



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

Reducción-eliminación de microcontaminantes
orgánicos persistentes de muestras medioambientales

Redución-eliminación de microcontaminantes orgánicos
persistentes de muestras medioambientales

Reduction-elimination of persistent organic
micropollutants from environmental samples

Directores: María Isabel Fernández Pérez

María Victoria García Dopico

María del Mar Couce Fernández

Curso 2015/2016 – Convocatoria: Septiembre

Índice

CAPÍTULO 1. RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. RESUMO	3
CHAPTER 1. ABSTRACT.....	5
CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y FUNDAMENTOS.....	9
3.1. Incidencia y problemática ambiental	9
3.2. Procesos de eliminación de contaminantes en agua	10
3.2.1. Eliminación en aguas “tradicional”	10
3.2.2. Procesos de oxidación avanzada (AOP’s).....	10
3.2.2.1. Fotólisis directa.	11
3.2.2.2. Fotocatálisis.....	13
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	17
4.1. Reactivos y disolventes.....	17
4.2. Equipos	17
4.2.1. Espectrofotómetro	17
4.2.2. Sistemas de fotodegradación y fotocatalisis.....	18
4.2.3. pH-metro	19
4.2.4. Técnicas cromatográficas	19
4.2.4.1. HPLC-DAD.....	19
4.2.4.2. HPLC-MS	19
4.2.4.3. Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC).....	20
4.3. Procedimiento experimental	20
4.3.1. Preparación de las disoluciones de pirimetanil y propiconazol.	20
4.3.2. Experimentos de fotólisis UV directa.	20
4.3.3. Experimentos de fotólisis Visible directa.....	21
4.3.4. Experimentos de fotocatalisis heterogénea	21
4.4. Resultados y discusión.....	22
4.4.1. Pirimetanil	22
4.4.1.1. Estudio espectrofotométrico.....	22
4.4.1.2. Fotólisis UV directa del pirimetanil	24
4.4.1.3 Fotólisis visible directa del pirimetanil	26

4.4.1.4. Fotocatálisis heterogénea	27
4.4.2. Propiconazol.....	29
4.4.2.1. Estudio espectrofotométrico.....	29
4.4.1.2. Fotólisis UV directa del propiconazol.....	31
4.4.1.3. Fotólisis Visible directa del propiconazol.....	37
4.4.1.4. Fotocatálisis heterogénea	38
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	41
CAPÍTULO 5. CONCLUSIÓN.....	43
CHAPTER 5. CONCLUSIONS	45
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA	47

CAPÍTULO 1. RESUMEN

En los últimos años, con la llegada del desarrollo demográfico e industrial, se ha producido un incremento de los contaminantes orgánicos persistentes en ambientes acuáticos, que se bioacumulan provocando efectos adversos sobre los ecosistemas. Un caso concreto lo constituyen las aguas residuales de origen agrícola debido al empleo masivo de plaguicidas. Actualmente, se plantea un nuevo enfoque de la gestión hídrica que tiene como finalidad regenerar estas aguas residuales contaminadas.

Este trabajo se centra en la degradación de dos de esos contaminantes de origen agrícola, el pirimetanil y el propiconazol, empleados como fungicidas en los cítricos. Para ello, se estudian tres tratamientos de oxidación avanzada: fotólisis con luz Vis, fotólisis con luz UV y fotocátalisis en presencia del semiconductor TiO_2 . Se irradian disoluciones con concentraciones del orden de $50\mu\text{M}$ de los fungicidas citados durante 2 o 3 horas. Se analizan las muestras mediante espectrometría Uv-Vis y HPLC. Los fotoproductos obtenidos se identifican a través de espectrometría de masas. También se realiza análisis de carbono orgánico total (TOC) para las muestras más significativas.

Los resultados obtenidos muestran una degradación eficiente para las muestras de propiconazol irradiadas con luz UV, en cambio las irradiadas con luz Vis presentan una resistencia elevada a la fotodegradación. En el caso del pirimetanil la degradación es prácticamente nula con ambas fuentes de radiación, haciendo de este compuesto un contaminante persistente. Se identificaron 3 fotoproductos derivados de la fotólisis directa con luz UV del propiconazol mediante el empleo de la técnica de espectrometría de masas.

CAPÍTULO 1. RESUMO

Nos últimos anos, coa chegada do desenvolvemento demográfico e industrial, produciuse un incremento dos contaminantes orgánicos persistentes nos ambientes acuáticos, que se bioacumulan provocando efectos adversos sobre os ecosistemas. Un caso concreto constitúeno as augas residuais de orixen agrícola debido ao uso masiva de plaguicidas. Actualmente, plantéase un novo enfoque da xestión hídrica que ten como finalidade rexenerar estas augas residuais contaminadas.

Este traballo céntrase na degradación de dous deses contaminantes de orixen agrícola, o pirimetanil e o propiconazol, empregados como fungicidas nos cítricos. Para iso, estúdianse tres tratamentos de oxidación avanzada: a fotólise con luz Vis, fotólise con luz UV e fotocátalise en presenza do semiconductor TiO_2 . Irrádanse disolucións con concentracións do orden de $50\mu\text{M}$ dos fungicidas citados durante 2 ou 3 horas. Logo, analízanse as mostras mediante espectrometría Uv-Vis e HPLC. Os fotoproductos obtidos identifícanse a través de espectrometría de masas. Tamén se realizan análises de carbono orgánico total (TOC) para as mostras máis significativas.

Os resultados obtidos mostran unha degradación eficiente para as mostras de propiconazol irradiadas con luz UV, en cambio as irradiadas con luz Vis presentan unha resistencia elevada á fotodegradación. No caso do pirimetanil, a degradación é practicamente nula con ambas as dúas fontes de radiación, facendo deste composto un contaminante persistente. Identificáronse 3 fotoproductos derivados da fotólisis directa con luz UV do propiconazol mediante o emprego da técnica de espectrometría de masas.

CHAPTER 1. ABSTRACT

In recent years, with the advent of demographic and industrial development, there has been an increase of persistent organic pollutants in aquatic environments, bioaccumulative causing adverse effects on ecosystems. A particular case is that of wastewater from agriculture due to massive use of pesticides. Currently, a new approach to water management that aims to regenerate these contaminated wastewater arises.

This work focuses on the degradation of two of these pollutants of agricultural origin, pyrimethanil and propiconazole, used as fungicides in citrus using treatments advanced oxidation as Vis light photolysis, UV light photolysis and photocatalysis with TiO₂ semiconductor. Solutions of 50µM concentrations of the fungicides are irradiated for 2 or 3 hours. The samples are analyzed by UV-Vis spectrometry and HPLC. Photoproducts obtained are identified by mass spectrometry. Analysis of total organic carbon (TOC) for the most significant samples were also performed.

The results show an efficient degradation for samples irradiated by UV propiconazole, however irradiated with Vis light have a high resistance to photodegradation. In the case of pyrimethanil degradation it is negligible with both radiation sources, making this a persistent contaminant compound. Photoproducts resulting from direct photolysis with UV light of propiconazole by employing the technique of mass spectrometry were identified.

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN

El desarrollo demográfico e industrial de los últimos años ha provocado un incremento de la contaminación de los recursos hídricos. Los efluentes de origen agrícola tienen gran parte de la culpa debido a la utilización masificada y sin control de los fungicidas junto con otras sustancias contaminantes, las cuales son persistentes y resisten en gran medida cualquier tipo de degradación.

Estos contaminantes persistentes son infiltrados en agua subterráneas y arrastradas hacia aguas superficiales pudiéndose detectar incluso en zonas muy alejadas del origen del vertido.

Un ejemplo de estos contaminantes son los fungicidas pirimetanil y propiconazol, comúnmente empleados para el control de enfermedades en la cosecha de los cítricos. Son los más eficaces contra la podredumbre verde y azul, causadas por los hongos patógenos ‘*Penicillium digitatum*’ y ‘*Penicillium italicum*’ respectivamente.

Debido a las razones comentadas anteriormente, se busca reducir y/o eliminar estos contaminantes, ya que suponen un problema para la salud humana y son perjudiciales para el medio ambiente. Para ello, se investigan procesos de oxidación avanzada, tales como la fotólisis directa y la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . Esta última ha resultado ser una alternativa eficaz para la eliminación de sustancias orgánicas en matrices acuosas. Los fotoproductos son obtenidos mediante mecanismos distintos a los que suceden durante la degradación por fotólisis directa, por lo que ambos tipos de fotoproductos pueden diferir entre sí.

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Realizar el estudio de fotodegradación de ambos fungicidas cuando se emplean condiciones de fotólisis directa con luz UV, luz visible y con radiación en presencia de un fotocatalizador.
- Comparar ambos métodos, los cuales podrían servir de ayuda en la reducción y eliminación de estas sustancias contaminantes en medio acuoso.
- Ahondar en el conocimiento de las técnicas experimentales y de análisis empleadas en los estudios de fotodegradación, tanto directa como fotocatalizada.
- Tratar de identificar los productos de transformación para las distintas condiciones utilizando para ello las técnicas de análisis apropiadas.
- Y por último la propuesta de un mecanismo de fotodegradación consistente con los resultados obtenidos.

