
- [156] Iwasaki, M., et al. *Problems of positive list system revealed by survey of pesticide residue in food*. *Journal of Toxicological Sciences*, **2007**. 32 (2): 179-184.
- [157] Bai, J.-j., I. Arkin, and M. Maimait. *Residue determination of preservatives thiabendazole and o-phenylphenol in fruits and vegetables by SPE-separation*. *Xinjiang Yike Daxue Xuebao*, **2012**. 35 (5): 594-598.
- [158] Jonkers, N., et al. *Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal*. *Environmental Science and Pollution Research*, **2010**. 17: 834-843.
- [159] Yu, Y., et al. *Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China*. *Journal of Environmental Monitoring*, **2011**. 13: 871-878.
- [160] Barco-Bonilla, N., et al. *Priority organic compounds in wastewater effluents from the Mediterranean and Atlantic basins of Andalusia (Spain)*. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, **2013**. 15 (12): 2194-2203.
- [161] Fernández, R.L., et al. *Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR)*. *Separation and Purification Technology*, **2014**. 127: 131-139.
- [162] Karas, P., et al. *Dissipation, metabolism and sorption of pesticides used in fruit-packaging plants: Towards an optimized depuration of their pesticide-contaminated agro-industrial effluents*. *Science of the Total Environment*, **2015**. 530-531: 129-139.
- [163] Perruchon, C., et al. *Isolation and characterisation of a *Sphingomonas* strain able to degrade the fungicide ortho-phenylphenol*. *Pest Management Science*, **2016**. 72 (1): 113-124.

- [164] Votavová, L., et al. *Occurrence of 2-phenylphenol in food paper packages*. Central European Journal of Chemistry, **2014**. 12 (11): 1162-1168.

2.2 Fotoquímica

2.2.1 Introducción

La fotoquímica es un campo de la química que estudia las reacciones químicas y los cambios físicos que resultan de las interacciones entre materia y la luz ultravioleta y visible (UV/Vis). Cuando se somete una sustancia, o una mezcla de sustancias, a la radiación UV/Vis (aprox. 700 a 100 nm), se puede inducir una reacción química o alterar la velocidad de otra que ya tiene lugar.[1] Para que esto suceda al menos un fotón debe ser absorbido por una molécula. No todos los fotones son absorbidos por todas las moléculas, es posible exponer moléculas a luz de gran energía y no afectarlas, esto tiene lugar cuando la molécula no tiene grupos cromóforos, responsables de absorber los fotones.[2]

Además de energía de traslación las especies químicas pueden tener otros tipos de energía interna, cada una de las cuales está cuantizada: energía rotacional, de vibración –que surge de la oscilación periódica de los átomos– y energía electrónica que depende de la distancia del electrón al núcleo y del tipo de orbital que ocupa.

Los niveles de energía de la materia están cuantizados. Una transición entre dos estados de energía específica también debe tener asociada una energía definida. Un resultado directo de la cuantización de los niveles de energía es que para cada especie individual sólo energías específicas y, por tanto, frecuencias específicas de radiación pueden ser absorbidas o emitidas. Las líneas o bandas de un espectro característico de especies químicas son una consecuencia de este comportamiento.

Un átomo solo puede tener energía electrónica interna; por lo tanto, cualquier aumento o disminución de la energía del átomo debe resultar de un cambio en el estado electrónico. Estas transiciones electrónicas también se producen en las moléculas, entre los orbitales enlazantes, no enlazantes y anti-enlazantes que están disponibles para el electrón. Aunque la situación es más complicada para las moléculas, ya que también pueden sufrir las transiciones entre los niveles de energía vibracional y rotacional, son las transiciones electrónicas las que básicamente interesan en los procesos fotoquímicos.[3]

La absorción del fotón conduce a la excitación de un electrón desde un estado cuántico de menor energía (estado fundamental) a otro de mayor energía (estado excitado). Una molécula en estado excitado no permanece en dicho estado mucho tiempo, ya que es inestable con respecto a su estado fundamental, así que debe perder este exceso de energía, puede hacerlo genéricamente mediante dos procesos: fotofísicos –cuando se produce un cambio en la energía y estructura electrónica de la molécula dando lugar a la misma molécula de partida– o fotoquímicos, si la molécula se fragmenta o sufre algún cambio generando nuevas moléculas (Figura 2.9).

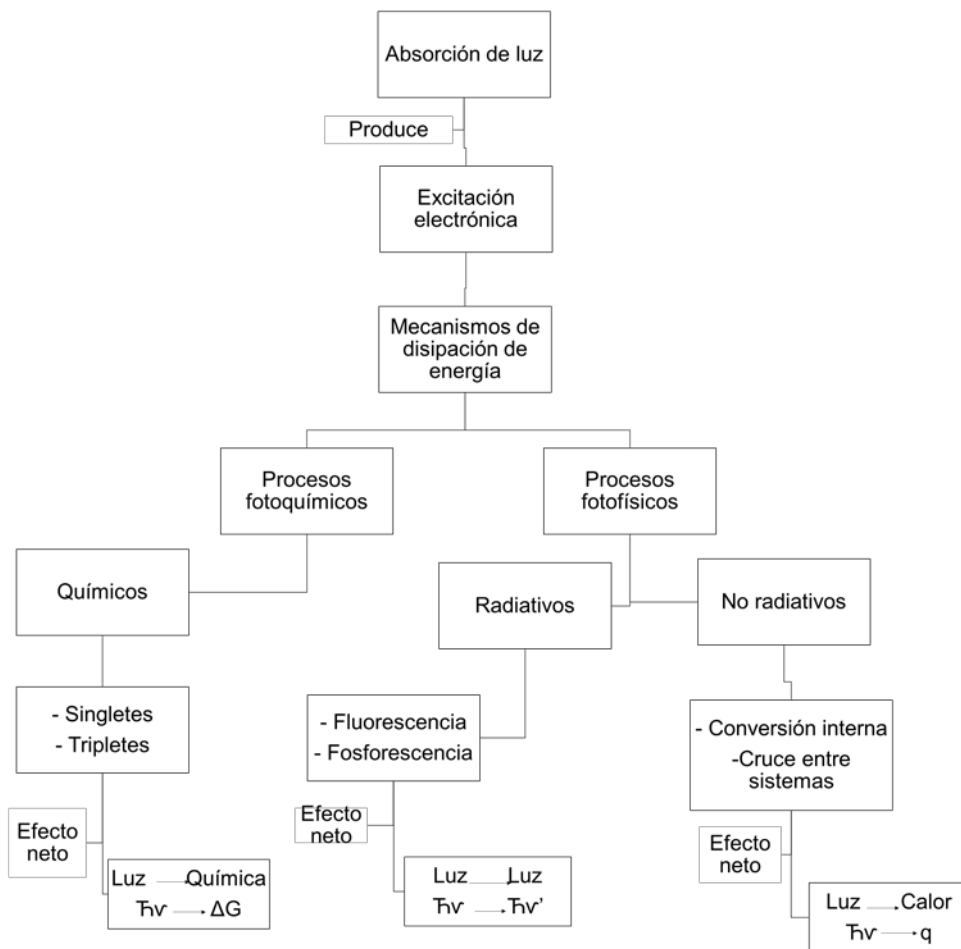


Figura 2.9 - Procesos fotoquímicos y fotofísicos.[4]

La absorción de un fotón por una molécula orgánica puede dar lugar a un estado electrónico excitado singlete (S) o a un triplete (T), que son el comienzo de las siguientes etapas de la reacción.[5] Estas son especies moleculares cuya

configuración electrónica no se corresponde con la configuración de mínima energía, véase la Figura 2.10. En el estado fundamental (1) los electrones disponibles ocupan, generalmente en pares, los orbitales de menor energía, y la energía total de la molécula es la mínima posible. En el estado electrónico excitado (2) un electrón ocupa un orbital de energía superior que el del orbital que le corresponde, y la energía total de la molécula es mayor que la del estado fundamental.[6]

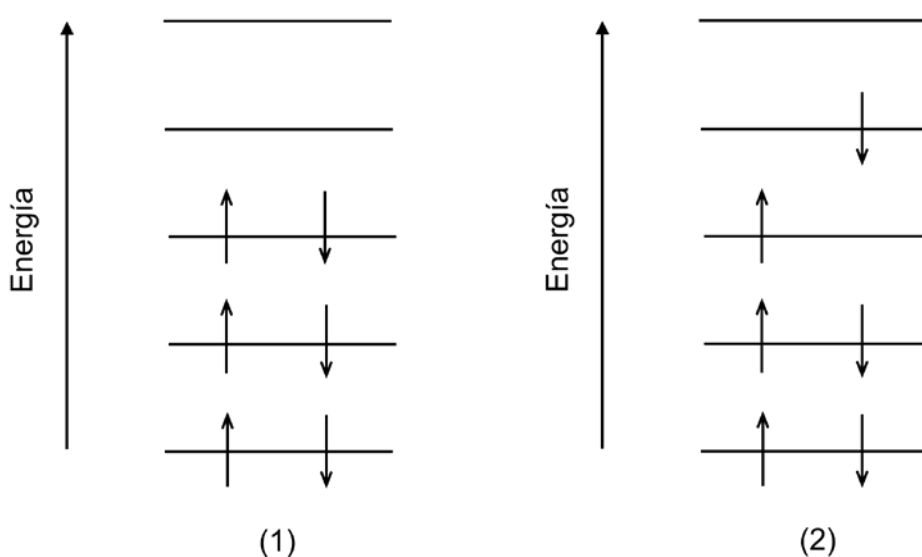


Figura 2.10 - Diagrama de orbitales moleculares de moléculas orgánicas:
(1) estado fundamental, (2) estado excitado.

Los orbitales de mayor importancia en el análisis de transformaciones fotoquímicas son los llamados HOMO (del inglés "Highest Occupied Molecular Orbital") y LUMO (del inglés "Lowest Unoccupied Molecular Orbital"). Los electrones del orbital HOMO se encuentran más alejados y por tanto menos atraídos por los núcleos; esto hace que sean promovidos al siguiente orbital de mayor energía (LUMO) cuando se absorbe energía. Dos electrones en el mismo orbital deben tener espines opuestos, apareados, y la molécula está en su estado singlete. Cuando ocurre la excitación fotoquímica y uno de estos electrones es promovido al orbital de mayor energía, por lo general se observa la conservación del spin.

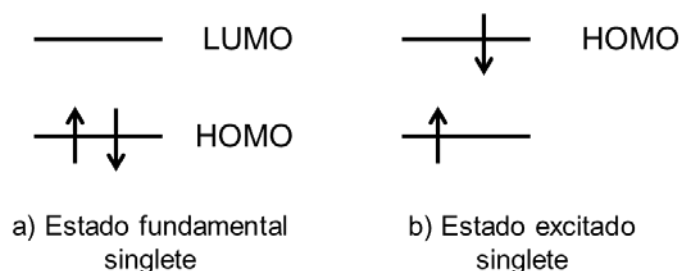


Figura 2.11 - Representación de (a) un estado fundamental singlete; (b) un estado excitado singlete.[2]

En otras palabras, los dos electrones que con espines opuestos en la molécula en el estado fundamental tienden a mantener sus espines opuestos cuando en la molécula en estado electrónico excitado. En el primer caso la molécula está en estado fundamental singlete (S_0) mientras que en el último en estado excitado singlete (S_1) (Figura 2.11).[2]

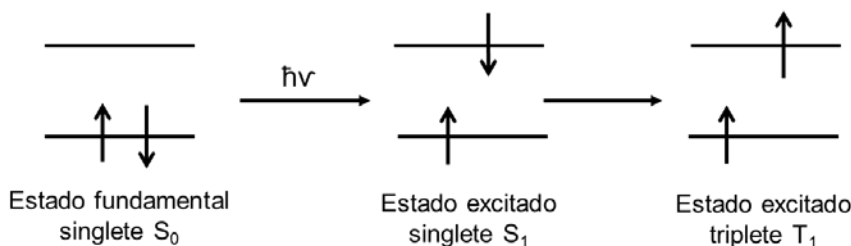


Figura 2.12 - Representación de los electrones en el HOMO de la molécula irradiada que va desde el estado fundamental singlete para el estado excitado singlete, y luego al estado excitado triplete.[2]

Tras la excitación electrónica, un proceso importante es el cruce entre sistemas. Una vez que dos electrones se encuentran en diferentes orbitales ya no precisan estar apareados, puesto que el principio exclusión de Pauli no se aplica. La energía del sistema en el que los dos electrones se encuentran en diferentes orbitales con el mismo espín es menor que cuando los electrones tienen espines opuestos. Como se indicó previamente, los electrones que tenían espín opuesto cuando estaban en el mismo orbital siguen apareados inmediatamente después de excitación, aunque estén en dos orbitales diferentes; la diferencia es que ahora la inversión de espín es viable (Figura 2.12). Esto permite que una molécula en estado electrónico excitado singlete cambie su multiplicidad y pase a un estado triplete. Después del cruce entre sistemas (ISCⁱ), la molécula se dice que está en su estado excitado triplete (T_1). Dado que el electrón reubicado está

ⁱ Siglas que provienen del inglés para *Intersystem Crossing*

ahora en el orbital LUMO original, este orbital ocupado por un electrón se ha convertido en el orbital HOMO de la molécula excitada (Figura 2.11).[2]

La diferente multiplicidad de los estados electrónicos singlete y triplete se traduce en que se trata de especies diferentes con propiedades y reacciones químicas distintas.

La absorción de radiación es tratada cuantitativamente utilizando la ley de Lambert-Beer, la cual permite estimar la fracción de luz monocromática transmitida a través de un sistema que absorbe luz (Figura 2.13), y se expresa a través de la relación:

$$I_t/I_0 = 10^{-\epsilon Cd} = e^{-\alpha Cd}$$

donde I_t y I_0 son las intensidades de transmisión de la luz incidente, C es la concentración del absorbente (soluto), y d es la profundidad del absorbente a través del cual ha pasado el haz de luz. ϵ en la primera expresión exponencial es el coeficiente de absortividad molar. La relación se sigue de la suposición de que la tasa de pérdida de fotones es proporcional a la tasa de colisiones bimoleculares entre fotones y las especies absorbentes.

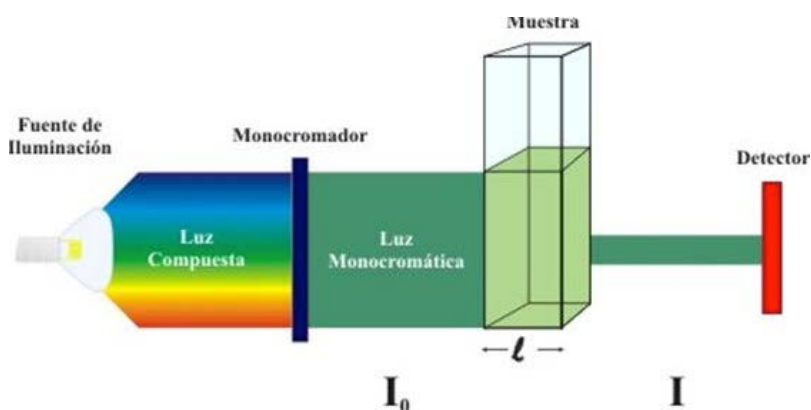


Figura 2.13 - Diagrama de un sistema de absorción de luz.

La ley de Lambert-Beer es de particular importancia en la determinación de la intensidad de la radiación absorbida en la experimentación fotoquímica, así como en la determinación de la concentración de especies químicas mediante medidas de absorción de luz.[3]

2.2.2 Transiciones electrónicas permitidas

El tratamiento cuantitativo de la excitación electrónica y la absorción y emisión de radiación por especies químicas está comprendido en el ámbito de la mecánica ondulatoria, donde el correspondiente tratamiento matemático llega de forma natural a los números cuánticos que determinan el estado electrónico de las especies, así como a establecer si es posible o no la interacción de las mismas con la radiación electromagnética.

Las reglas de selección son una manera conveniente de resumir esta información, e informan sobre la viabilidad de la transición de un estado a otro en función de los números cuánticos.[3]

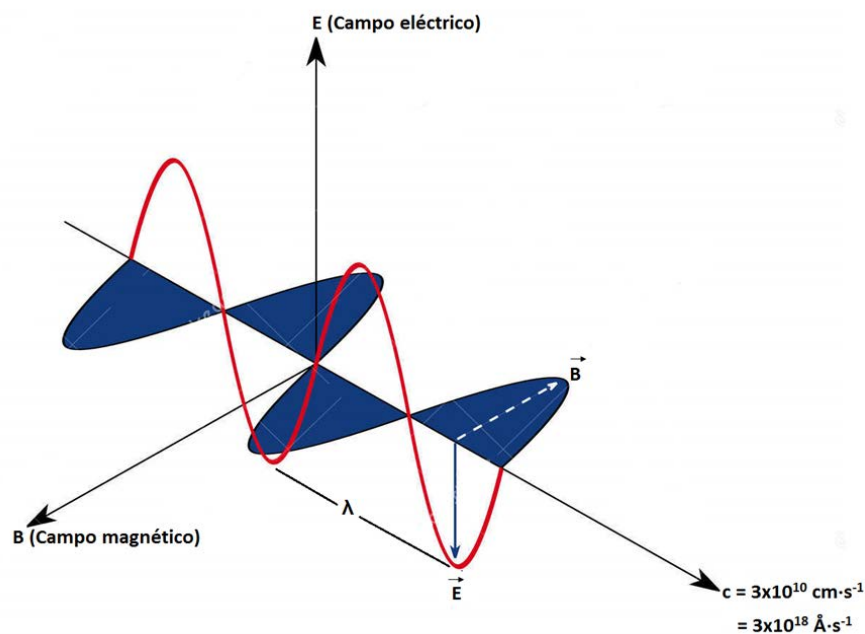


Figura 2.14 – Características básicas de las ondas electromagnéticas.

Cuando un átomo o molécula absorbe o emite cuantos de radiación electromagnética y pasa de un estado de energía E_1 a otro E_2 se habrán cumplido varios requisitos:

- La frecuencia de la radiación debe venir dada por $\Delta E = h\nu$.
- Es preciso que exista un mecanismo físico adecuado para que pueda tener lugar esta conversión de energía electromagnética en energía de rotación, vibración, etc. La única forma de que esto suceda es por interacción entre el campo electromagnético de la radiación y las cargas eléctricas en la molécula, que, normalmente, serán de tipo dipolar (Figura 2.14).[7]

La radiación electromagnética causa perturbaciones magnéticas y eléctricas en la región del espacio a través del que pasa (Figura 2.15).

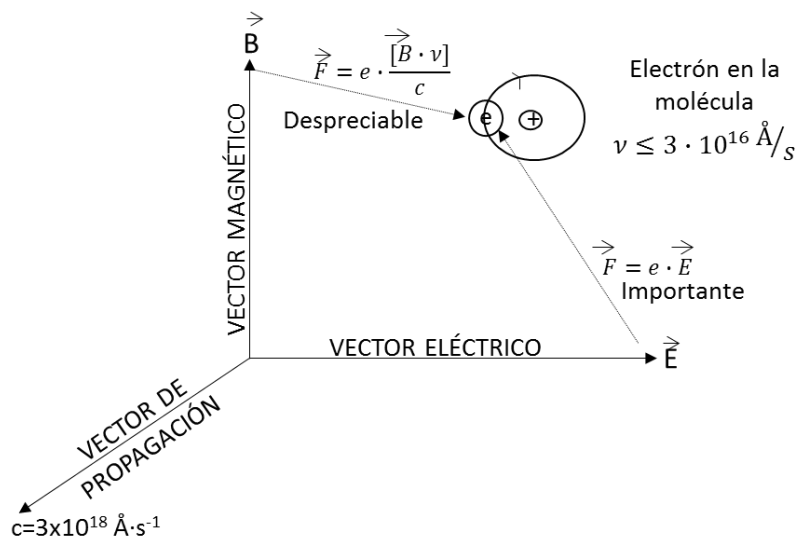


Figura 2.15 - Interacción del campo eléctrico y magnético de la onda electromagnética con un electrón en su órbita alrededor del núcleo.[7]

La fuerza F ejercida sobre un electrón de la molécula por la onda será:

$$\vec{F} = e \cdot \vec{E} + e \cdot \frac{[\vec{B} \cdot \vec{v}]}{c}$$

donde e es la carga del electrón, \vec{E} la intensidad del campo eléctrico, \vec{B} la intensidad del campo magnético, \vec{v} la velocidad del electrón, y c la velocidad de la luz. Como la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ en el vacío) es mayor que la posible velocidad del electrón ($\vec{v}_{\text{max}} \approx 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), el término $e \cdot \vec{E}$, en general, puede ser considerado bastante mayor que el término $(e/c) \cdot [\vec{B} \cdot \vec{v}]$ por lo que \vec{F} puede ser aproximada como:

$$\vec{F} \cong e \cdot \vec{E}$$

es decir, la interacción de la radiación electromagnética con los electrones de la molécula puede simplificarse a su interacción con el campo eléctrico, siendo despreciable la interacción con la componente magnética.

Los electrones de la molécula experimentan una perturbación eléctrica producida por las fuerzas atractivas y repulsivas del campo eléctrico de la onda. El efecto neto de esta interacción es la generación de un momento dipolar transitorio en

la molécula debido a la interacción de E con los electrones (Figura 2.16). Por lo que la energía de interacción vendrá dada por:

$$\vec{F} = \vec{E} \cdot \mu = \vec{E} \cdot \mu_E$$

donde \vec{E} es el campo eléctrico de la radiación, μ el momento dipolar y μ_E su componente en la dirección de \vec{E} .

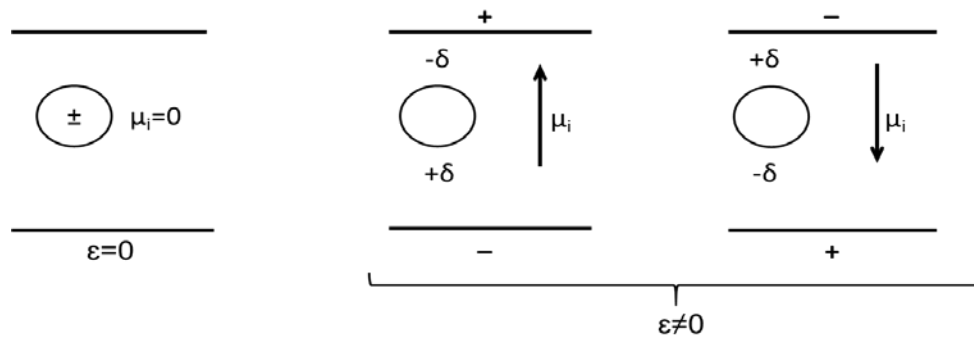


Figura 2.16 - Inducción del momento dipolar por un campo eléctrico.[7]

Como los tránsitos espectroscópicos son muy rápidos, habrá que considerar los valores instantáneos de μ , que no son constantes si no función de las coordenadas de rotación, vibración, etc. Para que tenga lugar la transición es necesario que al menos durante un instante un dipolo oscile en la frecuencia del fotón absorbido o emitido. De modo general, debe existir, al menos de modo transitorio, un momento dipolar de transición eléctrico (μ_{fi}) distinto de cero para que ocurra una transición entre un estado inicial i caracterizado por una función de onda Ψ_i , a otro f , caracterizado por Ψ_f , ($|\mu_{fi}| = \langle \Psi_f^* \cdot \mu \cdot \Psi_i \cdot dt \rangle \neq 0$; donde μ es el operador momento dipolar). Es imprescindible que durante el proceso (rotación, vibración, etc.) varíe la componente del momento dipolar en la dirección del campo eléctrico de la radiación, bien en módulo, como en la vibración, o su orientación, como la rotación.

La magnitud del dipolo transitorio puede interpretarse como una medida de la redistribución de carga que acompaña a la transición entre niveles energéticos. La transición será activa sólo si dicha redistribución de carga genera un dipolo. Entre estas, para especies centrosimétricas y átomos, sólo tendrán lugar aquellas transiciones que acompañadas de un cambio de paridad ($g \leftrightarrow u$, $u \leftrightarrow g$). (Regla de selección de Laporte).[8]

- Se debe cumplir que $\Delta S = 0$, es decir, no debe haber un cambio global de momento angular de espín, dado que el proceso de absorción no le afecta directamente. Esta regla impediría tránsitos entre estados singlete y triplete; sin embargo, dichas transiciones ocurren, aunque son de baja intensidad. Teniendo en cuenta el acoplamiento de Russell-Saunders si el acoplamiento espín-orbital no es débil, por ejemplo con átomos pesados implicados, no necesariamente todos los momentos orbitales operan de modo cooperativo, y puede ocurrir que $\Delta S = \pm 1$. Así, a pesar de que las transiciones mediadas por radiación S_1 a T_1 o T_1 a S_0 están prohibidas, si que tienen lugar.

2.2.3 Leyes de la fotoquímica

Estas son las leyes más importantes en fotoquímica:[1, 3, 9]

- Ley de Grotthus-Draper: sólo la luz absorbida por una molécula puede ser efectiva para producir cambios fotoquímicos en ella.

- Ley de Stark-Einstein: cuando una especie absorbe radiación sólo un fotón es absorbido por molécula. Esto se mantiene para la mayoría de los procesos; existen excepciones cuando se utilizan intensas fuentes de radiación, como es el caso del láser, en donde la probabilidad de que ocurra la absorción simultánea o en varias etapas de dos o más fotones no es despreciable.

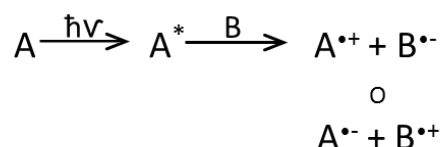
- Ley de Kasha: para la mayoría de las reacciones fotoquímicas el estado electrónico excitado más bajo (S_1 o T_1), en su estado vibracional más bajo, es el candidato más probable para iniciar la reacción.

- Ley de Vavilov: el rendimiento cuántico de un proceso fotofísico o fotoquímico es independiente de la energía del estado excitado inicial.

2.2.4 Diferencias entre el estado electrónico excitado y el fundamental

El estado electrónico excitado es una especie distinta, con un tiempo de vida finito y con propiedades físicas y químicas que difieren del estado fundamental.[6] A continuación se mencionan algunas diferencias entre ellos:

- Un estado electrónico excitado es considerablemente más energético que el estado fundamental, lo que implica un amplio abanico de posibles reacciones.
- Estos estados electrónicos excitados tienen una distribución electrónica diferente, lo que tiene una considerable influencia en los cambios químicos observados; después de todo, los mecanismos de las reacciones orgánicas son generalmente racionalizados y propuestos sobre la base de la distribución electrónica.
- También es preciso mencionar las diferencias, como aceptores o dadores de electrones, de ambos estados electrónicos, y como consecuencia de esto sus diferentes propiedades redox. Este efecto es tan importante que muchos procesos fotoquímicos comienzan con la completa transferencia de un electrón desde/o a un estado excitado, con la formación de radicales catiónicos o aniónicos, especies poco usuales en el estado fundamental en las reacciones orgánicas.



Además de estas diferencias entre las propiedades del estado electrónico excitado y fundamental que influyen en su comportamiento químico, se pueden hacer otras consideraciones prácticas. En una reacción térmica, la energía normalmente es suministrada indiferentemente a todas las especies en la mezcla de reacción (reactivos, disolvente, y productos). En una reacción fotoquímica la radiación puede ser suministrada de una forma selectiva a cada una de las especies de la mezcla. Esto se consigue seleccionando la longitud de onda de excitación adecuada sobre la base de las características de absorción de las especies presentes. Un ejemplo es la excitación de H₂O₂ a 254 nm; el peróxido

de hidrógeno absorbe a esta longitud de onda, generando dos radicales hidroxilo (HO^*) por homólisis, que pueden reaccionar con el compuesto que se a estudiar.

La energía de un estado excitado es usada en el diseño de reacciones químicas fotosensibilizadas, que son aquellas en las cuales el estado electrónico excitado que se necesita se obtiene indirectamente por transferencia de energía desde otras especies y no por absorción directa de la radiación. La mayoría de los procesos en los que intervienen un sensibilizador involucran un estado triplete del mismo, el cual transfiere energía desde su estado excitado hasta el compuesto que se quiere estudiar; un ejemplo típico de fotosensibilizadores son las cetonas, debido a que la formación de estados tripletes en compuestos carbonílicos es fácil, ya que los estados tripletes de muchos compuestos aceptores son de menor energía que los estados tripletes de los compuestos carbonílicos, y pueden, por lo tanto, ser ocupados en procesos exotérmicos de transferencia energética.[3]

2.2.5 Vías de relajación de moléculas en estado electrónico excitado

Cuando una molécula interacciona con un cuanto de radiación electromagnética, de una frecuencia precisa, pasa a un estado excitado. Como los niveles de energía para la excitación vibracional y rotacional están muy próximos, las moléculas en el estado fundamental son realmente un grupo de especies con diferentes niveles rotacionales y vibracionales.

La excitación electrónica, tiene lugar desde cualquiera de esos niveles. Es decir, que éstas moléculas excitadas (singlete o triplete) pueden ser creadas desde diferentes niveles rotacionales y vibracionales. Dado que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, la transición electrónica es mucho más rápida que la respuesta del núcleo (principio de Franck-Condon). El paso inicial en la excitación electrónica tendrá lugar sin cambios en la posición de los átomos; se dice que se produce una transición vertical. La transición vertical pasa a través de diferentes niveles vibracionales del estado electrónico excitado siendo el más probable aquel en el que los núcleos puedan mantener la posición inicial; es decir, la molécula experimenta la transición al nivel vibracional superior cuya

función de onda vibracional se solapa mejor con la función de onda vibracional del estado fundamental.

Si el tiempo de vida de este estado excitado es suficientemente largo, la relajación puede tener lugar con cambio en la distribución electrónica; esto es, una reacción fotoquímica, como ejemplo pueden citarse un reordenamiento tipo Cope, en el que ni siquiera hay cambio en la posición de los átomos, o la reacción de isomerización *cis-trans* de un alqueno.

En la naturaleza, la fotoisomerización *cis/trans* proporciona el mecanismo de dos funciones biológicas importantes. El primero es el proceso de visión en la que el cromóforo clave es la retina polieno, unida químicamente a través de una función de azometina (base de Schiff) a la proteína opsina para formar la unidad de la rodopsina, que se encuentra en las células sensibles a la luz de la retina. En la oscuridad el grupo retinilideno está en una configuración 11-*cis* (Figura 2.17), que se isomeriza a la forma *trans* tras la excitación con luz. Este proceso desencadena una secuencia de eventos durante el cual se libera el retinol y se genera la nueva rodopsina por la unión del retinol 11-*cis* a la opsina.

La fotoisomerización *cis/trans* de la rodopsina sirve para otra importante función en las arqueas -grupo de bacterias- fotosintéticas como el *halobacterium halobium*, un microorganismo unicelular que se encuentra hábitats extremos, tales como aguas termales y lagos salados. Aquí el estado oscuro de la fracción de retinilideno es *trans* (Figura 2.17) y se somete a una fotoisomerización de *trans* a *cis* de doble enlace en la posición 13 sobre la que se libera un protón en el átomo de nitrógeno de azometina.

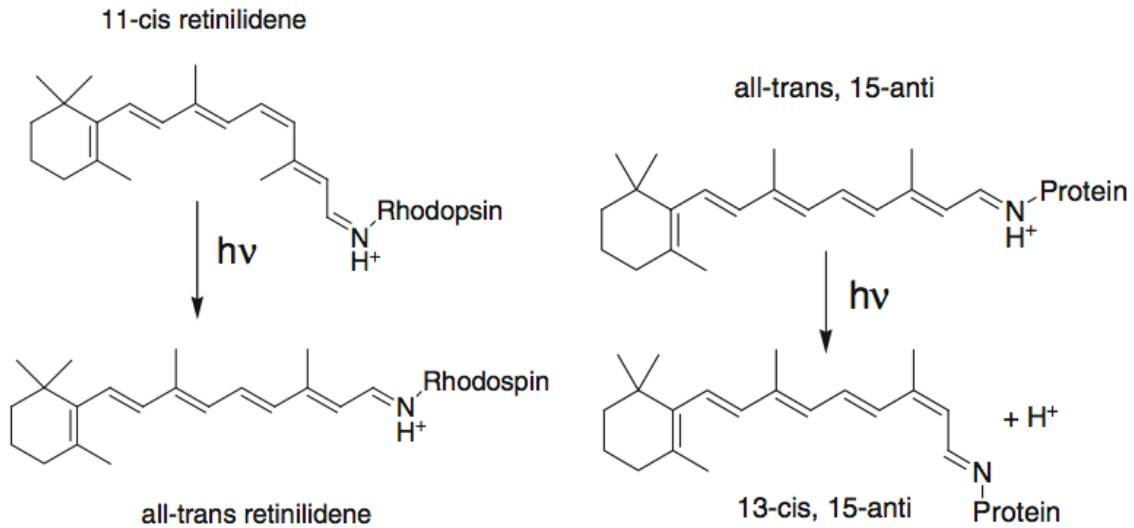


Figura 2.17 - Izquierda: proceso fotoquímico primario en la visión. Derecha: Proceso fotoquímico primario de la bomba de protones impulsada por la luz que implica a la bacteriorodopsina en las halobacterias.[10]

De nuevo, este proceso es parte de un ciclo, lo que en este caso no provoca una señal nerviosa, sino que sirve para bombear protones a través de la membrana celular, de modo que se crea un gradiente de protones entre el espacio interior y exterior de la membrana. Por lo tanto, la energía de la luz se transforma en energía osmótica y más tarde a la energía química a través de la transformación de ADP en ATP.[10]

Además de los reordenamientos moleculares o reacciones existen otras vías de relajación que pueden ser transiciones radiativas y transiciones no radiativas. Estos procesos son convenientemente descritos mediante el diagrama de Perrin-Jablonski,[10] véase la Figura 2.18.

Las constantes de tiempo dadas se han de entender como órdenes de magnitud típicas; desviaciones de estos valores típicos por uno o dos órdenes de magnitud se pueden encontrar en sistemas específicos.[10]

Un proceso fotofísico de desactivación radiativa es aquel en el que la molécula elimina su energía de excitación en forma de radiación, puede ser fluorescencia ($S_1 \rightarrow S_0$) o fosforescencia ($T_1 \rightarrow S_0$).

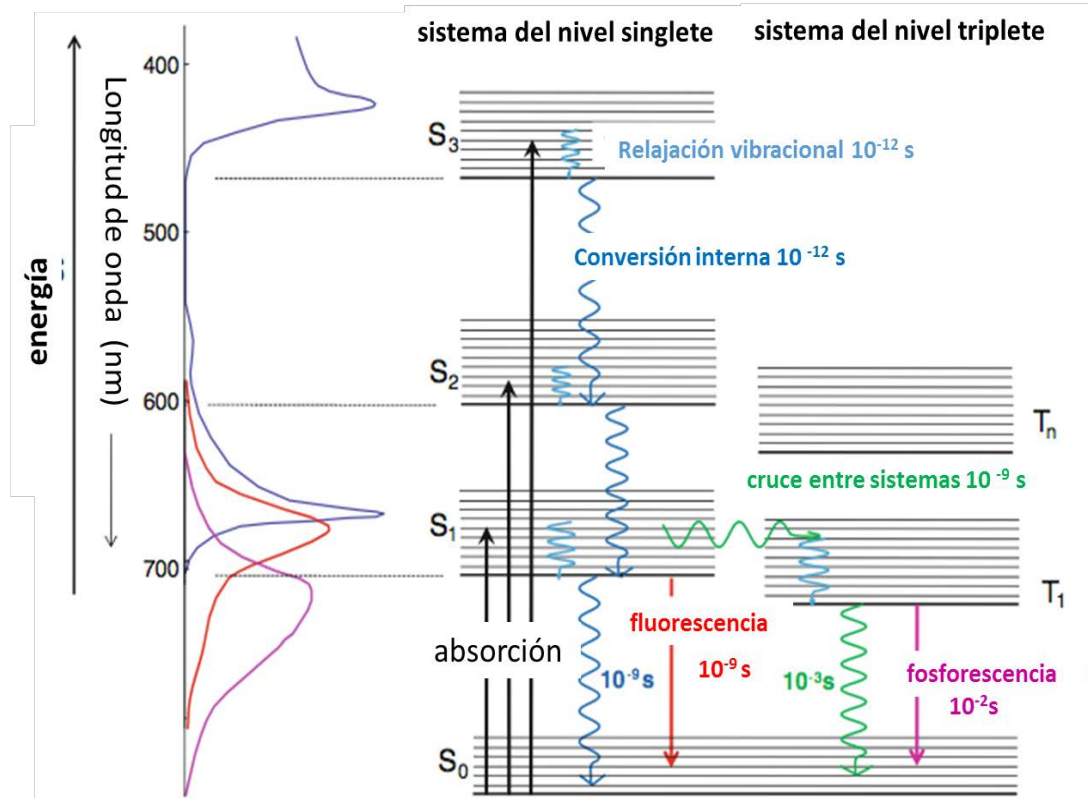


Figura 2.18 – Diagrama de Perrin-Jablonski.[10]

La desactivación no radiativa sin emisión de radiación, puede darse por relajación vibracional dentro de un mismo nivel electrónico, por conversión interna ($S_1 \rightarrow S_0$) que compite con la fluorescencia, por cruce entre sistemas ($T_1 \rightarrow S_0$) que compite con la fosforescencia; o ($S_1 \rightarrow T_1$) que compite con la fluorescencia y la conversión interna.

Este último mecanismo de cruce entre sistemas es importante porque proporciona el medio por el que se generan muchos estados triplete antes que la fluorescencia o cambios fotoquímicos; esto es, la absorción de un fotón genera un estado electrónico excitado singlete que es seguido de un cruce entre sistemas para dar lugar al triplete. Es decir, mediante esta transición se pueden generar, rápida y eficazmente estados triplete excitados para moléculas que tengan una pequeña diferencia de energía singlete-triplete, como es el caso de las cetonas que se utilizan como fotosensibilizadores. Otro proceso no radiativo es la formación de fotoproductos desde S₁ o T₁.

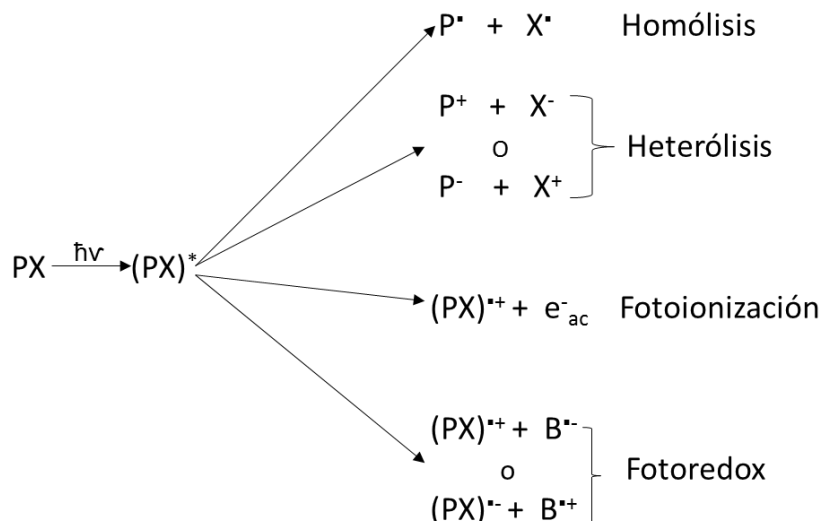


Figura 2.19 – Procesos de relajación tras irradiación directa.[11]

En principio se pueden conseguir estados electrónicos excitados de más alta energía (S_2 , T_2) por excitación de S_1 o T_1 , pero la probabilidad de absorción de un segundo fotón por la molécula es muy baja cuando se usan fuentes de luz clásicas; el proceso bifotónico es más factible cuando se emplean láseres como fuentes de excitación.

Además de estos procesos de relajación del estado excitado existen otros que son de gran utilidad desde el punto de vista de la fotorreactividad (Figura 2.19).

Referencias

- [1] Logan, S.R. *Fundamentos de cinética química*. **2000**, Madrid: Addison Wesley Iberoamericana. pp 207.
- [2] Kagan, J. *Organic photochemistry principles and applications*. **1993**, London: NW1 7DX. pp 234.
- [3] Wayne, C.E. and R.P. Wayne. *Photochemistry*. **1996**, New York: Oxford University Press Inc. pp 92.
- [4] Lorente, C. *Fotofísica y propiedades fotosensibilizadoras de pterinas en solución acuosa*. **2003**, Facultad de Ciencias Exactas.
- [5] Levine, I.N. *Fisicoquímica*. Vol. 2. **1996**: McGraw-Hill. pp 1092.
- [6] Coyle, J.D. *Introduction to organic photochemistry* Vol. 8. **1995**, Chichester: Wiley. pp 176.
- [7] Turro, N.J. *Modern Molecular Photochemistry*. **1991**, California: University Science Books. pp 628.
- [8] Atkins, P.W. *Physical chemistry* **1998**, Oxford Oxford University Press. pp 1014.
- [9] Gilbert, A. and J. Baggott. *Essentials of molecular photochemistry*. **1991**, Oxford: Blackwell Scientific Publications. pp 538.
- [10] Steiner, U.E. *Fundamentals of Photophysics, Photochemistry, and Photobiology*, in *Photodynamic Therapy*. **2014**, Springer: Berlin. pp. 25-58.
- [11] Burrows, H.D., M.Canle. L., J.A. Santaballa, and S. Steenken. *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2002**. 67: 71-108.

2.3 Procesos fotoquímicos de oxidación avanzada para la fotodegradación de fungicidas

2.3.1 Introducción

Durante las últimas décadas el uso de pesticidas en la agricultura se ha incrementado exponencialmente, con la consiguiente alarma social debido a la contaminación de aguas.[1] Además, el rápido avance de las técnicas analíticas ha permitido una drástica reducción de los límites de detección y permitido el análisis de concentraciones cada vez más bajas de contaminantes.[2] En consecuencia los requisitos ambientales se han vuelto más estrictos debido a una mayor conciencia de los riesgos, para la salud humana y para el medioambiente, asociados a los contaminantes ambientales,[3] lo que ha llamado la atención de la comunidad científica y despertando su interés por encontrar tratamientos más eficaces para la descontaminación de aguas.

En muchos casos, las tecnologías de tratamiento convencionales tales como los métodos físicos, biodegradación u oxidación química avanzada usando ozono (O_3) o peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para la eliminación de contaminantes orgánicos presentan limitaciones;[3, 4] por ejemplo, la extracción y la adsorción tan solo transfieren contaminantes de un medio a otro, mientras que el tratamiento biológico y oxidación química convencional presentan bajas tasas de remoción para muchos contaminantes ambientales, incluyendo a los compuestos OC.[3]

Entre las tecnologías que han recibido una considerable atención en la última década se encuentran los métodos fotoquímicos (Figura 2.20), que se basan principalmente en la utilización de la radiación de luz UV como la fuente de energía, así como los procesos de oxidación avanzada basados en la radiación UV-Vis (AOPs).[1, 5]

La radiación UV presenta una amplia aplicación para la desinfección microbiana en el tratamiento tanto de agua potable y aguas residuales; además de su eficacia inactivando microorganismos, la radiación UV también puede degradar los compuestos orgánicos por fotólisis directa como consecuencia de la absorción de la misma o mediante procedimientos indirectos, lo que implica por

la adición de oxidantes o agentes fotosensibilizantes tales como sustancias húmicas.[5]

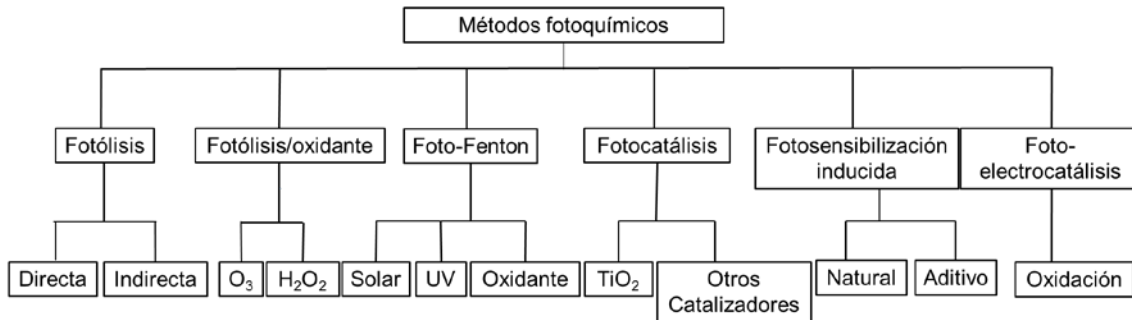


Figura 2.20 – Métodos fotoquímicos para el tratamiento de pesticidas.[1]

Los AOPs se consideran tecnologías limpias para el tratamiento de aguas contaminadas, basadas en la producción de radicales hidroxilo (HO^\bullet) que luego atacan a los contaminantes orgánicos. La eficiencia de los AOPs se basa en la generación de estos radicales, altamente reactivos, que son especies no selectivas y potentes oxidantes ($E^0 = 2,80 \text{ V vs. NHE}^{\text{ii}}$); pueden degradar de manera indiscriminada microcontaminantes reaccionando a velocidades en el entorno del control por difusión y sin selectividad alguna,[6] produciendo como productos finales CO_2 , H_2O e iones inorgánicos (nitrato, sulfato, fosfato, halogenuros, etc.).

Después del flúor, el radical HO^\bullet es el oxidante más potente en disolución acuosa.[7] Su producción puede lograrse por muchas vías, lo que permite elegir el AOP más apropiado según las características específicas de las necesidades del agua a tratar.[8]

El radical HO^\bullet es un intermedio muy reactivo en agua, reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos por abstracción de átomos de hidrógeno o por adición electrófila sobre dobles enlaces. El nuevo radical reacciona con oxígeno molecular para generar el radical peroxilo (HOO^\bullet), iniciando una secuencia de degradación oxidativa que puede concluir con la completa mineralización del pesticida.[9] El radical hidroxilo también puede atacar a anillos aromáticos conteniendo átomos de cloro, generando el derivado fenólico correspondiente. Por su parte, los radicales HOO^\bullet y su base conjugada

ⁱⁱ NHE son las siglas de “Normal Hydrogen Electrode” ≡ electrodo normal de hidrógeno.

O_2^* también participan en los procesos de degradación, pero son menos reactivos que el radical HO^* . [10]

Los AOPs pueden dividirse en dos grandes ramas según utilicen o no radiación UV para la generación del radical HO^* . [11] En la Tabla 2.7 se muestra un listado de los AOPs, clasificados en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 2.7 – Clasificación de AOPs en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos. [12]

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ($O_3 + HO^-$)	Fotólisis directa (UV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($O_3 + H_2O_2$)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton ($Fe^{2+}/Fe^{3+} + H_2O_2$) y relacionados	Foto-Fenton ($Fe^{2+}/Fe^{3+} + H_2O_2 + UV/Vis$) y relacionadas
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno ($UV + H_2O_2$)
Plasma no térmico	UV/Ozono ($O_3 + UV$)
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea ($UV + semiconductor$)
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	Desinfección (UVC)
Radiólisis	Fotosensibilización ($UV/Vis + cromóforo$)
	UV/Peroxodisulfato ($UV + K_2S_2O_8$)

Los AOPs presentan numerosas ventajas sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas; entre ellas es posible citar las siguientes: [8, 12]

- Logran la mineralización completa de la mayoría de los contaminantes orgánicos, o su transformación en compuestos inocuos; en general no generan residuos peligrosos que requieran post-tratamiento, como por ejemplo la ósmosis inversa o la adsorción por carbón.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como por ejemplo el cloro.

- Como procesos de post-tratamiento, pueden disminuir la concentración de compuestos indeseables generados por otros métodos de purificación.
- Como procesos de pre-tratamiento, permiten incrementar la biodegradabilidad de contaminantes refractarios previamente al tratamiento biológico. Los AOPs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, que evoluciona constantemente a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/O₃, foto-Fenton y UV/TiO₂ están total o parcialmente comercializadas.

Los procesos fotoquímicos que emplean radiación UV o UV/Vis en la generación de las especies reactivas, presentan velocidades de reacción apreciablemente mayores que las mismas tecnologías en ausencia de radiación. Esta característica permite el ahorro de energía y reactivos, y la construcción de sistemas de reacción más compactos; además, la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente de energía, otorga a estos procesos un significativo valor medioambiental.

El sol es la fuente de radiación inductora de las reacciones fotoquímicas más importantes de los sistemas naturales. El espectro de distribución de la energía solar incidente en la troposfera no presenta radiación con longitudes de onda inferiores a 295 nm porque los rayos solares son filtrados por la capa de ozono, que comienza a absorber fuertemente cerca de los 200 nm, alcanzando el máximo a 255 nm y va decreciendo hasta cerca de los 340 nm, y además el oxígeno absorbe para todas las longitudes de onda por debajo de 200 nm.

La región fotoquímicamente activa del espectro electromagnético, corresponde principalmente al espectro UV. El mismo ha sido subdividido en cinco subbandas: Visible, UV-A, UV-B, UV-C y UV de vacío (VUV); en esta última las mediciones de la misma deben ser realizadas en condiciones de vacío, pues la mayoría de los gases absorben en este intervalo de longitudes de onda. La subdivisión del dominio del espectro UV obedece principalmente a razones fenomenológicas, relacionadas a efectos físicos, biológicos o medicinales.[13]

La energía de los fotones de la radiación UV, es del orden de la energía de activación de muchas reacciones químicas. Debido a las diferentes propiedades

de absorción de los oxidantes y catalizadores utilizados, deben ser utilizadas bandas espectrales específicas de radiación para las diversas AOPs, que a modo de ejemplo se presentan en la Figura 2.21.

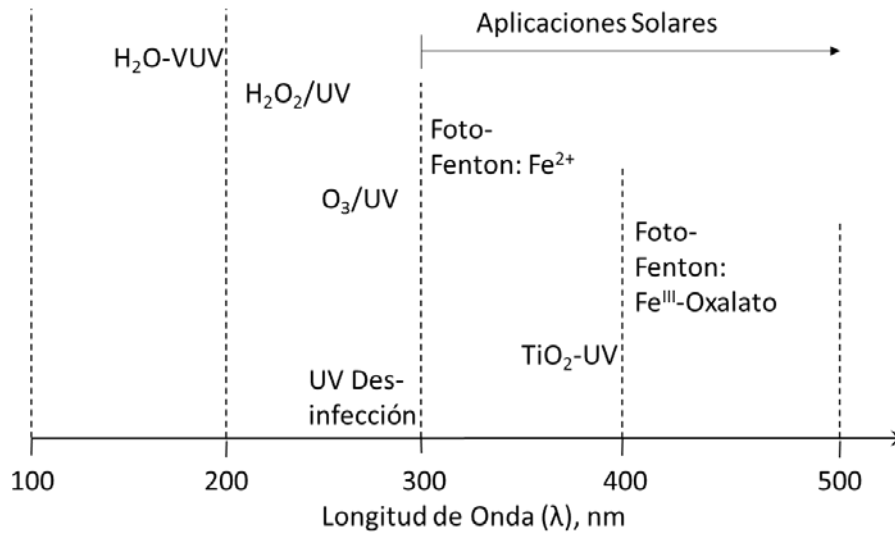


Figura 2.21 – Intervalo de longitud de onda de activación de los AOPs fotoiniciados.[13]

Tal como se indicó previamente la radiación UV es la componente principal de la radiación solar. En la atmósfera, el oxígeno molecular (O_2) se disocia en la ozonósfera por la acción de la radiación UV. Una molécula de oxígeno absorbe radiación de longitudes de onda en el intervalo entre 160 nm y 240 nm, y se disocia en dos átomos de oxígeno (Ec. 1).



El oxígeno atómico producido, se combina con el oxígeno molecular para formar ozono (O_3), que a su vez se disocia fotoquímicamente por absorción de la radiación UV de longitud de onda comprendida entre 200nm y 320nm (Ec. 2).



Estas reacciones, conocidas como ciclo de Chapman, absorben prácticamente toda la radiación UV-C y gran parte de la UV-B proveniente del sol, por lo que solamente una fracción de la misma llega a la superficie terrestre. El intervalo de longitudes de onda aprovechables del espectro solar se marca en la parte superior de la Figura 2.21.

La degradación de pesticidas es posible a través de diferentes procesos fotoquímicos, los cuales requieren una fuente de radiación artificial, generalmente una lámpara de Hg de alta presión o una lámpara de Xe, o la radiación solar;[14-17] si bien la mayoría de estos métodos requieren largos periodos de tratamiento con fotones de alta energía y raramente se alcanza la completa degradación del contaminante. Las reacciones más comúnmente observadas cuando el contaminante es irradiado con radiación UV son la dehalación, sustitución de átomos cloro por grupos hidroxilo y la formación de radicales.[18, 19] Por lo tanto podrían tener lugar procesos fotoquímicos, en donde son generadas especies tales como: e^-_{ac} (proceso de fotoionización), radicales generados mediante homólisis o heterólisis de enlaces, etc., o procesos fotofísicos como fluorescencia, fosforescencia, etc. Alternativamente se podrían utilizar compuestos sensibles a la radiación UV que actúan como iniciadores para dar lugar a procesos de oxidación mediante fotosensibilizadores, que permiten el uso de longitudes de onda que no son absorbidas por los pesticidas.[20]

Dentro de los AOPs tiene gran eficacia la fotocatalisis heterogénea, que se tratará más adelante.[20] Los procesos heterogéneos emplean suspensiones de semiconductores como catalizador, ej. TiO_2/UV , ZnO/UV .

2.3.2 Fotólisis directa e indirecta de fungicidas en disolución acuosa

La mayoría de los pesticidas muestran bandas de absorción UV/Vis en la zona del UV lejano. Ya que la radiación solar que alcanza la superficie terrestre (principalmente UV-A, y cierta cantidad de radiación UV-B) no incluye radiación en esta región del espectro electromagnético[21, 22] la fotodegradación directa de pesticidas por radiación solar es poco importante o nula. Existen abundantes trabajos de fotodegradación mediante técnicas que utilizan radiación estacionaria y/o irradiación láser.[23]

La fotólisis directa de pesticidas implica la generación de estos compuestos en estado excitado, singlete o triplete, los cuales pueden dar lugar a diferentes procesos de homólisis, heterólisis, o fotoionización, tal y como se indica en la Figura 2.22.[23]

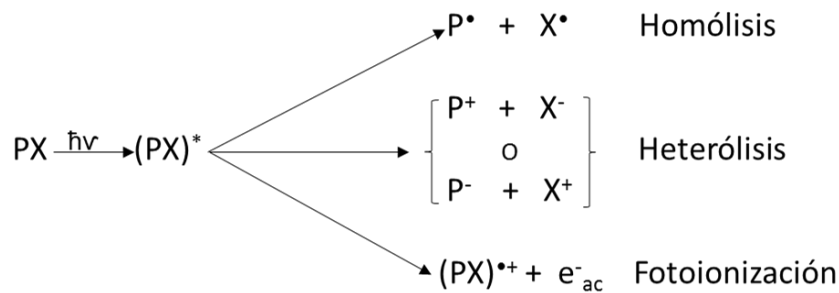


Figura 2.22 – Procesos en la fotólisis directa.[23]

Además de las propiedades fisicoquímicas de los pesticidas en sí mismos y la fluencia de luz UV aplicada (dosis), los siguientes factores que pueden afectar a la eficiencia de la degradación de pesticidas por irradiación UV:[5, 19]

Fuentes de luz UV: teniendo en cuenta el espectro solar, parece que la fotólisis directa no siempre es el principal factor que induce la transformación de los pesticidas. La absorción de radiación por pesticidas se encuentra a menudo a longitudes de onda más cortas que 300 nm mientras que la radiación solar es sólo es eficaz a longitudes de onda superiores a 290 nm. Como fuentes de radiación artificial se usan lámparas de baja y media presión. Las lámparas de baja presión UV generan radiación esencialmente monocromática de 254 nm, mientras que las lámparas media presión generan radiación de alta intensidad;

su efectividad en la fotodegradación del pesticida depende de sus bandas de absorción.

- Composición de matrices de agua: en matrices de agua la presencia de otras sustancias, tales como materia orgánica natural (MON), con los pesticidas podría afectar a la eficiencia de la fotólisis de estos por irradiación UV directa. La degradación del pesticida podría aumentar en presencia de MON, debido principalmente a la producción de radicales HO• de la reacción de la luz UV con la MON, es decir, se trata de una reacción fotosensibilizada. La transparencia del agua natural influye en la absorción de luz UV, así por ejemplo en varios arroyos en los EE.UU. se ha encontrado para la penetración de la luz:[24, 25]

4 m si $\lambda = 500 \text{ nm}$

12 m si $\lambda = 300 \text{ nm}$

Mientras que en agua de mar pura, la penetración es mucho mayor:

1 a 5 m para UV-B

1 a 20 m para luz verde.

- El pH del agua: la variación del valor de pH provoca un desplazamiento del máximo de absorción de la solución, pero el efecto más importante se observa en la constante de hidrólisis.[25-27]

La degradación de pesticidas mediante el uso de fotosensibilizadores es un sistema de fotodegradación que consiste en la combinación de sustrato, luz y un agente oxidante en ausencia o presencia de un fotosensibilizador, el cual absorbe radiación. Los procesos en los que intervienen los fotosensibilizadores implican estados excitados del fotosensibilizador, se transfiere energía desde el estado excitado al pesticida, lo que puede dar lugar a diferentes procesos, tal como sucedía en el caso de la fotodegradación directa (Figura 2.23).

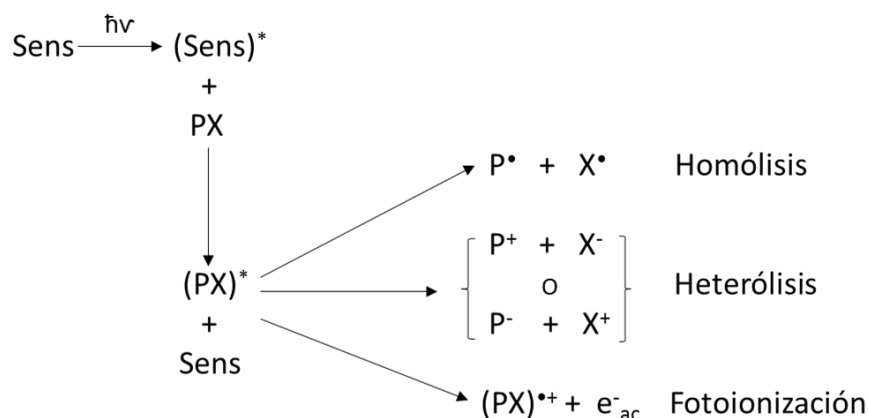


Figura 2.23 – Procesos de fotólisis en presencia de fotosensibilizadores.[23]

Una ventaja importante de la utilización de fotosensibilizadores es la posibilidad de usar radiación de longitudes de onda mayores que las correspondientes a las bandas de absorción características de los pesticidas.

2.3.2.1 Bencimidazoles

Jacob *et al.*[28] estudiaron la degradación de TBZ mediante la exposición de películas delgadas de TBZ sobre placas de vidrio a la luz solar y por la irradiación de TBZ en disolución de metanol al 20 % con luz UV, utilizando una lámpara de xenón-mercurio. Fueron identificados dos fotoproductos bencimidazol y bencimidazol-2-carboxamida. En un estudio posterior[29] se realizó la fotodegradación de TBZ irradiando una disolución de TBZ en metanol con una lámpara Hanovia de presión media (100 W) en una camisa de vidrio de borosilicato; como productos de degradación fueron identificados tiazol-4-carboxamida, bencimidazol-2-carboxamida, bencimidazol, tiazol-4-il-amina, metil tiazol-4-carboxilato. Crank y Mursyidi[30] estudiaron la fotodegradación de TBZ en solución de etanol así como el efecto de los sustituyentes sobre el comportamiento fotoquímico del sistema del anillo de bencimidazol.

Mahran *et al.*[31] realizaron la fotooxidación de TBZ, en solución de metanol al 1 %, en presencia y ausencia de azul de metileno que actúa como fotosensibilizador. Las disoluciones se irradiaron con una lámpara de mercurio de alta presión ($\lambda > 313 \text{ nm}$). Los principales productos de la fotólisis fueron dimetil-oxalato, tiazol-4-(N-carbometoxi)-carboxamida, metil bencimidazol-2-

carboxilato, bencimidazol-2-carboxamida y bencimidazol. Dichos investigadores proponen un mecanismo de reacción de TBZ con oxígeno singlete.

Murthy *et al.*[32] investigaron la fotólisis de TBZ en solución acuosa y en presencia de ácidos húmicos y fúlvicos. La irradiación de TBZ en disolución acuosa a $\lambda > 290$ nm dio lugar a la transformación sustrato (91,6 %) en 4 h. La degradación siguió aproximadamente una cinética de primer orden con una constante de velocidad de $1,73 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (tiempo de vida media 1,01 h). La irradiación con luz UV ($\lambda > 290$ nm) en presencia de ácidos húmicos y fúlvicos resultó en el 88,4 % y el 90,8 % de degradación de TBZ, respectivamente. Los autores identificaron como fotoproductos bencimidazol, bencimidazol-2-carboxamida, bencimidazol-2-nitrilo, bencimidazol aldehído, tiazol-4-carboxamida y tiazol metil-cetona. Proponen un mecanismo de reacción; y concluyen que la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos no tiene efecto sobre la fotólisis en agua, y que el mecanismo de reacción es similar para fotólisis directa e indirecta.

Fleeker y Morgan[33] estudiaron la fotólisis directa de MBC. Una solución acuosa de MBC fue expuesta a la luz solar y a la luz de 10 lámparas UV (emisión máxima 350 nm). Menos de 10 % de MBC se degradó en la exposición a la luz solar durante 40 h, mientras que se produjo una mayor degradación al añadir riboflavina o acetona a la disolución. La fotooxidación del anillo bencénico del MBC fue la reacción predominante. Identificaron como fotoproductos guanidina, carbometoxiguanidina y carbometoxiurea. Basándose en sus resultados y en trabajos previos concluyen que los bencimidazoles son generalmente resistentes a agentes oxidantes, con la parte del benceno más susceptible a la oxidación que la del imidazol.

Abdou *et al* [34] llevaron a cabo la fotólisis de MBC en metanol y en presencia de oxígeno singlete. Fueron aislados e identificados los siguientes fotoproductos: dimetil oxalato de 4, 2-aminobencimidazol, bencimidazol, N,N'-dicarbometoxi guanidina, monocarbometoxi guanidina, monocarbometoxi-urea, y 2-guanidina-bencimidazol. Propusieron un mecanismo reacción.

Panadés *et al.*[35] estudiaron la cinética de la fotodescomposición de MBC a diferentes pHs (1, 5, 7, 8 y 11) y a dos concentraciones diferentes de oxígeno

disuelto. Las disoluciones de MBC fueron irradiadas con luz UV con una lámpara de mercurio. Estos autores concluyen que el MBC es un producto difícil de degradar, presenta un rendimiento cuántico inferior a 0,007 mol/einstein y un pequeño intervalo de longitud de onda en su espectro de absorción. El proceso de fotodegradación sigue una cinética de primer orden, la velocidad de degradación aumenta con el pH y la concentración de oxígeno disuelto.

Mazellier *et al.*[36] estudiaron la fototransformación directa del fungicida MBC tras la irradiación monocromática a 254 nm. Sostienen que en disolución acuosa, el MBC se comporta como una base débil de acuerdo con el equilibrio presentado en la Figura 2.24. Determinaron pK_a (MBC) = $4,53 \pm 0,07$ por medidas espectrofotométricas, y las longitudes de onda de los máximos de emisión iguales a 393 y 305 nm para las formas protonada y neutra, respectivamente (Figura 2.24). Los rendimientos cuántico de fluorescencia y de fototransformación para la especie protonada fueron $5 \cdot 10^{-3}$ y $9 \cdot 10^{-3}$, respectivamente, mientras que $9 \cdot 10^{-3}$ y $2,3 \cdot 10^{-3}$ se determinaron para la especie neutra. Estudiaron también la influencia de la concentración de oxígeno disuelto y el pH, concluyendo que el aumento de la concentración de oxígeno conduce a un aumento de la tasa de fototransformación a pH 8,4; por el contrario, la adición de iones de bicarbonato inhibe el proceso de fototransformación. Identificaron el aminobencimidazol como principal producto de degradación.

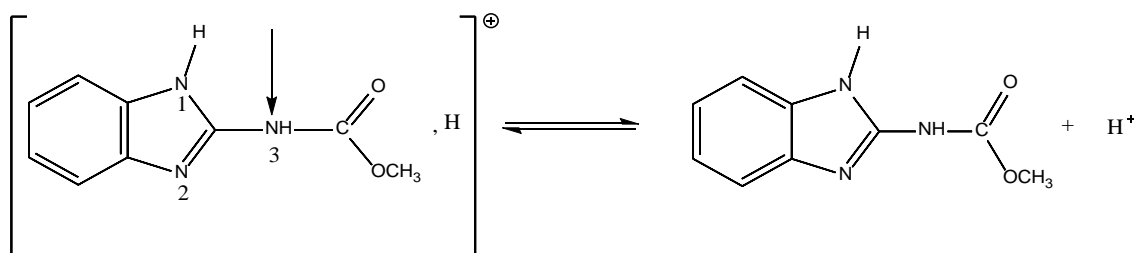


Figura 2.24 – Equilibrio ácido-base de MBC en disolución acuosa.[36]

Boudina *et al.*[37] dilucidaron el comportamiento fotoquímico de MBC en aguas superficiales, los estudios de fotólisis se llevaron a cabo en disoluciones acuosas a diferente pH usando una fuente de luz UV (lámpara de Hg de alta presión) y un simulador de luz solar (lámpara de Xe). De acuerdo con los resultados experimentales MBC es una molécula bastante estable en la oscuridad o en condiciones ambientales; confirmaron la influencia del pH sobre la velocidad de

fotodegradación. El proceso fotoquímico se puede acelerar considerablemente en disoluciones alcalinas usando radiación UV; así, la eficiencia cuántica a pH 9 es $\Phi = 3,1 \cdot 10^{-3}$ moléculas degradadas / fotón absorbido, mientras que la fotodegradación no es tan eficiente con irradiación solar simulada, con una eficiencia cuántica a pH 7 de $\Phi = 10^{-4}$. Fueron identificados tres fotoproductos en agua pura: 2-aminobencimidazol, isocianato de bencimidazol y monocarbometoxi-guanidina; este último muy estable y fácilmente acumulable en el medio ambiente. Los autores propusieron el mecanismo de fotodegradación mostrado en la Figura 2.25.

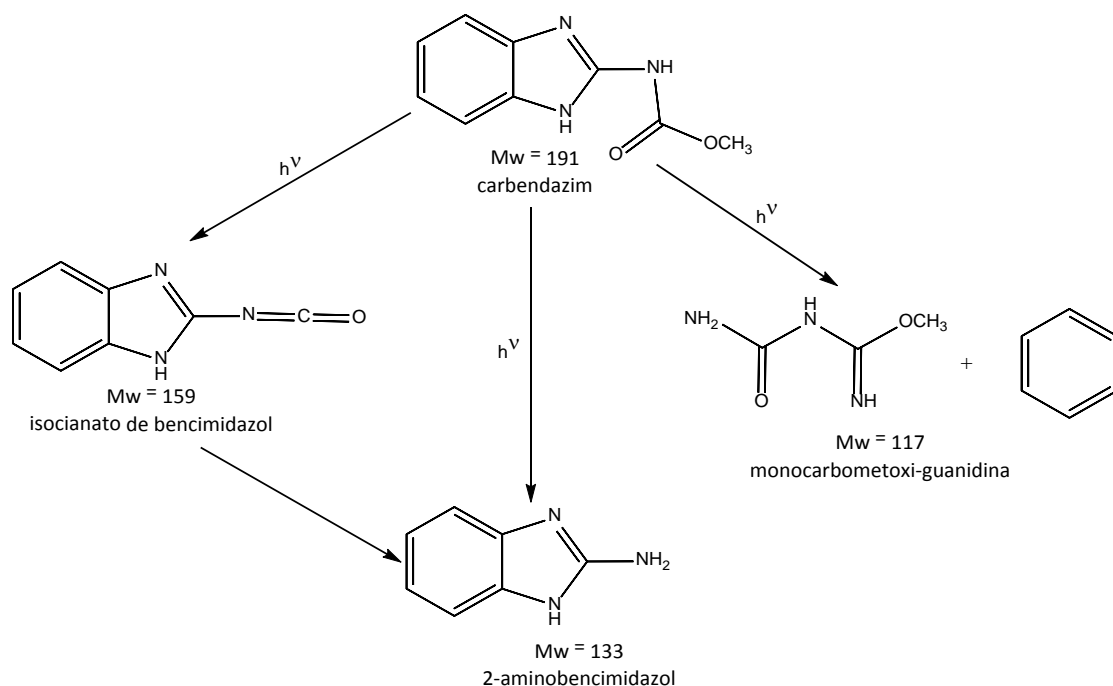


Figura 2.25 - Fotodegradación de MBC en disolución acuosa.[37]

Escalada *et al.*[38] siguieron la fotodegradación, inducida por luz visible, del fungicida MBC incoloro y varios bencimidazoles 2-sustituídos (SBZ's), en agua y solución de agua-metanol, en presencia de aire y usando como fotosensibilizadores el colorante sintético de xanteno, Rosa de Bengala (RB) o el pigmento natural riboflavina (Rf). Concluyeron que la degradación de cada SBZ depende de su estructura química y del sensibilizador empleado. En presencia de RB el mecanismo de degradación siempre implica al oxígeno molecular singlete ($O_2 (^1\Delta_g)$), a través de un proceso altamente eficiente, y en presencia de Rf la irradiación con luz visible de cualquiera de los SBZ estudiados

produce una serie de procesos competitivos que dependen de las concentraciones relativas de Rf y SBZ. Estos procesos incluyen la participación de los estados singlete y triplete excitados de Rf por los SBZ y la generación tanto de $O_2 (^1\Delta_g)$ como del anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$); este último generado por la transferencia de electrones desde las especies de Rf excitadas al oxígeno disuelto; el resultado global es la fotodegradación del SBZ y la fotoprotección del sensibilizador.

Boudina *et al.*[39] estudiaron la transformación del fungicida MBC inducida por la fotólisis UV en disolución acuosa diluida en presencia de aire, a varios pH. La cinética de reacción es de primer orden, $k = 0,0281 \pm 0,0006 \text{ min}^{-1}$ (vida media $t_{1/2} = 24 \pm 1 \text{ min}$). Encuentran que el MBC en disolución acuosa absorbe luz a longitudes de onda superiores a 290 nm y que, por lo tanto, puede fotodegradarse en el medio ambiente. Al igual que en estudios previos, la influencia del pH es particularmente importante en medio alcalino, $k = 7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a pH 7 y $k = 45 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a pH 9, mientras que no se observó degradación en la oscuridad. Uno de los principales fotoproductos obtenidos, 2-aminobencimidazol, se deriva de la hidrólisis del MBC, otros fotoproductos fueron identificados en este estudio.

Mahran *et al.*[40] siguieron la fotólisis del fuberidazol en metanol en presencia y en ausencia de oxígeno singlete. En ambos casos se identificaron como fotoproductos: γ -oxo-2-benzimidazol-crotonato de metilo, benzimidazol-2-carboxilato de metilo, y bencimidazol. Los autores propusieron un mecanismo para la formación del γ -oxo-2-benzimidazol-crotonato de metilo.

Melo y Pina[41] realizaron el estudio de la fotodegradación de fuberidazol, empleando HPLC-UV/Vis y emisión de fluorescencia y espectroscopia de excitación, en metanol a pH natural, en medio ácido y en disoluciones acuosas a pH 7 y 3. Fueron identificados cuatro productos principales: el ácido bencimidazol-2-carboxílico, su éster metílico, 1-metoxi-bencimidazol, 4-oxo-2-bencimidazol crotonato de metilo (isómeros cis y trans), además como productos secundarios bencimidazol y 2,2'-bibencimidazol. La cinética de la fotodegradación mostró una similitud significativa en la tendencia de la curva cuando se siguió, independientemente, por HPLC-UV y por emisión de

fluorescencia, lo que permitió seguir la fotodegradación en concentraciones muy bajas ($5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ M) de fuberidazol; además determinaron su rendimiento cuántico de desaparición y propusieron un mecanismo de reacción (Figura 2.26).

Melo *et al.*[42] dilucidaron el mecanismo de la fotodegradación del fuberidazol en solución acuosa mediante datos fotofísicos y fotoquímicos con cálculos orbitales. Se caracterizaron los estados excitados y se determinaron las constantes de equilibrio ácido-base para el estado fundamental y para dos estados excitados ($pK_{a1} = 4.8$, $pK_{a2} = 11.5$, $pK^*_{a1} = 6,7$ y $pK^*_{a2} = 10,8$); se obtuvieron los rendimientos cuánticos de fotorreacción de las formas ácidas y neutra en función de la concentración de oxígeno molecular. Se identificaron los primeros estados singlete y triplete como π - π^* transiciones para las formas ácidas, neutra y básicas. Los resultados experimentales se corresponden con una geometría plana, tanto para el estado fundamental y los primeros estados excitados singlete. Los autores discutieron los resultados cualitativos de la fotodegradación en función de la concentración de oxígeno, y una mayor reactividad de la forma ácida con respecto a la forma neutra, partiendo de la formación del intermedio cetona ciclopropenilo. Según los cálculos de orbitales moleculares, el proceso de formación de este intermedio es energéticamente favorable a través del triplete de la forma ácida, pero no a través del triplete de la forma neutra, lo que explica la reactividad observada.

