



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

TRABAJO DE FIN DE GRADO EN QUÍMICA

REDUCCIÓN DE MICROCONTAMINANTES

ORGÁNICOS PERSISTENTES EN AGUAS.

ELIMINACIÓN DE ATRAZINA POR ADSORCIÓN Y

FOTODEGRADACIÓN

ALEJANDRO GÓMEZ RUÍZ

A Coruña, 23 de julio de 2012

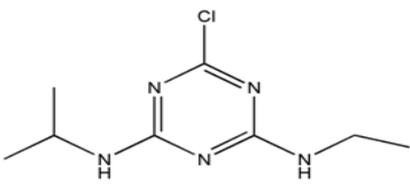
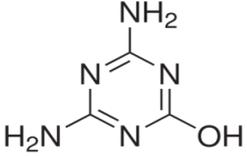
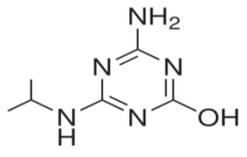
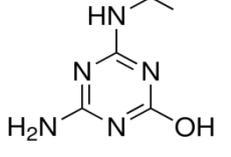
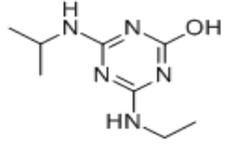
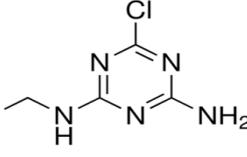
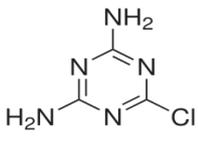
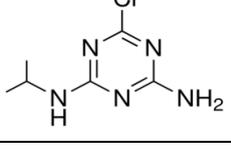
El trabajo de fin de grado titulado: “*Fotodegradación de microcontaminantes orgánicos persistentes en disolución acuosa*” ha sido realizado durante el segundo semestre del curso académico 2011 – 12 en el laboratorio de Química Física I bajo la supervisión de los profesores doctores Don Moisés Canle López y Doña María Isabel Fernández Pérez.

Índice

Abreviaturas: estructura de la ATZ y sus derivados.	4
CAPÍTULO 1. Resumen	5
CHAPTER 1. Abstract	7
CAPÍTULO 2. Introducción	9
CAPÍTULO 3. Antecedentes bibliográficos y fundamentos	11
3.1. Incidencia y problemática ambiental	12
3.2. Procesos de eliminación de atrazina en disolución acuosa	12
3.2.1. Fotodegradación directa	12
3.2.2. Degradación fotosensibilizada	14
3.2.3. Degradación fotocatalítica	14
3.2.4. Degradación por reacción con radicales hidroxilo (HO [•])	15
3.3. Mecanismos de reacción	17
3.3.1. Fotodegradación directa de la ATZ	17
3.3.2. Degradación fotosensibilizada	18
3.3.3. Degradación fotocatalítica	19
3.3.4. Degradación por reacción con radicales hidroxilo (HO [•])	22
3.3.5. Procesos de adsorción	23
3.3.5.1. Cinética de adsorción	24
3.3.5.1.1. Modelo cinético de pseudo primer orden	24
3.3.5.1.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden	24
CAPÍTULO 4. Procedimiento experimental	26
4.1. Materiales	27
4.2. Preparación de la atrazina y de los patrones	27
4.3. Análisis de productos	27
4.4. Estudios de adsorción	28
4.4.1. Recta de calibrado	28

4.4.2. Adsorción sobre carbón activo	30
4.4.2.1. Estudio cinético de la adsorción de ATZ sobre carbón activo	32
4.4.3. Adsorción sobre TiO ₂	35
4.4.3.1. Estudio cinético de la adsorción de ATZ sobre TiO ₂	37
4.4.4. Adsorción sobre una mezcla de TiO ₂ y de carbón activo	39
4.4.4.1. Estudio cinético de la adsorción de la atrazina sobre una mezcla de TiO ₂ y de carbón activo	43
4.5. Estudios de fotodegradación	45
4.5.1 Seguimiento mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	46
4.5.2. Fotodegradación directa de la atrazina	47
4.5.2.1 Análisis HPLC de las muestras de reacción procedentes de la fotodegradación directa de muestras de ATZ	50
4.5.3. Fotodegradación directa en presencia de carbón activo	50
4.5.3.1. Análisis HPLC de las muestras de reacción procedentes de la fotodegradación directa de muestras de ATZ en presencia de carbón activo	52
4.5.4. Fotocatálisis en presencia de TiO ₂	52
4.5.5. Fotocatálisis en presencia de una mezcla de carbón activo y TiO ₂	54
4.5.5.1. Análisis HPLC de las muestras de reacción procedentes de los experimentos de fotocatálisis con mezclas de carbón activo y TiO ₂	55
CAPÍTULO 5. Conclusiones	56
CHAPTER 5. Conclusions	58
CAPÍTULO 6. Valoración personal del proyecto	60
CAPÍTULO 7. Bibliografía	62
APÉNDICE	68

Abreviaturas: estructura de la ATZ y sus derivados

ESTRUCTURA	ABREVIATURA	NOMBRE QUÍMICO
	ATZ	Atrazina
	HDT	Atrazin-desetil-desisopropil-2-hidroxi
	ABC	Atrazin-desetil-2-hidroxi
	HEAT	Atrazin-desisopropil-2-hidroxi
	HIET	Atrazin-2-hidroxi
	CEAT	Atrazin-desisopropil
	CDT	Atrazin-desetil-desisopropil
	DEF	Atrazin-desetil

CAPÍTULO 1

RESUMEN

Se ha estudiado la eliminación de la atrazina (**ATZ**: 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino 1,3,5- triazina) por fotólisis, fotocátalisis y mediante procesos de adsorción, de manera aislada y como combinación de los mismos.

En las condiciones experimentales empleadas en los procesos de adsorción, el carbón activo muestra una elevada capacidad adsorbente y una cinética de adsorción favorable ($k = (2 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), que lo convierten en un candidato ideal para la eliminación de la ATZ, debido a su bajo coste y elevada eficacia de adsorción.

El TiO_2 tiene una pobre capacidad adsorbente y una cinética de adsorción más lenta ($k = (7 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) que la del carbón activo, siendo pues, una peor opción para la eliminación de la ATZ. Al trabajar con una mezcla de ambos adsorbentes, se puede observar un efecto cooperativo, resultando *a priori* más útil para un tratamiento fotocatalítico.

Por otra parte, se ha estudiado la fotodegradación de la ATZ con luz VIS ($\lambda > 365 \text{ nm}$). A esta longitud de onda, la ATZ no se fotodegrada, lo que se explica ya que la ATZ no absorbe radiación por encima de 300 nm, resultando, por tanto, un método ineficaz para la fotoeliminación de la ATZ en disolución. Los estudios en los cuales se emplea carbón activo como adsorbente y luz visible tampoco consiguen buenos resultados puesto que, por una parte, a esta longitud de onda no ocurre fotólisis directa de la ATZ, por otra, a que el carbón activo no presenta actividad fotocatalítica.

Se trabajó con concentraciones de TiO_2 cuatro veces superiores a la concentración de ATZ en disolución, sin observar procesos de fotocátalisis con luz VIS ($\lambda > 365 \text{ nm}$). La bibliografía consultada ([1], [2], [3]) muestra unos excelentes resultados para la fotodegradación de este herbicida tanto al emplear TiO_2 tanto como fotocatalizador ($\lambda < 290 \text{ nm}$) como para la fotodegradación directa con luz UV. En este caso la utilización de TiO_2 no logra mejorar los resultados. Al emplear la mezcla de adsorbentes en estas nuevas condiciones, tampoco se observa mejora.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, el mejor método para eliminación de ATZ, de entre los estudiados, pasaría por su adsorción con carbón activo, que muestra unos excelentes resultados en un tiempo razonable, con una cinética de adsorción rápida, presentándose como una buena alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con herbicidas del tipo triazina.

CHAPTER 1

ABSTRACT

We have studied the removal of atrazine (ATZ: 2-chloro-4-isopropylamino-6-ethylamino 1,3,5 - triazine) by photolysis, photocatalysis and adsorption, alone or combined. Under the experimental conditions used in the adsorption processes, activated charcoal exhibits a high adsorbent capacity and favorable adsorption rate constant ($k = (2\pm 1)\cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), which makes it an ideal candidate for the elimination of ATZ, due to both its low cost and high adsorption efficiency.

Moreover, TiO_2 shows poor adsorbent capacity and slower adsorption kinetics ($k=(7\pm 4)\cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) than that of active charcoal. Thus, it represents a worst choice for the removal of ATZ. Working with a mixture of both adsorbents, one can observe a cooperative effect resulting, *a priori*, more useful for further photocatalytic work.

On the other hand, we studied the photodegradation of ATZ by VIS light ($\lambda > 365 \text{ nm}$). At this wavelength, ATZ is not photodegraded, which is explained due to its lack of absorbance above 300 nm, resulting an inefficient method for ATZ abatement in solution. Studies using activated charcoal as adsorbent and visible light do not achieve good results, since at this wavelength there is no direct photolysis of ATZ, and activated charcoal is not a photocatalyst.

Working with concentrations of TiO_2 four times higher than the concentration of ATZ, no photocatalytic processes were observed. Literature ([1], [2], [3]) shows excellent results for the photodegradation of this herbicide, both using TiO_2 as a photocatalyst ($\lambda < 290 \text{ nm}$) and with UV direct photodegradation. The use of TiO_2 also failed to ameliorate results. No improvement of results was observed when using the mixture of activated charcoal and titanium dioxide under these conditions.

Taking into account the obtained results, the best method for ATZ removal would be based on adsorption using activated charcoal, which shows excellent results in a reasonable time, with fast adsorption kinetics, showing as a good alternative for the treatment of water contaminated with triazine herbicides.

CAPÍTULO 2

INTRODUCCIÓN

La atrazina es un pesticida ampliamente utilizado a nivel mundial en actividades agrícolas debido a que evita el crecimiento de las malas hierbas (es utilizada como un herbicida de pre- y post-emergencia [4] para el control anual de las hojas anchas y de las malezas en cultivos de cereales y de otros tipos [5]). Actúa inhibiendo el proceso de la fotosíntesis de las plantas. [6] Es un herbicida tóxico, [7] no biodegradable y persistente. [8]

Es bien conocido por científicos y gobernantes que todos estos pesticidas acaban llegando a las aguas, tanto superficiales como subterráneas, es por ello que desde el ámbito científico y tecnológico se buscan procedimientos para reducir y, en la medida de lo posible, eliminar dichas sustancias. Por su parte, a la vista de los riesgos ambientales y para la salud humana los gobernantes han ido estableciendo cada vez más restricciones relativas a la cantidad permisible.

La degradación de la atrazina ha sido ampliamente investigada mediante diversos procesos biológicos, [9], [10] y [11], y también mediante procesos de oxidación avanzada, [7], [12] entre los que se incluyen procesos de fotólisis directa, procesos de fotocatalisis y procesos de irradiación con luz UV en presencia de H_2O_2 , por citar algunos ejemplos. Algunos de dichos procedimientos han conseguido resultados razonables para reducir la presencia de ATZ en aguas.

El objetivo específico que persigue este trabajo de fin de grado es comparar diversos métodos, tanto físicos como químicos, que podrían ser utilizados en la reducción de la cantidad de atrazina en disolución acuosa.

Por su parte, el objetivo docente se corresponde con la última fase del plan de estudios del Grado en Química, que implica haber adquirido las competencias generales (RD 1393/2007 de 29 de octubre), específicas, transversales y nucleares correspondientes al título de Graduado en Química.

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y FUNDAMENTOS

3.1. Incidencia y problemática ambiental.

Los métodos de agricultura intensivos han traído consigo un dramático incremento en la variedad y cantidad de agroquímicos con diferentes grados de resistencia y degradación en las aguas naturales. [12]

En este grupo de agroquímicos la ATZ es uno de los más comunes, siendo encontrada en aguas subterráneas y en aguas destinadas a consumo humano.[6] En algunos países se han implantado restricciones sobre su uso, mientras que en otros se ha prohibido su utilización,[6] debido a la toxicidad de este compuesto, [7] debiendo destacarse que se ha descubierto que la ATZ tiene la capacidad de alterar las capacidades endocrinas,[6] lo que representa un serio problema tanto para los organismos acuáticos como para los humanos.

A estos graves efectos hay que añadir un uso ampliamente extendido a nivel global, y su persistencia en disolución acuosa; no sufre fotodegradación a $\lambda > 300$ nm, por lo que, no se degrada por la radiación solar, [8] y debido a la estabilidad del anillo s-triazina, otro tipo de degradación natural del compuesto se ve inhibida [6]).

Para su eliminación se requieren técnicas complementarias, objeto de múltiples estudios en busca de técnicas eficaces, económicas y respetuosas con el medio ambiente.

3.2. Procesos de eliminación de atrazina en disolución acuosa.

3.2.1. Fotodegradación directa.

La ATZ, cuando se irradia en alcoholes alifáticos a 254 nm, forma el correspondiente análogo 2-alcoxi. La irradiación del mismo compuesto en agua, forma su derivado 2-hidroxi. La 2-hidroxiatrazina no presenta procesos fotoquímicos a $\lambda > 254$ nm, ni en agua ni en alcoholes. [12],[13]

Pape y Zabik estudiaron la fotólisis de ATZ en agua y en diferentes disolventes (metanol, etanol, n-butanol y benceno), mediante el empleo de luz UV ($\lambda = 254$ nm), observando rendimientos altos (entre un 85 y un 90 %). Al emplear $\lambda > 300$ nm, no observan fenómenos de fotólisis. [1]

El principal mecanismo de fotodegradación de ATZ consiste en la deshalogenación en solución acuosa, con la formación de los consecuentes compuestos fotodesalquilados e hidroxilados de las especies mono y desalquiladas.[14]

Mamaev encontró que las nitro-1,3,5-triazinas pueden ser obtenidas por la fotooxidación de la azido-1,3,5-triazina por oxígeno atmosférico.[15]

Cuando se llevó a cabo un análisis a través de una microsonda durante el estudio de la fotodegradación de ATZ empleando radiación láser a $\lambda=266$ nm, [16] empleando la espectrometría para en la detección de los fotoproductos, los resultados mostraron que el proceso principal es la apertura de anillo, con o sin expulsión de cloro.

Doré *et al.* estudiaron las fototransformaciones de la atrazina en medio acuoso empleando luz policromática y $\lambda=254$ nm. La mayoría de los fotoproductos se encontraron con irradiación UV. Los productos encontrados, identificados mediante espectrometría de masas, fueron, principalmente, DEF, CEAT, HDT, Amelina, (N,N')-isopropil-2,4-diamino-1,3,5-triazina, CDT y HEAT (ver tabla de abreviaturas pág. 4). Los autores propusieron un complejo mecanismo que incluía oxidaciones, desalquilaciones e hidrólisis, y sugirieron también una importante participación de especies radicalarias en este proceso. [17]

Utilizando una lámpara de Hg de media presión Héquet *et al.* estimaron el tiempo de semivida de la atrazina en 5 min., y su correspondiente 2-hidroxi-atrazina como fotoproducto mayoritario. [2]

A escala industrial, en plantas de tratamiento de agua para consumo, se ha empleado una cámara UV para reducir la cantidad de ATZ. La eficacia de eliminación de la ATZ dependía sólo de la radiación UV de entrada. La adición de H_2O_2 mejora la eficiencia de la fotodegradación, pero requiere altas dosis de UV. El fotoproducto mayoritario fue la hidroxiatrazina. [18]

Niessner *et al.* estudiaron la fotodegradación de ATZ mediante el empleo de luz UV en presencia de O_2 y de la combinación de O_2/O_3 en una planta piloto para el tratamiento de agua destinada al consumo. La velocidad de fotodegradación no fue mejorada por la última combinación con respecto al O_2 . Sin embargo, los experimentos llevados a cabo a gran escala en las condiciones de degradación de la atrazina y desetilatraxina mejoran al incrementar el O_3 y el poder irradiante. [19]

La fotodegradación de ATZ irradiada por una lámpara de Xe ha sido investigada empleando disoluciones acuosas y disoluciones tamponadas (pH 7 - 9) conteniendo un pequeño porcentaje de acetonitrilo. [20] El rendimiento cuántico de la fotodegradación se midió, encontrando un valor del 5%. A partir de los resultados obtenidos se estimó que el tiempo de semivida para este compuesto, bajo radiación solar, varía desde 39 h a 3 meses.

Albanis y Konstantinou estudiaron la fotodegradación de la ATZ, hallando que su tiempo de semivida era de 1 a 2 meses en agua, y de 1 mes en aceites. La presencia de sustancias húmicas produce una reducción de la velocidad de fotodegradación en el agua y la incrementa en los aceites. La mayoría de los productos encontrados fueron derivados hidroxilados y desalquilados. [8]

Comber estudió la fotólisis de ATZ en agua de río a diferentes valores de pH en presencia de carbono orgánico disuelto; también trabajó sobre muestras tamponadas. En ambos casos estudió la

fotoólisis debida a: la luz artificial suministrada por tubos fluorescentes ($300 < \lambda < 400$ nm), y a la luz solar. Encontró que se observaba fotodegradación en un amplio intervalo de longitudes de onda cuando el pH era 4; pero en medio neutro sólo se observó fotoólisis cuando $\lambda < 300$ nm. Sobre esta base, y considerando las velocidades de hidrólisis de este pesticida a diferentes valores de pH, el autor estima el tiempo de semivida de la ATZ en aguas ácidas alrededor de una semana, meses para aguas de río y años para aguas subterráneas. [21]

Lin *et al.* estudiaron el efecto que la luz solar simulada tenía sobre la toxicidad de ATZ en agua de superficie, encontrando que la toxicidad del herbicida se reducía, posiblemente a través de fenómenos de fotodegradación. La reducción observada de toxicidad era más alta en aguas de bahía. [22]

3.2.2. Degradación fotosensibilizada.

Se usó acetona (1%) como fotosensibilizador en un estudio de fotodegradación de la atrazina en agua de mar con $\lambda > 290$ nm, obtenida mediante el empleo de una lámpara de Hg de media presión [23]. Los principales fotoproductos corresponden a la des-N-alquil y des-N,N'-dialquil triazina, y también a la hidroxitriazina. La observación de los diferentes productos des-N-alquilados sugiere que la des-N-alquilación tiene lugar en dos etapas. Se obtuvieron mayores rendimientos para los productos des-N-etil triazina que para los des-N-isopropil triazinas. La reacción está altamente sensibilizada por la acetona. En ausencia de luz no se encontró descomposición de los productos hasta aproximadamente 96 h, demostrando que la degradación fue debida exclusivamente a la fotoólisis. [12]

Los productos de la fotooxidación sensibilizada de ATZ en agua también han sido estudiados utilizando radiación solar. [24] Se usaron como fotosensibilizadores azul de metileno, Rosa Bengala y riboflavinas. Los productos de fotodegradación fueron mayoritariamente desalquil triazinas y productos de oxidación, con un rendimiento cercano al 60 %.

La degradación fotosensibilizada de la atrazina se investigó en agua destilada y en agua de mar artificial conteniendo ácidos húmicos, y usando luz solar simulada. La mayoría de los fotoproductos fueron derivados tipo hidroxil atrazinas. Se encontró que la velocidad de reacción es mayor en agua de mar que en agua destilada, con evidencias de degradación fotosensibilizada de las hidroxiatrazinas. [25]

3.2.3. Degradación fotocatalítica.

Pelizzetti *et al.* estudiaron la degradación fotocatalizada de ATZ con TiO₂ en disolución acuosa mediante luz solar simulada con una lámpara de Xe. La ATZ fue rápidamente degradada, aunque la mineralización completa no llegó a observarse. [12] Se identificaron los intermedios,

siendo el ácido cianúrico el fotoproducto final. También propuso un mecanismo para la generación de los fotoproductos observados. [26]

La mineralización de ATZ mediante fotocátalisis empleando TiO_2 y luz solar ha sido estudiada en agua de uso agrícola y agua contaminada.[27] El tiempo de semivida ha sido de menos de 1 h en presencia de TiO_2 y en ausencia de H_2O_2 .

Bellobono *et al.* estudiaron la fotomineralización de ATZ en disoluciones saturadas de O_3 , utilizando como fotocatalizador una membrana inmovilizada compuesta por un 30% en peso de dióxido de titanio (TiO_2) y, como co-inmovilizador, una mezcla de μ -peroxo-bis-[N,N'-etilenobis(salicilideneiminato)dimetilformamida de cobalto(III)], o bien, una mezcla de tri-(t-butil) y tri-(i-propil)vanadato (V), logrando unos resultados que mejoraban la fotocátalisis en unas 1.5 y 10 veces respectivamente.[28]

La fotodegradación UV de soluciones ácidas acuosas (pH 2.4) de ATZ, fue estudiada en presencia de TiO_2 y $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ [29]. Ambos catalizadores son eficientes, e implican un importante aumento en la velocidad de fotodegradación. Los mecanismos de la fotodegradación propuestos, en presencia de cada uno de estos fotocatalizadores son diferentes. Los autores sugieren que en presencia de TiO_2 , los radicales HO^\bullet son las especies oxidantes, mientras que en el caso del $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$, tiene lugar la abstracción del H^\bullet de los alquilos de las cadenas laterales y la deshalogenación por transferencia de un electrón sobre los metabolitos desalquilados. Ninguno de los fotocatalizadores es capaz de mineralizar el anillo aromático de la ATZ.