Por otra parte, el objetivo docente se corresponde con la última fase del plan de estudios del Grado en Química, que abarca la integración de los conocimientos y habilidades adquiridos durante los estudios de grado, con espíritu crítico y autonomía.

CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y FUNDAMENTOS

3.1. Incidencia y problemática ambiental

En los últimos años, debido al desarrollo demográfico e industrial, se ha producido un incremento de la contaminación de los recursos hídricos. Son varias las causas de esta contaminación (industrial, agrícola, ganadero o urbana), pero esta memoria se centrará en las de origen agrícola.

Los efluentes de origen agrícola son aguas contaminadas debido al uso de fertilizantes, pesticidas y otros residuos agrícolas. Todos ellos contienen sustancias tóxicas, como los organoclorados, que aún hallándose a nivel traza resultan perjudiciales para el medio ambiente y la salud. Estas sustancias son arrastradas hasta aguas superficiales e infiltrados en el subsuelo causando la contaminación de las aguas subterráneas.

Se podría decir, que los contaminantes con más peso en el medio ambiente son los pesticidas, ya que su uso se ha masificado desde los años 50 con el desarrollo de la producción agrícola. Los pesticidas son sustancias que ayudan a prevenir, repeler o destruir una plaga, y gracias a ellos la industria agrícola ha obtenido un incremento en la producción [1]. No obstante, estos pesticidas presentan un importante problema en el ecosistema debido a sus características químicas. Los fungicidas son contaminantes persistentes y resisten en gran medida toda clase de degradación, ya sea fotoquímica, química o bioquímica, por ello su vida media en el medio ambiente es bastante elevada [2].

Aunque actualmente las leyes regulen o prohíban el uso de algunos fungicidas, es imposible controlar la contaminación derivada de los mismos, ya que casi todos son solubles en medio acuoso y esto provoca que se detecten incluso en zonas muy alejadas de su foco de origen [3].

Otro problema importante a tener en cuenta es la agricultura intensiva (invernaderos) que ha crecido progresivamente durante los últimos años. Este tipo de agricultura necesita niveles más altos de fungicidas que los necesarios en la agricultura tradicional, suponiendo un agravante a los problemas citados anteriormente.

3.2. Procesos de eliminación de contaminantes en agua

3.2.1. Eliminación en aguas “tradicional”

Las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales urbanas (EDAR) son las encargadas de tratar los vertidos de los países industrializados. Las EDAR constan de diferentes etapas: pre-tratamientos físicos, tratamientos primarios, tratamientos secundarios (también llamados biológicos) y tratamientos terciarios. La utilización de unos u otros depende de las características de las aguas residuales [4]. Sin embargo, para el tratamiento de vertidos contaminados con compuestos tóxicos y persistentes, como es el caso de los fungicidas, estas estaciones no son suficientes y se necesitan procesos de oxidación avanzada para su eliminación o reducción de su toxicidad transformándolos en compuestos más fáciles de degradar para un posterior tratamiento final.

3.2.2. Procesos de oxidación avanzada (AOP's)

Los procesos de oxidación avanzada, Advanced Oxidation Processes (AOPs), denominados así por Glaze en 1987 [5], se basan en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para la oxidación de la materia orgánica. Estos tratamientos se llevan a cabo a una presión y temperatura próximas a las ambientales, una condición más que favorable que hace de estos procesos una importante área de estudio para la eliminación de contaminantes persistentes.

El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es una especie altamente reactiva debido a su elevado potencial de redox (2,80 V), mayor que muchos de los oxidantes utilizados normalmente como son el ozono (2.07 V) o el peróxido de hidrógeno (1.77 V), lo que le confiere una gran ventaja sobre el resto [6]. A esto hay que añadirle su baja selectividad, lo que le proporciona la capacidad para oxidar casi cualquier sustancia orgánica dando lugar a productos como H_2O , CO_2 e iones inorgánicos [7]. Pero, una desventaja que tienen estos radicales hidroxilo, es que son altamente sensibles a causa de su elevada reactividad, razón por la cual, deben ser generados *in situ* a través de reacciones químicas de oxidación/reducción [8] o por medios fotoquímicos [9], también pueden ser generados a través de ultrasonidos, oxidación electroquímica, radiólisis o irradiando con haces de electrones [10].

En la clasificación de los OAPs en función del procedimiento empleado para la generación de los radicales hidroxilo se distinguen dos grandes grupos (Tabla 1): los procesos fotoquímicos [11], los cuales utilizan radiación para generar los radicales hidroxilo, y los procesos no fotoquímicos, que utilizan otras fuentes de energía diferentes de la luz.

Sin embargo, todavía no se han desarrollado lo suficiente estos tratamientos y se necesita de un mayor grado de conocimiento de los mismos para que puedan competir con los utilizados actualmente.

Fotoquímicos	No fotoquímicos
Fotólisis con radiación ultravioleta [UV]	Ozonización en medio alcalino [O ₃ / OH ⁻]
Peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta [H ₂ O ₂ / UV] Ozono y radiación ultravioleta [O ₃ / UV]	Ozonización con peróxido de hidrógeno [O ₃ / H ₂ O ₂] Ozonización catalítica [O ₃ / catalizador]
Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta [H ₂ O ₂ / O ₃ / UV]	Oxidación electroquímica / electrocatalítica
Foto-Fenton y relacionados [Fe ⁺² / H ₂ O ₂ / UV] ó [Catalizador / H ₂ O ₂ / UV]	Radiólisis y tratamientos con haces de electrones
Fotocatálisis heterogénea [Catalizador / O ₂ / UV]	Ultrasonidos

Tabla 1. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (OAPs)

3.2.2.1. Fotólisis directa.

La fotólisis directa, consiste en la transformación de un compuesto químico por medio de la absorción de un fotón solar, sin ninguna colaboración de otra sustancia química. Por esta razón, este tipo de AOPs es un buen procedimiento para la eliminación o reducción de contaminantes que presenten absorción Uv-Vis a longitudes de onda por encima de 290 nm.

Que la molécula absorba una u otra longitud de onda depende de sus características de absorción, tales como la posición del máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) y la magnitud del coeficiente de absortividad molar (ϵ). Estas características pueden variar con el pH al encontrarse en disolución acuosa [12].

Los sistemas de fotólisis que habitualmente se emplean en este tipo de estudios son como el que se muestra en la Figura 1. Consta de un fotorreactor de vidrio en el que se inserta una lámpara (de vapor de Hg, de arco de Xe, etc.) y se refrigera por medio de una corriente de agua termostatzada. La disolución se introduce en el interior de fotorreactor y se mantiene en agitación constante durante todo el experimento.

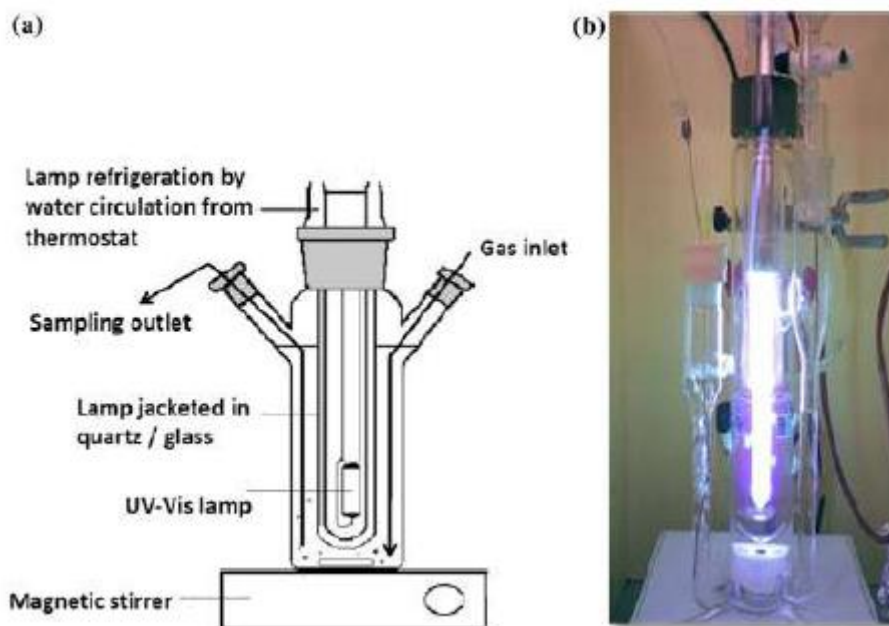


Figura 1. a) Esquema general de un montaje comúnmente utilizado para estudios de fotólisis en disolución. b) Fotografía del montaje empleado en el laboratorio.

Generalmente, la velocidad de desaparición de un compuesto mediante fotólisis directa sigue una cinética de primer orden (3.1), siendo (3.2) la expresión integrada:

$$\frac{dc}{dt} = -k_d \cdot c \quad (3.1)$$

$$c = c_0 \cdot e^{-k_d \cdot t} \quad (3.2)$$

donde c es la concentración del compuesto químico de interés a un determinado tiempo en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, c_0 es la concentración inicial del compuesto en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, k_d es la constante de primer orden (s^{-1}) y t es el tiempo en s.