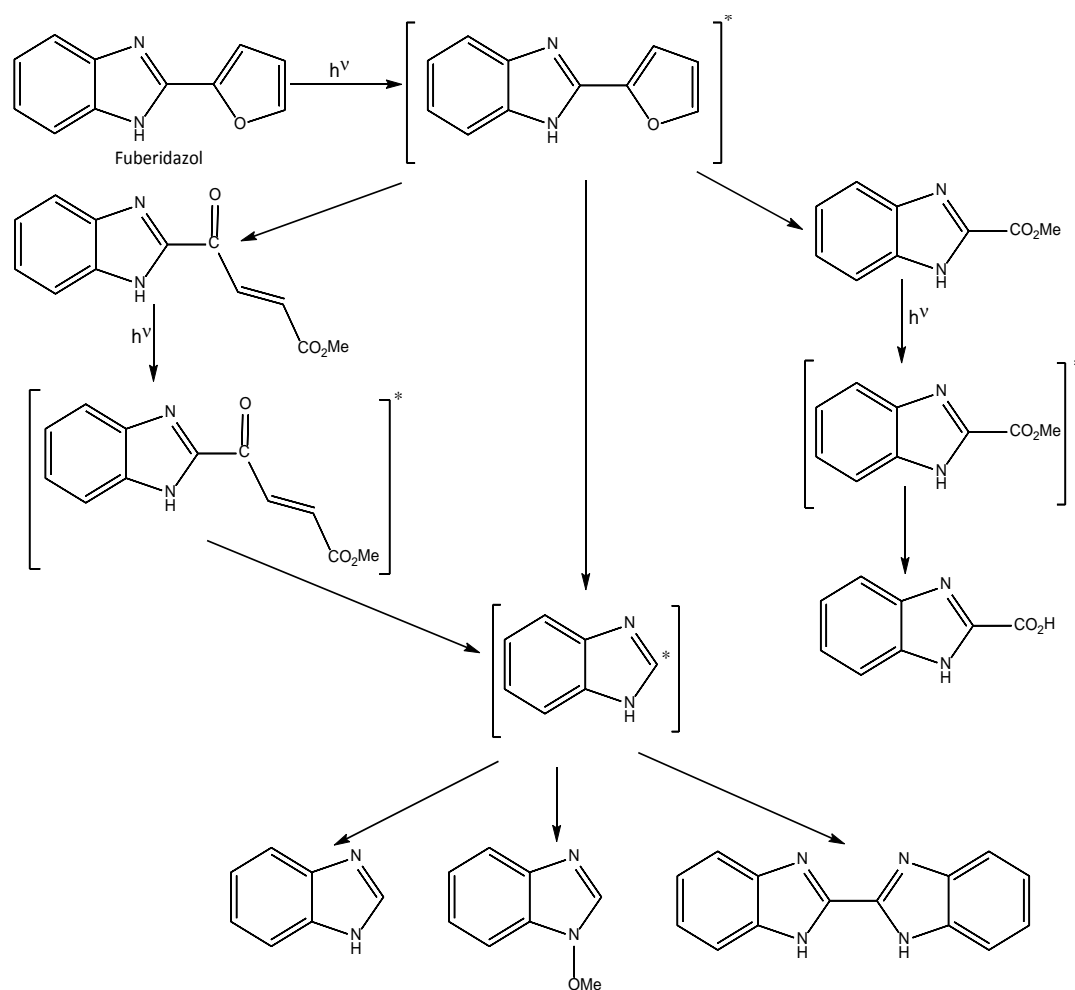


Figura 2.26 - Mecanismo de fotodegradación del fuberidazol.[41]

Watkins[43] estudió la fotodegradación de los fungicidas sistémicos benomil y tiofanato de metilo en solución acuosa, ambos formaron benzimidazol-2-ilcarbamato de metilo, el cual expuesto a los rayos UV formó dicarbometoxiguanidina y la posible sal del ácido de la guanidina. En estudios posteriores [44] se fotólizó el benomilo a diferentes pH (1, 5, 7 y 8); su degradación involucra procesos fotoquímicos e hidrólisis. Se observa que el proceso de degradación sigue una cinética de primer orden, la cual aumenta con el pH; por su parte, los procesos fotoquímicos prevalecen sobre la etapa de hidrólisis cuando la acidez disminuye.

Mallat *et al.*[45] llevaron a cabo la degradación de benomilo y MBC en diferentes condiciones incluyendo aguas subterráneas. Estudiaron la estabilidad de estos fungicidas en diferentes disolventes orgánicos, tales como acetonitrilo y metanol, y en disolución acuosa a diferentes pH. Siguió la fotólisis de MBC ($2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

en diferentes condiciones de almacenamiento con el fin de evaluar el efecto de parámetros tales como el pH, la temperatura y la exposición al sol. Identificaron los productos de fotodegradación del benomilo y de MBC.

Abdou *et al.*[46] fotolizaron el MBC en presencia de oxígeno singlete en ácido clorhídrico acuoso, identificando como fotoproductos: 2-guanidinobencimidazol, bencimidazol, 2,4 'y 2,5', bibencimidazol; además, realizaron un estudio comparativo sobre la fotólisis en presencia de oxígeno singlete del benomilo en metanol y ácido clorhídrico acuoso.

Buchenauer, Edgington y Grossmann[47] realizaron el estudio de la transformación fotoquímica de los fungicidas sistémicos tiofanato metílico y tiofanato en disolución acuosa. Estos dos fungicidas fueron irradiados con luz UV y luz solar; para el tiofanato metílico se identificó como fotoproducto el metilbencimidazol-2-il carbamato y para el tiofanato el etil bencimidazol-2-il carbamato.

2.3.2.2 Imidazoles

La fotólisis de IMZ a pH 7.0 ha sido reportada en las bases de datos de la IUPAC agroquímicos, la FAO o de la Dirección de Protección de la Salud y del Consumidor de la UE. [48, 49] Chu *et al.*[50] estudiaron dos enantiómeros el fungicida IMZ en cinco suelos en diferentes condiciones en un microcosmos de laboratorio: con luz solar, en oscuridad, con irradiación UV, en suelo esterilizado y, en suelo con trigo sembrado. Según este estudio la radiación, los microorganismos, y la absorción por el trigo se beneficiaron de la degradación de IMZ. Las vidas medias ($t_{1/2}$) de IMZ en el suelo en las condiciones anteriores fueron 20; 30,5; 11; 27,5; y 21,5 días, respectivamente. La tasa de degradación de IMZ disminuyó en el orden: irradiación UV > luz solar > suelo con trigo plantado > suelo esterilizado > suelo en la oscuridad.

Hernández *et al.*[51] realizaron la fotodegradación de IMZ, MBC, diuron, bromacil, terbacil, benfuracarb y bentazona, con el fin de crear un método de detección de sus productos de degradación. Para este estudio, irradiaron muestras reales de agua superficial y subterránea de la región mediterránea española enriquecidas con 500 ng/mL de cada pesticida, con una lámpara de Hg

de 250 W ($\lambda=254$ nm), durante 15 días. Identificaron 4 posibles productos de degradación.

Hazime *et al.*[52] realizaron la fotólisis directa de IMZ como experimento preliminar con el fin de evaluar y comparar la eficiencia del proceso fotocatalítico en solución acuosa ($C_0 = 84 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH = 6,5. Observaron que después de 90 min de fotólisis directa sólo se produce un 3 % de degradación.

Santiago *et al.*[53] llevaron a cabo la fotólisis de IMZ, como experimento preliminar para determinar su efecto en el proceso fotocatalítico, concluyendo que no existe efecto significativo a pH ácido; pero a pH 7,0 el IMZ se redujo en un 19 % y 32 % en 60 y 120 min, respectivamente.

Höllrigl-Rosta, Kreuzig y Bahadir[54] estudiaron la degradación del procloraz en diferentes suelos en el campo y en el laboratorio. En los experimentos en el laboratorio y en oscuridad las concentraciones iniciales de procloraz disminuyeron entre 30 – 64 % en un plazo de 56 días, dependiendo de la temperatura y el pH del suelo. En suelos neutros a básicos, se observó la formación de hasta el 3,7 % del metabolito procloraz-urea. La tasa de mineralización fue notablemente dependiente del pH, no excedió de 3,2 % en pH ácido y fue de un 18,3 % en pH neutro a básico. Los experimentos de laboratorio con suelos frescos y esterilizados con irradiación UV confirmaron el efecto potenciador de la luz sobre la formación del metabolito primario, procloraz-formilurea.

2.3.2.3 Derivados fenólicos

Coulangeon *et al.*[55] estudiaron el proceso primario de la fotólisis y la fotooxidación de OPP así como la influencia de captores de electrones en estos procesos. En sus observaciones los autores indican que la fotólisis y la fotooxidación de los derivados fenólicos en disolución acuosa suponen la formación primaria de radicales fenoxilo y de electrones, y, por consiguiente, la sucesión de procesos secundarios con la participación de otras especies reactivas. Se determinó el rendimiento cuántico de desaparición en estos dos procesos obteniéndose que es mucho menor para la fotólisis que para la fotooxidación; lo que atribuyen a la doble fluorescencia observada de OPP

correspondiente al equilibrio de desprotonación en el estado singlete excitado, lo que les permitió interpretar la influencia del oxígeno en la producción fotoquímica primaria de radicales fenoxilo. Se observó que solo el estado singlete excitado de la forma fenolato puede producir la fotoexpulsión de electrones. La presencia de oxígeno aumenta la velocidad de producción de radicales fenoxilo disponibles; y, tanto el oxígeno como los iones Cd^{2+} o NO_3^- inhiben la recombinación de los electrones expulsados con los radicales fenoxilo. La fotooxidación de OPP a 296 nm conduce a la formación de fenil-p-benzoquinona.

Sarakha *et al.*[56] observaron la formación de varios fotoproductos en la fototransformación de OPP inducida por la excitación de iones nitrato: 2-hidroxi-3-nitrobifenilo, 2-hidroxi-5-nitrobifenilo, fenilhidroquinona, fenilbenzoquinona y 2-hidroxidibenzofurano. La fotólisis de iones nitrato conduce a la formación de radicales hidroxilo y dióxido de nitrógeno. Los autores proponen un mecanismo de reacción.

Sarakha *et al.*[57] investigaron la fotooxidación de 2,6-dimetilfenol y o-, m- p-fenilfenoles por iones de uranilo en solución acuosa. Los estudios de estado estacionario y “quenching” dinámico a pH 0,8 mostraron la rápida desactivación dinámica de iones uranilo excitados por los fenoles. En las disoluciones sales de uranilo al pH natural (pH 2,3) se observaron diferencias entre el estado de equilibrio y el comportamiento de enfriamiento dinámico, y se sugirió que estas diferencias se deben a la hidrólisis del uranilo. Estudios de fotólisis de destello con iones uranilo en presencia de 2,6-dimetilfenol y m- y p-fenilfenoles mostraron que la fotorreacción inicial conduce a la formación de radicales fenoxilo. Los productos de fotólisis se identificaron mediante HPLC y espectroscopía de absorción UV. Con 2,6-dimetilfenol en la disolución aireada, se observaron tanto quinona como la formación del dímero. Los estudios cinéticos mostraron que estos procesos ocurren simultáneamente. En contraste, la fotólisis de las disoluciones desgasificadas conduce a la formación del dímero solamente. Se detallan los rendimientos cuánticos para estos procesos. La fotooxidación de soluciones aireadas de OPP en presencia de iones uranilo conduce a la producción de dos dímeros y la quinona, mientras que con las disoluciones desgasificadas se observan solamente los dímeros. La fotooxidación de estos sustratos por iones de uranilo se contrastó con el comportamiento de

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ como fotooxidante de los mismos sustratos. Los autores discuten los posibles orígenes mecanísticos de las diferencias en la selectividad de la oxidación por diferentes complejos metálicos.

Richard y Grabner[58] elucidaron el mecanismo de fototransformación del fenol y sus derivados en disolución acuosa, entre ellos el OPP que fue irradiado a 254 nm en disoluciones saturadas de aire neutras o básicas, tres fotoproductos fueron se aislados: fenil-hidroquinona (PHQ), fenil-benzoquinona (PBQ), y 2-dihidroxidibenzofurano. Los dos primeros son fotoproductos primarios pero el tercero proviene de la fototransformación de PBQ. De la escisión del anillo fenólico se producen, en solución ácida, dos ácidos isoméricos junto con los otros tres fotoproductos. El mecanismo de reacción propuesto por estos autores se representa en la Figura 2.27.

Boule *et al.*[59] compararon el comportamiento fotoquímico de varios pesticidas aromáticos (entre otros el OPP) al irradiar las disoluciones usando una lámpara de mercurio de baja presión ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$), y con lámparas de fluorescencia que emitían en el intervalo de 290 - 350 nm. Las principales reacciones se separan en tres categorías diferentes: 1- reacciones que involucran enlace carbono-halógeno; 2 - reacciones que implican el anillo aromático; 3 - reacciones del resto alifático. Parece que la naturaleza de los sustituyentes y sus posiciones relativas en el anillo juegan un papel importante en la orientación de la reacción. Las formas moleculares e iónicas de moléculas ionizables pueden tener un comportamiento fotoquímico diferente. El efecto de la longitud de onda se observó con algunos compuestos. El caso del mecoprop [2- (4-cloro-2-metilfenoxi) propanoico] se presentó como ejemplo.

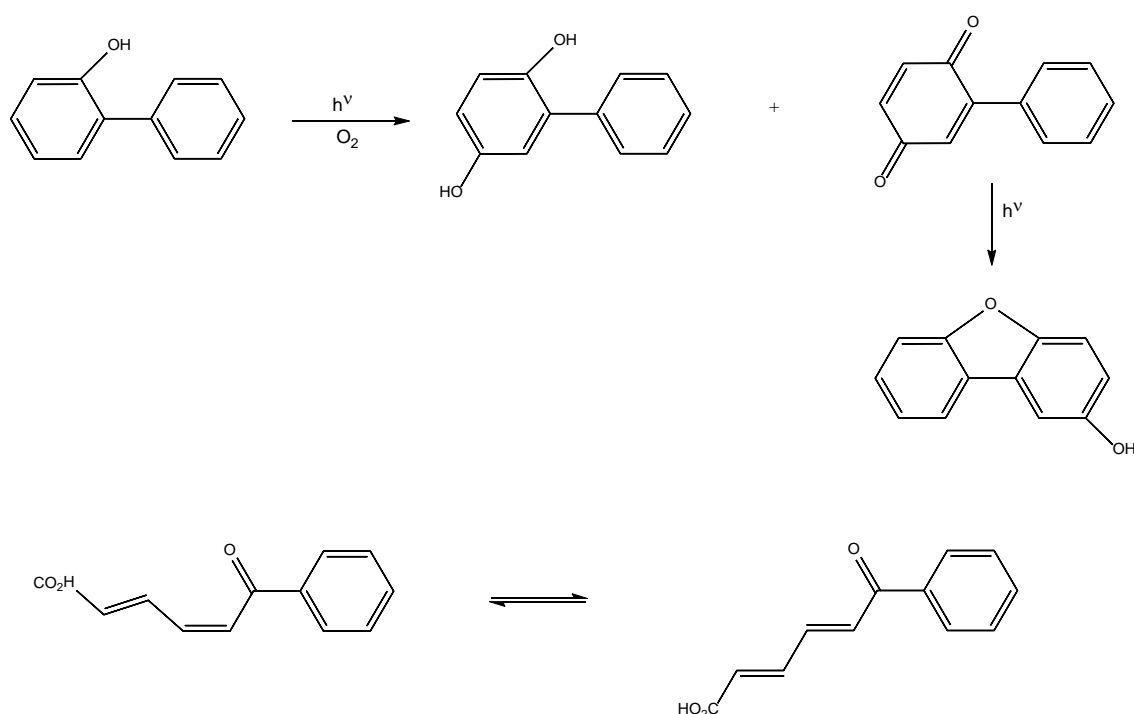


Figura 2.27 - Mecanismo de fototransformación de OPP.[58]

Los autores indican que la irradiación de herbicidas en solución acuosa puede conducir a la formación de productos fotoquímicos intermedios más tóxicos para los microorganismos que el sustrato inicial.

Gmurek *et al.*[60] realizaron la degradación del biocida OPP en disolución acuosa mediante fotólisis, oxidación fotosensibilizada y un sistema H_2O_2/UV . Este último método fue el más eficaz y rápido para la eliminación del OPP en el medio ambiente acuático. Un aumento en el pH aumentó la velocidad de la fotólisis y de la oxidación fotosensibilizada, mientras que la velocidad en el sistema H_2O_2/UV disminuyó ligeramente.

Menager *et al.*[61] estudiaron la cinética de la transformación fotoquímica directa de PBQ (fotoproducto del OPP) en la superficie de las arcillas y soportes de absorción y dispersión de luz. Experimentos reflectancia difusa muestran claramente la implicación del estado excitado estado triplete en la fotólisis del PBQ.

Entre los trabajos sobre compuestos fenólicos cabe destacar el estudio realizado por Lanzalunga y Bietti[62]. Si bien este estudio no es estrictamente sobre fungicidas, la química descrita es muy útil para comprender los mecanismos de

fototransformación de estos compuestos. Estos autores discutieron los aspectos mecanicistas básicos de la fotoquímica y la radiólisis de compuestos modelo de lignina (LMCs) en relación con los procesos importantes relacionados con la degradación de la lignina. Varias reacciones se producen después de la irradiación directa, fotosensibilizada o radiación inducida químicamente de LMCs. Los estudios de irradiación directa sobre LMCs mostraron la participación de las reacciones de abstracción de hidrógeno a partir de fenoles, β -escisión de α -ariloxiacetofenonas y la escisión de los radicales cetilo sustituidos en el fotoamarilleamiento de pulpas ricas en lignina. Se revisó la generación fotosensibilizada y la radiación inducida químicamente de especies reactivas de oxígeno y su reacción con LMCs. Los autores discuten la reactividad de la cadena lateral de radicales cationes de LMC generada por medios químicos de radiación en relación con la degradación enzimática de la lignina.

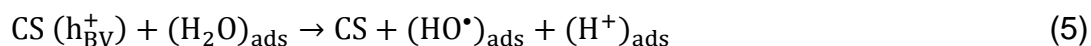
2.3.3 Fotocatálisis heterogénea de fungicidas

El desarrollo de la fotocatálisis ha tenido en los últimos años una atención considerable, con la fotocatálisis se utilizan una variedad de productos en una amplia gama de áreas de investigación, incluidos los campos, especialmente ambientales y relacionados con la energía (Figura 2.28).[63] Además la fotocatálisis ha demostrado ser una herramienta eficaz y de bajo costo para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua, logrando la mineralización fotocatalítica completa de diversos pesticidas en productos inocuos.[64]

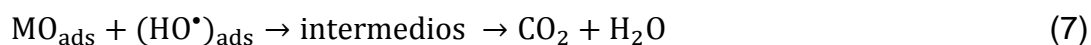


Figura 2.28 - Aplicaciones de la fotocatalisis con TiO_2 . [63]

La fotocatalisis heterogénea se basa en la generación fotoinducida de cargas eléctricas cuando un material semiconductor se ilumina con fotones de energía igual o mayor que su banda prohibida característica. Al irradiar un catalizador semiconductor (CS) como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS y ZnS con una energía ($h\nu$) más alta que la de su banda prohibida, los electrones se excitan a partir de la banda de valencia (BV, HOMO) a la banda de conducción (BC, LUMO) y se generan pares de electrón-hueco (e^-/h^+) (Ec. 3). Estos agentes se involucran en una secuencia de reacciones redox que producen especies altamente oxidantes como los radicales HO^\bullet y los radicales superóxido (O_2^\bullet). [65, 66] En condiciones de aireación, el oxígeno molecular se adsorbe en la superficie del semiconductor actuando como un aceptor de electrones (Ec. 4) con la formación de radicales superóxido. Por otro lado, las moléculas de agua adsorbidas y aniones hidroxilo actúan como donadores de electrones que conducen a la formación de radicales hidroxilo (Ecs. 5 y 6).



Una vez generados los radicales HO^{\bullet} , altamente oxidantes, reaccionan con la molécula orgánica (MO) adsorbida en la superficie del catalizador, cuya estructura se descompone en compuestos intermedios que pueden incluso ser totalmente mineralizados a CO_2 y H_2O (Ec. 7).



El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido el semiconductor más estudiado en la fotocatalisis. En 1921, C. Renz presentó el primer informe con relación a este tema mediante la descripción de la reducción parcial de TiO_2 por iluminación usando la luz del sol en presencia de glicerol.[67]

El TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más ampliamente usado, debido a su estabilidad química, toxicidad relativamente baja y el costo asequible o una síntesis fácil, y porque este material es un oxidante muy potente cuando es excitado con irradiación UV o UV próxima al visible. [65, 67-76] Los fotones con energía por encima de 3,2 eV generan una superficie altamente reactiva con electrones excitados y huecos que son responsables de la posterior oxidación de los contaminantes orgánicos a través del proceso fotocatalítico antes descrito (Figura 2.29).

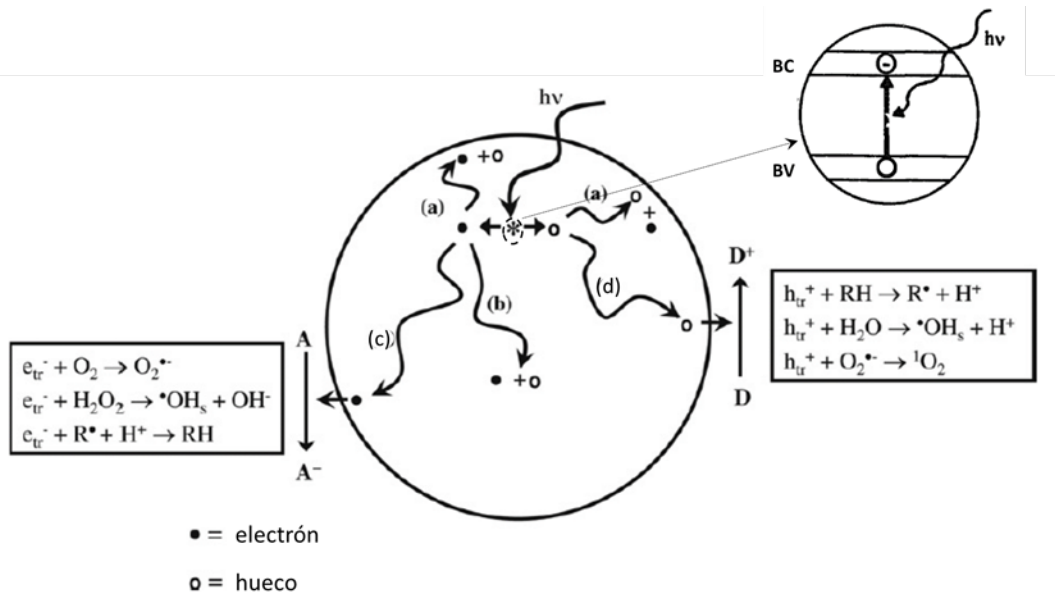


Figura 2.29 - Principales procesos que ocurren en una partícula del semiconductor tras la excitación electrónica. La recombinación electrón-hueco puede ocurrir en la superficie (reacción (a)) o en el volumen del semiconductor con liberación de calor (reacción (b)). En la superficie de la partícula, los electrones fotogenerados pueden reducir al aceptor de electrones A (reacción (c)) y el hueco fotogenerado puede oxidar al donador de electrones D (reacción (d)).[67, 77]

Los tres polimorfos de TiO_2 más estudiados que se pueden encontrar en la naturaleza son anatasa, rutilo y brookita, sus estructuras cristalinas están representadas en la Figura 2.30. El TiO_2 comercial más utilizado en aplicaciones fotocatalíticas es AEROXIDE® TiO_2 P25 (Evonik Degussa Corporation) que está constituido por una mezcla de fases cristalinas anatasa y rutilo en una proporción en masa de 4:1 más una cierta cantidad de TiO_2 amorfo.[75] La foto-eficiencia de un determinado material se atribuye no sólo a la composición de la fase cristalina. Se debe señalar que las películas delgadas de TiO_2 amorfo también han demostrado tener actividad fotocatalítica.[76]

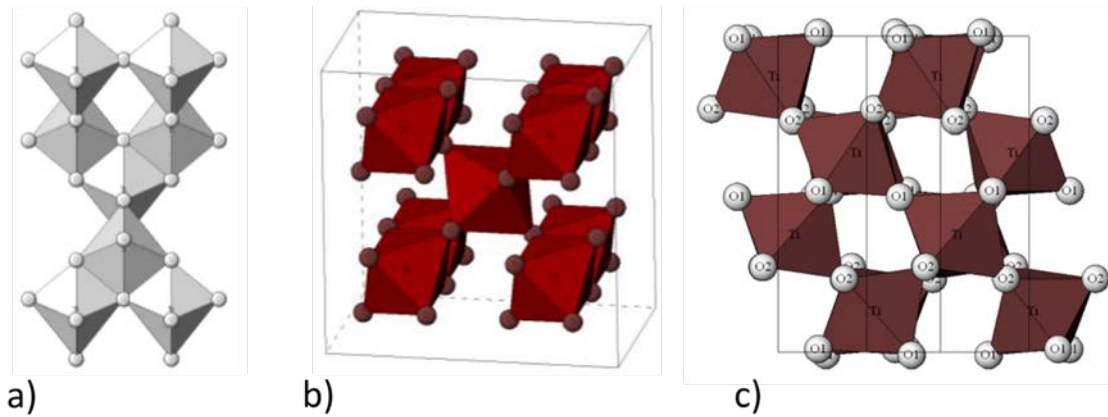


Figura 2.30 - Estructuras cristalinas de anatasa (a) rutilo (b) y brookita (c).[78] (Imágenes disponibles en Crystal Structure Gallery, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)).

Existen muchos factores que pueden ejercer una influencia significativa en el rendimiento fotocatalítico, incluyendo el tamaño, la superficie específica, el volumen de poro, la estructura de los poros, la fase cristalina, y las caras superficiales expuestas. Por lo tanto, el desarrollo de mejoras del rendimiento mediante el ajuste de estos factores sigue siendo el foco de la investigación en fotocatalisis [63].

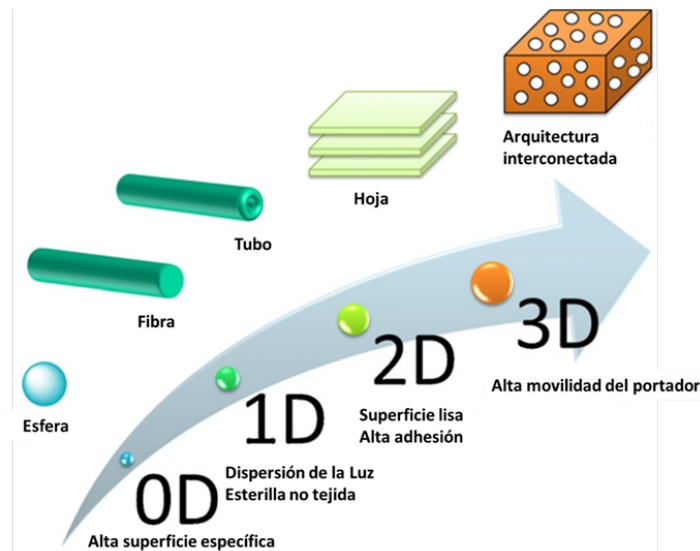


Figura 2.31 – Dimensionalidad estructural y propiedades esperadas.[63]

En los últimos años, la construcción de nano o micro-estructuras de TiO₂ con morfologías y propiedades interesantes ha atraído una atención considerable[79] y se han fabricado muchos materiales nanoestructurados de TiO₂, tales como esferas, fibras, tubos, hojas, y arquitecturas interconectadas. Los materiales

nanoestructurados de TiO_2 son ampliamente utilizados no sólo en la fotocatalisis sino también en las células solares sensibilizadas por colorante, en las baterías de iones de litio, y en pantallas electrocrómicas.[63]

La dimensionalidad estructural es también un factor que puede afectar al rendimiento fotocatalítico y tiene un impacto significativo en las propiedades de los materiales de TiO_2 (Figura 2.31).[63] Por ejemplo, una esfera con dimensionalidad cero tiene una elevada área de superficie específica, dando lugar a una mayor tasa de descomposición fotocatalítica de los contaminantes orgánicos.[80] Las fibras unidimensionales o los tubos tienen ventajas con respecto a las de menos recombinación debido a la corta distancia para la difusión de los portadores de carga, [81] a las propiedades de dispersión de luz,[82] y a la fabricación de autónoma de esterillas no tejidas.[83] Las nanoláminas bidimensionales tienen superficies lisas y de alta adhesión,[84] mientras que los monolitos tridimensionales pueden tener una alta movilidad del portador como resultado de su estructura interconectada y ser utilizados en la descontaminación del medio ambiente. La elección de los materiales de TiO_2 con las dimensionalidades adecuadas permite sacar el máximo provecho de las propiedades únicas que ofrecen los materiales de TiO_2 . [63]

La aplicación industrial de procesos fotocatalíticos con luz solar depende de con que eficiencia los fotocatalizadores puedan utilizar esta radiación. El principal desafío en este campo es aumentar la sensibilidad espectral de los fotocatalizadores a la luz visible, que es la fracción más grande del espectro de radiación solar. Debido a que la energía de la banda prohibida característica del TiO_2 es 3,2 eV, las transiciones electrónicas necesarias para generar pares e^-/h^+ sólo pueden promoverse cuando este material se irradia con luz UV de alta energía.

Tal como se apuntó previamente la región UV del espectro electromagnético cubre longitudes de onda de 100 a 400 nm y se divide en tres bandas: UV-C (100 a 280 nm), UV-B (280-315 nm) y UV-A (315-400 nm).[85] La radiación UV es una pequeña fracción de la luz total que llega a la superficie de la Tierra, compuesta principalmente de UV-A con un pequeño componente UV-B y sin UV-C, ya que al pasar la luz solar por la atmósfera, toda la UV-C y aproximadamente el 90 %

de la UV-B son absorbidas por la capa de ozono, vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono.[41, 86] Para la radiación visible no hay acuerdo sobre los límites de su área de distribución. Algunas fuentes consideran que va desde 380 a 760 nm y otros 400 a 760 nm. La franja de radiación del UV próximo se refiere a las longitudes de onda a partir de 300 hasta 400 nm.[85] El intervalo del UV próximo hasta radiación visible (300-760 nm) se utiliza comúnmente en los estudios fotocatalíticos para la fotocatálisis con radiación solar simulada. En conclusión, la banda prohibida del TiO_2 representa un inconveniente en aplicaciones fotocatalíticas con luz solar. [87] En consecuencia en los últimos años se ha buscado el desarrollo de catalizadores basados en TiO_2 con una banda prohibida más estrecha, que permitan el uso de longitudes de onda más largas para iniciar la reacción y así conseguir la posible reducción de los costos de operación al aprovechar mejor la luz solar.

El TiO_2 se ha modificado siguiendo diferentes enfoques con el fin de extender la absorción de radiación hacia longitudes de onda en el intervalo visible, y se ha revisado recientemente en la literatura.[88-91] Las modificaciones se llevan a cabo mediante dopaje o al incorporar a la estructura de TiO_2 con otros elementos, ya sean metal o no metales,[90, 92-94] por sensibilización con colorante,[90] mediante la formación de materiales compuestos con otros óxidos[95] o con diferentes clases de carbono como carbón activado, grafeno, fulerenos o nanotubos de carbono.[88, 91, 96, 97]

Además de los factores antes mencionados, otro aspecto a tener en cuenta es que, la fotocatálisis heterogénea al ser un fenómeno de superficie de adsorción, los reactivos y el fotocatalizador deben estar en contacto en la oscuridad por un período de tiempo, durante el cual se alcanza el equilibrio de adsorción/desorción. El tiempo necesario para dicho equilibrio puede ser muy variable en función de la estructura del reactivo, desde minutos a horas. Otro aspecto muy importante a destacar de los procesos de fotocatálisis es que rara vez se llevan a cabo "solos", es decir, sin un proceso de fotodegradación directa concurrente, ya que los fungicidas generalmente absorben algunas de las longitudes de onda fotoactivas, aunque sea con bajos coeficientes de extinción. Debido a esto, los productos obtenidos son a menudo una mezcla de fotodegradación directa y catalítica. Esto hace necesario estudiar ambos tipos

de procesos para conseguir una adecuada comprensión de los mecanismos que tienen lugar a través de estos.[98, 99]

2.3.3.1 Bencimidazoles

Calza *et al.* [100] utilizaron la espectrometría de masas, con analizador de trampa de iones, para la identificación de los compuestos intermedios resultantes de la fototransformación de TBZ. Llevaron a cabo la fotocatalisis TBZ en disolución acuosa con el fin de producir artificialmente los productos intermedios de la degradación. Los experimentos se realizaron empleando como fotocatalizador TiO₂ Degussa P25 y como fuente de irradiación una lámpara de xenón con un equipo que filtra las emisiones por debajo de 340 nm. La Figura 2.32 recoge la propuesta de las vías de formación de los intermedios observados.

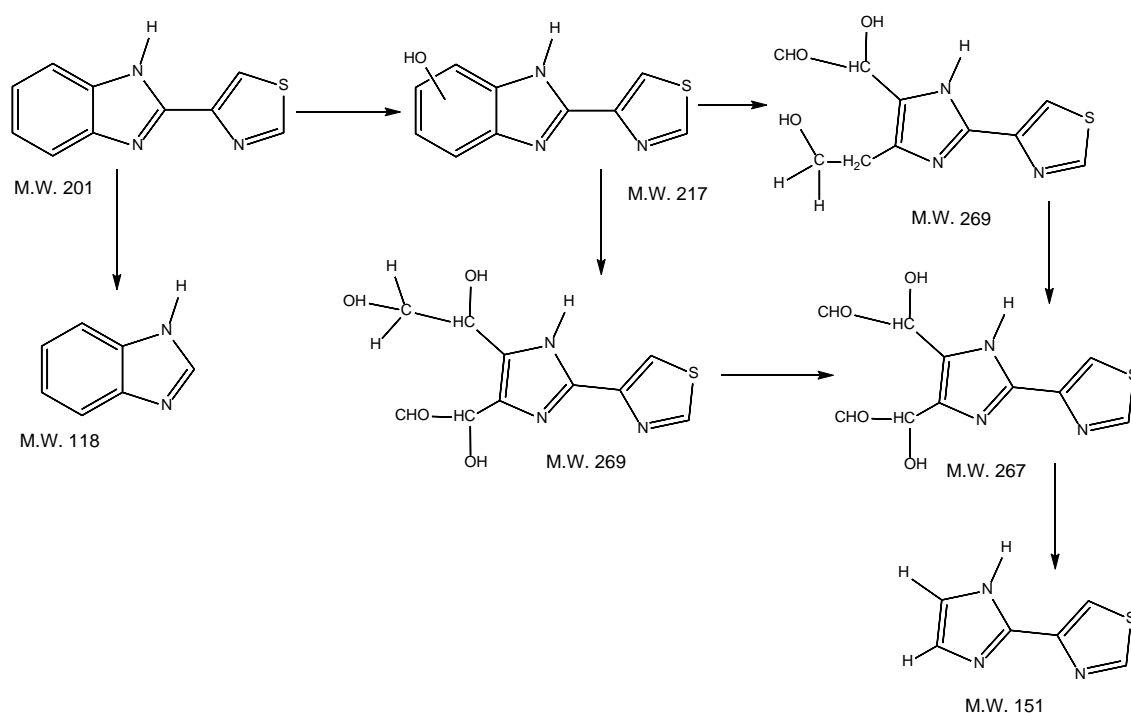


Figura 2.32 – Vías de transformación de TBZ (M.W. masa molecular).[100]

Bernabeu *et al.*[101] trataron el agua de la salida de una planta de tratamiento de aguas residuales de la región del sudeste de España mediante fotocatalisis solar con TiO₂. El análisis preliminar mostró la presencia de cantidades significativas de nueve COEs (orden de magnitud de ng/L): TBZ, trimetoprim,

ofloxacina, enrofloxacina, claritromicina, paracetamol, diclofenac, cafeína y carbamazepina; y detectaron trazas de acetamiprida (ACP) y eritromicina (Figura 2.33). La irradiación del efluente en presencia de TiO_2 se tradujo en una importante eliminación de todos los COEs, ya que después del tratamiento la mayoría de ellos se detectaron solamente en pequeñas cantidades. Además de esto, los porcentajes de eliminación de bacterias fecales estaban cerca del 100 %. En el mismo estudio se llevaron a cabo experimentos con procesos de foto-Fenton utilizando la cafeína como compuesto modelo, en medios neutros y en presencia de ácidos húmicos. Se encontró que el rendimiento era menor que a pH ácido o con TiO_2 .

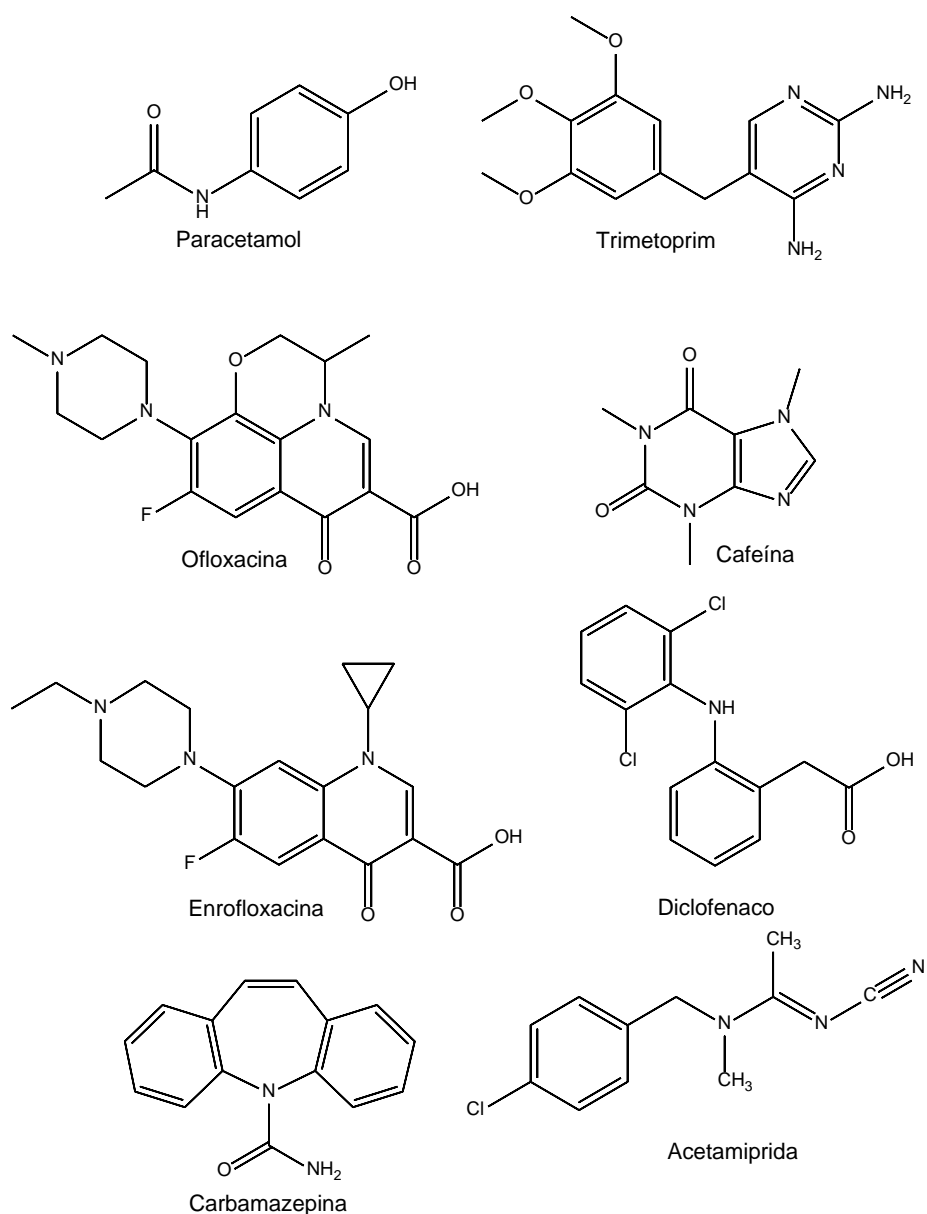


Figura 2.33 – Estructura química de algunos COEs.

Jiménez *et al.*[102] estudiaron la fotocatalisis de TBZ, IMZ y ACP en diferentes matrices de aguas utilizando TiO_2 soportado en esferas de vidrio como fotocatalizador en un reactor solar cilíndrico. El catalizador preparado presentó una buena estabilidad mecánica y actividad fotocatalítica con el compuesto de ensayo, acetaminofeno (paracetamol), incluso en matrices complejas. Observaron la degradación completa de IMZ independientemente del tipo de agua, por el contrario en la degradación de TBZ y el ACP hubo una notable influencia de la matriz. Identificaron las principales especies fotogeneradas implicadas en la degradación fotocatalítica de cada pesticida en agua destilada. Por último, las esferas de cristal recubiertas con TiO_2 mostraron un buen comportamiento después de cinco ciclos en una planta de tratamiento de aguas residuales municipales en el efluente secundario. Los investigadores concluyen que tanto el tipo de agua como la naturaleza del contaminante juegan un papel importante en la eficiencia de la degradación fotocatalítica.

Jiménez-Tototzintle *et al.*[103] evaluaron el tratamiento realizado a aguas residuales de una planta de procesamiento agroalimentario mediante un reactor de biomasa inmovilizada (siglas en inglés IBR) instalado en la Plataforma Solar de Almería, España. Analizaron la oxidación de la MO y la eliminación de COEs tales como TBZ, IMZ, ACP. Estudiaron la eficacia de un tratamiento terciario fotocatalítico con TiO_2 compatible con el efluente de IBR que contiene microcontaminantes persistentes. Después del tratamiento combinado el TBZ y el IMZ fueron completamente eliminados, y más del 90 % de ACP había sido eliminado pero sólo con la contribución adicional de peróxido de hidrógeno como aceptor de electrones.

Calza *et al.*[104] estudiaron la fotocatalisis de los fungicidas azoxistrobina, MBC y mepanipirim (Figura 2.34) en disolución acuosa con TiO_2 . Identificaron y caracterizaron los productos intermedios por HPLC-MS. La azoxistrobina fue fácilmente degradada, ya que en pocas horas de irradiación se consiguió su mineralización completa. Para el mepanipirim y el MBC, no se alcanza la mineralización del carbono y el nitrógeno debido a la formación en ambos casos de guanidina que contiene nitrógeno enlazado. Los investigadores proponen vías de transformación por las cuales se produce la degradación fotoinducida para los compuestos de referencia (Figura 2.35).

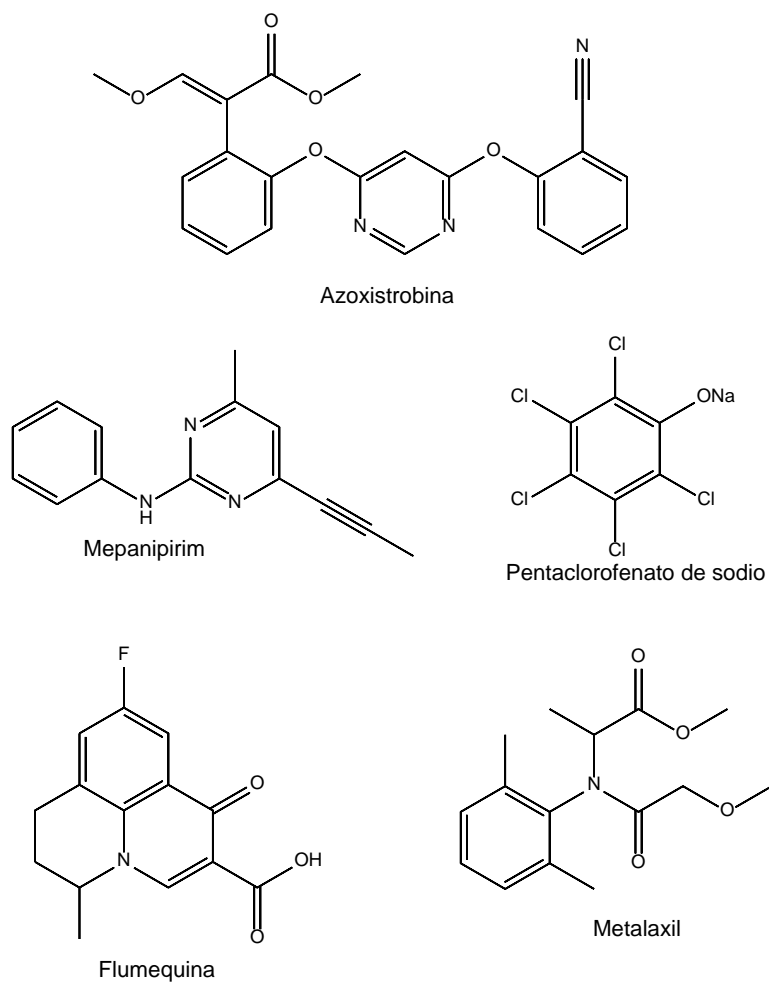


Figura 2.34 – Estructura química de algunos COEs.

Chen *et al.*[105] estudiaron la degradación de MBC y el pentaclorofenato de sodio (Figura 2.34) mediante irradiación UV y UV/TiO₂. Observaron que el MBC puede ser degradado por ambos procesos, pero el pentaclorofenato de sodio apenas se degrada debido a la interferencia del cloro.

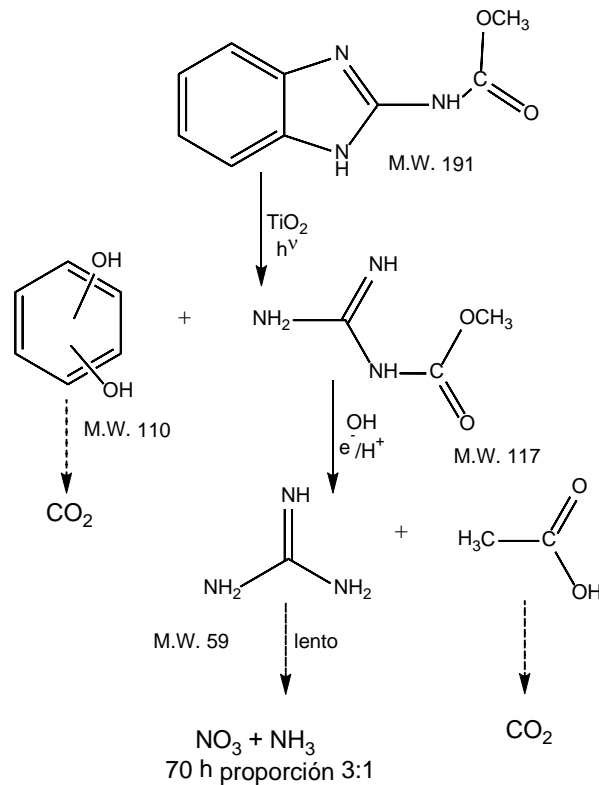


Figura 2.35 - Principales vías de transformación implicadas en la degradación fotoinducida de MBC.[104]

Saien y Khezrianjoo[106] investigaron la influencia de la concentración del catalizador, el pH y la temperatura en la fotocatalisis de MBC en presencia de partículas de TiO_2 . Los resultados mostraron que la degradación de este fungicida puede llevarse a cabo por irradiación UV o con UV/ TiO_2 ; sin embargo, el proceso fotocatalítico proporciona mejores resultados. De acuerdo con ello, la degradación de más del 90 % del fungicida se logró mediante la aplicación de las condiciones óptimas de funcionamiento que fueron $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador, pH natural (6,73), temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 75 min de irradiación. En estas condiciones, la velocidad inicial de degradación se puede describir por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. En las muestras obtenidas también se llevaron a cabo evaluaciones toxicológicas mediante la medición de la inhibición del crecimiento del micelio del hongo *Fusarium oxysporum* en un medio PDAⁱⁱⁱ. Los resultados indican que tras 45 min la irradiación la cinética de degradación y la toxicidad están razonablemente de acuerdo, confirmando así la eficacia del proceso fotocatalítico.

ⁱⁱⁱ PDA son las siglas de “Potato Dextrose Agar” ≡ agar de patata y dextrosa

Rajeswari y Kanmani[107] investigaron la degradación fotocatalítica de MBC. La degradación óptima (76 %) de MBC ($40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) se observó en 60 minutos a pH 6 y concentración de catalizador igual a $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La degradación se redujo en presencia de iones de carbonato y fosfato. Los estudios sobre aguas residuales industriales revelaron que la eliminación de pesticidas (99 %) fue más rápida, mientras que la mineralización (76 %) requiere mayor duración. La formación de iones inorgánicos (amonio y nitrato) demostró la fragmentación de los pesticidas y la formación de productos intermedios.

En un estudio posterior estos autores[108] investigaron la degradación de MBC combinando fotocátalisis con TiO_2 y ozonización. Los resultados mostraron que la tasa de eliminación aumenta con el aumento de la dosis de O_3 (hasta $0,48 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$), y disminuye por encima de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 . En condiciones óptimas pH = 6, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 y dosis de O_3 de $0,48 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ obtuvieron una disminución en la DQO del 88 % en 3 horas. La relación DBO_5/DQO se mejoró en un 0,38 y el TOC disminuyó el 80 % en 180 minutos de tratamiento combinado. El MBC se degradó rápidamente por el proceso de ozonización fotocatalítica combinado y siguió una cinética de pseudo primer orden. El estudio cinético mostró que la constante de velocidad de degradación de MBC con $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ fue 1,5 veces mayor que con solo O_3 utilizando la misma dosis y 2,2 veces mayor que la degradación con solo TiO_2/UV . Los investigadores sugieren un mecanismo que implica la formación de un radical ozónido anterior a la generación de radicales HO^\bullet para explicar el efecto sinérgico entre el O_3 y el TiO_2 con iluminación.

En otro estudio[109] estos autores investigaron el efecto de la dosificación del catalizador, de O_3 , y el pH de la solución inicial en la oxidación fotocatalítica y ozonización fotolítica de MBC. Para el proceso de oxidación fotocatalítica la dosis óptima de catalizador fue $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y el pH = 4. Para el proceso de ozonización fotolítica la dosis óptima de ozono fue $0,48 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y pH = 9. Las constantes de velocidad de pseudo primer orden fueron $0,0212 \text{ min}^{-1}$ para la ozonización fotolítica y $0,0103 \text{ min}^{-1}$ para la oxidación fotocatalítica. Los resultados mostraron que la ozonización fotolítica fue mejor con una eliminación del 98 % y una mineralización del 85,4 %, mientras que sólo se eliminó un 85 % y se mineralizó un 62,2 % con oxidación fotocatalítica después de 3 h de tratamiento.

Muhamad, Shareef y Smail[110] estudiaron la fotodegradación catalítica y las características de adsorción de MBC en suelos y en diferentes aguas naturales (agua potable, de ríos, lagos y subterráneas) de Kurdistán. Determinaron las propiedades fisicoquímicas del suelo y del agua. Describieron el equilibrio de adsorción en muestras de suelo a través del modelo de Freundlich. El catalizador utilizado fue TiO_2 en suspensión con radiación UV. Se encontró que el proceso de degradación fotocatalítica exhibe una cinética de pseudo primer orden. Las tasas de fotodegradación catalítica de MBC en agua natural fueron menores que en agua destilada.

Tan *et al.*[111] prepararon nanopartículas de TiO_2 codopado con Fe^{3+} y Eu^{3+} por el método de sol-gel-microondas. El intervalo de absorción de estos fotocatalizadores es 370-770 nm. Examinaron la fotoactividad estos fotocatalizadores en la fotocatalisis de MBC. La constante de velocidad de degradación del TiO_2 codopado con $\text{Fe}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ fue mayor que con solo Fe^{3+} o Eu^{3+} . Los autores concluyen a través del estudio cinético y el mecanismo de reacción propuesto que el codopaje de TiO_2 promueve la fotocatalisis mediante la captura de los electrones fotogenerados y puede inducir la formación de HO^\bullet .

Kaur, Toor y Wanchoo[112] investigaron el proceso fotocatalítico de MBC en disolución acuosa utilizando TiO_2 P25 y TiO_2 grado LR. Estudiaron la influencia de la carga de catalizador, la concentración inicial, la proporción área/volumen, el pH de la disolución y las condiciones de irradiación. Los parámetros optimizados con luz UV fueron: carga de catalizador $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, proporción de área/volumen de $0,919 \text{ cm}^2\cdot\text{mL}^{-1}$, la intensidad $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ y $\text{pH} = 6,5$, obteniéndose una mineralización de MBC de alrededor del 85 %. El TiO_2 P25 mostró más eficiencia en la degradación que el TiO_2 grado LR, en las dos condiciones estudiadas radiación UV y luz solar. La degradación del fungicida con UV sin catalizador era insignificante y mejoró notablemente con el catalizador a pesar de que no se observó adsorción en la fase oscura. La adición del oxidante H_2O_2 no tuvo aumento apreciable en la velocidad de degradación.

Park *et al.*[113] compararon la degradación fotoquímica y la reducción de la toxicidad relativa del fungicida benomilo en aguas residuales agrícolas por sonofotocatalisis y por fotocatalisis con TiO_2 . En las condiciones optimizadas

(concentración inicial 3,2 mg/L, concentración de TiO_2 2 g·L⁻¹ y concentración de H_2O_2 1,5 mM) la tasa de degradación con sonicación UV/ TiO_2 fue de alrededor de 1,5 veces más alta que con UV/ TiO_2 , mientras que con sonicación UV/ TiO_2 / H_2O_2 fue de alrededor de 1,3 veces mayor que empleando UV/ TiO_2 / H_2O_2 ; además, la toxicidad relativa con sonofotocatálisis fue aproximadamente un 18 % menor que utilizando fotocatalisis con un tiempo de reacción de 120 min.

El-Saharty y Hassan[114] estudiaron el efecto de diferentes AOPs: oxidación fotocatalítica, foto-Fenton y UV/ H_2O_2 en la degradación de los fungicidas MBC y metalaxil (Figura 2.34) en disoluciones acuosas para averiguar el sistema de degradación más rápido y barato. Los resultados mostraron que los fungicidas eran estables en la oscuridad pero que al ser irradiados dicha estabilidad disminuía. Los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) en tratamientos foto-Fenton fueron entre 2,26 - 8,88 h para el MBC y 0,5 - 2,57 h para el metalaxil. La velocidad de degradación de los dos fungicidas probados fue mucho mayor para el Fe (III) que para el Fe (II). El H_2O_2 aceleró la fotodegradación de ambos fungicidas en la reacción foto-Fenton. En consecuencia, el tratamiento de Fe (III)/ H_2O_2 /UV presentó el mayor porcentaje de disipación (% D), ya que, después de 360 min de irradiación se alcanzó un 85,50 % para MBC y un 99,98 % para el metalaxil. El sistema ZnO/ H_2O_2 /UV ($t_{1/2}$ MBC = 4,03 h y $t_{1/2}$ metalaxil = 4,81 h) mostró mejores resultados que el sistema ZnO/UV ($t_{1/2}$ MBC = 9,63 h y $t_{1/2}$ metalaxil = 0,78 h), pero mostró resultados similares al sistema foto-Fenton FeCl_3 / H_2O_2 /UV.

2.3.3.2 Imidazoles

Kuehr y Núñez[115] estudiaron la fotodegradación de heterociclos nitrogenados de cinco átomos (pirrol, imidazol y 1,2,4-triazol) utilizando TiO_2 y radiación solar simulada (290 – 400 nm) a pH = 8. Observaron que el proceso de fotodegradación sigue un mecanismo simple de Langmuir-Hinshelwood. Calcularon las constantes de equilibrio de adsorción de los heterociclos (K) sobre la superficie de TiO_2 y las constantes de velocidad (k) de degradación del aducto heterociclo-catalizador. Observaron que los valores de K disminuyen con el pK_a del heterociclo, mientras que los valores de k aumentan con el aumento del pK_a . Por lo tanto, al parecer, la constante de velocidad depende de la disponibilidad

del par de electrones en el nitrógeno, pero al mismo tiempo la repulsión del par de electrones es inducida por la superficie de TiO_2 cargada negativamente a $\text{pH} = 8$, lo que provoca un efecto inverso en la constante de equilibrio de adsorción. Sólo en el caso de imidazol, donde la constante equilibrio de adsorción es lo suficientemente baja ($K = 0,013 \text{ M}^{-1}$), la constante de velocidad puede ser aproximada a una expresión de velocidad de pseudo-primer orden: $k_{\text{obs}} = Kk$. En todos los demás casos $K_{\text{obs}} = kK / (1 + K_{\text{heterociclo}})$.

Hazime *et al.*[52] llevaron a cabo la degradación fotocatalítica del fungicida IMZ en solución acuosa con TiO_2 irradiando a 365 nm. Estudiaron la influencia del isopropanol y el metanol como eliminadores del radical hidroxilo a diferentes concentraciones. Concluyeron que la degradación de IMZ se produce principalmente por el ataque del radical OH^* , ya que el 80 % de la degradación se inhibió en presencia de isopropanol. Se identificaron y caracterizaron nueve intermedios por HPLC-DAD y LC-MS/MS. La comparación de los fotoproductos, con y sin isopropanol, mostró que la cantidad de algunos de los fotoproductos resultantes por ataque del radical HO^* se redujo drásticamente en presencia del isopropanol, y que la reacción con los huecos de la superficie del catalizador (h^+) u otras especies reactivas son una vía complementaria en la degradación del IMZ. Se observó que la degradación de IMZ sigue una cinética de pseudo-primer orden. Los autores propusieron una vía de degradación que consiste en la hidroxilación de IMZ que implica la formación de la mayoría de los fotoproductos (monohidroxilado y dihidroxilado) y una reacción con los huecos (h^+) para la formación de otros productos, además comprobaron la mineralización completa mediante el análisis de TOC y cromatografía iónica que mostró que los grupos de nitrógeno del imidazol se convirtieron en NH_4^+ y NO_3^- .

Hazime *et al.*[116] llevaron a cabo la optimización de la degradación fotocatalítica de IMZ en disolución acuosa, usando TiO_2 como fotocatalizador con irradiación UV y en presencia de persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). El $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ juega un doble papel, como captor de electrones y como promotor en la formación de radicales sulfato que permiten acelerar la eliminación de IMZ. Se realizó la optimización del pH, la carga de TiO_2 , la concentración de IMZ y la concentración de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mediante una metodología de diseño experimental (Diseño Compuesto Central, CCD basado en la metodología de superficie de respuesta). En este trabajo se

propuso una expresión semiempírica y fue utilizada con éxito para modelar el proceso fotocatalítico con una alta correlación (factor de correlación: 99,15 %), y también se obtuvo una región experimental óptima a través de diagramas de contorno. Las principales interacciones entre los parámetros evaluados fueron $\text{pH}/[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ y $[\text{IMZ}]/[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$. Las condiciones experimentales óptimas encontradas para la eliminación de IMZ ($25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) fueron: pH ácido entre 3 y 4, la concentración de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ alrededor de $2,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y una carga de TiO_2 de $2,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Mediante el uso de *tert*-butanol como eliminador de radicales HO^\bullet se encontró que los radicales sulfato eran predominantes a pH ácido, pero si el pH aumentaba pasaban a serlo los radicales HO^\bullet . Los autores concluyen que el diseño experimental les permite obtener una máxima eficiencia con la mínima cantidad de persulfato.

Santiago *et al.*[53] estudiaron la eliminación y mineralización del fungicida IMZ y sus derivados mediante fotocatalisis heterogénea. Compararon la actividad de distintos fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio y basados en TiO_2 , con el fotocatalizador comercial de referencia TiO_2 Evonik P25. Las suspensiones fueron irradiadas con una lámpara de media presión (400 W). Los mejores resultados los obtuvieron con el nuevo fotocatalizador sintetizado en el laboratorio (EST-1023t) mediante el uso de ácido sulfúrico en un proceso sol-gel y calcinado a alta temperatura, ya que la constante de velocidad inicial aparente fue de hasta dos veces mayor para dicho fotocatalizador que la obtenida para el de referencia. Observaron que el proceso de degradación fotocatalítica sigue una cinética de pseudo-primer orden. Además estudiaron el efecto de diferentes parámetros (pH, carga del fotocatalizador y concentración inicial de IMZ) en el proceso fotocatalítico para ambos fotocatalizadores. Los autores proponen una vía de degradación (Figura 2.36) al analizar los datos obtenidos a partir de estudios de cromatografía iónica, LC-MS y FTIR, y confirman la formación de los ácidos acéticos del imidazol, la mineralización completa por análisis de TOC, así como la liberación de nitrógeno (en forma de amonio y nitrato) y de iones cloruro mediante análisis estequiométrico.

Hazime *et al.*[117] siguieron la degradación de IMZ mediante tres AOPs diferentes: UV/TiO_2 , $\text{UV}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Los hallazgos más relevantes mostraron que para el sistema UV/TiO_2 , la mejor eficiencia se obtuvo a pH

alcalino, para el cual la tasa de degradación se rige por adsorción de IMZ sobre TiO_2 ; mientras que para el sistema $\text{UV/TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ la eficiencia óptima implicaba pH ácido, cuya tasa de degradación se rige por adsorción de aniones persulfato sobre la superficie de TiO_2 , y su reacción con los electrones en la banda de conducción llevan a la formación de más radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). En cuanto al sistema $\text{UV/K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ el pH no juega un papel importante en la degradación, mientras que la concentración de persulfato es el principal factor que regula la velocidad de degradación. Los experimentos con *tert*-butanol se realizaron a diferentes pH y los resultados mostraron que a pH = 6,5 y con una relación $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{IMZ}] = 100$, para el sistema UV/TiO_2 los radicales HO^{\bullet} fueron los responsables del 67,6 % de la degradación; por su parte, para el sistema $\text{UV/K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ la degradación fue de un 3,1 %, atribuida principalmente a los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Para el sistema $\text{UV/TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ la degradación fue de un 33,2 % en la cual se involucran ambos radicales, OH^{\bullet} y $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Comparando los fotoproductos usando LC/MS/MS (pH = 6,5) concluyen que se obtienen más productos hidroxilados en el sistema UV/TiO_2 , mientras que un mecanismo que implica una transferencia de carga sería responsable de la degradación en los sistemas que incluyen persulfato. Los análisis TOC demuestran que la mineralización total de IMZ se alcanza más rápidamente en sistemas que contienen persulfato.

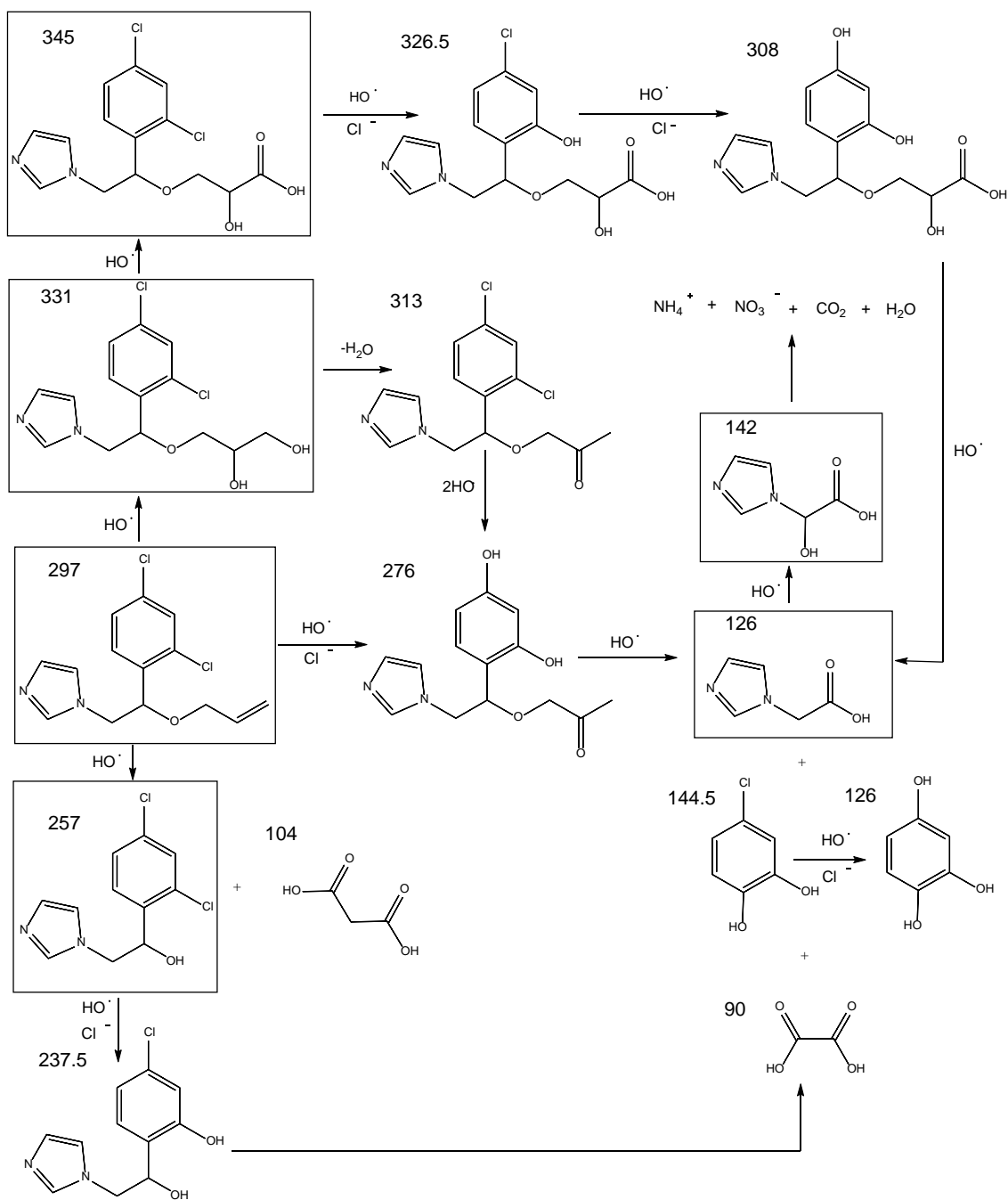


Figura 2.36 – Mecanismo de reacción para la degradación fotocatalítica de IMZ.[53]

Jiménez *et al.*[102] realizaron el estudio de la degradación fotocatalítica con luz solar de IMZ, TBZ y ACP, el cual ha sido descrito en el apartado 2.3.3.1.

Santiago *et al.* [118] analizaron el efecto de los iones inorgánicos en el tratamiento fotocatalítico para la eliminación, mineralización y desintoxicación de aguas residuales de industrias postcosecha de plátano contaminadas con el fungicida IMZ. Compararon la actividad entre el fotocatalizador comercial Evonik P25 y el sintetizado en el laboratorio EST-1023t en la degradación de IMZ en

agua desionizada y en aguas residuales industriales. Los resultados muestran que existe un importante efecto matriz del agua, que fue negativo para el tratamiento de aguas residuales a valores de pH ácido debido principalmente a la presencia de aniones tales como sulfato y cloruro adsorbidos sobre la superficie de TiO_2 . En cuanto a los cationes, el aluminio disuelto ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) impidió claramente la descontaminación fotocatalítica debido a su adsorción y subsiguiente modificación de la superficie del fotocatalizador. Las bacterias presentes en las aguas residuales industriales se eliminaron rápidamente por el sistema UV/ TiO_2 , lo que a su vez parece tener un efecto negativo sobre la eliminación de IMZ. Para obtener eficiencias fotocatalíticas similares para el tratamiento de IMZ presente en una matriz de agua desionizada y en aguas residuales industriales es necesario que las aguas residuales sean filtradas y que el pH sea 7 para evitar la presencia de los iones más abundantes.

Santiago *et al.*[119] realizaron la degradación fotocatalítica de IMZ en diferentes matrices de agua para comparar la fotoactividad de diferentes fotocatalizadores comerciales y preapados en el laboratorio. Depositaron películas de estos fotocatalizadores sobre varios soportes, dicho recubrimiento realizado por inmersión, los cuales mostraron una buena adhesión a la superficie del sustrato después del tratamiento térmico a 450°C . Este tratamiento dio lugar a una mayor actividad fotocatalítica. Los mejores resultados para el proceso de degradación se obtuvieron con el Evonik P25 y el EST-1023t, mientras que para la mineralización se obtuvieron con Evonik P25 y P90. A la vista de los altos resultados de mineralización, el fotocatalizador Evonik P25 fue inmovilizado en diferentes soportes tales como: vidrio de borosilicato, ladrillo refractario y espuma de alúmina, para aumentar el área de superficie expuesta del fotocatalizador y la cantidad de masa depositada. El TiO_2 soportado sobre espuma de alúmina fue el que exhibió la mayor actividad para la eliminación de IMZ, aunque la mineralización fue similar para las películas de TiO_2 sobre alúmina y vidrio de borosilicato; sin embargo, la actividad de TiO_2 sobre alúmina se redujo considerablemente cuando el soporte se reutilizó varias veces para el tratamiento de aguas residuales agroindustriales (que contienen iones inorgánicos) utilizada como matriz de agua. En este trabajo se estudiaron diferentes métodos de regeneración para las películas de TiO_2 , concluyendo que

los lavados con agua desionizada era el procedimiento de regeneración más eficaz. También se llevaron a cabo experimentos con luz solar natural y se confirmó que el TiO_2 puede ser depositado sobre el vidrio de borosilicato para eliminar de manera eficiente hasta $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de IMZ de aguas residuales agroindustriales.

Jiménez-Tototzintle *et al.*[103] estudiaron la degradación fotocatalítica de IMZ, TBZ y ACP en efluentes agroindustriales, lo cual se describió en el apartado 2.3.3.1.

2.3.3.3 Derivados fenólicos

Khodja *et al.*[120] realizaron la degradación fotocatalítica de OPP utilizando como fotocatalizadores TiO_2 y ZnO . El ZnO resultó ser un poco más eficiente que el TiO_2 , pero no se pudo utilizar en solución a pH menor de 4 y sin disolución tampón, ya que sufre fotodescomposición. En ambos casos, los principales fotoproductos identificados fueron hidroquinona (HQ), p-benzoquinona (BQ), fenilhidroquinona (PHQ), fenilbenzoquinona (PBQ), 2,2' - y 2,3-dihidroxibifenilo (2,2' - y 2,3-BPh (OH)₂) y se formó en menor cantidad el 2-hidroxidibenzofurano por fotociclación de PBQ. Los autores observaron que la fototransformación de OPP se ve favorecida por un ligero aumento del pH y por la adición de pequeñas cantidades de H_2O_2 , pero se inhibía a altas concentraciones de sales inorgánicas (cloruro, sulfato y nitrato). Debido al efecto inhibitorio de los alcoholes, dedujeron que la principal vía de degradación implica radicales hidroxilo, aunque también se debe tener en cuenta la oxidación directa por los huecos (h^+). Los investigadores atribuyen a un proceso electroquímico la lenta fotodegradación observada para el ZnO en disolución sin tampón y proponen un mecanismo para la transformación fotocatalítica de OPP (Figura 2.37).

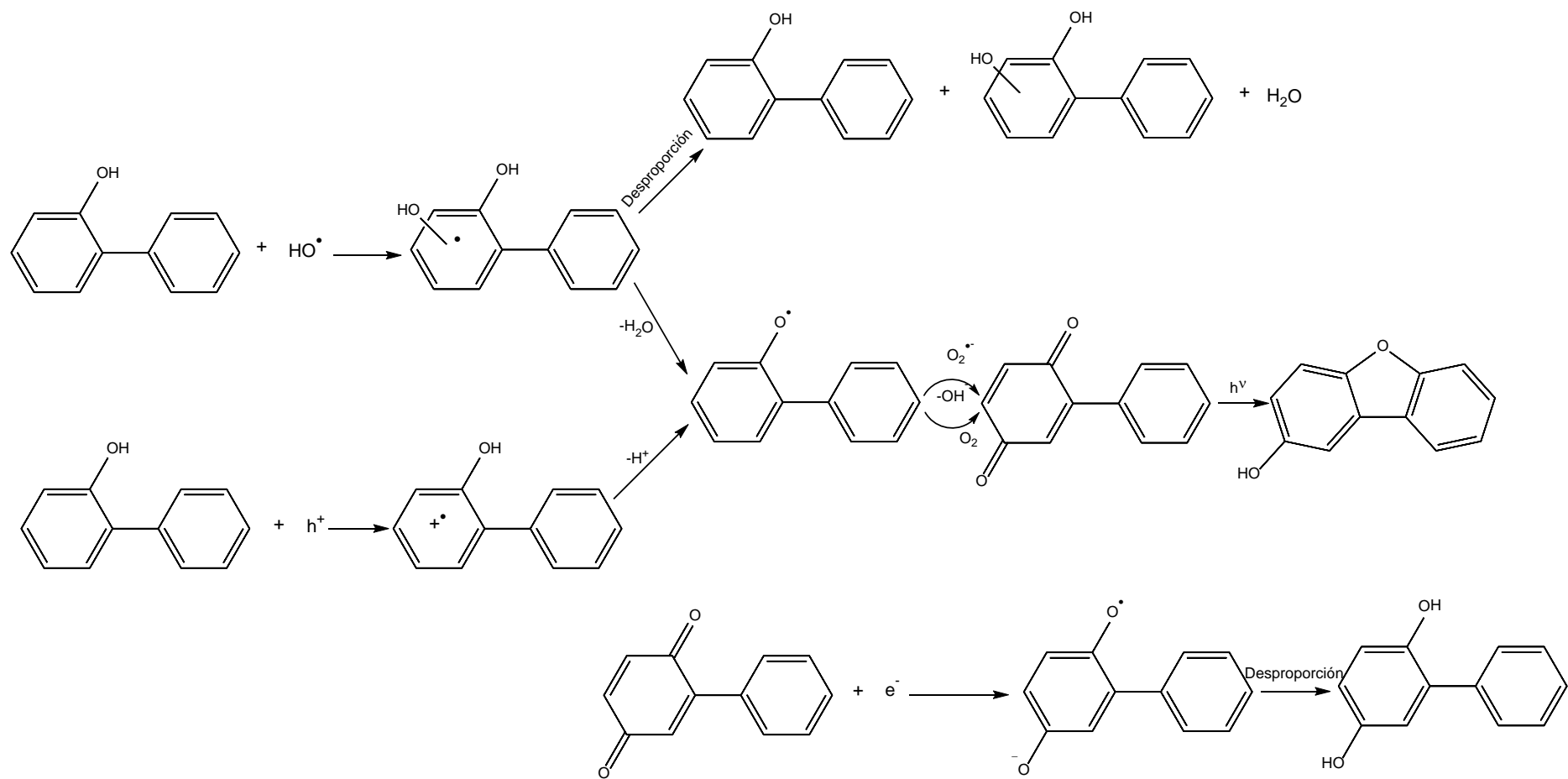


Figura 2.37 – Mecanismo de reacción para la degradación fotocatalítica de OPP.[120]

Rivas, Beltrán y Encinas[121] trataron una mezcla de nueve productos farmacéuticos - entre los que se encontraba el hidroxibifenol (OPP) - por medio de los siguientes sistemas: UV-B (313 nm), O₃, UV-B (313 nm) / TiO₂, O₃ / UV-B (313 nm), y O₃ / UV-B (313 nm) / TiO₂. Observaron que procesos fotolíticos o de ozonización simples son capaces de eliminar los compuestos originales en diferentes grados. Sin embargo, los subproductos intermedios se acumulan en los medios de reacción, el 70 % del carbono orgánico inicial permanece en la disolución. La adición de un fotocatalizador tal como el TiO₂ mejora de forma significativa el grado de mineralización, se obtuvo una conversión de TOC 60 %. Debido a la fotodegradación del ozono, la combinación de ozono y radiación aumentó la generación de radicales hidroxilo. Como consecuencia, la eliminación de TOC se incrementó un 25 %. El sistema más complejo, O₃ / UV-B (313 nm) / TiO₂ fue el que logró la mayor reducción del TOC (95 %).

Encinas *et al.*[122] trataron una mezcla de nueve contaminantes emergentes (ECs^{iv}), entre los que se encuentra el OPP, por medio de diferentes sistemas: fotólisis (UV-A), ozonización (O₃), adsorción (TiO₂ y TiO₂ soportado en carbón activado [AC-TiO₂]), oxidación fotocatalítica (UVA/TiO₂/O₂ y UVA/[AC-TiO₂]/O₂) y ozonización fotocatalítica (UVA/TiO₂/O₃ y UVA/[AC-TiO₂]/O₃). Los experimentos fueron realizados con dos matrices de agua diferentes: agua ultrapura y aguas residuales de efluentes secundarios municipales. Con los procesos basados en ozono se obtuvieron las tasas de degradación de ECs más altas. Los resultados obtenidos para la eliminación de ECs cuando se añadió O₃ fueron similares, independientemente de la naturaleza de la matriz acuosa, aunque está si influye en la eficiencia de los procesos cuando se utilizan bajas concentraciones iniciales de ECs. La mineralización ocurrió hasta cierto punto en presencia de carbón activo u O₃. Se observó la degradación completa de los ECs en menos de 5 min con los procesos de ozonización y ozonización fotocatalítica. Cuando se utilizó un efluente secundario, la eficacia de los procesos disminuyó.