Héquet *et al.* demostraron que los complejos de porfirina y ftalocianina usados como fotocatalizadores para la degradación de ATZ son capaces de conseguir que se rompa el anillo de triazina de forma más efectiva que con el TiO_2 . La mejor degradación se encontró utilizando como fotocatalizador ftalocianato de hierro, encontrando un tiempo de semivida cercano a los 200 min. [30]

Recientemente, Albanis *et al.* estudiaron la degradación fotocatalítica de la ATZ en disolución acuosa con suspensiones de TiO_2 bajo luz solar simulada por una lámpara de xenón y eliminando las longitudes de onda por debajo de los 290 nm mediante el empleo de filtros. El tiempo de semivida varió desde los 10 a los 40 min en presencia de TiO_2 , un orden de magnitud más bajo que en su ausencia. [3]

3.2.4. Degradación por reacción con radicales hidroxilo (HO^\bullet).

Haag y Yao midieron las constantes de velocidad para la reacción de los radicales HO^\bullet con diferentes aguas destinadas al consumo contaminadas con, entre otros, ATZ. Emplearon para ello una variedad de métodos que permiten generar radicales hidroxilo, entre ellos el método Foto-

Fenton. [31] La constante de velocidad encontrada fue de $(2.6 \pm 0.4) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, próxima al control por difusión, e indicativa de una bajísima selectividad química

Cernák y Cernáková estudiaron la fotodegradación de ATZ mediante el sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, encontrando que la mayor parte de la degradación se producía en los primeros cinco minutos, y que la exposición durante tiempos más largos era ineficiente. [32]

Se ha llevado a cabo un estudio comparativo de la oxidación fotoquímica de ATZ con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ respecto a otros procesos de oxidación avanzada. Las muestras se irradian con una fuente de luz monocromática que emite a 254 nm. En todos los casos los fotoproductos principales encontrados fueron 2-hidroxi atrazina, *N*- y *N,N'*-desalquilados, diaminados e hidroxiderivados de la ATZ. [33]

Se estudió la fotólisis de dos productos de fotodegradación de la ATZ, desisopropilatrizona y desetilatrizona, empleando para ello $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Estos autores encontraron una importante reducción de la velocidad de degradación de este herbicida en aguas superficiales, que atribuyen a la presencia de *scavengers*¹ naturales de los radicales hidroxilo. Este trabajo no realiza un análisis de los productos de fotodegradación. [34]

Hapeman *et al.* examinaron la reacción de los radicales HO^\bullet con ATZ. El radical HO^\bullet fue generado por irradiación con una lámpara de Xe a 290 nm de disoluciones de nitrato. Los productos encontrados fueron 20% ABC, 10% CEAT, 6% 4-acetamida-2-cloro-6-isopropilamino-s-triazina, 16% CDT y 3% HIET, con una conversión de ATZ de un 87%. En estas condiciones la reacción es mucho más rápida que la fotólisis directa, encontrando que la relación entre las constante de velocidad ($k_{\text{directa}}/k_{\text{indirecta}}$) es de 0.14. La fotodegradación ocurre en un 23% vía fotólisis directa, y los productos encontrados fueron un 14% de HIET y un 9% de productos cloroalquilo oxidados y clorodesalquilados. [35]

La degradación foto-Fenton de ATZ en agua se estudió utilizando radiación en el intervalo 330 - 400 nm. De acuerdo con los autores, la irradiación a estas longitudes de onda no mejora la degradación de este herbicida. La mayoría de las vías de degradación de ATZ conducen a productos *N*-desalquilados y de cloraciones. [36]

Bellobono *et al.* utilizaron el método de cinéticas competitivas para obtener las constantes de velocidad de las reacciones de ATZ con radicales HO^\bullet a pH *ca.* 7 sobre membranas en presencia y en ausencia de trietil vanadatos como promotores de fotocatalisis sobre TiO_2 inmovilizado. La constante de velocidad así obtenida es de $9.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. [37]

Von Gunten *et al.* han revisado la degradación de ATZ por reacción con HO^\bullet durante procesos de oxidación avanzada, identificando los principales productos de degradación: DEF, CEAT, 4-acetamida-2-cloro-6-isopropilamino-s-triazina, % 4-acetamida-6-amino-2-cloro-s-triazina,

¹ desactivadores

CDT, 2-cloro-4-etilimino-6-isopropilamino-s-triazina, 6-amino-2-cloro-4-etilimino-s-triazina. La constante de velocidad encontrada para la reacción entre ATZ y HO• fue $3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, aproximadamente tres veces más elevada que la obtenida para los diferentes productos de degradación; concluyen que el ataque de los HO• sobre el grupo etilo está favorecido frente al ataque sobre el grupo isopropilo. [38]

3.3. Mecanismos de reacción.

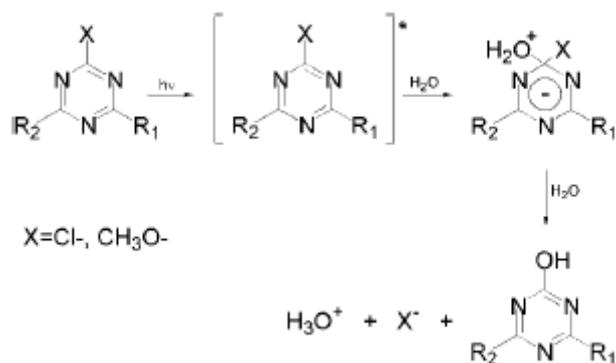
3.3.1. Fotodegradación directa de ATZ.

La principal vía de la fotodegradación de ATZ en disolución acuosa da lugar a su derivado 2-hidroxi atrazina, y a productos de desalquilación en los sustituyentes de los grupos aminos laterales. [7] La ftohdroxilación sobre la posición 2 también ha sido observada sobre otras 1,3,5-triazinas, y parece ser una reacción común para esta clase de compuestos. Se proponen tres mecanismos para explicar los fotoproductos encontrados para la fotodegradación directa de estos herbicidas:

- i. rotura homolítica del enlace carbono-sustituyente en la posición 2, seguidos por la reacción del radical triazinilo con agua o con anión hidróxido,
- ii. adición de agua/OH⁻ seguida de la eliminación de otros sustituyentes,
- iii. un proceso de transferencia de carga involucrado en la formación del radical catión triazinio, seguido por un ataque nucleófilo de agua/OH⁻

La posibilidad de que tenga lugar a través de una rotura homolítica se descarta sobre la base de las diferentes energías de disociación para las distintas s-triazinas sustituidas en la posición dos. Se ha propuesto como principal mecanismo un proceso de adición - eliminación sobre el estado excitado. Cálculos computacionales han mostrado que hay una diferente distribución de carga en las distintas posiciones del anillo de s-triazina, encontrando una deficiencia de carga en el átomo de carbono de la posición 2 del anillo, donde se puede añadir una molécula de agua o ión hidroxilo. Por otra parte, al estudiar la fotodegradación de los compuestos Atraton (2-metoxi atrazina) y 2-hidroxiatrazina se encontró que la velocidad de fotodegradación era más lenta, y teniendo en cuenta que para estos compuestos la deficiencia electrónica era menor en la posición 2, se obtiene un apoyo firme al proceso de adición-eliminación en el estado excitado.

Por tanto, el comportamiento observado para la ATZ bajo irradiación UV puede ser racionalizado en términos del mecanismo mostrado en el esquema 1, lo que explica el aumento en la concentración de ion cloruro en disolución, y también la disminución en el pH del medio.

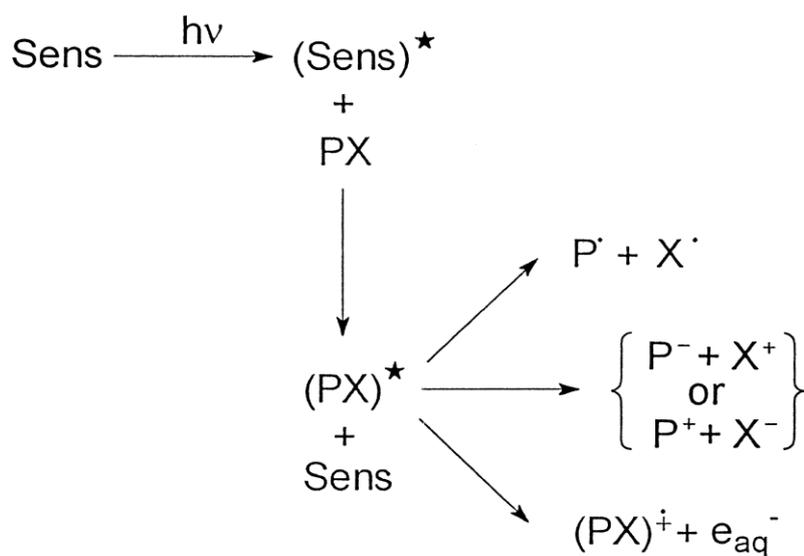


Esquema 1. Mecanismo de fotodegradación de la ATZ por radiación UV.

Este mecanismo no explica la desalquilación de los grupos amino. Los cálculos teóricos muestran que los pares de electrones solitarios sobre los átomos de nitrógeno de la cadena lateral se encuentran deslocalizados por el anillo heterocíclico, facilitando así una desalquilación de la cadena lateral. Al trabajar con $\lambda = 254 \text{ nm}$, los productos desalquilados son minoritarios, por lo que es posible que la desalquilación sea una ruta relativamente menor con fuente de excitación UV como resultado de alguna vía disociativa ocurrida a energías de excitación más elevadas.

3.3.2. Degradación fotosensibilizada.

La degradación fotosensibilizada está basada en la absorción de luz por otra molécula presente en el medio; [12] ésta puede después transferir energía desde su estado excitado a los pesticidas. La desactivación del estado excitado podrá tener lugar por diferentes vías, como se muestra en el Esquema 2.



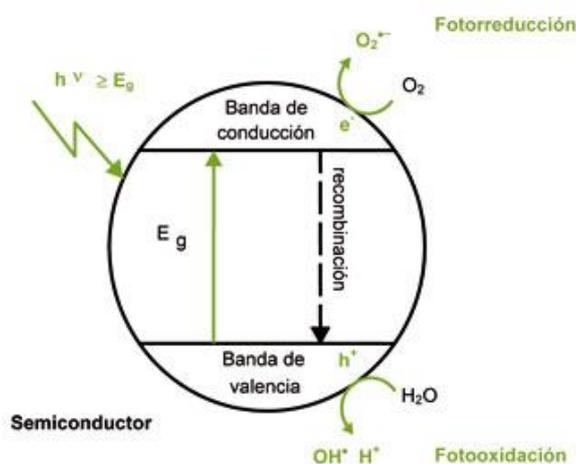
Esquema 2. Vías de degradación fotosensibilizada

Una importante ventaja de la degradación fotosensibilizada es la posibilidad de usar radiación de longitud de onda mayor que la correspondiente a la de absorción característica de los contaminantes. La fotosensibilización también puede involucrar procesos redox, como ocurre en el sistema foto-Fenton: el sensibilizador oxidado o reducido sufre reacciones para regenerar las especies iniciales.

La degradación fotosensibilizada de ATZ utilizando un 1% de acetona y radiación de luz UV producida por una lámpara de Hg de media presión ($\lambda > 290$ nm) ha permitido describir el mecanismo de la degradación fotosensibilizada de las triazinas en términos de la abstracción de H del grupo amino por el sensibilizador excitado, seguido por una segunda abstracción de otro H por parte de una segunda molécula del fotosensibilizador, con la formación de una aldimina, rápidamente hidrolizada para formar los productos N-desetilados y acetaldehído. La presencia de O_2 es esencial para la reacción de fotodescomposición, ya que solo una pequeña cantidad del producto N-desetilado fue encontrado en su ausencia. De acuerdo con esto, los autores plantean como hipótesis la participación de radicales hidropéroxido (HO_2^\bullet) en el mecanismo.

3.3.3. Degradación fotocatalítica.

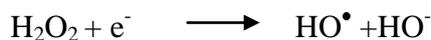
Se han sugerido diferentes alternativas fotoquímicas para evitar irradiar con radiación UV, por el coste energético asociado. [39] La más extensamente utilizada es la fotocatalisis, basada en el uso de un semiconductor cuya energía de hueco (E_G) entre la banda de valencia y la de conducción muestre un valor que pueda ser superado por luz visible, en cumplimiento con la condición de resonancia $h\nu \geq E_G$. Cuando esta condición se cumple, un electrón es promovido desde la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco positivo (h^+) en la banda de valencia, y generando un par electrón-hueco (h^+e^-), como se muestra en el Esquema 3.



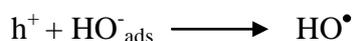
Esquema 3. Modelo básico de un proceso de fotocatalisis empleando TiO_2 .

Idealmente, los semiconductores que son útiles para la fotocatalisis deben presentar un valor de E_G del orden de las energías contenidas en el espectro de la luz solar. Además, debe satisfacerse, para estas longitudes de onda, la condición de resonancia $h\nu \geq E_G$. En principio, dejando de lado todas las otras variables, un mayor solapamiento entre el espectro de radiación de la luz del sol y el espectro de absorción del fotocatalizador, podría dar procesos de fotocatalisis más eficientes. Actualmente lograr este objetivo es uno de los principales retos en este campo, y se ha intentado a través de diferentes enfoques, incluyendo el dopaje del fotocatalizador con diferentes elementos, introduciendo defectos en la red cristalina, formando *composites* entre el fotocatalizador y distintos tipos de materiales, etc.

La gran mayoría de los pares h^+e^- se aniquilan en unos pocos nanosegundos, dando un centro neutro que libera energía, pero unos pocos pares h^+e^- viven el tiempo suficiente como para que sus componentes migren a la superficie del semiconductor y sean capaces de reaccionar con las especies adsorbidas en la misma. La aniquilación puede ser reducida añadiendo *scavengers* de electrones como el H_2O_2 o $S_2O_8^{2-}$, de modo que se elimina uno de los componentes del par (en este caso el electrón), produciéndose oxidantes más fuertes:



Cuando el proceso se lleva a cabo en sistemas acuosos aireados, la fotodegeneración de huecos oxida al H_2O o al HO^- en la superficie del semiconductor, produciendo radicales HO^\bullet :



Los electrones atrapados en la superficie de los semiconductores son eliminados mediante la reducción del O_2 adsorbido para generar el radical anión superóxido, $O_2^{\bullet-}$, y su ácido conjugado, el radical hidroperóxido, HO_2^\bullet



además, el H₂O₂ es generado por dismutación de O₂^{•-} y HO₂[•], y puede después ser reducido a HO[•]:



El radical HO[•] es considerado como la especie responsable de la degradación de los contaminantes orgánicos, una hipótesis que se apoya en la observación experimental de los diferentes ordenes de magnitud de la concentración del radical hidroxilo, HO[•], y la concentración del radical superóxido, O₂^{•-}, al irradiar suspensiones de TiO₂, [44],[45] así como en los productos de reacción, frecuentemente hidroxilados. Las diferentes especies reactivas así generadas pueden degradar posibles contaminantes presentes en el medio como los denominados contaminantes orgánicos persistentes (POP, persistent organic pollutants). Puesto que hay muchas especies reactivas diferentes, el número de posibles fotoproductos es amplio, y normalmente mucho más variado que el obtenido al irradiar directamente con radiación ultravioleta (fotólisis). También, h⁺ y HO[•] muestran diferentes regioselectividades durante la oxidación de compuestos aromáticos, [46] por lo que pueden generar productos diferentes. Alternativamente, si un compuesto orgánico es adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador, este compuesto puede reducirse compitiendo con la reducción de O_{2 ads.} [47]

El elevado poder oxidante de los huecos positivos fotogenerados (h⁺, E⁰(h⁺,H₂O/H⁺ + HO[•])= 2.53 V vs. SHE) [48] y de los radicales hidroxilo (E⁰(HO[•]/HO⁻)= 2.27 V vs. SHE) [48] permite su acción sobre los POP adsorbidos. El hecho de que estas especies altamente reactivas sean generadas continuamente por el fotocatalizador da lugar a una cadena de reacciones de degradación que producen productos primarios, secundarios, etc., por lo que en algunos casos es posible lograr la completa mineralización de los POP a aniones inorgánicos (CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, etc), algo raro en los procesos de fotodegradación no fotocatalizada.

Si se limita el problema a una reacción con HO[•], por lo general el más importante, pueden tener lugar tres tipos diferentes de reacciones:

- i) Una oxidación monoelectrónica, que genera un radical catión:



ii) Una reacción de abstracción de hidrógeno:



iii) Una reacción de adición del HO^\bullet , que genera un aducto-OH:



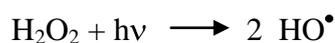
Cada uno de estos intermedios de vida breve (POP^\bullet , $\text{POP}(-\text{H})^\bullet$, $(\text{POP-OH})^\bullet$) evolucionarán a través de distintos mecanismos dando una gran variedad de productos. La mayoría de estos serán obviamente productos hidroxilados y, por tanto, altamente polares y solubles en agua, y fácilmente adsorbibles sobre capas de los minerales, tales como arcillas, que pueden incrementar su tiempo de residencia en el medioambiente.

Es importante remarcar que los procesos de fotocatalisis rara vez tienen lugar de forma aislada, por ejemplo, sin un proceso simultáneo de fotodegradación directa, puesto que por lo general el POP absorbe alguna longitud de onda de la fotoactivación, incluso si tiene coeficientes de absorptividad molar muy bajos. Debido a esto, los productos obtenidos son frecuentemente una mezcla de los de fotodegradación directa y de los de degradación fotocatalítica; esta consideración es necesaria para obtener una adecuada comprensión de los mecanismos que se llevan a cabo a través de ambos tipos de procesos.

3.3.4. Degradación por reacción con radicales hidroxilo (HO^\bullet).

Algunos de los procesos de oxidación avanzada más frecuentemente utilizados involucran moléculas que al fotodegradarse generan radicales HO^\bullet . [12] Estos pueden obtenerse por diferentes vías, tales como:

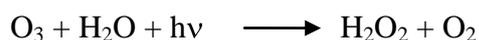
i) Adición de H_2O_2 que se somete a homólisis bajo irradiación con 254 nm:



ii) Fotólisis de ozono, también con generación de átomos de oxígeno en su estado singlete, que después reaccionan con agua para generar HO^\bullet :

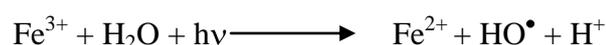


o que el ozono reaccione directamente con agua para producir peróxido de hidrógeno:

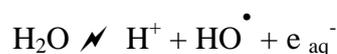


seguido por el proceso arriba mencionado para generar HO^\bullet .

iii) Fotólisis acuosa de Fe^{3+} , generado por la oxidación del Fe^{2+} por parte del H_2O_2 :



iv) Radiólisis de agua:



3.3.5. Procesos de adsorción.

La adsorción es un método sencillo y atractivo para la eliminación de contaminantes de la fase acuosa, debido a su alta eficiencia y fácil manejo. La viabilidad económica de estos procesos puede alcanzarse mediante la utilización de adsorbentes obtenidos de desechos industriales. [49]

La adsorción es el resultado final de la competición entre varias interacciones entre las que se incluyen adsorbente/adsorbato, adsorbente/adsorbente, adsorbente /disolvente y disolventes/adsorbato. En consecuencia, en cuanto a la medida de las condiciones experimentales se refiere, el proceso de adsorción depende de la concentración, el pH y la fuerza iónica de las soluciones, el tipo de adsorbato y el tiempo de inmersión. La complejidad de las moléculas implicadas en el mecanismo de adsorción y la dependencia de tantos parámetros hacen que sea difícil de adaptar las teorías actuales de adsorción a un determinado caso en concreto. No obstante, es posible analizar los aspectos separados de la adsorción de una manera fenomenológica con el fin de obtener conocimientos sobre los mecanismos físicos involucrados. [50]

3.3.5.1. Cinética de adsorción.

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio. [49]

3.3.5.1.1. Modelo cinético de pseudo primer orden.

El modelo cinético de pseudo primer orden ha sido ampliamente utilizado para describir la cinética de adsorción. El modelo propuesto por Lagergren [49] viene dado por:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$$

donde integrando la ecuación anterior con respecto a las condiciones límite $q = 0$ a $t = 0$ y $q = q_e$ a $t = t$ resulta:

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

donde k_1 es la constante velocidad de adsorción de Lagergren (unidades tiempo⁻¹); q_t y q_e son las cantidades adsorbidas a un tiempo t y en el equilibrio respectivamente.

3.3.5.1.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden [49]

La ecuación de pseudo segundo orden basado en el equilibrio de adsorción de se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$$

separando las variables de la ecuación se llega a:

$$\frac{dq}{(q_e - q)^2} = k_2 dt$$

e integrando la ecuación con respecto a las condiciones límite $q = 0$ a $t = 0$ y $q = q_e$ a $t = t$, se obtiene:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1}\text{tiempo}^{-1}$); q_t y q_e son las cantidades adsorbidas a un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente.

La constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden se emplea para calcular la velocidad de adsorción inicial, h ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$):

$$h = k_2 q_e^2$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio, k_2 es determinado experimentalmente de la pendiente y de la ordenada en el origen de la gráfica t/q *versus* t .

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiales

La atrazina (**ATZ**) fue obtenida de Fluka Analytical (assay HPLC 98.8% área) y usada sin posterior purificación. Los patrones de los posibles fotoproductos obtenidos durante los procesos de fotocatalisis y/o fotólisis fueron suministrados por Riedel de Haën.

Los patrones estudiados son la Atrazin-desetil-desisopropil-2-hidroxi (**HDT**, assay HPLC 99% área); la atrazin-desetil-2-hidroxi (**ABC**, assay HPLC 98.7% área); la atrazin-desisopropil-2-hidroxi (**HEAT**, Gehalt HPLC/NMR 96% área); la atrazin-2-hidroxi (**HIET**, assay HPLC 94.7% área); la atrazin-desisopropil (**CEAT**, assay HPLC 96.1% área); la atrazin-desetil-desisopropil (**CDT**, assay HPLC 98.3% área); y, la atrazin-desetil (**DEF**, assay HPLC 99.9% área).

Para preparar las disoluciones de las distintas s-triazinas en agua se utilizó metanol (p.a. Panreac) como co-disolvente, debido a la baja solubilidad de estas en agua. En la preparación de las disoluciones empleadas se usó agua bidestilada, en la que se destruyó la materia por oxidación con KMnO_4 .

El carbón activo (decolorante en polvo, purísimo) que se emplea como adsorbente proviene de Panreac química SA., y el TiO_2 utilizado como fotocatalizador de Degussa AG, está compuesto por una mezcla no porosa con una composición en peso 78:14:8 en, respectivamente, anatasa, rutilo y una fase amorfa ([51]).

Para el análisis en HPLC se utilizaron agua milli-Q y acetonitrilo (grado ultra gradiente de HPLC), suministrado por J.T. Baker.

4.2. Preparación de la atrazina y de los patrones.

Se prepararon disoluciones madre de concentraciones no superiores a 100 ppm ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Debido a la baja solubilidad de la atrazina y sus derivados en disolución acuosa, se empleó como co-solvente un pequeño porcentaje de metanol, en torno al 8 %, y la mezcla se introdujo en un baño de ultrasonidos durante unos 15 min aproximadamente, hasta para la completa disolución. Se comprobó, mediante medidas de HPLC y espectroscópicas, que los ultrasonidos no modifican la estructura química de la ATZ.

4.3. Análisis de productos.

Los análisis de las muestras procedentes de los estudios de adsorción se realizaron mediante espectrofotometría UV-Vis, empleando un equipo Beckman DU-70 monohaz y un equipo Hitachi U-3000 de doble haz.

Las muestras de los estudios llevados a cabo con iluminación se analizaron empleando un equipo HPLC debido a la necesidad de separar la ATZ de los posibles fotoproductos. El equipo empleado fue un HPLC-DAD Spectra System de Thermo Fischer modelo 7125 NS con un interfaz

SN 4000 y equipado con una bomba de suministro de disolventes cuaternaria (P4000), un degasificador de vacío en línea (SCM 1000), un inyector asociado a un muestreador automático (AS3000), y apoyado con un sistema de refrigeración de la bandeja y la columna cromatográfica. La columna utilizada para el análisis fue una columna de fase reversa, C18 Hypersyl Gold (dimensiones 150x4.6 mm y 5 μm de tamaño de partícula). Para la detección de los compuestos se empleó un detector de fotodiodos UV 6000 LP. La elución fue llevada a cabo mediante gradiente yendo desde ACN: H₂O milli-Q (10:90) a ACN: H₂O milli-Q (33:67), con velocidad de flujo constante a 1 mL·min⁻¹. Con el fin de obtener una buena separación ATZ-productos de reacción, el tiempo de análisis empleado fue de 50 min. La mayoría de los fotoproductos se identificaron comparando los tiempos de retención (t_r) con los de los patrones, y su concentración fue estimada comparando el área de los picos cromatográficos obtenidos por observación a 220 nm con los resultados de los análisis de calibración de los patrones acuosos de los compuestos individuales.

El programa utilizado para el estudio de las muestras es el siguiente:

t (min)	ACN %	H ₂ O %	Flujo (mL/min)
0	10	90	1
25	10	90	1
28	33	67	1
50	33	67	1

4.4. Estudios de adsorción.

Se llevó a cabo el estudio de los fenómenos de adsorción de ATZ sobre distintos adsorbentes (TiO₂ y carbón activo), con el objetivo de comprobar la eficacia de los mismos a la hora de disminuir la cantidad de ATZ presente en disoluciones acuosas.

4.4.1. Recta de calibrado.

Dado que la determinación de la concentración de ATZ se realizó en algunas ocasiones espectrofotométricamente, se analizó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot [\text{ATZ}]$$

donde A , representa la absorbancia de la muestra a distintas concentraciones, ε es el coeficiente de absortividad molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), l es el paso óptico de la celda de medida, en este caso una cubeta de cuarzo de 1 cm, y $[\text{ATZ}]$ la concentración de atrazina. Para ello, se prepararon varias disoluciones de ATZ de diversas concentraciones, que se analizaron mediante espectrofotometría UV-Vis. Se comprobó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en los dos máximos de absorción (223 y 263 nm) que caracterizan el espectro UV-Vis de este herbicida (véanse figuras 1. 2 y 3).

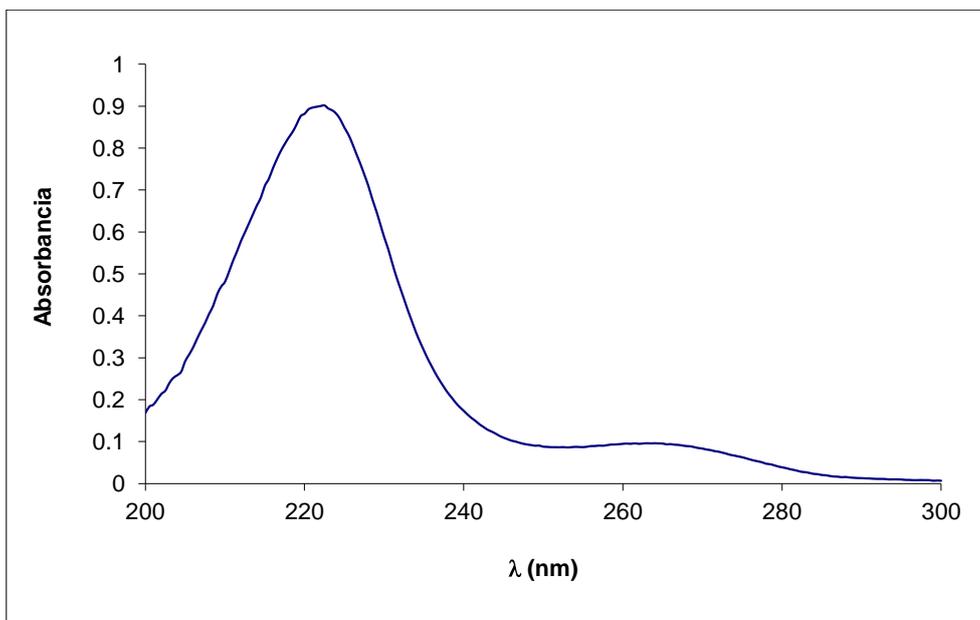


Figura 1. Espectro de absorción UV de atrazina ($[ATZ] = 5.24$ ppm).

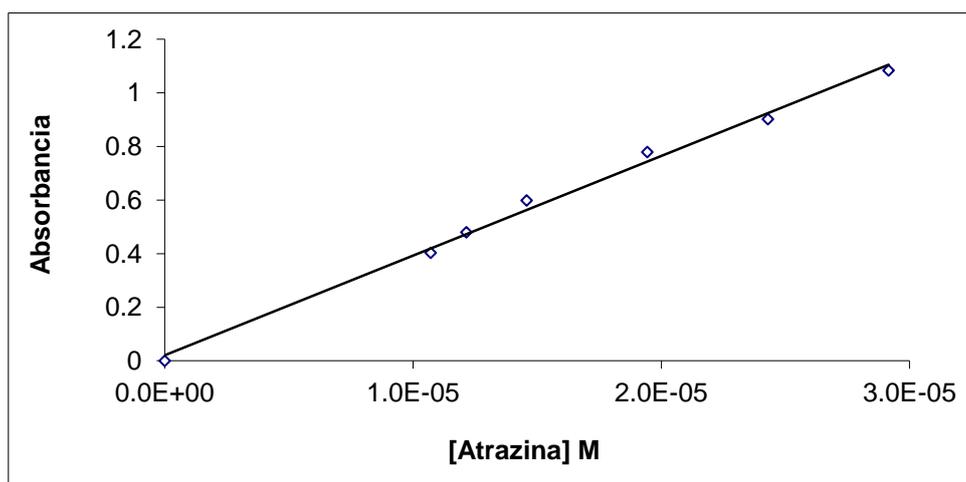


Figura 2. Ley de Lambert-Beer para la atrazina en disolución acuosa ($\lambda = 222.5$ nm)

Se comprueba el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, obteniéndose una recta de pendiente ϵ (222.5 nm, pH = 6~7) = 37182 ± 2486 M⁻¹cm⁻¹. Esta es la zona más sensible (banda de mayor absorbancia), por lo que con ligeros cambios de [ATZ] se produce una gran variación en la señal; así pues, será la más idónea para detectar variaciones en la concentración. Dada esta mayor sensibilidad, tan sólo se utilizó para el cálculo de [ATZ] menores a 6 ppm, puesto que para [ATZ] mayores fue necesario diluir la muestra para trabajar en un intervalo de absorbancia dentro de los valores para los que se ha comprobado la existencia de una respuesta lineal entre concentración y la señal del detector.

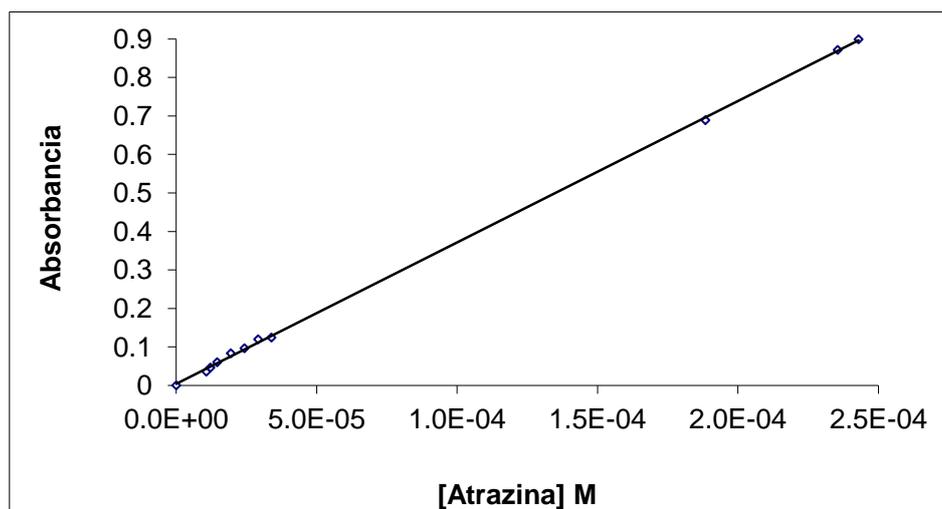


Figura 3. Ley de Lambert-Beer para la atrazina en disolución acuosa ($\lambda=262.5$ nm).

Por otra parte, para $\epsilon(262.5 \text{ nm, pH} = 6\sim 7) = 3675 \pm 36 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, por tanto, esta longitud de onda se utilizó para el cálculo de [ATZ] mayores que 6 ppm, y se puede cuantificar correctamente la [ATZ] en disolución sin necesidad de diluir la muestra.

4.4.2. Adsorción sobre carbón activo.

Se emplearon 50 ppm de adsorbente, añadiendo 100 mL de disolución de ATZ de diversas concentraciones, en un intervalo que va desde 5 ppm hasta 53 ppm. Las experiencias se realizaron a temperatura ambiente (*ca.* 15 ° C) bajo agitación continua durante 5 h para alcanzar el equilibrio, y en ausencia de luz para evitar posibles fenómenos de fotodegradación de la ATZ. Al final del período de adsorción, las disoluciones se filtraron por gravedad utilizando un filtro de nitrato de celulosa y se determinó la concentración de atrazina espectrofotométricamente a $\lambda=262.5$ nm.

La cantidad adsorbida q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) se calcula como:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

donde C_0 es la concentración inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_e es la concentración de adsorbato en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V es el volumen de la solución y W es la masa del adsorbente (g).

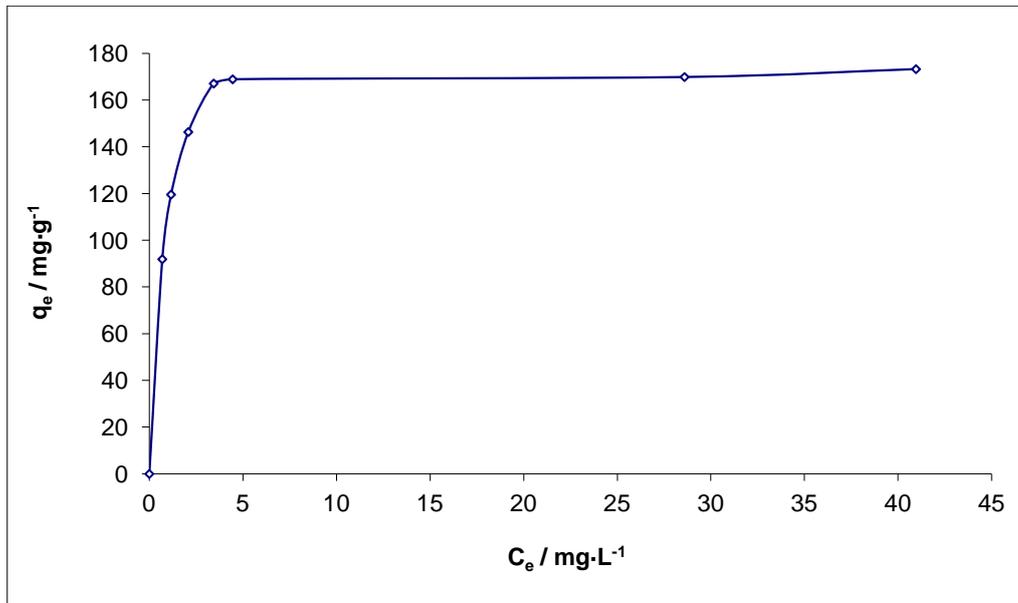


Figura 4. Isotherma de adsorción de la atrazina sobre el carbón activo (50 ppm) T ca. 15°C (agitación permanente durante 5 h).

El equilibrio de adsorción se ha descrito en términos del modelo de Langmuir y su correspondiente isoterma [52]. La isoterma de Langmuir asume que el proceso de adsorción-desorción responde a una situación de equilibrio, que se forma una única monocapa de adsorbente sobre la superficie, y que la adsorción se lleva a cabo en sitios específicos y equivalentes sobre el adsorbente, lo que significa que, una vez que el adsorbato ocupa un sitio, no pueden tener lugar en ese sitio más procesos de adsorción. Por tanto, en el equilibrio, el punto de saturación se alcanza cuando no puede producirse más adsorción por parte del adsorbente, y la monocapa de saturación puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

que al linearizarla adopta la forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

donde C_e es la concentración del adsorbato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en el equilibrio, q_e es la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente en equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_0 es la adsorción máxima en la monocapa de carbón activo, y b es la constante de adsorción en el equilibrio relativa a la energía de adsorción en $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$.

La representación gráfica de C_e/q_e frente a C_e es una recta, donde Q_0 se puede obtener de la pendiente, y conociendo este valor y el valor de la ordenada en el origen, se puede determinar el máximo de adsorción en la monocapa.

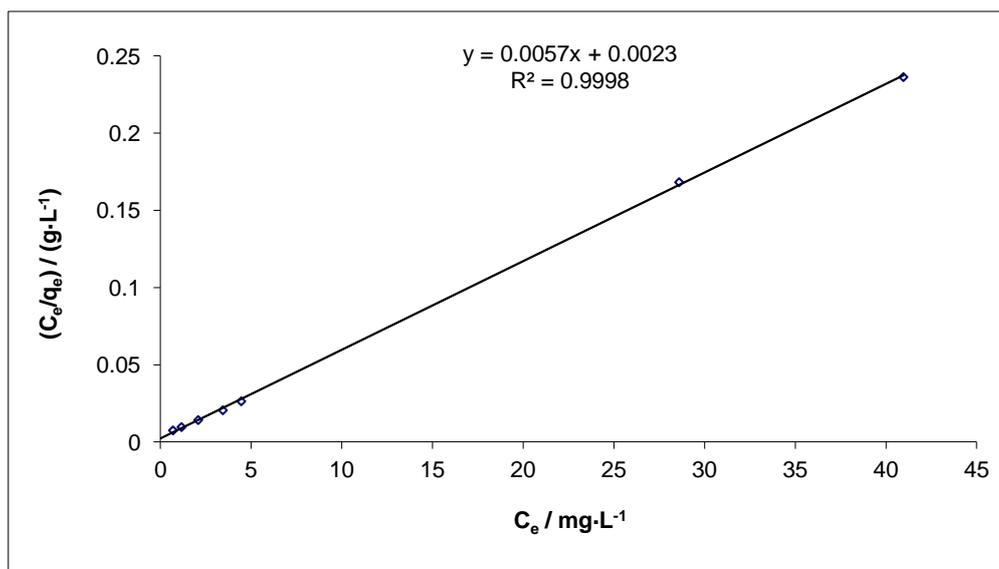


Figura 5. Linealización de la isoterma de Langmuir para la adsorción de ATZ sobre de carbón activo (50 ppm).

Así pues, se determinó que $Q_0 = 174 \pm 2 \text{ mg atrazina}\cdot\text{g}^{-1}$ carbón activo, valor correspondiente a la máxima adsorción, y que hace posible el plantear como alternativa la adsorción sobre carbón activo a la hora de reducir la concentración de ATZ en aguas.

4.4.2.1. Estudio cinético de la adsorción de ATZ sobre carbón activo.

En esta experiencia se utilizaron 50 ppm de adsorbente y se añadieron 100 mL de disolución de ATZ de concentración 34 ppm a un matraz Erlenmeyer. El experimento se realiza a temperatura ambiente (*ca.* 15 °C) bajo agitación continua hasta alcanzar el equilibrio y en ausencia de luz para evitar posibles fenómenos de fotodegradación de la ATZ. Se tomaron alícuotas de la disolución cada cierto tiempo, se filtraron a gravedad mediante un filtro de celulosa, y se analizaron espectrofotométricamente a $\lambda = 262.5 \text{ nm}$ con el objetivo de conocer la concentración de ATZ remanente en disolución (véanse figs. 6 y 7).

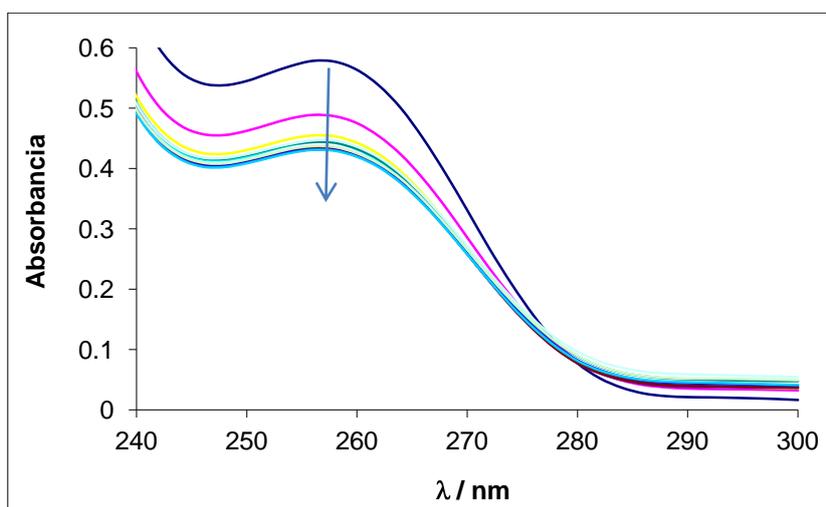


Figura 6. Cambios espectrales a varios tiempos, desde 5 min a 1 h, debido a la adsorción de ATZ ($[ATZ]_0=34$ ppm sobre carbón activo (50 ppm), T ca. 15°C , agitación continua).