Para una disolución ópticamente diluida ($A_\lambda < 0.02$ para $\lambda \geq 290 \text{ nm}$) de un producto químico en agua, expuesto a irradiación policromática por encima de 290 nm, la constante de velocidad de fotólisis directa (asumiendo el rendimiento cuántico independiente de la longitud de onda), viene dado por la ecuación 3.3

$$k_d = 2.3 \cdot \frac{l}{D_{\text{sys}}} \cdot \Phi \cdot \Sigma_{290}^{800} \epsilon_\lambda \cdot I_{D\lambda} \quad (3.3)$$

donde:

k_d : constante de fotólisis directa [d^{-1}]

Φ : rendimiento cuántico (independiente de la longitud de onda)

ϵ_λ : coeficiente de decaimiento molar [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$] a una determinada longitud de onda

$I_{D\lambda}$: irradiación fotónica, sobre la base de la absorción, a una determinada λ , de una sección cúbica [$mol \cdot cm^{-3} \cdot d^{-1}$]

l : camino óptico en cm

D_{sys} : profundidad del sistema irradiado en cm, equivalente al volumen de sistema irradiado por área incidente

Para que la cinética de fotólisis directa sea de primer orden será necesario que la irradiación fotónica permanezca constante con el tiempo, algo que se cumple generalmente para las lámparas que se usan en los laboratorios.

3.2.2.2. Fotocatálisis

La radiación UV, empleada en los procesos de fotólisis directa, trae consigo un elevado coste energético, por lo que han ido surgiendo diferentes alternativas fotoquímicas para evitar irradiar con este tipo de radiación [12]. Una de estas alternativas es la fotocatálisis, que según la IUPAC se define como la reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato [13]. Si en los procesos de fotólisis directa son los reactivos los que absorben la energía, en este caso, lo hace el catalizador sólido, y por ello se utiliza la banda próxima al UV del espectro solar, es decir, las longitudes de onda por debajo de los 400nm, y así se consigue excitar el catalizador semiconductor que se encuentra suspendido en medio acuoso y en presencia de oxígeno. La baja selectividad de este proceso permitirá que se pueda emplear para tratar mezclas complejas de contaminante, y la posibilidad de emplear la radiación solar como fuente de energía le confiere un valor medioambiental importante.

La estructura electrónica del semiconductor se caracteriza por una banda de valencia (BV) llena y una banda de conducción (BC) vacía, ambas separadas por un intervalo prohibido de energía (gap). La luz visible ha de ser suficientemente energética para excitar un electrón de la BV a la BC, cumpliendo con la condición de resonancia $h\nu \geq E_g$, esto es, el semiconductor ha de absorber un fotón de mayor o igual energía que este gap [14] y [15]. De este modo se crea un hueco positivo (h^+) en la BV y aparece un e^- en la BC, generándose un par electrón-hueco (e^-/h^+) con propiedades redox que se emplea en la degradación de la sustancia contaminante (P) en el agua (Figura 2).

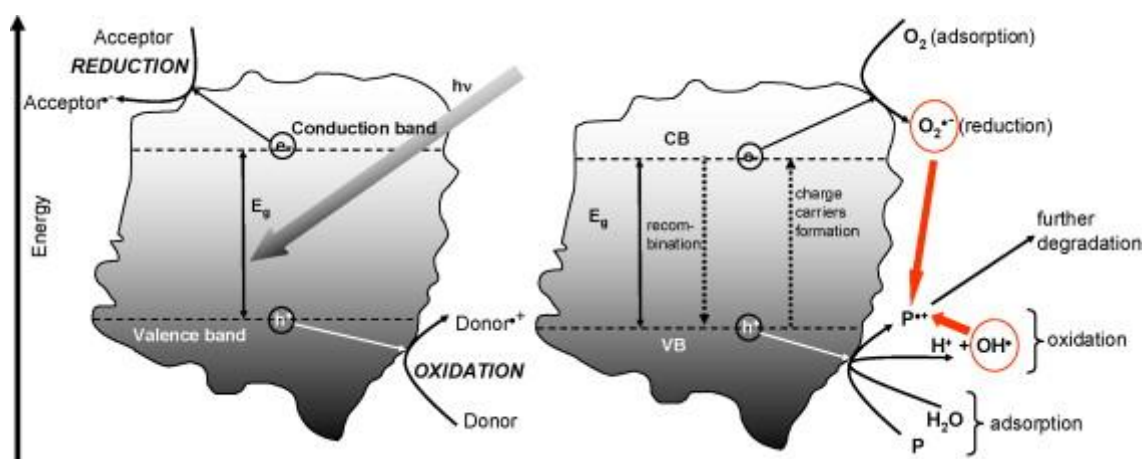
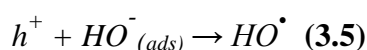
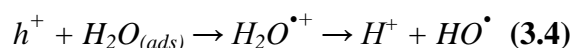


Figura 2. Diagrama de bandas de energía y destino de los electrones y huecos en una partícula de semiconductor en presencia de agua conteniendo un contaminante (P) [16].

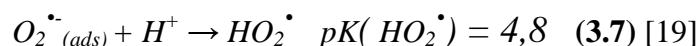
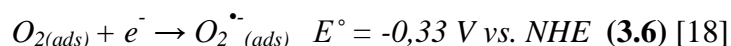
Los huecos de la banda de valencia son potentes oxidantes y los electrones de la banda de conducción son buenos reductores.

Una gran parte de los pares e^-/h^+ se aniquilan en unos nanosegundos, neutralizándose y liberando energía, pero unos pocos pares e^-/h^+ viven el tiempo suficiente como para poder llegar hasta la superficie del semiconductor y allí reaccionar con las especies que se encuentren adsorbidas al mismo [17].

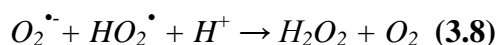
Los huecos generados en la banda de valencia del sólido reaccionan con especies dadoras de electrones, como por ejemplo moléculas de agua e iones hidroxilo, dando lugar a radicales HO^\bullet (3.4, 3.5).



Al mismo tiempo, los electrones de la banda de conducción pueden reaccionar con una especie aceptora, como el O_2 , generando radicales de anión superóxido ($O_2^{\cdot-}$) (3.6, 3.7).



Además, la dismutación de $O_2^{\cdot-}$ y HO_2^\bullet genera H_2O_2 , que puede ser reducido dando lugar nuevamente a los radicales HO^\bullet (3.8, 3.9).



Los radicales ($\cdot\text{OH}$) están considerados como los mayores responsables de la degradación de contaminantes orgánicos [12]. Esta hipótesis se apoya en la observación experimental de los diferentes órdenes de magnitud de la concentración del radical hidroxilo en comparación con la del radical superóxido, tras irradiar suspensiones de TiO_2 [21],[22]. Una vez limitado el problema a la reacción con $\cdot\text{OH}$, y siendo P un compuesto adsorbido en la superficie del catalizador, puede tener lugar tres reacciones de diferente tipo:

- i. Oxidación monoelectrónica, dando lugar a un radical catión:
$$\text{P} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{P}^{\cdot+} + \text{HO}^-$$
- ii. Reacción de abstracción de hidrógeno:
$$\text{P} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{P}(-\text{H})\cdot + \text{H}_2\text{O}$$
- iii. Reacción de adición de $\cdot\text{OH}$:
$$\text{P} + \cdot\text{OH} \rightarrow (\text{POH})\cdot$$

Cada uno de estos intermedios, los cuales tienen una vida breve, evolucionarán por medio de diferentes mecanismos dando lugar gran variedad de productos. Muchos de ellos serán hidroxilados, y por tanto, altamente polares y solubles en agua, siendo fácilmente adsorbibles sobre la superficie de los minerales, lo que provocará un incremento del tiempo de residencia de los mismos en el medio ambiente.

Hay que tener en cuenta que estos procesos de fotocatalisis rara vez se producen de forma aislada, sino que actúan en conjunto con procesos de fotodegradación directa. Esto se debe a que los contaminantes generalmente absorben alguna longitud de onda fotoactiva, incluso sin poseer bajos coeficientes de absorción molar. Esto provoca que los fotoproductos obtenidos sean, en la mayoría de los casos, una mezcla de productos de fotólisis directa y fotocatalisis.

Aunque existen diversos semiconductores (ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , WO_3 , ...) que han sido empleados para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [23] el fotocatalizador empleado en este estudio ha sido el TiO_2 . Presenta una actividad fotocatalítica alta, estabilidad frente a la corrosión fotoquímica, es químicamente inerte, y su toxicidad es baja [24]. Además, el titanio es un elemento abundante en la corteza terrestre [25], por lo que su coste es bajo/moderado. Otra ventaja que presenta el TiO_2 es que permite la utilización de luz natural solar debido a que un fotón de esta radiación puede atravesar el gap energético del semiconductor.