Miranda-García *et al.*[123] evaluaron la degradación fotocatalítica de 15 ECs en agua destilada, uno de los cuales fue el OPP. Dicha evaluación se realizó en una

^{iv} Siglas en inglés para *Emerging Contaminants*.

plata solar piloto compuesta por un colector parabólico, mediante el uso de fotocatalizadores de TiO₂ inmovilizado en esferas de cristal. También fue evaluada la durabilidad de los fotocatalizadores, realizando cuatro ciclos consecutivos. Por otra parte, realizaron un estudio comparativo de las diferentes estrategias de regeneración, incluyendo el empleo de bases tales como NaOH y NH₄OH, junto con el uso de H₂O₂ acoplado a irradiación UV y el tratamiento de calcinación directa en atmósfera de aire a 400 °C. Observaron que los compuestos que contienen flúor (flumequina Figura 2.34 y ofloxacina Figura 2.33) se adsorben preferentemente sobre los sitios activos del fotocatalizador, mientras que los compuestos con grupos amina y amida y que no tienen halógenos son resistentes a la fotodegradación. Entre las diferentes estrategias de regeneración aplicadas, los tratamientos oxidativos tales como la utilización de H₂O₂, irradiación UV y proceso de calcinación fueron los más eficientes, permitiendo el uso repetido del fotocatalizador.

Fernández *et al.*[124] estudiaron la degradación fotocatalítica de 33 trazas de contaminantes orgánicos (TrOCs, siglas en inglés) dentro de los cuales se encontraba el OPP. Como fotocatalizador se utilizó TiO₂ Evonik P25. Evaluaron los mecanismos de eliminación tras el tratamiento realizado mediante un reactor de membrana fotocatalítica sumergida, (MPR^v). Determinaron las constantes de velocidad de degradación para cada compuesto dentro de una matriz orgánica compleja, en lugar de evaluarla por separado, como en la mayoría de los estudios anteriores. Dichas constates fueron ajustadas a una cinética de pseudo-primer orden de acuerdo con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Los TrOCs fueron clasificados en cuatro grupos de acuerdo con su fotodegradabilidad: no degradable, poco degradable, moderadamente degradable y fácilmente degradable. La constante de velocidad (k) calculada para el OPP fue $76,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y clasificado como un contaminante moderadamente degradable.

Hu *et al.*[125] sintetizaron microesferas heteroestructuradas de β -Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃, las cuales fueron utilizadas como fotocatalizador en la degradación fotocatalítica con luz visible de OPP. Las microesferas sintetizadas

^v Siglas en inglés para *Membrane Photocatalysis Reactor*.

a 300 °C presentaron la mejor actividad fotocatalítica con un porcentaje de degradación del 99,8 en 45 min. Los compuestos intermedios de la degradación fueron etil fenetil éter, fenil acetaldehído y ácido fenilacético. Los resultados también revelaron que los agujeros fotogenerados y los radicales $O_2^{\bullet-}$ son las principales especies reactivas en el sistema fotocatalítico y los principales responsables de la mineralización casi completa de OPP. Propusieron un mecanismo de degradación fotocatalítica para el OPP.

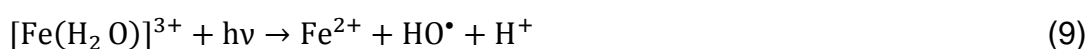
Quiñones *et al.*[126] sintetizaron varios catalizadores: TiO_2 y cuatro catalizadores de TiO_2 dopados con diferentes porcentajes en peso de boro (B- TiO_2). Cuatro pesticidas refractarios (diurón, o-fenilfenol (OPP), ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA) y azida de tert-butilo) fueron degradados por diferentes métodos: ozonización, ozonización fotolítica, fotocatalisis y ozonización fotocatalítica usando los catalizadores preparados con irradiación solar simulada en un sistema a escala de laboratorio. Los autores señalan que la presencia de boro causó la reducción del tamaño de los cristales de las partículas de TiO_2 de anatasa y un aumento del volumen de poros y del área superficial específica respecto al TiO_2 sin dopar. Los catalizadores más activos para la eliminación y la mineralización de los compuestos diana, fueron los B- TiO_2 con 0,5 hasta 0,8 % en peso de boro intersticial, respecto al TiO_2 sin dopar. La ozonización fotocatalítica con los catalizadores B- TiO_2 fue el proceso más eficiente en términos de mineralización, ocurriendo la remoción completa de los pesticidas en menos de 90 minutos, con un 75 % de mineralización después de 120 minutos. La actividad catalítica se mantuvo después de tres usos consecutivos y no se detectó lixiviación de boro.

2.3.4 Proceso foto-Fenton para la reducción/eliminación de fungicidas

En 1894, H. J. H. Fenton descubrió que numerosas moléculas orgánicas en disolución acuosa podían ser oxidadas mediante el uso simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno (H_2O_2).[127] En 1934, Haber y Weiss propusieron que la especie oxidante activa generada por la reacción de Fenton era el radical hidroxilo (HO^{\bullet}).[128] Estudios posteriores han confirmado que el radical HO^{\bullet} es el responsable de la oxidación en los procesos Fenton. Esta reacción puede ocurrir en intervalos de pH ácidos, sin necesidad

de recurrir a altas presiones o temperaturas, y utilizando equipamiento convencional. La reacción Fenton y reacciones relacionadas han presentado gran relevancia en la química biológica, la síntesis, la química de aguas naturales, y el tratamiento de residuos peligrosos.[129]

La velocidad de producción de estos radicales HO• se puede mejorar considerablemente cuando el proceso es complementado con radiación UV/Vis, la denominada reacción de foto-Fenton, con lo que se mejora de la velocidad de degradación de diversos contaminantes orgánicos.[130] Los procesos foto-Fenton son adecuados para el uso de sistemas de fotodegradación con luz solar, ya que se pueden utilizar $\lambda < 580$ nm reduciendo así los costes.[68] Para explicar este proceso de una manera simplificada, la generación del radical HO• como especie oxidante se inicia por la reacción entre el peróxido de hidrógeno (el reactivo) y el hierro ferroso (el catalizador) (Ec. 8). En presencia de luz UV-Vis, el catalizador oxidado se reduce de nuevo (Ec. 9), lo que resulta en un ciclo redox donde el hierro se reduce y se oxida constantemente, y, a su vez, ocurre la generación de radicales HO• y el consumo de H₂O₂. La reducción de hierro también puede tener lugar en la oscuridad, aunque más lentamente (Ec. 10); como consecuencia, este proceso es especialmente dependiente de la potencia de la luz y de la concentración de hierro. La velocidad del proceso está optimizado a pH 2,8, cuando la solubilidad del hierro es alta y se forman los complejos Fe más fotoactivos.[131, 132]



2.3.4.1 Bencimidazoles

Sánchez *et al.*[133] llevaron a cabo un estudio del rendimiento de un sistema combinado que consiste en un biorreactor de membrana (MBR^{vi}), seguido de un AOP (Fenton/foto-Fenton) para eliminar el fungicida TBZ de aguas residuales simuladas de la industria agroalimentaria, ya que, estudios anteriores habían

^{vi} Siglas en inglés para *Membrane BioReactor*.

demostrado la presencia de este fungicida en un efluente de una industria agroalimentaria a pesar de haber sido tratado con un sistema biológico. Compararon dos tratamientos terciarios con sistemas combinados MBR/Fenton y MBR/foto-Fenton solar. Ambos tratamientos dieron como resultado la degradación total de TBZ, con un porcentaje de eliminación de más del 99 % en ambos casos. Para asegurar la eliminación total de los contaminantes en las aguas tratadas, los productos de transformación (PTs) de TBZ generados durante los experimentos de la degradación Fenton, fueron identificados y controlados por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas con analizadores de triple cuadrupolo y de tiempo de vuelo (LC-QTOF-MS/MS). Cuatro PTs fueron identificados. Dos de ellos correspondían a derivados monohidroxiados, los cuales son típicamente generados por procesos accionados por radicales HO[•]. Los otros dos PTs fueron: benzoimidazol y tiazol-4-carboxamida, como resultado de la hidrólisis de la molécula del TBZ. Todos ellos también fueron degradados durante los tratamientos aplicados.

Carra *et al.*[134] estudiaron la dosis de hierro utilizado para eliminar una mezcla de microcontaminantes formada por TBZ, IMZ y ACP, en tiempos de reacción cortos con energía solar foto-Fenton a pH natural. También estudiaron el impacto de bicarbonatos en el proceso. Realizaron diferentes modos de dosificación secuenciales y continuos. Observaron que ambos modos de operación degradaban los contaminantes, aunque la distribución de hierro en el sistema, que es una consecuencia del modo de dosificación, fue fundamental para la eficiencia y el tiempo de degradación, que resultó ser diferente para cada modo de dosificación.

Carra *et al.*[131] estudiaron la influencia combinada de dos variables, una operativa (concentración de hierro) y otra ambiental (radiación UV incidente) para la eliminación de tres microcontaminantes TBZ, IMZ y ACP, en el proceso foto-Fenton a pH 2,8. Observaron que por encima de 15 W_{UV}/m² y con una longitud de recorrido de luz de 5 cm (el recorrido más comúnmente usado para este tipo de aplicación) la concentración de hierro limitaba el proceso y no se observaba exceso de irradiancia en estas condiciones. Por otra parte, evaluaron el proceso con exceso de irradiación y con una longitud de recorrido más alta (10 cm). Los resultados mostraron que son mejores las longitudes de trayecto

mayores de 5 cm, ya que se puede tratar un mayor volumen de agua residual con una más alta velocidad por unidad de superficie.

Carra *et al.*[135] presentaron un modelo cinético simplificado para simular el proceso foto-Fenton solar aplicado a un efluente secundario de una depuradora de aguas residuales, se buscaba eliminar una mezcla microcontaminantes (TBZ, IMZ y ACP) con un intervalo amplio de concentraciones de hierro (5 a 20 mg·L⁻¹) y de irradiancia solar (5 a 30 W·m²). Los investigadores indican que este modelo puede ser usado para predecir con éxito la degradación de microcontaminantes en fotoreactores solares tubulares durante todo el año.

Carra *et al.*[136] estudiaron la aplicabilidad de reactores menos costosos como los “raceway pond reactors, RPRs” en lugar de los conocidos reactores tubulares con colectores parabólicos compuestos (CPC) - los cuales implican amplios costos- para eliminar microcontaminantes con energía solar foto-Fenton. Para este propósito, utilizaron una mezcla de pesticidas compuesta por ACP y TBZ comerciales (100 µg/L cada uno) en un efluente secundario simulado. Estudiaron la concentración de hierro (1, 5,5 y 10 mg/L) y la profundidad del líquido (5, 10 y 15 cm) como variables del proceso. El TBZ fue eliminado al comienzo del tratamiento (en menos de 5 min), pero los tiempos de eliminación de ACP fueron más largos (entre 20-40 min para las concentraciones de hierro más altas). Obtuvieron una alta capacidad de tratamiento por unidad de superficie (48 mg/h m² con 5,5 mg Fe / L y 15 cm de profundidad del líquido), lo que demostró, según los autores, la viabilidad de utilizar los RPRs como tratamiento terciario para la eliminación de microcontaminantes.

Rivas *et al.*[137] realizaron el estudio del efecto de la radiación solar sobre el funcionamiento de RPRs para la eliminación de microcontaminantes con energía solar foto-Fenton a escala de planta piloto. Para este propósito, utilizaron una mezcla de pesticidas comerciales (ACP y TBZ), en un efluente secundario simulado de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales (MWTP^{vii}) como una mezcla modelo de contaminantes, evitando así la perturbación de las variaciones diarias en los efluentes reales. Los promedios de irradiación UV variaron entre 10 a 30 W·m⁻² y fueron utilizados tres valores

^{vii} Siglas en inglés para *Municipal Wastewater Treatment Plant*.

diferentes de concentración de hierro (1, 5,5 y 10 mg·L⁻¹), también estudiaron diferentes profundidades de líquido para evaluar la relación entre la velocidad de absorción de fotones y de eliminación de contaminantes. Propusieron un modelo matemático para predecir la velocidad de degradación y la capacidad del tratamiento teniendo en cuenta los efectos de absorción de fotones y saturación de irradiancia. La simulación indicó que el fotorreactor podría operar hasta 20 cm de profundidad de líquido (200 L/m²).

Carra *et al.*[138] estudiaron la degradación de los pesticidas TBZ y ACP y siete PTs para cada pesticida, durante el tratamiento foto-Fenton solar en un efluente secundario real de una industria agroalimentaria enriquecido con 100 µg·L⁻¹ de cada pesticida. Desarrollaron un procedimiento altamente sensible, basado en cromatografía líquida (LC) acoplada a espectrometría de masas con analizador híbrido tipo trampa de iones lineal-triple cuadrupolo (QqLIT-MS). Los resultados mostraron que se lograba una elevada degradación de los pesticidas en una matriz de agua compleja (> 99 % TBZ y el 91 % ACP en 240 min) usando la planta piloto RPR 120-L. Los análisis indicaron que después del tratamiento sólo tres PTs del ACP todavía estaban presentes en el efluente, mientras que todos los demás habían sido eliminados.

El-Saharty y Hassan[114] estudiaron el efecto de diferentes AOPs: oxidación fotocatalítica, foto-Fenton y UV/H₂O₂, lo cual ya se describió en el apartado 2.3.3.1.

2.3.4.2 Imidazoles

Se han realizado varios estudios sobre procesos foto-Fenton aplicados para la eliminación de IMZ,[131, 134, 135] los cuales han sido descritos en el apartado 2.3.4.1.

Santiago *et al.*[139] estudiaron la eliminación, mineralización y desintoxicación de aguas residuales contaminadas con el fungicida IMZ a través de procesos basados en reacciones Fenton. Optimizaron las concentraciones de Fe (II) y de H₂O₂ para la degradación de IMZ. La actividad del proceso de degradación fue estudiada en agua desionizada y en aguas residuales agroindustriales simuladas y reales. Los resultados mostraron que la matriz de agua no perjudica el proceso

Fenton, pero el contenido de hierro óptimo debía aumentarse al aplicar el proceso foto-Fenton. Aun así, el contenido óptimo de hierro fue 6 veces menor y el de H₂O₂ un 50 % más bajo en la reacción de foto-Fenton, que en el proceso Fenton. Las pruebas en la planta piloto de energía solar confirmaron la desintoxicación de los dos efluentes de aguas residuales agroindustriales que contenían IMZ.

2.3.4.3 Derivados fenólicos

Klamerth *et al.*[140] llevaron a cabo un estudio de la degradación de 15 ECs a bajas concentraciones, entre los que se encontraba el OPP, en agua sintética, en aguas residuales de un efluente simulado y en aguas residuales de un efluente real, tratadas con un proceso foto-Fenton sin cambios de pH y con Fe = 5 mg·L⁻¹, en un reactor CPC solar a escala piloto. Encontraron que la degradación de los ECs dependía de la presencia de CO₃²⁻ y de HCO₃⁻ (captadores de radicales HO•) en el tipo de agua, y que era relativamente independiente del pH, del tipo de ácido usado como liberador de captadores de radicales HO• y de la concentración inicial de H₂O₂ inicial utilizada. Las pruebas de toxicidad con *Vibrio fisheri* mostraron que la degradación de los compuestos en aguas residuales del efluente real condujo al aumento de la toxicidad.

Klamerth *et al.*[141] realizaron el tratamiento de efluentes reales (RE^{viii}) de una MWTP con foto-Fenton solar (5 mg y 20 mg·L⁻¹ Fe, pH ~ 3 y 50 mg·L⁻¹ concentración inicial de H₂O₂) en una planta piloto a escala. En algunos experimentos RE, añadieron directamente 15 ECs, entre los cuales se encontraba el OPP (los cuales fueron seleccionados de los que a menudo se encuentran en los efluentes MWTP). En todos los experimentos observaron la degradación de los ECs en los RE de diferentes MWTP a baja concentración de hierro (5mg·L⁻¹). Aunque la mayoría de la degradación ocurrió durante el proceso de Fenton, fue necesario el proceso foto-Fenton para degradar todos los ECs por debajo de su límite de detección. En el caso de los RE que contenían 52 ECs, cuatro de ellos (nicotina, cotinina, clorfenvinfos, y cafeína) no fueron degradados por debajo de sus límites de detección. En otro trabajo[142] los autores estudiaron la degradación de estos 15 ECs en el efluente de una MWTP

^{viii} Siglas en inglés para *Real Effluents*.

aplicando foto-Fenton solar, agregando al sistema ferrioxalato, sustancias húmicas y una mezcla del efluente con pequeñas cantidades del influente para formar complejos fotoactivos de Fe^{3+} . Los resultados son satisfactorios para la degradación de los ECs estudiados, pero no tuvieron éxito todos los casos analizados para los experimentos realizados con la mezcla del influente y el efluente.

Klamerth *et al.*[143] desarrollaron un tratamiento de foto-Fenton capaz de degradar microcontaminantes en efluentes de una MWTP a un pH neutro y con concentraciones mínimas de hierro y H_2O_2 . Dentro de los microcontaminantes estudiados estaba el OPP. Los autores señalan que la rápida degradación de los contaminantes en los primeros minutos de iluminación y el bajo impacto perjudicial sobre la degradación de los bicarbonatos presentes en el agua eran debidos a la acción de los radicales OH^\bullet .

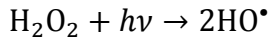
Prieto-Rodríguez *et al.*[144] optimizaron el proceso foto-Fenton solar para la degradación de ECs (dentro de los cuales estaba el OPP) como tratamiento terciario de efluentes de una MWTP. Para la optimización modificaron un diseño factorial de tres niveles (3^3) usando el software Statgraphics. Evaluaron la influencia de la dosis de H_2O_2 , la concentración de hierro (II) y la temperatura, sobre la energía acumulada (Q_{UV} kJ/L, como factor de respuesta) necesaria para eliminar más del 95 % de los microcontaminantes. Los diagramas de Pareto y de superficies de respuesta mostraron que la concentración de Fe (II), la temperatura y su interacción eran las variables que más influían en el factor de respuesta. Por último, las condiciones óptimas de operación fueron aplicadas con éxito para el tratamiento de un efluente verdadero de una MWTP en una planta piloto a escala, obtuvieron una eliminación del 80 % de microcontaminantes después de 0,56 kJ/L.

2.3.5 Degradación de fungicidas en disolución acuosa por acción del radical hidroxilo

Además de los procesos ya mencionados usados en la fotodegradación de fungicidas, existen otros procesos que involucran al radical HO^\bullet . Algunos de ellos se describen a continuación:[20, 23]

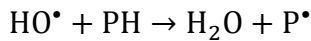
2.3.5.1 Proceso H₂O₂/UV

El mecanismo más comúnmente aceptado en la fotólisis del H₂O₂ es la escisión de la molécula en radicales hidroxilo con un rendimiento cuántico de dos radicales HO• formados a partir de un cuanto de radiación absorbida.

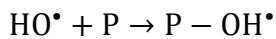


Las reacciones entre los radicales HO• generados y el sustrato orgánico (fungicida) pueden ser diferenciadas por sus mecanismos de reacción en tres clases:

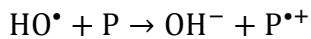
Abstracción del H•:



Adición a anillos aromáticos:

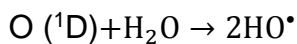
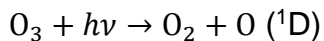


Transferencia de electrones:

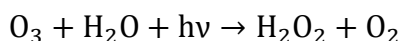


2.3.5.2 Proceso O₃/UV

La fotólisis de O₃ ocurre en un proceso de dos pasos que implica la homólisis del O₃ inducida por la luz, generando átomos de oxígeno singlete que luego reaccionan con el agua produciendo radicales HO•:



También puede darse la reacción directa del O₃ con el agua para producir H₂O₂:



seguida de la homólisis del H₂O₂ generando radicales HO•.

Mazellier *et al.*[145, 146] estudiaron la transformación del fungicida MBC por los radicales HO• generados por la fotólisis ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) del H₂O₂ en disolución acuosa, en presencia y ausencia de iones hidrógeno carbonato. Determinaron,

en presencia de una alta concentración de H_2O_2 , la constante de velocidad de segundo orden de la reacción de los radicales HO^\bullet con MBC, la cual fue de $(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Identificaron varios productos de degradación por HPLC-MS, los cuales mostraron que existían dos sitios de reacción para la degradación inducida de MBC: el anillo bencénico y el grupo de metilo. Hicieron simulaciones de la degradación de MBC mediante modelado cinético en un amplio intervalo de concentraciones iniciales de H_2O_2 . En presencia de iones hidrógeno carbonato los autores observaron un efecto de enfriamiento y las simulaciones llevaron a una subestimación de la desaparición de MBC. Señalaron que fue debido a la implicación de los radicales de carbonato, que reaccionan con MBC con una constante de velocidad de segundo orden igual a $(6 \pm 2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Observaron que cuando la concentración de partida de HCO_3^- es lo suficientemente alta, la eliminación de MBC por CO_3^\bullet se convierte en la principal vía de transformación de MBC. Los investigadores señalan que los radicales CO_3^\bullet reaccionan eficazmente con compuestos que contienen sitios ricos en electrones, tales como átomos de nitrógeno o azufre.

Ferro *et al.* [147] evaluaron la concentración residual de tres contaminantes emergentes (CECs^{ix}) TBZ, carbamazepina y fluquina y la contaminación cruzada microbiana tanto en las hojas de lechuga, como en la parte superior del suelo regados con agua de efluentes reales urbanos tratados con luz solar/ H_2O_2 . Después de 90 min de tratamiento del efluente, los investigadores encontraron que el TBZ se había degradado en un 50 %. En el suelo y las hojas de lechuga tratadas con este efluente se acumularon hasta $256 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ y $18 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ de TBZ respectivamente. Mientras que no se observó contaminación de bacterias cuando la densidad bacteriana en el efluente tratado estaba por debajo de los límites de detección.

En el apartado 2.3.3.1 se describen diferentes estudios para el TBZ, el IMZ,[103] MBC[108, 109, 112, 114] y para el benomilo,[113] en donde se comparan diferentes AOPs en los cuales se adiciona O_3 o H_2O_2 .

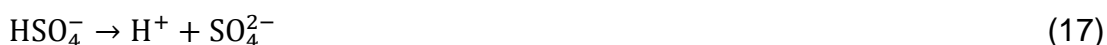
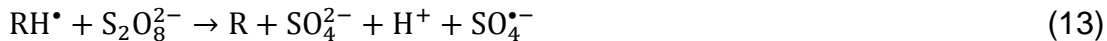
^{ix} Siglas en inglés para Contaminants of Emerging Concern.

Se han realizado diferentes trabajos sobre AOPs con adición de O₃ o H₂O₂ para la fotodegradación de OPP,[60, 121-123, 126] los cuales han sido descritos en apartados anteriores.

2.3.6 Otros procesos de interés

2.3.6.1 Fotólisis del peroxodisulfato

El peroxodisulfato (S₂O₈²⁻) es un oxidante fuerte (E⁰ 2,05 V) que ha sido utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos; juega un doble papel, como captor de electrones y como promotor en la formación de radicales sulfato (SO₄²⁻). Por lo general, las reacciones de peroxodisulfato son lentas a temperatura ambiente, para mejorar la velocidad de descomposición fotoquímica del ion S₂O₈²⁻ al radical SO₄⁻ se aplica luz UV. Las siguientes reacciones resumen el proceso (Ecs. 11-22):[148-150]



En el apartado 2.3.3.2 se han descrito los estudios realizados para la degradación de IMZ aplicando el sistema UV/K₂S₂O₈. [116, 117]

2.3.6.2 Sonoquímica

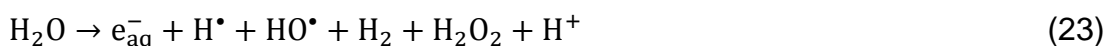
Shigeru, Shuji y Mikiko, [151] patentaron (patente N° JP 2006035140) un método para la descomposición química de los fungicidas fuberidazol y trifumizol, entre otros, en aguas residuales agrícolas, usando un sistema de Ti₂O rutilo con H₂O₂ irradiado con ultrasonidos (35-45 kHz).

En el apartado 2.3.3.1 ha sido descrito un estudio realizado por varios autores [113] donde se aplica un sistema sonofotocatalítico para la degradación del fungicida benomilo.

2.3.6.3 Radiólisis

Este proceso de basa en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición de las aguas a tratar a haces de partículas u ondas electromagnéticas de alta energía. Se pueden usar rayos γ (Gammacell, ⁶⁰Co), [152] rayos X o aceleradores de haz de electrones como los de tipo Van-de-Graaf o los lineales (LINAC).

Cuando el haz de electrones penetra en el agua, los electrones pierden energía por colisiones inelásticas con las moléculas de H₂O, y se generan especies reactivas (Ec. 23):



Las tres primeras especies son los productos primarios de la radiólisis del agua. Los electrones solvatados (e_{aq}^-) y los radicales hidrógeno (H^\bullet) son reductores muy fuertes, que atacan a la materia orgánica por mecanismos diferentes: mientras el e_{aq}^- produce deshalogenaciones ($E^0 = 2,77 \text{ V vs. NHE}$), el H^\bullet reacciona por adición o abstracción de hidrógeno. Por su parte, el HO^\bullet actúa como oxidante, como en otras AOPs tal como se ha descrito previamente.

Bojanowska-Czajka *et al.* [153] estudiaron el efecto de la dosis la absorbida, la concentración inicial y el pH en la degradación radiolítica del fungicida MBC en disoluciones acuosas sintéticas y aguas residuales industriales empleando

radiación γ . Para descomponer una disolución de MBC 100 μM requirieron una dosis de 600 Gy. Los datos obtenidos fueron comparados con el modelo cinético. Identificaron los productos de descomposición radiolíticos por HPLC y LC-MS los cuales fueron: 5-hidroxicarbendazim, bencimidazol, 4-hidroxicarbendazim, 2-aminobencimidazol, 2-hidroxibencimidazol. Los cambios de la toxicidad de las disoluciones irradiadas fueron examinados con diferentes organismos de ensayo y con células de leucemia humanas.

Referencias

- [1] Reddy, P.V.L. and K.-H. Kim. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials* **2014**. 285: 325-335.
- [2] Kuster, M., M.J.L.d. Alda, M.D.Hernando, M. Petrovic, J. Martín-Alonso, and D. Barceló. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology*, **2008**. 358 (1-2): 112-113.
- [3] USEPA. Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes. **1998**, EPA/625/R-98/004.
- [4] Liu, Z.H., Y. Kanjo, and S. Mizutani. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment*, **2009**. 407 (2): 731-748.
- [5] Yang, W., H. Zhou, and N. Cicek. Treatment of Organic Micropollutants in Water and Wastewater by UV-Based Processes: A Literature Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2014**. 44 (13): 1443-1476.
- [6] Hoigné, J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Science and Technology*, **1997**. 35: 1-8.
- [7] Pera-Titus, M., V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B-Environmental*, **2004**. 47: 219-256.
- [8] Ribeiro, A.R., O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, and A.M.T. Silva. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, **2015**. 75: 33-51.

- [9] Buxton, G.V., C.L. Greenstock, W.P. Helman, and A.B. Ross. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1988**. 17 (2): 513-886.
- [10] Rush, J.D. and B.H.J. Bielski. Pulse radiolytic studies of the reactions of HO_2/O_2 - with $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ ions. The reactivity of HO_2/O_2 - with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *Journal of Physical Chemistry*, **1985**. 89 (23): 5062-5066.
- [11] Domènech, X., W.F. Jardim, and M.I. Litter. Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes, in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, M.A. Blesa, Editor. **2001**, Red CYTED VIII-G: Buenos Aires. pp. 3-26.
- [12] Litter, M.I. Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares, in *Solar safe water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, M.A. Blesa and J.B. Gálves, Editors. **2005**, UNSAM: Buenos Aires. pp. 67-83.
- [13] Oppenländer, T. Photochemical Purification of Water and Air. *Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. **2003**, Weinheim: Wiley-VCH. pp 368.
- [14] Gehr, R. and H. Wright. UV disinfection of wastewater coagulated with ferric chloride: Recalcitrance and fouling problems. *Water Science and Technology*, **1998**. 38 (3): 15-23.
- [15] Foster, D.M., A.J. Rachwal, and S.L. White. New treatment processes for pesticides and chlorinated organics control in drinking water. *Journal of the Institution of Water and Environmental Management*, **1991**. 5 (4): 466-477.
- [16] Blatchley III, E.R., Z. Do-Quang, M.L. Janex, and J.M. Lainé. Process modeling of ultraviolet disinfection. *Water Science and Technology*, **1998**. 38 (6 pt 5): 63-69.

- [17] Lazarova, V., M.L. Janex, L. Fiksdal, C. Oberg, I. Barcina, and M. Pommepuy. Advanced wastewater disinfection technologies: Short and long term efficiency. *Water Science and Technology*, **1998**. 38: 109-117.
- [18] Chiron, S., A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, and E. Garcia-Calvo. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Water Research*, **2000**. 34 (2): 366-377.
- [19] Méallier, P. Phototransformation of Pesticides in Aqueous, in *Environmental Photochemistry*, B. P., Editor. **1999**, Springer-Verlag: Berlin. pp. 242-260.
- [20] Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, **1993**. 93 (2): 671-698.
- [21] Murov, S.L., I. Carmichael, and G.L. Hug. *Handbook of Photochemistry*. **1993**, Marcell Dekker: New York.
- [22] Krupa, S.V., R.N. Kickert, and H.J. Jáger. Elevated ultraviolet (UV)-B radiation and agriculture. **1998**, Springer-Verlag: Berlin.
- [23] Burrows, H.D., M.C. L., J.A. Santaballa, and S. Steenken. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2002**. 67: 71-108.
- [24] Zepp, R.G. and D.M. Cline. Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, **1977**. 11 (4): 359-366.
- [25] Hamida, N.B. Thèse de l'Institut Polytechnique de Toulouse. **1982**: France.
- [26] Nubbe, M.E., V.D. -Adams, and W.M. Moore. The direct and sensitized photo-oxidation of hexachlorocyclopentadiene. *Water Research*, **1995**. 29 (5): 1287-1293.
- [27] Emmelin, C., S. Guitonneau, H. Brun, and P. Meallier. The properties of drug adjuvants inhibiting the photochemical degradation of phenmedipham. *Environmental Technology*, **1993**. 14 (3): 283-288.

- [28] Jacob, T.A., J.R. Carlin, R.W. Walker, F.J. Wolf, and W.J.A. VandenHeuvel. Photolysis of thiabendazole. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1975**. 23 (4): 704-709.
- [29] Watkins, D.A.M. Photolysis of thiabendazole. *Chemosphere*, **1976**. 5 (2): 77-78.
- [30] Crank, G. and A. Mursyidi. Photochemistry of heterocyclics. III. Photolysis of various 2-substituted benzimidazoles. *Australian Journal of Chemistry* **1982**. 35 (4): 775-784.
- [31] Mahran, M.R., M.M. Sidky, and H. Wamhoff. Photoreactions of 2-(4-thiazolyl)-1H-benzimidazole (thiabendazole) in the presence of singlet oxygen. *Chemosphere*, **1983**. 12 (11-12): 1611-1618.
- [32] Murthy, N.B.K., P.N. Moza, K. Hustert, K. Raghu, and A. Kettrup. Photolysis of thiabendazole in aqueous solution and in the presence of fulvic and humic acids. *Chemosphere*, **1996**. 33 (10): 1915-1920.
- [33] Fleeker, J.R. and H.M. Lacy. Photolysis of methyl 2-benzimidazolecarbamate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1977**. 25 (1): 51-55.
- [34] Abdou, W.M., M.R. Mahran, M.M. Sidky, and H. Wamhoff. Photochemistry of pesticides, 3. Photolysis of methyl 2-benzimidazolecarbamate (Carbendazim) in the presence of singlet oxygen. *Chemosphere*, **1985**. 14 (9): 1343-1353.
- [35] Panadés, R., A. Ibarz, and S. Esplugas. Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions. *Water Research*, **2000**. 34 (11): 2951-2954.
- [36] Mazellier, P., E. Leroy, and B. Legube. Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous-solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2002**. 153 (1-3): 221-227.
- [37] Boudina, A., C. Emmelin, A. Baaliouamer, M.F.T. Grenier-Loustalot, and J.M. Chovelon. Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution. *Chemosphere*, **2003**. 50 (5): 649-655.

- [38] Escalada, J.P., A. Pajares, J. Gianotti, W.A. Massad, S. Bertolotti, F. Amat-Guerri, and N.A. García. Dye-sensitized photodegradation of the fungicide carbendazim and related benzimidazoles. *Chemosphere*, **2006**. 65 (2): 237-244.
- [39] Boudina, A., A. Baaliouamer, C. Emmelin, and J.M. Chovelon. Photostability and phototransformation pathway of an benzimidazolic fungicide. 2011 International Conference on Biology, Environment and Chemistry, **2011**. 24: 367-371.
- [40] Mahran, M.R., M.M. Sidky, and H. Wamhoff. Photolysis of 2-(2-furyl)benzimidazole (Fuberidazole). *Chemosphere*, **1983**. 12 (11-12): 1653-1657.
- [41] Melo, M.J. and F. Pina. Photochemistry of 2-(2-Furyl)-benzimidazole (Fuberidazole). *Zeitschrift für Naturforschung B*, **1992**. 47 (10): 1431–1437.
- [42] Melo, M.J., A.L. Maçanita, E. Melo, H. Wamhoff, and F. Pina. Photophysical properties and photodegradation mechanism of 2-(2'-furyl)-1H-benzimidazole (Fuberidazole). *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **1994**. 83 (3): 237-244.
- [43] Watkins, D.A.M. Photolysis of methyl benzimidazol-2-ylcarbamate. *Chemosphere*, **1974**. 3 (5): 239-240.
- [44] Ibarz, A., R. Panadés, and J.M. Tejero. Photodecomposition of benomyl in aqueous solution. *Afinidad*, **1996**. 53 (461): 53-56.
- [45] Mallat, E., D. Barceló, and R. Tauler. Degradation study of benomyl and carbendazim in water by liquid chromatography and multivariate curve resolution methods. *Chromatographia*, **1997**. 46 (7-8): 342-350.
- [46] Abdou, W.M., M.R. Mahran, M.M. Sidky, and H. Wamhoff. Photochemistry of pesticides, 6¹). Comparative photochemical studies on methyl 2-benzimidazolecarbamate (Carbendazim) and methyl (1-n-butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate (Benlate) in aqueous hydrochloric acid. *Chemosphere*, **1986**. 15 (8): 1063-1071.

- [47] Buchenauer, H., L.V. Edgington, and F. Grossmann. Photochemical transformation of thiophanate-methyl and thiophanate to alkyl benzimidazol-2-yl carbamates. *Pesticide Science*, **1973**. 4 (3): 343-348.
- [48] FAO. Specifications and evaluations for plant protection products. Imazalil. Food and Agriculture Organization of the United Nations, **2001**: 1-27.
- [49] European Commission, Health & Consumer Protection Directorate. Imazalil 1688/VI/97 **2007**: 1-15.
- [50] Chu, B.L., B.Y. Guo, Z. Peng, Z. Wang, G. Guo, and J.M. Lin. Studies on degradation of imazalil enantiomers in soil using capillary electrophoresis. *Journal of Separation Science*, **2007**. 30 (6): 923-929.
- [51] Hernández, F., M. Ibáñez, Ó.J. Pozo, and J.V. Sancho. Investigating the presence of pesticide transformation products in water by using liquid chromatography-mass spectrometry with different mass analyzers. *Journal of Mass Spectrometry*, **2008**. 43: 173-184.
- [52] Hazime, R., C. Ferronato, L. Fine, A. Salvador, F. Jaber, and J.M. Chovelon. Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**. 126: 90-99.
- [53] Santiago, D.E., J.M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. Gonzalez-Díaz, J. Pérez-Peña, and A.M.T. Silva. Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**. 138-139: 391-400.
- [54] Höllrigl-Rosta, A., R. Kreuzig, and M. Bahadir. Investigations on the metabolic fate of prochloraz in soil under field and laboratory conditions. *Pesticide Science*, **1999**. 55 (5): 531-538.
- [55] Coulangeon, L.M., G. Perbet, P. Boule, and J. Lemaire. Processus primaire de la photolyse et de la photo-oxydation de l' o-phényl-phénol. *Canadian Journal of Chemistry*, **1980**. 58 (21): 2230-2235.

- [56] Sarakha, M., P. Boule, and D. Lenoir. Phototransformation of 2-phenylphenol induced in aqueous solution by excitation of nitrate ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **1993** 75 (1): 61-65.
- [57] Sarakha, M., M. Bolte, and H.D. Burrows. The photo-oxidation of 2,6-dimethylphenol and monophenylphenols by uranyl ion in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**. 107: 101-106.
- [58] Richard, C. and G. Grabner. Mechanism of Phototransformation of Phenol and Derivatives in Aqueous Solution, in *Environmental Photochemistry* P. Boule, Editor. **1999**, Springer-Verlag: Berlin. pp. 217-240.
- [59] Boule, P., L. Meunier, F. Bonnemoy, A. Boulkamh, A. Zertal, and B. Lavedrine. Direct phototransformation of aromatic pesticides in aqueous solution. *International Journal of Photoenergy*, **2002**. 4: 69-78.
- [60] Gmurek, M., M. Olak-Kucharczyk, J. S. Miller, and S. Ledakowicz. Analysis of the effectiveness of biocide ortho-phenylphenol degradation in aqueous solution. *Inzynieria i Aparatura Chemiczna*, **2012**. 51 (4): 119-122.
- [61] Menager, M., M. Siampiringue, and M. Sarakha. Photochemical behaviour of phenylbenzoquinone at the surface of the clays: Kaolinite, bentonite and montmorillonite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2009**. 208: 159-163.
- [62] Lanzalunga, O. and M. Bietti. Photo- and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2000**. 56: 85-108.
- [63] Nakata, K. and A. Fujishima. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2012**. 13 169-189.
- [64] Devipriya, S. and S. Yesodharan. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2005**. 86 (3): 309-348.

- [65] Faria, J.L. The heterogeneous photocatalytic process, in *Catalysis from Theory to Application - An Integrated Course*, M.M. Pereira, J.L. Figueiredo, and J.L. Faria, Editors. **2008**, Coimbra University Press: Coimbra. pp. 479-494.
- [66] Herrmann, J.M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**. 99 (3-4): 461-468.
- [67] Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, **2008**. 63 (12): 515-582.
- [68] Gogate, P.R. and A.B. Pandit. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, **2004**. 8 (3-4): 501-551.
- [69] Andreozzi, R., V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, **1999**. 53 (1): 51-59.
- [70] Silva, C.G. and J.L. Faria. Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO₂ under UV irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2009**. 305 (1-2): 147-154.
- [71] MacWan, D.P., P.N. Dave, and S. Chaturvedi. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, **2011**. 46 (11): 3669-3686.
- [72] Herrmann, J.M. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today*, **1995**. 24 (1-2): 157-164.
- [73] Isley, S.L. and R.L. Penn. Titanium Dioxide Nanoparticles: Effect of Sol-Gel pH on Phase Composition, Particle Size, and Particle Growth Mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**. 112 (12): 4469-4474.
- [74] Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**. 32 (14): 2664-2672.
- [75] Ohtani, B., O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure

particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2010**. 216 (2-3): 179-182.

[76] Eufinger, K., D. Poelman, H. Poelman, R.D. Gryse, and G.B. Marin. Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO₂ thin films. *Applied Surface Science*, **2007**. 254 (1): 148-152.

[77] Mills, A. and S. Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**. 108 (1): 1-35.

[78] Crystal Structure Gallery. **2002** [cited 15/09/2015]; Available from: <https://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm>.

[79] Chen, X. and S.S. Mao. Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2006**. 6: 906-925.

[80] Liu, B., K. Nakata, M. Sakai, H. Saito, T. Ochiai, T. Murakami, K. Takagi, and A. Fujishima. Mesoporous TiO₂ core shell spheres composed of nanocrystals with exposed high-energy facets: facile synthesis and formation mechanism. *Langmuir*, **2011**. 27: 8500-8508.

[81] Nakata, K., B. Liu, Y. Ishikawa, M. Sakai, H. Saito, T. Ochiai, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, K. Takagi, and A. Fujishima. Fabrication and photocatalytic properties of TiO₂ nanotube arrays modified with phosphate. *Chemistry Letters*, **2011**. 40: 1107-1109.

[82] Yao, L., T.W. Haas, A. Guiseppi-Elie, G.L. Bowlin, D.G. Simpson, and G.E. Wnek. Electrospinning and stabilization of fully hydrolyzed poly(vinyl alcohol) fibers. *Chemistry of Materials*, **2003**. 15: 1860-1864.

[83] Lee, K.H., H.Y. Kim, M.S. Khil, Y.M. Ra, and D.R. Lee. Characterization of nano-structured poly(ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. *Polymer*, **2003**. 44: 1287-1294.

[84] Katsumata, K.-i., S. Okazaki, C.E.J. Cordonier, T. Shichi, T. Sasaki, and A. Fujishima. Preparation and characterization of self-cleaning glass for vehicle with niobia nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2010**. 2: 1236-1241.

- [85] Space Environment (natural and artificial)-Process for determining solar irradiances (ISO 21348). ISO copyright office: Switzerland. **2007**.
- [86] Global Solar UV Index. **2014** [cited 16/09/2015]; Available from: <http://www.who.int/uv/publications/globalindex/en/>
- [87] Mills, A.L. and Soo-Keun. Semiconductor photocatalysis, in *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, S. Parsons, Editor. **2004**, IWA Publishing: London. pp. 137-166.
- [88] Di-Paola, A., E. García-López, G. Marcì, and L. Palmisano. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**. 211-212: 3-29.
- [89] Daghrir, R., P. Drogui, and D. Robert. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2013**. 52 (10): 3581-3599.
- [90] Park, H., Y. Park, W. Kim, and W. Choi. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2013**. 15 (1): 1-20.
- [91] Cao, Q., Q. Yu, D.W. Connell, and G. Yu. Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/CNT) and its application for removal of organic pollutants. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **2013**. 15 (6): 871-880.
- [92] Silva, A.M.T., C.G. Silva, G. Drazic, and J.L. Faria. Ce-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of chlorophenol. *Catalysis Today*, **2009**. 144 (1-2): 13-18.
- [93] Ohno, T., M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, and M. Matsumura. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*, **2004**. 265 (1): 115-121.
- [94] Devi, L.G. and R. Kavitha. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of

photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**. 140-141: 559-587.

[95] Akurati, K.K., A. Vital, J.P. Dellemann, K. Michalow, T. Graule, D. Ferri, and A. Baiker. Flame-made WO_3/TiO_2 nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**. 79 (1): 53-62.

[96] Morales-Torres, S., L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, and A.M.T. Silva. Design of graphene-based TiO_2 photocatalysts-a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **2013**. 19 (9): 3676-3687.

[97] Sampaio, M.J., C.G. Silva, A.M.T. Silva, L.M. Pastrana-Martínez, C. Han, S. Morales-Torres, J.L. Figueiredo, D.D. Dionysiou, and J.L. Faria. Carbon-based TiO_2 materials for the degradation of Microcystin-LA. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**. 170-171: 74-82.

[98] Canle, L.M., M.I. Fernández, C. Martínez, and J.A. Santaballa. (Re)Greening photochemistry: using light for degrading persistent organic pollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **2012**. 11: 213-221.

[99] Canle, L.M., M.I. Fernández, C. Martínez, and J.A. Santaballa. Photochemistry for pollution abatement. *Pure and Applied Chemistry*, **2013**. 85: 1437-1449.

[100] Calza, P., S. Baudino, R. Aigotti, C. Baiocchi, and E. Pelizzetti. Ion trap tandem mass spectrometric identification of thiabendazole phototransformation products on titanium dioxide. *Journal of Chromatography A*, **2003**. 984 (1): 59-66.

[101] Bernabeu, A., R.F. Vercher, L. Santos-Juanes, P.J. Simón, C. Lardín, M.A. Martínez, J.A. Vicente, R. González, C. Llosá, A. Arques, and A.M. Amat. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, **2011**. 161 (1): 235-240.

[102] Jiménez, M., M. Ignacio Maldonado, E.M. Rodríguez, A. Hernández-Ramírez, E. Saggioro, I. Carra, and J.A. Sánchez Pérez. Supported TiO_2 solar

photocatalysis at semi-pilot scale: Degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2015**. 90 (1): 149-157.

[103] Jiménez-Tototzintle, M., I. Oller, A. Hernández-Ramírez, S. Malato, and M.I. Maldonado. Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, **2015**. 273: 205-213.

[104] Calza, P., C. Medana, C. Baiocchi, and E. Pelizzetti. Light-induced transformations of fungicides on titanium dioxide: Pathways and by-products evaluation using the LC-MS technique. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **2006**. 86 (3-4): 265-275.

[105] Chen, J.-q., D. Wang, and H.-r. Lou. Study on photo/photocatalytic degradation of carbendazim and sodium pentachlorophenate with TiO₂ nanometer powder. *Xiandai Nongyao*, **2006**. 5 (2): 38-40.

[106] Saien, J. and S. Khezrianjoo. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**. 157 (2-3): 269-276.

[107] Rajeswari, R. and S. Kanmani. A study on degradation of pesticide wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Scientific and Industrial Research*, **2009**. 68 (12): 1063-1067.

[108] Rajeswari, R. and S. Kanmani. TiO₂-based heterogeneous photocatalytic treatment combined with ozonation for carbendazim degradation. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **2009**. 6 (2): 61-66.

[109] Rajeswari, R. and S. Kanmani. Comparative study on photocatalytic oxidation and photolytic ozonation for the degradation of pesticide wastewaters. *Desalination and water treatment*, **2010**. 19 (1-3): 301-306.

[110] Muhamad, S.G., K.M. Shareef, and H.A. Smail. Thermal Adsorption and Catalytic Photodegradation Studies of Carbendazim Fungicide in Natural Soil and Water. *International journal of chemistry*, **2011**. 3 (2): 218-226.

- [111] Tan, C.L., J. Fan, F. Yao, Y. Sun, X.Y. Hu, S. Wei, S. Yan, and X.H. Liang. Preparation of TiO₂ nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ and photocatalytic degradation of carbendazim. *Huaxue Gongcheng/Chemical Engineering (China)*, **2012**. 40 (2): 17-22.
- [112] Kaur, T., A.P. Toor, and R.K. Wanchoo. Parametric study on degradation of fungicide carbendazim in dilute aqueous solutions using nano TiO₂. *Desalination and water treatment*, **2015**. 54 (1): 122-131.
- [113] Park, J.H. Photochemical degradation and toxicity reduction of methyl 1-[(butylamino)carbonyl]-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate in agricultural wastewater: Comparative study of photocatalysis and sonophotocatalysis. *Desalination*, **2009**. 249 (2): 480-485.
- [114] El-Saharty, A. and I.A. Hassan. Photochemical Purification of Wastewater from the Fungicides and Pesticides Using Advanced Oxidation Processes. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **2014**. 8 (1): 434-441.
- [115] Kuehr, I. and O. Núñez. Titanium dioxide photoinduced degradation of some pesticide/fungicide precursors. *Pest Management Science*, **2007**. 63 (5): 491-494.
- [116] Hazime, R., Q.H. Nguyen, C. Ferronato, T.K.X. Huynh, F. Jaber, and J.M. Chovelon. Optimization of imazalil removal in the system UV/TiO₂/K₂S₂O₈ using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**. 132-133: 519-526.
- [117] Hazime, R., Q.H. Nguyen, C. Ferronato, A. Salvador, F. Jaber, and J.M. Chovelon. Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**. 144: 286-291.
- [118] Santiago, D.E., J. Araña, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, A.C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, J. Pérez-Peña, and J.M. Doña-Rodríguez. Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**. 156-157: 284-292.

- [119] Santiago, D.E., M.R. Espino-Estévez, G.V. Gonzalez, J. Araña, O. González-Díaz, and J.M. Doña-Rodríguez. Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO₂ photoreactor. *Applied Catalysis, A: General*, **2015**. 498: 1-9.
- [120] Khodja, A.A., T. Sehili, J.-F. Pilichowski, and P. Boule. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2001**. 141: 231-239.
- [121] Rivas, F.J., F.J. Beltrán, and A. Encinas. Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, **2012**. 100: 10-15.
- [122] Encinas, Á., F.J. Rivas, F.J. Beltrán, and A. Oropesa. Combination of Black-Light Photocatalysis and Ozonation for Emerging Contaminants Degradation in Secondary Effluents. *Chemical Engineering & Technology*, **2013**. 36 (3): 492-499.
- [123] Miranda-García, N., S. Suárez, M.I. Maldonado, S. Malatoa, and B. Sánchez. Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. *Catalysis Today*, **2014**. 230: 27-34.
- [124] Fernández, R.L., J.A. McDonald, S.J. Khan, and P. Le-Clech. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR). *Separation and Purification Technology*, **2014**. 127: 131-139.
- [125] Hu, R., X. Xiao, S. Tu, X. Zuo, and J. Nan. Synthesis of flower-like heterostructured β -Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ microspheres using Bi₂O₂CO₃ self-sacrifice precursor and its visible-light-induced photocatalytic degradation of o-phenylphenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**. 163: 510-519.
- [126] Quiñones, D.H., A. Rey, P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, and G.L. Puma. Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**. 178: 74-81.

- [127] Fenton, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **1894**. 65: 899-910.
- [128] Haber, F. and J. Weiss. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1934**. 147 (861): 332-351.
- [129] Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2006**. 36 (1): 1-84.
- [130] Farias, J., G.H. Rossetti, E.D. Albizzati, and O.M. Alfano. Solar degradation of formic acid: Temperature effects on the photo-fenton reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2007**. 46 (23): 7580-7586.
- [131] Carra, I., J.L. García Sánchez, J.L. Casas López, S. Malato, and J.A. Sánchez Pérez. Phenomenological study and application of the combined influence of iron concentration and irradiance on the photo-Fenton process to remove micropollutants. *Science of the Total Environment*, **2014**. 478: 123-132.
- [132] Pignatello, J.J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, **1992**. 26 (5): 944-951.
- [133] Sánchez Pérez, J.A., I. Carra, C. Sirtori, A. Agüera, and B. Esteban. Fate of thiabendazole through the treatment of a simulated agro-food industrial effluent by combined MBR/Fenton processes at mg/L scale. *Water Research* **2014**. 51: 55-63.
- [134] Carra, I., S. Malato, M. Jiménez, M.I. Maldonado, and J.A. Sánchez Pérez. Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at natural pH run with sequential and continuous iron additions. *Chemical Engineering Journal*, **2014**. 235: 132-140.
- [135] Carra, I.C., J.L. García Sánchez, S. Malato, and J.A. Sánchez Pérez. Modelling micropollutant removal by solar photo-Fenton. *Global Nest Journal*, **2014**. 16 (3 SPEC. ISSUE): 445-454.

- [136] Carra, I., L. Santos-Juanes, F.G. Ación Fernández, S. Malato, and J.A. Sánchez Pérez. New approach to solar photo-Fenton operation. Raceway ponds as tertiary treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, **2014**. 279: 322-329.
- [137] Rivas, G., I. Carra, J.L. García Sánchez, J.L. Casas López, S. Malato, and J.A. Sánchez Pérez. Modelling of the operation of raceway pond reactors for micropollutant removal by solar photo-Fenton as a function of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**. 178: 210-217.
- [138] Carra, I., C. Sirtori, L. Ponce-Robles, J.A. Sánchez Pérez, S. Malato, and A. Agüera. Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. *Chemosphere*, **2015**. 130: 73-81.
- [139] Santiago, D.E., J. Araña, O. González-Díaz, E. Henríquez-Cárdenes, J.A. Ortega-Méndez, E. Pulido-Melián, J.M. Doña-Rodríguez, and J. Pérez-Peña. Treatment of wastewater containing imazalil by means of Fenton-based processes. *Desalination and Water Treatment*, **2015**.
- [140] Klammerth, N., L. Rizzo, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, and A.R. Fernández-Alba. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, **2010**. 44: 545-554.
- [141] Klammerth, N., S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, and A.R. Fernández-Alba. Application of Photo-Fenton as a Tertiary Treatment of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater. *Environmental Science and Technology*, **2010**. 44: 1792-1798.
- [142] Klammerth, N., S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, and A. Fernández-Alba. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. *Catalysis Today*, **2011**. 161: 241-246.
- [143] Klammerth, N., S. Malato, A. Agüera, A. Fernández-Alba, and G. Mailhot. Treatment of Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents with Modified

Photo-Fenton As a Tertiary Treatment for the Degradation of Micro Pollutants and Disinfection. *Environmental Science and Technology*, **2012**. 46: 2885-2892.

[144] Prieto-Rodríguez, L., D. Spasiano, I. Oller, I. Fernández-Calderero, A. Agüera, and S. Malato. Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants. *Catalysis Today*, **2013**. 209: 188-194.

[145] Mazellier, P., É. Leroy, J.D. Laat, and B. Legube. Transformation of carbendazim induced by the H₂O₂/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical. *New Journal of Chemistry*, **2002**. 26: 1784-1790.

[146] Mazellier, P., É. Leroy, J.D. Laat, and B. Legube. Degradation of carbendazim by UV/H₂O₂ investigated by kinetic modelling. *Environmental Chemistry Letters*, **2003**. 1: 68-72.

[147] Ferro, G., M.I. Polo-López, A.B. Martínez-Piernas, P. Fernández-Ibáñez, A. Agüera, and L. Rizzo. Cross-Contamination of Residual Emerging Contaminants and Antibiotic Resistant Bacteria in Lettuce Crops and Soil Irrigated with Wastewater Treated by Sunlight/H₂O₂. *Environmental Science and Technology*, **2015**. 49: 11096-11104.

[148] Criquet, J. and N.K.V. Leitner. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. *Chemosphere*, **2009**. 77: 194-200.

[149] Khataee, W.R. and O. Mirzajani. UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network. *Desalination*, **2010**. 251: 64-69.

[150] Chan, T.W., N.J.D. Grahama, and W. Chu. Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate. *Journal Hazardous Materials*, **2010**. 181: 508-513.

[151] Shigeru, K., K. Shuji, and K. Mikiko. Photocatalytic decomposition treatment of wastewater, in Japanese Kokai Tokyo Koho. **2006**, Meiwa Industrial Co., Ltd.: Japan. 24.

[152] Chaychian, M., J. Silverman, M. Al-Sheikhly, D.L. Poster, and P. Neta. Ionizing Radiation Induced Degradation of Tetrachlorobiphenyl in Transformer Oil. *Environmental Science and Technology*, **1999**. 33: 2461-2464.

[153] Bojanowska-Czajka, A., H. Nichipor, P. Drzewicz, B. Szostek, A. Gałęzowska, S. Męczyńska, M. Kruszewski, Z. Zimek, G. Nałęcz-Jawecki, and M. Trojanowicz. Radiolytic decomposition of pesticide carbendazim in waters and wastes for environmental protection. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2011**. 289: 303-314.

Capítulo III

Procedimiento Experimental

3 Procedimiento experimental

3.1 Metodología General

➤ Los experimentos de fototransformación directa se llevaron a cabo en un reactor fotoquímico de inmersión de vidrio con un volumen de 750 mL (vacío) cargado con 500 mL de disolución. El reactor estaba equipado con una lámpara situada verticalmente dentro de un tubo de inmersión de cuarzo y rodeada por una camisa de refrigeración (mediante flujo de agua), también de cuarzo. Además constaba de un agitador magnético y de alimentación de gas (O_2 o Ar). La configuración del sistema se muestra en la Figura 3.1.

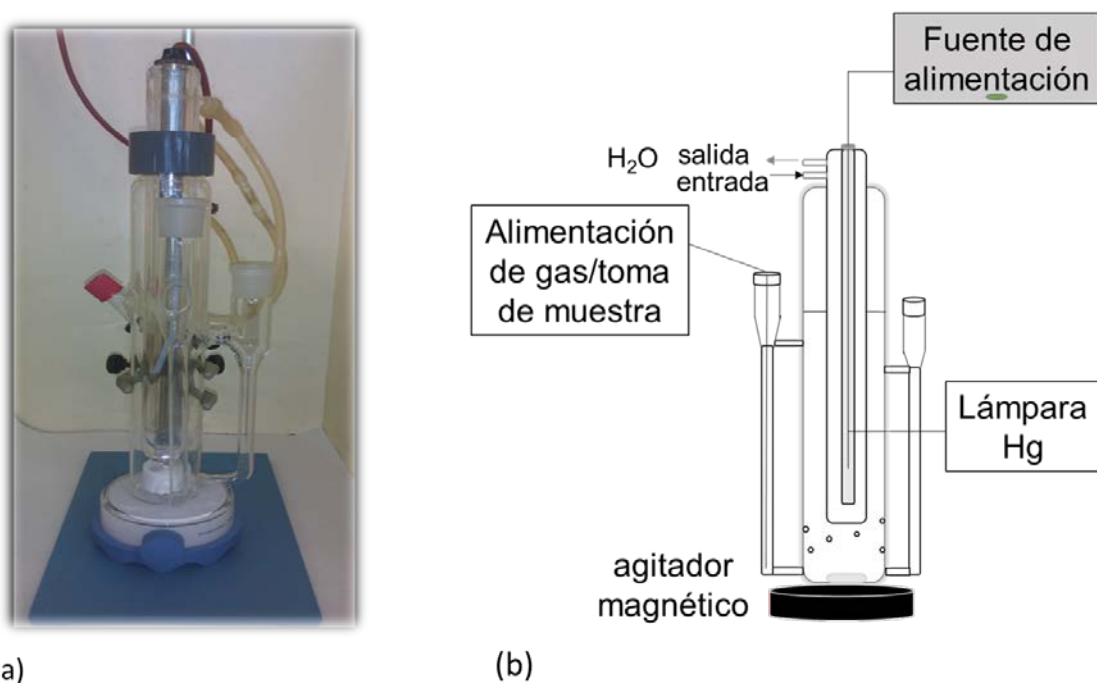


Figura 3.1 – Imagen de la configuración del reactor fotoquímico de inmersión (a) y esquema (b).

La fuente de radiación empleada fue una lámpara UV de Heraeus modelo TNN 15/32 de vapor de mercurio de baja presión (3 W de potencia nominal) con una línea de emisión a 254 nm (Figura 3.2). El tubo de inmersión y la camisa refrigerante de cuarzo presentan una transmitancia a la radiación UV del 92 % aprox. (Figura 3.4b). El flujo de fotones medido a 254 nm fue de $3,33 \cdot 10^{-8}$ Einstein \cdot s⁻¹, determinado por actinometría con ferroxilato de potasio ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$).[1]

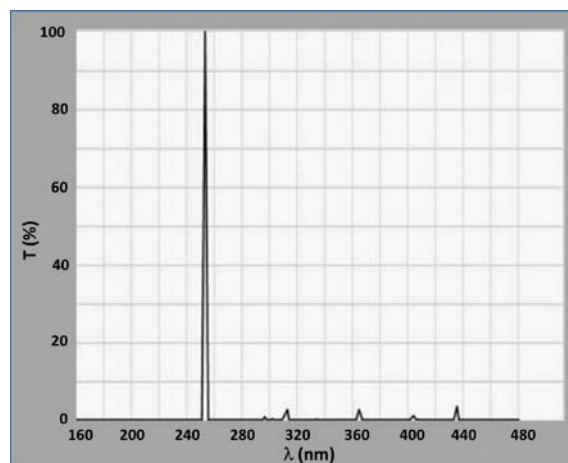


Figura 3.2 - Línea de emisión de la lámpara TNN 15/32. (Imágen obtenida del proveedor).

➤ Los experimentos de fotocatalisis heterogénea fueron realizados con un reactor de inmersión que constaba de las siguientes partes principalmente: la lámpara de inmersión que se encontraba dentro de una carcasa de cuarzo y una chaqueta de refrigeración de vidrio, el reactor de vidrio, el agitador magnético y la alimentación de gas, como se muestra en la Figura 3.3.

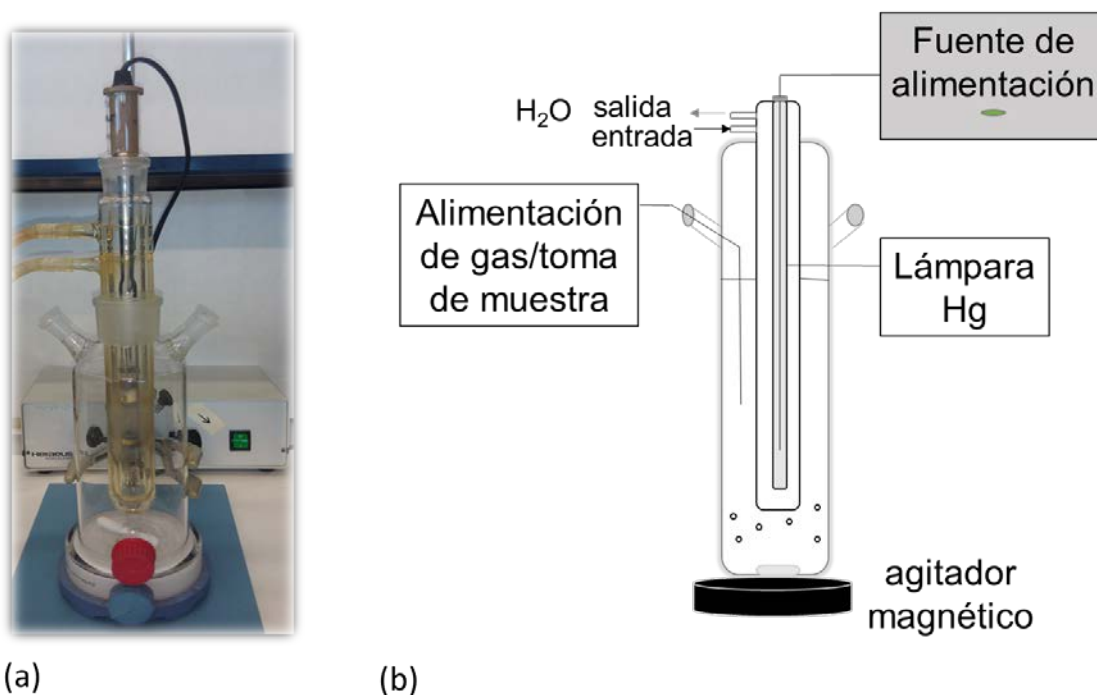


Figura 3.3- Imagen de la configuración del reactor fotocatalítico de inmersión (a) y esquema (b).

La fuente de radiación usada fue una lámpara UV/Vis Heraeus modelo TQ 150 de vapor de mercurio de media presión, situada verticalmente dentro en un tubo de inmersión de cuarzo con las líneas más intensas a 254, 313, 365, 405, 436,

546 y 578 nm (Figura 3.4a). El uso de una carcasa de vidrio Duran 50[®] permitió -por circulación de agua- mantener una temperatura constante y a su vez actuó como corte óptico de la radiación UVB y UVC. El espectro de transmisión del cristal de cuarzo y Duran 50[®] se muestra en la Figura 3.4 b. El flujo de fotones medido a 365 nm, fue de $2,38 \cdot 10^{-6}$ Einstein \cdot s⁻¹, determinado por actinometría con $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$. [1]

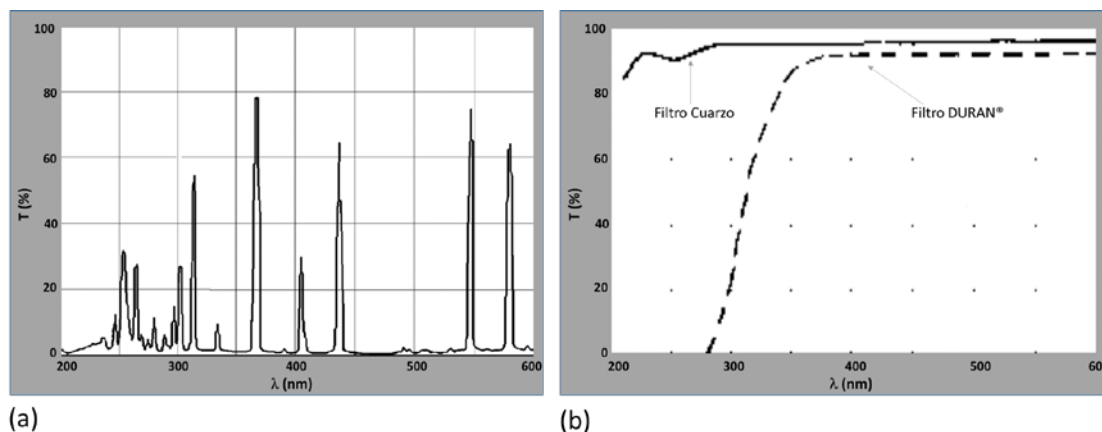


Figura 3.4- Líneas de emisión de la lámpara TQ150 (a) y espectro de transmisión del cristal de cuarzo y Duran 50[®]. (Imágenes obtenidas del proveedor).

- La separación del catalizador de la disolución en el caso de TBZ y el OPP se llevo a cabo centrifugando a 17746 xg, en una microcentrífuga ALC 4214. Para el IMZ se utilizaron filtros de membrana de nitrato de celulosa (0,45 μm).
- El seguimiento de la fotodegradación de los diferentes fungicidas se realizó mediante espectrometría UV/Vis empleando un espectrofotómetro Biochrom Libra S70 de doble haz y mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC^x), en fase reversa, empleando un cromatógrafo Spectra System de Thermo Fisher Sci., equipado con un detector de matriz de fotodiodos (PDA^{xi}, UV 6000 LP), una columna C18 Hypersil ODS-2 (4,6 x 150 mm ID, tamaño de partícula 5 μm), un automuestreador (AS300) y una bomba de suministro de disolvente (P4000). Los disolventes empleados fueron metanol y acetonitrilo (J.T. Baker, Ultra Gradient HPLC Grade).

^x Siglas en inglés para *High Performance Liquid Chromatography*.

^{xi} Siglas en inglés para *Photodiode Array Detector*.

- La identificación de los fotoproductos además de realizarse por HPLC-PDA con el equipo descrito en el punto anterior, también se llevó a cabo por un sistema HPLC-MS empleando un espectrómetro de masas de alta resolución LTQ-Orbitrap Discovery con ionización por electrospray (ESI) y acoplado a sistema U-HPLC Accela. Ambos equipos de Thermo Fisher Sci.
- Para determinar el grado de mineralización del fungicida alcanzado tras el proceso fotolítico y fotocatalítico se realizó el análisis del carbono orgánico total (TOC^{xii}) en muestras tomadas a diferentes tiempos de los procesos con el equipo TOC-V CSN de la marca Shimadzu. Además, en el caso concreto del IMZ se midió el nitrógeno orgánico total (TON^{xiii}) al inicio y al final de los procesos antes mencionados.

3.2 Fototransformación Directa

Para los diferentes experimentos de fototransformación directa se cargó el reactor fotoquímico con las disoluciones acuosas de OPP (PESTANAL[®], *analytical standard*, 99,9 % de Fluka), TBZ (PESTANAL[®], *analytical standard*, 99,9 % de Riedel-de-Haën) e IMZ (PESTANAL[®], *analytical standard*, 99,8 % de Riedel-de-Haën). Se utilizó como cosolvente metanol para análisis (Panreac). Se tomó la primera alícuota (t=0). Luego se irradió con la lámpara previamente estabilizada (periodo de estabilización 20 min). A continuación se tomaron alícuotas de 3 mL a diferentes tiempos, las cuales fueron analizadas posteriormente por espectrometría UV/Vis y HPLC-PDA.

En los experimentos con diferentes atmósferas, para asegurarse que la atmósfera estaba saturada de O₂ o la ausencia completa de éste, previamente se hizo burbujear el gas sobre la disolución haciendo uso de un embudo antes de pasar al fotorreactor. Como se muestra en la Figura 3.5. Las disoluciones fueron agitadas magnéticamente durante toda la reacción.

^{xii} Siglas en inglés para *Total Organic Carbon*.

^{xiii} Siglas en inglés para *Total Organic Nitrogen*.

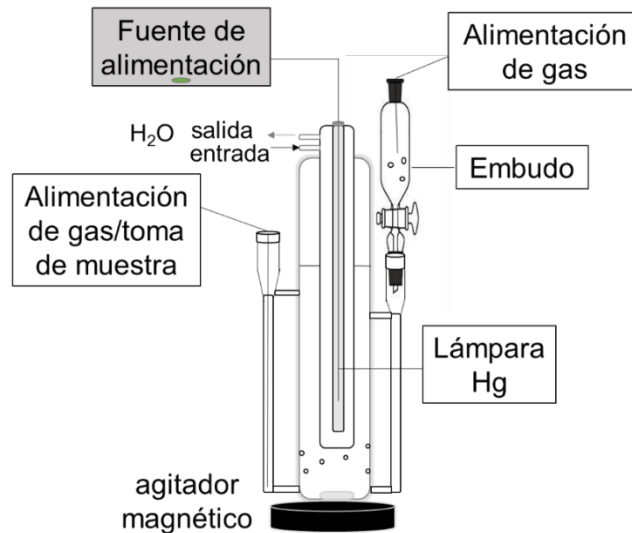


Figura 3.5 – Esquema de configuración de reactor fotoquímico de inmersión.

Con el fin de poder realizar medidas en continuo, se construyó una celda de cuarzo sellada, con dos capilares de entrada y salida, que permitió el flujo a través de la disolución procedente del fotoreactor, bombeada por medio de una bomba peristáltica BREVETÉ S.G.D.G., SOMA 3, que permite un flujo comprendido entre 1 ml/h y 1000 ml/h. La construcción de la celda se ha realizado de modo que, a flujos bajos, permita un flujo laminar, sin turbulencia en su interior, para evitar interferencias de fenómenos físicos de mezcla. La muestra se renovaba por recirculación, manteniendo el flujo constante de la disolución a través de la celda de medida y una temperatura constante 298,0 K.

3.2.1 Condiciones para la fototransformación directa de TBZ

Se realizaron tres tipos de experimentos variando la atmósfera de reacción: en aire ($[O_2] = 0,3 \text{ mM}$ a 298 K), [2] con saturación de oxígeno ($[O_2] = 1,3 \text{ mM}$) y en atmósfera inerte (100 % de Ar). Para los análisis por HPLC-PDA, el método empleado fue: fase móvil metanol-20 mM CH_3COONH_4 (pH 6,8) 65:35, con un flujo de 1 mL/min, durante 20 min. En la Figura 3.6 se muestra la recta de calibración utilizada para los diferentes experimentos.

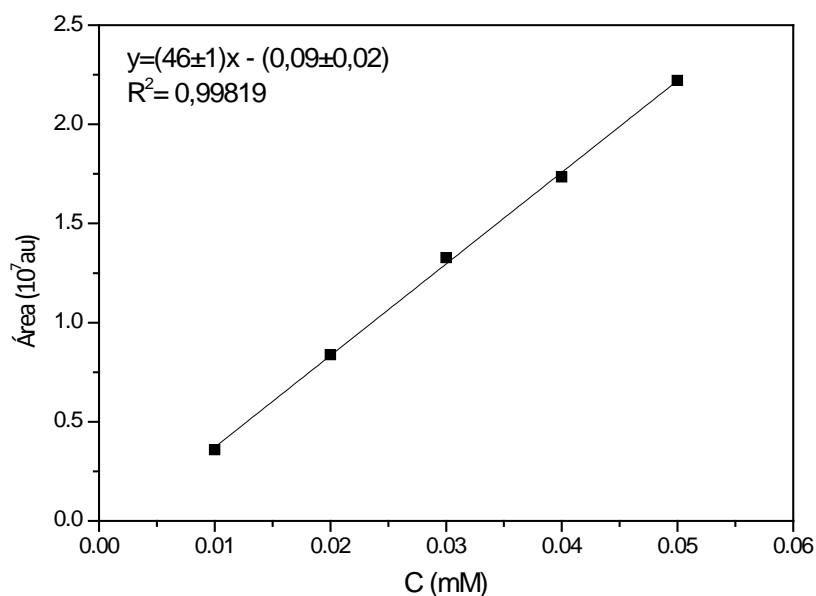


Figura 3.6 – Recta de calibración por HPLC-PDA para el TBZ. $\text{pH}_{\text{nat}} \approx 6,12$; 5 % MeOH; T = 298,0 K.

3.2.2 Condiciones para la fototransformación directa de IMZ

Se realizaron tres tipos de experimentos variando la atmósfera de reacción: en aire ($[\text{O}_2] = 0,3 \text{ mM}$ a 298 K), [2] con saturación de oxígeno ($[\text{O}_2] = 1,3 \text{ mM}$ a 298 K) y en atmósfera inerte (100 % Ar). Para los análisis por HPLC-PDA, se emplearon dos métodos: (1) fase móvil acetonitrilo-10 mM KH_2PO_4 (pH 2,5, ajustado con ácido fosfórico) 35:65, con un flujo de 1 mL/min, durante 20 min. (2) fase móvil metanol-agua 80:20, con un flujo de 0,5 mL/min, durante 30 min.

3.2.3 Condiciones para la fototransformación directa de OPP

Se realizaron dos tipos de experimentos variando la atmósfera de reacción: en aire ($[\text{O}_2] = 0,3 \text{ mM}$ a 298 K)[2] y en atmósfera inerte haciendo uso de argón. Para los análisis por HPLC-PDA, el método empleado fue: fase móvil acetonitrilo-agua 40:60, con un flujo de 0,8 mL/min, durante 20 min. En la Figura 3.7 se muestra la recta de calibración utilizada para los diferentes experimentos.

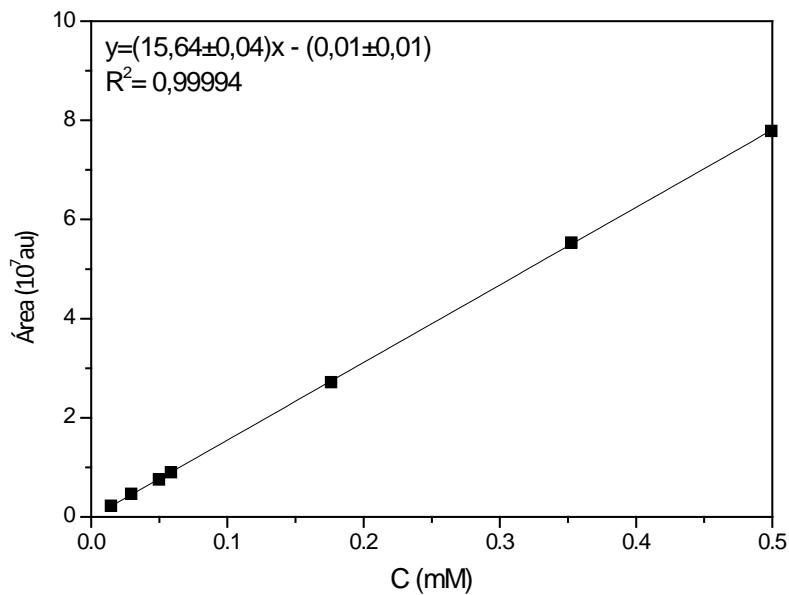


Figura 3.7 – Recta de calibración por HPLC-PDA para el OPP. $\text{pH}_{\text{nat}} \approx 6,12$; 5 % MeOH; T = 298,0 K.