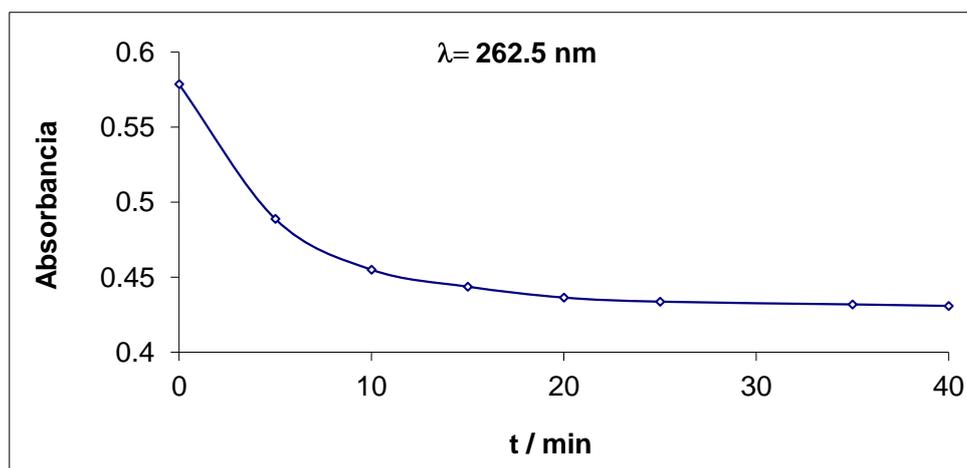


Figura 7. Cinética de adsorción de ATZ sobre carbón activo. $[ATZ]=34$ ppm, $[\text{Carbón activo}]=50$ ppm, T ca. 15°C , agitación continua.

Para ajustar la cinética a un proceso de pseudo² orden uno se empleó el modelo de Lagergren, [53] en el que la ecuación cinética toma la siguiente forma:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2.303} t$$

² Lagergren (1898) desarrolló una ecuación de orden uno para describir el proceso cinético de adsorción de un componente de una disolución o de un líquido sobre la superficie de un sólido. En su caso, se refería a la adsorción de ácido oxálico o de ácido malónico sobre carbón. Para distinguir las ecuaciones cinéticas basadas en la capacidad de adsorción de una superficie de aquellas que se refieren a reacciones en disolución, las primeras se han denominado con el prefijo “pseudo”. Recientemente se han usado ampliamente para describir procesos de adsorción de contaminantes de las aguas.

donde q_t y q_e son la capacidad de adsorción (en mg de ATZ por g de adsorbente) a tiempo t y en el equilibrio, respectivamente, y $k_{ads} / \text{min}^{-1}$ es la constante de velocidad de pseudo orden uno. Al aplicar esta ecuación al caso de la adsorción de ATZ sobre carbón activo se observa (figura 8) que el proceso de adsorción no responde a este modelo, ya que el mismo no reproduce el comportamiento experimental:

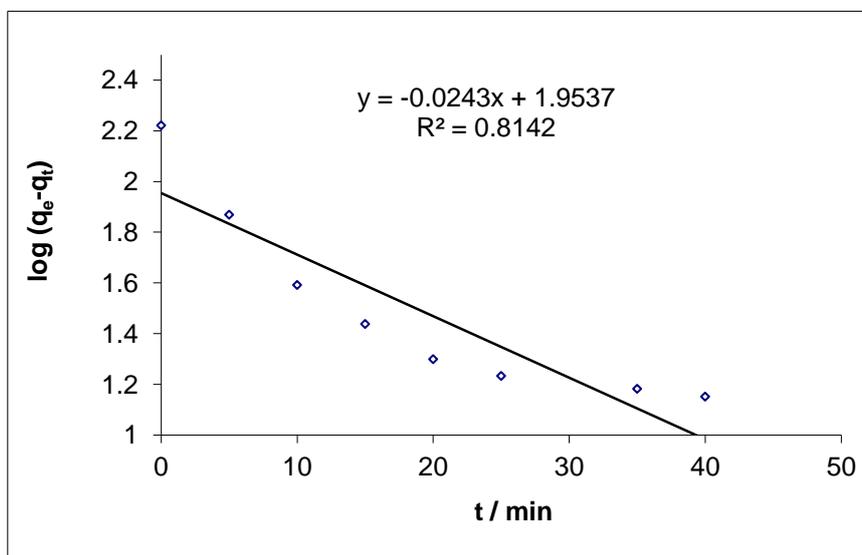


Figura 8. Ajuste de orden uno de la cinética de adsorción de la atrazina sobre carbón activo.
 [ATZ]=34 ppm, [Carbón activo]=50 ppm, T ca.15 °C, agitación continua.

La cinética de adsorción, también se puede ajustar a un proceso de pseudo orden dos.[54] La forma linealizada de este modelo es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t$$

donde $h = k \cdot q_e^2$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), pudiendo ser considerada como la velocidad de adsorción inicial cuando $t=0$, y k es la constante de velocidad de pseudo orden dos del proceso de adsorción ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Al aplicar esta expresión a los datos de adsorción de ATZ sobre carbón activo se observa en la figura 9 que el modelo reproduce correctamente el comportamiento experimental.

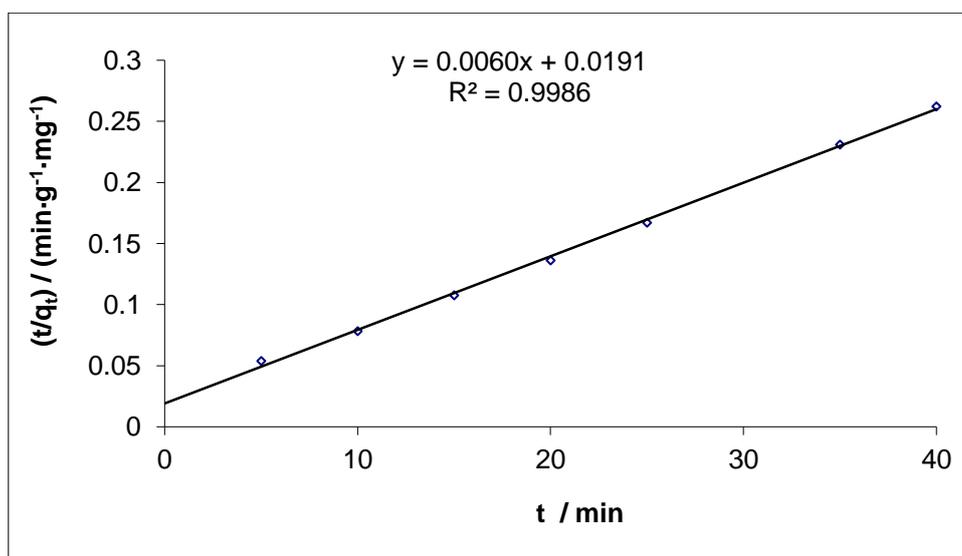


Figura 9. Ajuste de orden dos de la cinética de la adsorción de la atrazina sobre el carbón activo. [ATZ]=34 ppm, [Carbón activo]=50 ppm, T ca.15 °C, agitación continua.

De los resultados del ajuste al modelo propuesto se deriva que $k = (2 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ y $q_e = 166 \pm 6 \text{ mg atrazina} \cdot \text{g}^{-1}$ de carbón activo. También se puede calcular la $[\text{ATZ}]_{\text{ads}}$ en el equilibrio siendo esta de 9.5 ppm, por lo que, $[\text{ATZ}]_{\text{eq}}$ será de 24.53 ppm, y teniendo en cuenta los resultados del experimento de adsorción del carbón activo, en el cual se obtiene una buena gráfica de saturación y una buena isoterma de Langmuir, se puede estimar $Q_e = 172.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de carbón activo, a comparar con el valor obtenido aplicando el modelo de Lagergren $Q_e = 166 \pm 6 \text{ mg atrazina} \cdot \text{g}^{-1}$ de carbón activo, en excelente acuerdo, con un error en torno al 3%. Consecuentemente, la cinética del proceso es de pseudo orden 2, y en menos de 1 h se alcanza la adsorción máxima. Teniendo en cuenta la excelente capacidad de adsorción observada, se puede considerar este método como adecuado para la eliminación de ATZ en disolución acuosa.

4.4.3. Adsorción sobre TiO₂.

Se emplearon 250 ppm de adsorbente, añadiendo 100 mL de disolución de ATZ de diversas concentraciones (desde 4 ppm hasta 44 ppm) a matraces Erlenmeyer. La experiencia se realizó a temperatura ambiente (ca. 15 °C) bajo agitación continua durante 5 h, para asegurar que se alcanzase el equilibrio, y en ausencia de luz con el fin de evitar un posible proceso de fotocatalisis. Al final del período de adsorción, las disoluciones se filtraron empleando un filtro de acetato de celulosa de 0.2 μm. Se determinó la concentración de ATZ espectrofotométricamente a $\lambda = 262.5 \text{ nm}$.

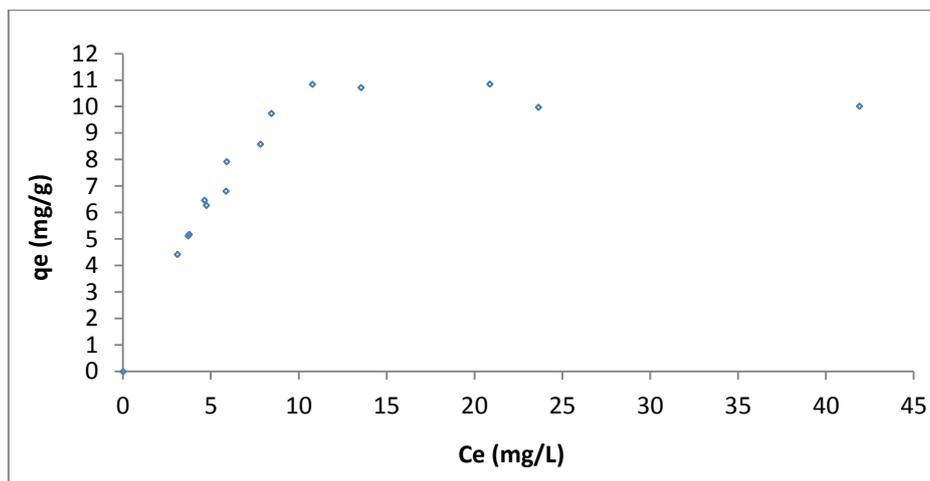


Figura 10. Isotherma de adsorción de ATZ empleando como adsorbente 250 ppm de TiO_2 .
T ca. 15 °C, agitación continua durante 5 h.

Se utilizó el modelo de Langmuir para calcular la cantidad máxima de ATZ que puede ser adsorbida por el TiO_2 , obteniéndose $q_e = 11 \pm 1$ mg atrazina·g⁻¹ de TiO_2 .

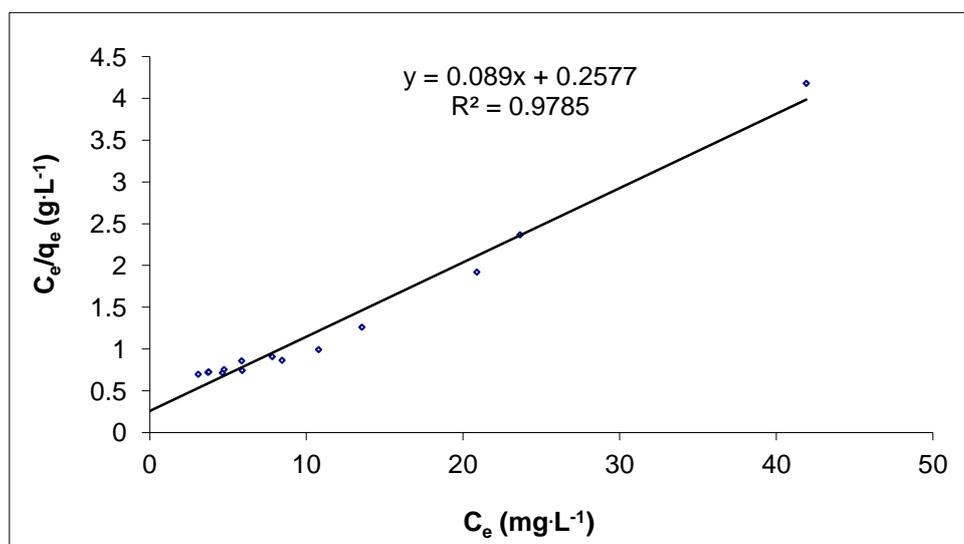


Figura 11. Linealización de la isoterma de Langmuir para la adsorción de ATZ sobre 250 ppm de TiO_2 .

El valor de adsorción de ATZ en TiO_2 es muy bajo comparado con el obtenido para carbón activo, aunque hay que tener en cuenta que el TiO_2 no es un buen adsorbente, estando justificado su empleo en los experimentos de fotocatalisis por su capacidad para degradar contaminantes cuando se le irradia con la radiación adecuada.

4.4.3.1. Estudio cinético de la adsorción de ATZ sobre TiO₂.

En este caso se usaron 250 ppm de adsorbente y se añadieron 250 mL de disolución de ATZ de concentración 43 ppm a un matraz Erlenmeyer de 100 mL. La experiencia se realizó a temperatura ambiente bajo agitación continua hasta alcanzar el equilibrio, y en ausencia de luz para evitar posibles fenómenos de fotocatalisis. Cada cierto tiempo se tomaron alícuotas de la disolución, se filtraron empleando un filtro de acetato de celulosa de 0.2 μm y se analizaron espectrofotométricamente a $\lambda=262.5$ nm con objeto de conocer la concentración de ATZ en disolución.

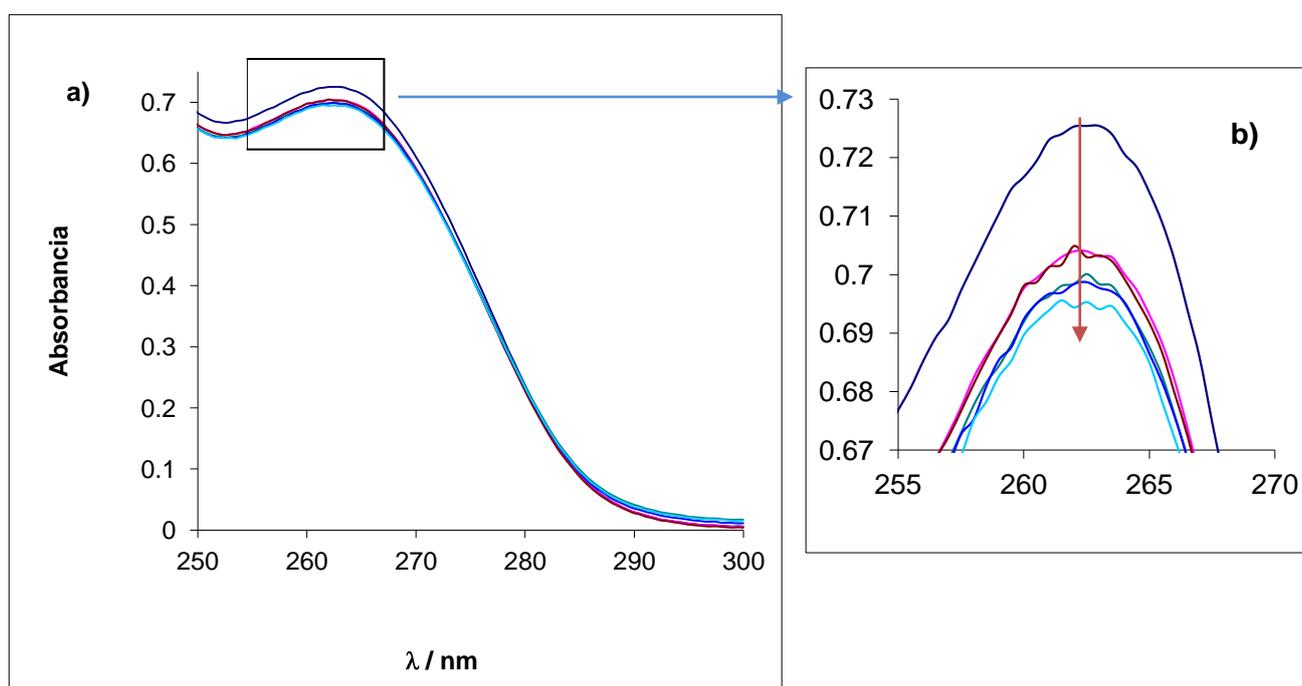


Figura 12. (a) Cambios espectrales a diversos tiempos, desde 20 a 90 min, debidos a la adsorción de ATZ (43 ppm) sobre TiO₂ (250 ppm) T ca. 15°C, agitación continua. (b) Detalle de los cambios espectroscópicos en la zona del máximo.

Con los resultados así obtenidos, se estudió la cinética del proceso a 262.5 nm. Para ajustar la cinética a un proceso de adsorción de pseudo orden uno se hizo uso del modelo de Lagergren, observándose (Fig. 14), que el modelo no ajusta bien el comportamiento observado. A la vista de los resultados anteriores, se trató de ajustar los datos mediante el modelo de pseudo orden dos, resultando en este caso un buen ajuste (fig. 15).

Así, se determina $k = (7 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ y $q_e = 9 \pm 2 \text{ mg atrazina} \cdot \text{g}^{-1}$ de TiO₂. También se puede calcular $[\text{ATZ}]_{\text{ads}} (\text{equilibrio}) = 0.48 \text{ ppm}$, por lo que $[\text{ATZ}]_{\text{eq}} = 40.75 \text{ ppm}$.

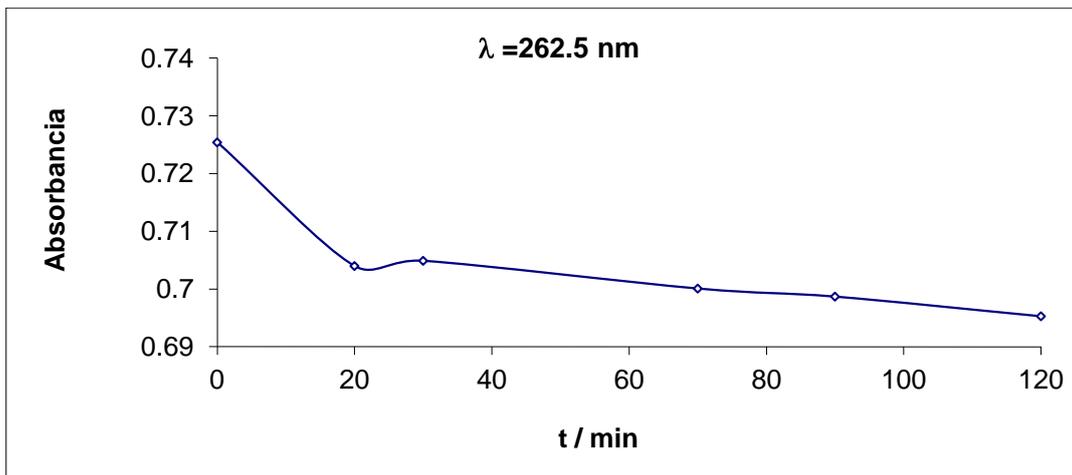


Figura 13. Seguimiento cinético de la adsorción de ATZ sobre TiO_2 . $[\text{ATZ}] = 43 \text{ ppm}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ ppm}$, $T \text{ ca. } 15^\circ\text{C}$.

Dado que se utilizaron 0.0541 g de TiO_2 y 250 mL de disolución de ATZ, teniendo en cuenta los resultados del experimento de adsorción del TiO_2 , en el cual se obtiene una buena gráfica de saturación y una buena isoterma de Langmuir, se puede determinar $Q_e = 10.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ TiO}_2$, a comparar con el valor de $q_e = 9 \pm 2 \text{ mg atrazina}\cdot\text{g}^{-1}$ de TiO_2 obtenido al emplear el modelo cinético de pseudo orden 2 de Lagergren.

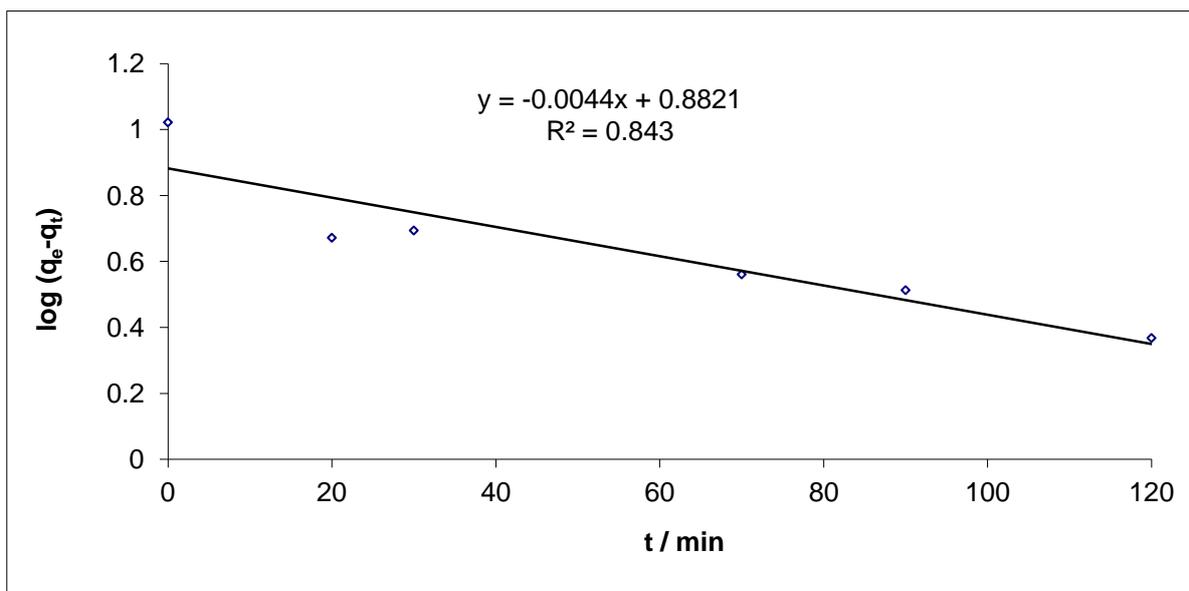


Figura 14. Ajuste de orden uno de la cinética de adsorción de ATZ sobre TiO_2 . $[\text{ATZ}] = 43 \text{ ppm}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ ppm}$, $T \text{ ca. } 15^\circ\text{C}$.