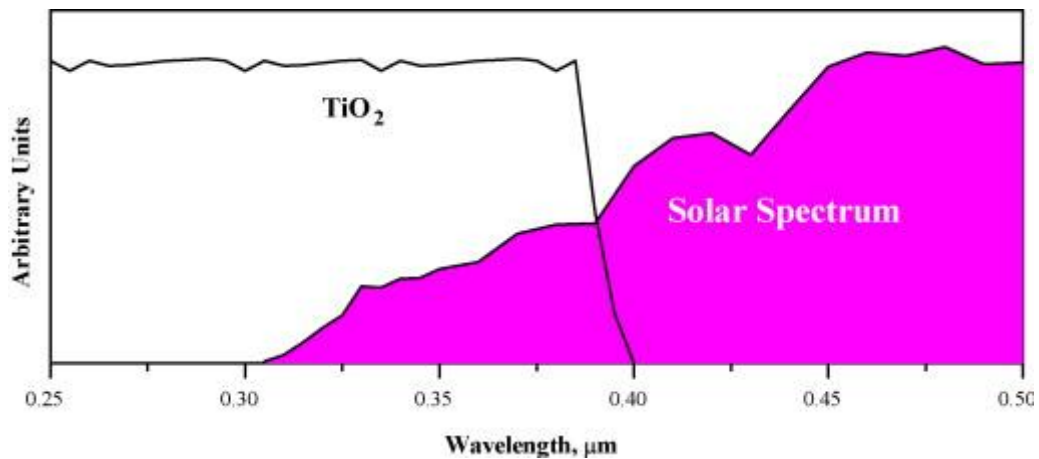


Figura 3 . Espectro de absorción del dióxido de titanio solapado con el espectro solar [16].

En cuanto a su estructura, el dióxido de titanio está presente en la naturaleza en tres formas cristalinas: brookita, anatasa y rutilo (Figura 4). Sin embargo, tan solo las dos últimas son estables a temperatura ambiente.

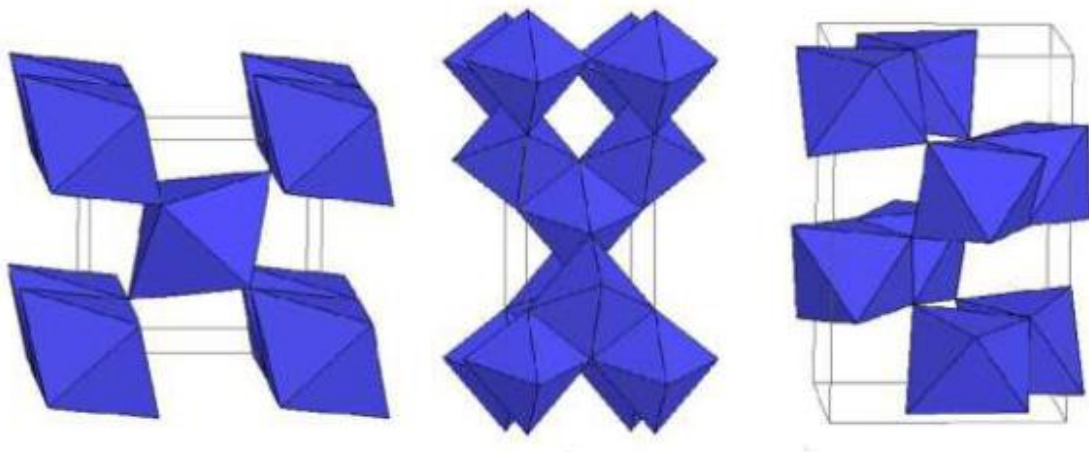


Figura 4. Estructuras cristalinas del TiO_2 , por orden: rutilo, anatasa y brookita [26].

No obstante, la que se ha utilizado es la forma mixta conocida como Degussa P25, que consiste en una mezcla no porosa de composición promedio en peso 76.3 wt% anatasa, 10.6 wt% rutilo y 13.0 wt% fase amorfa. Su eficiencia catalítica es la más alta en comparación con el resto de mezclas comerciales [27].

CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disolventes.

Los dos fungicidas empleados, tanto el pirimetanil (polvo) como el propiconazol (líquido), han sido obtenidos de Sigma Aldrich y se usaron sin purificación adicional.

Como catalizador se usó TiO_2 P-25, suministrado por Evonik Degussa Portuguesa. P-25 es la forma comercial más común de este compuesto. Está formado por una mezcla no porosa de anatasa, rutilo y TiO_2 amorfo (76.3 wt% anatasa, 10.6 wt% rutilo y 13.0 wt% fase amorfa) [28].

El agua empleada en las disoluciones y operaciones de lavado se obtiene de un bidestilador Aquatron A4D que permite la destrucción de la materia orgánica por oxidación con KMnO_4 . Para las separaciones cromatográficas se usa agua Milli-Q (Millipore) con una resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C , y contenido en carbono orgánico total (COT) menor de $5 \text{ ppb (g}\cdot\text{L}^{-1})$.

Las disoluciones madre se prepararon con una concentración del orden de $50\mu\text{M}$ en medio acuoso. Debido a la baja solubilidad en agua de los fungicidas, se utilizó como cosolvente etanol.

El análisis por HPLC de las disoluciones de pirimetanil se llevó a cabo utilizando como fase móvil acetonitrilo (Ultra Gradient HPLC Grade de Baker®) y un buffer de fosfato sódico/ácido fosfórico con un pH de 2,8 en una proporción 35:65. En el caso del propiconazol se usó agua mili-Q y acetonitrilo (Ultra Gradient HPLC Grade de Baker®) en una proporción 20:80.

4.2. Equipos

4.2.1. Espectrofotómetro

Tanto para la caracterización espectrofotométrica de ambos fungicidas como para el seguimiento de los procesos de fotólisis y fotodegradación el espectrofotómetro empleado ha sido un sistema de doble haz con capacidad para 6 cubetas, Biochrom Libra S70, conectado a un termostato capaz de regular, por flujo de agua, la temperatura en $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

4.2.2. Sistemas de fotodegradación y fotocatalisis

En ambos casos los experimentos fueron realizados empleando lámparas de vapor de Hg, colocada axialmente en un fotorreactor cilíndrico de vidrio que contiene la disolución problema.

- Lámpara de vapor de Hg de media presión Heraeus TQ 150, con líneas de emisión a 254, 313, 366 (principal), 405, 164 436, 546 y 578 nm. Para eliminar las líneas UV por debajo de 290nm se empleó una carcasa de vidrio DURAN 50® (Figura 5). El flujo de fotones a 366 nm, determinado por actinometría con ferrioxalato potásico [29], es de $2,38 \times 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ [30].
- Lámpara de de vapor de Hg de baja presión Heraeus TNN 15/32 con carcasa de cuarzo, esencialmente monocromática a una longitud de onda de 254 nm (Figura 6). El flujo de fotones a esta longitud de onda también fue determinado por actinometría con ferrioxalato potásico [31] obteniéndose un valor de $8,33 \times 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ [30].

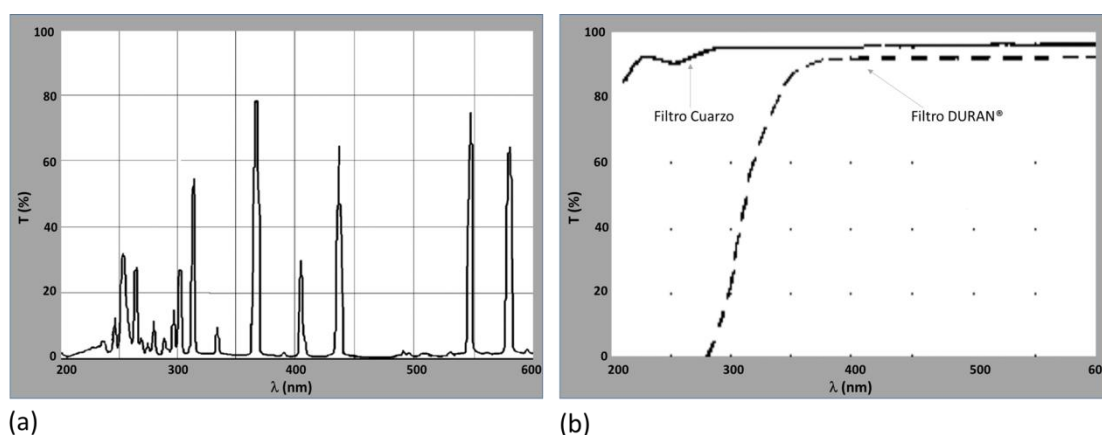


Figura 5. Líneas de emisión de la lámpara TQ150 (a) y espectro de transmisión del cristal de cuarzo y Duran 50®. (Imágenes obtenidas del proveedor).

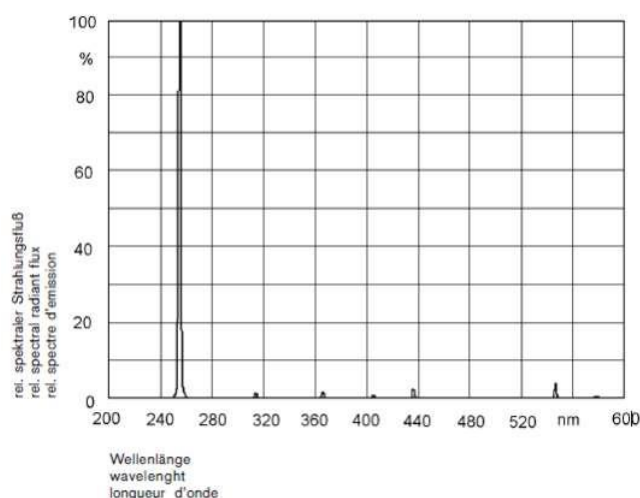


Figura 6. Líneas de emisión de la lámpara Hg de baja presión Heraeus TNN 15/32 (Imágenes obtenidas del proveedor).