3.3 Fototransformación Catalizada

3.3.1 Fase Oscura

En la fototransformación catalizada se debe tener en cuenta la adsorción del fungicida sobre la superficie del fotocatalizador, por lo que es preciso llevar a cabo el estudio de las correspondientes cinéticas de adsorción, a fin de establecer el tiempo necesario para iniciar la irradiación una vez que en el fotorreactor se ha cargado la disolución de la sustancia a degradar y el fotocatalizador. Esto simplifica el tratamiento de los datos cinéticos, que de otro modo se verían influenciados por la cinética del proceso de adsorción.

Este proceso de adsorción en fase oscura (en ausencia de luz), se realizó cargando el reactor fotoquímico con 500 mL de disolución de los fungicidas mencionados en el apartado 3.2., y agregando una cantidad determinada de TiO_2 comercial P25 de Evonik (antes Degussa) al fotorreactor, antes de agregar el fotocatalizador se tomó una alícuota de 3 mL ($t=0$ fase oscura). A continuación se tomaron alícuotas de 3 mL cada 10 min (este periodo de tiempo variaba en vista de los resultados obtenidos), en el caso de TBZ y OPP se separó el fotocatalizador por centrifugación; para el IMZ se emplearon filtros de membrana

de nitrato de celulosa 0,45 μm y luego estas alícuotas se analizaron por espectrometría UV/Vis o HPLC-PDA. Esto se repitió hasta observar el equilibrio de adsorción/desorción del fungicida en la superficie del fotocatalizador. La duración de este proceso varió en función del fungicida estudiado.

3.3.2 Fase Lumínica

Terminado el proceso de adsorción en fase oscura, se pasó a irradiar la disolución del fungicida y el fotocatalizador con la lámpara previamente estabilizada (periodo de estabilización 20 min). La última alícuota tomada del proceso de fase oscura fue el $t=0$ para el proceso de fototransformación. A continuación se tomaron alícuotas de 3 mL a diferentes tiempos, se separó el fotocatalizador por centrifugación o filtración según el caso, y se analizaron por espectrometría UV/Vis y HPLC-PDA. Se mantuvo agitación magnética constante durante todo el proceso.

3.3.3 Estudio de la actividad de fotocatalizadores en suspensión y en *films* con el fungicida OPP

➤ El estudio de la actividad de diferentes fotocatalizadores se llevó a cabo sólo para la fototransformación del fungicida OPP. Esta parte del trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de catálisis y materiales (LCM) de la Facultad de Ingeniería de la Universidade do Porto, bajo la supervisión del Prof. Dr. Joaquim Faria y la Dra. Rita Marques.

El sistema utilizado para este estudio se realizó con un fotorreactor de cuarzo, cilíndrico cuya estructura y dimensiones se muestran en la Figura 3.8.

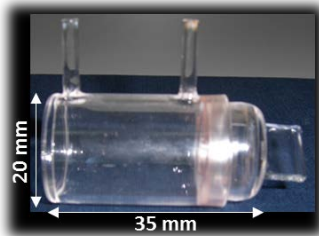


Figura 3.8 - Reactor cilíndrico fotocatalítico de cuarzo.

Como fuente de irradiación se usó una lámpara de vapor de mercurio de alta presión HPK 125W (Heraeus Noblelight) que irradia en el rango UV/Vis (Figura 3.9), la cual se encuentra en una caja de aluminio que tiene una ventana óptica;

a 10 cm de la ventana óptica se encontraba una lente biconvexa para evitar la dispersión de la luz y enfocar el haz de luz sobre el fotorreactor.

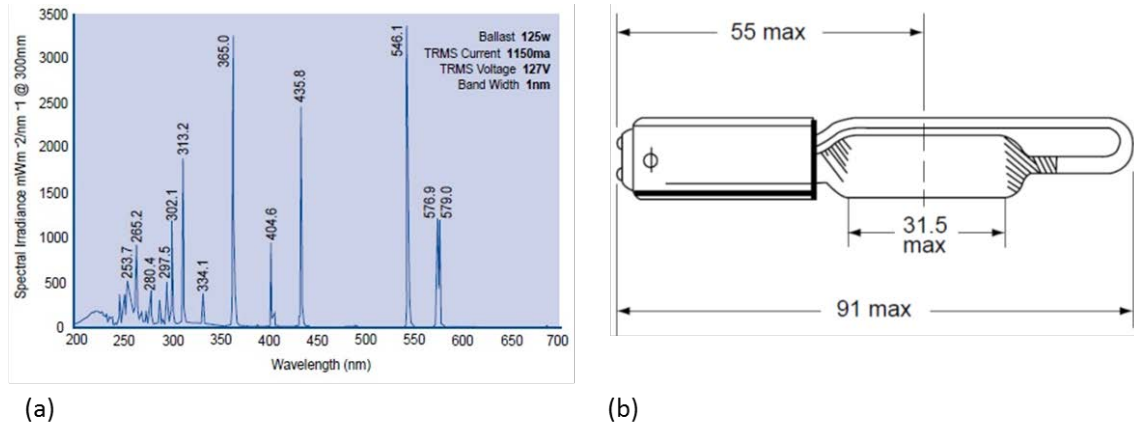
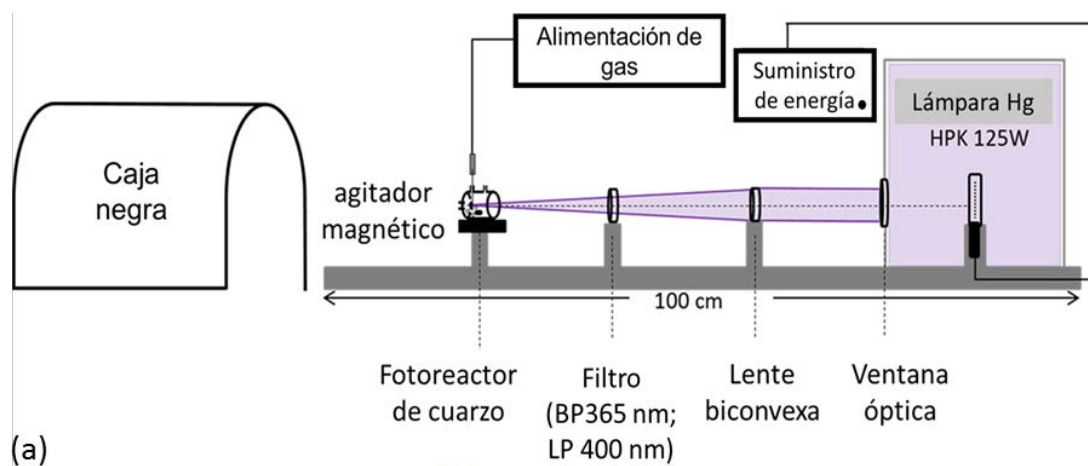


Figura 3.9 - Líneas de emisión HPK125W (a) y las dimensiones de la lámpara en mm (b).[3]

El sistema tiene la opción de poner diferentes tipos de filtros ópticos para crear condiciones espectrales específicas. En nuestro caso, se hicieron algunos experimentos con un filtro que solo permite el paso de la línea de emisión de 365 nm (*band-pass filter*, BP 365 nm) y otros con un filtro que absorbe las bandas de $\lambda < 400$ nm (*long-pass filter*, LP 400 nm), ya que, el OPP absorbe por debajo de 350 nm. El sistema también constaba de una caja negra la cual se utilizó para la realización de la fase oscura, así como, para bloquear la luz hacia el exterior del sistema fotocatalítico con el fin de proteger al usuario de posibles lesiones en la piel y oculares. La configuración del sistema se muestra en la Figura 3.10, además, en un trabajo anterior del grupo de investigación del LCM se creó un manual de usuario para este sistema.[3]



(a)



(b)

Figura 3.10 - Esquema de configuración del fotorreactor cilíndrico con la lámpara HPK125W (a) e imagen (b).[3]

Los espectros de irradiancia de los diferentes sistemas utilizados se midieron con un espectrorradiómetro UV/Vis USB2000+, Ocean Optics, USA y se muestran en la Figura 3.11.

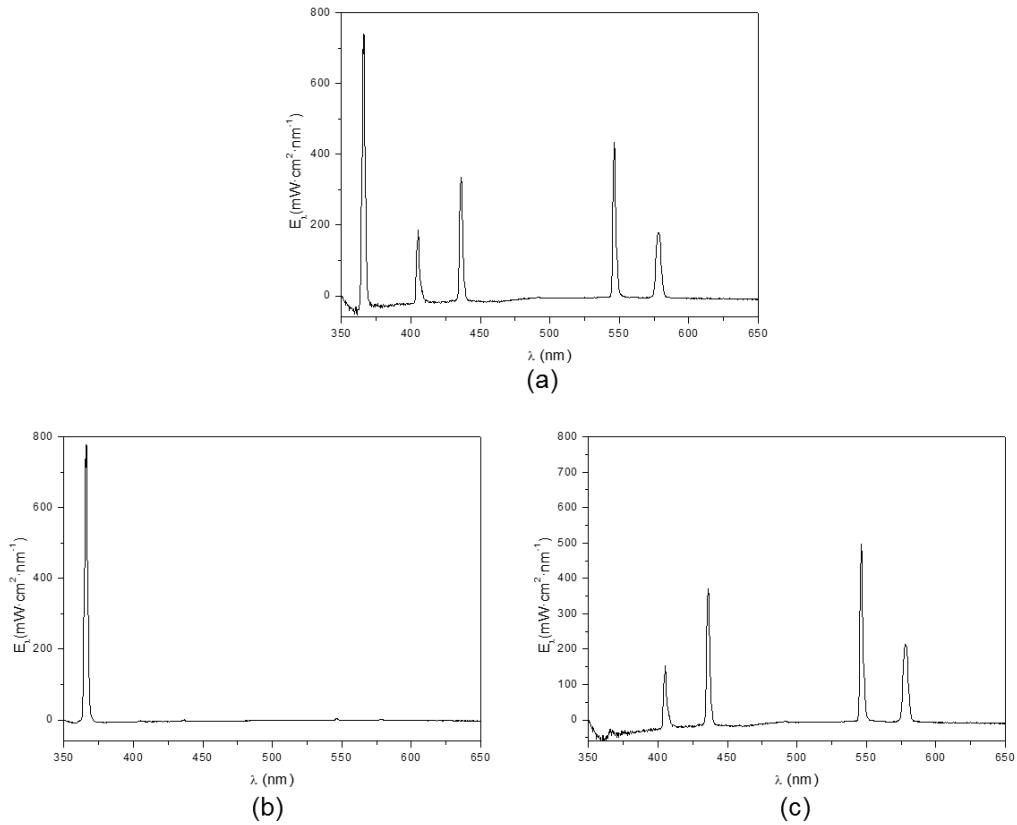


Figura 3.11 – Espectro de irradiancia: a) fotorreactor de cuarzo, b) fotorreactor de cuarzo y filtro BP 365, c) fotorreactor de cuarzo y filtro LP 400.

También se utilizó como fuente de irradiación un LED^{xiv} que emite luz a una longitud de onda cercana a los 400 nm, también se midió su irradiancia (Figura 3.12).

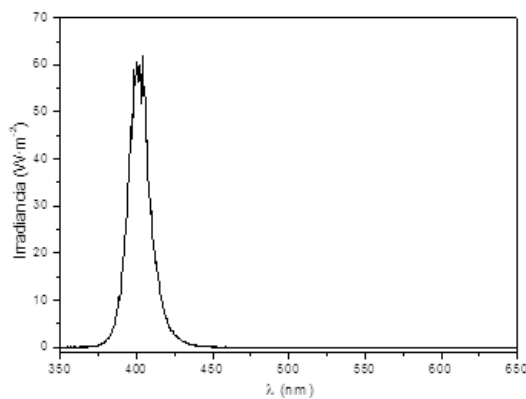


Figura 3.12 - Espectro de irradiancia LED 385 nm aprox.

^{xiv} Siglas que provienen del inglés *Light-Emitting Diode*.

- El seguimiento de la fototransformación catalizada de OPP se llevo a cabo a través de HPLC. Las muestras fueron centrifugadas previamente, en el caso de suspensiones de polvo, y se analizaron usando un cromatografo Hitachi Elite LaChrom equipado con un detector de matriz de diodos (DAD L-2450), una columna Purospher® STAR RP-18 (250 mm x 4,6 mm, partículas de 5 μm), y una bomba de suministro de disolvente (L-2130) a un caudal fijo de 1 mL/min.

- Este estudio se realizó usando como referencia los fotocatalizadores de TiO_2 P25 (forma cristalina anatasa y rutilo proporción 4:1, más una cierta cantidad de TiO_2 amorfo) de Evonik (antes Degussa) y de Sigma Aldrich (SA) en su forma cristalina anatasa, para los siguientes fotocatalizadores, sintetizados y suministrados por la Dra. Claudia Gomes Silva y la Dra. Rita Marques en el LCM:
 - g- C_3N_4
 - 1 % Pt / g- C_3N_4
 - P25/CNTF-20 (fracción en masa TiO_2 :CNTF (nanotubos de carbono funcionalizados) 80:20.
 - SA/CNTF-20

Y por el Dr. Mario Muñoz en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid:

- TiO_2 (calcinado a 500 o 700 $^\circ\text{C}$)
 - 0,025 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -500 $^\circ\text{C}$
 - 0,05 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -500 $^\circ\text{C}$
 - $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ -700 $^\circ\text{C}$
-
- Para la elaboración de los *films* se utilizaron láminas portaobjetos de vidrio de 1,5 cm de diámetro, recubiertas por una cara con diferentes pastas de cada material. Para retirar los contaminantes, las láminas portaobjetos se limpiaron con agua destilada que contiene un detergente aniónico, posteriormente se lavaron exhaustivamente con agua Milli-Q y se sonicaron durante 15 min. A continuación, los portaobjetos se sumergieron en acetona y se sonicaron durante 15 min. El mismo procedimiento se repitió usando isopropanol. Luego una pasta

de cada material en polvo se preparó mezclando 50 mg del fotocatalizador respectivo con 1,5 mL de una disolución constituida por acetona (10,0 mL), α -terpineol (5,0 mL) y metilcelulosa (0,3 g). La mezcla se dejó en agitación durante 24 h en un vial cerrado. Después de este período, el vial se abrió, permitiendo la evaporación del disolvente bajo agitación durante otras 24 h.[5] Cada pasta se extendió sobre una lámina portaobjetos (recién limpiada) utilizando dos técnicas *spin coating* (Figura 3.13 (a)) y *Doctor Blade-knife casting* (Figura 3.13 (b)).[4] Finalmente, las láminas portaobjetos de vidrio se calcinaron a 450 °C durante 1 h.[5]

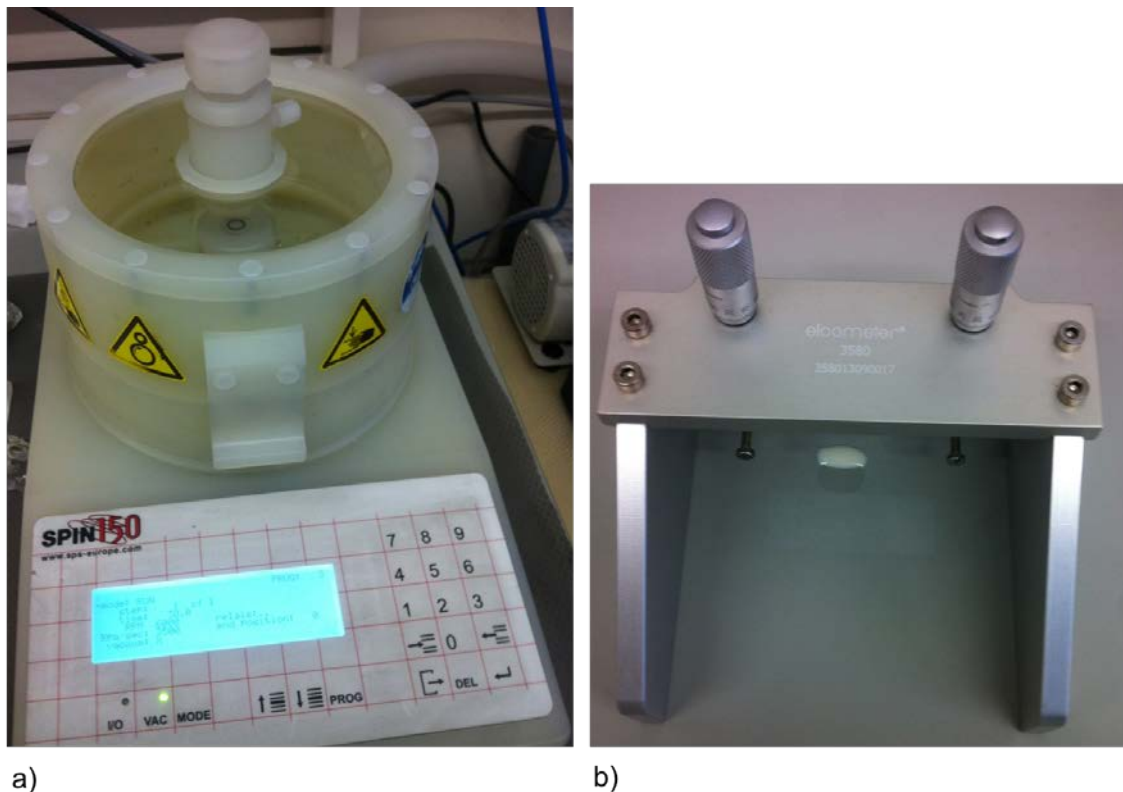


Figura 3.13 – Técnicas para elaboración de *films*: (a) *spin coating* (b) *Doctor Blade-knife casting*.

3.3.3.1 Fase Oscura

El proceso de adsorción en fase oscura se llevó a cabo cargando el fotorreactor con 7 mL de disolución de OPP, se tomó una alícuota de 0,6 mL y se agregó la carga de catalizador más adecuada según el estudio de carga de catalizador, como se verá más adelante en el apartado 4.3.3.1. Para mejorar la suspensión se sonicó durante 10 s. A continuación, se ubicó el reactor dentro de la caja negra. Las disoluciones acuosas dentro del fotorreactor se agitaron magnéticamente y se burbujearon con aire para proporcionar el O₂ involucrado

en el mecanismo de la reacción fotocatalítica, tal como se describe en el apartado 2.3.3.

También se realizaron experimentos con atmósfera saturada de O₂ o en ausencia de este (100 % Ar). En este periodo, se aprovechó para realizar la estabilización de la lámpara durante 15 min. Después de realizar las cinéticas de adsorción, se determinó el tiempo en el que se alcanza el equilibrio adsorción/desorción del fungicida en la superficie del fotocatalizador. Las muestras fueron centrifugadas durante 15 min para separar el fotocatalizador y posteriormente se analizaron por HPLC-DAD.

De los experimentos en fase oscura pudo obtenerse información cinética y termodinámica relevante sobre el proceso de adsorción: Constantes de velocidad y de equilibrio.

3.3.3.2 Fase Lumínica

Pasados los 30 min de adsorción en fase oscura, se tomó una alícuota de 0,6 mL ($t=0$) y se abrió la ventana óptica y se dejó incidir la luz sobre el fotorreactor. Se tomaron alícuotas de 0,6 mL cada 15 min, luego se centrifugaron durante 15 min y se analizaron por HPLC-DAD. La duración de este periodo fue de 60 min, aunque en algunos experimentos este tiempo pudo variar.

Referencias.

- [1] Kuhn, H.J., S.E. Braslavsky, and R. Schmidt. *Chemical Actinometry. (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, **2004**. 76 (12): 2105-2146.
- [2] Manahan, S.E. *Introducción a la química ambiental*. **2007**: Reverté, S.A. pp 760.
- [3] Marques, R. *Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂/carbon-nanotube composites for near-UV to visible water treatment*, in *Engenharia Química*. **2014**, Universidade do Porto: Porto. 213.
- [4] Krebs, F.C. *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials & Solar Cells, **2009**. 93: 394-412.
- [5] Sampaio, M.J., C.G. Silva, R.R.N. Marques, A.M.T. Silva, and J.L. Faria. *Carbon nanotube-TiO₂ thin films for photocatalytic applications*. Catalysis Today, **2011**. 161 (1): 91-96.

Capítulo IV

Análisis de resultados

4 Análisis de resultados

4.1 Tiabendazol

4.1.1 Fototransformación en estado estacionario a 254 nm

El espectro UV/Vis de TBZ en disolución acuosa muestra una banda de absorción débil con un máximo a 240 nm que se pueden atribuir a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, cuyo coeficiente de absortividad molar es $\epsilon = 15756 \pm 422 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. También se aprecia una banda de absorción a 240 nm y otra más intensa a 298 nm ($\epsilon = 25000 \pm 730 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) que se pueden atribuir a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 4.1).

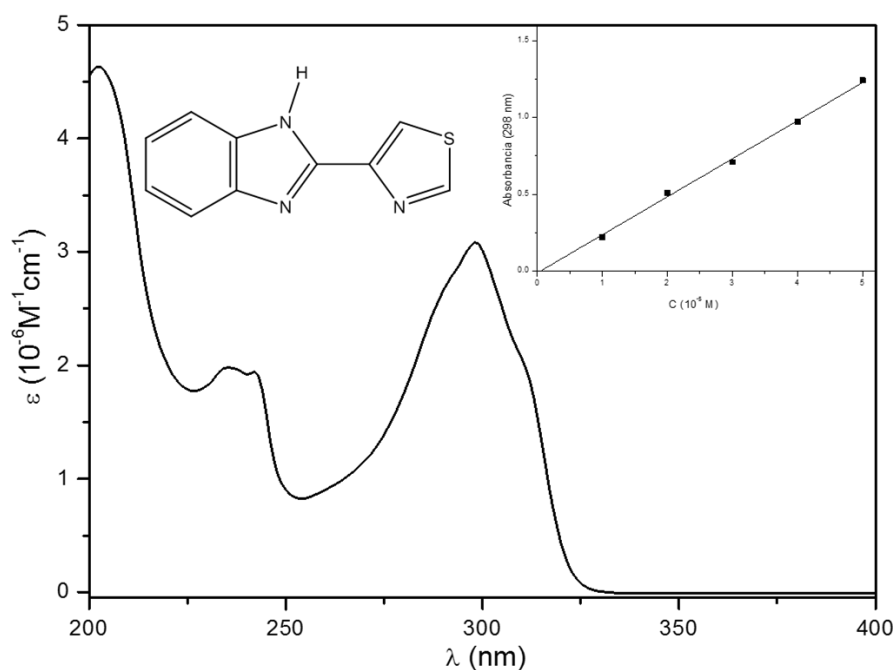


Figura 4.1 - Espectro de absorción UV/Vis y ley de Lambert - Beer para el TBZ.

La fototransformación directa de TBZ ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) se estudió en disolución acuosa, conteniendo un 5 % de MeOH, aireada a $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,12$ irradiada con $\lambda = 254 \text{ nm}$. En estas condiciones y teniendo en cuenta el pK_a de TBZ ($\text{pK}_a = 4,64$ [1]) resulta que casi un 3 % de este fungicida se encuentra en su forma protonada. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por espectrometría UV-VIS y HPLC-PDA durante 320 min.

El porcentaje de fototransformación de TBZ fue del 72 %; sin embargo, al determinar el TOC al inicio ($\text{TOC}_{\text{inicial}} = 14795 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y al final ($\text{TOC}_{\text{final}} = 14369$

mg·L⁻¹) de la reacción los resultados mostraron que solo un 3 % del fungicida se mineralizó en este periodo de tiempo.

En la Figura 4.2 se muestra la evolución del espectro UV/Vis durante la irradiación; se aprecia una disminución continua de la absorbancia a 240 y a 298 nm.

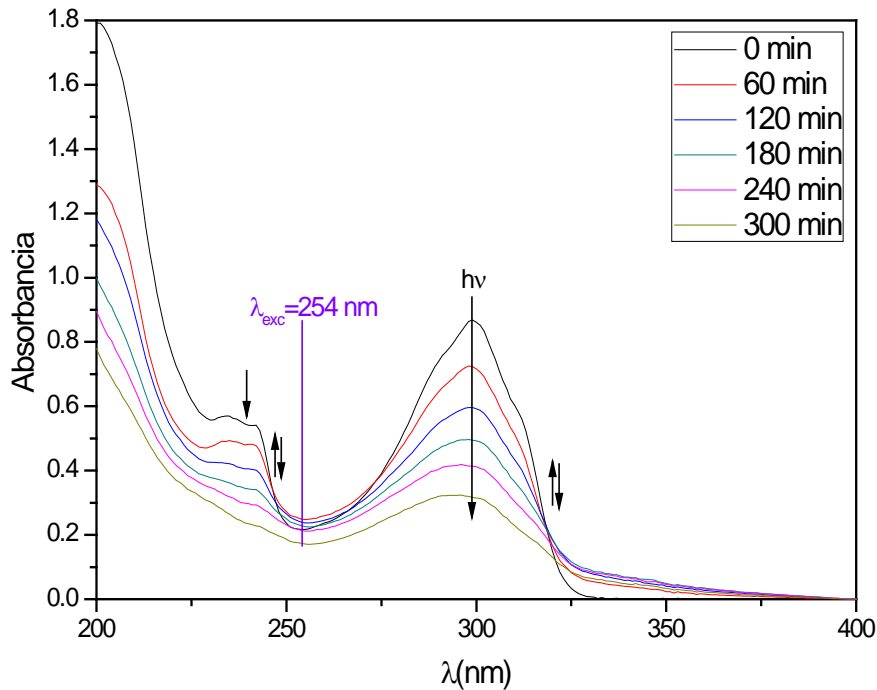


Figura 4.2 – Evolución del espectro UV/Vis en la fototransformación directa de TBZ excitando a 254 nm. $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; T = 298,0 K.

A 250 y 325 nm se observa que a medida que transcurre la reacción aumenta la absorbancia, lo que indica la aparición de fotoproductos, que con el paso del tiempo también empiezan a fotodegradarse. Durante los primeros 180 min de reacción se aprecia la existencia de un punto isobéptico a 319 nm, lo cual es indicativo de que se trata de un proceso limpio. A partir de 120 min la longitud de onda del máximo empieza a desplazarse hacia la derecha, como resultado de la absorbancia de las especies presentes en el medio en el transcurso de la reacción. Como consecuencia, a 250 nm y 325 nm se observa un incremento de absorbancia hasta 180 minutos seguido de una disminución de la misma. Al tratar dichos procesos como consecutivos de orden uno, se obtuvieron errores del mismo orden que las constantes de velocidad, o incluso superiores (véase

anexo), por este motivo, se optó por ajustar únicamente el primer proceso con un modelo cinético de orden uno (Figura 4.3, y Tabla 4.1).

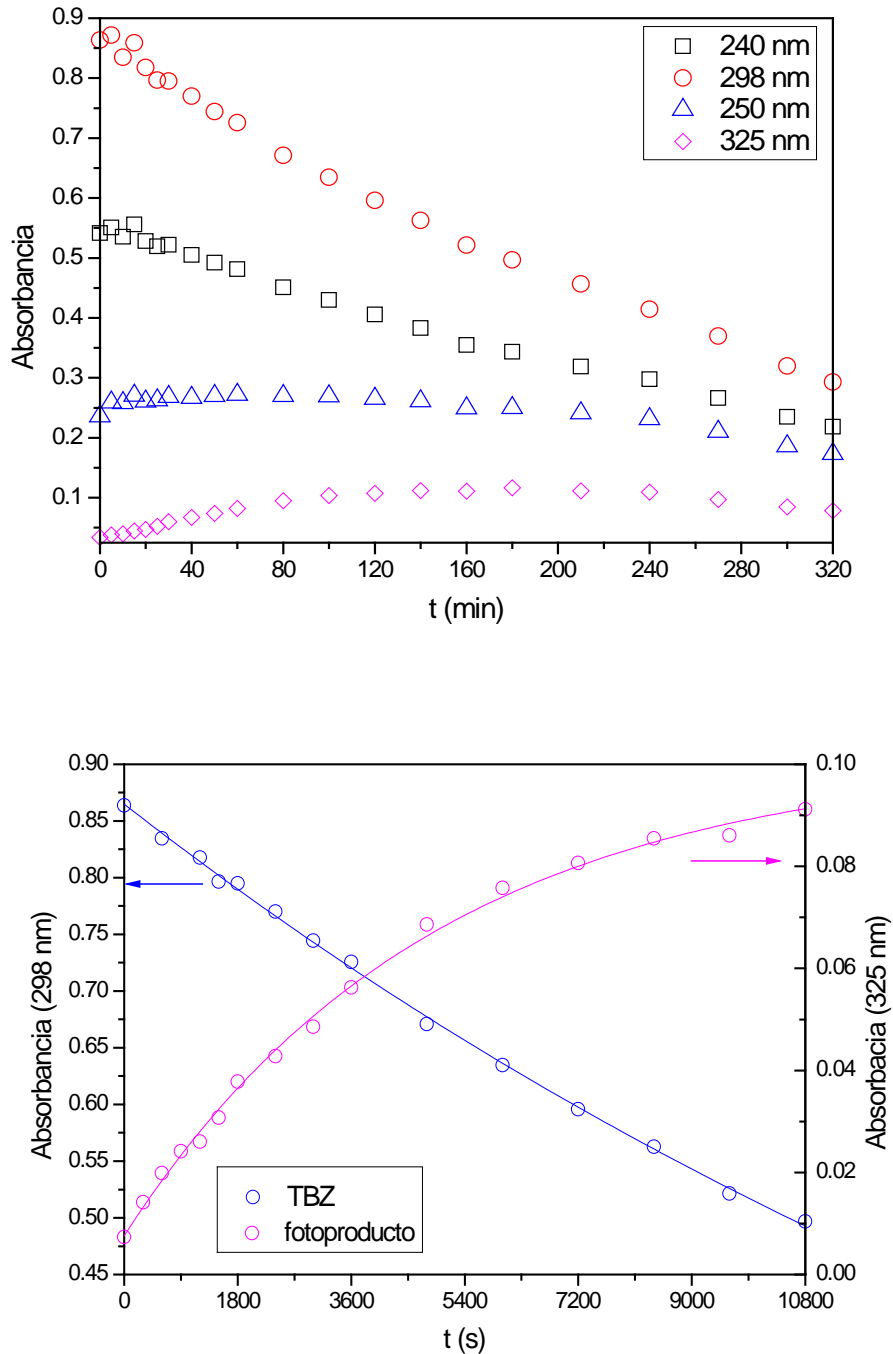


Figura 4.3 – Variación temporal de la absorbancia en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, excitado a 254 nm. $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; $T = 298,0$ K.

Tabla 4.1- Constantes cinéticas en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, excitado a 254 nm. $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; T = 298,0 K.

λ / nm	$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^{-5} / \text{s}^{-1}$
240	$3,1 \pm 0,4$
298	$4,3 \pm 0,5$
250	97 ± 16
325	17 ± 2

En el seguimiento realizado por HPLC-PDA (diodo 298 nm) se observó la aparición de dos fotoproductos. En la Figura 4.4 y la Tabla 4.2 se recogen las cinéticas observadas y sus constantes de velocidad.

Como se observa, la desaparición de TBZ (observado a tiempo de retención (RT) 7,6 min) tiene lugar con una constante de velocidad $k = (4,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, en excelente acuerdo con el valor observado por UV/Vis, $k = (4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

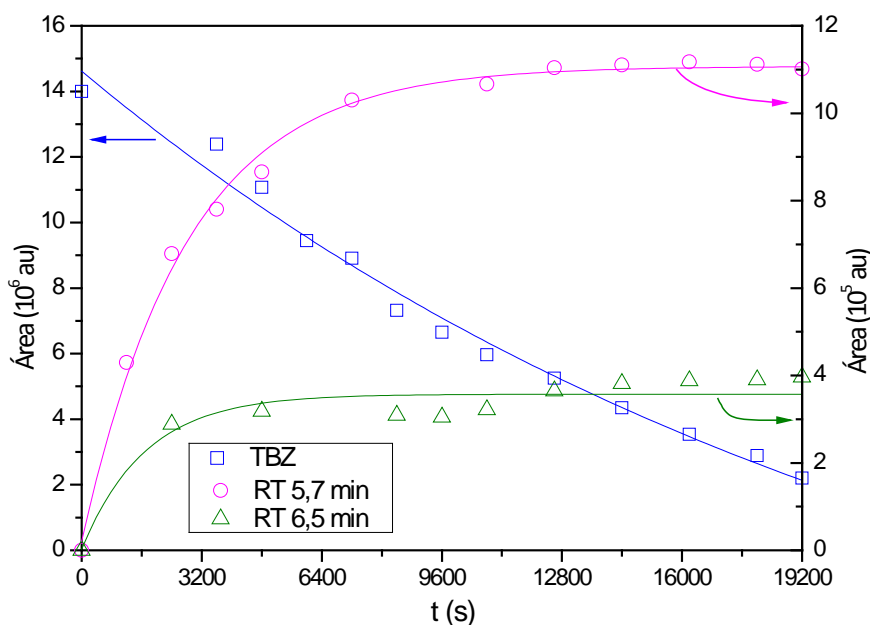


Figura 4.4 – Variación temporal del área HPLC-PDA de los fotoproductos de la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; T = 298,0 K.

Tabla 4.2 – Constantes cinéticas de orden uno para los fotoproductos del proceso de fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. Seguimiento a $\lambda=298$ nm, $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; T=298,0 K.

RT / min	$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^{-5} / s^{-1}$
7,6 (TBZ)	$4,4 \pm 0,1$
5,7	35 ± 2
6,5	60 ± 20

Los productos de reacción con tiempos de retención a 5,7 min y 6,5 min parecen corresponderse con los procesos observados a 250 nm y 325 nm; la discrepancia es atribuible a que en el seguimiento por UV/Vis interfiere un segundo proceso cuya absorbancia disminuye a partir de 180 min. Los elevados errores observados en las constantes de velocidad de la Tabla 4.2 pueden atribuirse al hecho de haber realizado la detección a 298 nm.

4.1.1.1 Influencia de la concentración de O₂

Este estudio se llevó a cabo irradiando una disolución acuosa de TBZ ($5 \cdot 10^{-5}$ M) a 254 nm y haciendo burbujear oxígeno o argón (100 % O₂ o 0 % O₂). El suministro de gas se mantuvo de modo continuado durante los experimentos.

El seguimiento de la reacción se realizó por HPLC-PDA durante 330 min. En la Figura 4.5 se muestran observar las cinéticas obtenidas para la fototransformación directa de TBZ con diferentes concentraciones de O₂. Las cinéticas de fototransformación directa de TBZ fueron ajustadas a un modelo cinético de orden uno, en la Tabla 4.3 se recogen las respectivas constantes de velocidad y los tiempos de vida media.

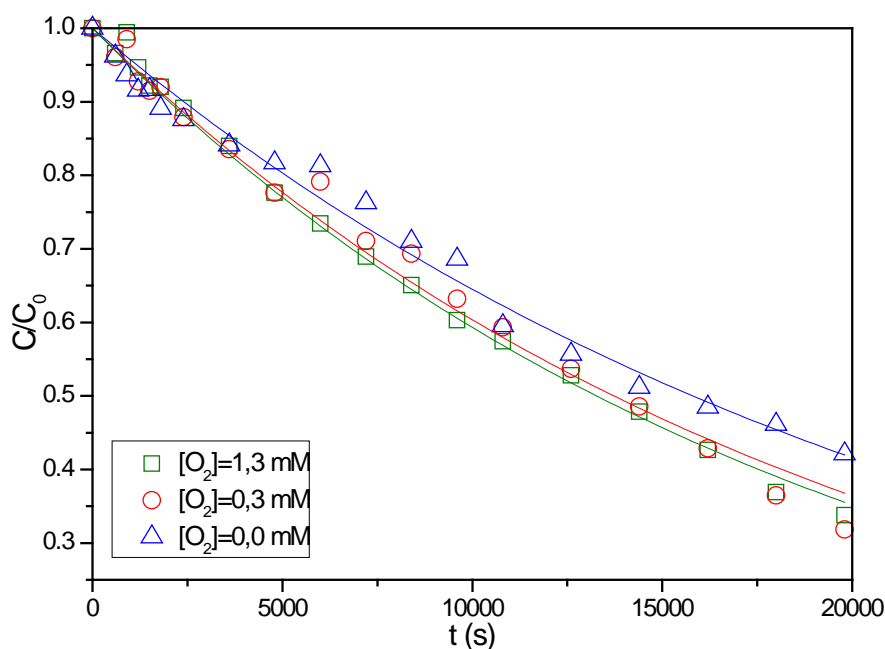


Figura 4.5 – Efecto de la concentración de O₂ disuelto en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. [TBZ]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; pH_{nat} ≈ 6,12; 5 % MeOH; T=298,0 K.

Como observa, las constantes de velocidad de reacción son estadísticamente compatibles en los tres casos, lo que indica que la fototransformación de TBZ es independiente de la concentración de O₂ disuelto, esto sugiere que durante el proceso fotoquímico no se ve involucrado el estado excitado triplete de TBZ sino que la reacción transcurre a través de su estado singlete.

Tabla 4.3 – Constantes de velocidad y tiempos de vida media para la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitado a 254 nm, con diferente concentración O₂. [TBZ]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; pH_{nat} ≈ 6,12; 5 % MeOH; T=298,0 K.

[O ₂] disuelto / mM	(k ± σ _k) · 10 ⁻⁵ / s ⁻¹	(t _{1/2} ± σ _t) / min
0,0	4,8 ± 0,2	263 ± 6
0,3	5,2 ± 0,1	221 ± 2
1,3	5,0 ± 0,1	228 ± 5

4.1.1.2 Cálculo del rendimiento cuántico de fototransformación

En general se acepta que la ecuación de la degradación fotolizada de un compuesto C viene dada por:[2-5]

$$v = \frac{dC}{dt} = -\phi_C \times I_a = -\phi_C \times I_0 \times (1 - e^{-(2,303\varepsilon_C \ell C)}) \quad (1)$$

donde ϕ_C , ε_C y C son el rendimiento cuántico de la fototransformación del compuesto, su coeficiente de absortividad molar (en este caso a 254 nm) y su concentración, respectivamente. I_a , I_0 y ℓ son, la luz absorbida por C, la intensidad de luz a 254 nm, y el camino óptico, respectivamente.

Si la concentración del compuesto absorbente es lo suficientemente baja, se puede hacer la siguiente aproximación:[2-5]

$$1 - e^{-(2,303\varepsilon_C \ell C)} \approx 2,303\varepsilon_C \ell C \quad (2)$$

de ahí se obtiene que:

$$v = -\phi_C \times I_0 \times (2,303 \times \varepsilon_C \times \ell \times C) \quad (3)$$

Por otra parte, para un modelo cinético de orden uno la velocidad de reacción es igual a:

$$v = k \times C \quad (4)$$

Así que:

$$k \times C = -\phi_C \times I_0 \times (2,303\varepsilon_C \ell C) \quad (4) \text{ y } (3)$$

Por último se obtiene que el rendimiento cuántico es:

$$\phi_C = \frac{k}{2,303 \times I_0 \times \varepsilon_C \times \ell} \quad (5)$$

El rendimiento cuántico para la fototransformación directa de TBZ a diferentes concentraciones de O₂, calculado con la Ec. 5, se recoge en la Tabla 4.4; como se observa los tres valores son estadísticamente compatibles.

Tabla 4.4 – Rendimiento cuántico para la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa excitando a 254 nm a diferentes concentraciones de O₂. [TBZ]₀ ≈ 5·10⁻⁵ M; pH_{nat} ≈ 6,12; 5 % MeOH; T=298,0 K.

[O ₂] _{disuelto} / mM	(Φ ± σ _Φ)
0,0	0,050 ± 0,003
0,3	0,050 ± 0,002
1,3	0,050 ± 0,002

Los rendimientos cuánticos calculados para la fototransformación son bajos, lo que indica que el estado excitado singlete de TBZ se desactiva, además de por esta vía, mediante procesos fotofísicos.

4.1.2 Fototransformación Catalizada

4.1.2.1 Adsorción en fase oscura

El estudio de la fototransformación catalizada de TBZ se realizó empleando como fotocatalizador el TiO₂ comercial P25 de Evonik (antes Degussa). En primer lugar se realizó el periodo de adsorción en fase oscura para establecer el equilibrio entre el fungicida y el fotocatalizador. Para ello se prepararon tres disoluciones acuosas de TBZ (5·10⁻⁵ M) a diferente pH (pH_{natural}= 6,09; pH_{ácido} = 4,55 y pH_{básico} = 9,55). La carga de catalizador utilizada fue 0,5 g·L⁻¹. El TiO₂ fue separado de las disoluciones por centrifugación.

El seguimiento del proceso se llevó a cabo durante 180 min por HPLC-PAD. En la Figura 4.6 se muestran los resultados obtenidos para los tres experimentos.

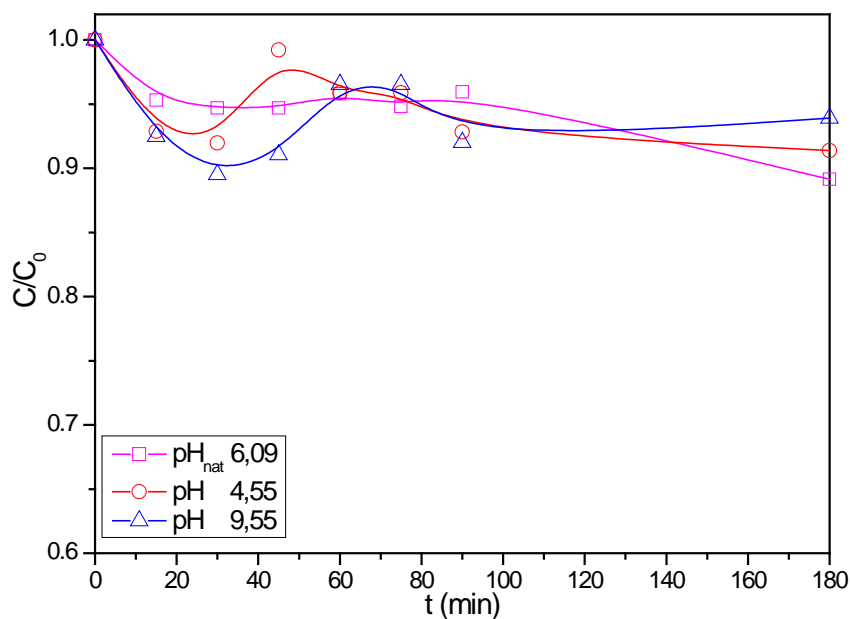


Figura 4.6 – Adsorción en fase oscura de TBZ en disolución acuosa a diferente pH sobre TiO_2 P25. Las curvas no son ajustes de los datos, simplemente unen los puntos. $[\text{TBZ}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 5 % MeOH; $[\text{P25}] = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 298,0 \text{ K}$.

Como se puede observar solo un 5,2 % de TBZ es adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador y al parecer el cambio de pH no influye en su adsorción; esto indica que la misma no tiene lugar a través de una posición ionizable en la molécula, por lo que podemos inducir que la pequeña adsorción observada tiene lugar entre los orbitales π ocupados y la superficie de TiO_2 , siendo indicativo de una interacción desfavorable entre la superficie del fotocatalizador y la molécula de TBZ.

4.1.2.2 Fase lumínica

Después del periodo de adsorción en fase oscura se llevó a cabo la degradación fotocatalítica de TBZ ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) a pH natural y pH básico. El seguimiento de la reacción se realizó por HPLC-PDA durante 300 min. En la Figura 4.7 se muestran los resultados obtenidos, en los cuales no se aprecia actividad del fotocatalizador, posiblemente debido a la baja adsorción del fungicida sobre éste (véase más arriba).

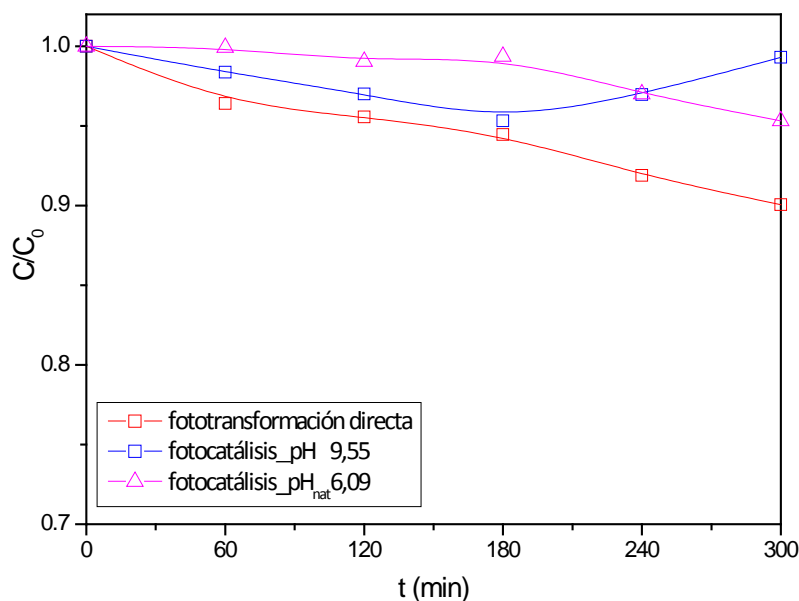


Figura 4.7– Efecto del pH en la fototransformación directa y catalizada con TiO₂ P25 de TBZ en disolución acuosa excitado a 365 nm. Las curvas no son ajustes de los datos, simplemente unen los puntos. [TBZ]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; 5 % MeOH; [P25]=0,5 g·L⁻¹; T=298,0 K.

Cabe mencionar el trabajo realizado por Calza *et al.*[6] estos autores estudiaron la fotocatalisis de TBZ empleando como fuente de irradiación una lámpara de xenón (1500 W) con un equipo que filtra las emisiones por debajo de 340 nm, la separación del fotocatalizador fue por filtración usando filtros de 0,45 μm, el flujo fotónico fue 1,35 x 10⁻⁵ einstein·min⁻¹ y la temperatura de trabajo fue 50 °C. Los autores reportaron que la fototransformación de TBZ se produjo en 120 min e identificaron algunos de sus productos intermedios (Figura 2.32). En este trabajo se probó a filtrar con un filtro de acetato de celulosa de 0,20 μm para separar el fotocatalizador, se observó que la absorbancia de TBZ disminuía, lo que indica que el TBZ quedaba retenido en el filtro (ver anexo), por este motivo se decidió separar el catalizador por centrifugación.

4.1.3 Análisis e identificación de fotoproductos

La identificación de fotoproductos se realizó por HPLC-PDA y HPLC-MS para la fototransformación directa de TBZ (5 · 10⁻⁵ M) en disolución acuosa (5 % MeOH) aireada a pH_{nat} 6,12 y excitando a 254 nm. En la Figura 4.8 se muestran tres cromatogramas por HPLC-PDA, donde se aprecia la desaparición de TBZ y la aparición de fotoproductos, de los cuales se ha identificado el fotoproducto **2**; RT

5,7 min, por comparación con una muestra auténtica por inyección de patrón, además, también ha sido identificado por HPLC-MS (Figuras 4.9 a 4.11). A los 320 min de reacción el porcentaje de este fotoproducto fue de un 30 %.

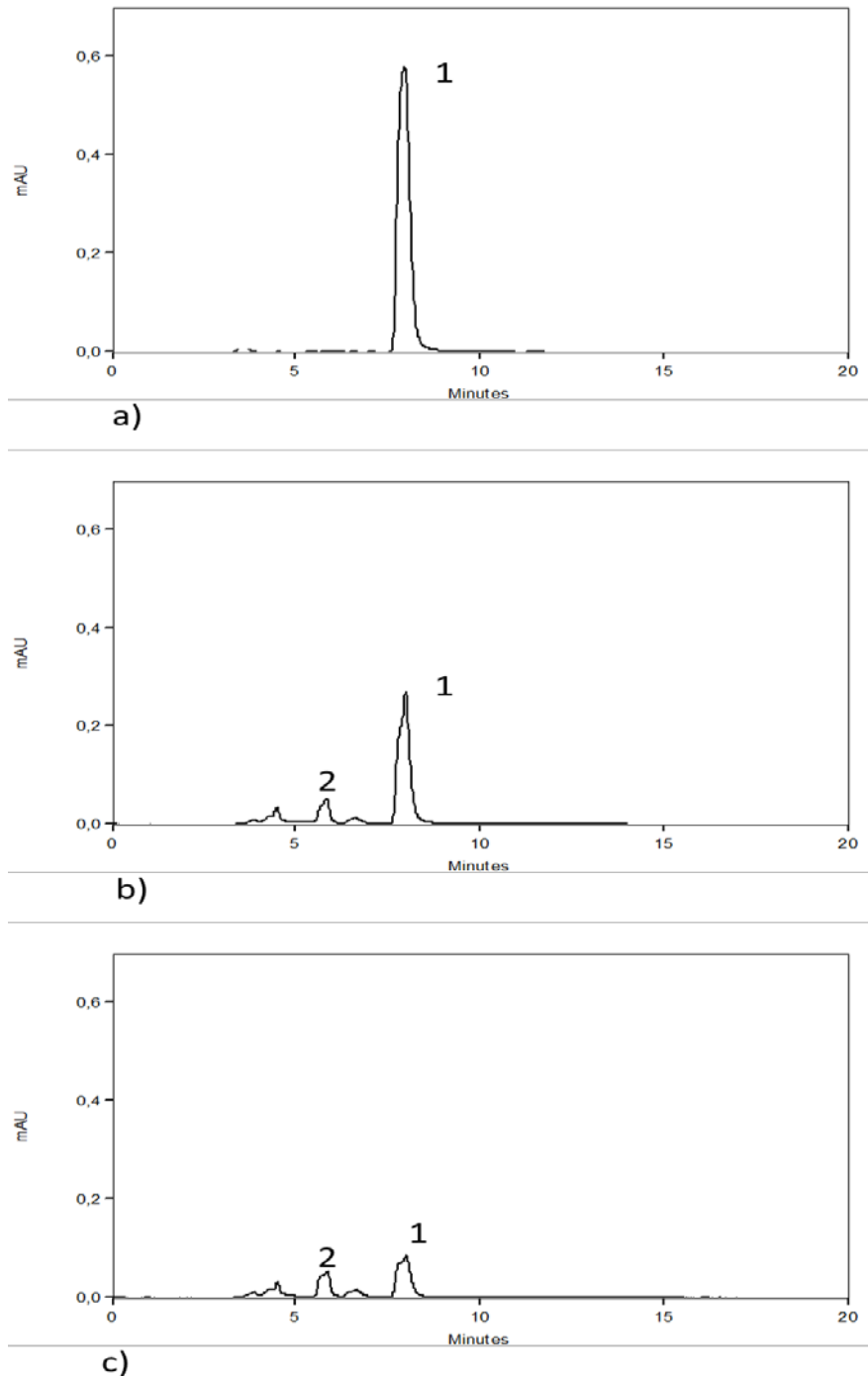


Figura 4.8 – Cromatogramas de la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, irradiado a 254 nm: (a) 0 min (b) 180 min y (c) 320 min. $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; $T = 298,0$ K.

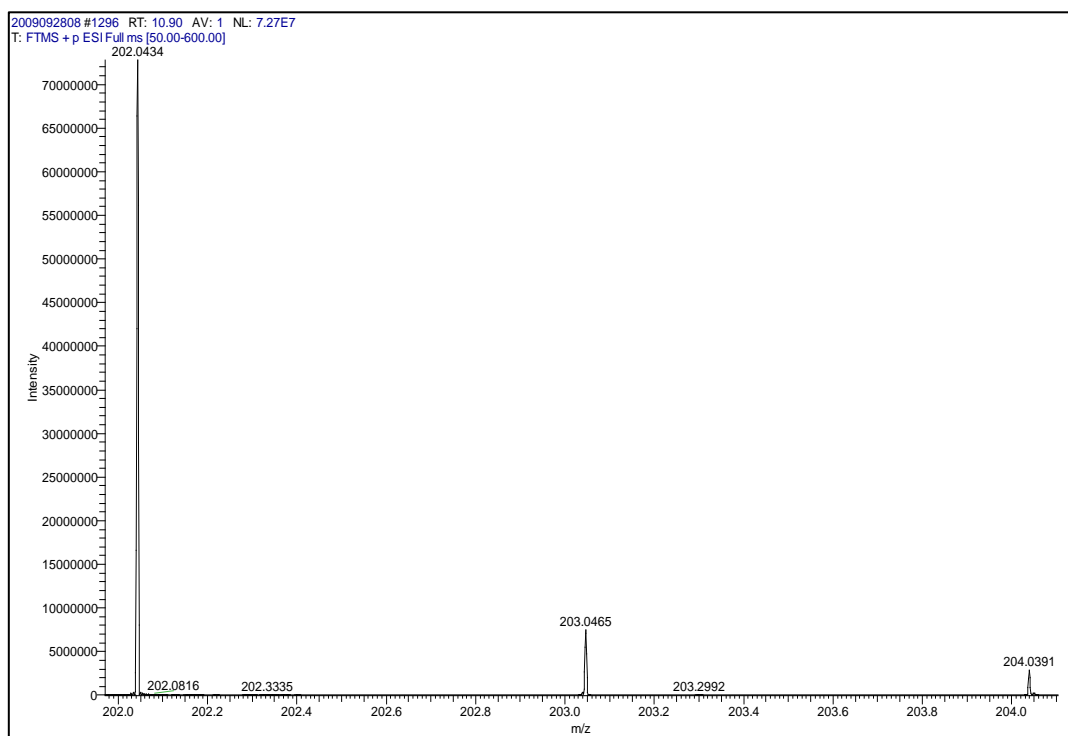
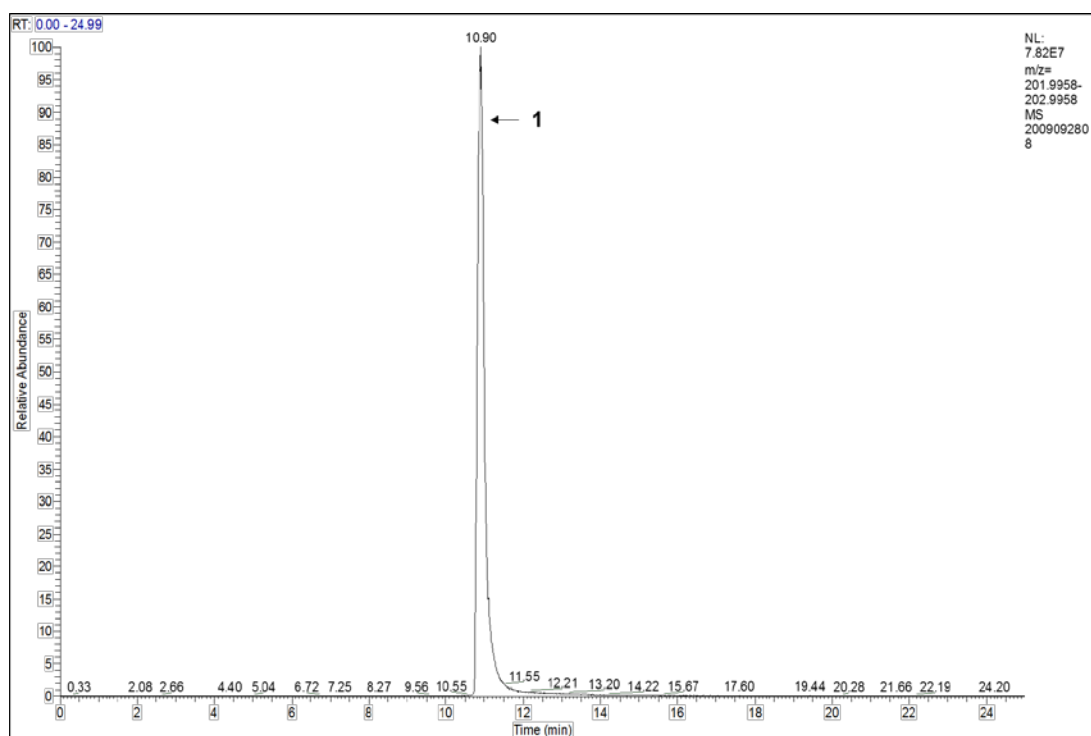


Figura 4.9 - Cromatograma para TBZ (1) por HPLC-MS en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, irradiado a 254 nm. $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; T = 298,0 K.

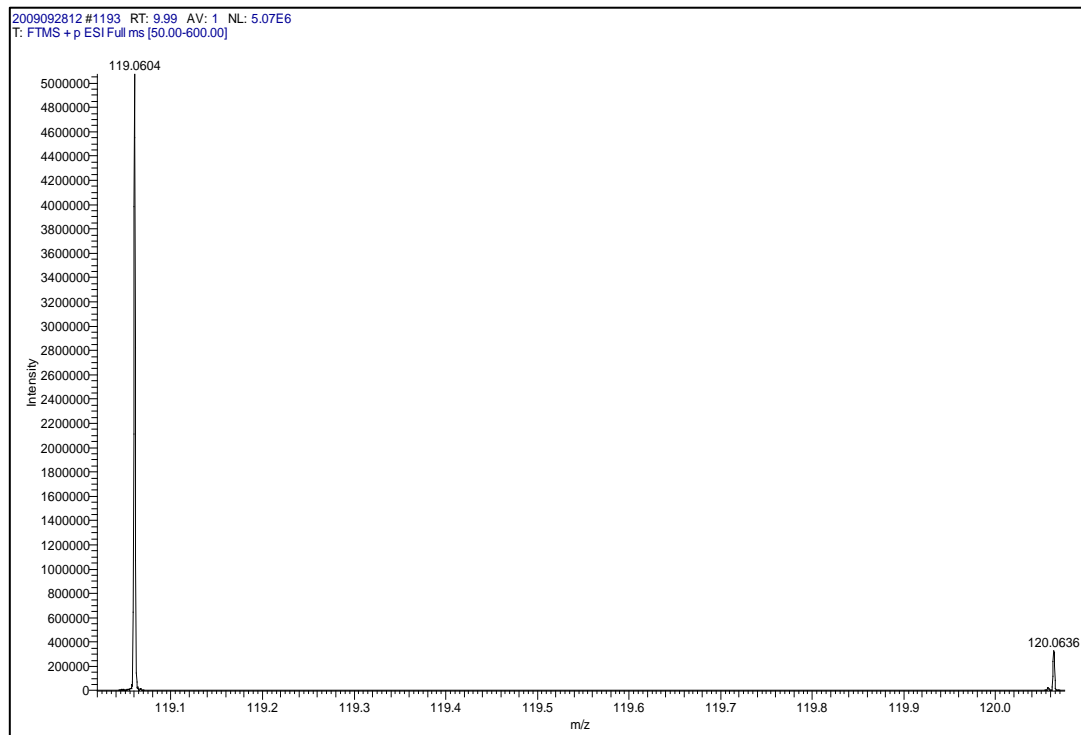
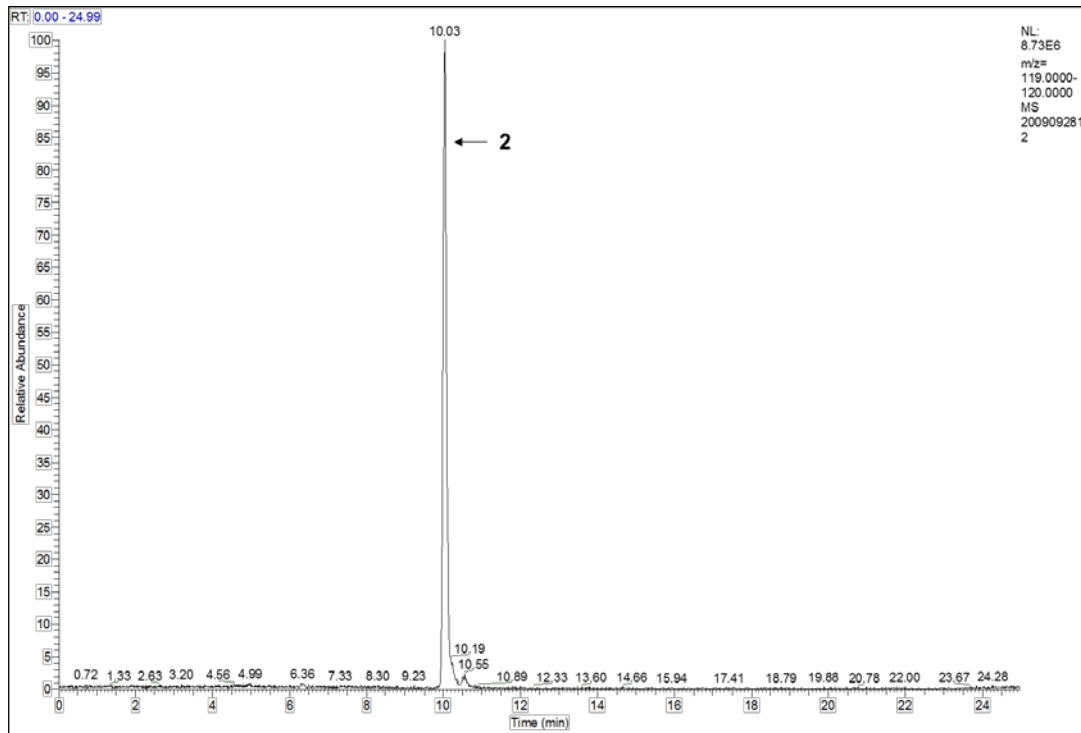


Figura 4.10 - Cromatograma para el fotoproducto **2** por HPLC-MS en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, irradiado a 254 nm. $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; T = 298,0 K.

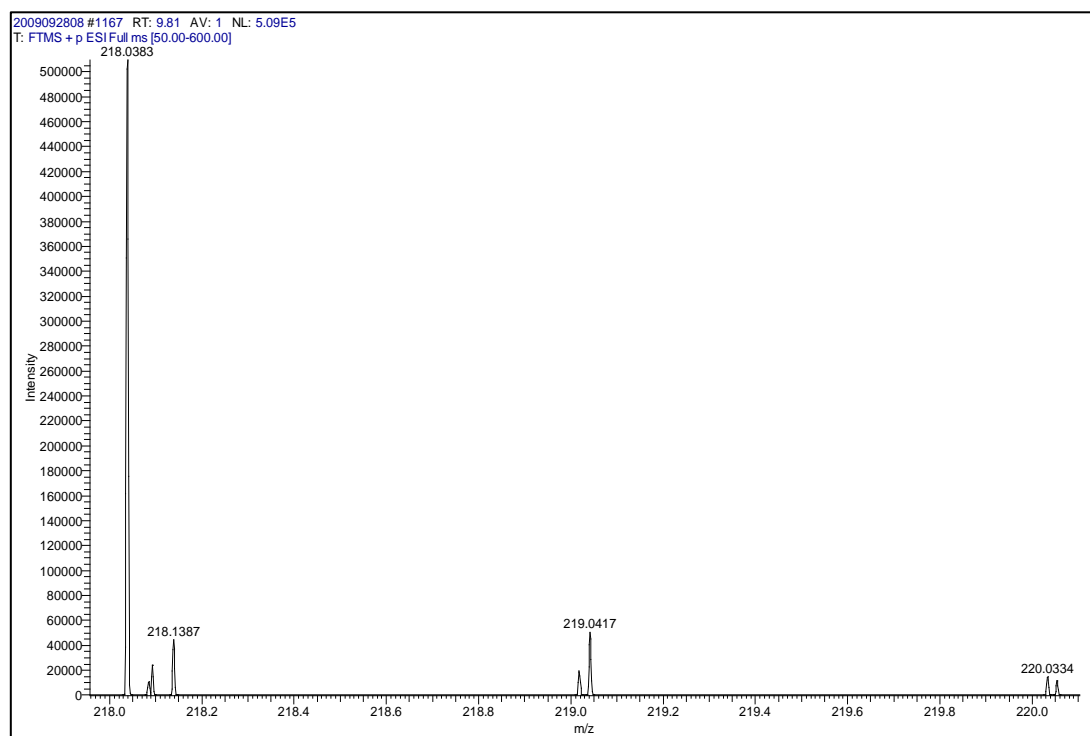
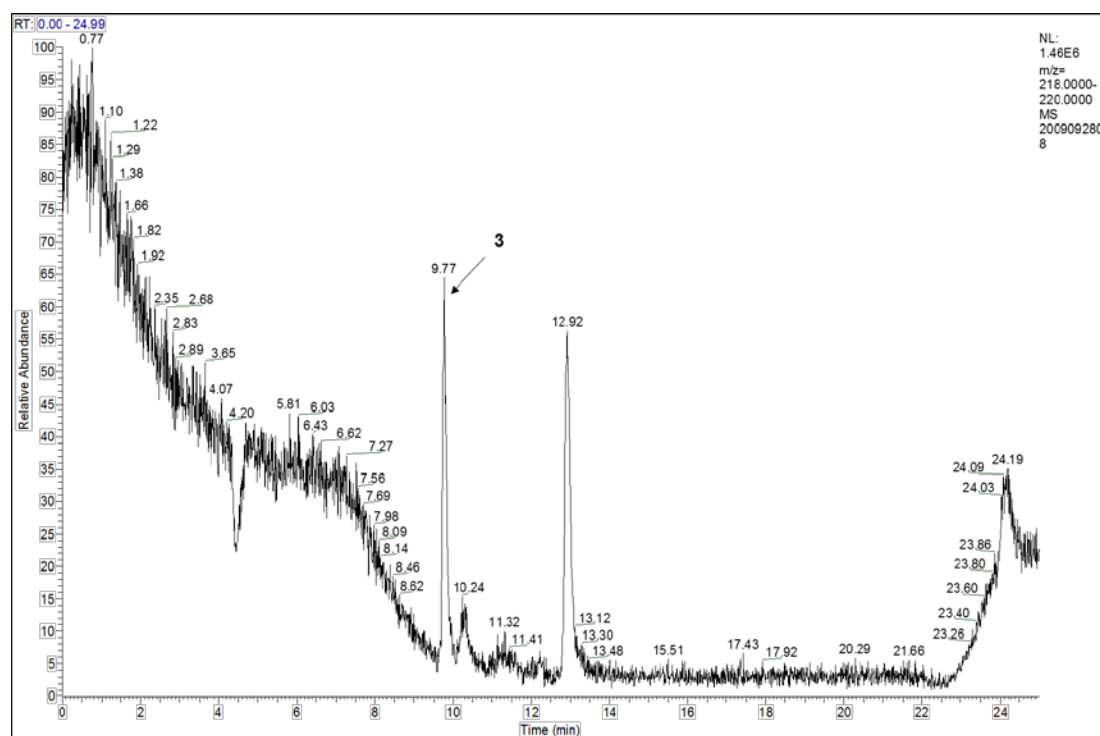
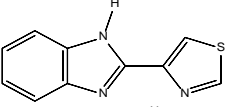
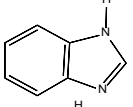
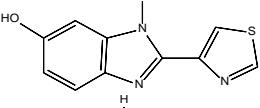
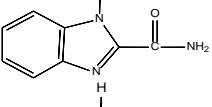
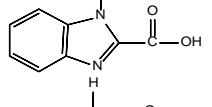
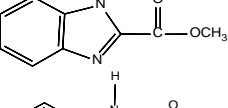
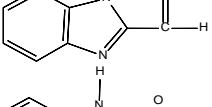
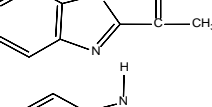
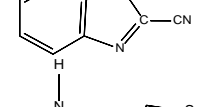
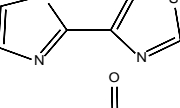
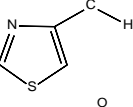
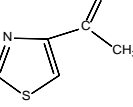
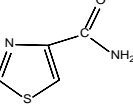
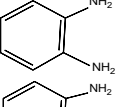
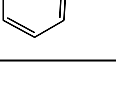


Figura 4.11 - Cromatograma para el fotoproducto **3** por HPLC-MS, en la fototransformación directa de TBZ en disolución acuosa, irradiado a 254 nm. $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; $T = 298,0$ K.

En la Tabla 4.5 se indican los fotoproductos identificados tanto por HPLC-PDA como por HPLC-MS en los anexos se muestran los respectivos cromatogramas.

Tabla 4.5 – Fotoproductos de la fototransformación directa, irradiado a 254 nm, de TBZ identificados por HPLC-MS. $[TBZ]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,12$; 5 % MeOH; $T=298,0$ K.

	Fotoproducto	m/z	m/z	
	Fórmula molecular	calculada (g/mol) [M + H]⁺	encontrada (g/mol) [M+ H]⁺	
	Estructura molecular			
1	<chem>C10H7N3S</chem>		202,0433	202,0434
2	<chem>C7H6N2</chem>		119,0604	119,0604
3	<chem>C10H8N3OS</chem>		218,0383	218,0383
4	<chem>C8H7N3O</chem>		162,0662	162,0662
5	<chem>C8H6N2O2</chem>		163,0502	163,0501
6	<chem>C9H8N2O2</chem>		177,0659	177,0659
7	<chem>C8H6N2O</chem>		147,0553	147,0552
8	<chem>C9H8N2O</chem>		161,0709	161,0709
9	<chem>C8H5N3</chem>		144,0556	144,0556
10	<chem>C6H5N3S</chem>		152,0277	152,0277
11	<chem>C4H3NOS</chem>		114,0008	114,0007
12	<chem>C5H5NOS</chem>		128,0165	128,0165
13	<chem>C4H4N2OS</chem>		129,0117	129,0117
14	<chem>C6H8N2</chem>		109,0760	109,0760
15	<chem>C6H7N</chem>		94,0651	94,0651

Los productos de reacción **2** y **4** también han sido identificados por Jacob *et al.*[7] los cuales estudiaron la degradación de TBZ mediante la exposición a la luz solar de películas delgadas de éste sobre placas de vidrio, así como por la irradiación con luz UV de una disolución de TBZ en metanol al 20 %, utilizando una lámpara de xenón-mercurio. Estos dos fotoproductos y el fotoproducto **13** también fueron identificados en un trabajo posterior realizado por Watkins,[8] quien estudió la fotodegradación de TBZ irradiando una disolución en metanol con una lámpara Hanovia de media presión (100 W) dentro de una camisa de vidrio borosilicatado. En un estudio sobre la fotooxidación de TBZ en solución de metanol al 1%, en presencia y ausencia de azul de metileno, realizado por Mahran *et al.*[9] fueron identificados los fotoproductos **2**, **4** y **6** al irradiar las disoluciones con $\lambda > 313$ nm. Además de los fotoproductos **2**, **4** y **13**, Murthy *et al.*[10] también identificaron los fotoproductos **7**, **8**, **9** y **12** al llevar a cabo la fotólisis del TBZ en disolución acuosa y en presencia de ácidos húmicos y fúlvicos irradiando a $\lambda \geq 290$ nm. Los fotoproductos **2**, **3** y **10** también han sido identificados por Calza *et al.*[6] en estudios previos de fotocatalisis heterogénea con TiO₂ Degussa P25, irradiando a $\lambda > 340$ nm. En un estudio foto-Fenton, empleando energía solar para la transformación de TBZ, realizado por Carra *et al.*[11] también se identificaron los fotoproductos **2**, **5**, **6** y **13**.

4.1.4 Mecanismo de Reacción

A la vista de los resultados cinéticos y de los fotoproductos observados, se ha propuesto un mecanismo de fotoconversión que responde a los resultados obtenidos (Figura 4.12). Dada la complejidad del proceso, no se han incluido todos los procesos secundarios. TBZ absorbe un fotón y pasa al estado singlete ¹TBZ, para luego dar lugar a los diferentes fotoproductos (**2-15**) con la participación de moléculas de agua y metanol presentes en el medio de reacción.

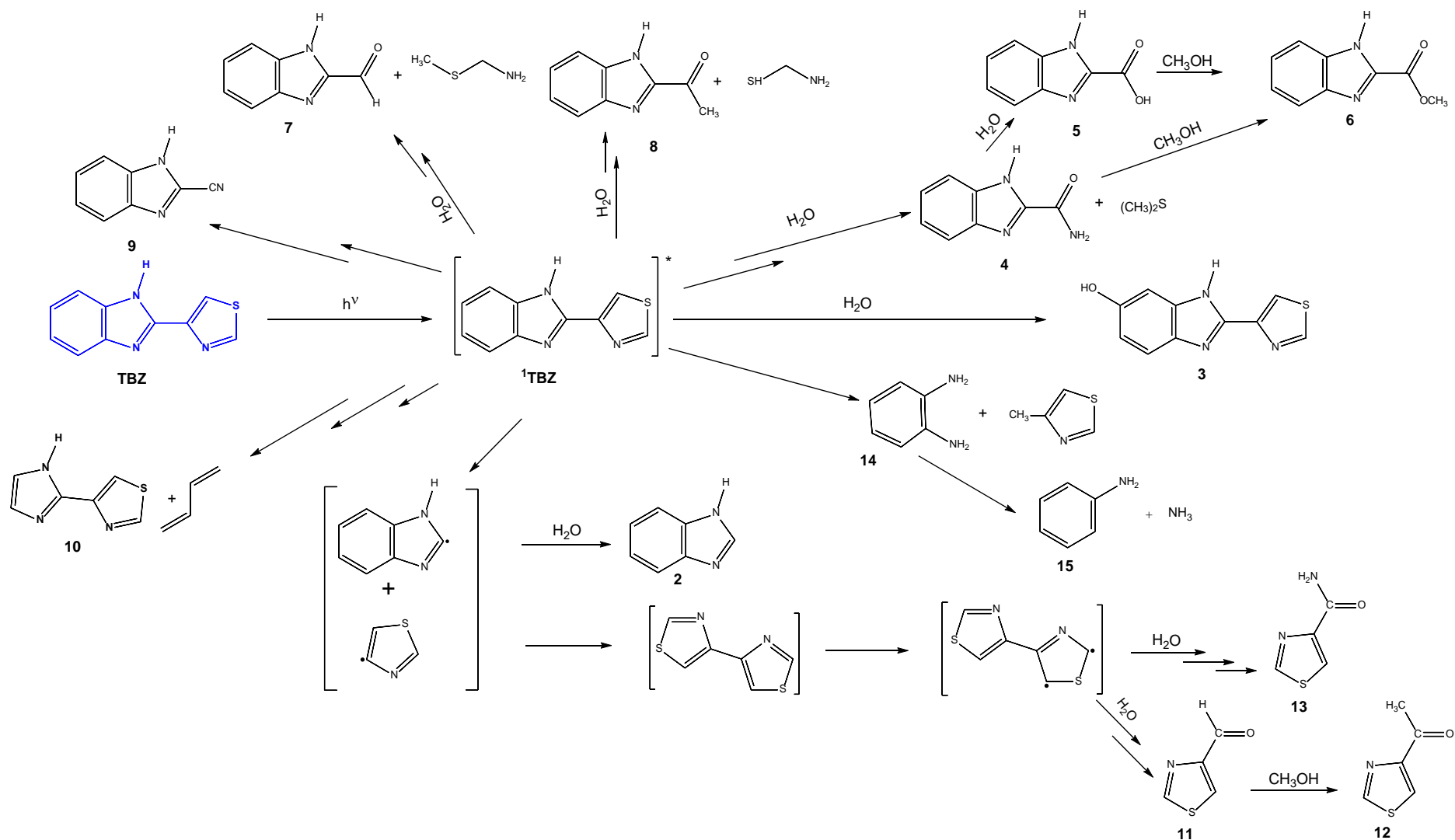


Figura 4.12 – Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación directa de TBZ excitando a 254 nm. $[\text{TBZ}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{nat}} \approx 6,12$; $T = 298,0 \text{ K}$.