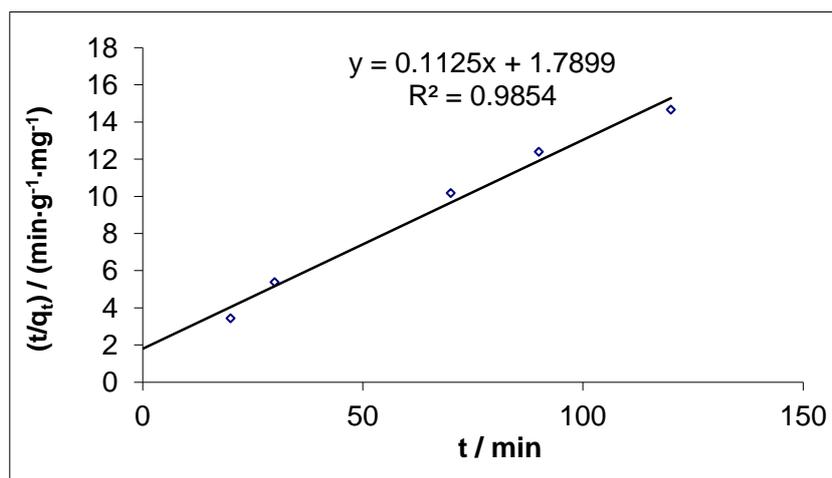


Figura 15. Ajuste de orden dos de la cinética de la adsorción de la atrazina sobre el TiO_2 .

$[\text{ATZ}] = 43 \text{ ppm}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ ppm}$, $T \text{ ca. } 15^\circ\text{C}$.

Ambos valores están en razonable acuerdo, con un error en torno al 15 %, lo que permite afirmar que se puede alcanzar la adsorción máxima en menos de 90 minutos; no obstante, la limitada capacidad de adsorción del TiO_2 hace que, a pesar de su aceptable cinética de adsorción, no sea una alternativa eficaz para reducir la concentración de ATZ en aguas.

4.4.4. Adsorción sobre una mezcla de TiO_2 y de carbón activo.

En el estudio de la adsorción de atrazina en disolución acuosa por una mezcla de dióxido de titanio y carbón activo se empleó una concentración de TiO_2 de 250 ppm y de carbón activo de 50 ppm, añadiendo 100 mL de disolución de atrazina de diversas concentraciones (desde 2 ppm hasta 54 ppm) en matraces Erlenmeyer de 100 mL. La experiencia se llevó a cabo a temperatura ambiente (ca. 15°C) bajo agitación continua durante 5 h hasta alcanzar el equilibrio y en ausencia de luz para evitar un posible proceso de fotocatalisis. Al final del período de adsorción, las disoluciones se filtraron a gravedad utilizando un filtro de nitrato de celulosa para separar el carbón activo y, posteriormente, mediante un filtro de acetato de celulosa de $0.2 \mu\text{m}$ para eliminar las partículas más pequeñas de TiO_2 . La concentración de atrazina se determinó espectrofotométricamente a $\lambda = 262.5 \text{ nm}$.

Se calculó la cantidad adsorbida, $q_e \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$, bajo la hipótesis de que dado que la adsorción se debía principalmente al TiO_2 , ya que $[\text{TiO}_2] = 5 \cdot [\text{carbón activo}]$, véase la figura 16. Utilizando esta mezcla de adsorbentes se observa un fenómeno cooperativo: empleando la misma $[\text{TiO}_2]$ que en la experiencia de adsorción de la ATZ sobre TiO_2 como único adsorbente, la $[\text{ATZ}]$ adsorbida es

superior ($>35 \text{ mg de ATZ}\cdot\text{g}^{-1}$ de TiO_2 frente a $11 \pm 1 \text{ mg de ATZ}\cdot\text{g}^{-1}$ de TiO_2 en ausencia de carbón activo).

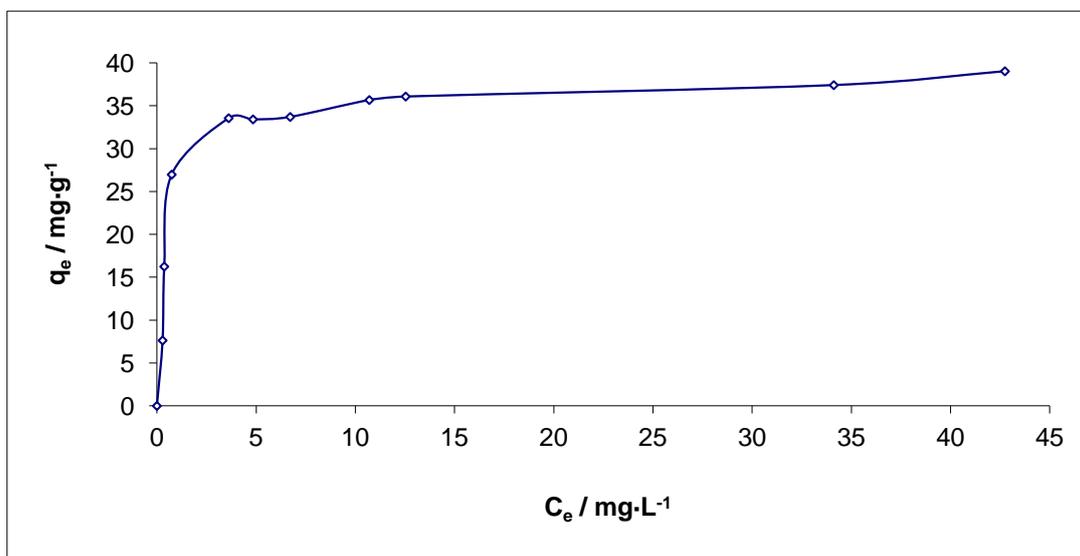


Figura 16. Isoterma de adsorción de ATZ utilizando una mezcla de carbón activo (50 ppm) y TiO_2 (250 ppm). T ca. 15°C , agitación continua durante 5 h.

Por tanto, el carbón activo juega un papel en la adsorción de ATZ y mejora los resultados obtenidos anteriormente a la hora de eliminar la ATZ de la disolución.

Se trabaja con una hipótesis simplista basada en una mezcla de adsorbentes simple, con ausencia de interacciones, con la que, de acuerdo con las proporciones de adsorbentes, el 80% del proceso de adsorción se debe al TiO_2 y el 20% restante al carbón activo. Puesto que se conoce la cantidad de adsorbente empleado para cada experimento, la [ATZ] en el equilibrio de adsorción y como se comportan los adsorbentes de forma individual, se puede comprobar el cumplimiento de la hipótesis simplista, lo cual ayudará a determinar el carácter cooperativo de la mezcla de adsorbentes, es decir, si hay interacciones que favorezcan la adsorción de la ATZ empleando esta mezcla de adsorbentes.

Empleando el modelo de Langmuir se obtuvieron las siguientes relaciones:

- Para el carbón activo: $C_e/q_e = 0,0057 C_e + 0,0023$
- Para el TiO_2 : $C_e/q_e = 0,089 C_e + 0,2577$

donde C_e es la concentración de la ATZ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en el equilibrio y q_e es la cantidad adsorbida de ATZ por unidad de masa de adsorbente en equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Sobre esta base, y según la hipótesis simplista, la $[ATZ]_{ads}$ por esta mezcla de adsorbentes debería de ser la siguiente:

Carbón activo / g	TiO ₂ / g	C _e / mg·L ⁻¹	C _o / (mg·L ⁻¹)	% TiO ₂ (p/p)	% Carbón activo / (p/p)	$[ATZ]_{ads}$ según la hipótesis simplista/ ppm
0,0054	0,024	0,287	2,12	81,6	18,4	0,922
0,006	0,0238	0,372	4,24	79,9	20,1	1,26
0,0059	0,0208	0,747	6,36	77,9	22,1	1,86
0,0045	0,0183	3,62	9,76	80,3	19,7	2,32
0,0064	0,022	4,85	12,2	77,5	22,5	3,53
0,0053	0,0235	6,72	14,6	81,6	18,4	3,12
0,0051	0,0247	10,7	19,5	82,9	17,1	3,29
0,0069	0,0261	12,5	22	79,1	20,9	4,34
0,0076	0,026	34,1	43,8	77,4	22,6	5,06
0,0067	0,028	42,7	53,7	80,7	19,3	4,63

Si se comparan dichos valores de $[ATZ]_{ads}$ con los reales de la $[ATZ]_{ads}$ sobre la mezcla de adsorbentes, se puede observar el incumplimiento de esta hipótesis simplista:

$[ATZ]_{ads}$ según la hipótesis simplista/ ppm	$[ATZ]_{ads}$ real/ ppm	% Error
0,922	1,833	50
1,26	3,868	67
1,86	5,613	67
2,32	6,14	62
3,53	7,35	52
3,12	7,88	60
3,29	8,8	63
4,34	9,5	54
5,06	9,7	48
4,63	11	58

Los valores muestran que la $[ATZ]_{ads}$ por la mezcla de adsorbentes es mayor que el obtenido con la hipótesis simplista, por lo que el carbón activo debe de jugar un papel más importante en el proceso de adsorción del que se podría esperar sobre la base de su concentración respecto a la del TiO₂, lo cual demuestra el carácter cooperativo de ambos adsorbentes a la hora de disminuir la $[ATZ]$ en disolución.

Así pues, volviendo a la hipótesis de partida, en la cual $[\text{TiO}_2]=5\cdot[\text{carbón activo}]$, y se supone que el fenómeno de adsorción se deberá principalmente al TiO_2 , pese a ser no ser una forma correcta de trabajar, si que resulta útil a la hora de obtener conclusiones que ayuden a la comprobación del efecto cooperativo entre ambos adsorbentes. Al observar la gráfica de saturación obtenida, se comprueba que esta es máxima en la monocapa de TiO_2 con más bajas $[\text{ATZ}]$; en esta ocasión a $C_e < 5$ ppm ya se alcanza la saturación de la monocapa, mientras que en ausencia de carbón activo $C_e > 10$ ppm, lo cual refuerza la idea de un efecto cooperativo entre el TiO_2 y el carbón activo.

En el cálculo de la cantidad máxima de ATZ que puede ser adsorbida por el TiO_2 en una monocapa se emplea el modelo de Langmuir, que debe compararse con el valor obtenido en el experimento de adsorción en el que se utiliza únicamente TiO_2 como adsorbente. Los resultados se muestran en la fig. 17:

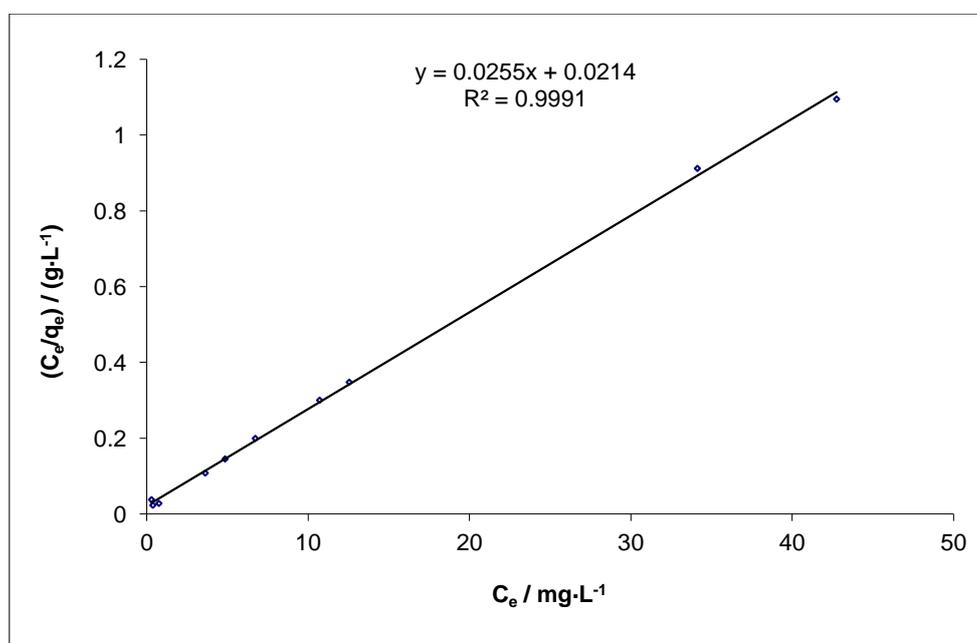


Figura 17. Linealización de la isoterma de Langmuir para la adsorción de ATZ sobre una mezcla de carbón activo (50 ppm) y TiO_2 (250 ppm), T ca. 15°C , agitación continua durante 5 h.

El valor de adsorción máxima de la mezcla de carbón activo y TiO_2 , utilizando como sustancia a adsorber ATZ resulta ser 39 ± 1 $\text{mg atrazina}\cdot\text{g}^{-1}$ de TiO_2 , un valor mucho mayor que el de 11 ± 1 $\text{mg atrazina}\cdot\text{g}^{-1}$ de TiO_2 , obtenido utilizando únicamente TiO_2 como adsorbente. Debe tenerse en cuenta que se han simplificado los cálculos, puesto que no se ha tenido en cuenta la adsorción de ATZ por el carbón activo.

Utilizando esta simplificación ha sido posible comprobar la mejora a la hora de disminuir la [ATZ] en disolución acuosa al emplear esta mezcla de adsorbentes, aunque a pesar de dicha mejoría, no resulta un método útil para reducir la [ATZ] en disolución, puesto que desde el punto de vista de rendimiento y reducción en la concentración de adsorbato, exclusivamente por adsorción, resultaría más eficaz y rentable emplear 300 ppm de carbón activo.

4.4.4.1. Estudio cinético de la adsorción de la atrazina sobre una mezcla de TiO_2 y de carbón activo.

Se empleó $[\text{TiO}_2]=250$ ppm y $[\text{carbón activo}]=50$ ppm, añadiendo 100 mL de disolución de ATZ de concentración 20.75 ppm a un matraz Erlenmeyer de 100 mL. El experimento se llevó a cabo a temperatura ambiente (*ca.* 15°C) bajo agitación continua hasta alcanzar el equilibrio, y en ausencia de luz para evitar posibles fenómenos de fotocatalisis. Cada cierto tiempo se tomaron alícuotas de la disolución, se filtraron a gravedad utilizando un filtro de nitrato de celulosa para separar el carbón activo y, posteriormente, empleando un filtro de acetato de celulosa de 0.2 μm para eliminar las partículas más pequeñas de TiO_2 . Las muestras tomadas a distintos tiempos se analizaron espectrofotométricamente a $\lambda = 262.5$ nm con el objetivo de conocer la concentración de ATZ que permanecía en la disolución.

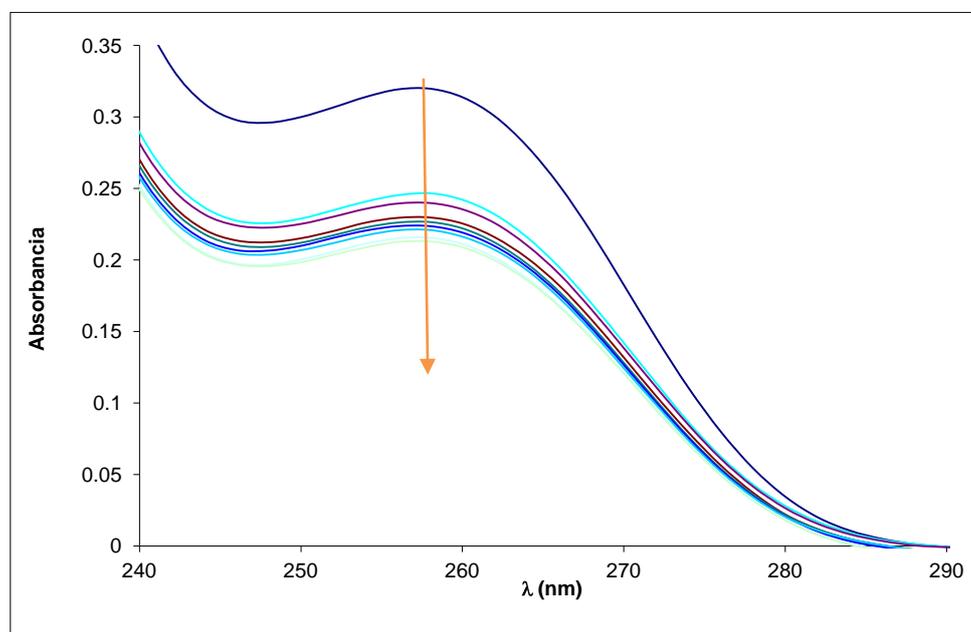


Figura 18. Cambios espectrales a diversos tiempos, desde 6 a 30 min, debidos a los procesos de adsorción de ATZ ($C_0=20.75$ ppm) sobre mezcla de carbón activo 50 ppm y TiO_2 250 ppm. T *ca.* 15°C, agitación continua.

Con los datos obtenidos, se estudió la cinética del proceso a 262.5 nm, con los resultados que se muestran en la fig. 19.

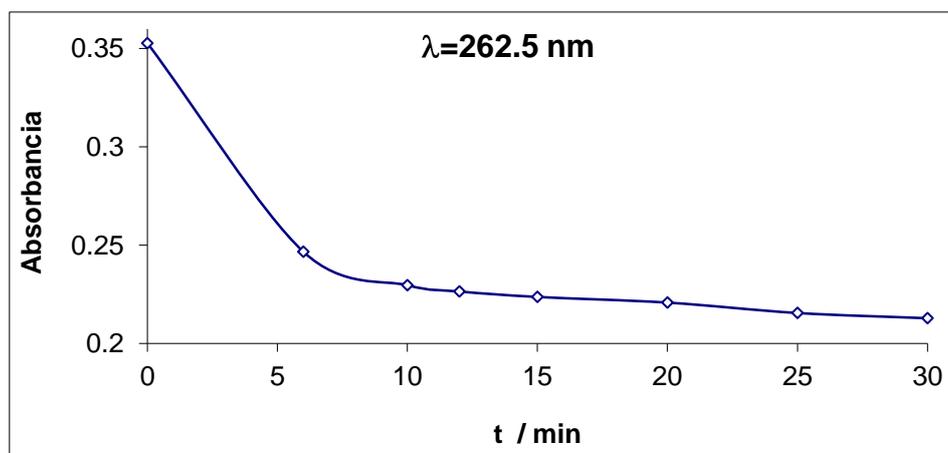


Figura 19. Seguimiento espectrofotométrico de la adsorción de ATZ sobre la mezcla de carbón activo y TiO_2 [ATZ]=20.75 ppm, [carbón activo]=50 ppm, [TiO_2]=250 ppm, T ca. 15°C.

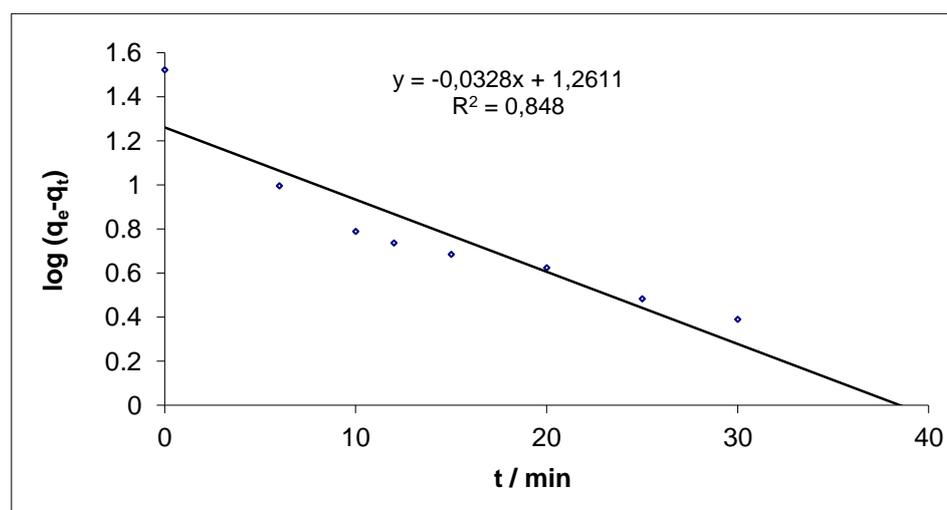


Figura 20. Ajuste de los datos a una cinética de adsorción de orden uno de ATZ sobre una mezcla de carbón activo y TiO_2 [ATZ]=20.75 ppm, [carbón activo]=50 ppm, [TiO_2]=250 ppm, T ca. 15°C.