Ambas lámparas se mantienen refrigeradas mediante circulación de agua a $298,0 \pm 0,1$ K por el interior de sus respectivas carcasas, a fin de mantener una temperatura constante durante el proceso de irradiación.

4.2.3. pH-metro

Las medidas de pH se realizaron con un pH-metro Hanna Instruments HI 9024-microcomputer provisto de un electrodo combinado de vidrio HI76405 relleno con KCl. La calibración del aparato se llevó a cabo con disoluciones reguladoras Crison de $\text{pH}=7,00 \pm 0,01$ a 298,0K (tampón fosfato) y $\text{pH}=4,01 \pm 0,01$ a 298,0K (tampón ftalato). Tanto el calibrado como las medidas se realizaron a 298,0 K.

4.2.4. Técnicas cromatográficas

4.2.4.1. HPLC-DAD

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 desgasificador 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, Kromaphase C18 (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.

Para las muestras de pirimetanil la fase móvil utilizada fue: Buffer: Acetonitrilo (ACN) en proporción 65:35 con un flujo constante de 1mL/min y un tiempo de análisis de 20 minutos. El volumen de inyección fue de 50 μL . El Buffer empleado tenía una composición de 10mM fosfato potásico acidificado con ácido fosfórico hasta un pH 2,8. La detección se llevó a cabo empleando 270nm como longitud de onda.

En el caso del propiconazol, la elución de las muestras también se llevó a cabo de forma isocrática con $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (20:80) a un flujo constante de 0,5 mL/min y un tiempo de análisis de 20 min. El volumen de inyección fue de 50 μL . La detección se llevó a cabo empleando 220nm como longitud de onda.

4.2.4.2. HPLC-MS

Las medidas de HPLC-MS se realizaron empleando un espectrómetro de masas LTQ-Orbitrap Discovery con HPLC Accela de Thermo Acoplado a sistema U-HPLC Accela ambos equipos de Thermo Fisher Sci en modo de ionización ESI positiva.

La separación tuvo lugar en una columna Phenomenex Kinetex 2,6u XB-C18 100A 100x2,10mm empleando como eluyentes A: 0,1% de ácido fórmico en agua y B: 0,1% de ácido fórmico en metanol, con velocidad de flujo $220 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. La temperatura de la columna se mantuvo a 40°C y el volumen de inyección fue de $20 \mu\text{L}$.

Los experimentos de espectrometría de masas se realizaron en ESI+ a 4,00 kV, temperatura capilar de 300°C y voltaje de 40V. Los experimentos de MS-MS emplearon una energía de colisión de 35V y una q de activación de 0,25.

Para la realización de esta técnica se necesitó de la ayuda de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de La Coruña.

4.2.4.3. Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC)

Con el fin de determinar el grado de mineralización alcanzado por el fungicida tras el proceso de fotodegradación, se realizó el análisis del carbono orgánico total (TOC, siglas en inglés de Total Organic Carbon) con el equipo TOC-V CSN de la marca Shimadzu. Para la realización de esta técnica se necesitó de la ayuda de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de La Coruña.

4.3. Procedimiento experimental

4.3.1. Preparación de las disoluciones de pirimetanil y propiconazol.

Las disoluciones madre tanto de pirimetanil como de propiconazol se prepararon con una concentración del orden de $50\mu\text{M}$ en agua. Se empleó como cosolvente 2mL de etanol, esto es, un 0,2% de la disolución total, a causa de la baja solubilidad en agua de los compuestos a utilizar.

4.3.2. Experimentos de fotólisis UV directa.

Para la realización de los experimentos de fotodegradación UV directa se empleó una lámpara de Hg de media presión que emite radiación de la zona UV(ver apartado 4.2.2). Ésta se enciende con antelación para que alcance su máxima potencia lumínica, aproximadamente 30 minutos antes. Además, se mantiene a una temperatura constante de $25\pm 0,1^\circ\text{C}$ por medio de un flujo de agua.

La disolución del fungicidas pirimetanil empleada para este experimento fue de concentración *ca.* $51 \mu\text{M}$ y la del propiconazol $52 \mu\text{M}$, ambas se usaron en equilibrio con el O_2 atmosférico.

Tras los 30 minutos que tarda la lámpara en alcanzar su máxima potencia, ésta se inserta en el fotorreactor junto con un agitador para mantener la disolución en continuo movimiento, y se da comienzo a la fotodegradación.

Cada cierto tiempo se van sacando alícuotas que se guardan en viales de vidrio de 10mL con tapones de silicona para su posterior análisis. La mejor forma de conservarlas es refrigeradas y en oscuridad.

4.3.3. Experimentos de fotólisis Visible directa.

Se sigue el procedimiento el procedimiento descrito en el apartado anterior, pero usando como fuente de irradiación una lámpara de Hg de media presión descrita en el apartado 4.2.2.

4.3.4. Experimentos de fotocátalisis heterogénea

Para estos experimentos de fotocátalisis, se utilizó una lámpara de Hg de media presión que emite luz en la zona visible.

El TiO₂ utilizado como fotocatalizador fue el Degussa P-25, porque debido a que su E_{gap}= 3,03 eV, la radiación visible es capaz de producir el tránsito electrónico de la banda de valencia a la banda de conducción y así dar lugar al proceso de fotocátalisis con la que se pretende disminuir la concentración de los pesticidas pirimetanil y propiconazol en disolución acuosa.

La composición en peso del TiO₂ empleado es 76.3 wt% anatasa, 10.6 wt% rutilo y 13.0 wt% fase amorfa [28] de anatasa, rutilo y fase amorfa, respectivamente. Los valores de E_{gap} son diferentes para los distintos alomorfos. El E_{gap} de la anatasa corresponde con un valor de 3,2 eV y en el rutilo es igual a 3,75 eV.

La primera parte de este proceso, la llamada *fase oscura*, consistió en dejar que se alcanzase la adsorción máxima del fungicida sobre el fotocatalizador. Durante este tiempo, la disolución se mantiene con agitación constante, a temperatura ambiente y en ausencia de luz.

De manera simultánea, se enciende la lámpara de Hg a la espera de que alcance su máxima potencia. Se mantiene refrigerada a una temperatura de 25±0,1 °C con la ayuda de un flujo de agua.

Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción del fungicida sobre el fotocatalizador, se inserta la lámpara en el fotorreactor y a partir de este momento comienza la denominada *fase lumínica*. Se recogen alícuotas a diferentes tiempos y se centrifugan con el fin de eliminar el fotocatalizador. El sobrenadante se guarda en viales para su posterior análisis cromatográfico.

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Pirimetanil

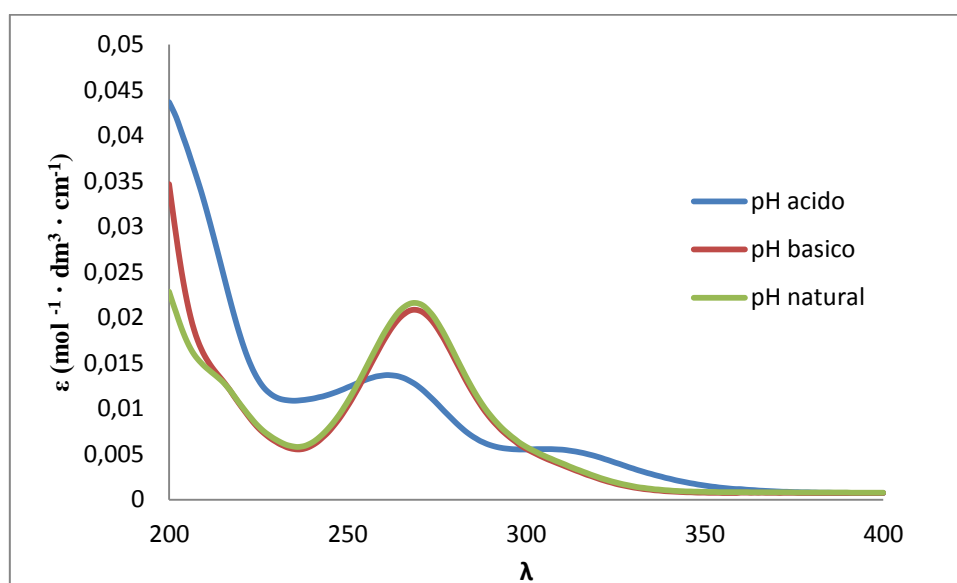
4.4.1.1. Estudio espectrofotométrico

La caracterización espectroscópica de los fungicidas a estudiar se hizo a partir de las disoluciones en agua destilada de concentración 50 μ M (usando como cosolvente etanol en un 0,2%), resultando para esta disolución un pH de 6,29 (pH natural). A partir de ella se analizará la influencia del pH en el espectro de absorción del compuesto.

Para el espectro a pH básico se preparó una disolución 0,05M de NaOH que se utilizó para alcalinizar una pequeña parte de la disolución madre de Pirimetanil, hasta pH *ca.* 10,42.

Otra porción de la disolución madre del Pirimetanil se acidificó con HCl 0,01M para obtener el espectro a pH *ca.* 3,81.

Se obtuvo el espectro UV/Vis para cada una de estas alícuotas, con el resultado que se muestra en la gráfica 1:



Gráfica 1. Estudio espectrofotométrico del Pirimetanil a distintos pH.