4.2 Imazalil

4.2.1 Fototransformación en estado estacionario a 254 nm

El espectro UV/Vis de IMZ en disolución acuosa muestra una banda de absorción fuerte con un máximo a 220 nm que se puede atribuir a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, cuyo coeficiente de absorción molar es $\epsilon = 12750 \pm 123 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Además, se puede observar una banda de absorción débil a 270 nm ($\epsilon = 298 \pm 9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que se puede atribuir a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 4.13).

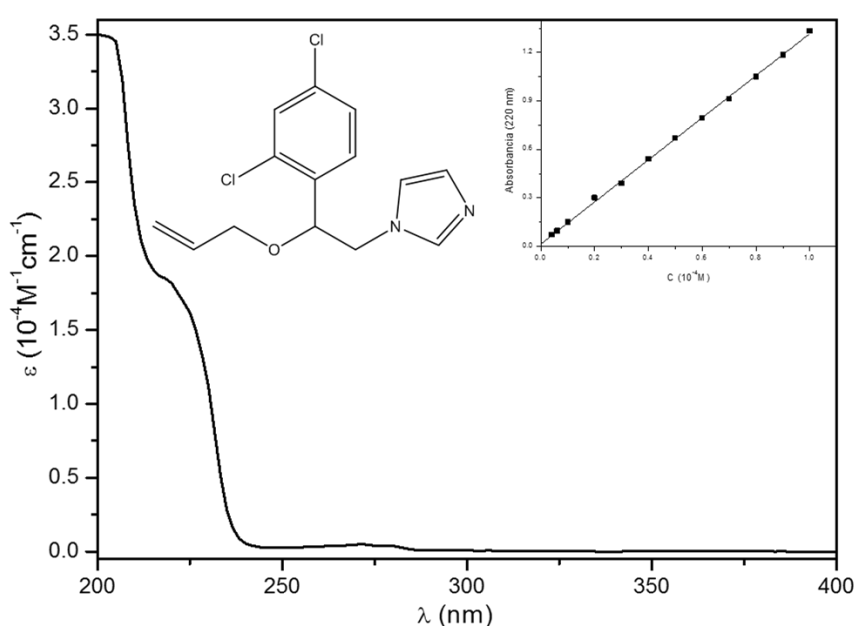


Figura 4.13 - Espectro de absorción UV/Vis y ley de Lambert-Beer para el IMZ.

La fototransformación directa de IMZ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) se estudió en disolución acuosa (2 % MeOH) en ausencia de O_2 burbujeando argón, a $\text{pH}_{\text{nat}}=6,40$, irradiando a 254 nm. En estas condiciones, teniendo en cuenta el pK_a de IMZ ($\text{pK}_a = 6,53$ [12]), este se encuentra tanto en su forma, como en su forma neutra, con una ligera preponderancia de la forma protonada. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por espectrometría UV/Vis y HPLC-PDA durante 180 min.

El porcentaje de fototransformación de IMZ fue del 72 % en 180 min; sin embargo, al determinar el TOC inicial ($681 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) y final ($676 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) de la reacción los resultados mostraron que solo hubo un 0,7 % de mineralización en dicho periodo de tiempo. Además, se midió el TON inicial ($1,78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) y final ($0,72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) obteniéndose un 59,5 % de mineralización. Estos resultados

sugieren la formación de fotoproductos cuya fórmula estructural no contiene átomos de nitrógeno.

En la Figura 4.14 se puede observar la evolución del espectro UV/Vis durante la irradiación con luz de 254 nm. Se aprecia que la banda de 220 nm disminuye en intensidad y aumenta la banda a 270 nm. A 230 nm se aprecia un punto isobéptico, lo cual es un indicativo de que se trata de un proceso limpio.

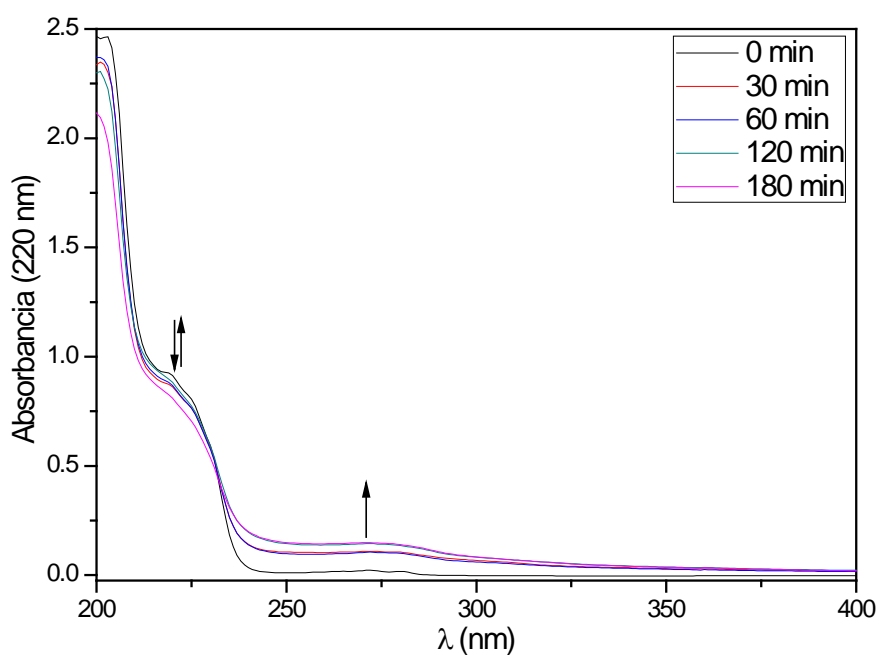


Figura 4.14 – Evolución del espectro UV/Vis para la fototransformación de IMZ excitando a 254 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; $T = 298,0$ K.

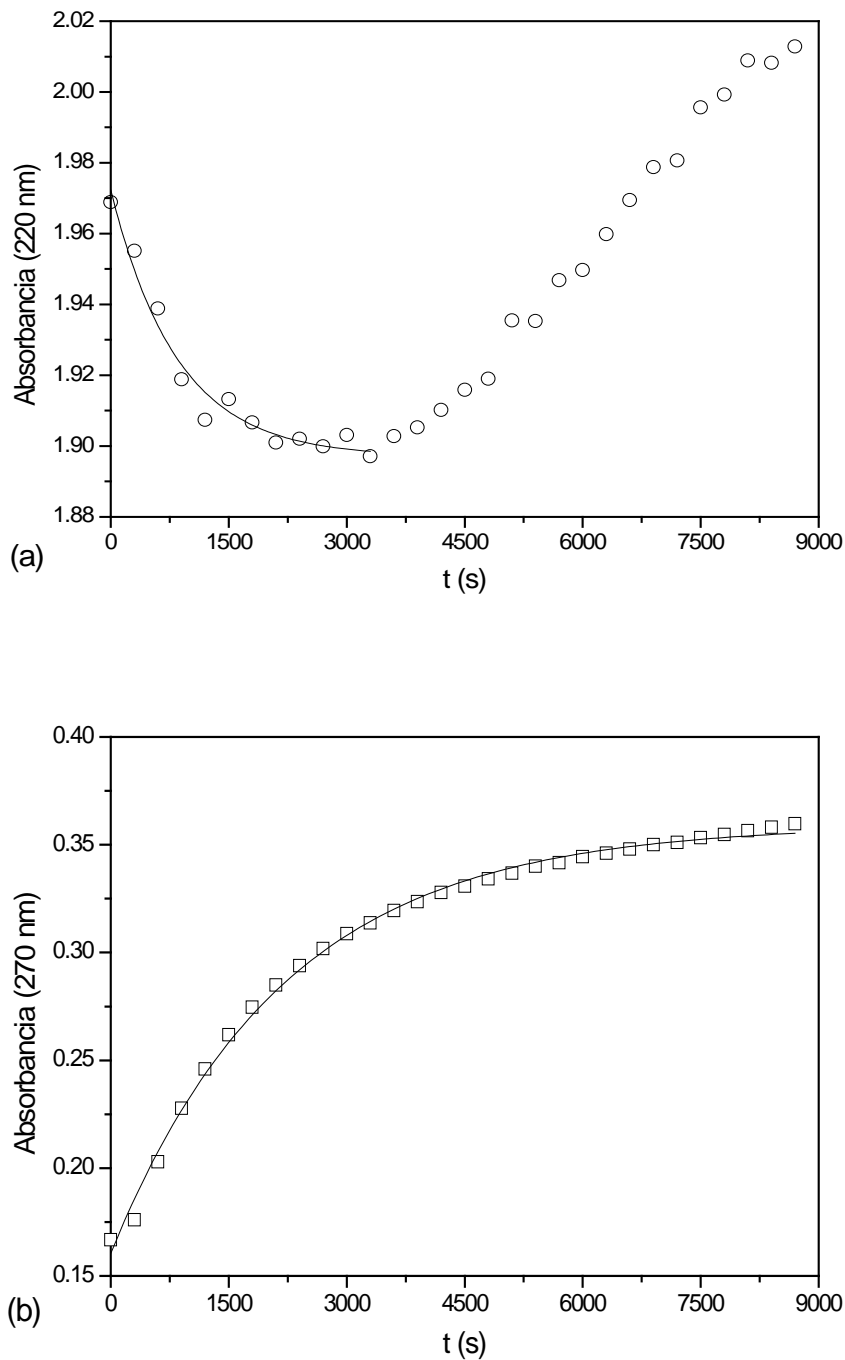


Figura 4.15 – Variación temporal de la absorbancia en la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. Seguimiento a λ : a) 220 nm y b) 270 nm. $[\text{IMZ}]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $\text{pH}_{\text{nat}} \approx 6,40$; 2 % MeOH; $T = 298,0$ K.

Como muestra la Figura 4.15a, la cinética del proceso inicial se siguió mediante el estudio de la disminución de la absorbancia de IMZ a 220 nm durante la primera hora, ya que a partir de este tiempo se observa el aumento de banda como consecuencia de la aparición de un fotoproducto; también se aprecia el

aumento de la absorción a 270 nm (Figura 4.15b). En Tabla 4.6 se recogen las constantes cinéticas a estas dos longitudes de onda. Las cinéticas de fototransformación directa de IMZ fueron ajustadas a un modelo cinético de orden uno. De los valores obtenidos se sigue que el primer proceso a 220 nm es más rápido que el segundo, y también más rápido que el que se observa a 270 nm.

Tabla 4.6 – Constantes cinéticas para la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 0,2 % MeOH; T = 298,0 K.

λ (nm)	$(k_1 \pm \sigma_k) \cdot 10^{-4} / s^{-1}$	$(k_2 \pm \sigma_k) \cdot 10^{-4} / s^{-1}$
220	11 ± 2	$1,0 \pm 0,4$
270	$4,5 \pm 0,1$	-

En el seguimiento realizado por HPLC-PDA, con el diodo 270 nm, se apreció la desaparición de IMZ (RT 13,62 min) acompañada de la aparición de dos fotoproductos (RT 3,03 y 5,72 min). En la Figura 4.16 y en la Tabla 4.7 se recogen las cinéticas observadas y sus constantes de velocidad. Las cinéticas fueron ajustadas a un modelo cinético de orden uno.

Tabla 4.7 - Constantes cinéticas de orden uno para los fotoproductos del proceso de fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; T = 298,0 K.

RT / min	$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^{-4} / s^{-1}$
13,62 (IMZ)	5 ± 1
5,72	5 ± 2
3,03	$1,7 \pm 0,8$

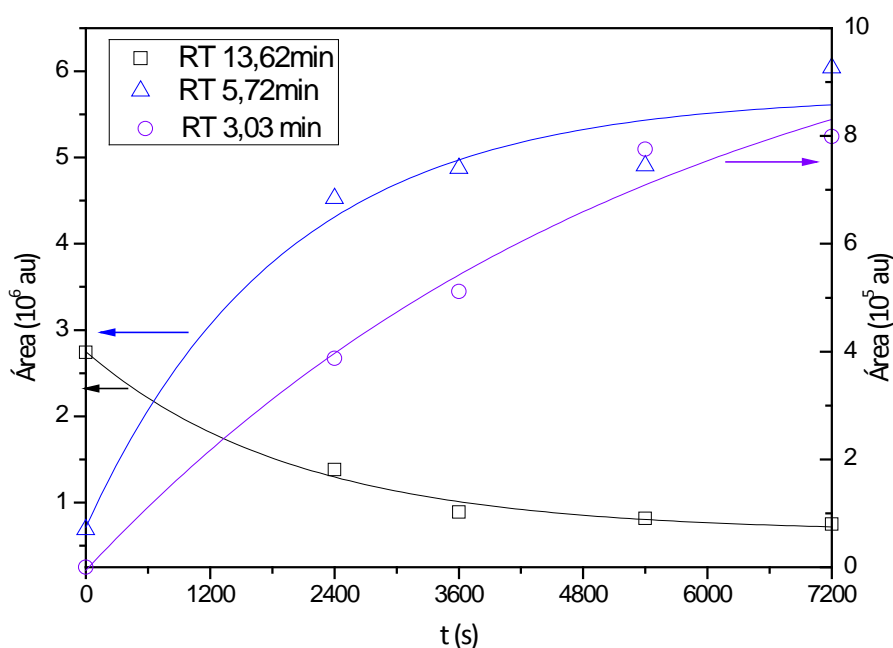


Figura 4.16– Cinéticas de orden uno para los fotoproductos del proceso de fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; $T = 298,0$ K.

Como se observa, el producto de reacción a 5,72 min [$k=(5 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$] se corresponde con el producto observado por UV/Vis a 270 nm [$k_1 = (4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$]. Igualmente el producto con tiempo de retención 3,03 min [$k=(1,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$] se corresponde con el observado por UV/Vis a 220 nm [$k_2 = (1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$].

4.2.1.1 Influencia de la concentración de O₂

Este estudio se llevó a cabo irradiando una disolución acuosa de IMZ ($2 \cdot 10^{-4}$ M) a 254 nm y haciendo burbujear oxígeno o argón (100 % O₂ o 0 % O₂). El suministro de gas se mantuvo de modo continuado durante los experimentos.

En la Figura 4.17 se pueden observar las cinéticas de fototransformación de IMZ obtenidas en cada experimento, cuyo seguimiento se realizó por HPLC-PAD. En la Tabla 4.8 se muestran las constantes de velocidad, los tiempos de vida media y los rendimientos cuánticos para los diferentes procesos. Las cinéticas de fototransformación directa de IMZ fueron ajustadas a un modelo cinético de primer orden.

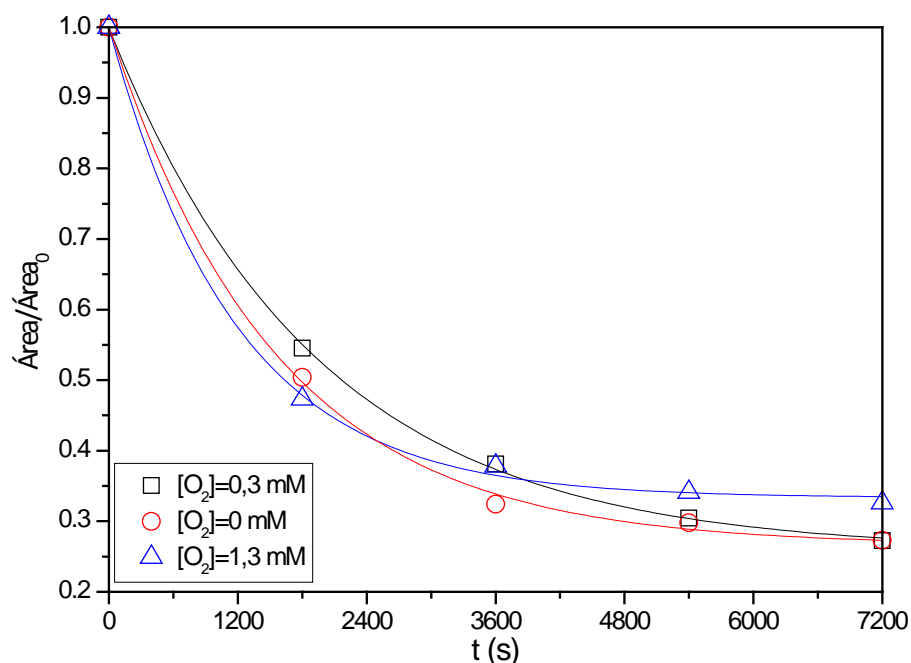


Figura 4.17– Efecto de la concentración de O_2 disuelto sobre las cinéticas de orden uno para la fototransformación de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M; $pH_{nat} = 6,40$; $T = 298,0$ K, seguimiento por HPLC-PAD

Como se puede observar las constantes de velocidad de reacción son del mismo orden de magnitud en los tres casos, lo que indica que la fototransformación de IMZ es independiente de la concentración de O_2 disuelto; esto sugiere que durante el proceso fotoquímico no se ve involucrado el estado excitado triplete de IMZ, sino que la reacción transcurre a través de su estado excitado singlete. Los rendimientos cuánticos porcentuales son superiores al 100%. Esto se interpreta como evidencia de que se producen reacciones en cadena.

Tabla 4.8 - Constantes de velocidad, tiempos de vida media y rendimientos cuánticos para la fototransformación directa de IMZ con diferente concentración O_2 . $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; $T = 298,0$ K.

$[O_2]_{disuelto} / mM$	$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^{-4} / s^{-1}$	$(t_{1/2} \pm \sigma_t) / min$	$(\Phi \pm \sigma_\Phi)$
0,0	$6,4 \pm 0,4$	18 ± 1	35 ± 5
0,3	$5,2 \pm 0,2$	$22,4 \pm 0,7$	28 ± 3
1,3	$8,5 \pm 0,6$	14 ± 1	47 ± 7

4.2.1.2 Análisis e Identificación de fotoproductos

La identificación de fotoproductos se realizó por HPLC-PDA y HPLC-MS para la fototransformación directa de IMZ ($2 \cdot 10^{-4}$ M) en disolución acuosa (2 % MeOH) en ausencia de O_2 a pH_{nat} 6,40 e irradiado a 254 nm. En la Figura 4.18 se muestran dos cromatogramas, en los cuales se aprecia la desaparición de IMZ y la aparición de fotoproductos. Se han identificado dos fotoproductos (**8** con RT de 3,0 min y **11** con RT de 5,7 min) mediante comparación con muestras auténticas por inyección de patrones, además, también han sido identificados por HPLC-MS (Figuras 4.19 a 4.21).

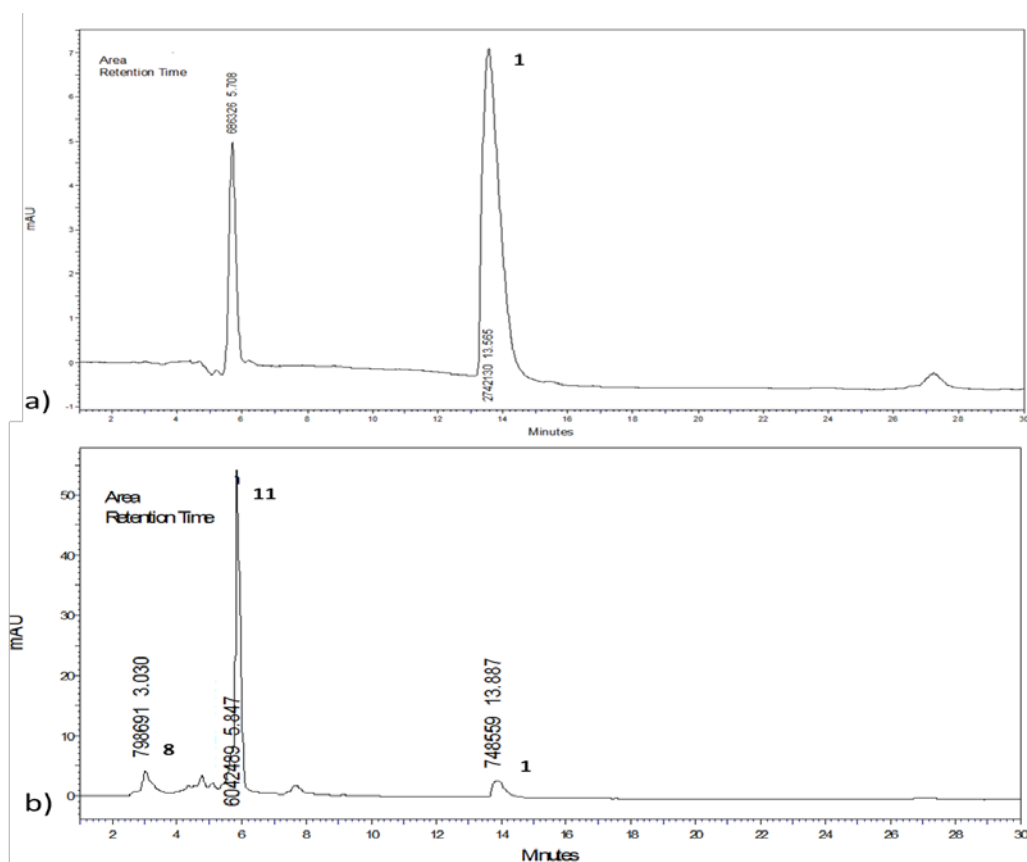


Figura 4.18 – Cromatogramas de la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm con diferente escala a: (a) 0 min y (b) 100 min. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; $T = 298,0$ K.

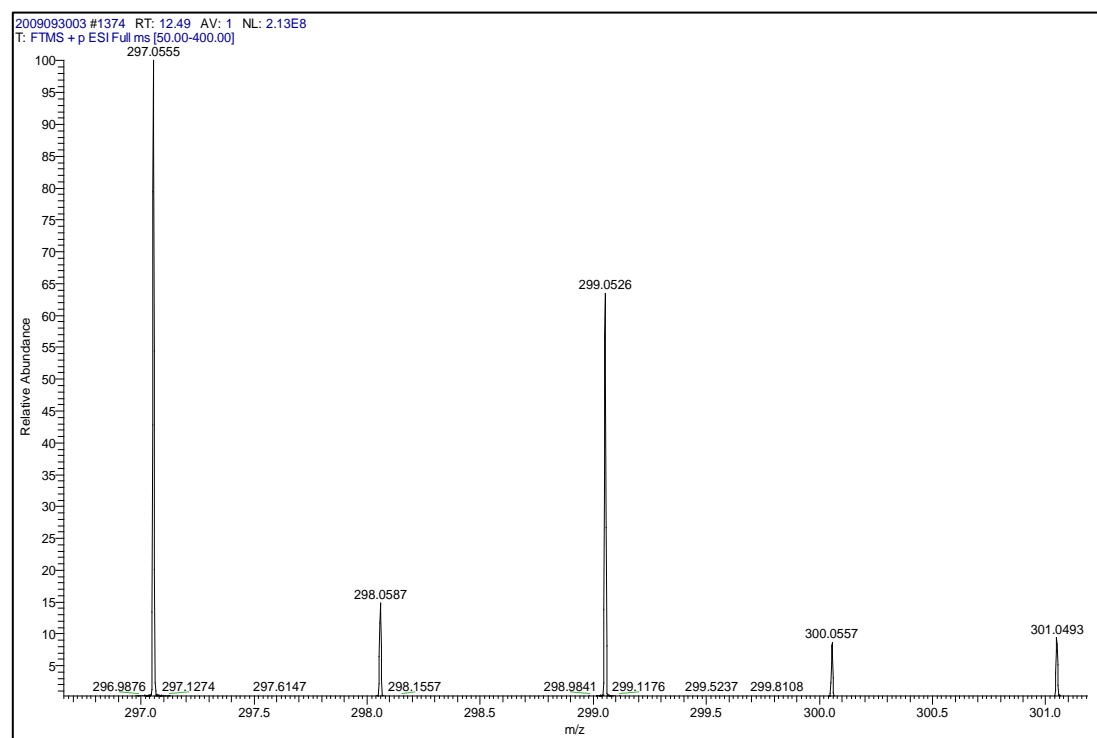
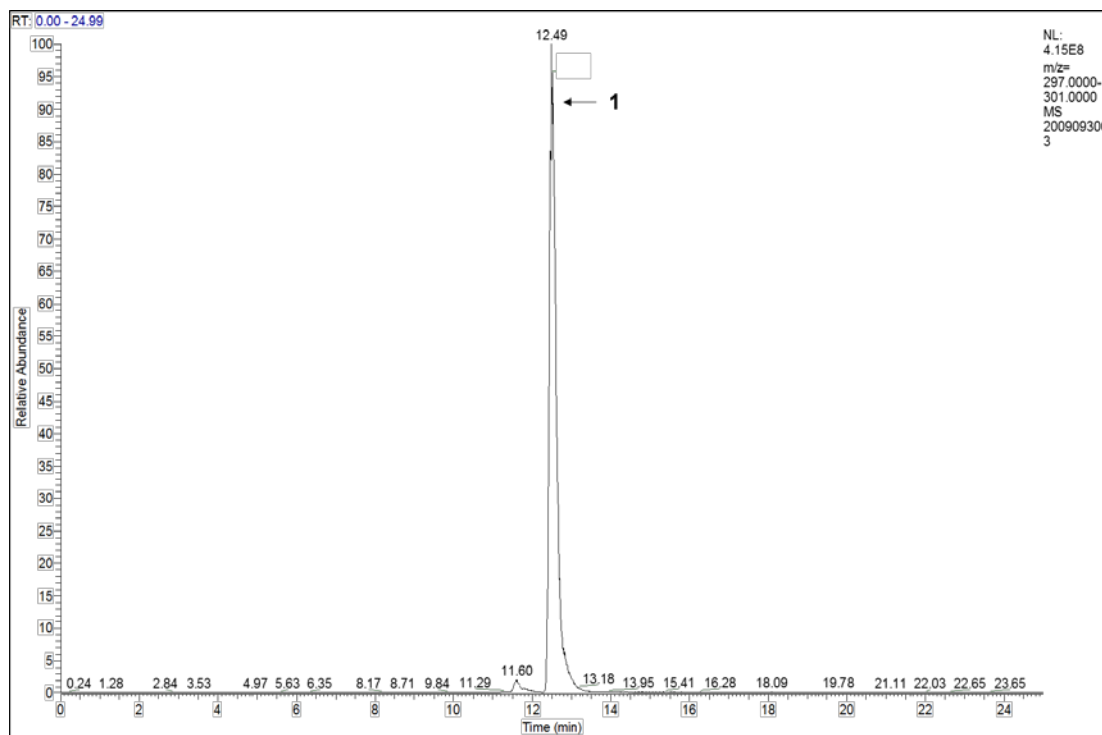


Figura 4.19 – Cromatograma para IMZ (1) por HPLC-MS en la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; $T = 298,0$ K.

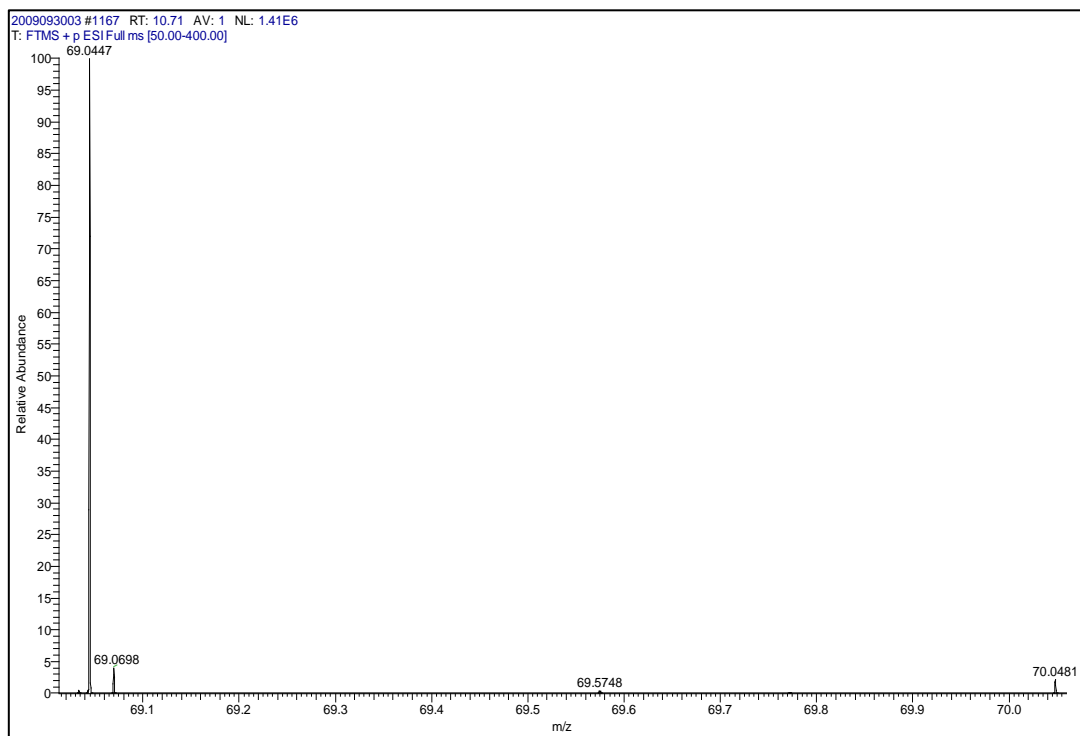
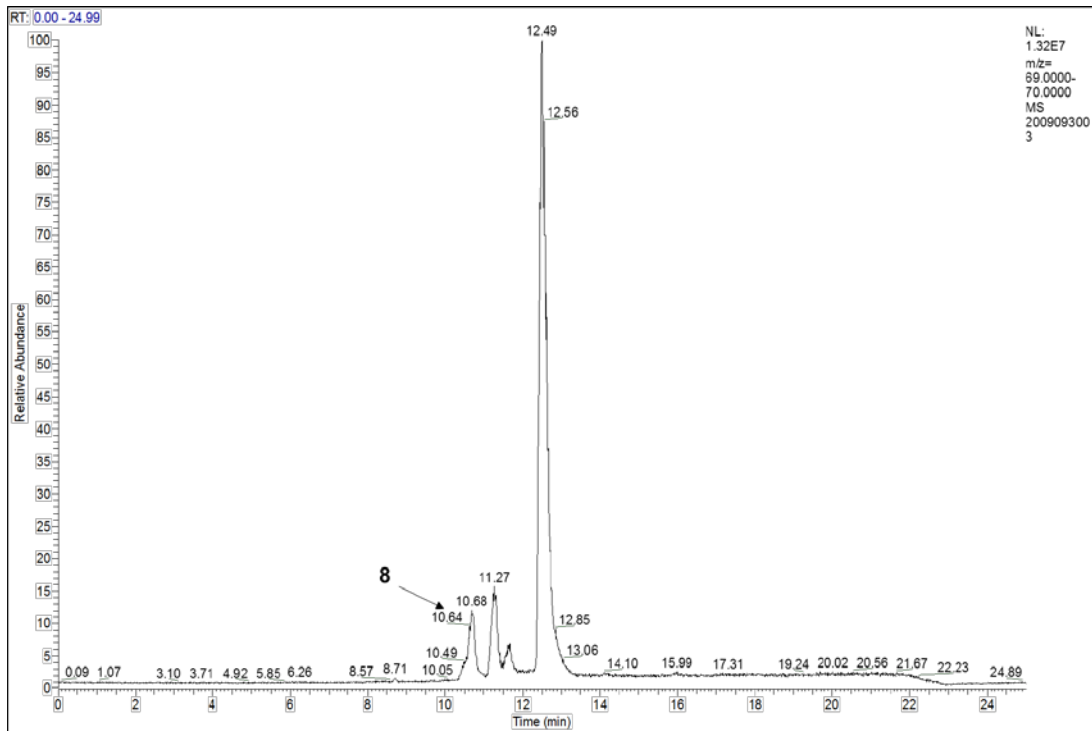


Figura 4.20 - Cromatograma para el fotoproducto **8** por HPLC-MS en la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; T = 298,0 K.

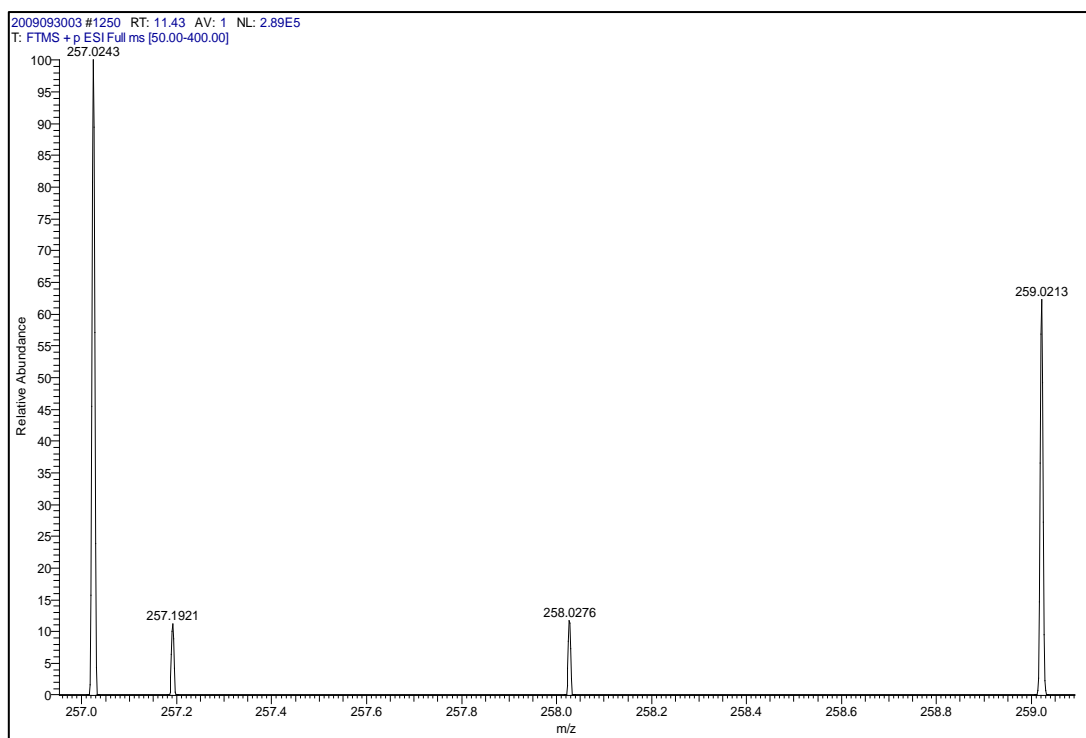
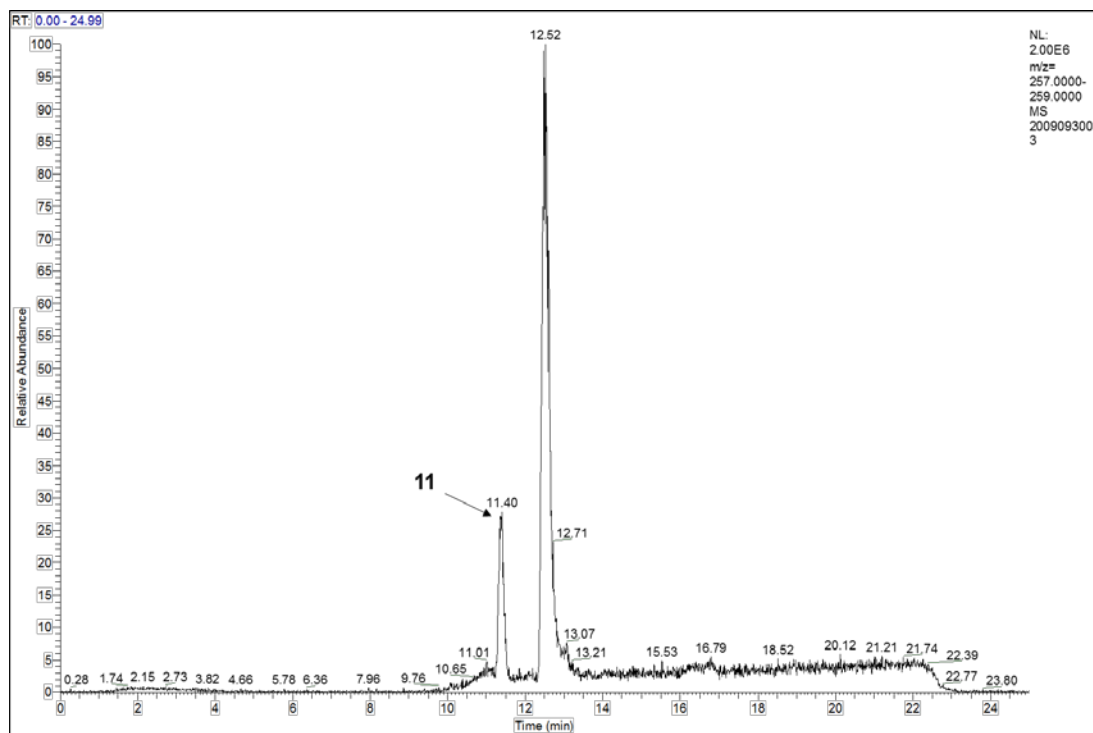


Figura 4.21 - Cromatograma para el fotoproducto **11** por HPLC-MS en la fototransformación directa de IMZ en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; T = 298,0 K.

En la Tabla 4.9 se recogen los fotoproductos identificados por HPLC-PDA y HPLC-MS. Los respectivos cromatogramas se muestran en los anexos.

Tabla 4.9- Fotoproductos de la fototransformación directa de IMZ excitado a 254 nm identificados por HPLC-MS. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; T = 298,0 K.

	Fórmula molecular	Fotoproducto Estructura molecular	m/z calculada (g/mol) $[M + H]^+$	m/z encontrada (g/mol) $[M + H]^+$
1	$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$		297,0556	297,0555
2	$C_6H_4Cl_2$		146,9763	146,9760
3	$C_5H_6N_2O_2$		127,0502	127,0502
4	$C_6H_5ClO_2$		145,0051	145,0050
5	$C_7H_6Cl_2$		160,9919	160,9919
6	$C_5H_8N_2$		97,0760	97,0760
7	$C_4H_6N_2$		83,0604	83,0603
8	$C_3H_4N_2$		69,0447	69,0447
9	$C_{11}H_{11}ClN_2O_2$		239,0582	239,0582
10	$C_{14}H_{16}Cl_2N_2O_3$		331,0611	331,0612
11	$C_{11}H_{10}Cl_2N_2O$		257,0243	257,0243
12	$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_2$		313,0505	313,0505
13	$C_{14}H_{16}Cl_2N_2O_4$		277,1183	277,1183

El producto de reacción **11**, también hallado por Hernández *et al.*[14] al estudiar la fotodegradación de IMZ irradiando, durante 15 días con una lámpara de Hg de 250 W ($\lambda=254$ nm), muestras reales de agua superficial y subterránea de la región mediterránea española enriquecidas con 500 ng/mL de cada pesticida. En estudios previos de fotocatalisis heterogénea con TiO₂, los fotoproductos **10**, **11** y **12** han sido identificados por diferentes autores: Hazime *et al.*[15] utilizando una lámpara HPK 125 W, cuya principal longitud de onda de emisión es 365 nm, y Santiago *et al.*[16, 17] irradiando desde 300 a 400 nm con un solarium HB175.

4.2.1.3 Mecanismos de Reacción

A la vista de los resultados cinéticos y de los fotoproductos observados se propone el mecanismo de fotoconversión mostrado en la Figura 4.22, que dada su complejidad no incluye todos los procesos secundarios; además, aunque en la Tabla 4.8 se indican la existencia de reacciones en cadena, aquí no se describen, ya que no hay evidencias experimentales. IMZ absorbe un fotón y pasa al estado singlete ¹IMZ, que reacciona con las moléculas de agua, dando lugar a los diferentes fotoproductos con pérdida de H[•], Cl⁻ y HO[•].

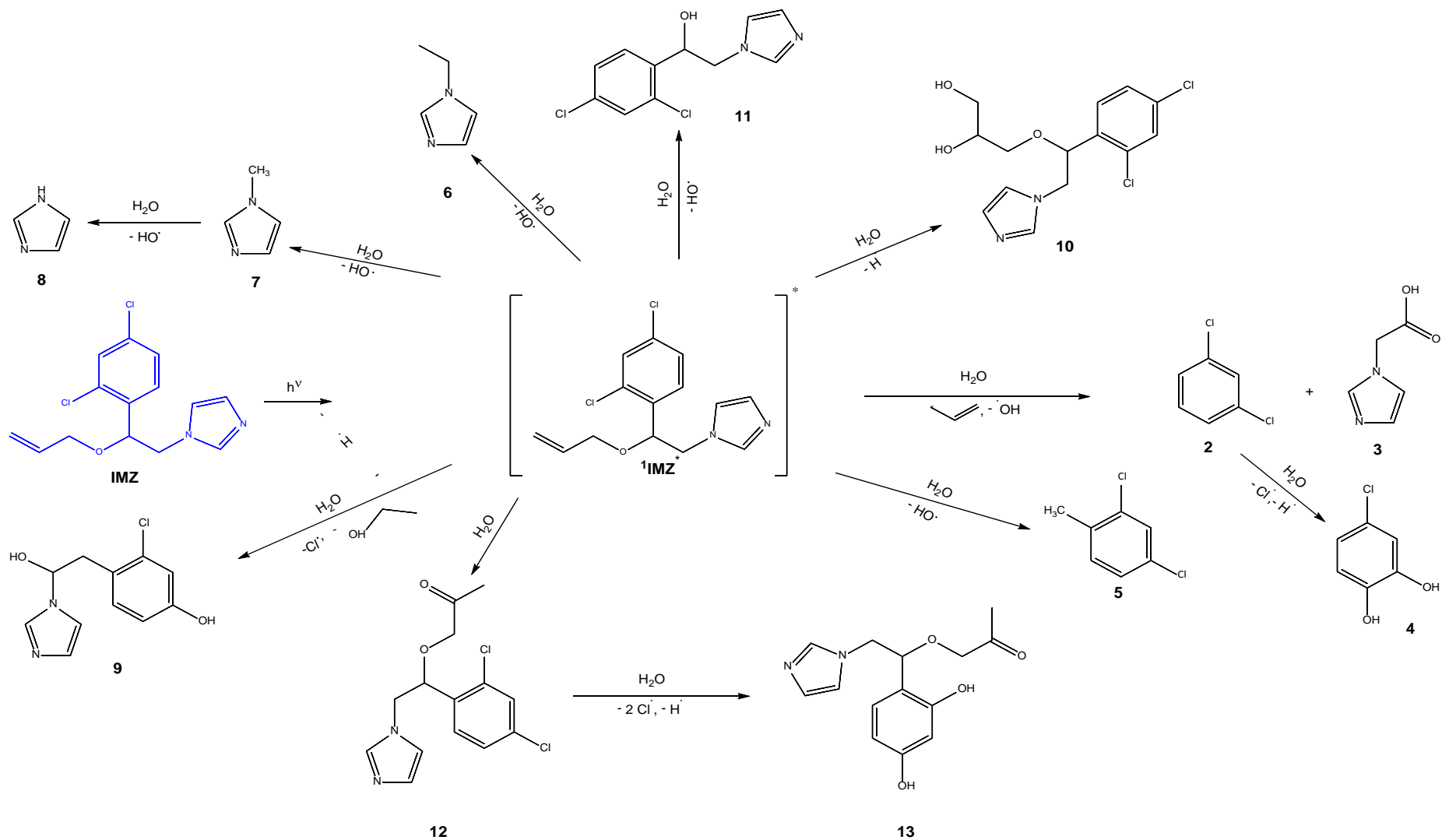


Figura 4.22 – Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación directa de IMZ irradiado a 254 nm. $[\text{IMZ}]_0 \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{nat}} \approx 6,40$; $T = 298,0 \text{ K}$.

4.2.2 Fototransformación Catalizada

4.2.2.1 Adsorción en Fase Oscura

La adsorción juega un papel muy importante en las reacciones fotocatalizadas, resultando decisiva en la evolución de los procesos fotocatalíticos.[13]

El modelo de adsorción de Langmuir asume que existe un equilibrio de adsorción-desorción, que el número de sitios de adsorción activos es fijo, que siguen una distribución regular sobre la superficie, que todos ellos son equivalentes, y que un sitio activo sólo puede ser ocupado por una única molécula de sustrato en una determinada configuración, la misma para todos los sitios activos. Asimismo, se supone que no existe interacción entre moléculas adsorbidas en posiciones adyacentes, y por lo tanto, el calor de adsorción del sustrato es idéntico para todos los sitios e independiente del grado de recubrimiento superficial. El modelo de Langmuir no contempla la formación de multicapas de adsorbente.

Normalmente la adsorción del sustrato sobre el fotocatalizador se expresa en función de la concentración del primero en el equilibrio:

$$\theta = \frac{K_{ads}C_{eq}}{1+K_{ads}C_{eq}} \quad (6)$$

donde θ es la fracción de centros ocupados por el sustrato expresado como $Q_{ads}/Q_{máx}$, C_{eq} es la concentración de sustrato tras alcanzar el equilibrio de adsorción, Q_{ads} es la concentración de sustrato adsorbida tras alcanzar el equilibrio de adsorción expresada en $C_0 - C_{eq}$, C_0 es la concentración inicial de sustrato antes de la adsorción y K_{ads} es la constante de equilibrio para la adsorción del sustrato.

Para el estudio del proceso de adsorción en fase oscura se prepararon disoluciones de IMZ a diferente concentración, a pH natural (6,40) y se mantuvo constante la carga de TiO_2 P25 ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). El TiO_2 fue separado de las disoluciones acuosas empleando filtros de membrana de nitrato de celulosa $0,45 \mu\text{m}$. El proceso se llevó a cabo durante dos horas y luego se procedió a calcular la concentración en equilibrio (Figura 4.23).

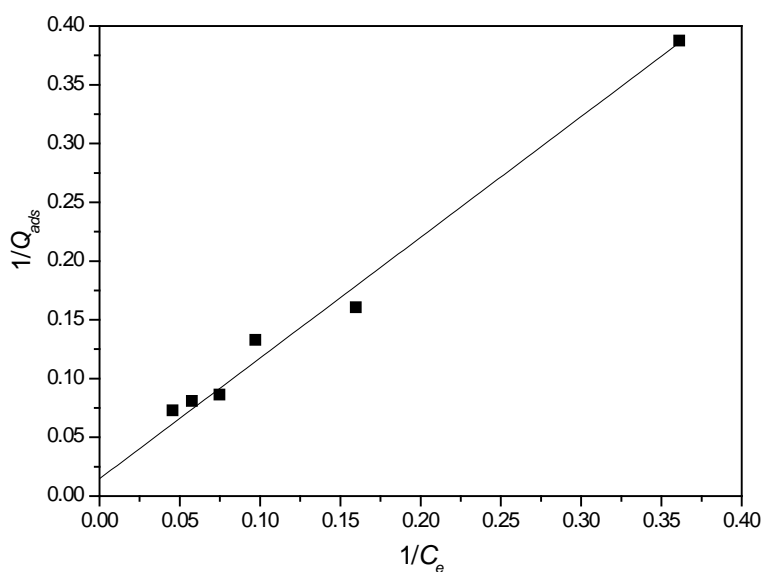


Figura 4.23 - Isotherma de Langmuir linealizada para la adsorción en fase oscura de IMZ en disolución acuosa sobre el TiO_2 P25. $[P25]=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $pH_{nat}= 6,40$; $T=298,0 \text{ K}$.

Se observa que la isoterma obtenida, linealizada de acuerdo con la Ec. 6, se ajusta bien al modelo de Langmuir. El máximo de IMZ adsorbido sobre TiO_2 P25 obtenido fue $50 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{TiO}_2)^{-1}$, que corresponde a una cobertura máxima de $1,94 \text{ molécula}\cdot\text{nm}^{-2}$ y la constante de equilibrio de adsorción fue $(6180 \pm 3360) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

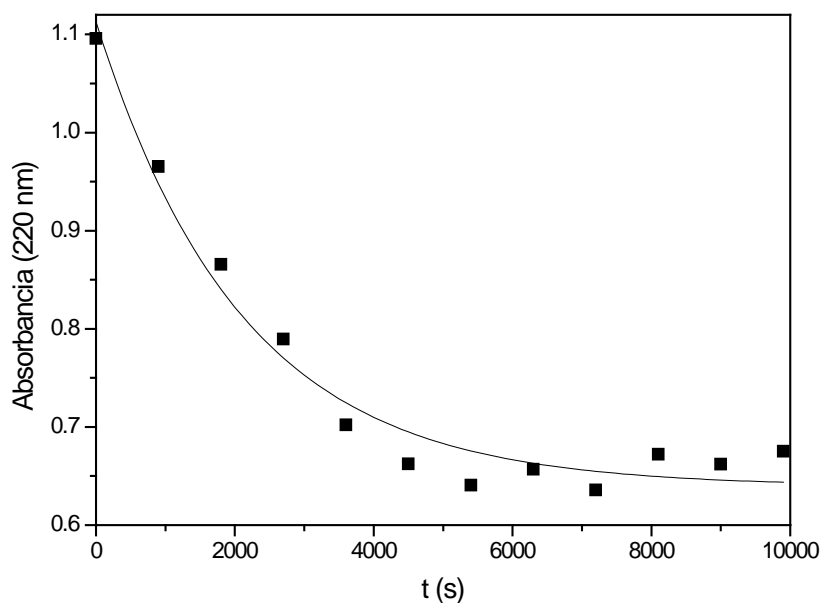


Figura 4.24 – Cinética de adsorción en fase oscura de IMZ en disolución acuosa sobre TiO_2 P25 irradiado a 365 nm . $[IMZ]_0 \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 2 % MeOH; $pH_{nat}= 6,40$; $[P25]=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $T=298,0 \text{ K}$.

La evolución de la concentración se determinó durante 3 horas en la oscuridad y con agitación. La concentración inicial de IMZ fue de $8 \cdot 10^{-5}$ M en disolución acuosa (2 % MeOH), a pH_{nat} 6,40 y la carga de TiO_2 P25 utilizada fue $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La Figura 4.24 muestra que el equilibrio de adsorción se alcanzó en aproximadamente 100 min. Las constantes cinéticas de adsorción y de desorción, éstas calculadas a partir de la constante de adsorción y de la constante de equilibrio fueron $k_{\text{ads}} = (4,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{des}} = (7,6 \pm 5) \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.2.2.2 Fase lumínica

Después del periodo de adsorción en fase oscura se llevó a cabo la degradación fotocatalítica de IMZ ($8 \cdot 10^{-5}$ M) a $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,40$. El seguimiento de la reacción se realizó por espectrometría UV/Vis y por HPLC-PDA durante 300 min.

En la Figura 4.25 se muestra la cinética obtenida para la fototransformación catalizada seguida por espectrometría UV/Vis, cuya constante de velocidad fue $k_{\text{app}} = (2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Se aprecia un aumento en la absorbancia a 220 nm, lo que indica la aparición de fotoproductos que absorben en esta longitud de onda. Las cinéticas fueron ajustadas a un modelo cinético de pseudo-primer orden.

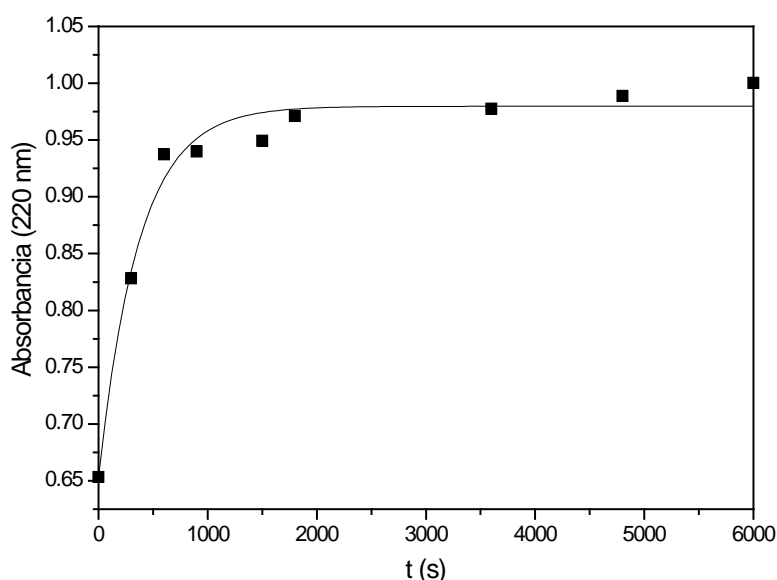


Figura 4.25 – Variación temporal de la absorbancia en la fototransformación catalizada con TiO_2 P25 de IMZ en disolución acuosa irradiado a 365 nm. $[\text{IMZ}]_0 \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,40$; $[\text{P25}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 298,0 \text{ K}$.

A partir de los resultados obtenidos por HPLC-PDA se obtuvo que el porcentaje de fototransformación de IMZ a los 180 min fue del 20 % y los resultados del TOC muestran que solo un 2,2 % de fungicida se mineralizó ($\text{TOC}_{\text{inicial}} = 681 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TOC}_{\text{final}} = 666 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), sin embargo, los resultados obtenidos al medir el TON inicial ($1,78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y final ($0,87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) muestran una mineralización del nitrógeno orgánico del 51 %, lo que sugiere la formación de fotoproductos cuya fórmula estructural no contiene átomos de nitrógeno.

En la Figura 4.26 se muestran las cinéticas, seguidas por HPLC-PDA (diodo 220 nm), de IMZ (RT 20 min) y de un fotoproducto (RT 9,4 min), y en la Tabla 4.10 se recogen sus constantes cinéticas.

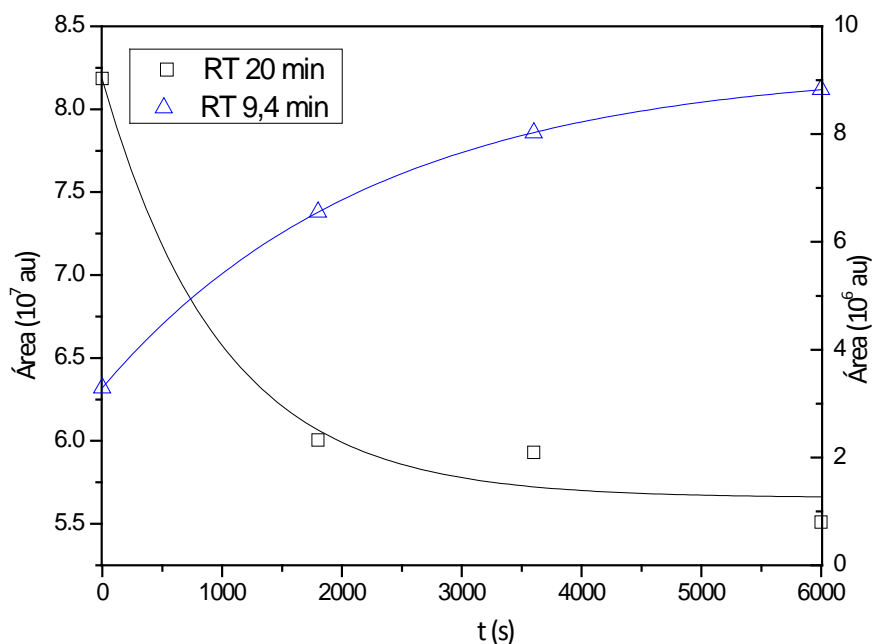


Figura 4.26 – Cinética, seguida por HPLC-PDA (diodo 220 nm), de la fototransformación catalizada con TiO_2 P25 de IMZ y de un fotoproducto. $[\text{IMZ}]_0 \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,40$; $[\text{P25}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 298,0 \text{ K}$.

Tabla 4.10 – Constantes cinéticas de IMZ y uno de sus fotoproductos para su fototransformación catalizada. $[\text{IMZ}]_0 \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,40$; $[\text{P25}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 298,0 \text{ K}$.

RT / min	$(k_{\text{app}} \pm \sigma_k) / \text{s}^{-1}$
20,0 (IMZ)	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
9,4	$(4,39 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$

La desaparición de IMZ (tiempo de retención de 20 min) tiene una constante de velocidad $k_{app} = (1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ que es mayor que la constante de velocidad de formación del fotoproducto a 9,4 min [$k_{app} = (4,39 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$], por tanto, el proceso de degradación de IMZ es más rápido que la formación de este producto. Además, la constante de velocidad del fotoproducto seguido por UV/Vis $k_{app} = (2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ es del mismo orden que la constante de velocidad de IMZ. Por todo lo anterior, es posible que la sola degradación de IMZ no haya sido observada en el seguimiento por UV/Vis (Figura 4.25), ya que, existen dos fotoproductos que absorben en esta longitud de onda y solo uno de ellos ha sido observado por HPLC-PDA.

4.2.2.3 Análisis e Identificación de fotoproductos

La identificación de fotoproductos se realizó por HPLC-MS (Figuras 4.28 a 4.30) para la fototransformación catalizada de IMZ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en disolución acuosa (2 % MeOH) a $\text{pH}_{\text{nat}} 6,40$ e irradiado a 365 nm.

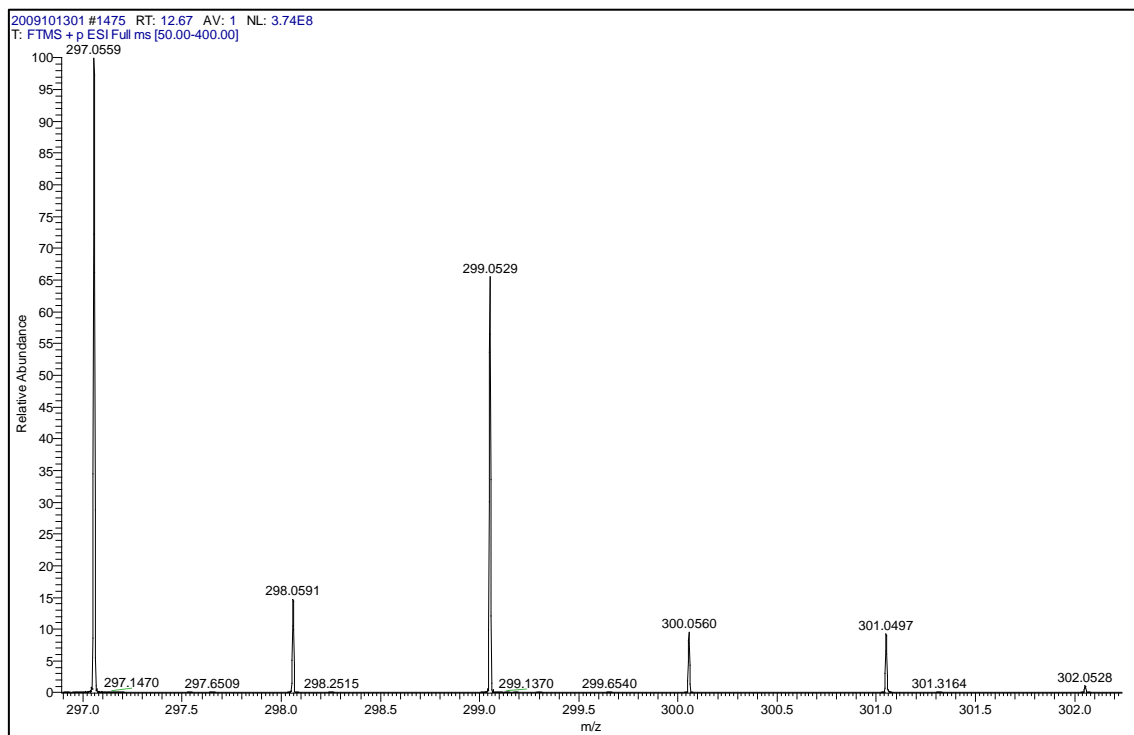
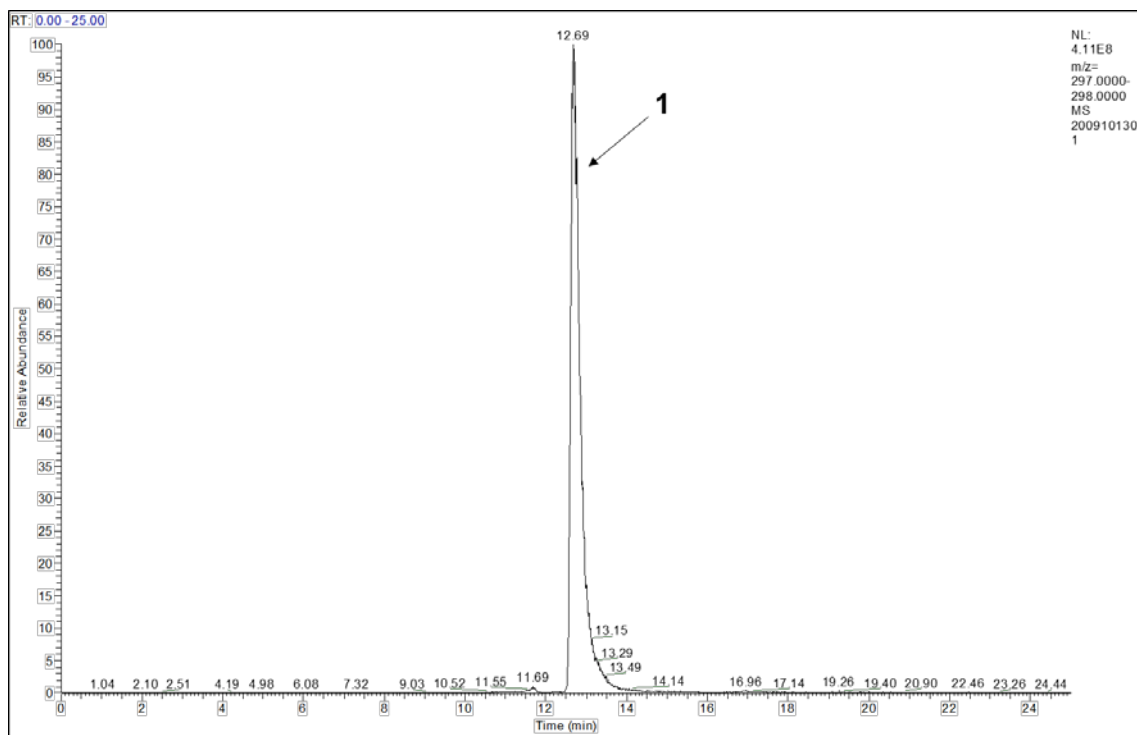


Figura 4.27 – Cromatograma para IMZ (1) por HPLC-MS en la fototransformación catalizada de IMZ en disolución acuosa excitado a 365 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; T = 298,0 K.

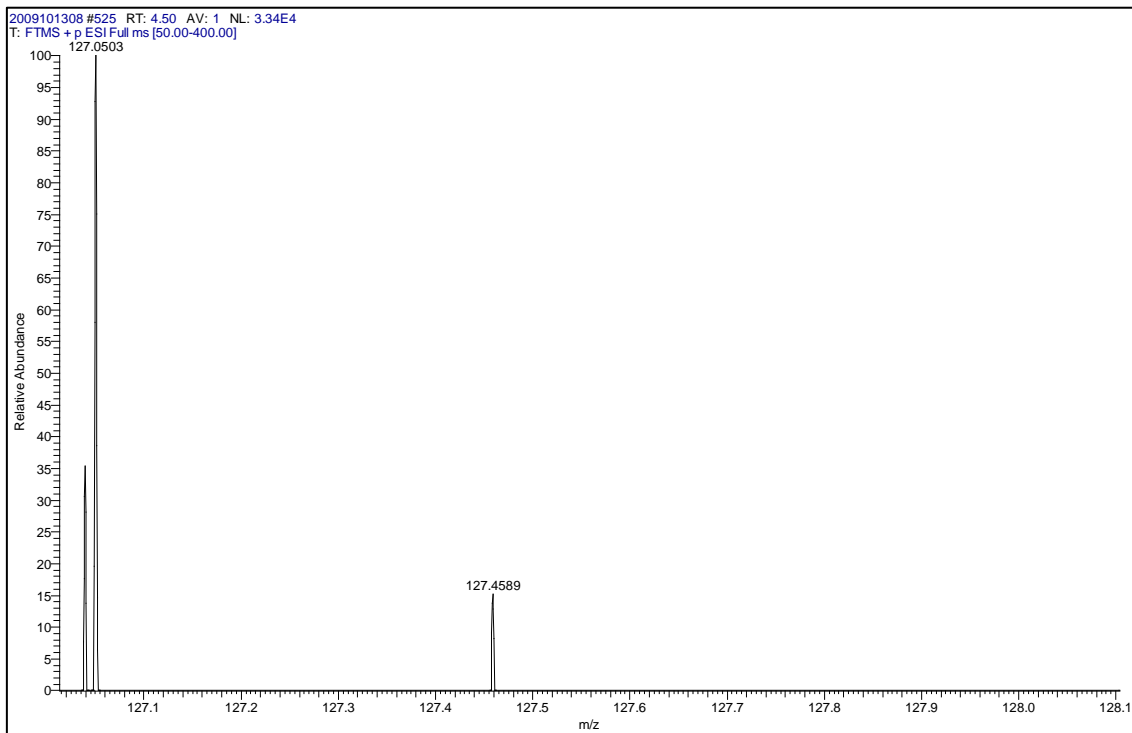
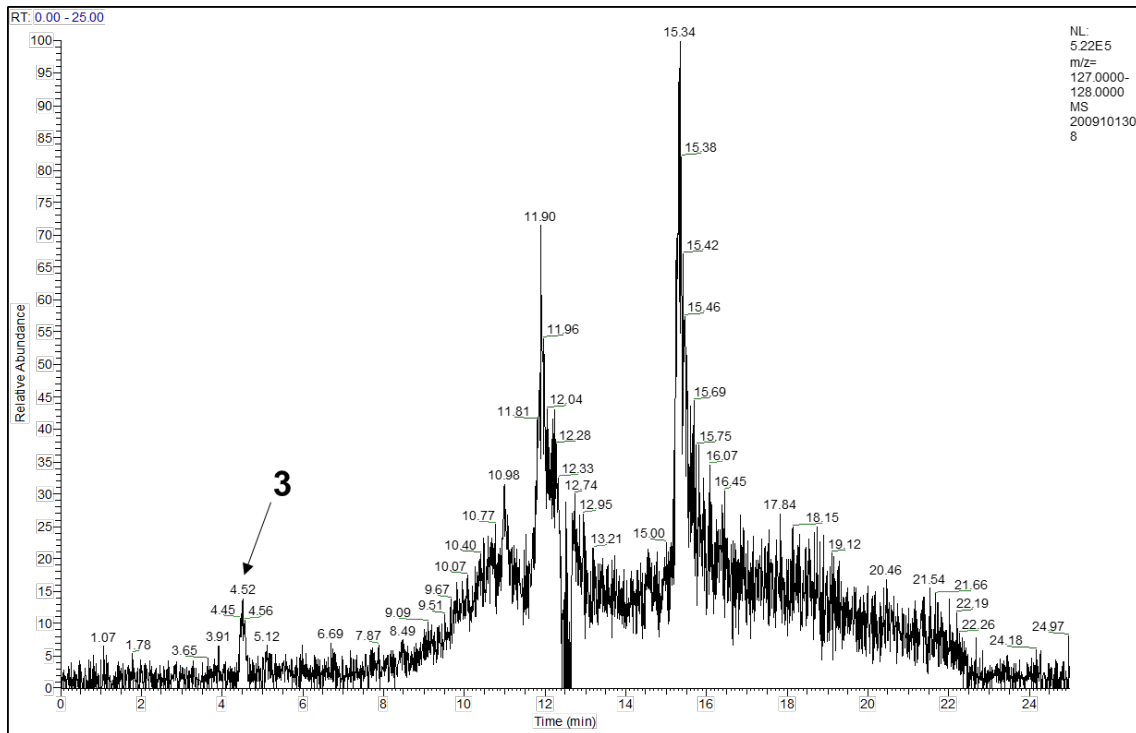


Figura 4.28 - Cromatograma para el fotoproducto **3** por HPLC-MS en la fototransformación catalizada de IMZ en disolución acuosa excitado a 365 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; T = 298,0 K.

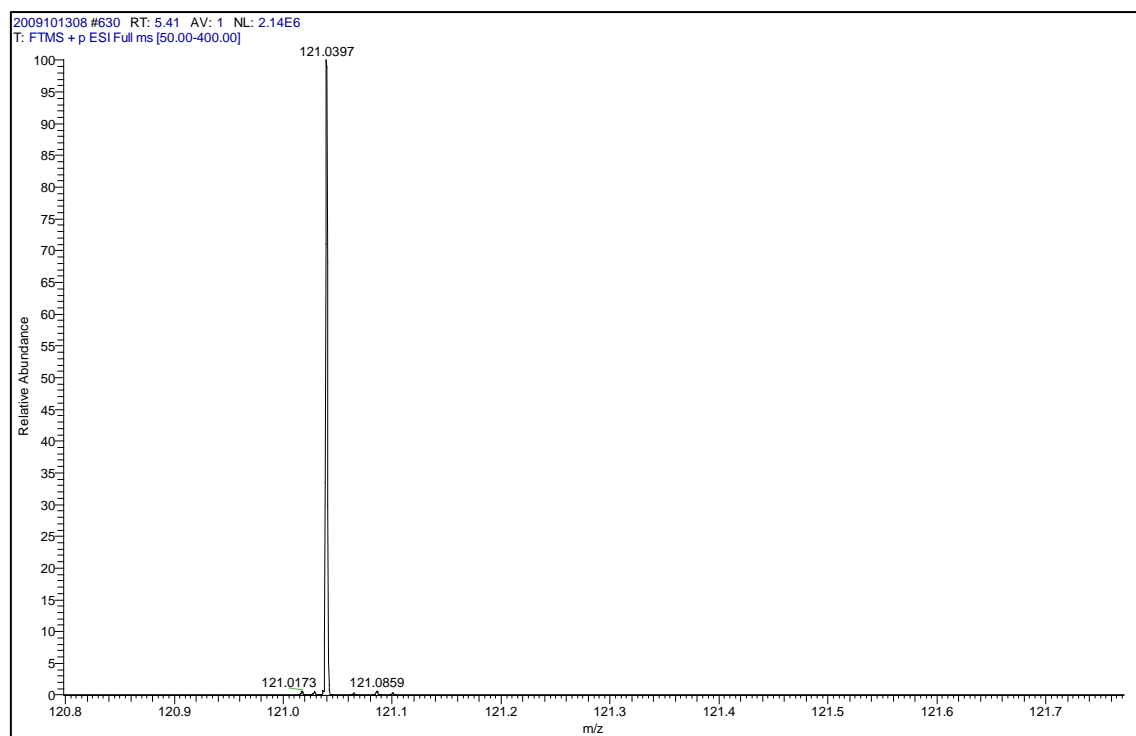
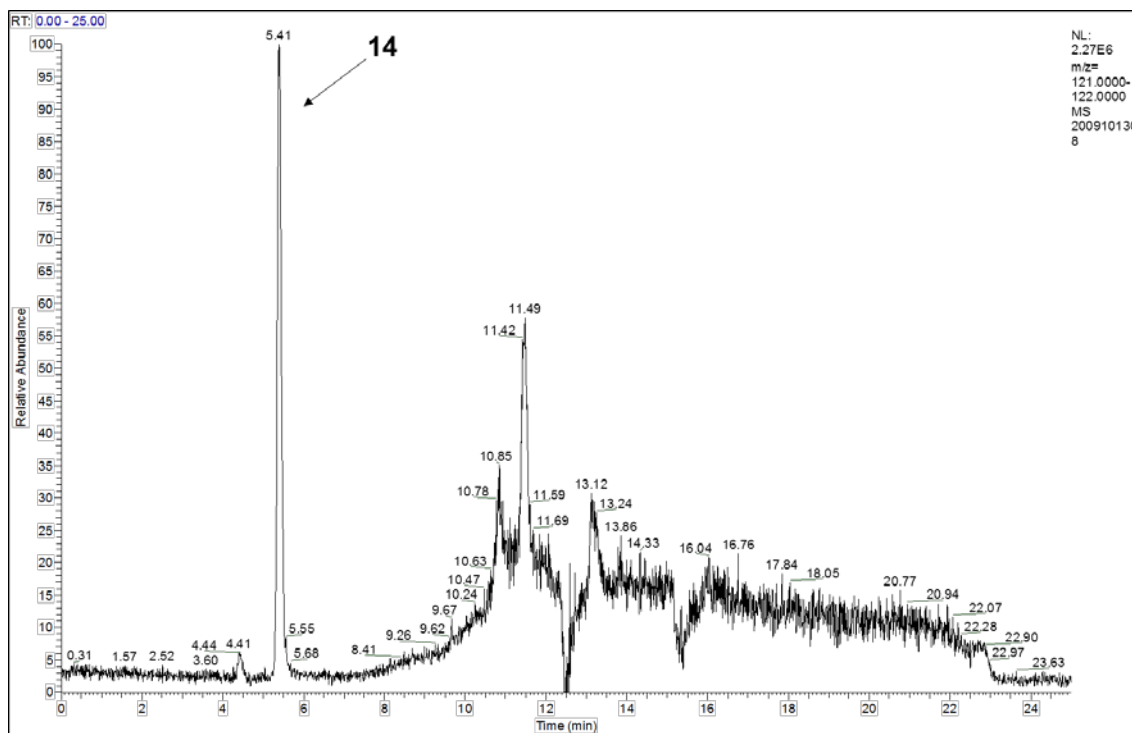
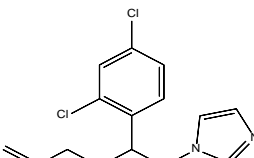
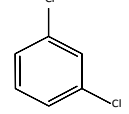
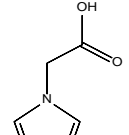
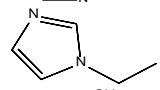
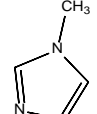
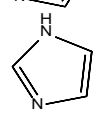
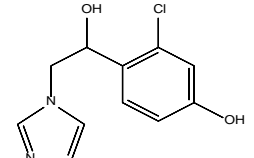
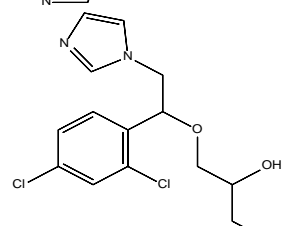
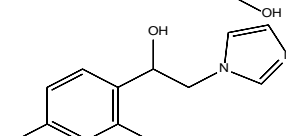
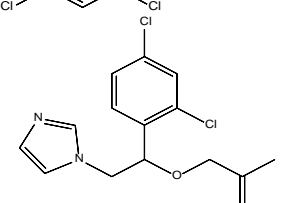


Figura 4.29 - Cromatograma para el fotoproducto **14** por HPLC-MS en la fototransformación catalizada de IMZ en disolución acuosa excitado a 365 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; T = 298,0 K.

En la Tabla 4.11 se recogen los fotoproductos identificados por HPLC-MS. Los respectivos cromatogramas se muestran en los anexos.

Tabla 4.11- Fotoproductos de la fototransformación catalizada de IMZ excitado a 365 nm identificados por HPLC-MS. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; 2 % MeOH; T = 298,0 K.

	Fotoproducto	m/z	m/z
	Fórmula molecular	calculada (g/mol) [M + H]⁺	encontrada (g/mol) [M + H]⁺
1	<chem>C14H14Cl2N2O</chem> 	297,0556	297,0555
2	<chem>C6H4Cl2</chem> 	146,9763	146,9760
3	<chem>C5H6N2O2</chem> 	127,0502	127,0502
6	<chem>C5H8N2</chem> 	97,0760	97,0760
7	<chem>C4H6N2</chem> 	83,0604	83,0603
8	<chem>C3H4N2</chem> 	69,0447	69,0447
9	<chem>C11H11ClN2O2</chem> 	239,0582	239,0582
10	<chem>C14H16Cl2N2O3</chem> 	331,0611	331,0612
11	<chem>C11H10Cl2N2O</chem> 	257,0243	257,0243
12	<chem>C14H14Cl2N2O2</chem> 	313,0505	313,0505
14	<chem>C6H4N2O</chem> -*	121,0391	121,0391

*Sin propuesta estructural.