Se hizo uso del modelo de Lagergren para ajustar la cinética a un proceso de pseudo orden uno. Al igual que se indicó anteriormente, se trabajó con la hipótesis de que el fenómeno de adsorción se debía principalmente al TiO_2 , que como se ha indicado anteriormente (*vide supra*) no resulta un método totalmente riguroso, aunque sí útil a la hora de simplificar los cálculos y de comprobar el efecto cooperativo que ambos adsorbentes pudiesen tener a la hora de disminuir la

[ATZ] en disolución. El resultado obtenido, que se muestra en la figura 20, es indicativo de que el modelo no responde al comportamiento observado. A la vista de estos resultados, se aplicó el modelo de pseudo orden dos, que en este caso sí ajusta a los resultados observados, tal y como se muestra en la fig. 21.

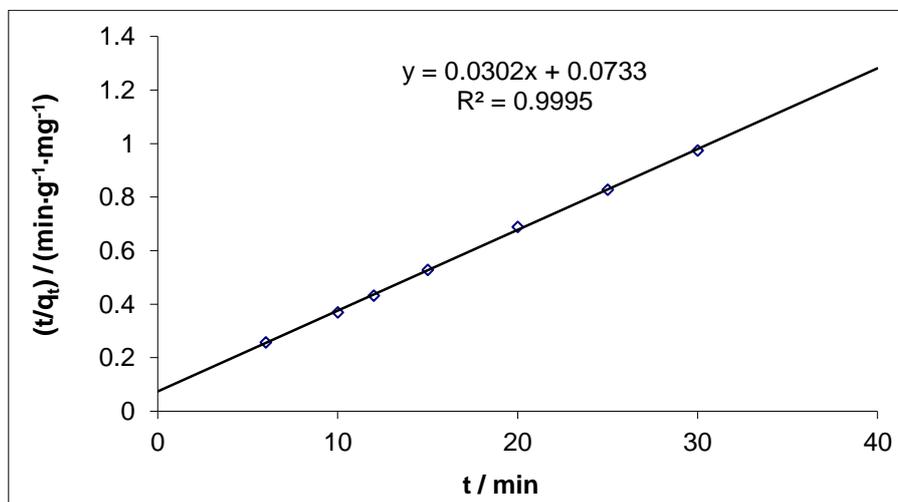


Figura 21. Ajuste de orden dos de la cinética de adsorción de ATZ sobre una mezcla de carbón activo y TiO₂. [ATZ]=20.75 ppm, [carbón activo]=50 ppm, [TiO₂]=250 ppm, T ca. 15°C.

Así pues, $k = (1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ y $q_e = 33 \pm 1 \text{ mg atrazina} \cdot \text{g}^{-1}$ de TiO₂. También se puede calcular [ATZ]_{ads} (equilibrio) = 8.84 ppm, por lo que, [ATZ]_{eq} = 11.9 ppm. Dado que se han utilizado 0.0267 g de TiO₂ y 100 mL de disolución de atrazina, y teniendo en cuenta los resultados del experimento de adsorción de la mezcla de adsorbentes, en el cual se obtiene una buena gráfica de saturación y una buena isoterma de Langmuir (R² de 0.9991), se puede determinar que $Q_e = 36.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ TiO}_2$, en buen acuerdo con el valor arriba indicado, con un error en torno al 10 %.

Se alcanza la adsorción máxima en menos de 40 min, lo que refuerza la idea del fenómeno de cooperación, ya que se podría pensar que al adsorber también ATZ el carbón activo, ambos adsorbentes compitieran, lo que según los datos obtenidos no ocurre, puesto que la cinética al emplear los adsorbentes por separados es más lenta, lo que permite descartar un fenómeno de inhibición entre ambos adsorbentes.

4.5. Estudios de fotodegradación.

La reducción de la concentración de ATZ se estudió mediante experimentos de fotodegradación; para ello se hizo uso de una lámpara de Hg de media presión que emitía radiación electromagnética con $\lambda \geq 365 \text{ nm}$ y una camisa de vidrio que absorbía las radiaciones producidas

por la lámpara en la zona UV, tal y como se ha indicado anteriormente. Para estos estudios se emplearon como adsorbente carbón activo, y como adsorbente y fotocatalizador TiO₂.

4.5.1 Seguimiento mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Para observar posibles intermedios que se hubiesen podido generar durante el proceso de fotocatálisis como consecuencia de la fotodegradación de la ATZ se empleó un método cromatográfico de HPLC. Se preparó una mezcla que contenía una amplia variedad de especies análogas a la ATZ que han sido encontradas como productos en diversos procesos de fotodegradación citados en la bibliografía, para posteriormente analizarlas por HPLC en busca de una adecuada separación de los productos.

Los compuestos que contienen la mezcla son los citados en la pág. 4, y se encontró que un gradiente adecuado para para la separación de los distintos compuestos es el siguiente:

t (min)	ACN %	H ₂ O %	Flujo (mL/min)
0	10	90	1
25	10	90	1
28	33	67	1
50	33	67	1

Los resultados que se obtienen al inyectar por separado los compuestos anteriormente citados con esta metodología son los siguientes:

Compuesto	t _r (min)
ATZ	36.8
HDT	1.8
ABC	2.4
HEAT	2
HIET	14.7
CEAT	15
CDT	2.4
DEF	18

A pesar de que la mezcla presentó buenos resultados en cuanto a separación de los picos, al inyectar los patrones por separado, se observan t_r similares. No obstante, se puede realizar un

correcto seguimiento de las variaciones que haya podido sufrir la [ATZ] como consecuencia de reacciones de fotodegradación.

Se inyectaron una serie de disoluciones de diversas [ATZ] para el establecimiento de una relación área-[ATZ] que sirviese para la correcta determinación de la [ATZ] en las muestras analizadas; los resultados obtenidos se muestran en la fig. 22:

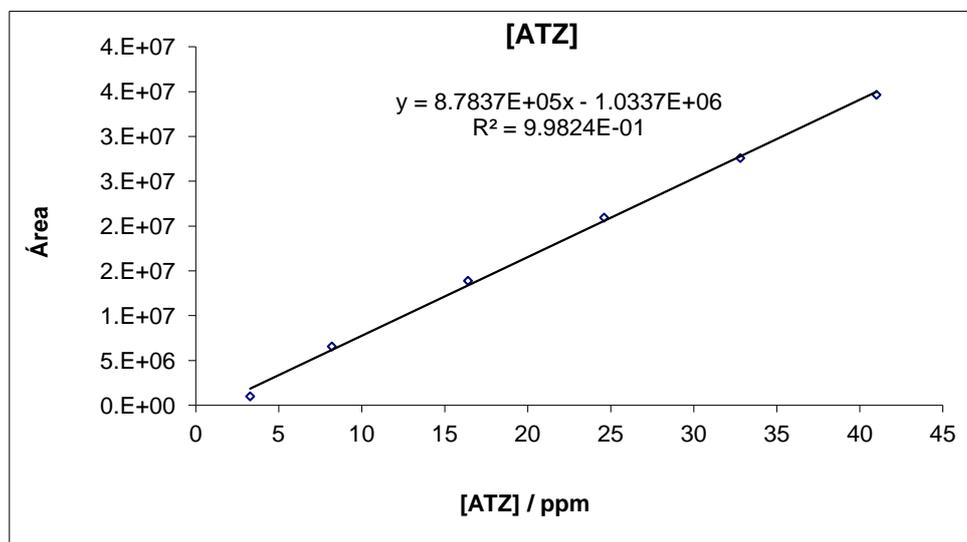


Figura 22. Relación área-[ATZ] para distintos patrones.

Se obtuvo una buena relación lineal ($R^2 = 0.99824$), aunque para valores menores de 5 ppm no resulta aconsejable su empleo debido al error instrumental, señales de área muy baja debido a los límites de detección del equipo.

4.5.2. Fotodegradación directa de la atrazina.

Como ya se ha indicado anteriormente, se empleó una lámpara de Hg de media presión que emitía luz $\lambda > 365$ nm (Fig. 23) con una camisa de vidrio Duran 50 para absorber la radiación emitida por la lámpara en la zona UV (fig. 24), ya que se desea evitar los procesos de fotólisis directa por radiación UV.

La lámpara de Hg se encendió de antemano, para que alcanzase una temperatura óptima de trabajo y así emitiese su máxima potencia lumínica (tiempo aproximado de 25 min). La lámpara se refrigeró por flujo de agua, manteniendo una $T = 25.0 \pm 0.1$ °C.

En la fotodegradación se empleó una [ATZ] = 34 ppm con un volumen de la disolución de 250 mL. Se estudió la disminución de [ATZ] en función del tiempo para comprobar su eficacia de fotodegradación en estas condiciones de trabajo. Las disoluciones se usaron equilibradas con el O_2 atmosférico.

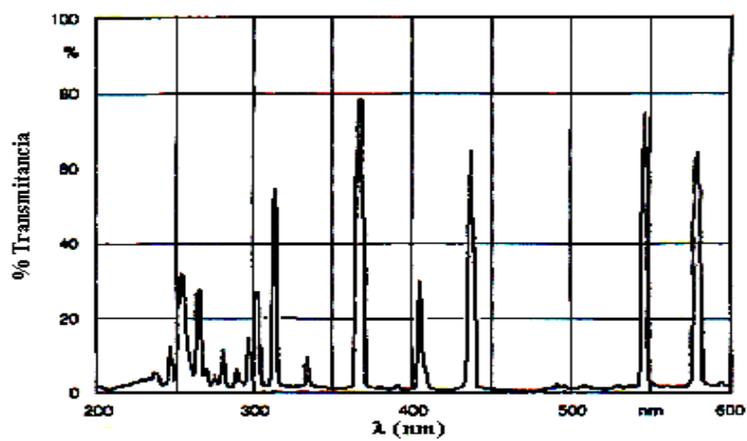


Figura 23. Distribución espectral de una lámpara de Hg de media presión.

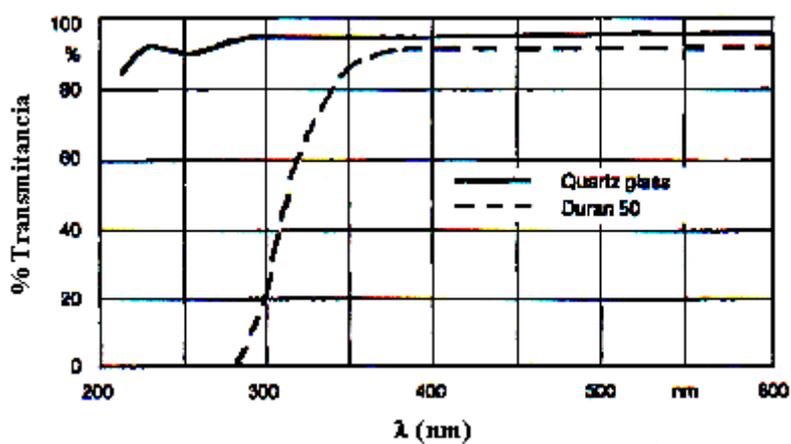


Figura 24. Trasmisión de radiación UV-Vis a través de cuarzo y vidrio Duran 50



Figura 25. Fotorreactor empleado

El procedimiento consistió en, una vez finalizado el tiempo de calentamiento de la lámpara de Hg, insertar ésta en el fotorreactor (tal como se ilustra en la fig. 25), e ir tomando alícuotas cada cierto tiempo. Las muestras se analizaron espectrofotométricamente a $\lambda = 262.5$ nm con posterioridad. Para conservar las mismas en condiciones óptimas se guardaron en viales de vidrio con tapones de silicona y refrigeradas hasta su análisis.

Al cabo de 150 minutos se dio por terminada la experiencia al no se observase cambios significativos en la variación de la señal de absorbancia, tal y como muestra la fig. 26:

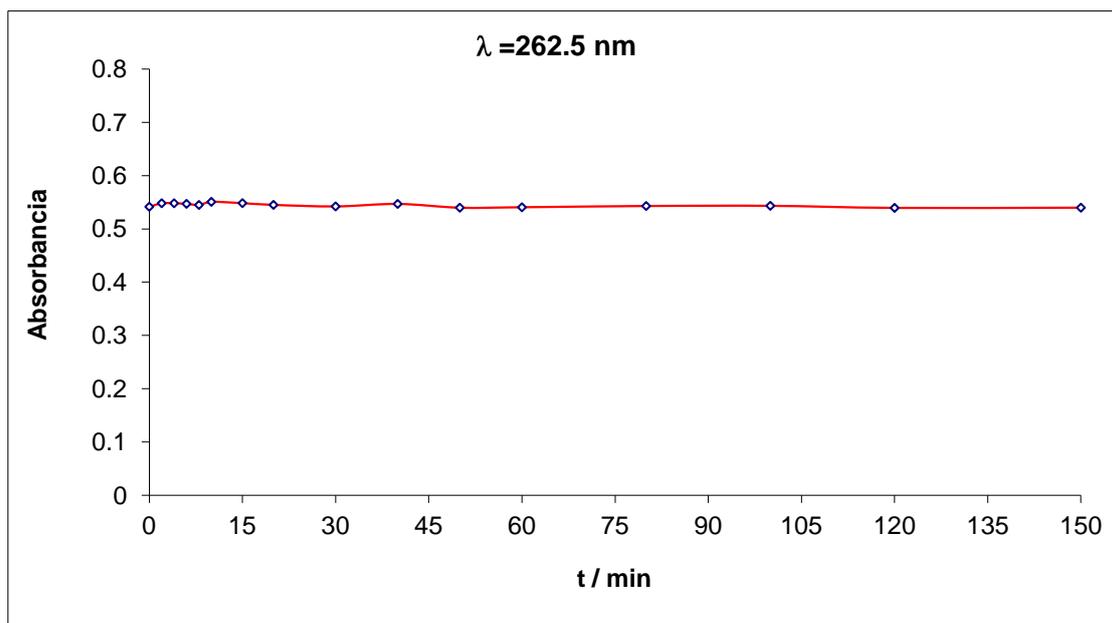


Figura 26. Seguimiento espectrofotométrico de la fotodegradación directa de la atrazina.

$$\lambda_{excitación} \geq 365 \text{ nm}, [ATZ] = 34 \text{ ppm}$$

Como se observa, la señal espectrofotométrica de la ATZ no decae. Esto se debe a que para producirse un proceso de fotodegradación, la longitud de onda de emisión de la lámpara debería de cumplir la condición de resonancia con alguna absorción característica del contaminante, lo que en este caso esto no ocurre, por lo que es muy probable que no se esté produciendo la fotodegradación de la ATZ.

No obstante, con el fin de tener una confirmación definitiva de la ausencia de fotodegradación directa, se analizaron las distintas muestras mediante cromatografía HPLC, para asegurar que no se estuviese produciendo un fenómeno de fotodegradación, puesto que dadas las similitudes estructurales que presentan los posibles fotoproductos con la ATZ es previsible que muestren espectros de absorción UV-Vis que se solapen parcialmente con el de aquélla, lo que podría producir los resultados observados en la fig. 26.

4.5.2.1 Análisis HPLC de las muestras de reacción procedentes de la fotodegradación directa de muestras de ATZ.

Se empleó el programa de HPLC anteriormente optimizado (*vide supra*) para analizar las distintas muestras, obteniendo los resultados que se muestran en la fig. 27:

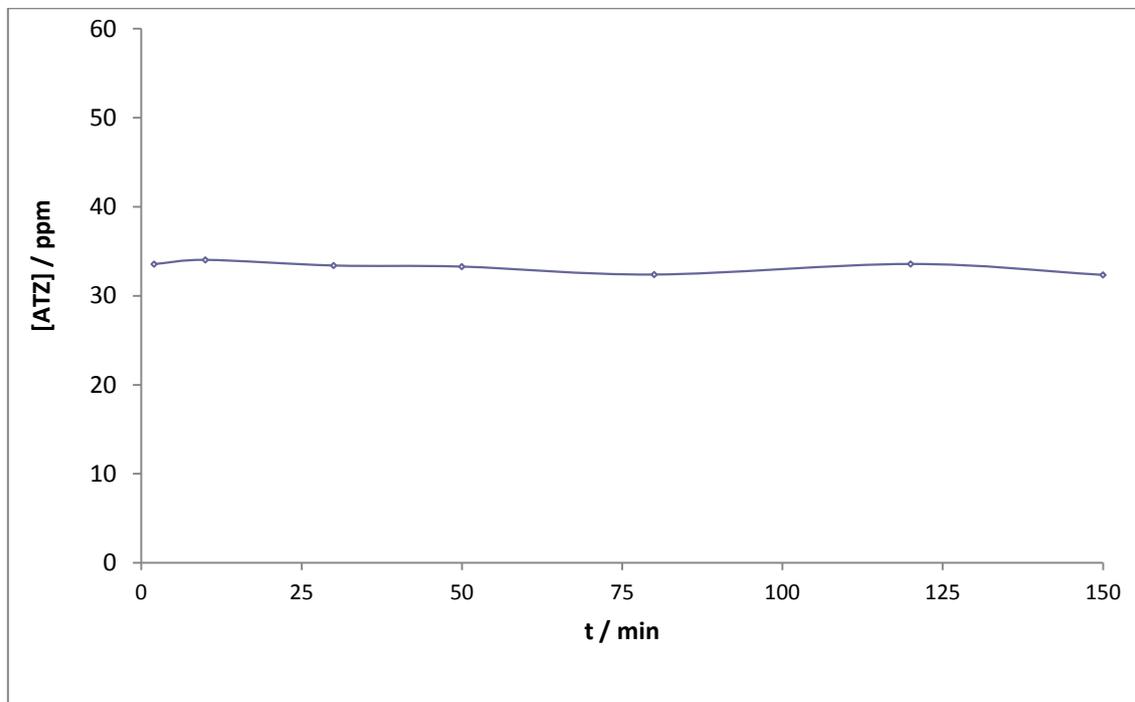


Figura 27. Seguimiento mediante HPLC de la fotodegradación directa de ATZ a $\lambda_{excitación} \geq 365$ nm, $[ATZ]=34$ ppm.

Estos resultados confirman los ya obtenidos espectrofotométricamente, la ATZ no sufre fotólisis a esta longitud de onda, por lo que la radiación con luz solar no resulta eficaz a la hora de reducir la [ATZ] en disolución acuosa, al menos en ausencia de generadores de HO^{\bullet} o de fotosensibilizadores.

4.5.3. Fotodegradación directa en presencia de carbón activo.

Aunque no se espera que el carbón activo presente actividad fotoquímica, dado que se va a emplear en una mezcla con TiO_2 , es preciso cerciorarse de que no tiene ningún efecto sobre la ATZ en condiciones de iluminación. Para ello se empleó una lámpara de Hg de media presión que emite en un intervalo amplio de longitudes de onda (figura 23) y una camisa de vidrio que absorbe las radiaciones producidas por la lámpara en la zona UV (figura 24). Se usaron unas concentraciones de carbón activo de 50 ppm y de atrazina de 44.8 ppm. El volumen de la disolución empleado fue de 250 mL, y se siguió la disminución de [ATZ] en función del tiempo.

En primer lugar se permitió que se alcanzase el equilibrio de adsorción de ATZ sobre el carbón activo en la fase oscura, con el fin de separar el fenómeno de adsorción de los posibles procesos fotocatalíticos que pudiesen tener lugar. Dicho proceso lleva menos de 40 min, habiéndose prolongado el contacto durante 65 min, a T ambiente y con agitación continua; entretanto, se encendió la lámpara de Hg para que alcanzase su nivel óptimo de emisión.

Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, y calentada la lámpara, se insertó esta en el fotorreactor refrigerando el sistema para mantener una temperatura de 25.0 ± 0.1 °C y se fueron tomando muestras cada cierto tiempo. Las muestras se filtraron a gravedad empleando un filtro de nitrato de celulosa y posteriormente se analizaron espectrofotométricamente a $\lambda = 262.5$ nm, obteniendo los resultados que se muestran en la Figura 28. Para conservar las alícuotas, se conservaron en viales de vidrio con tapones de silicona refrigeradas hasta su análisis.

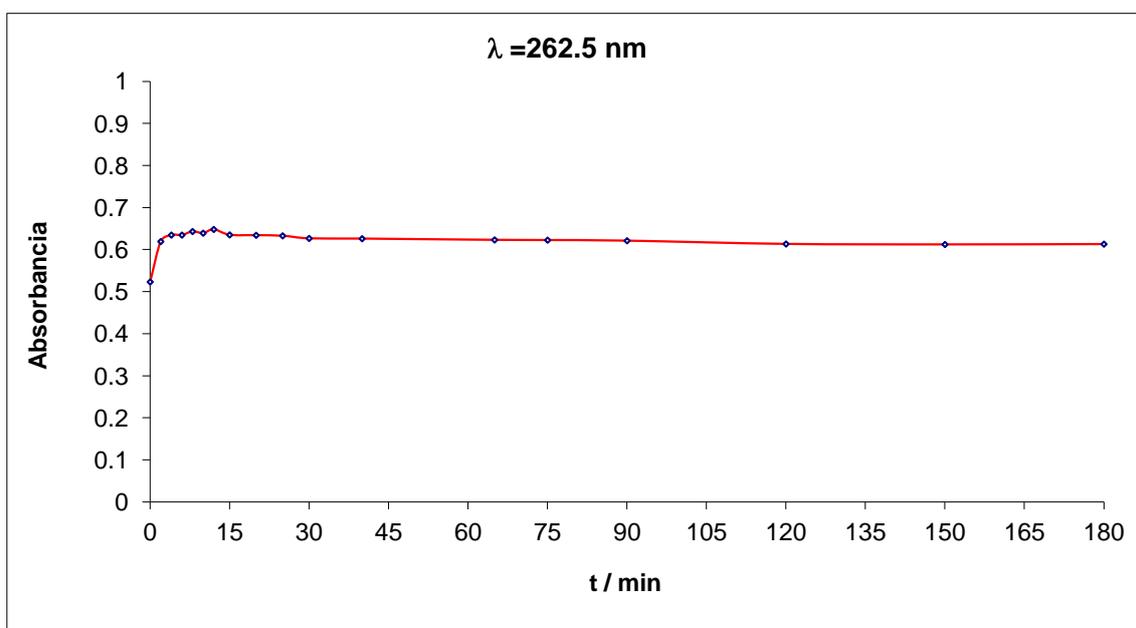


Figura 28. Seguimiento espectrofotométrico de la fotodegradación de ATZ en presencia de carbón activo. $\lambda \geq 365$ nm, [ATZ]=44.8 ppm, [carbón activo]=50 ppm.