Se puede observar que el espectro de pH básico no varía con respecto al de pH natural (6,29), los dos muestran un máximo de absorción *ca.* 269 nm y similar coeficiente de absorción molar por encima de 210 nm. El espectro a pH ácido difiere bastante del natural, presentando su máximo de absorción a una longitud de onda 261nm, y otra banda de menor intensidad a *ca.* 310nm. Ambas bandas se pueden atribuir a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático.

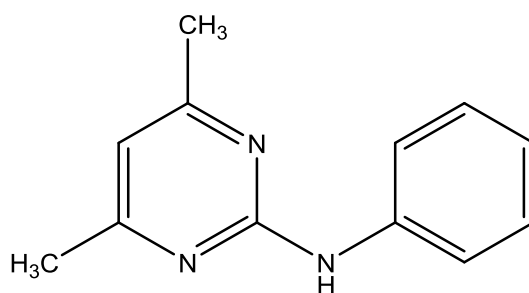


Figura 7 . Estructura del pirimetanil.

Estos resultados muestran la existencia de un grupo susceptible de ionización en la molécula ($pK_a=3,52$) [32] por lo que se decidió realizar estudios a pH natural y pH ácido para comprobar si el estado de ionización de la molécula puede influir en la fotodegradación.

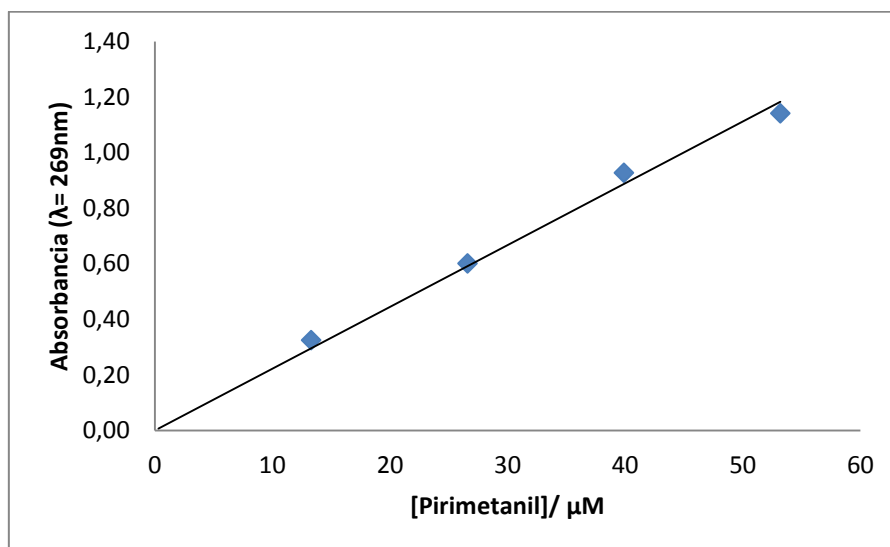
Comprobación de la Ley de Lambert-Beer

Se comprobó la relación lineal entre la propiedad física utilizada para hacer el seguimiento cinético de la reacción, absorbancia, y la concentración mediante el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

donde A es la absorbancia de la disolución a diferentes concentraciones, ε se corresponde con el coeficiente de absortividad molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), l la longitud del paso óptico de la celda de medida (una cubeta de cuarzo de 1cm) y C la concentración del fungicida.

Se prepararon varias disoluciones a diferentes concentraciones y se midió su absorbancia a la longitud de onda del el máximo de absorción ($\lambda=269 \text{ nm}$).



Gráfica 2. Ley de Lambert-Beer para el pirimetanil en disolución acuosa ($\lambda=269\text{nm}$).

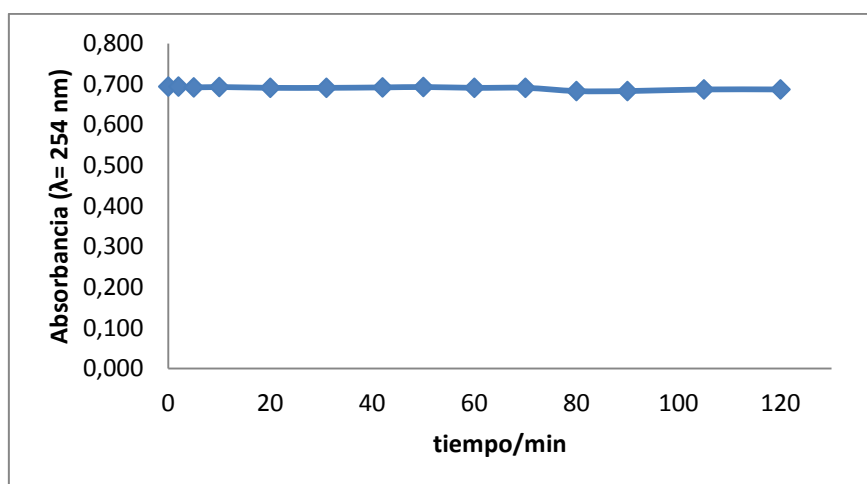
El ajuste de los datos permite comprobar el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer, obteniendo una relación lineal entre la propiedad física medida y la concentración de las disoluciones del fungicida (gráfica 2). El coeficiente de absorptividad molar para el pirimetanil a pH natural es $\epsilon(269\text{nm})=22244\pm 2476 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$.

Estas zonas, al ser las de mayores absorbancias, también son las más sensibles a ligeros cambios en la concentración de los fungicidas, dando lugar a una variación importante en la señal de absorbancia. Por este motivo serán las indicadas para detectar variaciones en la concentración.

4.4.1.2. Fotólisis UV directa del pirimetanil

a) pH natural

El registro de los espectros de absorción UV-Vis resueltos en el tiempo no permiten un adecuado seguimiento del proceso de fotólisis directa. Tras 120 minutos se da por finalizado el experimento al no observar cambios significativos en la señal de absorbancia, como se puede observar en la gráfica 3.



Gráfica 3. Seguimiento cinético mediante medidas de absorbancia de la fotólisis directa por irradiación con luz UV del pirimetanil.

Tal como muestra la gráfica 3, la señal de absorbancia no disminuye, sino que se mantiene constante. Esto puede indicar que la fotodegradación del pirimetanil no está teniendo lugar.

El no detectar cambios en la absorbancia podría ser debido a que los fotoproductos presentasen un espectro de absorción UV-Vis similar al del fungicida de partida, lo que haría solapar las señales y por tanto confundirlas. Para confirmar esta hipótesis, se procedió a un análisis de las muestras mediante cromatografía HPLC-DAD.

Para el análisis mediante HPLC de las muestras de pirimetanil, se optimizó el programa descrito anteriormente en el apartado 4.1. y para el que se obtiene un $t_R=14,15$ min.

A continuación, se muestra a modo de ejemplo, el cromatograma correspondiente a 120 min de fotólisis, en el que sólo aparece la señal correspondiente al fungicida.

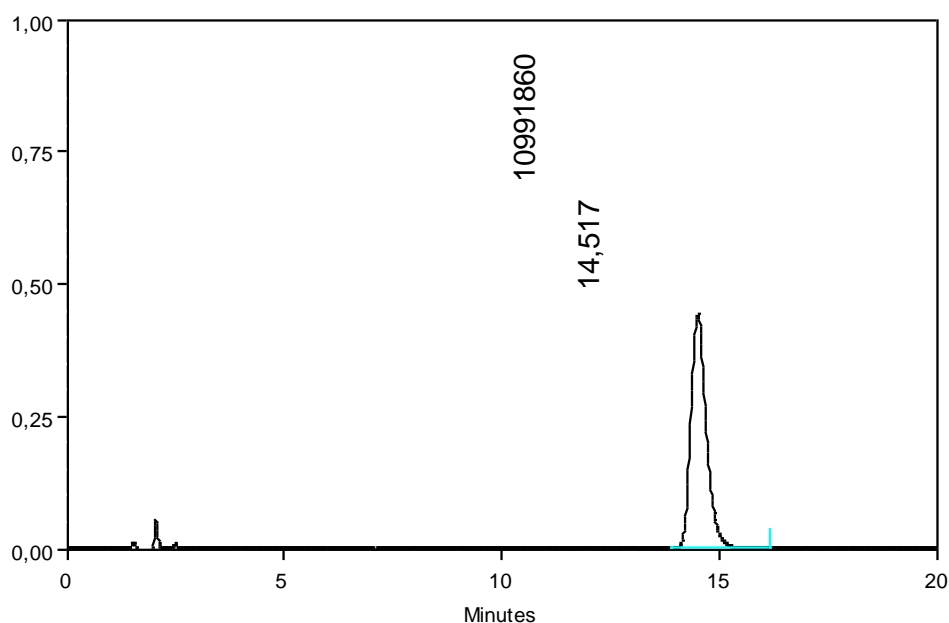
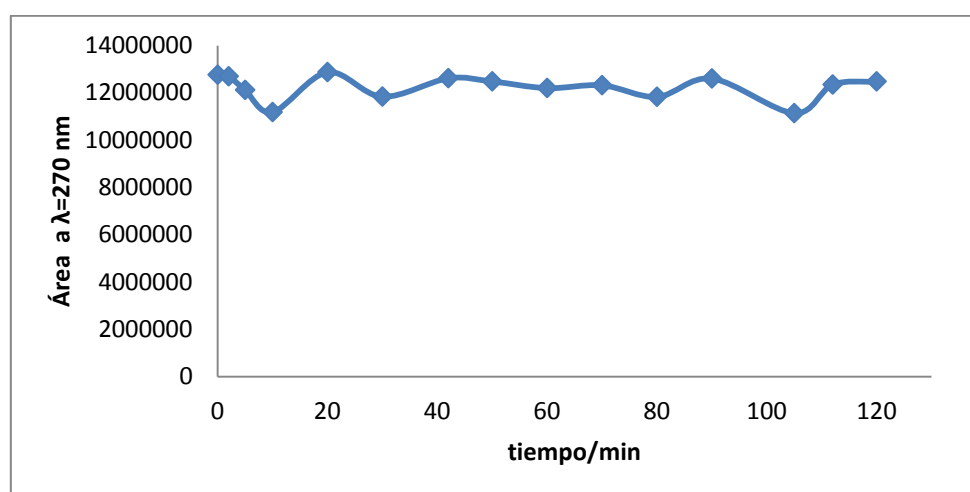


Figura 8 . Cromatograma correspondiente a la fotólisis UV directa de pirimetanil ($t_R= 14,5$ min) a pH natural después de 120 min de reacción.