Los fotoproductos **2-3,6-14** también han sido identificados en la fototransformación directa a 254 nm.

4.2.2.4 Mecanismo de Reacción

A la vista de los resultados cinéticos y de los fotoproductos observados se propone el mecanismo de fotoconversión mostrado en la Figura 4.30, que dada su complejidad no incluye todos los procesos secundarios.

La irradiación en presencia de TiO_2 conduce, como se ha mencionado en el apartado 2.3.3, a la formación de pares e^-/h^+ y radicales HO^\bullet . Tanto los pares e^-/h^+ como los radicales HO^\bullet generados reaccionan con el IMZ adsorbido en la superficie del catalizador generando los diferentes fotoproductos de reacción [**2-3,6-13**].

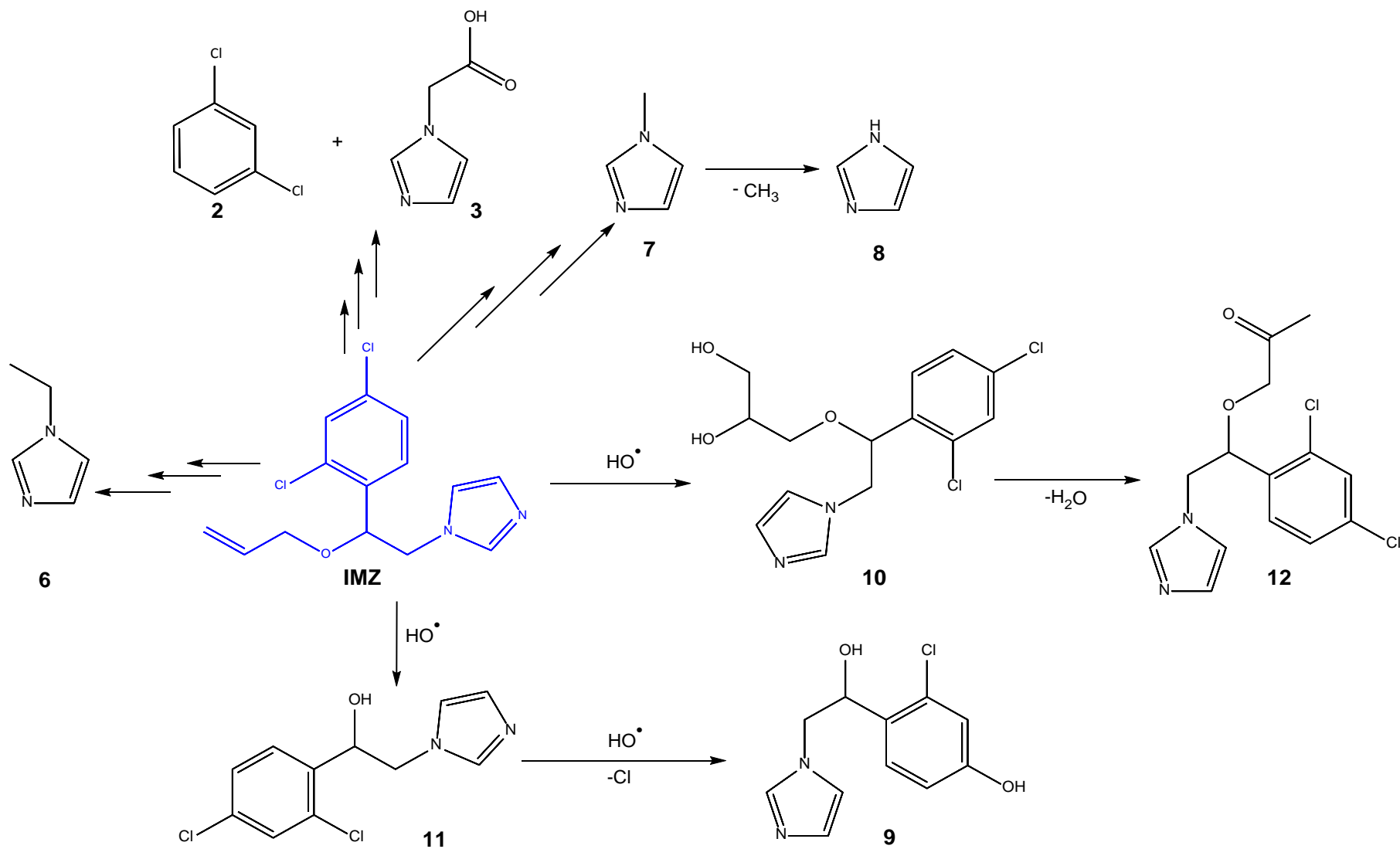


Figura 4.30 - Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación catalizada de IMZ irradiado a 365 nm. $[IMZ]_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ M, $pH_{nat} \approx 6,40$; $T = 298,0$ K.

4.3 *orto*-Fenilfenol

4.3.1 Fototransformación en estado estacionario a 254 nm

El espectro UV/Vis de OPP en disolución acuosa muestra una banda de absorción fuerte con un máximo a 243 nm que corresponde a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, cuyo coeficiente de absorptividad molar es $\epsilon = 24636 \pm 176 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. También se aprecia una banda de absorción débil a 282 nm ($\epsilon = 10043 \pm 77 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que se pueden atribuir a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 4.31).

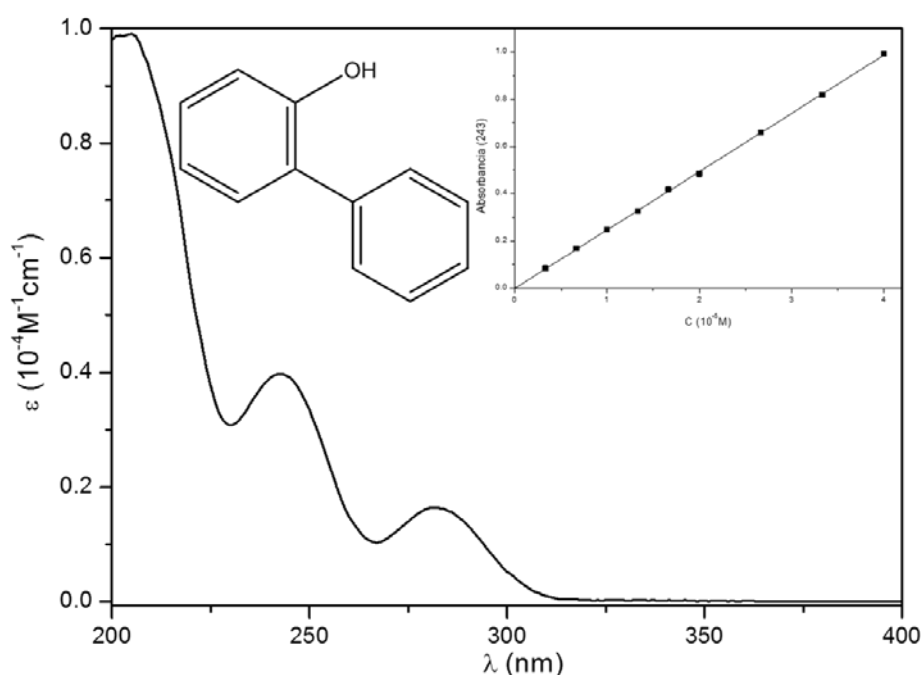


Figura 4.31 - Espectro de absorción UV/Vis y ley de Lambert-Beer para el OPP.

La fototransformación directa de OPP ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) se estudió en disolución acuosa (0,2 % MeOH) aireada a $\text{pH}_{\text{nat}} 6,28$ irradiado a 254 nm. En estas condiciones, teniendo en cuenta el pK_a de OPP ($\text{pK}_a=10,01$ [18]) resulta que éste se encuentra en su forma protonada. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por espectrometría UV/Vis y HPLC-PDA durante 180 min.

El porcentaje de fototransformación de OPP fue del 88 %, sin embargo, al determinar el TOC al inicio ($304 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) y al final ($297 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) de la reacción los resultados mostraron que solo un 2,3 % fue mineralizado en dicho periodo de tiempo.

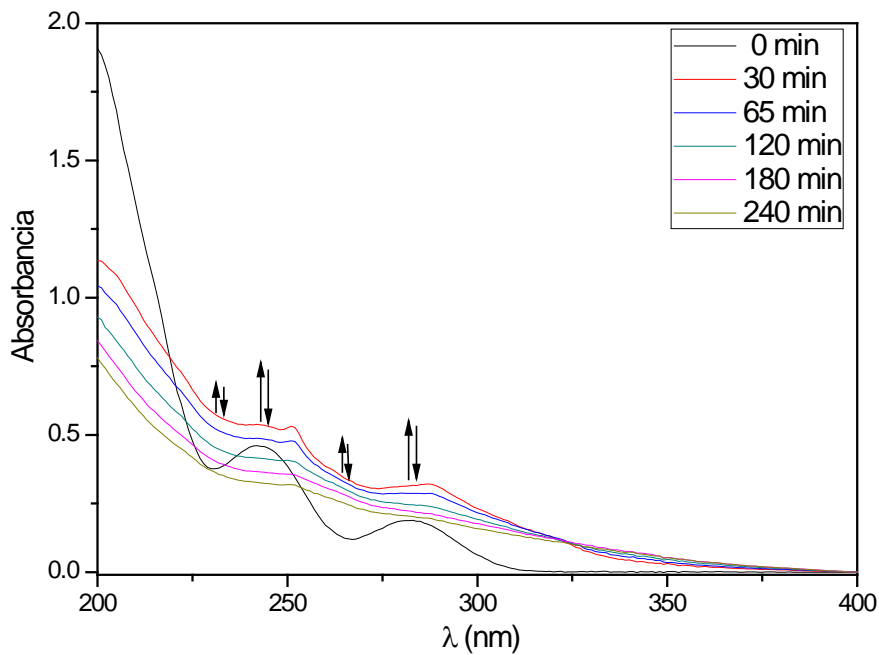


Figura 4.32 – Evolución del espectro UV/Vis para la fototransformación directa de OPP irradiado a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, 0,2 % MeOH; T = 298,0 K.

En la Figura 4.32 se puede observar la evolución del espectro UV/Vis durante la irradiación, en el cual se aprecia un cambio notable en la absorbancia a 243 y a 282 nm. A 323 nm se observa un punto isobéptico a partir de 30 min, lo cual es indicativo de que, en esa escala de tiempo, se trata de un proceso limpio.

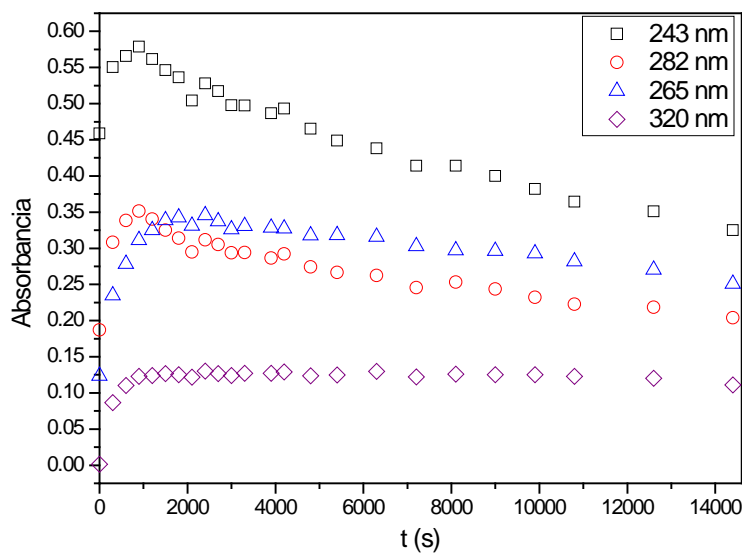


Figura 4.33 – Variación temporal de la absorbancia en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,28$; 0,2 % MeOH; T = 298,0 K.

En la Figura 4.33 se muestran las cinéticas obtenidas en las cuales se pueden observar dos procesos bien diferenciados para las cuatro longitudes de onda que se representan. Durante los primeros 45 min se aprecia un aumento rápido de la absorbancia, que luego comienza a disminuir en un proceso más lento o mucho más lento dependiendo de los casos. Esto sugiere la aparición de diversos fotoproductos con estabilidades diferentes, que con el paso del tiempo también se fotodegradan.

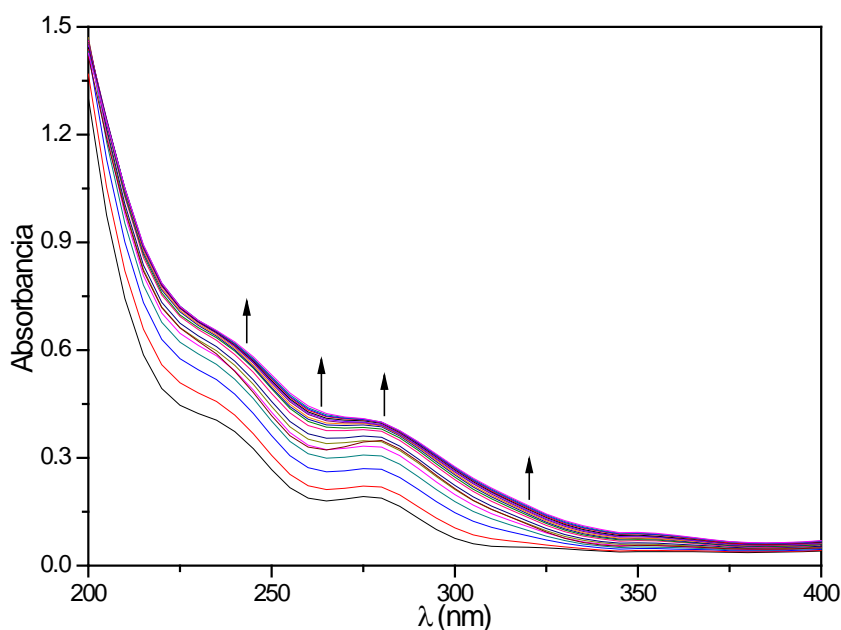


Figura 4.34 – Evolución del espectro UV/Vis en la fototransformación directa de OPP a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 0,2 % MeOH; $T = 298,0 \text{ K}$.

Para realizar un mejor seguimiento de la reacción durante primera hora, se siguió la fototransformación directa de OPP ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) en continuo, tomando espectros UV/Vis cada 30 s, los cuales se muestran en la Figura 4.30.

Las cinéticas de fototransformación y sus respectivas constantes se hallan en la Figura 4.35 y en la Tabla 4.12.

Como se observa, la aparición de fotoproductos a la misma longitud de onda en la que absorbe el OPP no permite llevar a cabo el seguimiento de desaparición de este fungicida mediante UV/Vis. Las constantes cinéticas son del mismo orden de magnitud, lo que sugiere que se trata del mismo proceso.

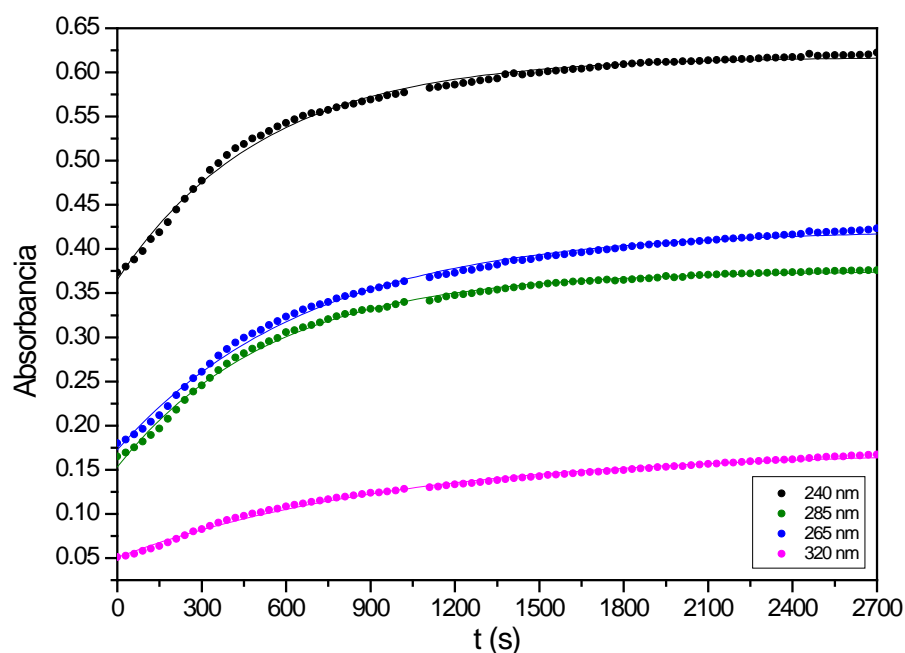


Figura 4.35 – Cinéticas de fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,28$; 0,2% MeOH; $T=298,0$ K.

Tabla 4.12 - Constantes cinéticas para la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,28$; 0,2 % MeOH; $T = 298,0$ K.

λ / nm	$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{s}^{-1}$
240	$1,92 \pm 0,03$
265	$1,45 \pm 0,02$
285	$1,82 \pm 0,02$
320	$0,99 \pm 0,02$

En el seguimiento realizado por HPLC-PDA (diodo 240 nm) se observó la desaparición del OPP (RT 12,5 min) acompañada de la aparición de seis fotoproductos (RT 2,6; 3,5; 4,5; 7,7; 10,0 y 17,2 min).

En la Figura 4.36 y la Tabla 4.13 se recogen las cinéticas observadas y sus constantes de velocidad. Las cinéticas fueron ajustadas a un modelo cinético de orden uno. La constante de velocidad de desaparición de OPP es estadísticamente compatible con las constantes de los fotoproductos con RT = 2,6, 3,5, 4,5 y 10,0 min.

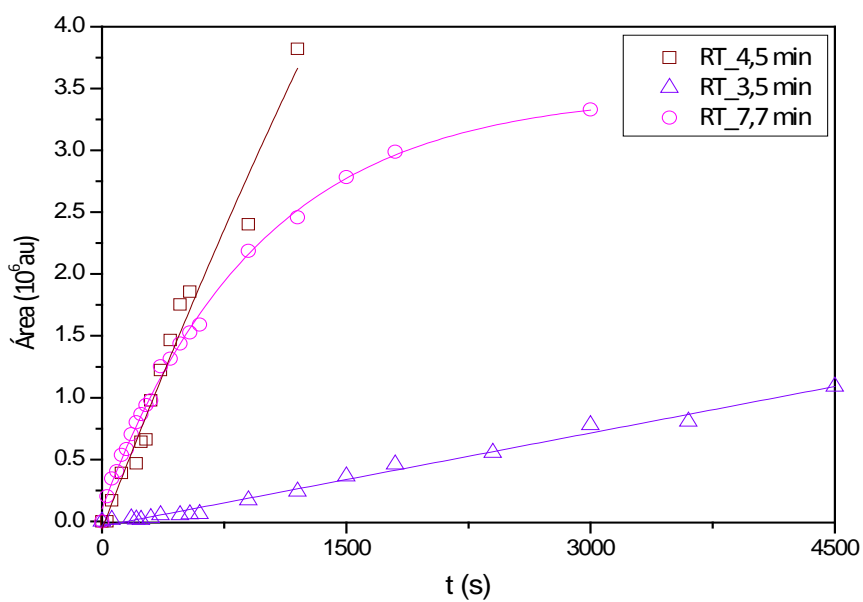
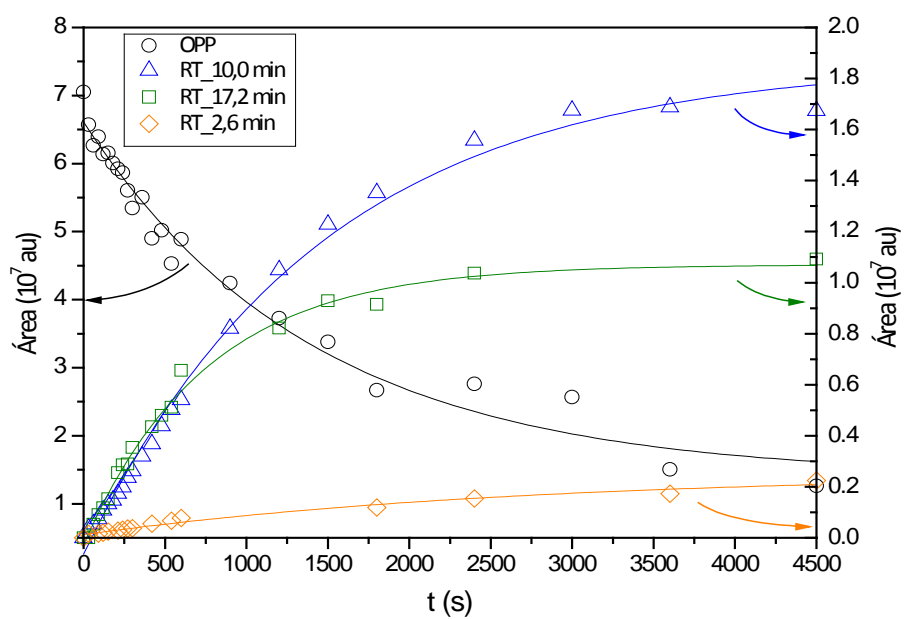


Figura 4.36 - Cinéticas de los fotoproductos en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,28$; 0,2 % MeOH; $T = 298,0$ K.

Tabla 4.13 – Constantes cinéticas de orden uno para los fotoproductos del proceso de fototransformación directa de OPP en disolución acuosa a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH_{nat} \approx 6,28$; 0,2 % MeOH; T = 298,0 K.

RT / min	$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^{-4} / s^{-1}$
12,5 (OPP)	$5,1 \pm 0,3$
2,6	$2,4 \pm 0,4$
3,5	$0,1 \pm 0,4$
4,5	$1,8 \pm 0,3$
7,7	$15,0 \pm 0,4$
10,0	$6,2 \pm 0,4$
17,2	$13,3 \pm 0,8$

El producto de reacción a 7,7 min [$k = (1,50 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} s^{-1}$] se corresponde con el producto observado por UV/Vis a 265 nm; además, el producto de reacción a 17,2 min [$k = (1,33 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} s^{-1}$] podría corresponderse con alguno de los productos observados a las demás longitudes de onda, ya que las constantes de velocidad son del mismo orden de magnitud.

4.3.1.1 Influencia de la concentración de O₂

Este estudio se llevó a cabo irradiando una disolución acuosa de OPP ($5 \cdot 10^{-5}$ M) a 254 nm con saturación normal de aire y haciendo burbujear argón. El suministro de gas se mantuvo todo el tiempo durante los experimentos y el seguimiento se realizó por HPLC-PDA.

En la Figura 4.37 se pueden observar las cinéticas para la fototransformación de OPP obtenidas en cada experimento. Se aprecia una clara influencia de O₂ en la fototransformación; esto sugiere que durante el proceso está involucrado el estado excitado triplete de OPP. Las cinéticas fueron ajustadas a un modelo cinético de orden uno y en la Tabla 4.14 se recogen sus respectivas constantes de velocidad, tiempos de vida media y rendimientos cuánticos.

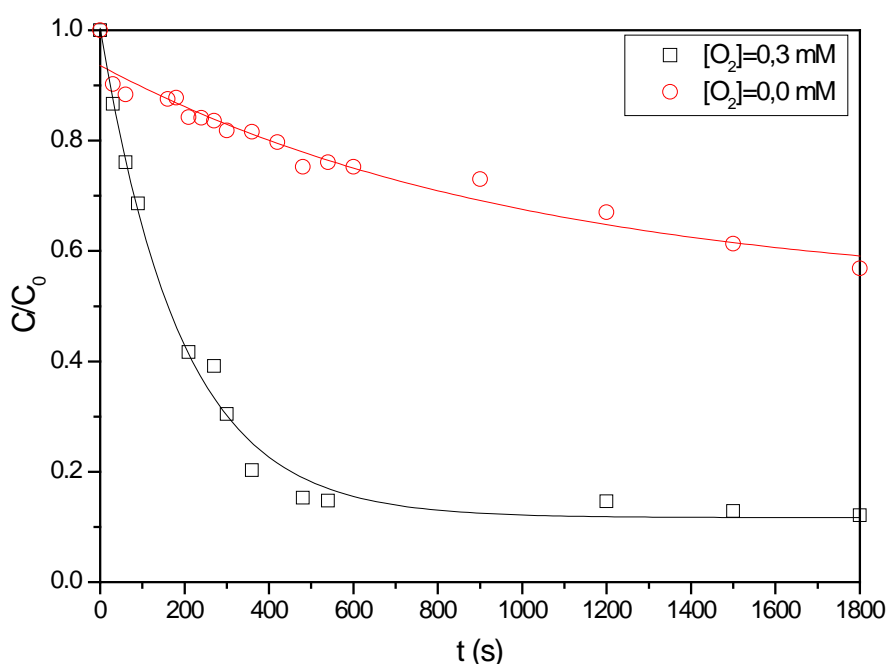


Figura 4.37 - Efecto de la concentración de O₂ disuelto sobre las cinéticas de fototransformación directa de OPP en disolución acuosa a 254 nm. [OPP]₀≈5·10⁻⁵ M; pH_{nat}=6,28; T=298,0 K.

Al realizar el seguimiento por HPLC-DAD, durante los primeros 30 min de reacción en presencia de O₂, se observa la desaparición de OPP con una constante $k = (5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, la cual es estadísticamente compatible con los valores observados por UV/Vis (Tabla 4.13); lo que confirma que se trata del mismo proceso. Además, la reacción en presencia de O₂ es mucho más rápida que en su ausencia.

Tabla 4.14 - Constantes de velocidad, tiempos de vida media y rendimientos cuánticos para la fototransformación directa de OPP con diferente concentración O₂. [OPP]₀ ≈ 5·10⁻⁵ M; pH_{nat}=6,28; T=298,0 K.

[O ₂] disuelto / mM	($k \pm \sigma_k$)·10 ⁻³ / s ⁻¹	($t_{1/2} \pm \sigma_t$) / min	($\Phi \pm \sigma_\Phi$)
0,0	1,0 ± 0,3	14 ± 3	0,4 ± 0,1
0,3	5,2 ± 0,4	2,6 ± 0,5	2,1 ± 0,2

Como se observa el rendimiento cuántico calculado para la fototransformación en ausencia de O₂ es bajo, lo que indica que el estado excitado singlete y tripleta de OPP se desactiva, además de por esta vía, mediante procesos fotofísicos;

para la reacción en presencia de O₂ el rendimiento cuántico porcentual es superior al 100%. Esto se interpreta como evidencia de que se producen reacciones en cadena, algunas de las cuales serán descritas más adelante.

4.3.1.2 Análisis e identificación fotoproductos

La identificación de fotoproductos se realizó por HPLC-PDA y HPLC-MS para la fototransformación directa de OPP (5·10⁻⁵ M) en disolución acuosa (0,2 % MeOH) aireada a pH_{nat} = 6,28 irradiado a 254 nm. En la Figura 4.38 se muestran tres cromatogramas donde se aprecia la desaparición de OPP y la aparición de fotoproductos.

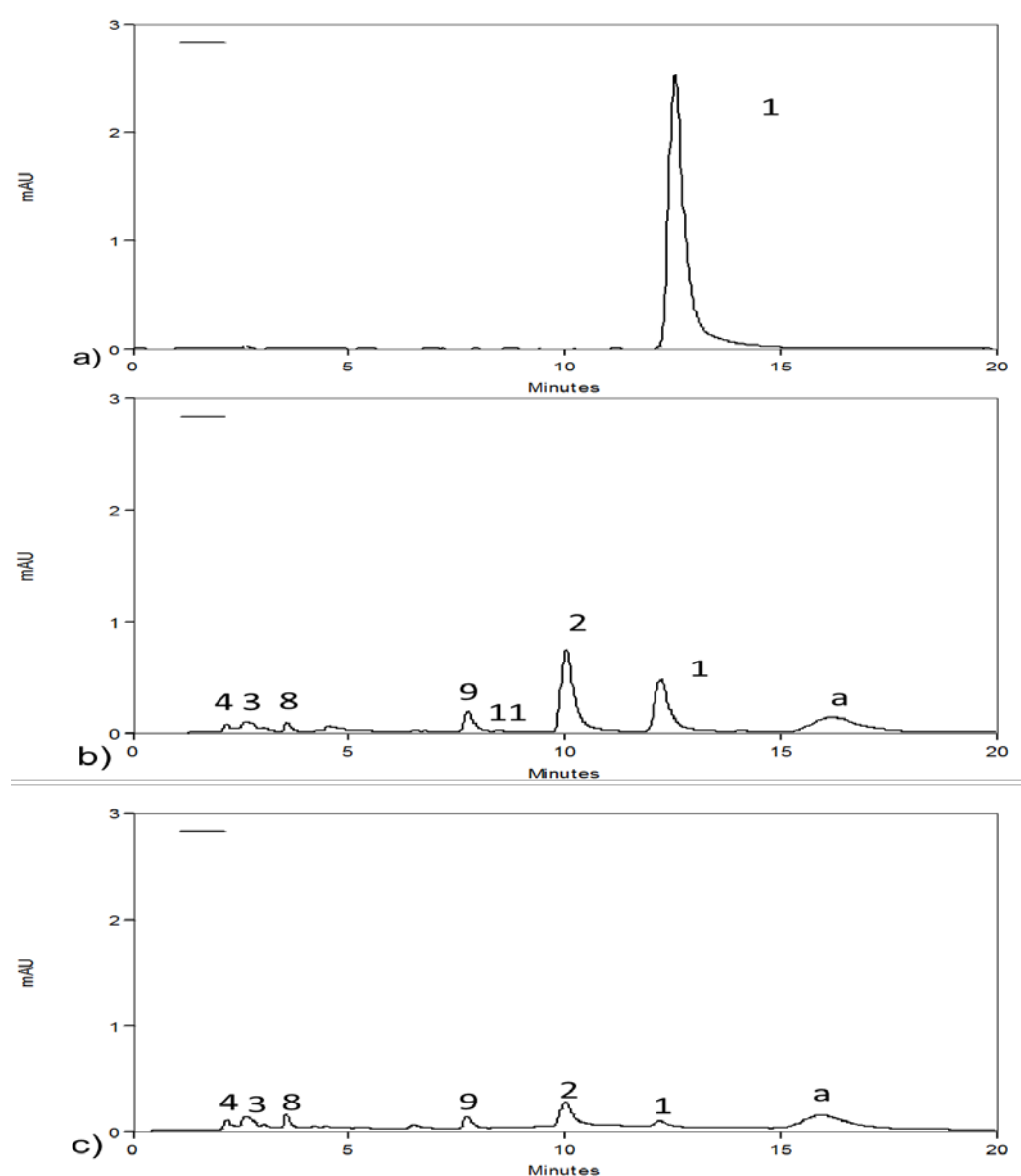


Figura 4.38– Cromatogramas para la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa irradiado a 254 nm con la misma escala a: (a) 0 min (b) 75 min y (c) 300 min. [OPP]₀ ≈ 5·10⁻⁴ M; pH_{nat}= 6,28; T=298,0 K.

Se han identificado cinco fotoproductos (**2**, **3**, **4**, **8** y **9**) mediante comparación con muestras auténticas por inyección de patrones, además, también se han identificado por HPLC-MS (Figuras 4.41 a 4.43, los demás cromatogramas se pueden ver en los anexos).

En la Figura 4.40 se muestran los cromatogramas de los patrones para los fotoproductos **2** y **8** en los cuales se observan dos picos en común, que por su polaridad y al ser analizados en fase reversa, se identifican como los fotoproductos **2** y **11**, el tercer pico que sólo se aprecia para el segundo cromatograma (Figura 4.40 (b)), se corresponde con el fotoproducto **8** el cual tiene un espectro UV-Vis muy característico (ver anexos). Estos tres fotoproductos sugieren ser parte de un equilibrio ceto-enólico.

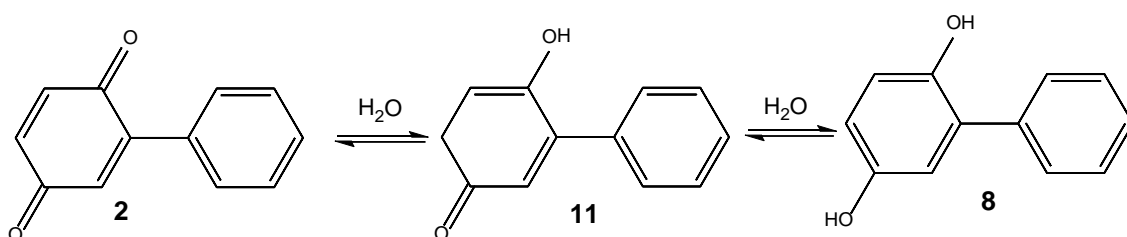
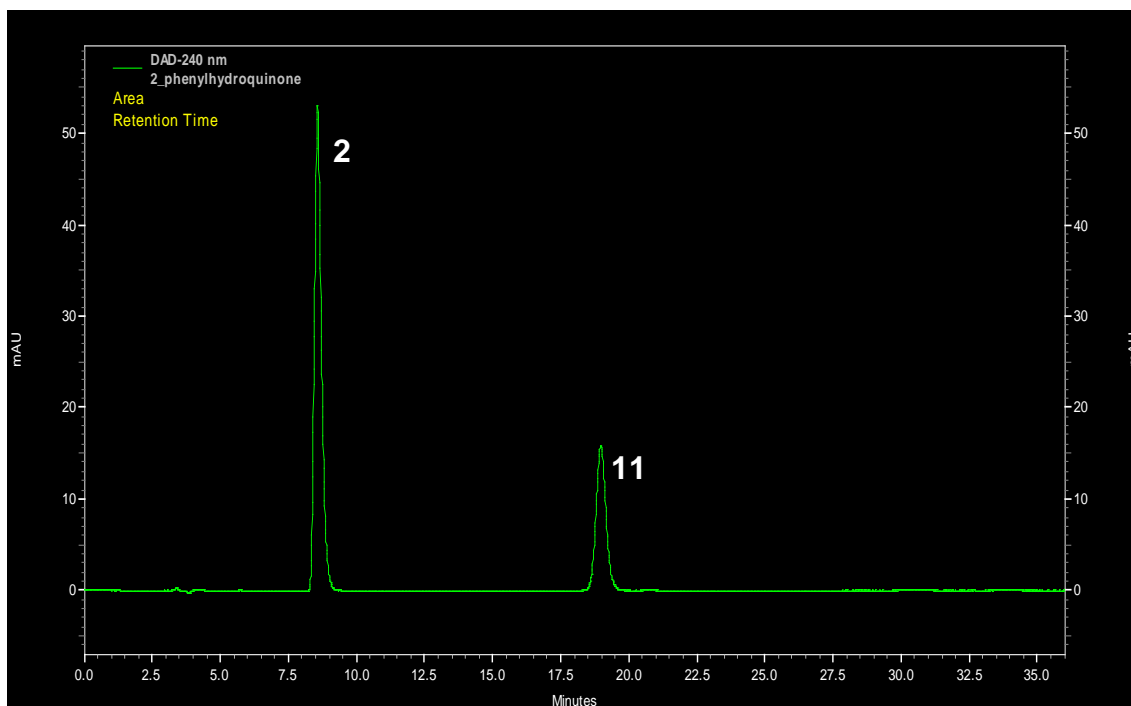


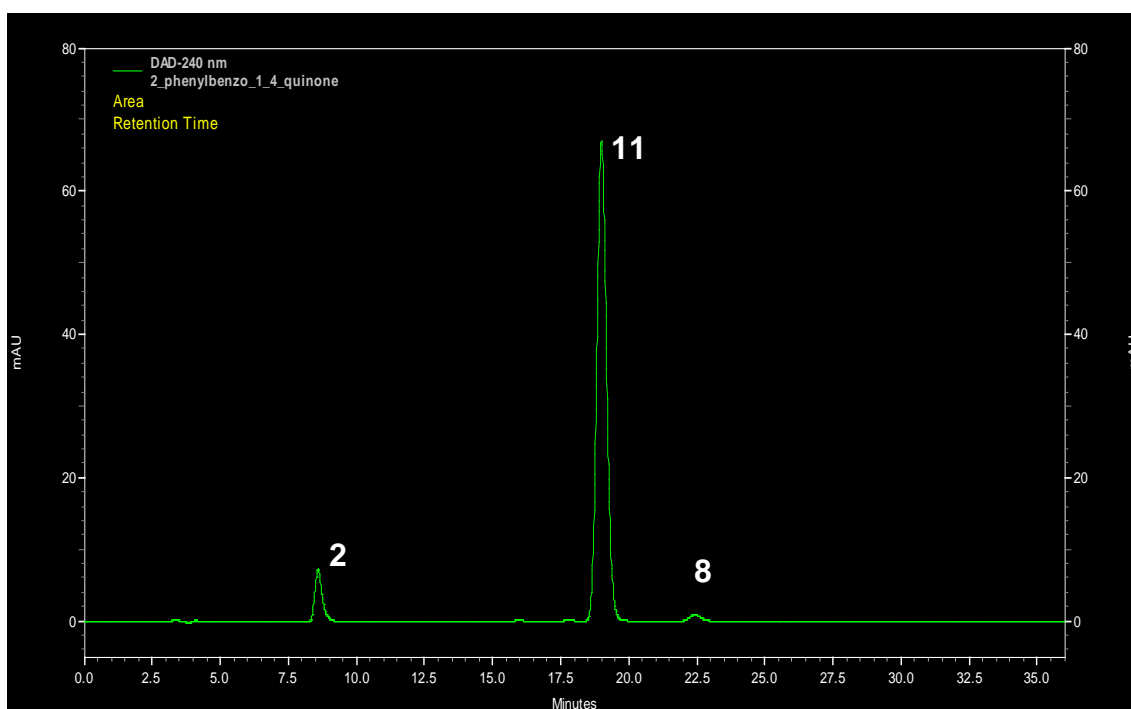
Figura 4.39 – Posible equilibrio entre los fotoproductos **2**, **11** y **8**

El porcentaje obtenido a los 180 min del proceso de fototransformación para los fotoproductos: **2**, **3**, **4**, **8** y **9** fueron 2; 1; 14; 1,4 y 1 %, respectivamente.

El fotoproducto **a** ha sido identificado por Richard y Grabner[31] (Figura 2.27) y Khodja *et al.*[32] (Figura 2.37) el cual podría corresponderse con el fotoproducto con RT 17,2 min (Figura 4.38).



(a)



(b)

Figura 4.40 – Cromatogramas de patrones $5 \cdot 10^{-4}$ M de los fotoproductos (a) **2** y (b) **8**.

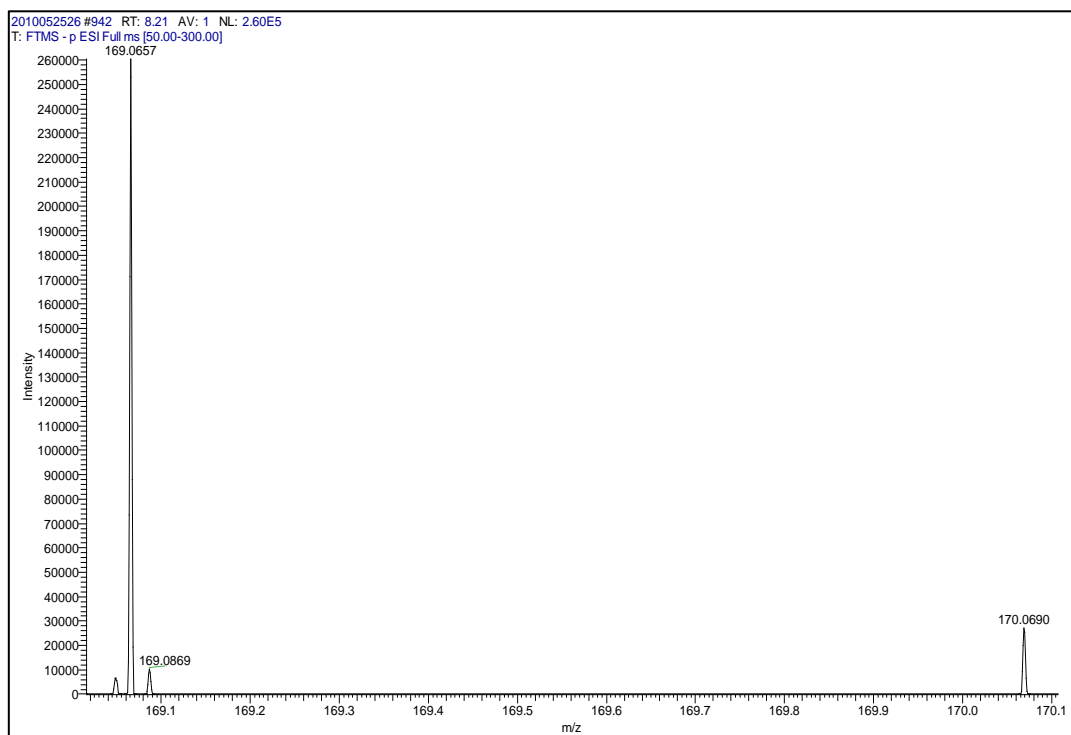
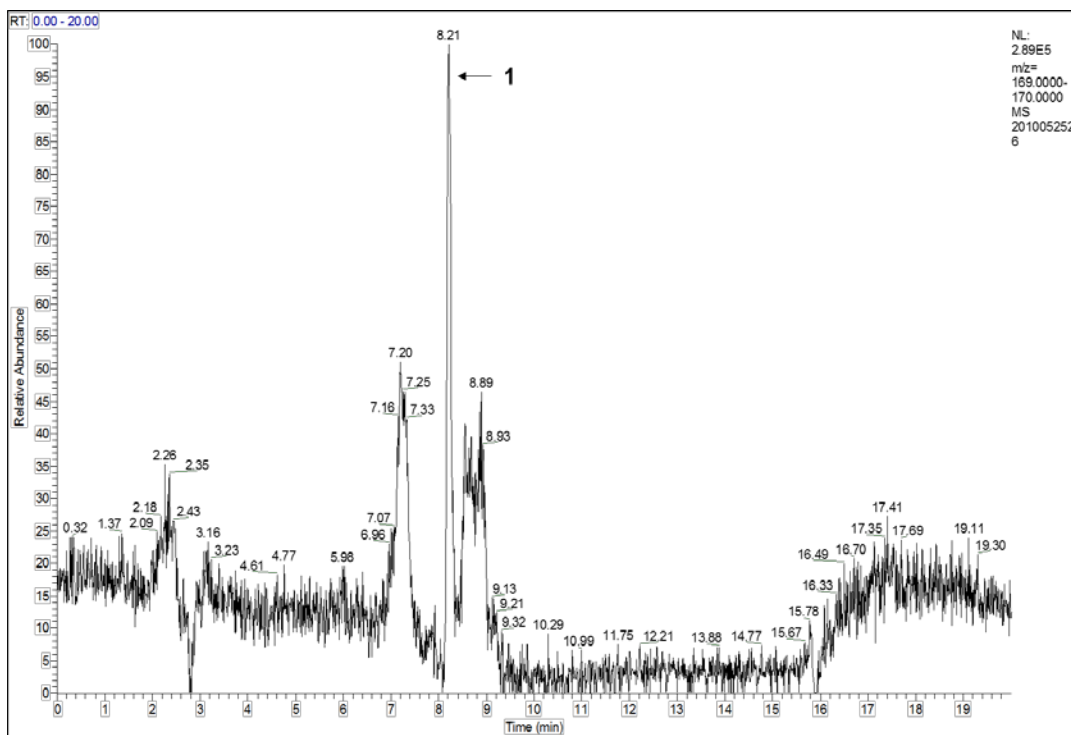


Figura 4.41 - Cromatograma para OPP (1) por HPLC-MS en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $T = 298,0 \text{ K}$.

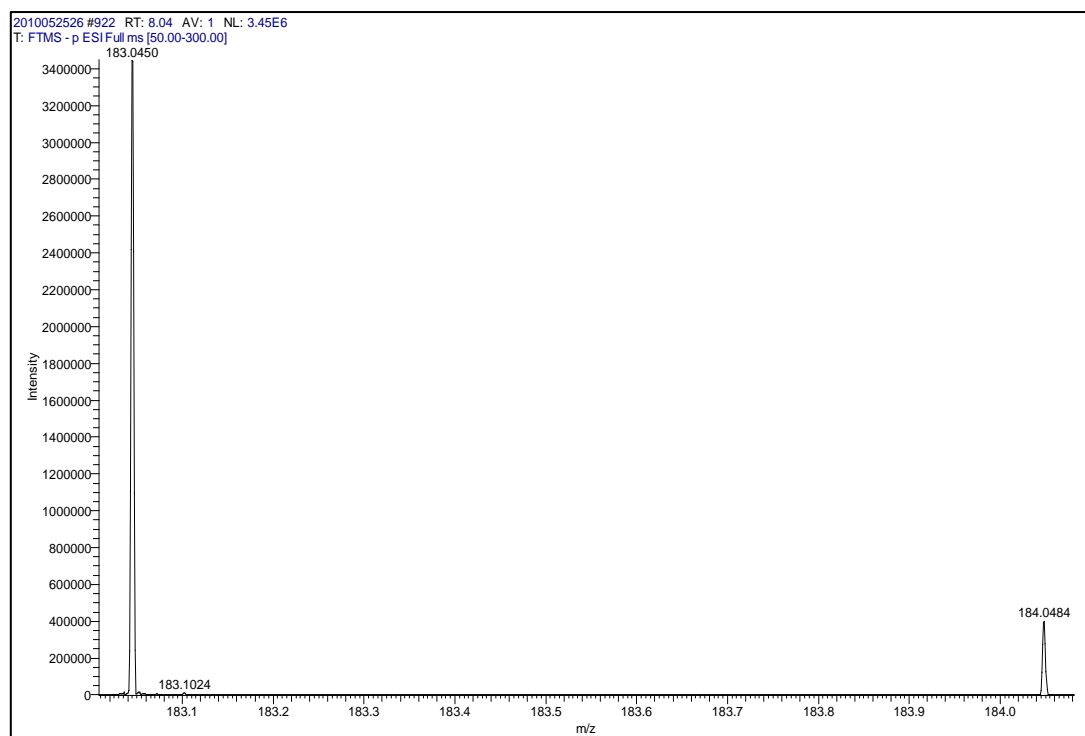
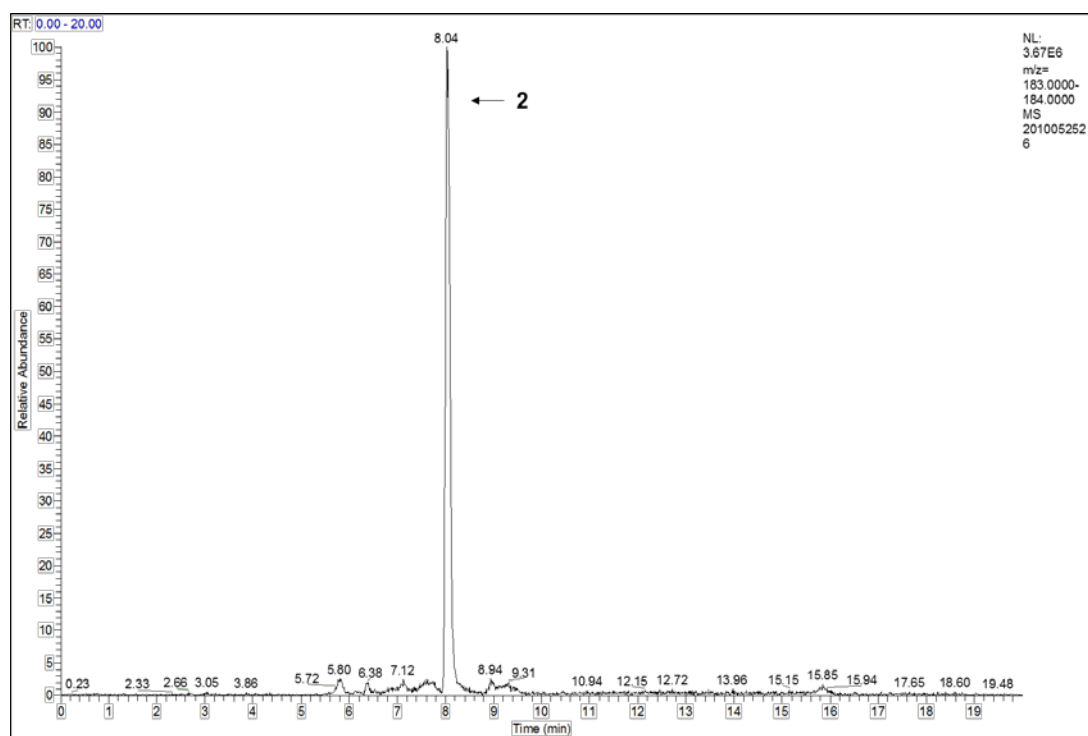


Figura 4.42 - Cromatograma para el fotoproducto **2** por HPLC-MS en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; $pH_{nat} = 6,28$; $T = 298,0$ K.

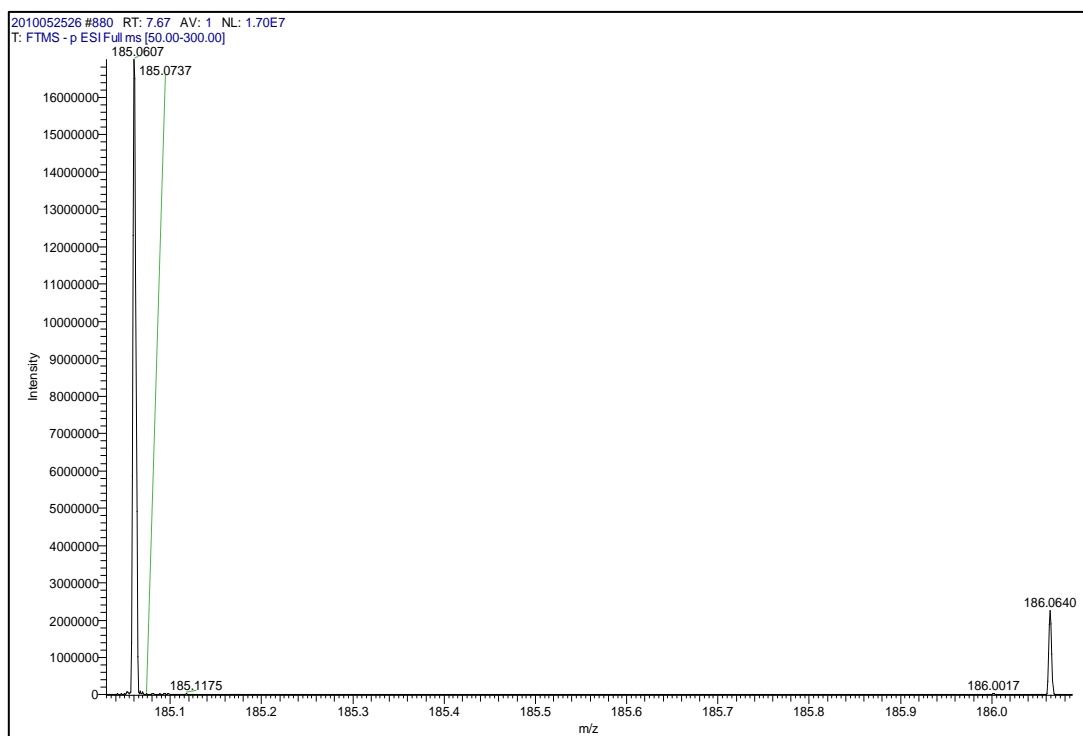
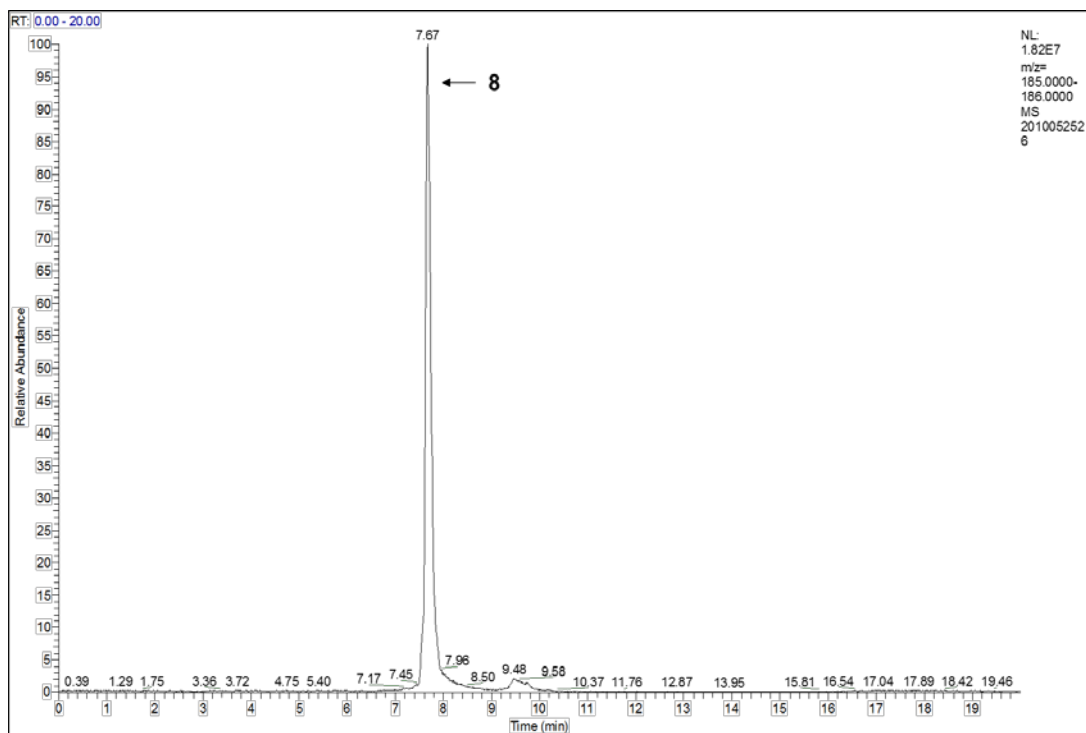
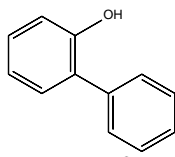
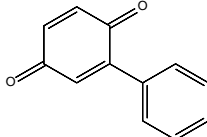
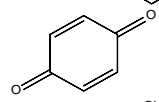
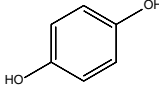
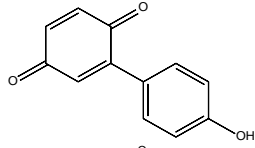
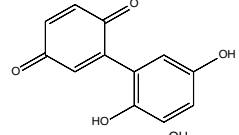
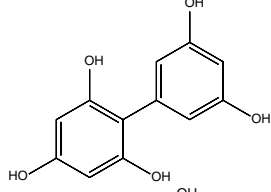
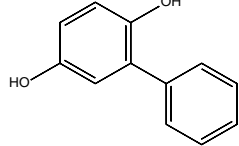
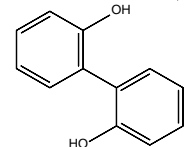
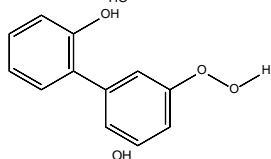
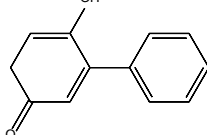


Figura 4.43 - Cromatograma para el fotoproducto **8** por HPLC-MS en la fototransformación directa de OPP en disolución acuosa excitado a 254 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; $pH_{nat} = 6,28$; $T = 298,0$ K.

En la Tabla 4.15 se recogen los fotoproductos identificados por HPLC-PDA y HPLC-MS.

Tabla 4.15 - Fotoproductos de la fototransformación directa de OPP irradiado a 254 nm identificados por HPLC-MS. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $T = 298,0 \text{ K}$.

	Fotoproducto		Masa calculada (g/mol) [M - p] ⁻	Masa encontrada (g/mol) [M - p] ⁻
	Fórmula molecular	Estructura molecular		
1	C ₁₂ H ₁₀ O		169,0658	169,0657
2	C ₁₂ H ₈ O ₂		183,0451	183,0450
3	C ₆ H ₄ O ₂		107,0138	107,0156
4	C ₆ H ₆ O ₂		109,0295	109,0294
5	C ₁₂ H ₈ O ₃		199,0400	199,0400
6	C ₁₂ H ₈ O ₄		215,0350	215,0349
7	C ₁₂ H ₁₀ O ₅		233,0455	233,0455
8	C ₁₂ H ₁₀ O ₂		185,0608	185,0607
9	C ₁₂ H ₁₀ O ₂		185,0608	-*
10	C ₁₂ H ₁₀ O ₃		201,0557	201,0557
11	C ₁₂ H ₁₀ O ₂		185,0608	-*

*Identificado por HPLC-DAD con inyección de patrón.

El producto **2** también ha sido identificado por Coulangeon *et al.*[33] quienes estudiaron el proceso primario de la fotólisis y la fotooxidación de OPP, así como la influencia de captadores de electrones en estos procesos, irradiando a 296 y 313 nm. Este fotoproducto y el **8** también fueron identificados por Sarakha *et al.*[34] estudiando la fototransformación de OPP inducida por excitación de iones nitrato, irradiando a 315 nm; así como por, Richard y Grabner[31] quienes estudiaron la fototransformación de OPP excitando a 254 nm. En un estudio previo de fotocatalisis con TiO₂ ($\lambda_{exc}>300$ nm) realizado por Khodja *et al.*[32] también fueron identificados los productos de reacción **2**, **3**, **4**, **8** y **9**.

4.3.1.3 Mecanismo de Reacción

A la vista de los resultados cinéticos y de los fotoproductos observados, se ha propuesto un mecanismo de fotoconversión que responde a los resultados obtenidos (Figura 4.44).

Dada la complejidad del proceso no se han incluido todos los procesos secundarios. OPP absorbe un fotón y pasa al estado singlete ¹OPP, que a su vez puede cruzar (ISC) al triplete ³OPP, el cual es desactivado por el estado triplete ³O₂ para generar el fotoproducto **10**. El estado singlete ¹OPP es capaz de reaccionar con moléculas de agua del medio, dando lugar al producto de hidroxilación **9**.

Además, la molécula de OPP excitada puede reaccionar con el O₂ presente en el medio, dando lugar al fotoproducto **2**, y éste a su vez reaccionar con las moléculas de agua para dar lugar a los sucesivos productos.

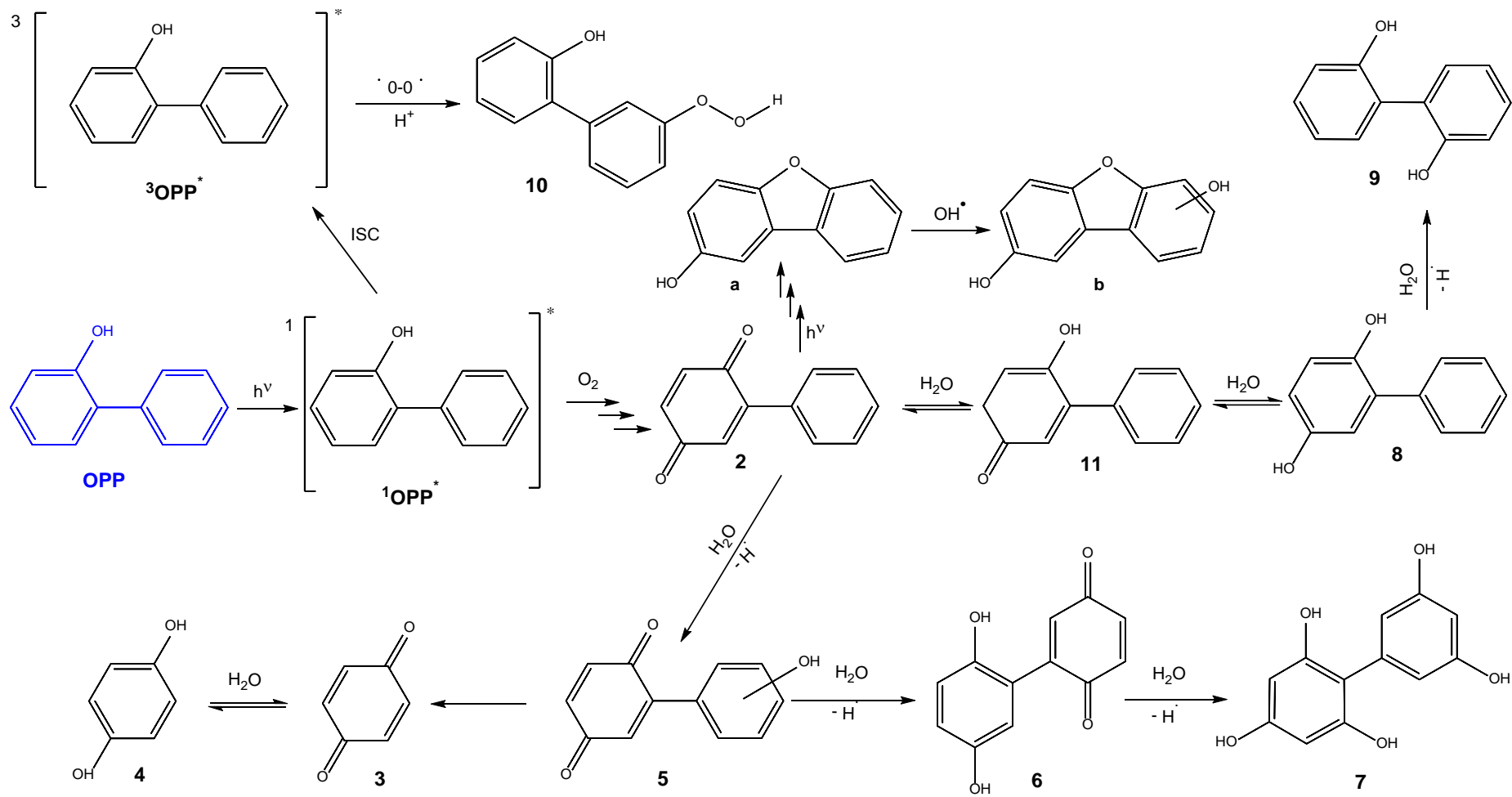


Figura 4.44 – Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación directa irradiado a 254 nm de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $T = 298,0 \text{ K}$.

4.3.2 Fototransformación Catalizada

4.3.2.1 Adsorción en Fase Oscura

Se prepararon disoluciones de OPP con diferente concentración, a su pH natural (6,28) y se mantuvo constante la carga de TiO_2 ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), el cual fue separado de las disoluciones por centrifugación. El proceso se llevó a cabo durante dos horas, con agitación, y luego se procedió a calcular la concentración en equilibrio (Figura 4.45).

La isoterma obtenida se ajusta a la ecuación de Langmuir, linealizada de acuerdo con la Ec. 6. El máximo de OPP adsorbido sobre TiO_2 P25 obtenido fue $5 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{TiO}_2)^{-1}$, que corresponde a una cobertura máxima de $0,4 \text{ moléculas}\cdot\text{nm}^{-2}$ y a una constante de equilibrio de adsorción de $(4255 \pm 1702) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

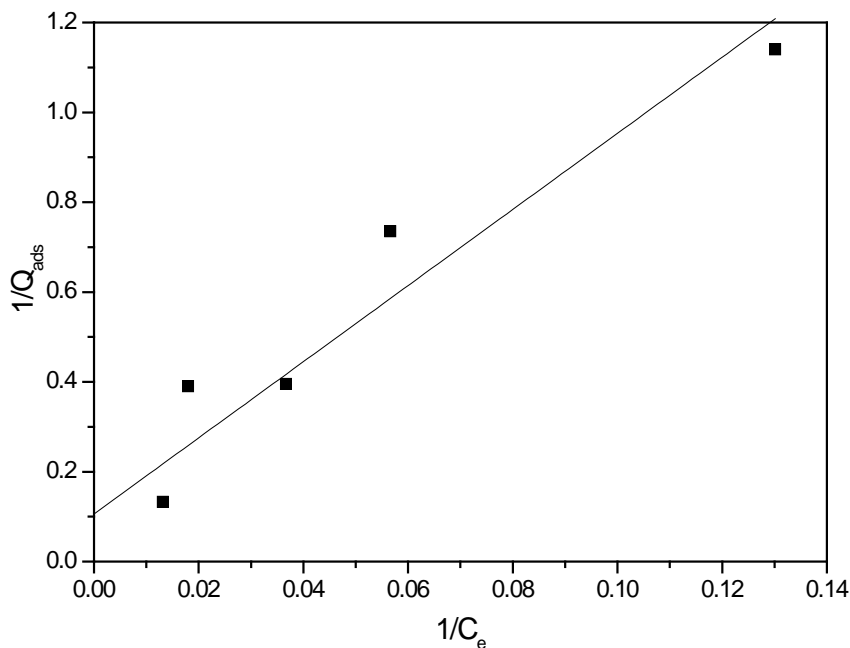


Figura 4.45 – Cinética de adsorción, en fase oscura de OPP en disolución acuosa sobre TiO_2 P25. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{P25}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 298,0 \text{ K}$.

La concentración en el equilibrio se siguió durante 2 horas en la oscuridad y con agitación, la concentración inicial de OPP fue de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en disolución acuosa (0,2 % MeOH) aireada a $\text{pH}_{\text{nat}} 6,28$ y la carga de TiO_2 P25 utilizada fue de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La Figura 4.46 muestra que el equilibrio de adsorción se alcanzó en aproximadamente 50 min.

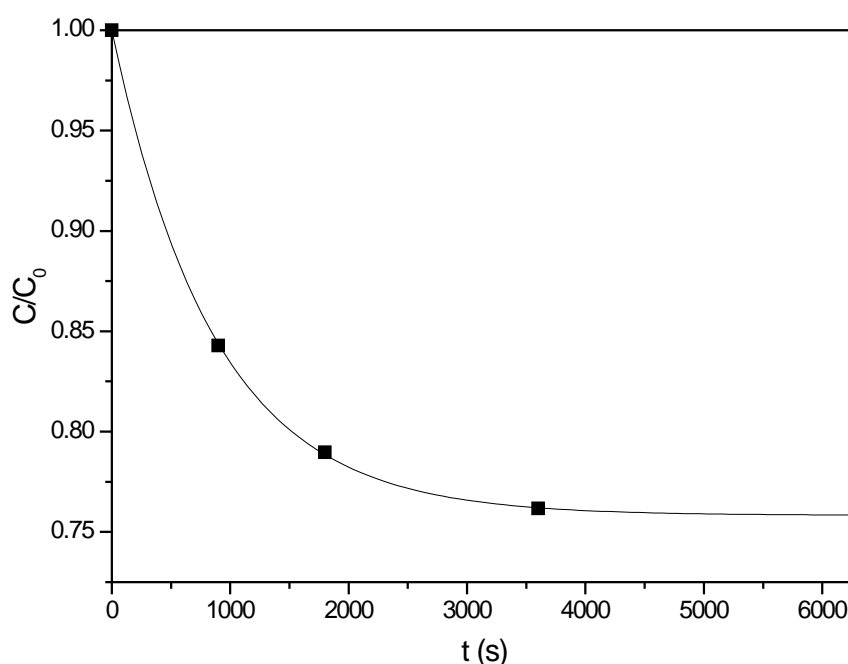


Figura 4.46 - Cinética de orden uno para la adsorción en fase oscura de OPP en disolución acuosa sobre TiO₂ P25 a 365 nm. [OPP]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; 0,2 % MeOH; pH_{nat}= 6,28; [P25]=1 g·L⁻¹; T=298,0 K.

Los valores obtenidos para constantes cinéticas de adsorción y de desorción fueron: $k_{ads} = (1,15 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $k_{des} = (2 \pm 1) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.3.2.2 Fase Lumínica

A partir de esta sección las constantes cinéticas se darán en min⁻¹. Después del periodo de adsorción en fase oscura se llevó a cabo la degradación fotocatalítica de OPP (5 · 10⁻⁵ M) a pH_{nat} 6,28. El seguimiento de la reacción se realizó por HPLC-PDA durante 180 min. A partir de los resultados se determinó que el porcentaje de fototransformación de OPP a los 180 min fue del 71%, mientras que los resultados del TOC (TOC_{inicial} = 304 mg·L⁻¹ y TOC_{final} = 185 mg·L⁻¹) indican que un 40 % del fungicida se mineralizó.

En la Figura 4.47 se muestran las cinéticas obtenidas para la fototransformación catalizada, así como la fototransformación directa irradiando a 365 nm. En la Tabla 4.16 se recogen las constantes cinéticas de los dos procesos, en ambos casos ajustadas a un modelo cinético de pseudo-primer orden.

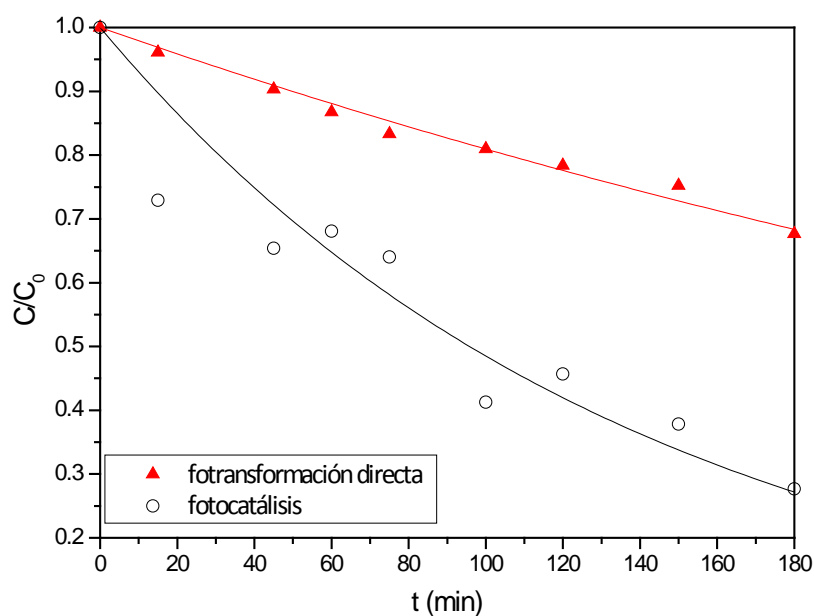


Figura 4.47 – Fototransformación directa y catalizada con TiO₂ P25 de OPP en disolución acuosa. [OPP]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; 0,2 % MeOH; pH_{nat}= 6,28; [P25]=1 g · L⁻¹; T=298,0 K.

Tabla 4.16 - Constantes cinéticas de orden uno para la fototransformación directa y catalizada con TiO₂ P25 de OPP en disolución acuosa a 365 nm. [OPP]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; 0,2 % MeOH; pH_{nat}= 6,28; [P25]=1 g · L⁻¹; T=298,0 K.

Proceso	(k _{app} ± σ _k) · 10 ⁻³ / min ⁻¹
Fototransformación directa	2,1 ± 0,1
Fotocatalisis	7,2 ± 0,6

En la Figura 4.48 (diodo 240 nm) se muestran las cinéticas de OPP (RT 12,6 min) y de un producto de reacción (RT 10,2 min); y en la Tabla 4.17 se recogen sus constantes de velocidad.

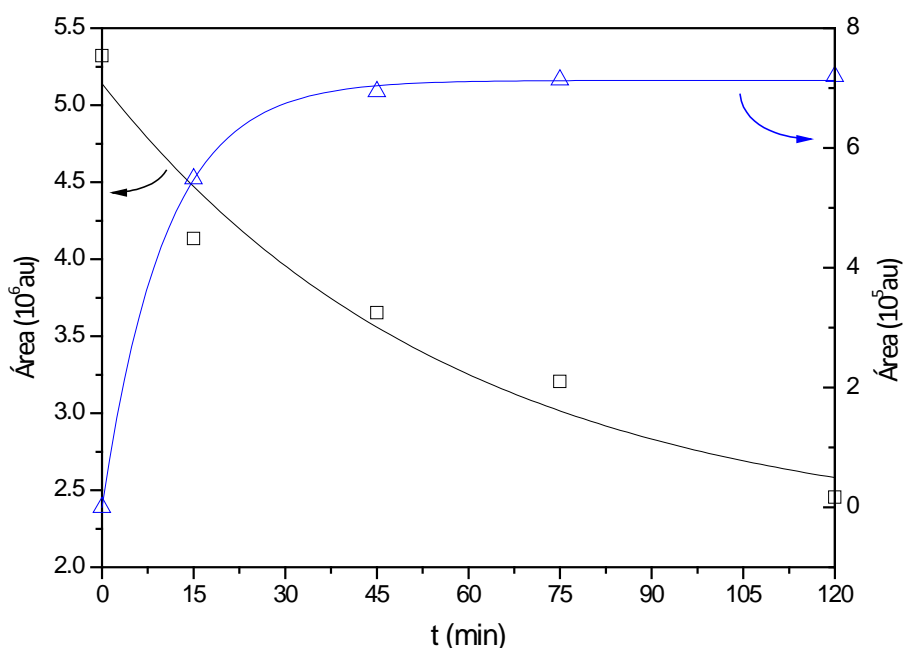


Figura 4.48 – Cinéticas, seguida por HPLC-PDA (diodo 220 nm), de OPP y de un fotoproducto en la fototransformación catalizada con TiO₂ P25. [OPP]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; 0,2% MeOH; pH_{nat}=6,28; [P25]=1 g · L⁻¹; T=298,0 K.

Tabla 4.17 – Constantes cinéticas de OPP y su fotoproducto para la fototransformación catalizada. [OPP]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; 0,2 % MeOH; pH_{nat}= 6,28; [P25]=1 g · L⁻¹; T=298,0 K.

RT / min	(k _{app} ± σ _k) 10 ⁻² / min ⁻¹
12,4 (OPP)	(2 ± 1)
10,2	(9,7 ± 0,3)

Como se observa, la aparición del producto de reacción y la desaparición del OPP son del mismo orden de magnitud, lo que parece indicar que se trata del mismo proceso.

4.3.3 Estudio de la actividad de diferentes fotocatalizadores en suspensión y en *films*

Este estudio se realizó usando como referencia los fotocatalizadores de TiO₂ P25 (forma cristalina anatasa y rutilo proporción 4:1, más una cierta cantidad de TiO₂ amorfo) de Evonik (antes Degussa) y de Sigma Aldrich (SA) en su forma cristalina anatasa, para los siguientes fotocatalizadores:

- g-C₃N₄
- 1 % Pt / g-C₃N₄
- P25 / CNTF-20 (fracción en masa TiO₂:CNTF (nanotubos de carbono funcionalizados) 80:20.
- SA / CNTF-20
- TiO₂ (calcinado a 500 o 700 °C)
- 0,025 CeO₂ / TiO₂-500 °C
- 0,05 CeO₂ / TiO₂-500 °C
- C₃N₄ / TiO₂-700 °C

4.3.3.1 Optimización de parámetros para el sistema con reactor de cuarzo y filtro BP 365 nm

Las reacciones de fotocatalisis heterogénea están influenciadas por varios parámetros, tales como la carga del catalizador, la concentración del sustrato, la concentración de O₂ en el medio y la intensidad de la irradiación, entre otros. Así que, para el estudio de la actividad de diferentes fotocatalizadores en la fototransformación catalizada de OPP, se realizó en primer lugar la optimización de los parámetros de la reacción con el fotocatalizador de referencia TiO₂ P25, con el fin de garantizar el mejor rendimiento y caracterizar completamente el sistema de reacción.