No se observa disminución de la Absorbancia con el tiempo, al menos durante los 180 min que duró el experimento. Con el fin de confirmar este hecho, dado que los posibles fotoproductos podrían absorber en la misma región espectral enmascarando una posible disminución de absorbancia, se analizaron alícuotas por HPLC para asegurar que la ATZ no había sufrido transformación alguna.

4.5.3.1. Análisis HPLC de las muestras de reacción procedentes de la fotodegradación directa de muestras de ATZ en presencia de carbón activo.

Se empleó el programa HPLC anteriormente optimizado (*vide supra*) para analizar las distintas muestras, obteniendo los resultados que se muestran en la fig. 29:

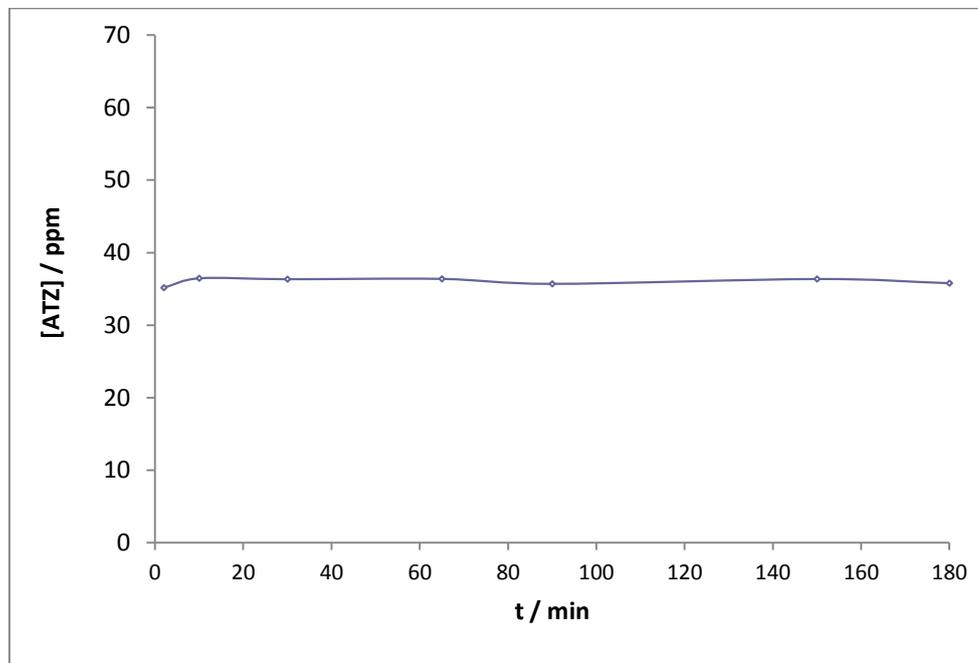


Figura 29. Seguimiento mediante HPLC de la fotodegradación directa de ATZ a $\lambda_{excitación} \geq 365 \text{ nm}$, $[ATZ]=34 \text{ ppm}$, $[\text{carbón activo}]=50 \text{ ppm}$

Los resultados confirman que el carbón activo no presenta ningún efecto bajo las condiciones de iluminación y que, por tanto, la ATZ no se fotodegrada, por lo que la radiación con luz solar no resultaría eficaz a la hora de reducir la [ATZ] en disolución acuosa y presencia de carbón activo, al menos en ausencia de generadores de HO^\bullet o de fotosensibilizadores.

4.5.4. Fotocatálisis en presencia de TiO_2 .

En este caso se empleó una lámpara de Hg de media presión que emite en un intervalo amplio de longitudes de onda (figura 23) y una camisa de vidrio para absorber a las radiaciones producidas por la lámpara en la zona UV (figura 24).

Se empleó TiO_2 Degussa P25 como fotocatalizador debido a que su $E_{\text{gap}} = 3.03 \text{ eV}$ [55], lo que significa que una radiación visible de $\lambda = 411 \text{ nm}$ es capaz de producir el tránsito electrónico de la banda de valencia a la banda de conducción e iniciar el proceso de fotocatálisis con la consiguiente hipotética reducción de la [ATZ] en disolución.

El TiO_2 empleado como fotocatalizador en este trabajo es Degussa P25, con una composición en peso 78:14:8 en, respectivamente, anatasa, rutilo y una fase amorfa. [51] Los distintos alomorfos presentan distintos valores de E_{gap} para el TiO_2 , [56] siendo de 3.2 eV para la anatasa ($\lambda = 388 \text{ nm}$) y de 3.75 eV para el rutilo ($\lambda = 332 \text{ nm}$). La forma comercial empleada no es una simple mezcla, como pone de manifiesto el efecto sinérgico que conduce a una reducción de E_{gap} hasta 3.03 eV.

Se empleó una $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ ppm}$ y $[\text{ATZ}] = 70 \text{ ppm}$. El volumen de disolución empleado fue de 250 mL y se midió la disminución de $[\text{ATZ}]$ en función del tiempo.

En primer lugar se permitió que se alcanzase el equilibrio de adsorción de ATZ sobre el TiO_2 en fase oscura, para separar el fenómeno de adsorción de los posibles procesos fotocatalíticos que pudiesen tener lugar. Alcanzar la adsorción máxima lleva menos de 90 min, habiéndose extendido la fase oscura durante 2h y 40 min, a temperatura ambiente (aprox. 15°C) y bajo agitación continua. Entretanto, se mantuvo encendida la lámpara de Hg para que alcanzase su máxima potencia de emisión lumínica. La lámpara se mantuvo refrigerada por flujo de agua, con una temperatura de $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

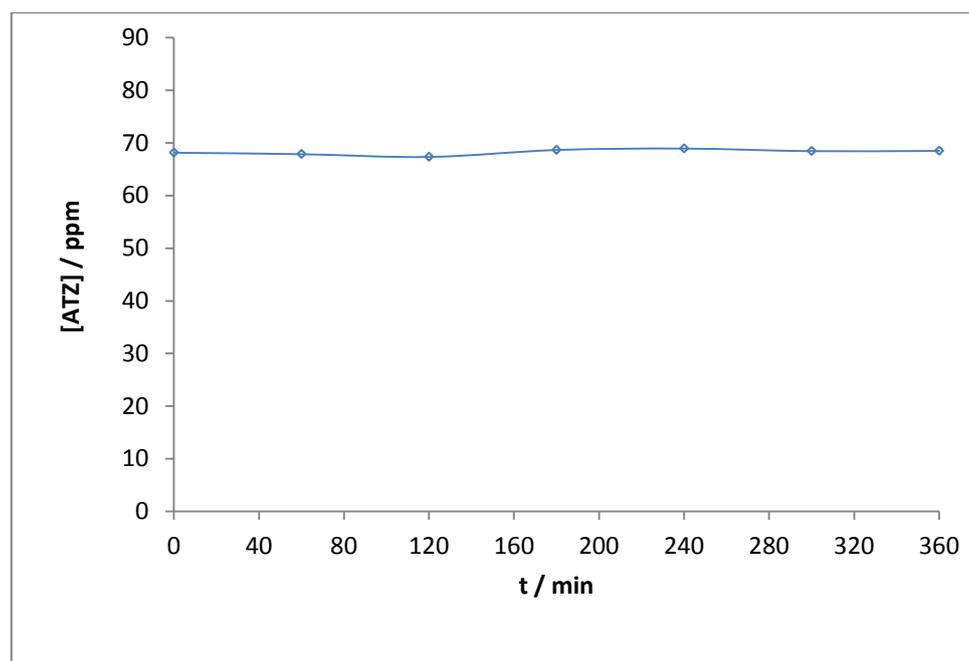


Figura 30. Seguimiento mediante HPLC de la fotocatalisis de ATZ por TiO_2 a $\lambda_{\text{excitación}} \geq 365 \text{ nm}$, $[\text{ATZ}] = 70 \text{ ppm}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ ppm}$

Una vez alcanzado el equilibrio, se insertó la lámpara de Hg en el fotorreactor y se fueron tomando muestras a distintos tiempos, se filtraron empleando un filtro de acetato de celulosa de $0.2 \mu\text{m}$ y posteriormente se analizó el filtrado por cromatografía HPLC, buscando identificar los

posibles intermedios que se pudiesen haber formado en la fotocatalisis y cuantificar la concentración de ATZ en función del tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la fig. 30.

Como se pone de manifiesto, no se observa variación en la [ATZ], resultando ésta metodología inadecuada para disminuir la [ATZ].

4.5.5. Fotocatálisis en presencia de una mezcla de carbón activo y TiO_2 .

Se hizo uso de una lámpara de Hg de media presión que emite en un intervalo amplio de longitudes de onda (figura 23) y una camisa de vidrio que absorbe las radiaciones producidas por la lámpara en la zona UV (figura 24). Se empleó una $[\text{TiO}_2]=250$ ppm, de $[\text{carbón activo}]=50$ ppm, y $[\text{ATZ}]=66$ ppm. El volumen de disolución empleado fue de 250 mL, y se siguió la disminución de [ATZ] en función del tiempo. Para conservar las muestras hasta su análisis por HPLC, se conservaron refrigeradas en viales de vidrio con tapones de silicona.

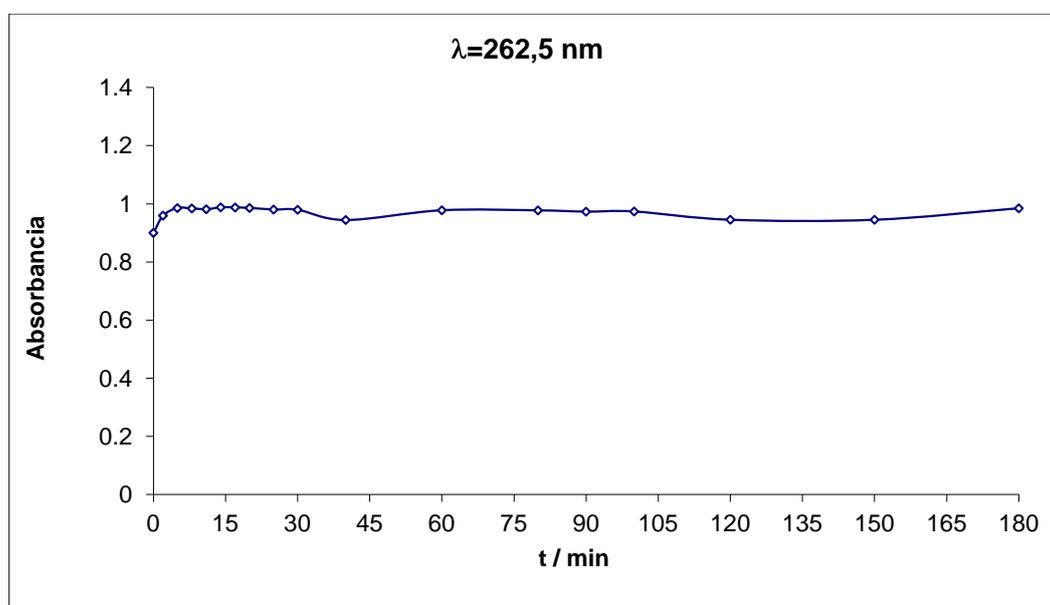


Figura 31. Seguimiento espectrofotométrico de la fotocatalisis de ATZ en presencia de carbón activo y TiO_2 a $\lambda_{\text{excitación}} \geq 365$ nm. $[\text{ATZ}]=66$ ppm, $[\text{carbón activo}]=50$ ppm, $[\text{TiO}_2]=250$ ppm.

Se permitió que se alcanzase el equilibrio de adsorción de ATZ sobre la mezcla de adsorbentes en fase oscura para separar el fenómeno de adsorción de potenciales procesos fotocatalíticos. Se dejaron transcurrir 60 minutos para alcanzar la adsorción máxima, en la oscuridad, a T ambiente y bajo agitación continua. Entretanto, se encendió la lámpara de Hg para que alcanzase su máximo de emisión lumínica. La lámpara se mantuvo refrigerada a 25.0 ± 0.1 °C.

Una vez alcanzado el equilibrio, se insertó la lámpara de Hg en el fotorreactor y se fueron tomando muestras a distintos tiempos, filtrándolas primero a gravedad mediante un filtro de nitrato de celulosa (para separar el carbón activo de la disolución y las partículas más grandes de TiO_2) y,

posteriormente, empleando un filtro de acetato de celulosa de 0.2 μm (para separar las partículas más pequeñas de TiO_2 que quedasen en disolución). Posteriormente se analizaron las muestras espectrofotométricamente $\lambda = 262.5 \text{ nm}$. Transcurridos 180 minutos sin que se observasen variaciones cualitativas de absorbancia, se dio por terminada la experiencia. Los resultados obtenidos se muestran en la fig. 30.

La absorbancia no disminuye con el tiempo. Al igual que en los casos anteriores, debe realizarse una cromatografía de HPLC, puesto que los posibles fotoproductos podrían solapar sus espectros con el de la ATZ produciendo el efecto de no reducción de la absorbancia.

4.5.5.1. Análisis HPLC de las muestras de reacción procedentes de los experimentos de fotocátalisis con mezclas de carbón activo y TiO_2 .

Se empleó el programa HPLC anteriormente indicado para analizar las distintas muestras, con los resultados que se muestran en la fig. 31.

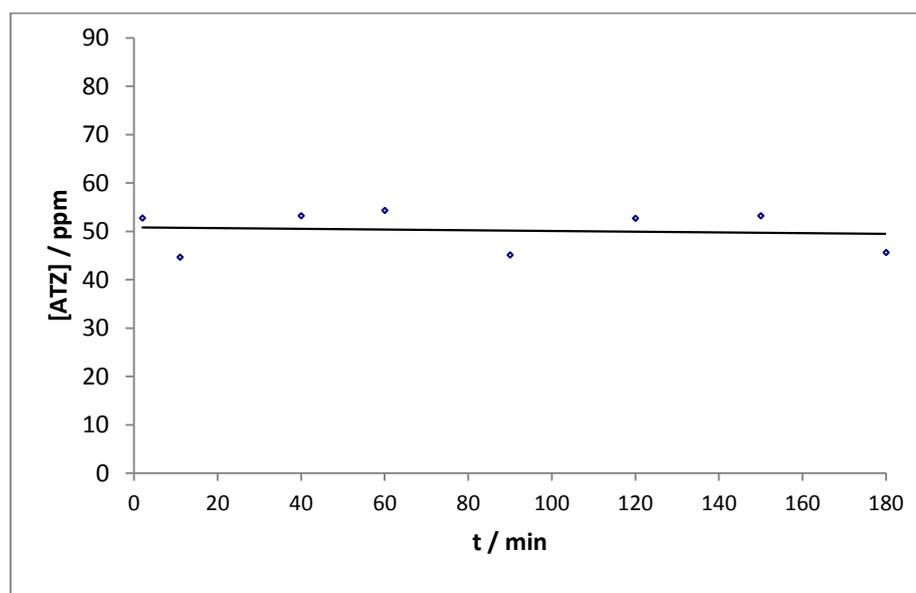


Figura 32. Seguimiento por HPLC de la fotocátalisis de ATZ en presencia de carbón activo y TiO_2 .

$\lambda_{\text{excitación}} \geq 365 \text{ nm}$. $[\text{ATZ}] = 66 \text{ ppm}$, $[\text{carbón activo}] = 50 \text{ ppm}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ ppm}$.

Se observan leves fluctuaciones en la $[\text{ATZ}]$, que podrían ser indicativas de un proceso muy lento, o bien simplemente debidos a errores instrumentales, esto es leves cambios en la señal obtenidos de manera aleatoria. Este método resulta poco útil para reducir la $[\text{ATZ}]$ de disoluciones acuosas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Como resultado de este trabajo de fin de grado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha llevado a cabo el estudio de diferentes alternativas para la reducción, en disolución acuosa, de un contaminante orgánico persistente relevante: la atrazina (ATZ).
- Empleando la adsorción de atrazina en disolución acuosa con carbón activo se obtuvieron magníficos resultados. El proceso de adsorción puede ser descrito según el modelo de Langmuir, para el que se encuentra que la adsorción máxima es de 174 ± 2 mg atrazina por gramo de carbón activo. Por su parte, la cinética de adsorción sigue el modelo de Lagergren, con una constante de orden dos de $k = (2 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- Igualmente se estudió la adsorción de atrazina sobre TiO_2 . El proceso también obedece al modelo de Langmuir, con un valor máximo de adsorción de 11 ± 1 mg atrazina $\cdot \text{g}^{-1}$ de TiO_2 . En este caso, la cinética del proceso de adsorción es acorde con el modelo de Lagergren, hallándose que la pseudo constante de segundo orden tiene el valor $k = (7 \pm 4) \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- Una mezcla de carbón activo (20%) y TiO_2 (80%) se utilizó como adsorbente de la atrazina en disolución acuosa. Del mismo modo que en los dos casos anteriores la adsorción se ajusta al modelo de Langmuir, siendo la adsorción máxima 39 ± 1 mg atrazina $\cdot \text{g}^{-1}$ de TiO_2 . Al estudiar la cinética de adsorción se halla que también el proceso es de pseudo orden dos, siendo en este caso la correspondiente constante $k = (1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- Se ha observado que el empleo de radiación con longitud de onda mayor que 365 nm con los distintos adsorbentes no representa mejora alguna para la reducción de la cantidad de atrazina; si bien ha encontrado un pequeño efecto sinérgico con la mezcla de carbón activo y dióxido de titanio.
- De todos los procesos estudiados, el más efectivo, incluyendo el aspecto económico, en la reducción de la atrazina en disolución acuosa es la adsorción con carbón activo.

CHAPTER 5

CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from the present study

- A study has been carried out centered on different potential alternatives for the abatement, in aqueous solution, of an important persistent organic pollutant: atrazine (ATZ).
- Excellent results were obtained for the abatement of ATZ by adsorption on active charcoal. The adsorption process follows Langmuir's model and it was possible to determine the maximum adsorption of ATZ in 174 ± 2 mg atrazine·g⁻¹ of active charcoal. Adsorption kinetics on active charcoal follows Lagergren model, with a pseudo-second order rate constant of $k = (2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ g·mg⁻¹·min⁻¹.
- The adsorption of ATZ onto TiO₂ has been studied. The process follows Langmuir model, with a maximum adsorption value for ATZ of 11 ± 1 mg atrazine·g⁻¹ de TiO₂. The kinetics of the adsorption process follow Lagergren's model, with a pseudo second order rate constant $k = (7 \pm 4) \cdot 10^{-3}$ g·mg⁻¹·min⁻¹.
- The adsorption of ATZ onto a mixture of TiO₂ (80%) and active charcoal (20%) was monitored. The process follows Langmuir's model, with a maximum adsorption 39 ± 1 mg atrazine·g⁻¹ TiO₂. From the kinetic point of view, the kinetics follow a pseudo-second order, with a rate constant $k = (1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ g·mg⁻¹·min⁻¹.
- The irradiation with wavelength greater than 365 nm does not make any noticeable improvement in the atrazine abatement; a small synergistic effect between TiO₂ and active charcoal has been observed.
- The best way to achieve the reduction of atrazine from water of all processes studied is adsorption using active charcoal as adsorbent.

CAPÍTULO 6

VALORACIÓN PERSONAL DEL PROYECTO

El estudio ha tenido un fuerte carácter multidisciplinar, incluyendo procesos de adsorción, fotólisis directa y fotocátalisis, relacionados, respectivamente, con la química de superficies, la fotoquímica y la catálisis heterogénea.

Para programar los experimentos, realizarlos y analizar los resultados obtenidos ha sido necesario poner en juego directamente competencias relacionadas con: equilibrio, química orgánica, espectroscopia, química del estado sólido, cinética y química analítica.

Finalmente, ha sido preciso hacer uso de las competencias adquiridas en materia de comunicación, e incluso mejorarlas para redactar esta memoria.