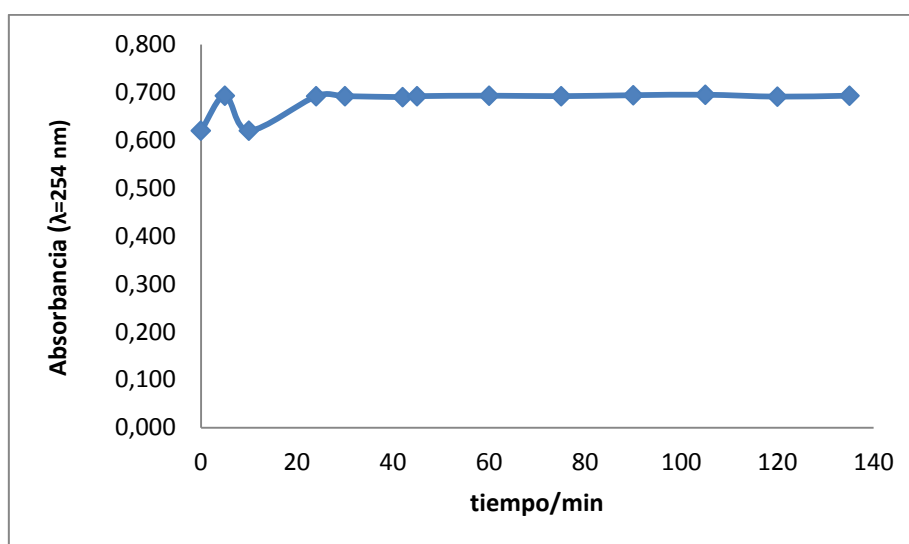
Gráfica 4 . Seguimiento mediante HPLC-DAD de la fotólisis UV directa del pirimetanil a pH natural.

A la vista de la gráfica 4, se confirma la hipótesis formulada con los resultados espectrofotométricos. El pirimetanil no sufre fenómenos de fotodegradación directa con luz ultravioleta en disolución acuosa.

b) pH ácido

Como se ha explicado anteriormente (apartado 4.4.1.1), el espectro de absorción UV-Vis de este fungicida depende del pH del medio ($pK_a=3,52$) [32] lo que indica variaciones en los estados electrónicos que pueden participar en los procesos iniciados por radiación como es la fotodegradación, por ello se realizaron estudios de fotólisis también a pH ácido para comprobar si las diferencias antes mencionadas podrían afectar al proceso.

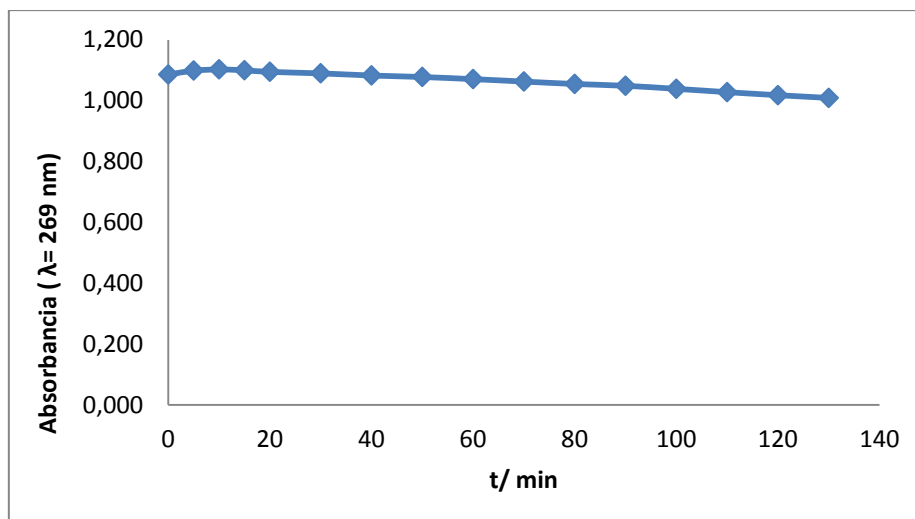
El seguimiento de la reacción a pH ácido, da lugar a un resultado idéntico al que se mostró anteriormente a pH natural, es decir, no se observa una fotodegradación del fungicida por acción de la luz ultravioleta. En la siguiente gráfica se muestra como una vez transcurridos cerca de 140 min la absorbancia permanece constante.



Gráfica 5. Seguimiento cinético de la fotólisis UV directa del pirimetanil a pH ácido

4.4.1.3 Fotólisis visible directa del pirimetanil

Análogamente se hizo el estudio irradiando la muestra de fungicida con luz visible, obteniéndose los mismos resultados que en el apartado anterior.



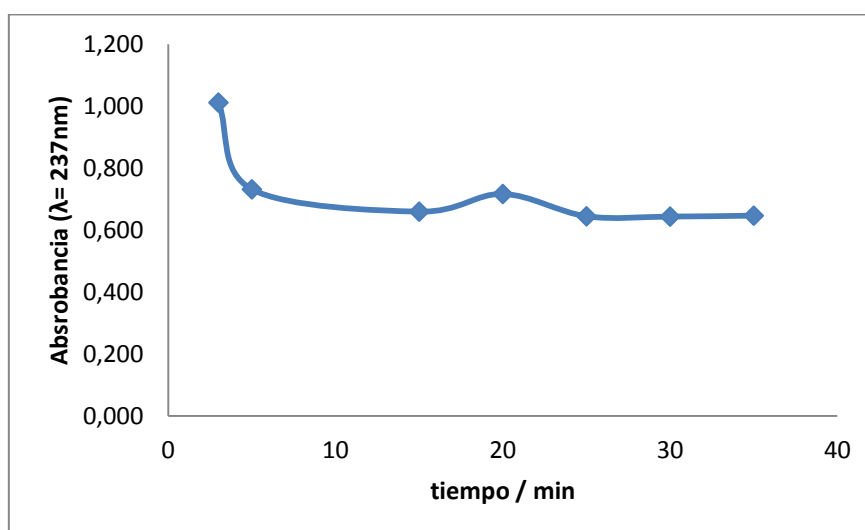
Gráfica 6. Seguimiento cinético de la fotólisis visible directa del pirimetanil a pH natural.

4.4.1.4. Fotocatálisis heterogénea

a) Fase oscura. Estudios de adsorción a pH natural

Antes de comenzar con la irradiación con la lámpara de visible es necesario asegurar que se ha alcanzado la condición de equilibrio para el proceso de adsorción-desorción entre el catalizador y el fungicida. De no ser así al analizar la desaparición del pirimetanil estaríamos midiendo tanto la desaparición del mismo por adsorción como por fotodegradación y transformación en productos.

A continuación se muestra el seguimiento (en ausencia de luz) del proceso de adsorción mediante medidas de espectroscopía UV-Vis. El análisis de adsorción sobre TiO_2 permite determinar el tiempo tras el cual se considera que se ha alcanzado el equilibrio.



Gráfica 7. Seguimiento del proceso de adsorción de pirimetanil sobre TiO_2 .

De la gráfica 7 se deduce que 30 min de fase oscura bastan para alcanzar el equilibrio.

b) Fase lumínica. Fotocatálisis

En la fotocatálisis del pirimetanil se emplearon 750mL de una disolución de concentración 53,20 μM y 750 mg del fotocatalizador TiO_2 .

Se procede como se explicó en el apartado de procedimiento experimental.

El registro de los espectros de absorción UV-Vis resueltos en el tiempo no permite un adecuado seguimiento del proceso de fotocatálisis. Tal y como ocurría durante el estudio de fotólisis directa tras 150 minutos se dio por finalizado el experimento al no observar cambios significativos en la señal de absorbancia. Se hizo también el seguimiento mediante cromatografía líquida de alta resolución para confirmar que no se estuviera fotodegradando y la no observación de cambios en el espectro fuese debida a solapamientos de las bandas de absorción de los fotoproductos y del compuesto de partida.

A continuación, a modo de ejemplo se muestra el cromatograma obtenido para la muestra irradiada en presencia de fotocatalizador transcurridos 150 min de reacción.