➤ Fototransformación directa

Se realizó el estudio de la fototransformación directa de OPP (5·10⁻⁵ M) en disolución acuosa aireada a diferente pH, para observar la contribución de ésta al proceso fotocatalítico, ya que estos procesos rara vez se llevan a cabo “solos”, es decir, sin un proceso de fotodegradación directa concurrente, puesto que OPP puede absorber alguna de las longitudes de onda fotoactivas, aunque sea con bajos coeficientes de extinción.[19] Las cinéticas obtenidas se muestran en la Figura 4.49, mientras que la Tabla 4.18 recoge las constantes cinéticas de orden uno.

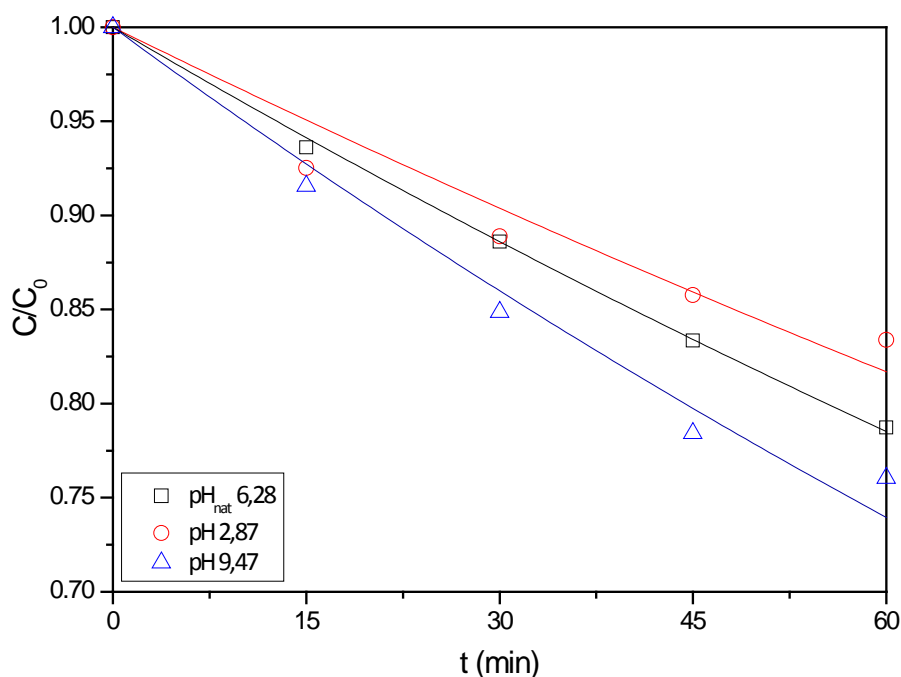


Figura 4.49 – Efecto del pH sobre la cinética de fototransformación directa de OPP. Reactor de cuarzo y filtro BP 365 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; T ambiente.

Tabla 4.18 – Contantes cinéticas de orden uno para la fototransformación directa de OPP a diferente pH. Reactor de cuarzo y filtro BP 365 nm. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; T ambiente.

pH	$(k \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
2,87	$3,4 \pm 0,3$
6,28	$4,03 \pm 0,04$
9,47	$5,0 \pm 0,2$

Como se observa las constantes de velocidad son estadísticamente compatibles, lo que sugiere que el cambio de pH no influye en este proceso. Por consiguiente, se decidió realizar los diferentes estudios a pH natural, cuya contribución al proceso es de aproximadamente un 21 %.

➤ Adsorción en fase oscura

La evolución de la concentración se siguió durante 60 min en la oscuridad y con agitación; la concentración inicial de OPP fue de $5 \cdot 10^{-5}$ M en disolución acuosa (0,2 % MeOH) aireada a $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$, y con 0,5 y $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 P25. El TiO_2 fue separado de las disoluciones por centrifugación.

En la Figura 4.50 se muestran las cinéticas de adsorción, y en la Tabla 4.19 sus correspondientes constantes de velocidad de pseudo-primer orden. El equilibrio de adsorción se alcanzó en aproximadamente 30 min. Así que para todos los experimentos que se describen a continuación el periodo de tiempo de fase oscura fue de 30 min.

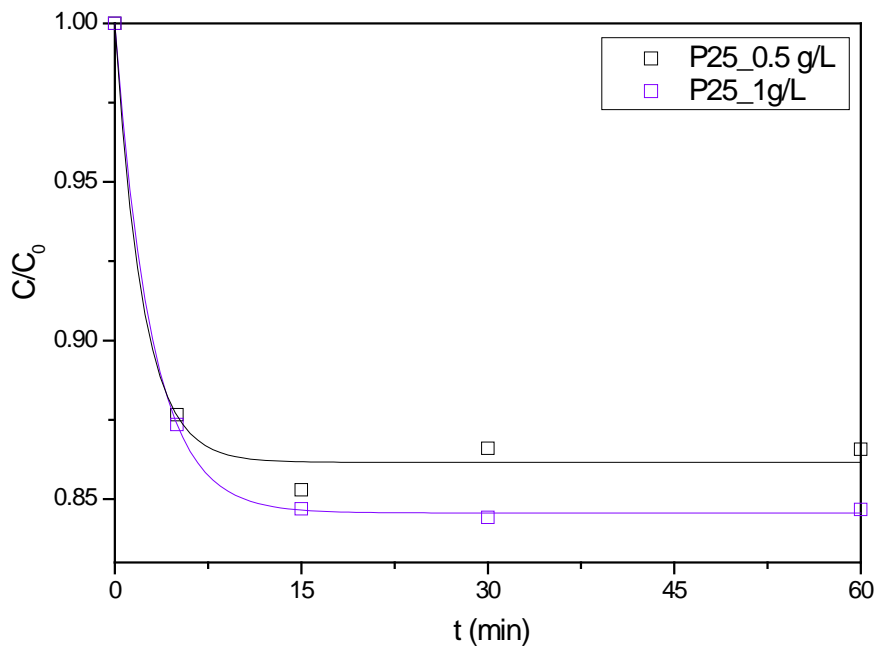


Figura 4.50 – Efecto de la carga de TiO_2 P25 sobre la cinética de la adsorción en fase oscura de OPP en disolución acuosa. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; T ambiente.

Tabla 4.19 – Constantes de velocidad para el efecto de la carga de fotocatalizador en la adsorción en fase oscura de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; T ambiente.

$[\text{P25}] \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	$(k_{\text{app}} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-1} / \text{min}^{-1}$
0,5	4 ± 1
1	$3,4 \pm 0,1$

Como se observa, las constantes de velocidad de adsorción son estadísticamente compatibles; así que en estos dos casos en concreto la adsorción no se ve afectada por la carga de catalizador.

➤ **Carga de catalizador**

La cantidad de catalizador empleado en una reacción fotocatalítica es un parámetro muy importante que debe ser optimizado para evitar un exceso inútil de catalizador y poder asegurar una absorción total de fotones, de modo que el proceso sea más eficiente posible. Existen estudios que demuestran que la velocidad de la reacción fotocatalítica está fuertemente influenciada por la cantidad de catalizador en el medio de reacción.[20, 21]

Generalmente, la velocidad de reacción aumenta proporcionalmente a la masa de catalizador. Este comportamiento indica un cierto régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de una determinada masa de catalizador, la velocidad de reacción comienza a ser independiente de la carga de catalizador. Este límite corresponde a la cantidad máxima de catalizador en el que todas las partículas están totalmente iluminadas y depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotorreactor. Además, una carga de catalizador excesiva puede producir un efecto de pantalla que resulta en una disminución en la eficiencia del proceso.[20, 21]

Este estudio se llevó a cabo irradiando una disolución acuosa (0,2 % MeOH) de OPP ($5 \cdot 10^{-5}$ M), aireada a pH_{nat} 6,28 con diferente carga del fotocatalizador comercial TiO_2 P25 (0,25; 0,5; 1,0; 2,0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). En la Figura 4.51 se muestran las cinéticas obtenidas y en la Tabla 4.20 se recogen las constantes de velocidad.

Como se muestra en la Figura 4.52, la velocidad de reacción aumenta proporcionalmente con la cantidad de TiO_2 , lo que confirma el carácter heterogéneo del proceso fotocatalítico.

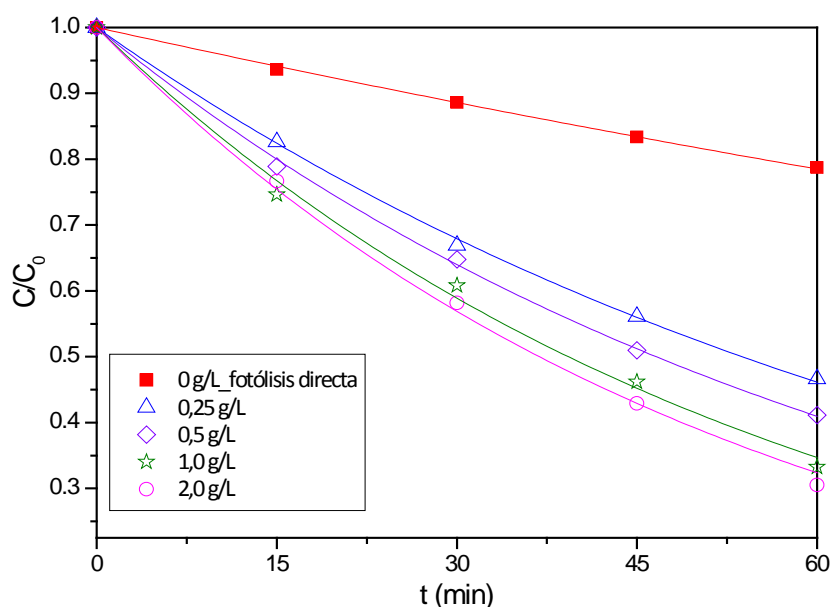


Figura 4.51 – Efecto de la carga de TiO_2 P25 sobre la cinética de fototransformación catalizada de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}}=6,28$; $[\text{O}_2]=9.3 \text{ ppm}$; $I=26.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente.

Tabla 4.20 – Constantes de velocidad para el efecto de la carga de fotocatalizador en la fototransformación catalizada de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2% MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}}= 6,28$; $[\text{O}_2]=9.3 \text{ ppm}$; $I=26.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente.

[P25] (g·L⁻¹)	($k_{\text{app}} \pm \sigma_k$)·10⁻³ min⁻¹
0,00	4,03 ± 0,04
0,25	12,8 ± 0,1
0,50	14,8 ± 0,1
1,00	17,6 ± 0,5
2,00	18,8 ± 0,4

Sin embargo, a partir de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 se puede observar que alcanza una meseta, lo que indica que esta cantidad corresponde a la cantidad máxima de TiO_2 en donde están iluminadas todas las partículas y la velocidad de reacción se vuelve independiente de la carga de catalizador.

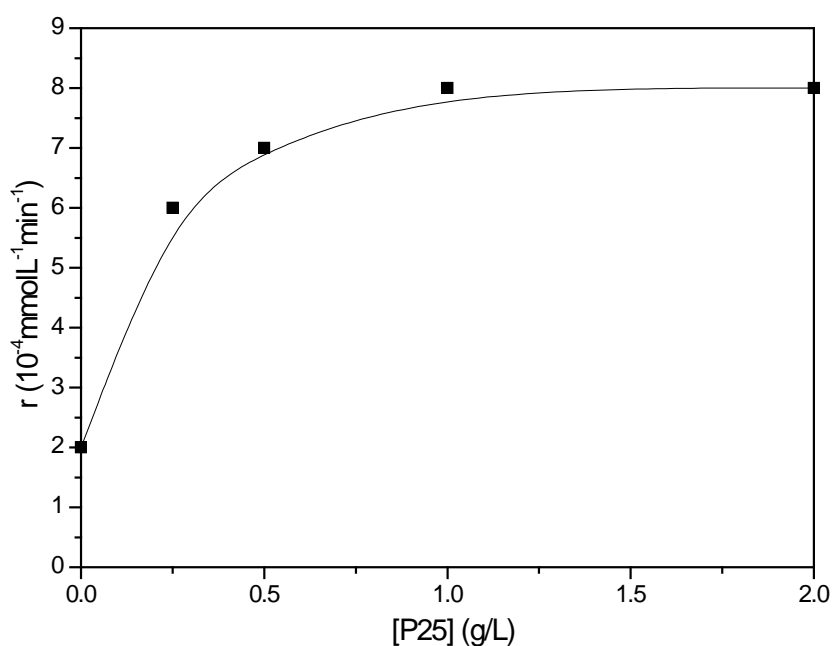


Figura 4.52 – Dependencia de la velocidad de la reacción de OPP (r) en función de la carga de catalizador. Las curvas no son ajustes de los datos, simplemente unen los puntos. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{O}_2] = 9.3 \text{ ppm}$; $I = 26.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente.

➤ Concentración de OPP

Se estudió un efecto comparativo de la concentración inicial de OPP en el rango de 0,05 mM – 0,5 mM (Figura 4.53). En la Tabla 4.21 se recogen las constantes de velocidad. Las cinéticas fueron ajustadas a un modelo cinético de pseudo-primer orden.

Tabla 4.21 - Constantes de velocidad para el efecto de la concentración inicial de OPP en la fototransformación catalizada de OPP. $[\text{P25}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{O}_2] = 9.3 \text{ ppm}$; $I = 26.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente.

[OPP] (mM)	$(k_{\text{app}} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
0,05	$17,6 \pm 0,5$
0,12	$8,5 \pm 0,3$
0,18	$8,2 \pm 0,3$
0,36	$4,5 \pm 0,2$
0,50	$3,5 \pm 0,3$

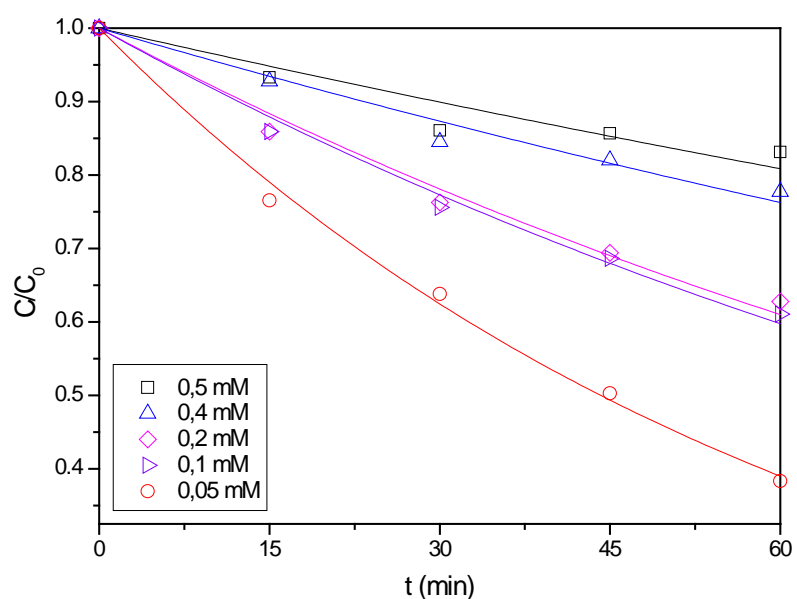


Figura 4.53 - Efecto de la concentración inicial de OPP sobre la cinética de fototransformación catalizada de OPP. $[P25]=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{nat}}=6,28$; $[\text{O}_2]=9.3 \text{ ppm}$; $I=26.46 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$; T ambiente.

La velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de OPP (Figura 4.54), hasta que por encima 0,4 mM de OPP alcanza una meseta, indicativo de que todos los sitios catalíticos están ocupados y la velocidad de reacción es independiente de la concentración de OPP.

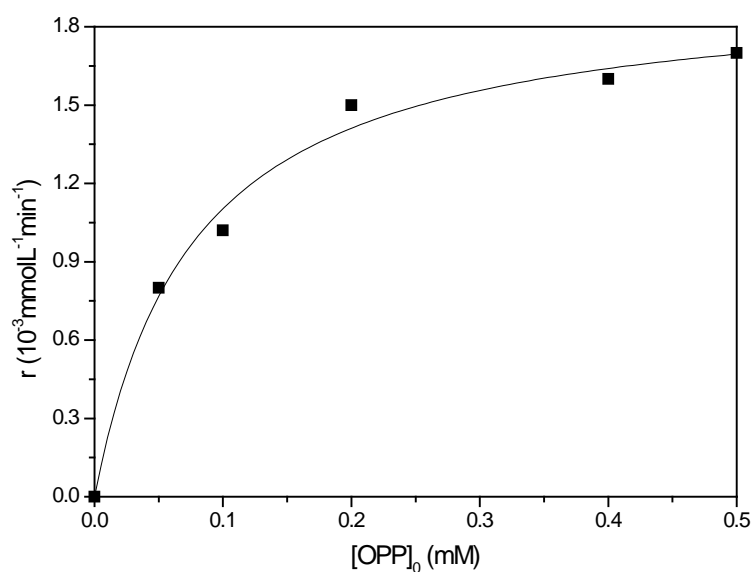


Figura 4.54 – Dependencia de la velocidad de la reacción de OPP (r) en función de la concentración inicial de OPP. Ajustada al modelo LH. $[P25] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{nat}}=6,28$; $[\text{O}_2]=9,3 \text{ ppm}$; $I=26,46 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$; T ambiente.

Para las reacciones fotocatalíticas utilizando catalizadores en polvo en reactores de suspensión, la dependencia de la velocidad de reacción de la concentración de la molécula diana se describe en general por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH), [21, 22] expresada por:

$$r = k_{LH} \frac{K_{LH}[OPP]}{1 + K_{LH}[OPP] + \sum_i K_i[Int.]} \quad (7)$$

donde k_{LH} es la constante de velocidad de reacción, K_{LH} y K_i son las constantes de adsorción de Langmuir para OPP y las reacciones de los compuestos intermedios, respectivamente, y [Int.] se refiere a la concentración de los diversos productos intermedios de la degradación de OPP.

Si se supone que los coeficientes de adsorción para todas las moléculas orgánicas presentes en la mezcla de reacción son iguales y las concentraciones de los subproductos son muy inferiores a la concentración de OPP durante la reacción (de al menos un orden de magnitud, como sucede en el presente caso), el siguiente supuesto puede hacerse:

$$K_{LH}[OPP] + \sum_i K_i[Int.] \approx K_{LH}[OPP] \quad (8)$$

El aspecto final de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood será entonces:

$$r = k_{LH} \frac{K_{LH}[OPP]}{1 + K_{LH}[OPP]} = k_{app}[OPP] \quad (9)$$

Como se observa en la zona de concentraciones bajas de OPP en la Figura 4.43. Cuando la concentración se hace elevada $K_{LH}[OPP]$ se simplifica en numerador y denominador y queda $r = k_{LH}$, que es a lo que tiende la dependencia mostrada en la Figura 4.43 a concentraciones altas.

Otros estudios han demostrado que k_{LH} y K_{LH} son dependientes de la intensidad de luz. [23, 24] En una reacción fotocatalítica, K_{LH} tiene un significado diferente al de la constante de adsorción en fase oscura, ya que el número de sitios activos en el catalizador es mucho menor que los sitios de la superficie total de adsorción. Otro punto importante es que los sitios activos sólo existen bajo iluminación y las especies involucradas no existen de forma apreciable en la oscuridad. Además, la cantidad de radicales hidroxilo generados es una función de la intensidad de la luz absorbida, que a su vez será proporcional a la

intensidad de la luz incidente (I), y por lo tanto, k_{LH} también será una función de la intensidad de la luz absorbida.[21]

Los parámetros k_{LH} y K_{LH} , obtenidos por el ajuste de los datos experimentales (Figura 4.54) al modelo LH (Ecuación 9) fueron $(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ y $12 \pm 2 \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$, respectivamente, para una intensidad de luz de $26,46 \text{W m}^{-2}$.

➤ **Concentración de O₂**

El oxígeno es esencial en la fotocatalisis para que se produzca la mineralización completa de los contaminantes. Las velocidades de reacción fotocatalítica están limitadas por la recombinación de los pares de electrón/hueco fotogenerados, el oxígeno actúa como un electrófilo eficaz, y un aumento de su concentración supone una reducción de dicha recombinación. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto de la disolución y no existe ninguna especie oxidante, el proceso de fotocatalisis se detiene completamente.[25]

Este estudio se llevó a cabo irradiando una disolución acuosa (0,2 % MeOH) de OPP ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$), a pH_{nat} 6,28 y $1 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ TiO₂ P25, se hizo burbujear aire, Ar y O₂. El suministro de gas se mantuvo todo el tiempo durante los experimentos.

En la Figura 4.55 se muestran las cinéticas obtenidas y en la Tabla 4.22 se recogen sus constantes de velocidad, ajustadas a un modelo pseudo-primer orden.

Tabla 4.22 – Constantes de velocidad para el efecto de la concentración de O₂ en la fototransformación catalizada de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{P25}] = 1 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $I = 26,46 \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente.

$[\text{O}_2] / \text{mM}$	$(k_{\text{app}} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
0,0	$3,03 \pm 0,07$
0,3	$16,4 \pm 0,2$
0,3	$17,6 \pm 0,5$
1,3	$21,5 \pm 0,7$

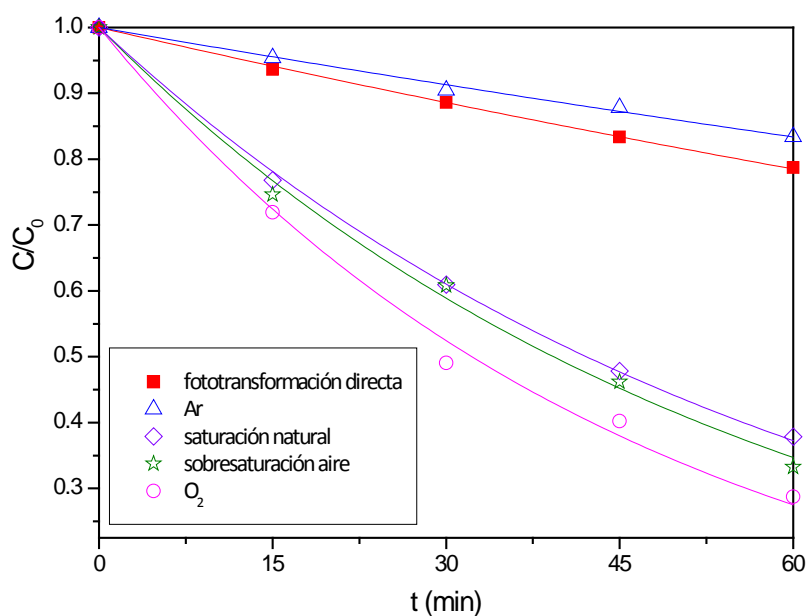


Figura 4.55 - Efecto de la concentración de O₂ sobre la cinética de fototransformación catalizada de OPP. [OPP]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; 0,2 % MeOH; pH_{nat}= 6,28; [P25]=1 g · L⁻¹; I=26.46 W · m⁻²; T ambiente.

Como se puede observar en la Figura 4.56 la velocidad de reacción se incrementa con la concentración de O₂, es suficiente la concentración de O₂ disuelto de forma natural en la disolución de OPP para que se produzca el proceso fotocatalítico sin necesidad de un suministro adicional de O₂.

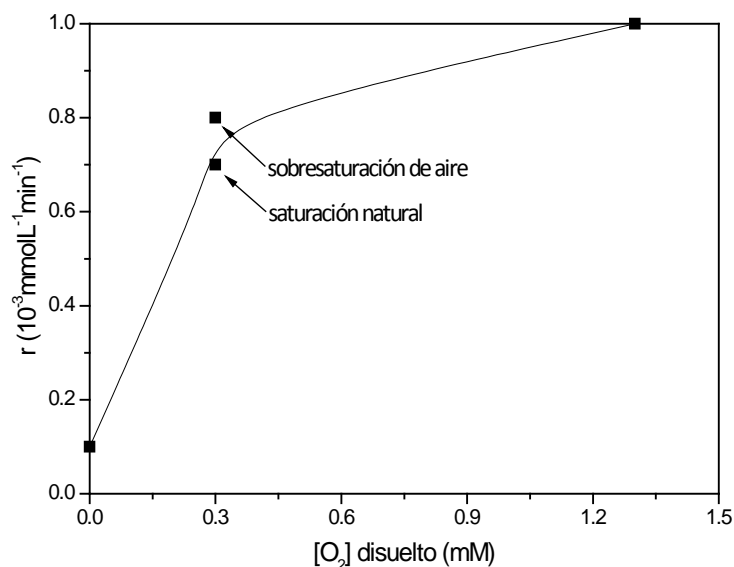


Figura 4.56 - Velocidad de la reacción de OPP (r) en función de la concentración de O₂. Las curvas no son ajustes, solo unen los puntos. [OPP]₀ ≈ 5 · 10⁻⁵ M; 0,2 % MeOH; pH_{nat}= 6,28; [P25]=1 g · L⁻¹; I=26.46 W · m⁻²; T ambiente.

➤ **Flujo radiante**

Se estudió el efecto del flujo radiante en la fototransformación catalizada de OPP ($5 \cdot 10^{-5}$ M) en disolución acuosa (0,2 % MeOH), aireada a $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$ y $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ TiO_2 P25. La intensidad de la radiación disminuye inversamente con el cuadrado de la distancia desde la fuente de luz.[26] A fin de encontrar la distancia donde la mayor cantidad de fotones irradian la disolución se ubicó el reactor a diferentes distancias de la lámpara: 10,0, 12,5, 15,0 y 17,5 cm; las intensidades obtenidas fueron 26,46, 19,42, 15,59 y $10,21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, respectivamente (Figura 4.57).

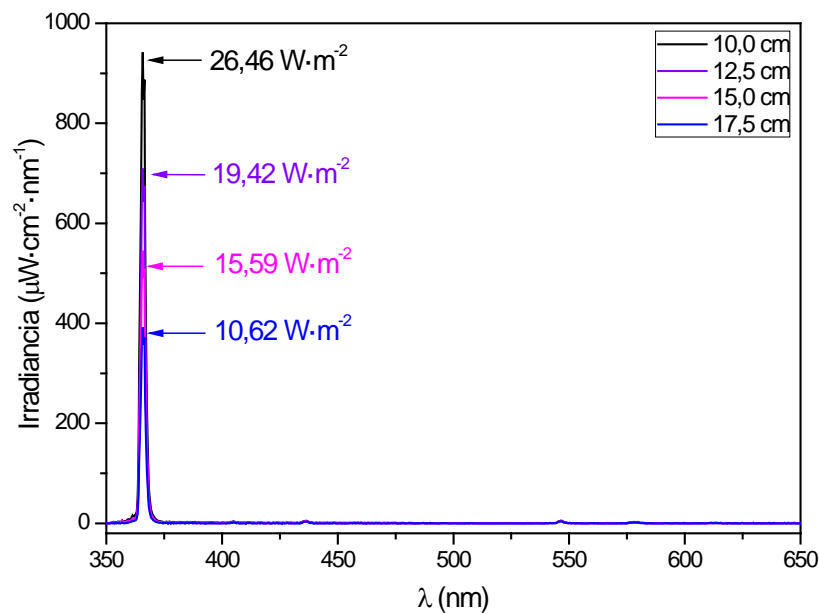


Figura 4.57 – Espectro del flujo radiante sobre el fotorreactor a diferentes distancias de la lente biconvexa (BL).

La Figura 4.58 muestra las correspondientes cinéticas ajustadas a pseudo-orden uno y en la Tabla 4.23 se recogen las constantes de velocidad.

Tabla 4.23 - Constantes de velocidad para el efecto del flujo radiante (I) en la fototransformación catalizada de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{P25}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{O}_2] = 9.3 \text{ ppm}$; T ambiente.

$I / \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	$(k_{\text{app}} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
11,08	$6,0 \pm 0,2$
15,59	$6,74 \pm 0,05$
19,42	$14,7 \pm 0,3$
26,5	$17,6 \pm 0,4$

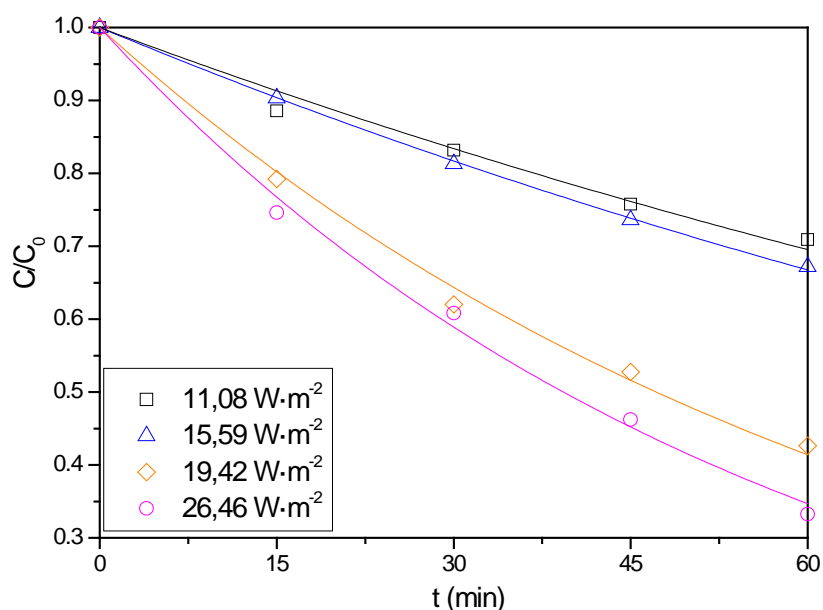


Figura 4.58 – Efecto del flujo radiante (I) sobre la cinética de pseudo-primer orden en la fototransformación catalizada de OPP. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; $pH_{nat} = 6,28$; $[P25] = 1$ g·L⁻¹; $[O_2] = 9.3$ ppm; T ambiente.

Se ha demostrado, que para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, la velocidad de reacción r aumenta con el flujo radiante Φ , tratándose de una proporcionalidad directa a bajos valores de Φ esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, 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 r es directamente proporcional a Φ . [20]

En este estudio no fue posible confirmar la zona en que r es proporcional a Φ o a la $\Phi^{1/2}$, ya que el sistema no permite realizar más experimentos que permitan un mayor incremento de Φ (Figura 4.59).

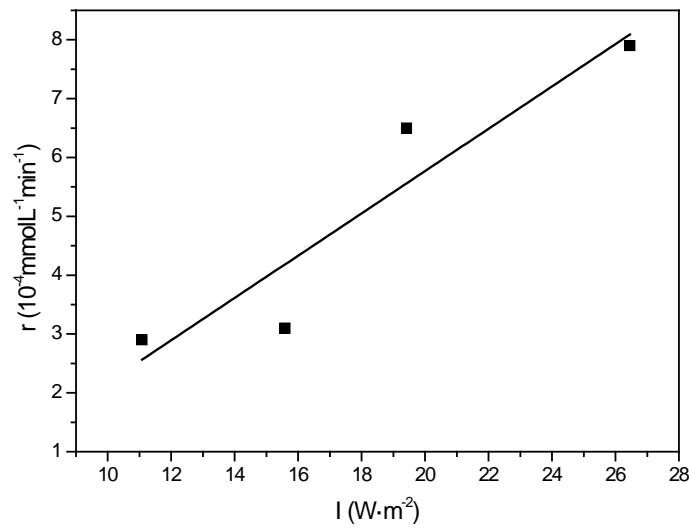


Figura 4.59 – Dependencia de la velocidad de la reacción de OPP (r) en función del flujo radiante. Las curvas no son ajustes de los datos, simplemente unen los puntos. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{P25}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{O}_2] = 9.3 \text{ ppm}$; $I = 26.46 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$; T ambiente.

En este caso se tomó $26,46 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (10 cm de distancia entre el reactor y BL) como el Φ óptimo, ya que en este punto el volumen del fotorreactor se encontraba totalmente iluminado (Figura 4.60).[26]

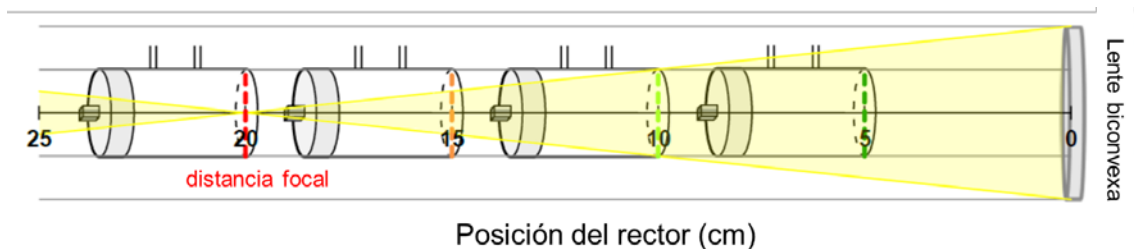


Figura 4.60 – Esquema de la incidencia del haz de luz en el reactor fotocatalítico a diferentes distancias de la lente biconvexa.[26]

4.3.3.2 Estudio de la actividad de fotocatalizadores en la fototransformación catalítica de OPP

➤ **Fotocatalizador TiO_2 SA**

Este estudio se llevó a cabo irradiando una disolución acuosa (0,2 % MeOH) de OPP ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), aireada a $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$ con diferente carga del fotocatalizador comercial de Sigma-Aldrich (TiO_2 SA: 0,25, 0,5, 1,0 y $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). En la Figura 4.61 se muestran las cinéticas obtenidas y en la Tabla 4.24 se recogen las correspondientes constantes de velocidad, ajustadas a pseudo-primer orden.

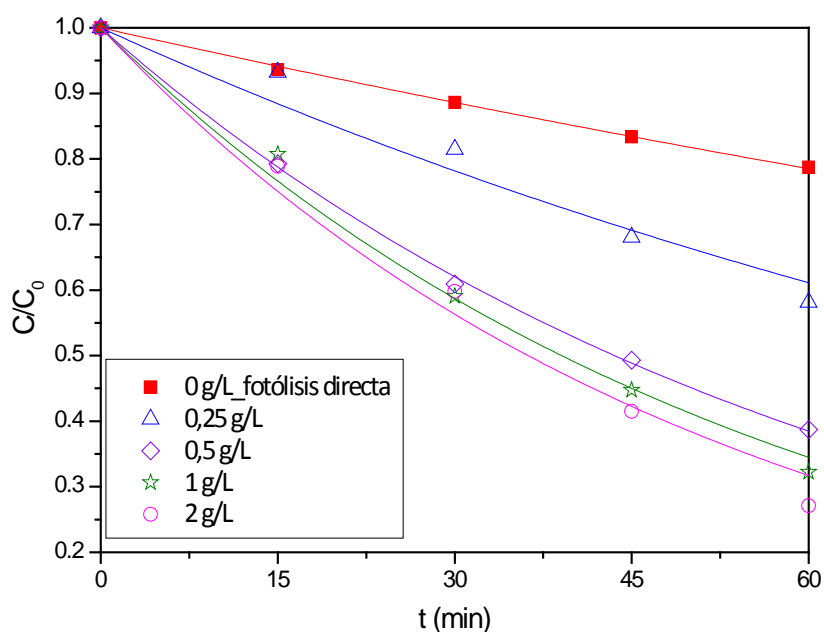


Figura 4.61 – Efecto de la carga de catalizador SA sobre la cinética de fototransformación catalizada de OPP. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[O_2] = 9.3 \text{ ppm}$; $I = 26.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente.

Tabla 4.24 – Constantes de velocidad para el efecto de la carga de fotocatalizador en la fototransformación catalizada de OPP. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[O_2] = 9.3 \text{ ppm}$; $I = 26.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente.

$[SA] / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$(k_{\text{app}} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
0,00	$4,03 \pm 0,04$
0,25	$8,2 \pm 0,6$
0,50	$15,9 \pm 0,2$
1,00	$17,7 \pm 0,6$
2,00	19 ± 1

Como se muestra en la Figura 4.62, la velocidad de reacción aumenta proporcionalmente con la cantidad de TiO_2 , lo que confirma el carácter heterogéneo del proceso fotocatalítico. Sin embargo, a partir de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 se puede observar que se alcanza una meseta, lo que indica que esta cantidad corresponde a la cantidad máxima de TiO_2 , donde están iluminadas todas las

partículas y la velocidad de reacción se vuelve independiente de la carga de catalizador.

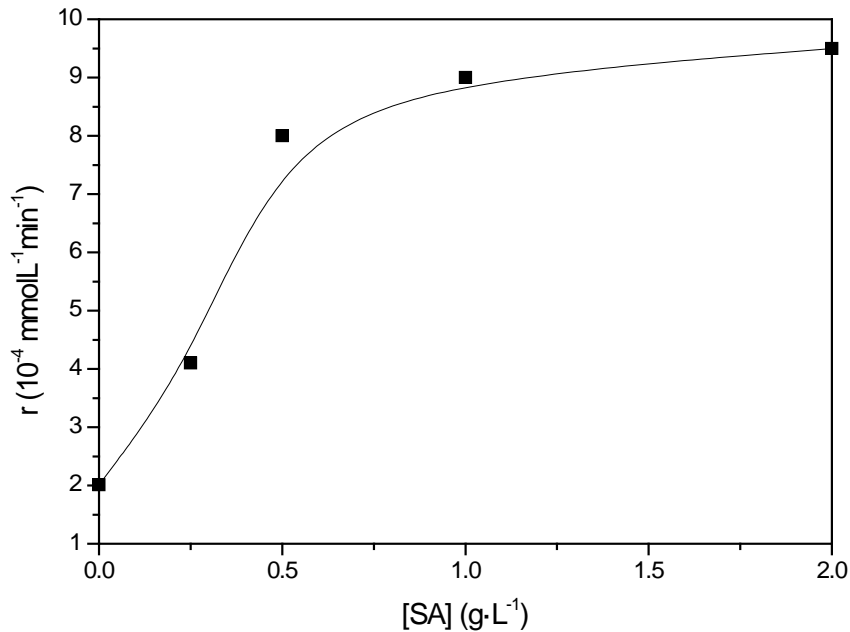


Figura 4.62 – Dependencia de la velocidad de la reacción de OPP (r) en función de la carga de catalizador. Las curvas no son ajustes de los datos, simplemente unen los puntos. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; $pH_{nat} = 6,28$; $[O_2] = 9.3$ ppm; $I = 26.46$ W·m⁻²; T ambiente.

➤ Fotocatalizadores con TiO₂ y nanotubos de carbono funcionalizados (CNTF)

Este estudio se llevó a cabo irradiando una disolución acuosa (0,2 % MeOH) de OPP ($5 \cdot 10^{-5}$ M), aireada a $pH_{nat} = 6,28$; con 1 g·L⁻¹ de catalizador. Los catalizadores en suspensión estudiados fueron: P25; P25/CNTF-20; SA; SA/CNTF-20. En la Figura 4.63 se muestran las cinéticas obtenidas y en la Tabla 4.25 se recogen las constantes de velocidad calculadas.

Tabla 4.25 - Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en suspensión en la fototransformación catalizada de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{O}_2] = 9.3 \text{ ppm}$; $I = 26.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente.

Fotocatalizador	$(k_{\text{app}} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
Fototransformación directa	$4,03 \pm 0,04$
TiO ₂ _P25/CNTF-20	$3,1 \pm 0,1$
TiO ₂ _SA/CNTF-20	$3,9 \pm 0,1$
TiO ₂ _SA	$17,7 \pm 0,6$
TiO ₂ _P25	$17,6 \pm 0,5$

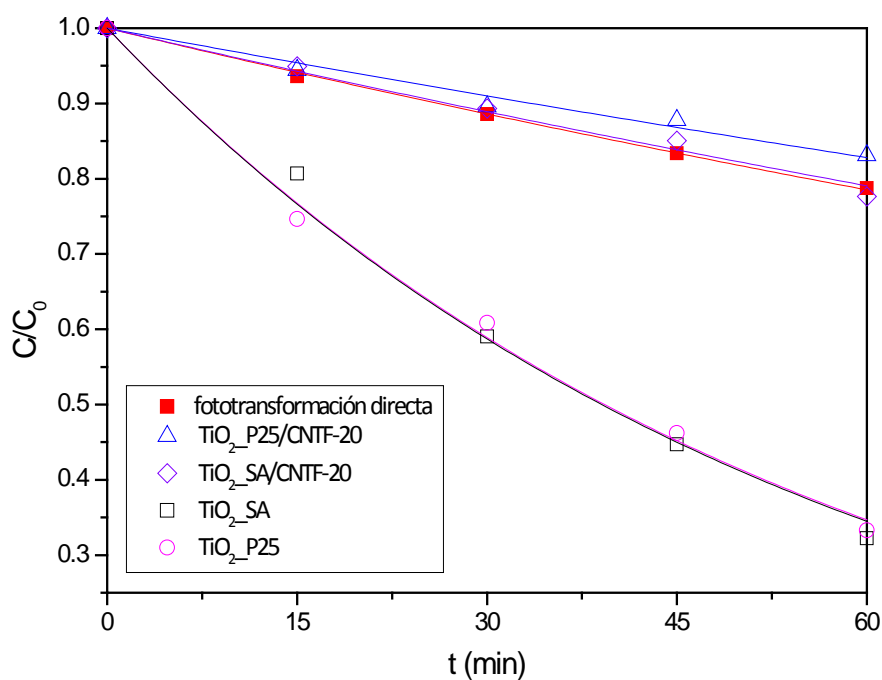


Figura 4.63 – Efecto del fotocatalizador en la cinética de pseudo-primer orden de la fototransformación catalizada de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{O}_2] = 9.3 \text{ ppm}$; $I = 26.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; carga de catalizador = $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ T ambiente.

Como se puede observar en la Figura 4.63 lo mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores TiO₂ P25 y SA. Con los demás catalizadores no se obtuvo una buena suspensión.

➤ **Fotocatalizadores sintetizados en ICP - CSIC**

Este estudio se llevó a cabo irradiando una disolución acuosa (0,2 % MeOH) de OPP ($5 \cdot 10^{-5}$ M), aireada a $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$ con $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de catalizador. Los catalizadores en suspensión estudiados fueron: $0,025 \text{ CeO}_2/\text{TiO}_2_{500^\circ\text{C}}$; $0,05 \text{ CeO}_2/\text{TiO}_2_{500^\circ\text{C}}$; $\text{TiO}_2_{500^\circ\text{C}}$; $\text{TiO}_2_{700^\circ\text{C}}$; $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2_{700^\circ\text{C}}$; $\text{TiO}_2_{\text{P25}}$. En la Figura 4.64 se muestran las cinéticas de pseudo primer orden obtenidas y en la Tabla 4.26 se recogen las constantes de velocidad calculadas.

Como se puede observar en la Figura 4.64 los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador $\text{TiO}_2_{\text{P25}}$; al igual que en los resultados anteriores con los demás catalizadores no se obtuvo una buena suspensión.

Tabla 4.26 - Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en suspensión en la fototransformación catalizada de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{O}_2] = 9.3$ ppm; $I = 26.46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; carga de catalizador = $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ T ambiente.

Fotocatalizador	$(k_{\text{app}} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
Fototransformación directa	$4,03 \pm 0,04$
$0,025 \text{ CeO}_2/\text{TiO}_2_{500^\circ\text{C}}$	$4,2 \pm 0,2$
$0,05 \text{ CeO}_2/\text{TiO}_2_{500^\circ\text{C}}$	$3,7 \pm 0,1$
$\text{TiO}_2_{500^\circ\text{C}}$	$5,2 \pm 0,2$
$\text{TiO}_2_{700^\circ\text{C}}$	$9,0 \pm 0,5$
$\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2_{700^\circ\text{C}}$	$10,6 \pm 0,3$
$\text{TiO}_2_{\text{P25}}$	$17,6 \pm 0,5$

Por este motivo se prepararon *films* con los catalizadores que aparecen en la Tabla 4.27, utilizando las técnicas de *spin coating* y *Doctor Blade-knife casting*. [27]

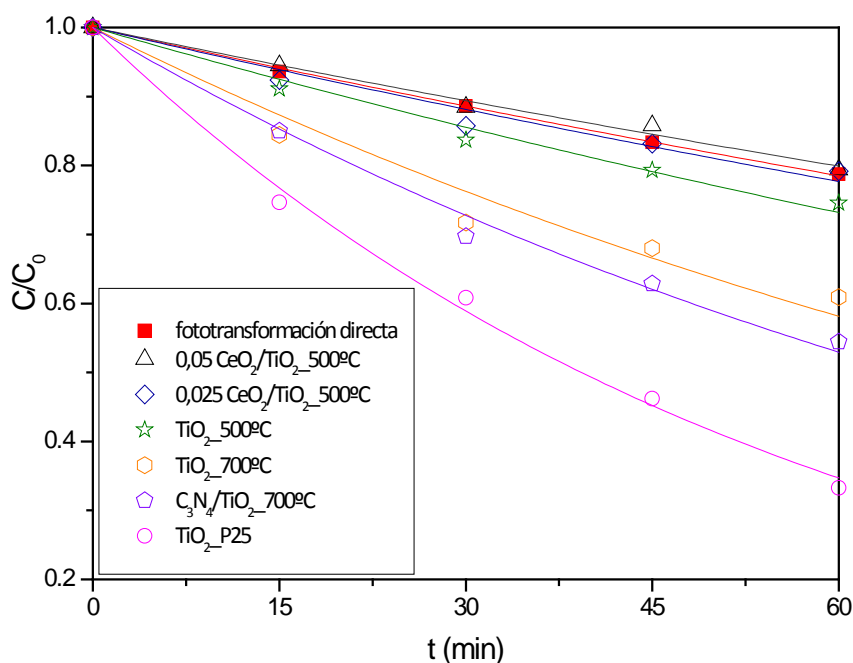


Figura 4.64 – Efecto del fotocatalizador en las cinéticas de fototransformación catalizada de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{O}_2] = 9,3$ ppm; $I = 26,46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; carga de catalizador = $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ T ambiente.

Se llevó a cabo el respectivo estudio fotocatalítico durante 240 min, sin que se observara actividad con los catalizadores así preparados, ya que los resultados son similares a los obtenidos en la fototransformación directa (Figura 4.65), lo cual se corroboró al comparar las constantes cinéticas pseudo primer orden obtenidas (Tabla 4.27).

Tabla 4.27 – Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en *films* en la fototransformación catalizada de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[\text{O}_2] = 9,3$ ppm; $I = 26,46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente.

Fotocatalizador	$(k_{\text{app}} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
Fototransformación directa	$5,1 \pm 0,3$
0,05 CeO ₂ /TiO ₂ _500°C	$4,6 \pm 0,3$
TiO ₂ _500°C	$5,3 \pm 0,3$
C ₃ N ₄ /TiO ₂ _700°C	$5,1 \pm 0,2$
TiO ₂ _P25	$5,2 \pm 0,1$

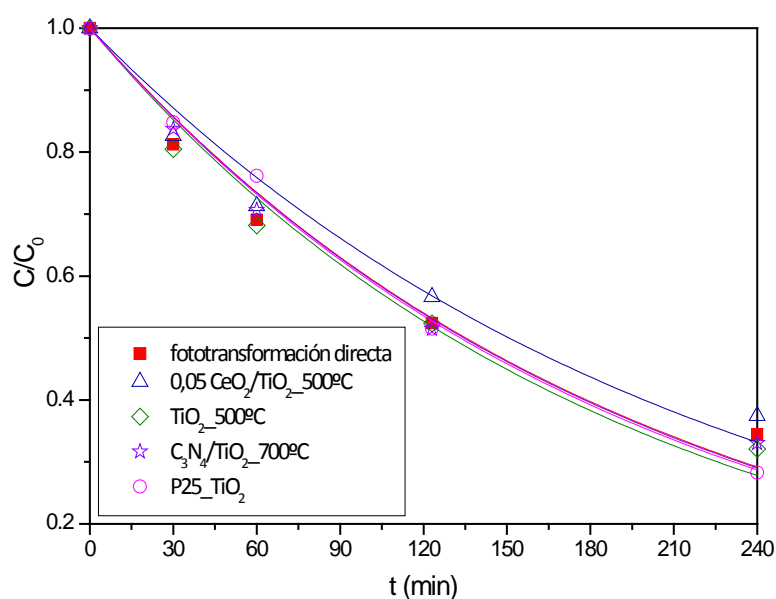


Figura 4.65 – Efecto de fotocatalizador en *films* en la cinética de fototransformación catalizada de OPP. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[O_2] = 9,3 \text{ ppm}$; $I = 26,46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; T ambiente

4.3.3.3 Estudio de catalizadores en la fototransformación catalizada de OPP para el sistema con reactor de cuarzo y LED

Este estudio se llevó a cabo irradiando una disolución acuosa (0,2 % MeOH) de OPP ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), aireada a $\text{pH}_{\text{nat}} 6,28$, el catalizador estaba en *films*, y se cambió lámpara HPK 125 W por un LED de 385 nm.

Como se puede observar en la Figura 4.66 la contribución de la fototransformación directa disminuye (28 % de fototransformación directa), lo que permite observar la actividad de los fotocatalizadores estudiados. Para este sistema los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador $\text{TiO}_2\text{-}500^\circ\text{C}$ con un 47,5 % de fototransformación. Los catalizadores en *films* estudiados se muestran en la Tabla 4.28 junto con las respectivas constantes cinéticas obtenidas.

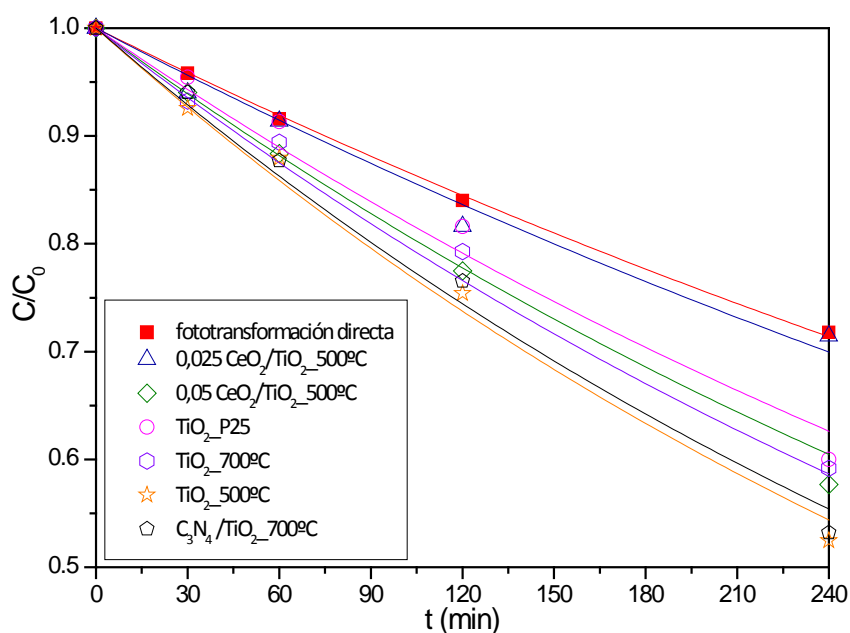


Figura 4.66 – Efecto del fotocatalizador en *films* en la cinética de fototransformación catalizada de OPP. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; $pH_{nat} = 6,28$; $[O_2] = 9,3$ ppm; $T = 298,0$ K. Fuente de luz LED de 385 nm.

Tabla 4.28 – Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en *films* en la fototransformación catalizada de OPP. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; $pH_{nat} = 6,28$; $[O_2] = 9,3$ ppm; T ambiente. Fuente de luz LED de 385 nm.

Fotocatalizador	$(k_{app} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
Fototransformación directa	$1,40 \pm 0,02$
0,025 CeO ₂ /TiO ₂ _500°C	$1,49 \pm 0,07$
0,05 CeO ₂ /TiO ₂ _500°C	$2,22 \pm 0,04$
TiO ₂ _P25	$1,9 \pm 0,1$
TiO ₂ _700°C	$2,1 \pm 0,07$
TiO ₂ _500°C	$2,54 \pm 0,09$
C ₃ N ₄ /TiO ₂ _700°C	$2,5 \pm 0,1$

4.3.3.4 Estudio de catalizadores en la fototransformación catalizada de OPP, para el sistema con reactor de cuarzo y filtro LP 400

En este estudio se cambió el filtro BP 365 nm por el LP 400 para controlar la contribución de la fototransformación directa de OPP (23 % de fototransformación directa). El primer grupo de catalizadores se muestra en la Tabla 4.29 con las constantes de velocidad obtenidas. La carga de catalizador fue 1 g·L⁻¹.

Tabla 4.29 - Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en suspensión en la fototransformación catalizada de OPP. [OPP]₀ ≈ 5·10⁻⁵ M; 0,2 % MeOH; pH_{nat}= 6,28; [O₂]=9,3 ppm; carga de catalizador = 1 g·L⁻¹ T ambiente.

Fotocatalizador	(k _{app} ± σ _k)·10 ⁻³ / min ⁻¹
Fototransformación directa	4,6 ± 0,1
C ₃ N ₄ /TiO ₂ _700°C	3,3 ± 0,3
TiO ₂ _P25	5,7 ± 0,7
g-C ₃ N ₄	7,0 ± 0,1
Pt/g-C ₃ N ₄	12,3 ± 0,4

En la Figura 4.67 se muestran las cinéticas obtenidas; los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador 1% Pt/g-C₃N₄ con un 55,6 % de fototransformación. Debido a que, posiblemente al estar un metal depositado sobre el SC, disminuye el sobrepotencial de reducción de O₂, aumentando la velocidad de transferencia de los electrones al mismo y disminuyendo así la velocidad de recombinación e⁻ / h⁺. [28-30]

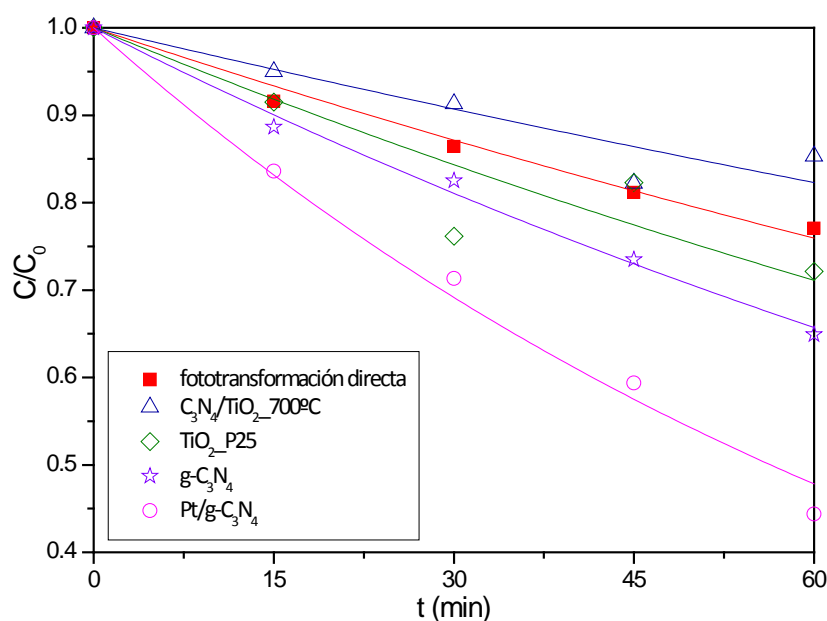


Figura 4.67 - Efecto del fotocatalizador en la cinética la fototransformación catalizada de OPP. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; $pH_{nat} = 6,28$; $[O_2] = 9,3$ ppm; carga de catalizador = $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ T ambiente.

El segundo grupo de catalizadores se muestra en la Tabla 4.30, la cual incluye con las constantes de velocidad obtenidas. La carga de catalizador fue $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tabla 4.30 – Constantes de velocidad para el efecto del catalizador en suspensión en la fototransformación catalizada de OPP. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,2 % MeOH; $pH_{nat} = 6,28$; $[O_2] = 9,3$ ppm; carga de catalizador = $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Ambiente.

Fotocatalizador	$(k_{app} \pm \sigma_k) \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
Fototransformación directa	$4,6 \pm 0,1$
TiO ₂ _500°C	$2,5 \pm 0,2$
0,05 CeO ₂ /TiO ₂ _500°C	$2,5 \pm 0,2$
TiO ₂ _P25/CNTF-20	$3,0 \pm 0,4$
TiO ₂ _SA/CNTF-20	$2,4 \pm 0,6$
TiO ₂ _P25	$5,8 \pm 0,1$

Como se puede observar en la Figura 4.68 los catalizadores estudiados no muestran actividad, con excepción de TiO₂ P25 con solo un 28,6 % de fototransformación.

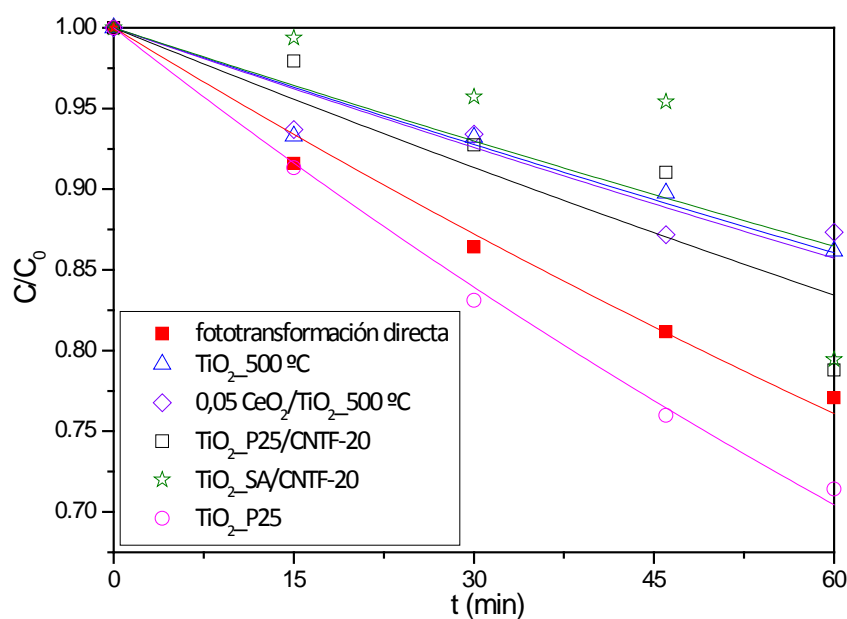


Figura 4.68 - Efecto del catalizador en la cinética de pseudo-primer orden de la fototransformación catalizada de OPP. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $[O_2] = 9,3 \text{ ppm}$; carga de catalizador = $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ T ambiente.

La Tabla 4.31 muestra la dependencia de la reactividad de OPP con las condiciones irradiación y de la forma en que se encuentra el fotocatalizador.

Tabla 4.31 - Dependencia de la fotorreactividad de OPP con las condiciones de irradiación y el fotocatalizador empleado. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,2 % MeOH; $[O_2] = 9,3 \text{ ppm}$ (0,3 mM); $\text{pH} = 6,28$.

$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	Filtro	Fototransformación directa	Fotocatálisis ($[\text{Cat}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
		k / min^{-1}	$k_{\text{app}} / \text{min}^{-1}$	Catalizador ^a
254-578	Duran 50 [®]	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	TiO ₂ P25 (S)
254 - 578	BP 365	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	TiO ₂ P25 & TiO ₂ SA (S)
254 - 578	BP 365	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	TiO ₂ P25 (F)
254 - 578	LP 400	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	TiO ₂ P25 (S) ^b
385	---	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	TiO ₂ P25 (F)

^a (S): catalizador en suspensión; (F): en "film"

^b también $[\text{Cat}] = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Como se observa al utilizar como fuente de irradiación un LED 385 nm, disminuye el aporte de fotortransformación directa al proceso fotocatalítico. La velocidad reacción es mucho mayor para TiO₂ P25 en suspensión irradiado a 365 nm.

4.3.3.5 Análisis e identificación de fotoproductos

La identificación de fotoproductos se realizó por HPLC-DAD para la fotortransformación catalizada de OPP (5·10⁻⁵ M) en disolución acuosa (0,2 % MeOH) aireada a pH_{nat} = 6,28 irradiado a 365 nm. En la Figura 4.69 se muestran un cromatograma para el OPP pasados 60 min de reacción, en el que se aprecia la aparición de fotoproductos, de los cuales han sido identificados cinco (**2**, **3**, **4**, **8** y **9**) mediante comparación con muestras auténticas por inyección de patrones (ver anexos). Estos fotoproductos también han sido identificados en la fotortransformación directa de OPP.

El porcentaje obtenido a los 180 min del proceso de fotortransformación para los fotoproductos: **2**, **3**, **4**, **8** y **9** fueron 30; 0,4; 0,7; 0,7 y 0,8 %, respectivamente.

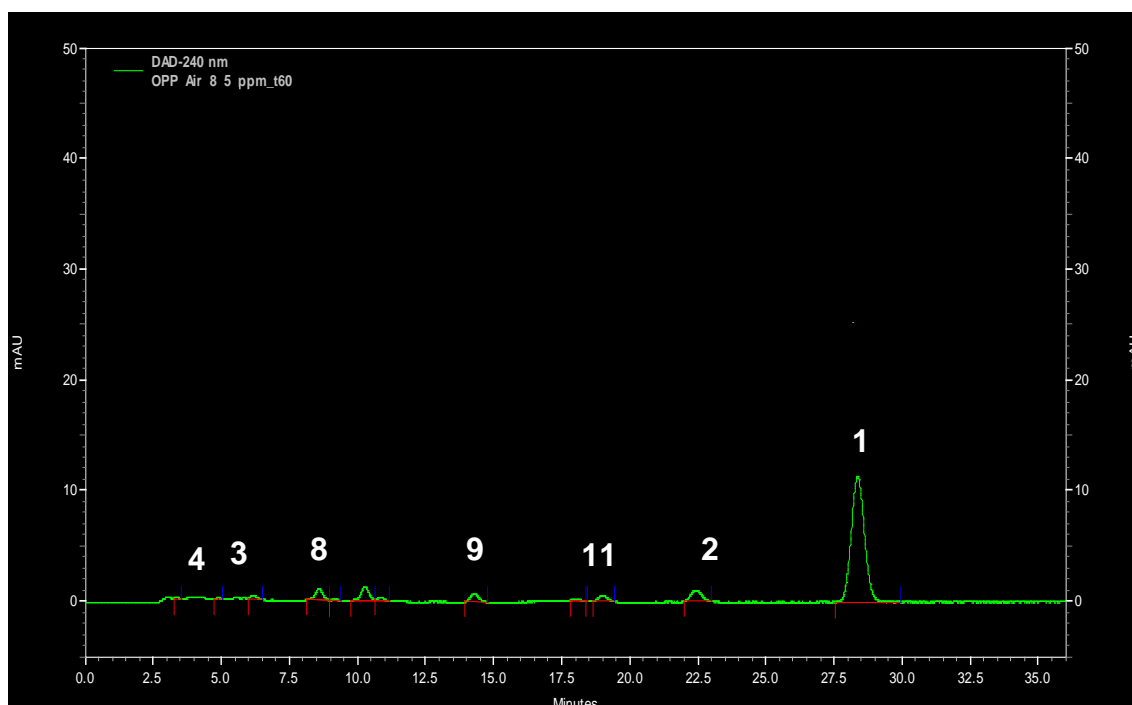
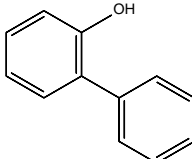
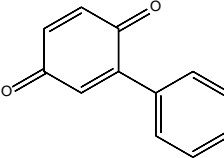
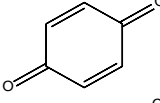
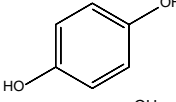
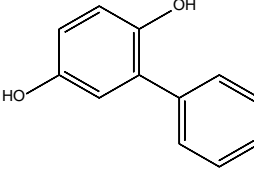
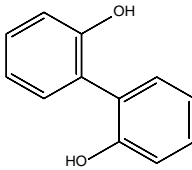
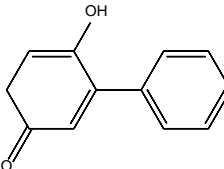


Figura 4.69– Cromatograma para la fotortransformación catalizada de OPP en disolución acuosa irradiado a 365 nm. [OPP]₀ ≈ 5·10⁻⁵ M; pH_{nat}= 6,28.

En la Tabla 4.32 se recogen los fotoproductos identificados por HPLC-DAD.

Tabla 4.32 - Fotoproductos de la fototransformación catalizada de OPP irradiado a 365 nm identificados por HPLC-PDA. $[OPP]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ M; $pH_{nat} = 6,28$; $T = 298,0$ K.

Fotoproducto		Estructura molecular	RT (min) Columna 150 mm	RT (min) Columna 250 mm
Fórmula molecular				
1	$C_{12}H_{10}O$		12,5	28,3
2	$C_{12}H_8O_2$		10,3	22,3
3	$C_6H_4O_2$		3,3	5,9
4	$C_6H_6O_2$		2,7	3,9
8	$C_{12}H_{10}O_2$		4,6	8,6
9	$C_{12}H_{10}O_2$		6,9	14,2
11	$C_{12}H_{10}O_2$		8,6	18,9

4.3.3.6 Mecanismo de Reacción

A la vista de los resultados cinéticos y de los fotoproductos observados, se ha propuesto un mecanismo de fotoconversión que responde a los resultados obtenidos (Figura 4.70).

La irradiación en presencia de TiO_2 conduce, como se ha mencionado en el apartado 2.3.3, a la formación de pares e^-/h^+ y radicales HO^\bullet . Tanto los pares e^-/h^+ como los radicales HO^\bullet reaccionan con el OPP adsorbido en la superficie del catalizador generando los diferentes fotoproductos de reacción [2-4, 8-9, 11].

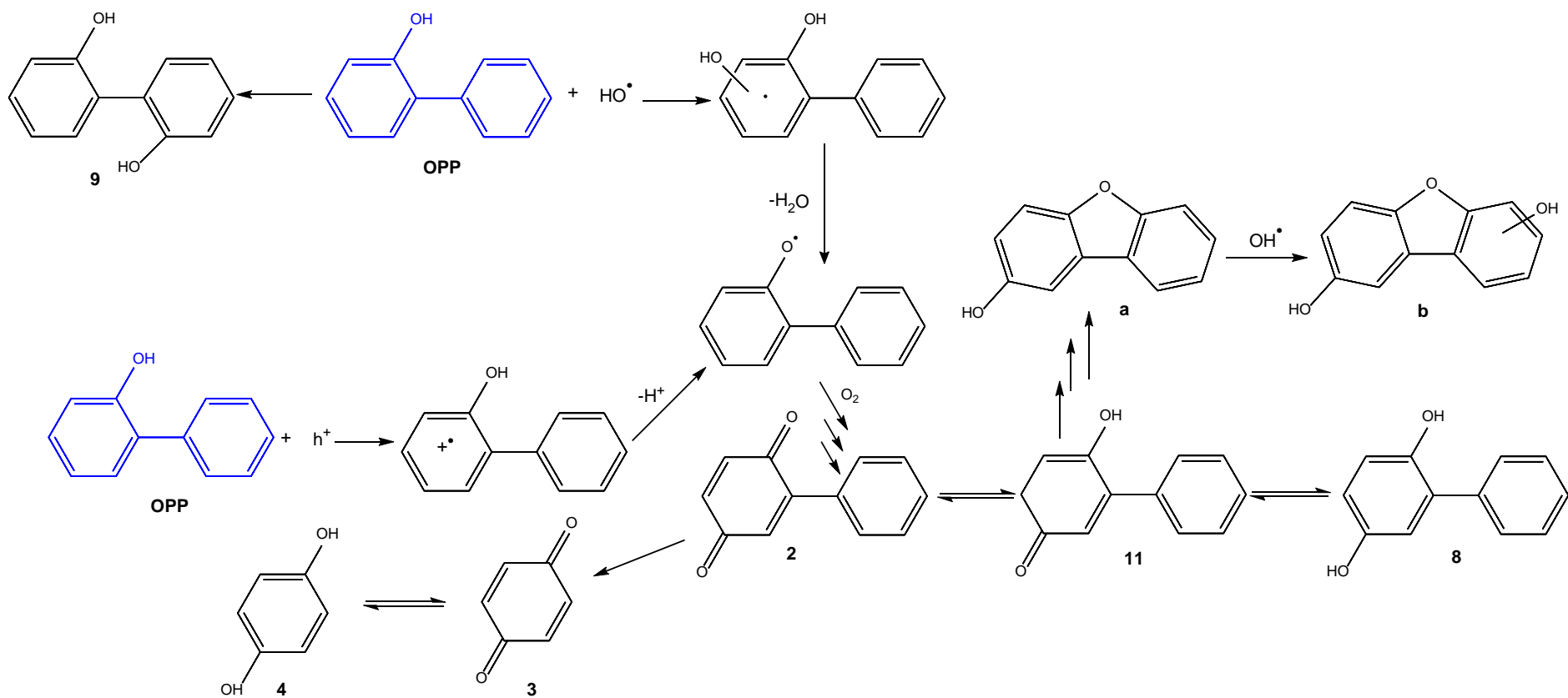


Figura 4.70 - Mecanismo de reacción propuesto para la fototransformación catalizada irradiado a 365 nm de OPP. $[\text{OPP}]_0 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}_{\text{nat}} = 6,28$; $T = 298,0 \text{ K}$

Referencias

- [1] Chamberlain, K., A.A. Evans, and R.H. Bromilow. *1-Octanol/water partition coefficient (Kow) and pKa for ionizable pesticides measured by a pH-metric method*. Pesticide Science, 1996. 47 (3): 265-271.
- [2] Wong, C.C. and W. Chu. *The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources*. Chemosphere, 2003. 50: 981-987.
- [3] Mazellier, P., E. Leroy, and B. Legube. *Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous-solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002. 153 (1-3): 221-227.
- [4] Chu, W., C.T. Jafvert, and C.A. Diehl. *Phototransformations of Polychlorobiphenyls in Brij 58 Micellar Solutions*. Environmental Science and Technology, 1998. 32: 1989-1993.
- [5] Martínez, C., S. Vilariño, M.I. Fernández, J. Faria, M.L. Canle, and J.A. Santaballa. *Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 142-143: 633-646.
- [6] Calza, P., S. Baudino, R. Aigotti, C. Baiocchi, and E. Pelizzetti. *Ion trap tandem mass spectrometric identification of thiabendazole phototransformation products on titanium dioxide*. Journal of Chromatography A, 2003. 984 (1): 59-66.
- [7] Jacob, T.A., J.R. Carlin, R.W. Walker, F.J. Wolf, and W.J.A. VandenHeuvel. *Photolysis of thiabendazole*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1975. 23 (4): 704-709.
- [8] Watkins, D.A.M. *Photolysis of thiabendazole*. Chemosphere, 1976. 5 (2): 77-78.
- [9] Mahran, M.R., M.M. Sidky, and H. Wamhoff. *Photoreactions of 2-(4-thiazolyl)-1H-benzimidazole (thiabendazole) in the presence of singlet oxygen*. Chemosphere, 1983. 12 (11-12): 1611-1618.

- [10] Murthy, N.B.K., P.N. Moza, K. Hustert, K. Raghu, and A. Kettrup. *Photolysis of thiabendazole in aqueous solution and in the presence of fulvic and humic acids*. Chemosphere, 1996. 33 (10): 1915-1920.
- [11] Carra, I., C. Sirtori, L. Ponce-Robles, J.A. Sánchez Pérez, S. Malato, and A. Agüera. *Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor*. Chemosphere, 2015. 130: 73-81.
- [12] Tomlin, C.D.S. *The E- Pesticide Manual. Version 2.2*. 2002: British crop protection council.
- [13] Parra, S., J. Olivero, and C. Pulgarin. *Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. 36: 75-85.
- [14] Hernández, F., M. Ibáñez, Ó.J. Pozo, and J.V. Sancho. *Investigating the presence of pesticide transformation products in water by using liquid chromatography-mass spectrometry with different mass analyzers*. Journal of Mass Spectrometry, 2008. 43: 173-184.
- [15] Hazime, R., C. Ferronato, L. Fine, A. Salvador, F. Jaber, and J.M. Chovelon. *Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. 126: 90-99.
- [16] Santiago, D.E., J.M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. Gonzalez-Díaz, J. Pérez-Peña, and A.M.T. Silva. *Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 138-139: 391-400.
- [17] Santiago, D.E., J. Araña, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, A.C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, J. Pérez-Peña, and J.M. Doña-Rodríguez. *Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-*

industrial wastewaters containing imazalil. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. 156-157: 284-292.

[18] Lieberman, M. *Post-Harvest Physiology and Crop Preservation*. Vol. 46. 2012: Springer US. pp 572.

[19] Canle, L.M., M.I. Fernández, C. Martínez, and J.A. Santaballa. *(Re)Greening photochemistry: using light for degrading persistent organic pollutants*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2012. 11: 213-221.

[20] Herrmann, J.M. *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*. Topics in Catalysis, 2005. 34: 49-65.

[21] Sampaio, M.J., C.G. Silva, A.M. Silva, and J.L. Faria. *Kinetic modelling for the photocatalytic degradation of phenol by using TiO₂-coated glass raschig rings under simulated solar light*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016. 91 (2): 346-352.

[22] Herrmann, J.M. *Titania-based true heterogeneous photocatalysis*. Environmental Science and Pollution Research 2012. 19 (9): 3655-3665.

[23] Mills, A., J. Wang, and D.F. Ollis. *Dependence of the kinetics of liquid-phase photocatalyzed reactions on oxygen concentration and light intensity*. Journal of Catalysis, 2006. 243 (1): 1-6.

[24] Silva, C.G. and J.L. Faria. *Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO₂ under UV irradiation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. 305 (1-2): 147-154.

[25] Herrmann, J.M. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis Today, 1999. 53 (1): 115-129.

[26] Marques, R. *Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂/carbon-nanotube composites for near-UV to visible water treatment*, in *Engenharia Química*. 2014, Universidade do Porto: Porto. 213.

- [27] Krebs, F.C. *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009. 93: 394-412.
- [28] Yang, J., D. Wang, H. Han, and C. Li. *Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis*. Accounts of Chemical Research, 2012. 46 (8): 1900-1909.
- [29] Park, H., Y. Park, W. Kim, and W. Choi. *Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013. 15 (1): 1-20.
- [30] Devi, L.G. and R. Kavitha. *A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 140-141: 559-587.
- [31] Richard, C. and G. Grabner. *Mechanism of Phototransformation of Phenol and Derivatives in Aqueous Solution*, in *Environmental Photochemistry* P. Boule, Editor. 1999, Springer-Verlag: Berlin. pp. 217-240.
- [32] Khodja, A.A., T. Sehili, J.-F. Pilichowski, and P. Boule. *Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. 141: 231-239.
- [33] Coulangeon, L.M., G. Perbet, P. Boule, and J. Lemaire. *Processus primaire de la photolyse et de la photo-oxydation de l' o-phényl-phénol*. Canadian Journal of Chemistry, 1980. 58 (21): 2230-2235.
- [34] Sarakha, M., P. Boule, and D. Lenoir. *Phototransformation of 2-phenylphenol induced in aqueous solution by excitation of nitrate ions*. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1993 75 (1): 61-65.