La valoración personal que hago del trabajo realizado es muy positiva, puesto que indudablemente no sólo contribuye a mejorar las competencias adquiridas durante la carrera, sino que también ayuda a comprender de una manera más clara cuál es el trabajo realizado en un laboratorio, y a obtener una idea más cercana de en que consiste un trabajo de investigación, como se ha de realizar un correcto proceso de investigación y porque resulta tan importante la realización de éste tipo de trabajos, de manera que indudablemente la realización de un proyecto de estas características resulta beneficiosa, satisfactoria y verdaderamente gratificante.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B.E. Pape, J. Zabik, Photochemistry of bioactive compounds. Photochemistry of selected 2-Cl- and 2-methylthio-4,6-dizonitriles: (alkylamino)-s-triazine herbicides, *J. Agric. Food Chem.* **18** (1970) 202–320.
- [2] V. Héquet, C. González, P.L. Cloirec, Photochemical processes for atrazine degradation: Methodological approach, *Wat. Res.* **35** (2001) 4253–4260.
- [3] I.K. Konstantinou, T.M. Sakellarides, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, Photocatalytic degradation of selected s-triazine herbicides and organophosphorus insecticides over aqueous TiO₂ suspensions, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 398–405.
- [4] Seema Jain, Ramesh Yamgar, R.V. Jayaram. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. *Chemical Engineering Journal* **148** (2009) 342-347.
- [5] Luigi Campanella y Rosa Vitaliano. Atrazine toxicity reduction following H₂O₂/TiO₂- photocatalyzed reaction and comparison with H₂O₂-photolytic reaction. *Annali di Chimica* **97** (2007) 123-134.
- [6] T.A. McMurray, P.S.M. Dunlop, J.A. Byrne. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **182** (2006) 43-51.
- [7] M. E. D. G. Azenha, H. D. Burrows, M. Canle L., R. Coimbra, M.I. Fernández, M. V. García, M. A. Peiteado, J.A.Santaballa. Kinetic and mechanistic aspects of the direct photodegradation of atrazine, atraton, ametryn and 2-hydroxyatrazine by 254 nm light in aqueous solution. *J. Phys. Org. Chem.* **16** (2003) 489-503.
- [8] T.A. Albanis, I.K. Konstantinou, Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soil-sorbed phase under environmental conditions, *Abstr. Paper Am. Chem. Soc.* **217** (1998) U82.
- [9] C.Y. Kontchou, N. Gschwind, Mineralization of the herbicide atrazine in soil inoculated with a Pseudomonas strain, *J. Agric. Food Chem.* **43** (1995) 2291–2294.
- [10] C.J. Hapeman, J.S. Karns, D.R. Shelton, Total mineralization of aqueous atrazine in the presence of ammonium nitrate using ozone and Klebsiella terrigena (strain DRS-I): mechanistic considerations for pilot scale disposal, *J. Agric. Food Chem.* **43** (1995) 1383–1391.
- [11] R.M. Behki, S.U. Khan, Degradation of atrazine, propazine, and simazine by Rhodococcus strain B-30. *J. Agric. Food Chem.* **42** (1994) 1237–1241.
- [12] H. D. Burrows, M. Canle L., J.A. Santaballa, S. Steenken. Reaction pathways and mechanism of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **67** (2002): 71-108.
- [13] M. Canle L., M.I. Fernández y J.A. Santaballa. Developments in the mechanism of photodegradation of triazine-based pesticides. *J. Phys. Org. Chem.* **18** (2005) 148-155.

- [14] D.G. Crosby, in: P.C. Kearney, D.D. Kaufman (Eds.), *Herbicides. Chemistry, Degradation and Mode of Action*, Marcel Dekker, New York, 1976, pp. 825–890.
- [15] T.A. Andreeva, V.P. Krivopalov, V.I. Eroshkin, V.P. Mamaev, Formation of nitro-1,3,5-triazines upon the photolysis of azido-1,3,5-triazines in the presence of molecular oxygen, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **36** (1987) 1109.
- [16] A. Giardini-Guidoni, A. Mele, G. Pizzella, R. Teghil, Laser photolysis of chlorodiaminotriazines and detection of their fragmentation and clusterization products, *Org. Mass Spectrom.* **26** (1991) 779–785.
- [17] O.L. Brun, N. Merlet, J.P. Croue, M. Doré, Phototransformations de composés phytosanitaires en milieu aqueux, *Sci. Tech. l'Eau* **26** (1993) 97–101
- [18] F.P. Bourguine, J.I. Chapman, H. Kerai, J.L. Duval, J.G. Green, D. Hamilton, The degradation of atrazine and other pesticides by photolysis, *J. Chart. Inst. Water Environ. Manag.* **9** (1995) 417–423.
- [19] C. Zwiener, L. Weil, R. Niessner, Atrazine and parathion-methyl removal by UV and UV/O₃ in drinking water treatment. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **58** (1995) 247–264.
- [20] W.U. Palm, C. Zetzsch, Investigation of the photochemistry and quantum yields of triazines using polychromatic irradiation and UV-spectroscopy as analytical tool. *Int. J. Anal. Chem.* **65** (1996) 313–329.
- [21] S.D.W. Comber, Abiotic persistence of atrazine and simazine in water. *Pestic. Sci.* **55** (1999) 696–702.
- [22] Y.J. Lin, M. Karuppiah, A. Shaw, G. Gupta, Effect of simulated sunlight on atrazine and metolachlor toxicity of surface waters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **43** (1999) 35–37.
- [23] N. Burkhard, J.A. Guth, Photodegradation of atrazine, atraton and ametryne in aqueous solution with acetone as photosensitizer. *Pestic. Sci.* **7** (1976) 65–71.
- [24] M. Rejto, S. Saltzman, A.J. Acher, L. Muszkat, Identification of sensitized photooxidation products of *s*-triazine herbicides in water. *J. Agric. Food Chem.* **31** (1983) 138–142.
- [25] G. Durand, D. Barceló, J. Albaigés, M. Mansour, Utilisation of liquid chromatography in aquatic photodegradation studies of pesticides: A comparison between distilled water and seawater. *Chromatographia* **29** (1990) 120–124.
- [26] E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Pramauro, O. Zerbinat, M.L. Tosato, Photocatalytic degradation of atrazine and other *s*-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 1559–1565.
- [27] L. Muszkat, L. Bir, L. Feigelson, Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *J. Photochem. Photobiol. A* **87** (1995) 85–88.

- [28] F. Gianturco, C.M. Chiodaroli, I.R. Bellobono, M.L. Raimondi, A. Moroni, B. Gawlik, Pilot-plant photomineralization of atrazine in aqueous solution, by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts. *Fresenius Environ. Bull.* **6** (1997) 461–468.
- [29] I. Texier, J. Ouazzani, J. Delaire, C. Giannotti, Study of the mechanism of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts: TiO₂ and Na₄W₁₀O₃₂. *Tetrahedron* **55** (1999) 3401–3412.
- [30] V. Héquet, P.L. Cloirec, C. González, B. Meunier, Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes. *Chemosphere* **41** (2000) 379–386.
- [31] W.R. Haag, C.C.D. Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 1005–1013.
- [32] O. Cernák, M. Cernáková, Treatment of atrazine and other pesticides. Laboratory studies. *Water Supply* **10** (1992) 171–176.
- [33] J.D. Laat, M. Dore, H. Suty, Oxidation de *s*-triazines par les précédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction. *Revue des Sciences de l'Eau* **8** (1995) 23–42.
- [34] F.J. Beltrán, M. González, F.J. Rivas, P. Álvarez, Aqueous UV irradiation and UV/H₂O₂ oxidation of atrazine first degradation products: Deethylatrazine and deisopropylatrazine. *Environ. Toxicol. Chem.* **15** (1996) 868–872.
- [35] A. Torrents, B.G. Anderson, S. Bilboulia, W.E. Johnson, C.J. Hapeman, Atrazine photolysis: Mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake bay. *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1476–1482.
- [36] K. Pratap, A.T. Lemley, Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor. *J. Agric. Food Chem.* **46** (1998) 3285–3291.
- [37] I.R. Bellobono, P.L. Pinacci, G. Riva, C. Lagrasta, Pilot-plant photomineralization of *s*-triazines in aqueous solution, by photocatalytic membranes immobilising titanium dioxide and trialkyl vanadates photocatalysts. *Fresenius Environ. Bull.* **7** (1998) 277–288.
- [38] J.L. Acero, K. Stemmler, U. von Gunten, Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 591–597.
- [39] M.Canle L., M.I. Fernández, C. Martínez, J.A. Santaballa. (Re)Greening photochemistry: using light for degrading persistent organic pollutants. Res. Env. Chem. Biotech. DOI 10.1007/s11157-012-9275-x. Publicado on-line 22 de mayo de 2012. <http://www.springerlink.com/content/f378515th631300g/> (último acceso 17/07/2012).
- [40] Sawada Y, Iyanagi T, Yamakazi I. Relation between redox potentials and rate constants in reactions coupled with the system oxygen-superoxide. *Biochem.* **14** (1975) 3761-3764.

- [41] Bielski B, Cabelli D, Arudi R, Ross A. Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **14** (1985) 1041-1100.
- [42] Bielski B. Re-evaluation of the spectral and kinetic properties of HO₂[·] and O₂⁻ free radicals. *Photochem. Photobiol.* **28** (1978) 645-649.
- [43] Koppenol, W. H. and Butler, J. Energetics of interconversion reactions of oxyradicals. *Adv. Free Radical Biol. Med.* **1** (1985) 91–131.
- [44] Nosaka y, Yamashita Y, Fukuyama H. Application of chemiluminescent probe to monitoring superoxide radicals and hydrogen peroxide in TiO₂ photocatalysis. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 5822-5827
- [45] Schwarz P, Turro N, Bossmann S, Braun A, Wahab A, Dürr H. A new method to determine the generation of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ suspensions. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7127-7134.
- [46] Richard C. Regioselectivity of oxidation by positives holes (h⁺) in photocatalytic aqueous transformations. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **72** (1993) 179-182.
- [47] M. Canle L. , Rodríguez S, Santaballa J, Steenken S, Vulliet E. Mechanisms of direct and TiO₂-photocatalysed UV degradation of phenylurea herbicides. *Chem. Phys. Chem.* **6** (2005) 2064-2074.
- [48] Fujishima A, Rao T, Tryk D. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **1** (2000) 1-21.
- [49] Yesid S. Murillo, Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno. Determination of the 2,4-dinitrofenol adsorption kinetic on bovine bone char by UV-Vis spectrophotometry. *Rev. Colomb. Quim.* **40** (1) 2011Bogotá Jan./Apr.
- [50] Maria Raposo y Osvaldo N. Oliveira Jr. Adsorption mechanisms in layer-by-layer films. *Braz. J. Phys.* **28** (4) 1998 São Paulo Dec.
- [51] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D.Li, R.Abe. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry* **216** (2010) 179–182.
- [52] Rubín E, Rodríguez P, Herrero R y Vicente MES. Adsorption of Methylene Blue on Chemically Modified Algal Biomass: Equilibrium, Dynamic, and Surface. *Data. J. Chem. Eng. Data* **55** (2010) 5707-5714.
- [53] Lagergren, S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898; Vol. 24, 1–39.
- [54] Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **34** (1999) 451-465.

[55] Jayant Dharma, Aniruddha Pisal. Simple method of Measuring the band gap energy value of TiO₂ in the powder form using a UV/VIS/NIR Spectrometer. Application note UV/Vis/NIR Spectrometer Perkin Elmer. http://www.perkinelmer.com/Content/applicationnotes/app_uvvisnirmeasurebandgapenergyvalue.pdf (último acceso 17/07/2012)

[56] Amal K.P.D. Savio, David Starikov, Abdelhak Bensaoula, Rajeev Pillai, Luis L. de la Torre García, Francisco C. Robles Hernández. Tunable TiO₂ (anatase and rutile) materials manufactured by mechanical means. *Ceramics International* **38** (2012) 3529–3535.

APÉNDICE

Datos fig. 2. Comprobación del cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer para la ATZ para

$$\lambda=222.5 \text{ nm}$$

[Atrazina] / ppm	[Atrazina] / M	Abs
0	0	0
2,31	1,071E-05	0,403
2,62	1,215E-05	0,4797
3,14	1,458E-05	0,5984
4,19	1,944E-05	0,7791
5,24	2,429E-05	0,9019
6,29	2,915E-05	1,0837

Datos fig. 3. Comprobación del cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer para la ATZ para

$$\lambda=262.5 \text{ nm}$$

[Atrazina] / ppm	[Atrazina] / M	Abs
0	0	0
2,31	1,071E-05	0,0356
2,62	1,215E-05	0,0461
3,15	1,458E-05	0,06
4,19	1,944E-05	0,0833
5,24	2,429E-05	0,0963
6,29	2,916E-05	0,1197
7,31	3,389E-05	0,1242
40,6	18,84E-05	0,6891
50,8	23,55E-05	0,8718
52,4	24,29E-05	0,8993

Datos figs. 4 y 5. Isoterma de adsorción de la atrazina sobre 50 ppm de carbón activo a temperatura ambiente (ca. 15°C) y bajo agitación continua durante 5 h.

Carbón activo / g	$C_e / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_o / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_e / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$(C_e/q_e) / (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
0,0046	0,693	4,92	91,9	0,008
0,0052	1,16	7,38	119,6	0,01
0,0053	2,08	9,84	146,4	0,014
0,0053	3,44	12,3	167,1	0,021
0,0061	4,45	14,8	168,9	0,026
0,0063	28,6	39,3	169,9	0,168
0,0066	41	52,4	173,3	0,236

Datos figs. 7, 8 y 9. Cinética de la adsorción de la ATZ sobre el carbón activo, siendo la concentración de ATZ de 34 ppm y la de carbón activo de 50 ppm a T ambiente (ca. 15°C).

t / min	$A_{262,5 \text{ nm}}$	$[\text{ATZ}] / \text{ppm}$	$q_t / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_e / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\log(q_e - q_t)$	$(t/q_t) / (\text{min}\cdot\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$
0	0,5785	34	0	166,7	2,22	
5	0,4888	28,8	92,6	166,7	1,87	0,054
10	0,455	26,8	127,5	166,7	1,59	0,078
15	0,4436	26,1	139,2	166,7	1,44	0,108
20	0,4364	25,7	146,7	166,7	1,3	0,136
25	0,4336	25,5	149,5	166,7	1,23	0,167
35	0,4318	25,4	151,4	166,7	1,18	0,231
40	0,4308	25,3	152,5	166,7	1,15	0,262

Datos figs. 10 y 11. Isoterma de adsorción de la atrazina sobre 250 ppm de TiO_2 , a temperatura ambiente (ca. 15°C) y bajo agitación continua durante 5 h.

TiO_2 / g	$C_e / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_o / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_e / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$(C_e/q_e) / (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
0,0191	3,09	3,94	4,42	0,699
0,0206	3,7	4,76	5,12	0,723
0,02	3,76	4,8	5,18	0,727
0,023	4,63	6,12	6,47	0,716
0,0201	4,74	6	6,27	0,755
0,0197	5,86	7,2	6,81	0,86
0,02	5,9	7,48	7,92	0,744
0,0208	7,81	9,6	8,59	0,91
0,0201	8,44	10,4	9,75	0,866
0,0205	10,8	13	10,8	0,993
0,0192	13,5	15,6	10,7	1,26
0,0233	20,9	23,4	10,9	1,92
0,0237	23,6	26	9,98	2,37
0,0194	41,9	43,9	10	4,18

Datos figs. 13, 14 y 15. Cinética de la adsorción de la atrazina sobre el TiO_2 , siendo la concentración de ATZ de 43 ppm y la de TiO_2 de 250 ppm a temperatura ambiente (ca. 15°C).

t / min	$A_{262,5 \text{ nm}}$	$[\text{ATZ}] / \text{ppm}$	$q_t / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_e / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\log(q_e - q_t)$	$(t/q_t) / (\text{min}\cdot\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$
0	0,7254	42,7	0	10,5	1,02	
20	0,704	41,4	5,82	10,5	0,672	3,44
30	0,7049	41,5	5,57	10,5	0,694	5,38
70	0,7001	41,2	6,88	10,5	0,561	10,2
90	0,6987	41,1	7,26	10,5	0,513	12,4
120	0,6953	40,9	8,18	10,5	0,368	14,5

Datos fig. 16 y 17. *Isoterma de adsorción de la atrazina sobre una mezcla de carbón activo (50 ppm) y TiO₂ (250 ppm), a temperatura ambiente (ca. 15°C) y bajo agitación continua durante 5 h.*

Carbón activo / g	TiO ₂ / g	C _e / mg·L ⁻¹	C _o / (mg·L ⁻¹)	q _e / mg·g ⁻¹ TiO ₂
0,0054	0,024	0,287	2,12	7,64
0,006	0,0238	0,372	4,24	16,3
0,0059	0,0208	0,747	6,36	27
0,0045	0,0183	3,62	9,76	33,6
0,0064	0,022	4,85	12,2	33,4
0,0053	0,0235	6,72	14,6	33,7
0,0051	0,0247	10,7	19,5	35,7
0,0069	0,0261	12,5	22	36,1
0,0076	0,026	34,1	43,8	37,4
0,0067	0,028	42,7	53,7	39

Datos figs. 19, 20 y 21. *Cinética de la adsorción de la atrazina sobre la mezcla de carbón activo y TiO₂ en función del tiempo, siendo la concentración de ATZ de 20.75 ppm, la de carbón activo de 50 ppm y la de TiO₂ de 250 ppm, a temperatura ambiente (ca. 15°C).*

t / min	A _{262,5 nm}	[ATZ] / (ppm)	q _t / (mg·g ⁻¹)	q _e / (mg·g ⁻¹)	log (q _e -q _t)	(t/q _t) / (min·g·mg ⁻¹)
0	0,3527	20,7	0	33,3	1,52	
6	0,2467	14,5	23,4	33,3	0,995	0,257
10	0,2297	13,5	27,1	33,3	0,789	0,368
12	0,2265	13,3	27,8	33,3	0,736	0,431
15	0,2237	13,2	28,4	33,3	0,684	0,528
20	0,2209	13	29	33,3	0,623	0,688
25	0,2156	12,7	30,2	33,3	0,482	0,827
30	0,2129	12,5	30,8	33,3	0,389	0,974

Datos fig. 22. *Relación área-[ATZ] al inyectar los patrones en HPLC.*

[ATZ] / ppm	Área
3,28	1012146
8,2	6581307
16,4	13904339
24,6	20958277
32,8	27602344
41	34659658

Datos fig. 26. Seguimiento espectrofotométrico de la fotodegradación directa de la atrazina a $\lambda > 365$ nm. ([ATZ] de 34 ppm)

t / min	$A_{262,5 \text{ nm}}$
0	0,5413
2	0,5479
4	0,5478
6	0,5467
8	0,5446
10	0,5505
15	0,5481
20	0,5448
30	0,5419
40	0,5466
50	0,54
60	0,5403
80	0,5427
100	0,5430
120	0,5392
150	0,5395

Datos fig. 27. Seguimiento mediante HPLC de la fotodegradación directa de la atrazina a $\lambda > 365$ nm. ([ATZ] de 34 ppm).

t / min	[ATZ] / ppm
0	31,6
2	33,6
10	34,0
30	33,4
50	33,3
80	32,4
120	33,6
150	32,3

Datos fig. 28. Seguimiento espectrofotométrico de la fotodegradación de la atrazina en presencia de carbón activo a $\lambda > 365$ nm, siendo la concentración de ATZ de 44.8 ppm y la de carbón activo de 50 ppm.

t / min	$A_{262,5\text{ nm}}$
0	0,5231
2	0,6191
4	0,6345
6	0,6345
8	0,643
10	0,6390
12	0,6479
15	0,6349
20	0,6339
25	0,6326
30	0,6265
40	0,6259
65	0,6229
75	0,6224
90	0,621
120	0,614
150	0,6121
180	0,613

Datos fig. 29. Seguimiento por HPLC de la fotodegradación de la atrazina en presencia de carbón activo a $\lambda > 365$ nm, siendo la concentración de ATZ de 44.8 ppm y la de carbón activo de 50 ppm.

t / min	[ATZ] / ppm
2	35,2
10	36,5
30	36,3
65	36,4
90	35,7
150	36,4
180	35,8

Datos fig. 30. Seguimiento por HPLC de la fotocátalisis de la atrazina en presencia de TiO_2 a $\lambda > 365$ nm, siendo la concentración de ATZ de 70 ppm y la del TiO_2 de 250 ppm.

t / min	[ATZ] / ppm
0	68,2
60	67,9
120	67,4
180	68,7
240	69
300	68,5
360	68,5

Datos fig. 31. Seguimiento espectrofotométrico de la fotocátalisis de la atrazina en presencia de carbón activo y TiO_2 a $\lambda > 365$ nm, siendo la concentración de ATZ de 66 ppm, la del carbón activo de 50 ppm y la del TiO_2 de 250 ppm.

t / min	$A_{262,5 \text{ nm}}$
0	0,8997
2	0,9590
5	0,9850
8	0,9838
11	0,9809
14	0,9875
17	0,9870
20	0,9854
25	0,9799
30	0,9790
40	0,9440
60	0,9775
80	0,9771
90	0,9727
100	0,9732
120	0,9449
150	0,9449
180	0,9842

Datos fig. 32. Seguimiento por HPLC de la fotocatálisis de la atrazina en presencia de carbón activo y TiO_2 a $\lambda > 365 \text{ nm}$, siendo la concentración de ATZ de 66 ppm, la del carbón activo de 50 ppm y la del TiO_2 de 250 ppm.

t / min	[ATZ] / ppm
2	52,7
11	44,7
40	53,2
60	54,3
90	45,1
120	52,7
150	53,2
180	45,6