Conclusiones

Conclusiones

- La fototransformación, en estado estacionario a 254 nm, para los tres fungicidas estudiados TBZ, IMZ y OPP mostró que en estas condiciones se fototransforman con porcentajes del 72 % para TBZ en 300 min y IMZ en 180 min, y del 83 % para OPP en 180 min. Sin embargo, los porcentajes de mineralización fueron bajos: 3,0; 0,7 y 2,3 %, respectivamente, lo que indica la presencia de fotoproductos altamente refractarios a este tipo de tratamiento.
- En la fototransformación directa de los fungicidas TBZ e IMZ la concentración de O₂ presente en el medio no influye en el proceso, lo que indica que solo está involucrado el estado excitado singlete de los mismos. Por el contrario, para el fungicida OPP el O₂ mostró una clara participación, tanto por los resultados cinéticos observados, en presencia y ausencia de O₂, como por la identificación de un peróxido, fotoproducto típico de procesos que involucran el estado triplete del O₂. Se deduce que en la fototransformación de OPP están involucrados tanto su estado excitado singlete como el triplete.
- Los tiempos de vida media para la fototransformación directa por irradiación UV-B (254 nm) de TBZ, IMZ y OPP fueron 221; 22,4 y 2,6 min, respectivamente.
- El rendimiento cuántico de fototransformación calculado para el TBZ fue 0,05, lo que indica que el estado excitado singlete de TBZ se desactiva, además de por esta vía, mediante procesos fotofísicos.
- Los rendimientos cuánticos de fototransformación calculados para el IMZ y OPP fueron 28 y 2,1, respectivamente, correspondientes a rendimientos porcentuales superiores al 100 %. Esto se interpreta como evidencia de que se producen reacciones en cadena.
- Los resultados obtenidos por HPLC-DAD mostraron que los principales productos de fototransformación directa para TBZ, IMZ y OPP fueron: bencimidazol, α -(2,4-diclorofenil)-2-(1H-imidazolil)-etanol y hidroquinona, respectivamente.
- En la adsorción en fase oscura se obtuvo que el máximo de IMZ adsorbido sobre TiO₂ P25 fue 50 mg·(g-TiO₂)⁻¹, que corresponde a una cobertura máxima de aproximadamente 2 molécula·nm⁻². Por su parte, la máxima

adsorción de OPP fue $5 \text{ mg} \cdot (\text{g-TiO}_2)^{-1}$, siendo la cobertura máxima de $0,4 \text{ moléculas} \cdot \text{nm}^{-2}$. Para TBZ los resultados mostraron una muy baja adsorción sobre el TiO_2 P25.

- En la fototransformación, promovida por luz visible, con el catalizador comercial TiO_2 P25 de Evonik se obtuvo una fototransformación del 20 % y del 71 % para los fungicidas IMZ y OPP en 180 min, respectivamente. No se observó actividad fotocatalítica para el TBZ por la baja de adsorción sobre el catalizador. Los resultados de TOC mostraron que solo un 2,2 % de IMZ se mineralizó, mientras que OPP lo hizo en un 40 %, mejorando notablemente los resultados obtenidos para la fototransformación directa de este fungicida.
- Los tiempos de vida media para la fototransformación directa por irradiación UV-A (365 nm) de IMZ y OPP fueron 30 y 330 min, respectivamente.
- Los tiempos de vida media para la fototransformación catalizada de IMZ y OPP con TiO_2 , irradiando a 365 nm, fueron 11,5 y 96,3 min, respectivamente.
- Los resultados obtenidos por HPLC-DAD mostraron que los principales productos de fototransformación catalizada para IMZ y OPP fueron el α -(2,4-diclorofenil)-2-(1H-imidazolil)-etanol y la fenil-benzoquinona, respectivamente.
- A partir de los resultados cinéticos obtenidos, así como de los fotoproductos identificados, se propusieron los mecanismos de fotoconversión para cada uno de los fungicidas estudiados. En general, se observa la formación de diversos intermedios de menor masa molecular y mayor polaridad.

Para el estudio de fotocatalizadores en suspensión y en “*films*” en la fototransformación catalizada de OPP se concluyó:

- La cantidad de máxima de TiO_2 con la que se ilumina la fracción optima de partículas fue $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- La velocidad de reacción aumenta con la concentración inicial de OPP y se estabiliza a concentraciones por encima de aproximadamente $0,4 \text{ mM}$.
- La concentración de O_2 disuelto de forma natural en la disolución de OPP es suficiente para que se produzca el proceso fotocatalítico.
- Para el intervalo de intensidades de irradiación estudiados ($10,6$ a $26,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) se observó que la velocidad de reacción es proporcional al flujo

radiante. En este sistema para obtener la máxima velocidad, la distancia entre el fotorreactor y la BL debe ser de 10 cm ($26.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$).

- De los catalizadores probados con el sistema que contiene el filtro BP 365, el TiO_2 P25 en suspensión es el que muestra la mayor actividad fotocatalítica.
- El sistema con el que mejor se controla la fototransformación directa de OPP con luz visible es el compuesto por el reactor de cuarzo y el filtro LP 400. En este caso el catalizador que tiene mayor actividad fotocatalítica es el $\text{Pt}/\text{C}_3\text{N}_4$ en suspensión.
- La irradiación con LED es prometedora en el estudio de la fotocatálisis, ya que permite el control del aporte de radiación UV a la vez que se consigue un considerable ahorro de energía.

Conclusións

- A fototransformación, en estado estacionario a 254 nm, para os tres fungicidas estudados TBZ, IMZ e OPP amosou que estes fototransfórmanse nestas condicións con porcentaxes do 72 % para o TBZ en 300 min e IMZ en 180 min, e do 83 % para o OPP en 180 min. Nembargante, os porcentaxes de mineralización foron baixos: 3,0; 0,7 e 2,3 %, respectivamente, o que indica a presenza de fotoproductos altamente refractarios a este tipo de tratamento.
- Na fototransformación directa dos fungicidas TBZ e IMZ a concentración de O₂ presente no medio non inflúe no proceso, o que indica que solo está involucrado o estado excitado singlete de estes dos fungicidas. Por la contra, para o fungicida OPP o O₂ amosou unha clara participación, tanto polos resultados cinéticos observados en presenza e ausencia de O₂ como pola identificación dun peróxido que é un fotoproducto típico de procesos que involucran o estado excitado triplete do O₂. Dedúcese que na fototransformación do OPP está involucrado tanto o seu estado excitado singlete como o triplete.
- Os tempos de vida media para a fototransformación directa por irradiación UV-B (254 nm) de TBZ, IMZ e OPP foron 221; 22,4 e 2,6 min, respectivamente.
- O rendemento cuántico de fototransformación calculado para o TBZ foi 0,05, o que indica que o estado excitado singlete do TBZ desactívase, ademais de por esta vía, mediante procesos fotofísicos.
- Os rendimientos cuánticos de fototransformación calculados para o IMZ e OPP foron 28 e 2,1, respectivamente, correspondentes a rendimientos porcentuales superiores ao 100 %. Isto interprétase como evidencia de que se producen reaccións en cadena.
- Os resultados obtidos por HPLC-DAD amosaron que os principais produtos de fototransformación directa para TBZ, IMZ e OPP foron: bencimidazol, α -(2,4-diclorofenil)-2-(1H-imidazolil)-etanol e hidroquinona, respectivamente.
- Na adsorción en fase escura obtívose que o máximo de IMZ absorbido sobre TiO₂ P25 foi 50 mg·(g-TiO₂)⁻¹, que corresponde a unha cobertura máxima de aproximadamente 2 molécula·nm⁻². Pola súa banda a máxima adsorción de

OPP foi $5 \text{ mg} \cdot (\text{g-TiO}_2)^{-1}$, que corresponde a unha cobertura máxima de $0,4 \text{ moléculas} \cdot \text{nm}^{-2}$. Para o TBZ os resultados amosaron unha moi baixa adsorción sobre o TiO_2 P25.

- Na fototransformación promovida por luz visible co catalizador comercial TiO_2 P25 de Evonik obtívose unha fototransformación do 20 % e 71 % para os funxicidas IMZ e OPP en 180 min, respectivamente. Non se observou actividade fotocatalítica para o TBZ pola baixa adsorción sobre o catalizador. Os resultados do TOC indican que solo un 2,2 % de IMZ se mineraliza, namentres un 40 % do OPP, mellorando notablemente os resultados obtidos para a fototransformación directa de este funxicida.
- Os tempos de vida media para a fototransformación directa por irradiación UV-A (365 nm) de IMZ e OPP foron 30 e 330 min, respectivamente.
- Os tempos de vida media para a fototransformación catalizada de IMZ e OPP con TiO_2 , irradiando a 365 nm, foron 11,5 e 96,3 min, respectivamente.
- Os resultados obtidos por HPLC-DAD amosaron que os principais produtos de fototransformación catalizada para o IMZ e o OPP foron o α -(2,4-diclorofenil)-2-(1H-imidazolil)-etanol e a fenil-benzoquinona, respectivamente.
- A partir dos resultados cinéticos obtidos, así como dos fotoproductos identificados, propuxéronse os mecanismos de fotoconversión para cada un dos funxicidas estudados. En xeral, obsérvase a formación de diversos intermedios de menor masa molecular e maior polaridade.

Para o estudo de fotocatalizadores en suspensión y en “films” na fototransformación catalizada do OPP conclúese:

- A cantidade máxima de TiO_2 coa que se ilumina a fracción óptima de partículas foi $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- A velocidade de reacción aumenta coa concentración inicial de OPP e se estabiliza a concentracións por riba de aproximadamente $0,4 \text{ mM}$.
- A concentración de O_2 disolto de forma natural na disolución de OPP é suficiente para que se produza o proceso fotocatalítico.
- Para o intervalo de intensidades de irradiación estudados ($10,6$ a $26,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) observouse que a velocidade de reacción é proporcional o fluxo

radiante. Neste sistema para obter a máxima velocidade, a distancia entre o fotorreactor e a BL debe ser de 10 cm ($26.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$).

- Dos catalizadores probados co sistema que contén o filtro BP 365, o TiO_2 P25 en suspensión é o que amosa a maior actividade fotocatalítica.
- O sistema co que mellor se controla a fototransformación directa do OPP con luz visible é o integrado polo reactor de cuarzo e o filtro LP 400. Neste caso o catalizador con maior actividade fotocatalítica é o $\text{Pt/C}_3\text{N}_4$ en suspensión.
- A irradiación con LEDs é prometedora para o estudo de fotocatalizadores, xa que permite o control do aporte de radiación UV á vez que se consegue un aforro considerable de enerxía.

Conclusions

- The steady state phototransformation of the three studied fungicides (TBZ, IMZ and OPP) at 254 nm showed they were phototransformed with yields of 72 % for TBZ in 300 min and IMZ in 180 min, and 83 % for OPP in 180 min. However, mineralization percentages were low: 3.0; 0.7 and 2.3 %, respectively, which indicates the presence of highly refractory photoproducts.
- The presence of O₂ in the reaction media does not affect the direct phototransformation of TBZ and IMZ, which suggests that only their singlet state is involved in the phototransformation of both fungicides. On the contrary, O₂ showed a clear influence in the case of OPP, which is supported by both the obtained kinetic results and the observed photoproducts. A peroxide was found as a product, which implies the involvement of ³O₂; consequently both ¹O₂ and ³O₂ play a role in the phototransformation of OPP.
- Average lifetimes for direct phototransformation of TBZ, IMZ and OPP by UV-B (254 nm) were 221; 22.4 and 2.6 min, respectively.
- The phototransformation quantum yield calculated for TBZ was 0.05, which indicates the singlet excited state for TBZ is deactivated, besides this way, through photophysical processes.
- Phototransformation quantum yields for IMZ and OPP were 28 and 2.1, respectively, corresponding to percent yields above 100 %. This can be interpreted as evidence for the occurrence of chain reactions.
- HPLC-DAD results showed the main phototransformation products for TBZ, IMZ and OPP were: benzimidazol, α-(2,4-diclorophenyl)-2-(1H-imidazolyl)-ethanol and hydroquinone, respectively.
- Dark adsorption showed the maximum amount of IMZ adsorbed onto TiO₂ P25 was 50 mg·(g-TiO₂)⁻¹, corresponding to a maximum coverage of ca. 2 molecules·nm⁻², while for OPP those figures were 5 mg·(g-TiO₂)⁻¹ and 0.4 molecules·nm⁻². A very low adsorption was observed for TBZ onto TiO₂ P25.
- Vis light photocatalyzed transformation of fungicides IMZ and OPP using the commercial catalyst TiO₂ P25 (Evonik) led to a phototransformation yield of 20 % and 71 % in 180 min, respectively. No photocatalytic activity was observed for TBZ, as it showed a very low adsorption. TOC results showed that only 2.2 % IMZ was mineralized, whereas 40 % for OPP, which is a great

improvement over the results obtained for the steady state phototransformation of this fungicide.

- Lifetimes for UV-A (365 nm) direct phototransformation of IMZ and OPP were 30 and 330 min, respectively.
- Lifetimes for photocatalyzed transformation of IMZ and OPP with TiO₂ (with irradiation at 365 nm) were 11.5 and 96.3 min, respectively.
- The results obtained by HPLC-DAD showed the main photocatalyzed transformation products found were α -(2,4-dichlorofenil)-2-(1H-imidazolil)-etanol for IMZ and phenyl-benzoquinone for OPP, respectively.
- From the obtained kinetic results, and from the identified photoproducts, suitable photoconversion mechanisms were proposed for each of the studied fungicides. In general, formation of different intermediates of lower molecular mass with higher polarity is observed.

The study of photocatalyzed transformation using suspended photocatalysts and film-supported photocatalysts with OPP led to the following conclusions:

- The optimal amount of TiO₂ was 1.0 g·L⁻¹.
- Reaction rate increases with the initial concentration of OPP, and levels off at concentration above *ca.* 0.4 mM.
- Dissolved O₂ in OPP solutions is enough to promote the photocatalytic process.
- In the studied range of intensities (10.6 to 26,4 W·m⁻²), the reaction rate was proportional to radiative flux. In the used system the maximum rate was achieved when the distance between the photoreactor and BL (26.4 W·m⁻²) was 10 cm.
- The most active photocatalyst among tested was TiO₂ P25 in suspension when the BP 365 filter was used.
- The steady state phototransformation of OPP with visible light is optimal by using the quartz reactor and the LP 400 filter. With this system the most active photocatalyst was Pt/C₃N₄ in suspension.
- LED irradiation systems are promising for photocatalysis studies as they allow easy control of UV irradiation and save a lot of energy.

Anexos

Contribuciones Científicas

Publicaciones

- * Review article (by invitation): "Mechanisms of phototransformation of postharvest fungicides for citrus". Journal of Environmental Science and Health, Part C. (en proceso editorial, 2016).
- * "UVB (254 nm) phototransformation of post-harvest fungicides Thiabendazole and Imazalyl". J. Hazardous Materials (en preparación, 2016).
- * "Photocatalytic transformation of the post-harvest fungicide ortho-phenyl phenol". Appl. Cat. B: Environ. (en preparación, 2016).

Participación en Congresos

- Vth Spanish - Portuguese Conference on Photochemistry. **Póster:** "Mechanism of aqueous photocatalytic transformation of the fungicide o-phenyl phenol using nanostructured photocatalysts". 7-10 de septiembre de 2016. Toledo. España.
- NanoPT2016 International Conference. **Póster:** "Photocatalytic transformation of postharvest fungicides for citrus in aqueous solution using nanostructured photocatalysts". 16-19 de enero de 2016. Braga. Portugal.
- XXI Encontro Galego-Portugués de Química. **Comunicación oral:** "Photocatalytic transformation of the fungicide o-phenyl phenol in aqueous solution". 18-20 de noviembre de 2015. Pontevedra. España.
- XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. **Póster:** "Mechanism of UV-phototransformation of the benzimidazole fungicide thiabendazole". 19-23 de julio de 2015. A Coruña. España.
- XX Encontro Luso-Galego de Química. **Póster:** "A photocatalytic approach for ortho-phenylpehol biocide remediation in aqueous systems". 26-28 de noviembre de 2014. Oporto. Portugal.

MECHANISM OF AQUEOUS PHOTOCATALYTIC TRANSFORMATION OF THE FUNGICIDE *O*-PHENYL PHENOL USING NANOSTRUCTURED PHOTOCATALYSTS

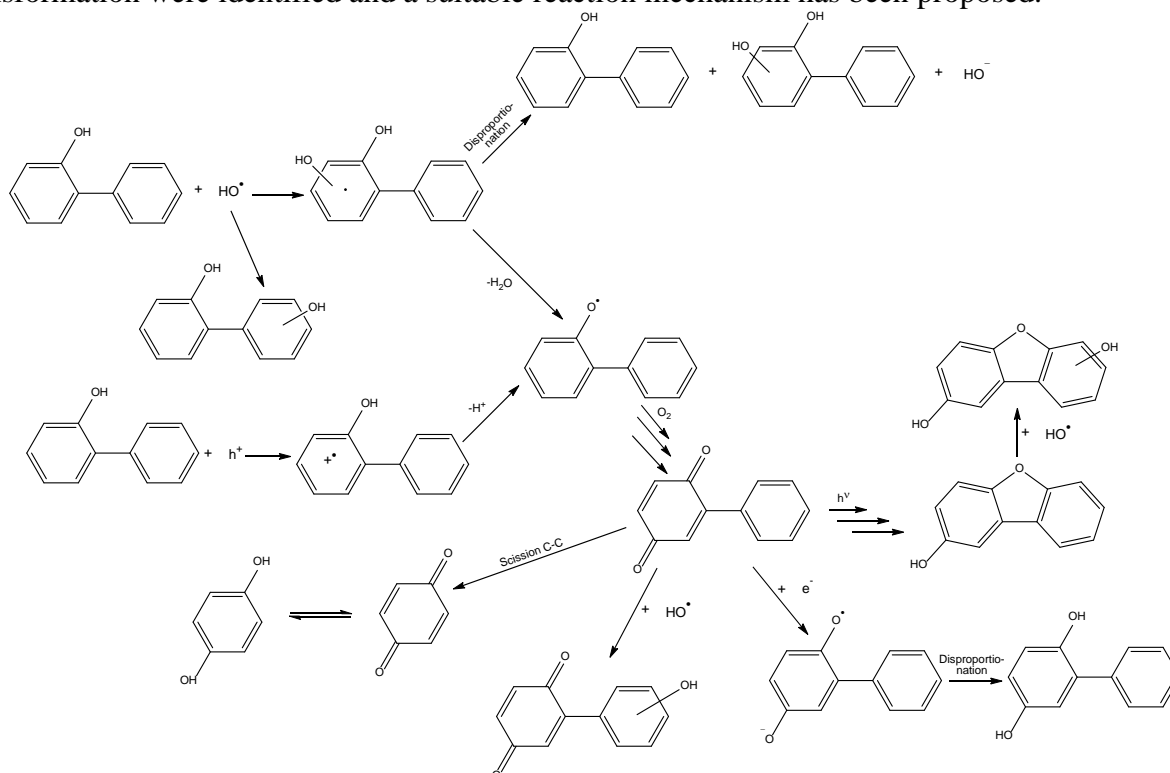
Zenydia R. Marín^{1,2}, M.I. Fernández¹, Rita R.N. Marques², Claudia G. Silva², Marcos Fernández³, Joaquim L. Faria², J.A. Santaballa¹, Moisés Canle L¹.

¹ Chemical Reactivity & Photoreactivity Group, Dept. of Physical Chemistry & Chemical Engineering, Faculty of Sciences & CICA, University of A Coruña, E-15071 A Coruña, Spain.

² LCM – Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LSRE-LCM, Dept. Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

³ Institute of Catalysis and Petrochemistry. CSIC. c/ Marie-Curie, 2. E-29049 Madrid, Spain.
zenydia.marin@udc.es

O-phenyl phenol (OPP) is a wide spectrum post-harvest fungicide, and prophylactic disinfectant. Generalized use of OPP, mainly in citrus, generates residues in food. These have also been found in municipal sewage and in some rivers.[1, 2] OPP is an endocrine disruptor,[4] that may bioaccumulate in aquatic organisms. Its potential carcinogenic effects have been studied.[5, 6] Heterogeneous photocatalysis has been shown to be an efficient tool for elimination / abatement of pesticides.[7] In this work, we have studied the photocatalytic transformation of OPP with different nanostructured photocatalysts, both in suspension and as films. Intermediate and final photoproducts of OPP transformation were identified and a suitable reaction mechanism has been proposed.



Acknowledgements:

This work was supported by project PEst-C/EQB/LA0020/2013, financed by FEDER through COMPETE – *Programa Operacional Factores de Competitividade*, and by *Fundação para a Ciência e a Tecnologia*, and co-financed by QREN, ON2 and FEDER (Project NORTE-07-0124-FEDER-0000015). ZRM acknowledges financial support for her predoctoral stay at UPorto through the INDITEX-UDC 2014 predoctoral stays call. The group from UDC acknowledges financial Support from *Ministerio de Economía y Competitividad* through project CTQ2015-71238-R.

References.

- [1] Barco-Bonilla, N., et al. *Environ. Sci.: Processes Impacts*. **2013**, 15, 2194-2203.
- [2] Fernández, R.L., et al. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, 127, 131-139.
- [3] Olak, M., M. Gmurek, and J.S. Miller. *Proceedings of ECOpole*. **2012**, 6, 459-465.
- [4] Nunoshiya, T., et al. *Mutat Res Fund Mol Mech Mut*, **2007**, 617, 90-97.
- [5] Appel, K.E. *Arch. Toxicol.* **2000**, 74, 61-71.
- [6] Alcon, A., et al. *Biochem. Eng. J.* **2008**, 39, 486-495.
- [7] Devipriya, S. and S. Yesodharan. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2005**, 86, 309-348.

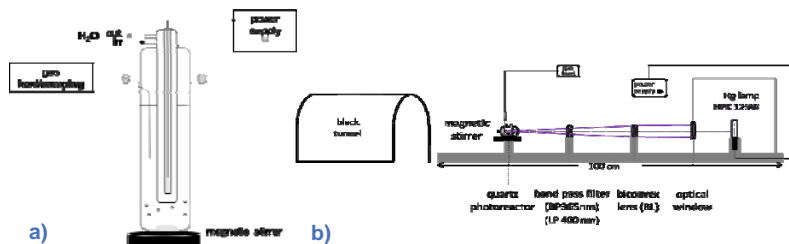
Zenydia R. Marín^{1,2}, M.I. Fernández¹, Rita R.N. Marques², Claudia G. Silva², Marcos Fernández³, Joaquim L. Faria², J.A. Santaballa¹, Moisés Canle L¹.
zenydia.marin@udc.es

¹ Chemical Reactivity & Photoreactivity Group, Dept. of Physical Chemistry & Chemical Engineering, Faculty of Sciences & CICA, University of A Coruña, E-15071 A Coruña, Spain.
² LCM – Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LSRE-LCM, Dept. Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal
³ Institute of Catalysis and Petrochemistry, CSIC, c/ Marie-Curie, 2, E-29049 Madrid, Spain.

Introduction

O-phenyl phenol (OPP) is a wide spectrum post-harvest fungicide, and prophylactic disinfectant. Generalized use of OPP, mainly in citrus, generates residues in food. These have also been found in municipal sewage and in some rivers.[1, 2] OPP is an endocrine disruptor,[4] that may bioaccumulate in aquatic organisms. Its potential carcinogenic effects have been studied.[5, 6] Heterogeneous photocatalysis has been shown to be an efficient tool for elimination / abatement of pesticides.[7] In this work, we have studied the photocatalytic transformation of OPP with different nanostructured photocatalysts, both in suspension and as films. Intermediate and final photoproducts of OPP transformation were identified and a suitable reaction mechanism has been proposed.

Experimental Conditions

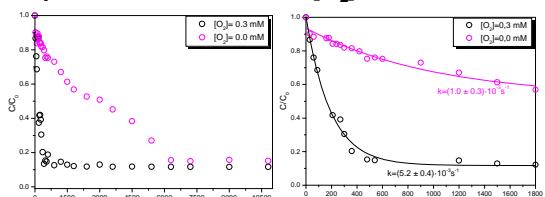


Direct phototransformation: System a: Irradiation system: low pressure Hg immersion lamp (254 nm), r.t., pH_{nat}, [OPP] = 0.05 mM, Ar-, air-saturated solutions, Irradiation time: 300 min

UV-TiO₂ photocatalyzed transformation: System a: Irradiation system: UV-medium-pressure Hg immersion lamp. The irradiation spectrum was cut-off below 290 nm by inserting the lamp into a Duran 50 glass tube, cooled by water flow, r.t., solutions were centrifuged for 15 min, 4 times, Adsorption equilibrium time = 80 min, pH_{nat}, [OPP] = 0.05mM, TiO₂ Degussa P25, 0.5 g·L⁻¹-Air-saturated solution. **System b:** Irradiation system 1: High pressure mercury vapor lamp HPK125W. Filter: BP 365 nm, LP 400 nm. Irradiation system 2: LED 385 nm. [OPP]₀ = 0.05mM; [cat.] = 1.0 g·L⁻¹; r.t.

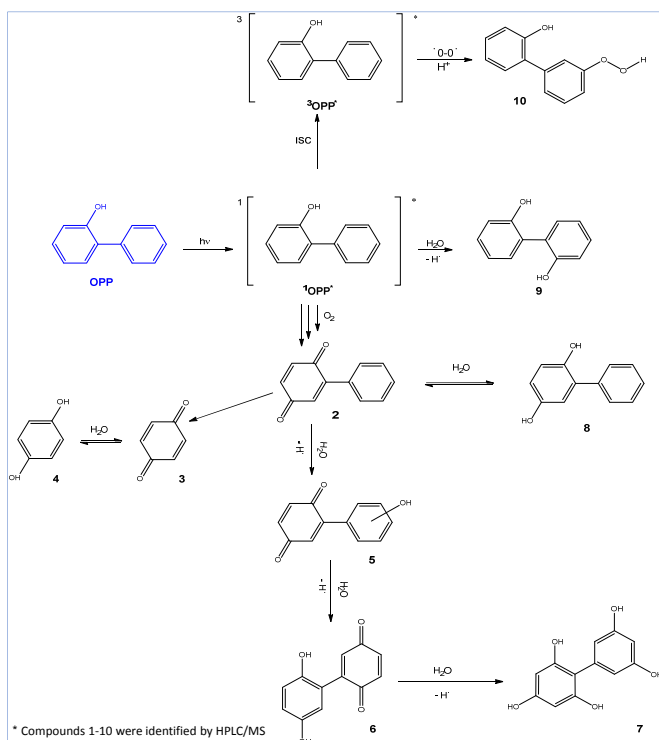
Direct phototransformation

Dependence on dissolved [O₂]



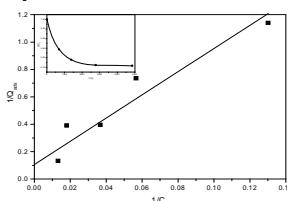
→ [O₂]: Reaction rate dependent on [O₂]. No need to feed additional O₂ for improving transformation.

Proposal for reaction mechanism



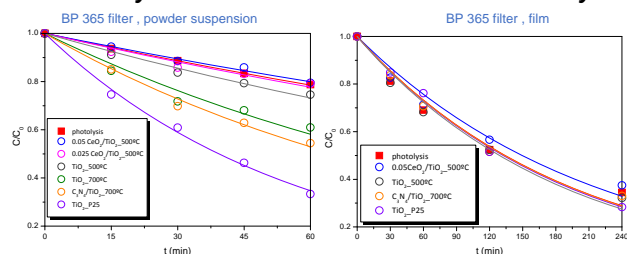
UV-TiO₂ photocatalyzed transformation

Adsorption on TiO₂



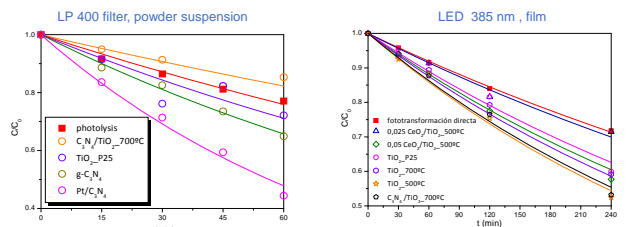
→ The maximum amount of OPP adsorbed onto TiO₂ P25 was 5 mg·(g-TiO₂)⁻¹, corresponding to a surface coverage of 0,4 molecules·nm⁻². A typical adsorption time was ca. 60 min (see inset).

Photocatalysis with different nanostructured catalysts



✓ Catalysts based on TiO₂-500 °C have no catalytic activity on the degradation of OPP.
 ✓ C₃N₄/TiO₂-700 °C composite catalyst shows a small increment on the final conversion when compared to the pristine TiO₂-700 °C, with lower activity than P25

✓ No photocatalytic activity for the catalyst films after four hours of reaction



✓ The best results were obtained with C₃N₄Pt and no activity is observed with the other catalysts.

✓ Direct phototransformation is 37 %, lower than for BP_365 nm, allowing observation of the activity of the different photocatalysts. The best activity is shown by TiO₂-500°C with 47,5 % phototransformation.

Conclusions

- ✓ 83 % OPP underwent phototransformation by direct photolysis. Photomineralization was only 2,3 %, implying the generation of refractory photoproducts.
- ✓ OPP photocatalyzed transformation with Evonik P25 TiO₂ was 71 %, of which 40 % corresponded to mineralization, notably improving the results obtained for direct phototransformation.
- ✓ Most photocatalysis products are the same observed from direct phototransformation, implying a common pathway for both processes.
- ✓ O₂ showed to be involved in the photocatalyzed transformation of OPP. A peroxide is observed as photoproduct, implying the participation ³O₂, besides ¹O₂.

Reference

[1] Barco-Bonilla, N., et al. Environ. Sci.: Processes Impacts. 2013, 15, 2194-2203. [2] Fernández, R.L., et al. Sep. Purif. Technol. 2014, 127, 131-139. [3] Olak, M., M. Gmurek, and J.S. Miller. Proceedings of ECOpole. 2012, 6, 459-465. [4] Nunoshiba, T., et al. Mutat Res Fund Mol Mech Mut. 2007, 617, 90-97. [5] Appel, K.E. Arch. Toxicol. 2000, 74, 61-71. [6] Alcon, A., et al. Biochem. Eng. J. 2008, 39, 486-495. [7] Devipriya, S. and S. Yesodharan. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2005, 86, 309-348.

Acknowledgements

This work was supported by project PEst-C/EQB/LA0020/2013, financed by FEDER through COMPETE – Programa Operacional Factores de Competitividade, and by Fundação para a Ciência e a Tecnologia, and co-financed by OREN, ON2 and FEDER (Project NORTE-07-0124-FEDER-0000015). ZRM acknowledges financial support for her predoctoral stay at UPorto through the INDITEX-UDC 2014 predoctoral stays call. The group from UDC acknowledges financial support from Ministerio de Economía y Competitividad through project CTQ2015-71238-R.

Photocatalytic transformation of postharvest fungicides for citrus in aqueous solution using nanostructured photocatalysts

Zenydia R. Marín^{1,2}, Rita R.N. Marques¹, Claudia G. Silva¹, Joaquim L. Faria¹, Marcos Fernández³, M.I. Fernández,² J.A. Santaballa,² Moisés Canle L².

zenydia.marin@udc.es

¹LCM – – Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LSRE-LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal.

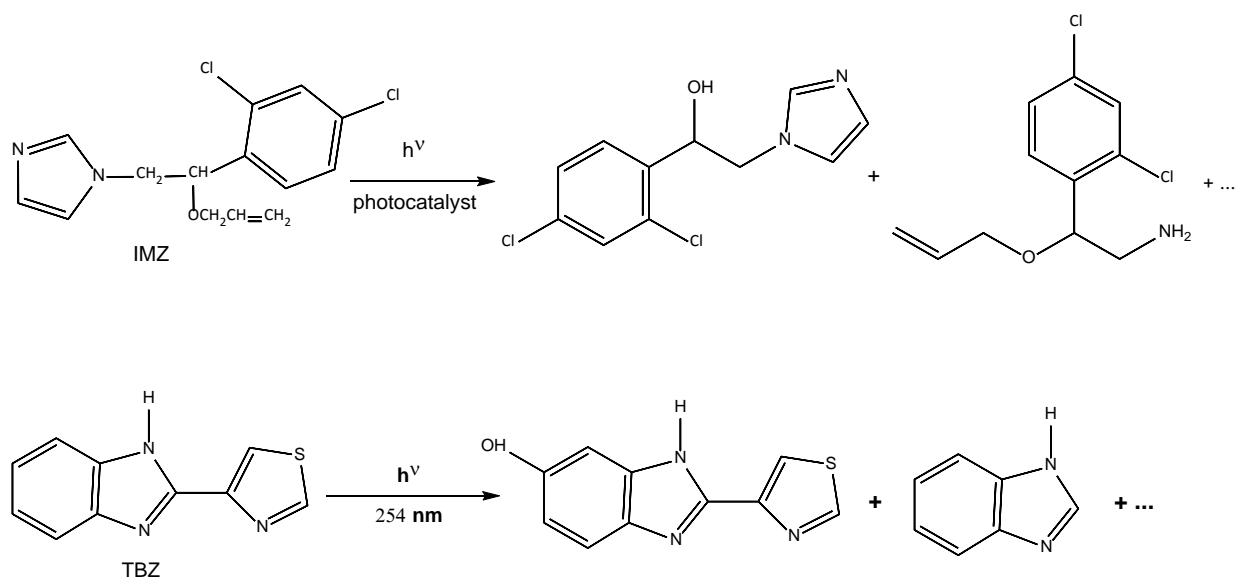
² Chemical Reactivity & Photoreactivity Group, Dept. of Physical Chemistry & Chemical Engineering, Faculty of Sciences & CICA, University of A Coruña, E-15071 A Coruña, Spain.

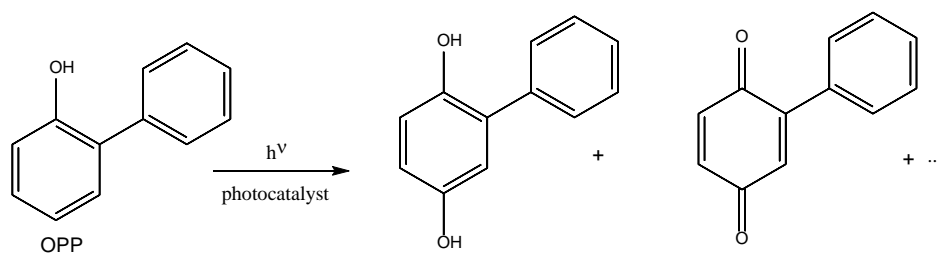
³ Institute of Catalysis and Petrochemistry. CSIC. c/ Marie-Curie, 2. E-29049 Madrid, Spain.

Imazalil (IMZ), Thiabendazole (TBZ) and *ortho*-Phenyl phenol (OPP) are postharvest fungicides, commonly applied to citrus as a cocktail. The extensive use of these and other fungicides has helped improve the amount and quality of citrus available for their increasing global demand. However, only a small amount of these compounds fulfil their objective, the rest being incorporated into environment, mainly through soil and water, where they become a risk for living organisms [1]. Moreover, postharvest fungicides are normally eliminated by washing, the generated residues going directly to sewage. It has been proved that these fungicides resist conventional water treatments [2-4], thus entering the category of persistent organic pollutants (POPs). Therefore, it has become urgent to design alternative treatment methods to eliminate and / or reduce POPs such as IMZ, TBZ, OPP and their degradation products. Heterogeneous photocatalysis has shown to be very efficient for the elimination / abatement of fungicides [5],[6].

In this work we have studied the direct phototransformation of IMZ, TBZ and OPP and also the photocatalytic transformation of IMZ and OPP with different nanostructured photocatalysts, both in suspension and as films. TBZ did not show adsorption onto the photocatalysts surface, and therefore it was not possible to study its photocatalysis.

Intermediate and final photoproducts were identified and appropriate phototransformation mechanisms were proposed in each case.





Acknowledgements.

This work was supported at UDC through project ACI2010-1093 (*Ministerio de Ciencia e Innovación*) and by UDC's own research funding. At UPorto it was supported by project PEst-C/EQB/LA0020/2013, financed by FEDER through COMPETE – *Programa Operacional Factores de Competitividade*, and FCT – *Fundação para a Ciência e a Tecnologia*, and co-financed by QREN, ON2 and FEDER (Project NORTE-07-0124-FEDER-0000015).

ZRM acknowledges financial support for her predoctoral stay at UPorto through the INDITEX-UDC 2014 pre-doctoral stays call.

References.

- [1] Pimentel, D. and L. Levitan. *BioScience*, 36 2 (1986) 86-91.
- [2] Sánchez Pérez, J.A., et al. *Water Research* 51 (2014) 55-63.
- [3] Santiago, D.E., et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139 (2013) 391-400.
- [4] Barco-Bonilla, N., et al. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15 12 (2013) 2194-2203.
- [5] Devipriya, S. and S. Yesodharan. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86 3 (2005) 309-348.
- [6] Santiago, D.E., et al. *Applied Catalysis, A: General*, 498 (2015) 1-9.

Gomes, Helena I.A.S.

M. Goreti and F. Sales

Portugal

Other

Natural materials modified and applied to the detection of drugs in the aquatic environment: quantification of oxytetracycline

Kim, Geon Hwee

Taechang An and Geunbae Lim

Korea

Nanomaterials

Fabrication of Structural Color with Hierarchical ZnO Structure

Kim, Kwang-Bum

Hyun Kyung Kim and Myoung Seong Kim

Korea

Graphene/Nanotubes

Graphene-based Nanomaterials for High Rate Energy Storage Devices

Kundu, Paromita

Andreae Nae, Elmar Neumann, Dirk Mayer and Andreas Offenhaeuser

Germany

Nanobio/NanoMedicine

Promoting and Directing Outgrowth of Primary Neurons with Au-SiO₂ Nanohybrid**Lu, Changyong**

Susagna Ricart, Gerard Tobias and Josep Ros

Spain

Nanomaterials

Fe₃O₄@SiO₂ core shell nanoparticles and Fe₃O₄/CNTs nanocomposites preparation and morphology control**Marin, Zenydia R.**

Rita R.N. Marques, Claudia G. Silva, Joaquim L. Faria, Marcos Fernández, M.I. Fernández, J.A. Santaballa and Moisés Canle L.

Spain

NanoChemistry

Photocatalytic transformation of postharvest fungicides for citrus in aqueous solution using nanostructured photocatalysts

Marouf, Sara

Abdelkrim Beniaiche, Michel Mollere and Nouredine Fenineche

Argelia

Nanomaterials

A comparative investigation of structural and morphological properties of ZnO nanoparticles synthesized by the homogeneous deposition precipitation and sol gel methods

Martinez, Nicolas F.

Louis Pacheco

Spain

Nanoinstrumentation

HD-KFM and Resiscope Atomic Force Microscopy characterization of bidimensional materials and solar cells.

Menshawy, Samh

A.S. Jenkins, K.J. Merazzo, L. Vila, R. Ferreira, M.-C. Cyrille, U. Ebels, V. Cros, P. Bortolotti and J. Kermorvant

France

Nanomaterials

Resonant expulsion of a magnetic vortex by spin transfer: towards a new type of RF detector

Na, Byung-Ki

Sang-Baek Kim

Korea

Nanomaterials

The effect of carbon-coating on SnO₂-SiO₂ anode material for Lithium-ion Battery**Nasirpour, Maryam**

Lola Duarte, Ricardo Pinto and Helena Oliveira

Portugal

Nanobio/NanoMedicine

Synthesis and characterization of silver nanoparticles: a toxicity and metabolomics approach in skin cells

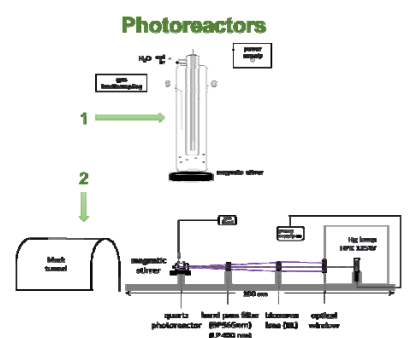
Zenydia R. Marín^{1,2}, Rita R.N. Marques¹, Claudia G. Silva¹, Joaquim L. Faria¹, Marcos Fernández³, M.I. Fernández², J.A. Santaballa², Moisés Canle L²
zenydia.marin@udc.es

1 LCM -- Laboratory of Catalysis and Materials -- Associate Laboratory LSRE-LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal.
2 Chemical Reactivity & Photoreactivity Group, Dept. of Physical Chemistry & Chemical Engineering, Faculty of Sciences & CICA, University of A Coruña, E-15071 A Coruña, Spain.
3 Institute of Catalysis and Petrochemistry, CSIC. c/ Marie-Curie, 2. E-29049 Madrid, Spain.

Introduction

Imazalil (IMZ), Thiabendazole (TBZ) and *ortho*-Phenyl phenol (OPP) (see structures in the schemes below) are postharvest fungicides, commonly applied to citrus as a cocktail. These postharvest fungicides are normally eliminated by washing, the generated residues going directly to sewage. These fungicides resist conventional water treatments [1-3], thus entering the category of persistent organic pollutants (POPs). Heterogeneous photocatalysis is very efficient for the elimination / abatement of fungicides [4,5]. We have studied the direct phototransformation of IMZ, TBZ and OPP and also the photocatalytic transformation of IMZ and OPP with different nanostructured photocatalysts, both in suspension and as films. TBZ did not show adsorption onto the photocatalysts surface, and therefore it was not possible to study its photocatalysis.

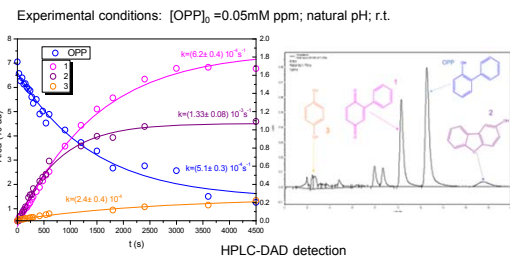
[1] Sánchez Pérez, J.A., et al. Water Research 51 (2014) 55-63. [2] Santiago, D.E., et al. Applied Catalysis B: Environmental, 138-139 (2013) 391-400. [3] Barco-Bonilla, N., et al. Environmental Science: Processes & Impacts, 15 12 (2013) 2194-2203. [4] Devipriya, S. and S. Yesodharan. Solar Energy Materials and Solar Cells, 86 3 (2005) 309-348. [5] Santiago, D.E., et al. Applied Catalysis, A: General, 498 (2015) 1-9. [6] Khodja, A.A., et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. 141: 231-239. [7] Murthy, N.B.K. et al. Chemosphere, 1996, 30, 1915-1920. [8] P. Calza et al. Journal Chromatography A, 2003, 984, 59-66.



Ortho-phenyl phenol

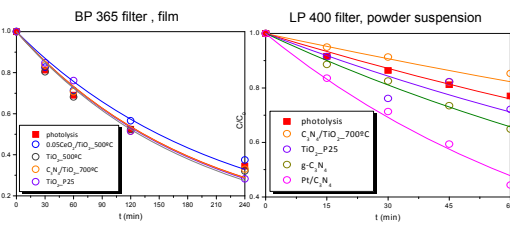
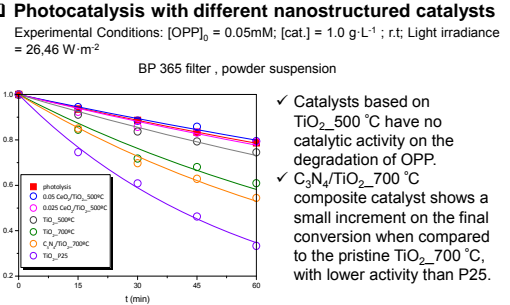
1. Direct phototransformation

□ Kinetic profiles OPP and of their photoproducts upon 254 nm irradiation

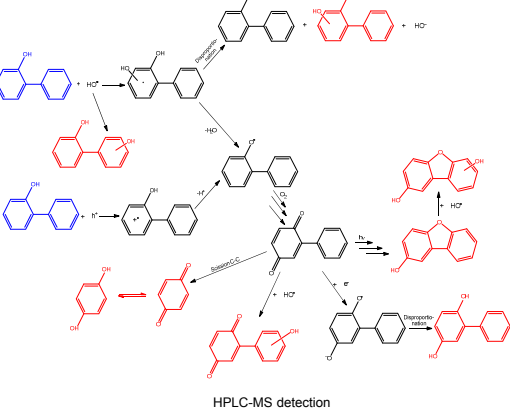


2. Photocatalyzed transformation

□ Photocatalysis with different nanostructured catalysts



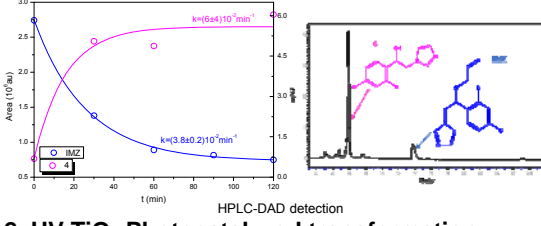
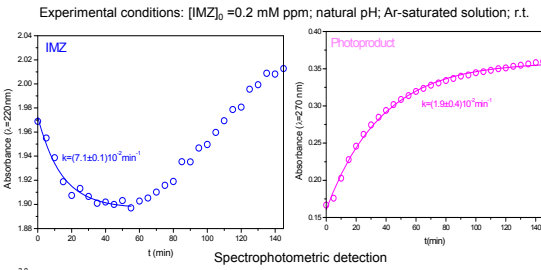
3. Proposal for reaction mechanism



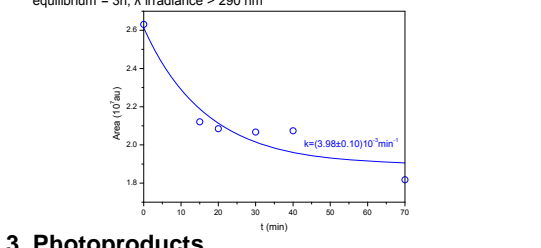
Imazalil

1. Direct phototransformation

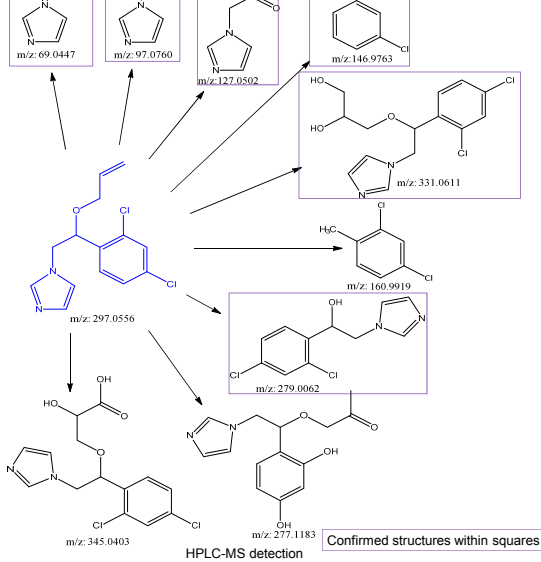
□ Evolution of Imazalil and of its photoproduct upon 254 irradiation of Imazalil



2. UV-TiO₂ Photocatalyzed transformation



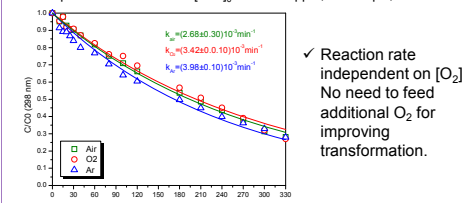
3. Photoproducts



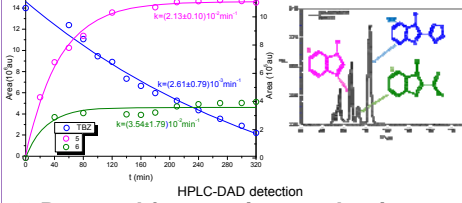
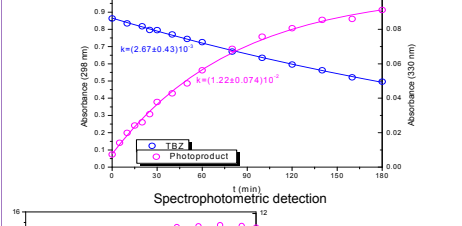
Thiabendazole

1. Direct phototransformation

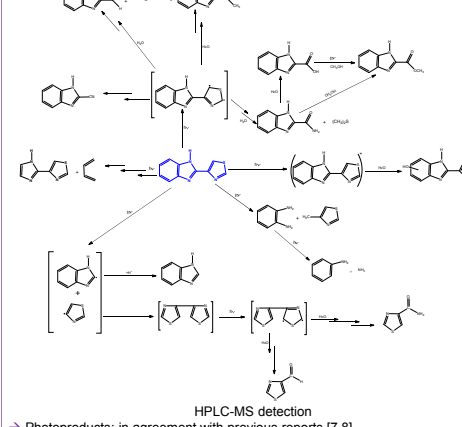
□ Dependence on dissolved [O₂]



□ Kinetic profiles TBZ and of their photoproducts upon 254 nm irradiation



2. Proposal for reaction mechanism



Conclusions

- **OPP:** TiO₂-P25 is the catalyst shows the best catalytic activity with BP 365 filter. | C₃N₄Pt is the catalyst shows the best catalytic activity with LP 400 filter. | A reaction mechanism is proposed.
- **IMZ:**
- **TBZ:** The direct UV-photodegradation showed no influence of O₂ concentration. | A reaction mechanism is proposed.

Photocatalytic transformation of the fungicide *o*-phenyl phenol in aqueous solution

Zenydia R. Marín^{1,2}, Rita R.N. Marques¹, Claudia G. Silva¹, Joaquim L. Faria¹, Marcos Fernández³, Moisés Canle L².

¹LCM – Laboratory de Catalysis y Materiales – Laboratorio Asociado LSRE-LCM, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

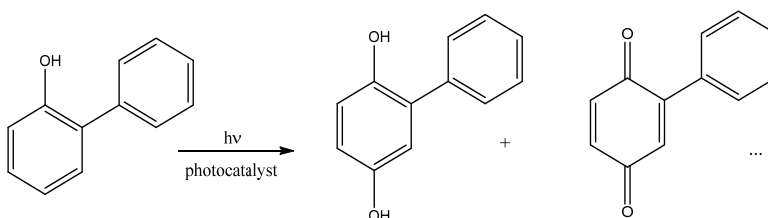
² Chemical Reactivity & Photoreactivity Group, Dept. of Physical Chemistry & Chemical Engineering, Faculty of Sciences & CICA, University of A Coruña, E-15071 A Coruña, Spain.

³ Institute of Catalysis and Petrochemistry. CSIC. c/ Marie-Curie, 2. E-29049 Madrid, Spain.

The use of pesticides and other chemicals in agrochemical production has led to widespread surface water pollution, which represent a serious threat for the aquatic environment, with potential effects for health.

o-phenyl phenol (OPP) is a wide spectrum post-harvest fungicide, and prophylactic disinfectant. Generalized use of OPP, mainly in citrus, gives rise to residues in food for human consumption. Residues of OPP have also been found in municipal sewage and in some rivers¹⁻³. OPP is an endocrine disruptor⁴, that may bioaccumulate in aquatic organisms. Its potential carcinogenic effects have been studied⁵⁻⁷. Heterogeneous photocatalysis has been shown to be an efficient tool for elimination / abatement of pesticides⁸.

In this work, we have studied the phototransformation of OPP using different catalysts. Intermediate and final photoproducts of OPP transformation were identified and a suitable reaction mechanism has been proposed.



Acknowledgements.

This work was supported by project PEst-C/EQB/LA0020/2013, financed by FEDER through COMPETE – Programa Operacional Factores de Competitividade, and by FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, and co-financed by QREN, ON2 and FEDER (Project NORTE-07-0124-FEDER-0000015). ZRM acknowledges financial support for her predoctoral stay at UPorto through the INDITEX-UDC 2014 predoctoral stays call. The group from UDC acknowledges financial Support from *Ministerio de Ciencia e Innovación* through project ACI2010-1093.

References.

- (1) Jonkers, N., et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2010**, 17: 834-843.
- (2) Yu, Y., et al. *J. Environ. Monit.*, **2011**, 13: 871-878.
- (3) Barco-Bonilla, N., et al. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **2013**.
- (4) Olak, M., M. Gmurek, and J.S. Miller. *Proceedings of ECOpole*, **2012**, 6 (2): 459-465.
- (5) Appel, K.E. *Archives of Toxicology*, **2000**, 74 (2): 61-71.
- (6) Nunoshiba, T., et al. *Mutat Res Fund Mol Mech Mut*, **2007**, 617 (1-2): 90-97.
- (7) Alcon, A., et al. *Biochemical Engineering Journal*, **2008**, 39 (3): 486-495.
- (8) Devipriya, S. and S. Yesodharan. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2005**, 86 (3): 309-348.

S8: Química Sostenible

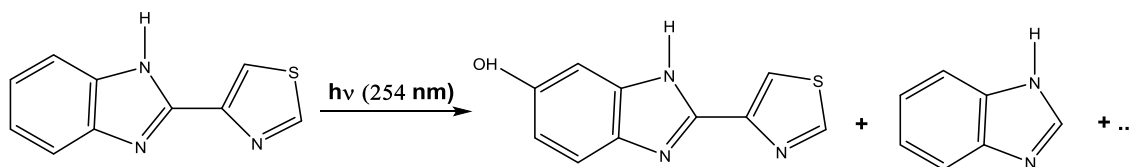
MECHANISM OF UV-PHOTOTRANSFORMATION OF THE BENZIMIDAZOLE FUNGICIDE THIABENDAZOLE

Z. Marín, D. Rojas, M. Canle, M.I. Fernández, J.A. Santaballa

Chemical Reactivity & Photoreactivity Group. Department of Physical Chemistry & Chemical Engineering.
Faculty of Sciences. University of A Coruña. E-15071 A Coruña. Spain
zenydia.marin@udc.es

Keywords: photoreactivity, fungicide, benzimidazole, thiabendazole

Thiabendazole (TBZ) a systemic benzimidazole fungicide used as post-harvest protection for citrus fruit. [1] The agro-food industry is one of the main European manufacturing activities. The use of water in food businesses is essential to the development of productive activities. This water is used as a cooling agent, for cleaning and disinfecting and in the process itself (Food Drink Europe, 2012). The food processing industry produces large volumes of wastewater that require treatment before being released into the environment. This wastewater usually has a high BOD₅/COD ratio and is therefore suitable for biological treatment. However little information exists concerning the presence and fate of organic contaminants commonly found in agro-food industry wastewater such as pesticides, some of which escape the water treatment. Amongst them, thiabendazole (TBZ) was the most frequently detected compound during the study, with concentrations as high as 3.3 mg·L⁻¹, which was considered a consequence of its resistance to the biological treatment applied. [2] There is an urgent need to have alternative treatments available to eliminate or reduce refractory persistent organic micropollutants such as TBZ. We have studied and describe here the mechanism of direct UV-photodegradation of Thiabendazole.

**References**

- [1] K. Bester, G. Bordin, A. Rodriguez, H. Schimmel, J. Pauwels, G. Van Vyncht, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, 371, 550-555.
[2] J. Sánchez, I. Carra, C.Sirtori, A. Agüera, B. Esteban. *Wat. Res.*, **2014**, 51, 55-63.



XXXV Bienal RSEQ
A Coruña 19-23/7/2015

MECHANISM OF UV-PHOTOTRANSFORMATION OF THE BENZIMIDAZOLE FUNGICIDE THIABENDAZOLE

Z.R. Marín, D. Rojas, M. Canle, M.I. Fernández, J.A. Santaballa

Chemical Reactivity and Photoreactivity Group.

Department of Physical Chemistry & Chemical Engineering.

University of A Coruña, E-15071 A Coruña, Spain.

zenydia.marin@udc.es



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

1989 2014

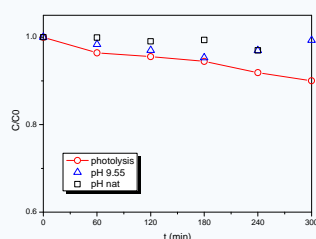
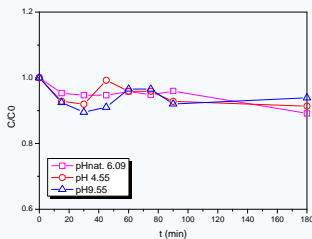
Introduction

Thiabendazole (TBZ) is a systemic benzimidazole fungicide used as post-harvest protection for citrus fruits.¹ The agro-food industry is one of the main European agricultural activities. Some organic contaminants commonly used in agro-food industry, such as pesticides, escape the wastewater treatment. Amongst them, TBZ was the most frequently detected compound, with concentrations as high as 3.3 mg·L⁻¹, a consequence of the biological resistance to it.² There is an urgent need to have alternative treatments to eliminate or reduce refractory persistent organic micropollutants such as TBZ. Here, we study the UV-TiO₂ photocatalyzed transformation of TBZ and describe its direct UV-phototransformation.³

UV-TiO₂ photocatalyzed transformation

Experimental Conditions:

- Irradiation system: UV-medium-pressure Hg immersion lamp. The irradiation spectrum was cut off below 290 nm by inserting the lamp into a Duran 50 glass tube, cooled by water flow, T=298.0±0.1 K
- Solutions were centrifuged for 15 min, 4 times.
- Adsorption equilibrium time= 3h
- Natural pH
- [TBZ]=0.05mM
- TiO₂, Degussa P25, 0.5 g·L⁻¹
- Air-saturated solution



➔ **Dark phase adsorption:** adsorption of TBZ on the catalyst was less than 5%

➔ **Photocatalysis:** no photocatalytic activity observed after 5 h of reaction, possibly due to lack of adsorption.

CONCLUSIONS

- ✓ TBZ shows limited adsorption on TiO₂
- ✓ There is no photocatalytic UV-TiO₂ degradation of TBZ above 290 nm
- ✓ Feed of O₂(g) does not improve the direct phototransformation of TBZ upon 254 nm irradiation
- ✓ The proposed reaction mechanism and the corresponding photoproducts are shown on the bottom right figure

Acknowledgments

This work was funded by the Ministerio de Ciencia e Innovación through project ACI2010-1093. ZRM also thanks Inditex and the UDC for funding a research stay at the Universidade do Porto.

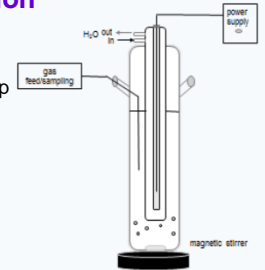
Reference

1. K. Bester, G. Bordin, A. Rodriguez, H. Schimmel, J. Pauwels, G. Van Vyncht. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, 371, 550-555.
2. J. Sánchez, I. Carra, C. Sirtori, A. Agüera, B. Esteban. *Wat. Res.*, **2014**, 51, 55-63.
3. M. Canle L., M.I. Fernández, C. Martínez, J.A. Santaballa, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2012, 11, 213-221.
4. N.B.K. Murthy, P.N. Moza, K. Hustert, A. Ketrup. *Chemosphere*, **1996**, 30, 1915-1920.
5. P. Calza, S. Baudino, R. Aigotti, C. Baiocchi, E. Pelizzetti. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 984, 59-66

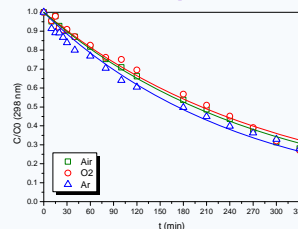
Direct phototransformation

Experimental Conditions:

- Irradiation system: low pressure Hg immersion lamp (254nm)
- T=298.0±0.1 K
- Natural pH
- [TBZ]=0.05 mM
- Ar-, O₂-, and air-saturated solutions
- Irradiation time: 330min



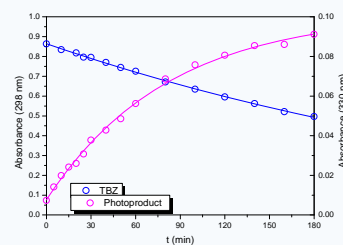
Dependence on dissolved [O₂]



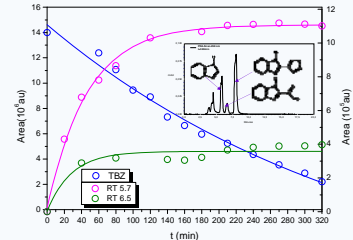
➔ [O₂]: Reaction rate independent on [O₂]. No need to feed additional O₂ for improving transformation.

Kinetic profiles TBZ and of its main photoproduct upon 254 nm irradiation

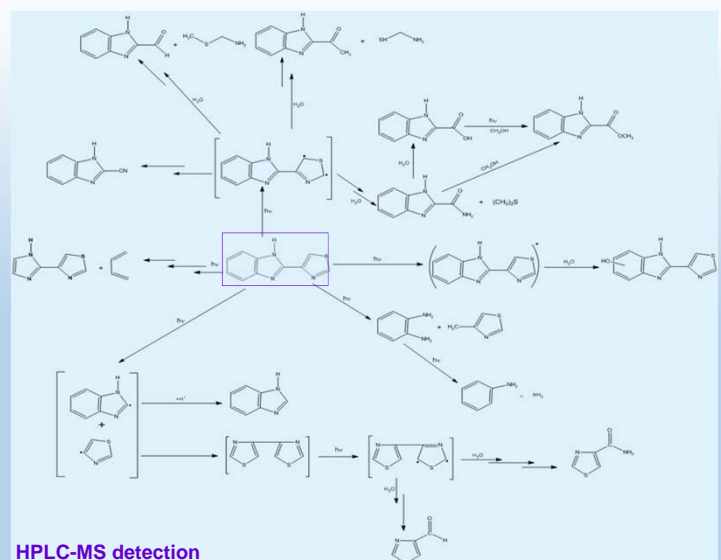
Spectrophotometric detection



HPLC-DAD detection



Proposal of reaction mechanism



HPLC-MS detection

➔ **Photoproducts:** in agreement with previous reports.^{4,5}

A photocatalytic approach for *ortho*-phenylphenol biocide remediation in aqueous systems

Zenydia R. Marín^{1,2}, Rita R.N. Marques¹, Moises Canle L.², Joaquim L. Faria^{1*}

¹LCM – Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LSRE-LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

² Chemical Reactivity and Photoreactivity Group, Department of Physical Chemistry & Chemical Engineering, University of A Coruña, Rúa da Fraga 10, E-15008 A Coruña, Spain

*jlfaria@fe.up.pt

ortho-Phenylphenol (OPP) is an Endocrine Disrupting Compound (EDC) with a broad spectrum antimicrobial activity, commonly used as a biocide. Several commercial products use this organic compound in their composition like preservative agents for postharvesting citrus fruits and vegetables, cosmetics, leather, textile and in paper industry, moreover than being commonly used as disinfectant in households and hospitals [1].

Given the high diversity of applications, the presence of this pollutant in the environment occurs at different levels in air, soil and water, namely through the disposal of disinfectants in aquatic environments or soil contamination, when used as pesticide, with further intermedia transport to groundwater bodies. Despite natural OPP degradation through photolysis in the environment, the oxidation rate may be slow and dependent on sun light exposure because OPP uses only a small fraction (UV light = 35%) of the sunlight reaching the earth's surface, absorbing at wavelengths lower than 300nm. It is then of practical interest the development of photocatalysts with nearUV to visible response to be applied in a pretreatment step, which can use solar light for the oxidative degradation of OPP. This strategy could anticipate ecosystem's exposure to this EDC, which has already been proven to cause chronic toxicity/oncogenicity in rat's urinary bladder.

Heterogeneous photocatalysis is currently being applied as an effective and green advanced oxidation process for water remediation of several organic pollutants, namely pesticides [2] and, according to the literature it is not explored for the case of OPP. The present work is dedicated to heterogeneous photocatalytic oxidative degradation of this organic compound by developing and testing active TiO₂ based catalysts with light response in the nearUV to visible region of the electromagnetic spectrum. The intermediate and end products of OPP photodegradation will be isolated and identified in order to establish the mechanism of conversion.

This work was supported by Project PEst-C/EQB/LA0020/2013, financed by FEDER through COMPETE – Programa Operacional Factores de Competitividade, and by FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, and co-financed by QREN, ON2 and FEDER (Project NORTE-07-0124-FEDER-0000015).

REFERENCES

- [1] Kwok, E.S.C., et al. *ortho*-Phenylphenol (OPP) and sodium *ortho*-phenylphenate (SOPP) risk characterization document - dietary exposure, California Environmental Protection Agency 2007.
- [2] Pelaez, M. et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, 125, 331– 349.

A photocatalytic approach for *ortho*-phenylphenol biocide remediation in aqueous systems

Zenydia R. Marín^{1,2}, Rita R.N. Marques¹, Moises Canle L.², Joaquim L. Faria^{1*}



¹LCM – Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LSRE-LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

²Chemical Reactivity and Photoreactivity Group, Department of Physical Chemistry & Chemical Engineering, University of A Coruña, Rúa da Fraga 10, E-15008 A Coruña, Spain *jlfaria@fe.up.pt

Introduction:

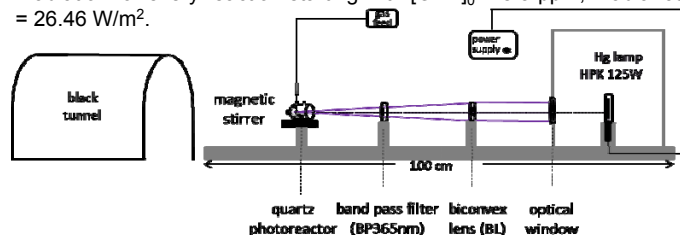
ortho-Phenylphenol (OPP) is an Endocrine Disrupting Compound (EDC) with a broad spectrum antimicrobial activity, commonly used as a biocide. Several commercial products use this organic compound in their composition like preservative agents for post-harvesting citrus fruits and vegetables, cosmetics, leather, textile and in paper industry, moreover than being commonly used as disinfectant in households and hospitals [1]. Given the high diversity of applications, the presence of this pollutant in the environment occurs at different levels in air, soil and water, namely through the disposal of disinfectants in aquatic environments or soil contamination, when used as pesticide, with further inter media transport to groundwater bodies. Heterogeneous photocatalysis is currently being applied as an effective and green advanced oxidation process for water remediation of several organic pollutants, namely pesticides [2] and, according to the literature it is not explored for the case of OPP.

[1] Kwok, E.S.C. et al. *ortho*-Phenylphenol (OPP) and sodium *ortho*-phenylphenate (SOPP) risk characterization document - dietary exposure, California Environmental Protection Agency 2007.

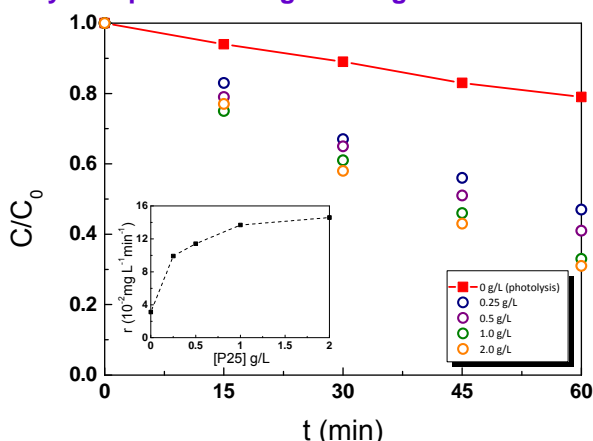
[2] Pelaez, M. et al. Applied Catalysis B: Environmental. 2012, 125, 331– 349.

Experimental:

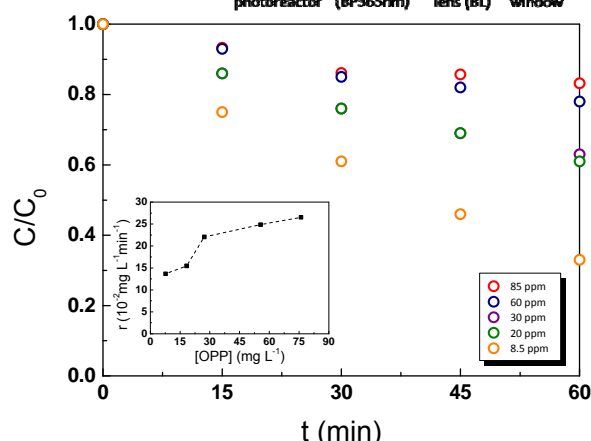
The influence of physical parameters governing the kinetics of OPP photodegradation is studied using the reference catalyst TiO₂ P25 (Evonik Degussa). The light source is a high pressure mercury vapor lamp HPK125W (Heraeus Noblelight) irradiating in the UV-Vis range. To reduce the photolysis of OPP, which absorbs for $\lambda < 300$ nm, a band pass filter is included to have the main emission line at 365 nm. A biconvex lens is used to avoid light dispersion, focusing the light beam over the photoreactor. Different catalyst load, initial concentration of OPP, concentration of dissolved O₂ (reaction atmosphere) and light irradiance (distance between the BL and the photoreactor) were tested. Their effect on the reaction rate of OPP photodegradation was assessed considering that the process follows a pseudo-first order kinetic. Dark phase of 30 min was performed before 60 min of irradiation for every reaction starting with [OPP]₀ = 8.5 ppm; irradiance = 26.46 W/m².



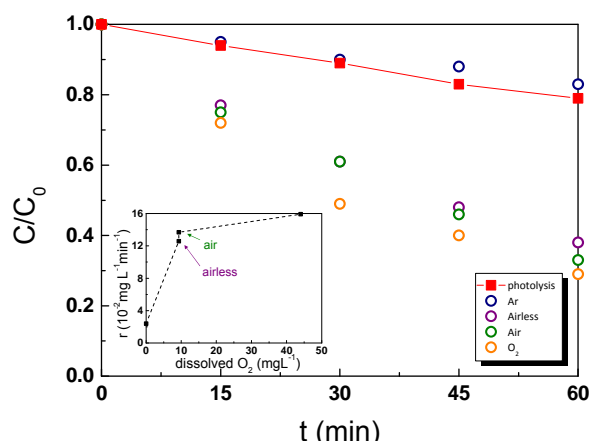
Physical parameters governing the kinetics:



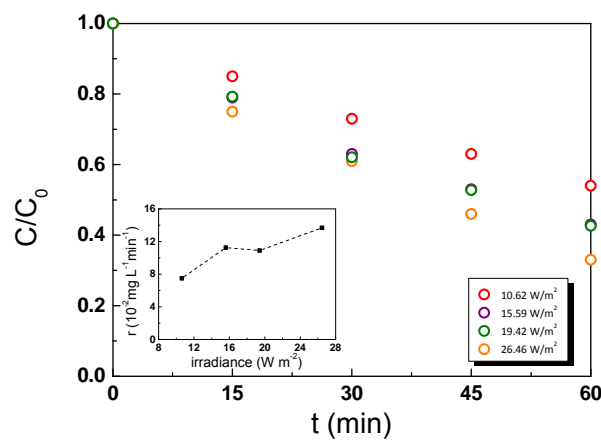
mass of catalyst | heterogeneous photocatalytic regime with optimum catalyst load considered as being 1.0 g L⁻¹ (air feed)



initial concentration of OPP | the reaction rate reaches a plateau for initial concentrations near 60 ppm (air feed)



dissolved O₂ | reaction mechanism dependent on O₂ concentration; no need to feed additional O₂ to the solution ([P25] = 1.0 g L⁻¹)



light irradiance | for the conditions studied there is a proportionality between the reaction rate and the light intensity (air feed)

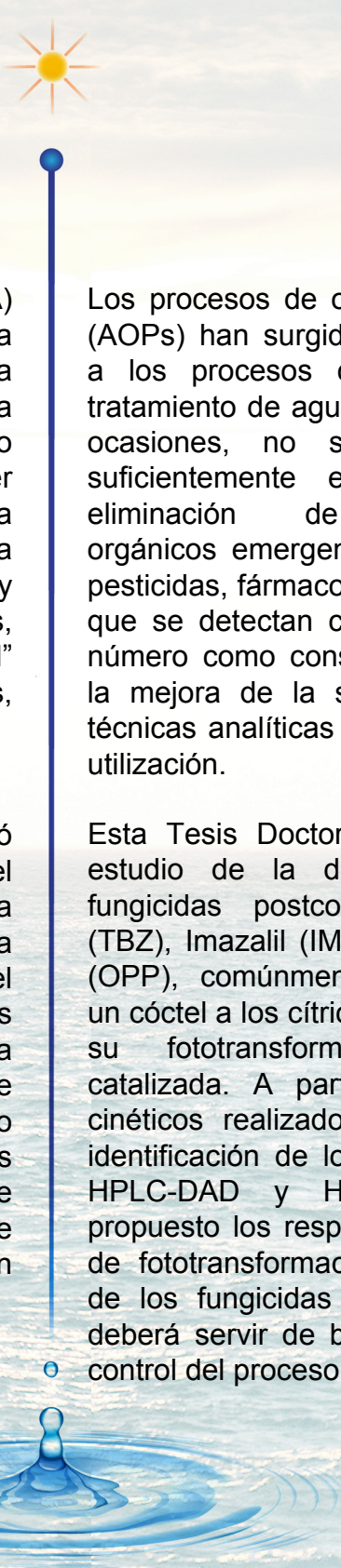
Conclusions:

| catalyst load of 1.0 g L⁻¹ corresponds to the maximum amount of TiO₂ where all the particles are illuminated | in order to have the highest reaction rate, a maximum of OPP initial concentrations near 60 ppm should be used | the concentration of dissolved O₂ on the OPP solution is enough for the photocatalytic process to occur | in the conditions studied there is a proportionality between the reaction rate and the light intensity, so the system is considered to be working in optimized conditions with respect to the light intensity |

Acknowledgments:

This work was supported by Project PEst-C/EQB/LA0020/2013, financed by FEDER through COMPETE – Programa Operacional Factores de Competitividade, and by FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, and co-financed by QREN, ON2 and FEDER (Project NORTE-07-0124-FEDER-0000015). ZRM acknowledges financial support for her pre-doctoral research stay at UPorto through the 2014 INDITEX-JDC call. The UDC group acknowledges funding from the Ministerio de Ciencia e Innovación through project ACI2010-1093.





La Directiva Marco del Agua (DMA) representa una gran apuesta de la Unión Europea (UE) para la protección de sus aguas. Implica la gestión de las cuencas, siendo uno de sus principales objetivos disponer de aguas con buena calidad química y biológica, y reducir la contaminación debida a los vertidos y emisiones de sustancias peligrosas, de modo que se recupere la “salud” de ríos, lagos, aguas subterráneas, etc.

En diciembre de 2015 la UE presentó su plan de economía circular, en el que se propone la puesta en marcha de acciones que permitan la reutilización del agua a nivel europeo. En este sentido numerosos aspectos relacionados con la reutilización y el tratamiento de aguas residuales han de ser objeto de investigación e innovación, tales como: mejoras en las plantas de tratamiento de aguas, desarrollo de tecnologías inteligentes, y reducción del consumo de energía.

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) han surgido como alternativa a los procesos convencionales de tratamiento de aguas que, en muchas ocasiones, no se han mostrado suficientemente eficientes para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes (COEs) como: pesticidas, fármacos, cosméticos, etc., que se detectan cada vez en mayor número como consecuencia tanto de la mejora de la sensibilidad de las técnicas analíticas como de su mayor utilización.

Esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de la degradación de los fungicidas postcosecha Tiabendazol (TBZ), Imazalil (IMZ) y *orto*-Fenil fenol (OPP), comúnmente aplicados como un cóctel a los cítricos. Se ha estudiado su fototransformación directa y catalizada. A partir de los estudios cinéticos realizados, así como de la identificación de los fotoproductos por HPLC-DAD y HPLC-MS, se han propuesto los respectivos mecanismos de fototransformación para cada uno de los fungicidas estudiados, lo que deberá servir de base para facilitar el control del proceso.