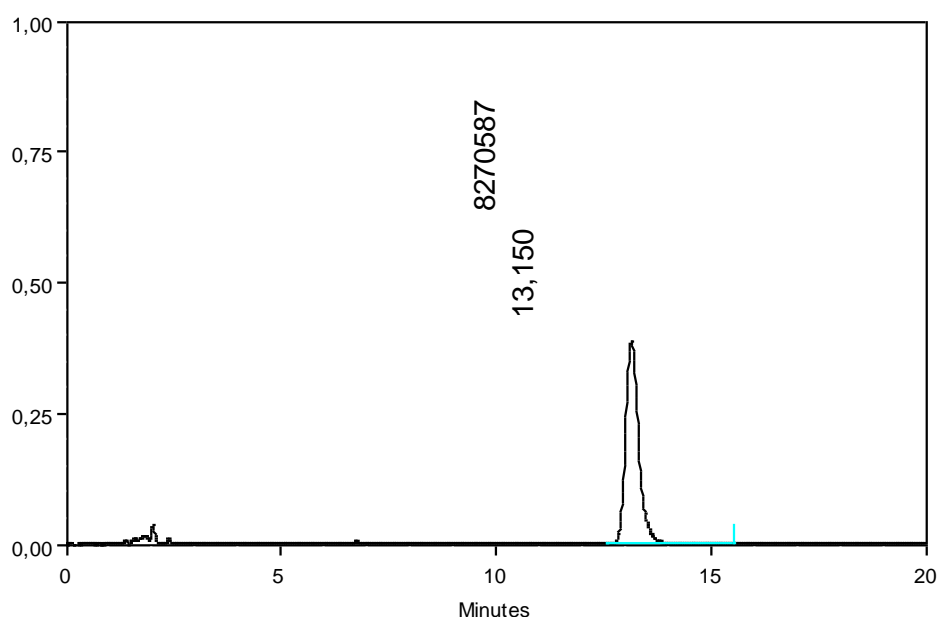


Figura 9. Cromatograma correspondiente a la fotocatálisis de pirimetanil ($t_R = 1,15$ min) a pH natural después de 150 min de reacción.

La única señal que se observa es la correspondiente al pirimetanil que aparece a un tiempo de retención igual a 13,15 min.

En la figura 10 se muestra la variación con el tiempo de irradiación en presencia de fotocatalizador del área correspondiente al pirimetanil a pH natural.

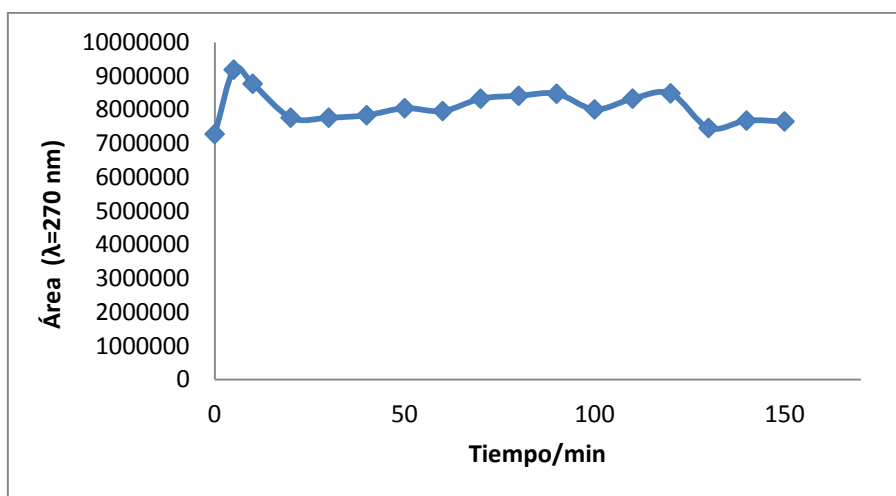


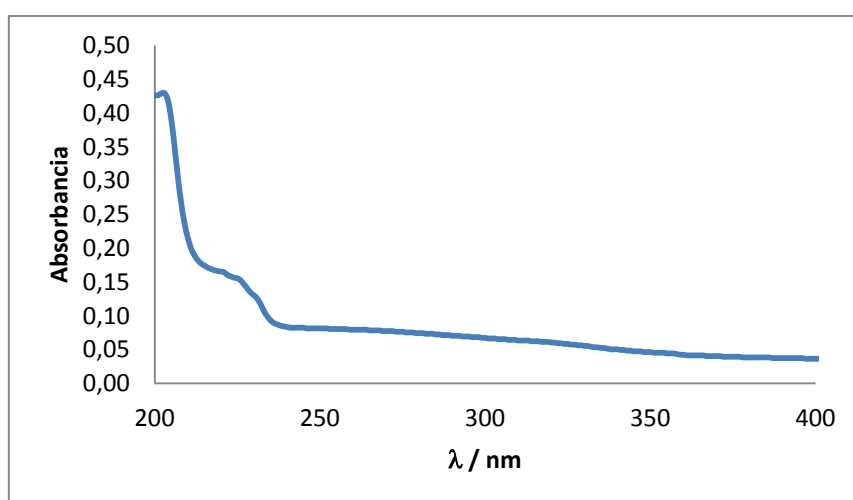
Figura 10. Seguimiento mediante HPLC de la fotocátalisis del pirimetanil en presencia de TiO_2 a pH natural.

Observando los resultados obtenidos en la figura 10, se puede apreciar que el área se mantiene constante, por lo que se puede decir que el pirimetanil no presenta fenómenos de fotocátalisis en presencia de TiO_2 .

4.4.2. Propiconazol

4.4.2.1. Estudio espectrofotométrico

Se realiza la caracterización espectroscópica del compuesto problema (gráfica 8) partiendo de una disolución de propiconazol en agua bidestilada. Se mide el pH “natural” de la disolución, 5,26.



Gráfica 8. Espectro UV-Vis de propiconazol a pH natural.

El espectro muestra dos máximos de absorción *ca.* 200nm y otro a *ca.* 220nm. La primera banda se corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático, y la otra banda se puede atribuir a una transición $n \rightarrow \pi^*$.

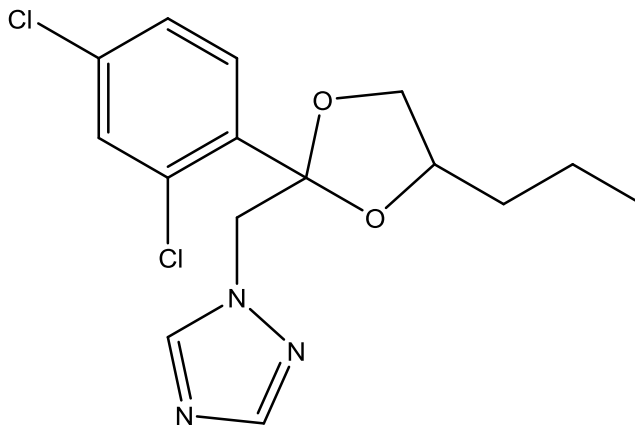
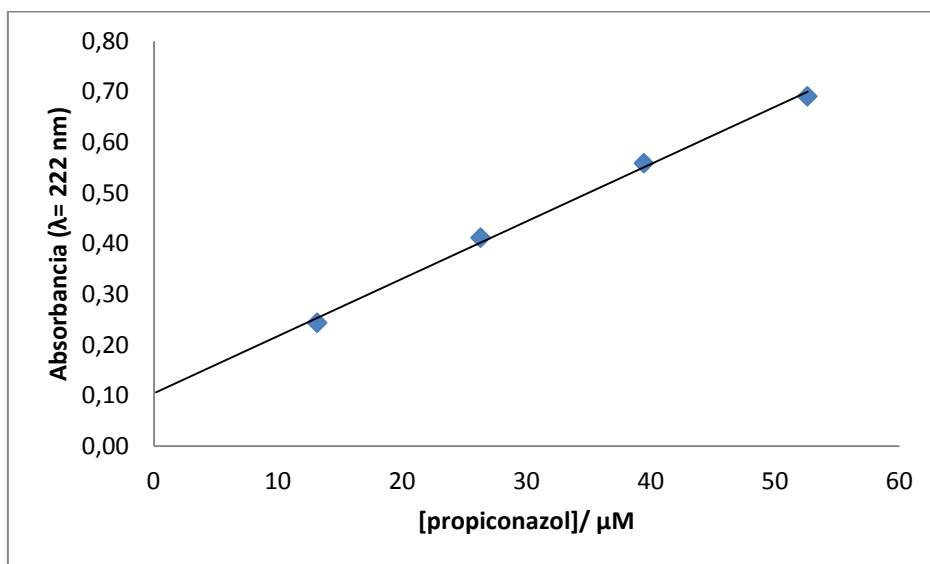


Figura 11 . Estructura del propiconazol.

Comprobación de la Ley de Lambert-Beer

El método a seguir es el mismo que el empleado con el otro fungicida. Se prepararon varias disoluciones a diferentes concentraciones y se midió su absorbancia a la longitud de onda del el máximo de absorción ($\lambda=220\text{nm}$).



Gráfica 9 . Ley de Lambert-Beer para el propiconazol en disolución acuosa.

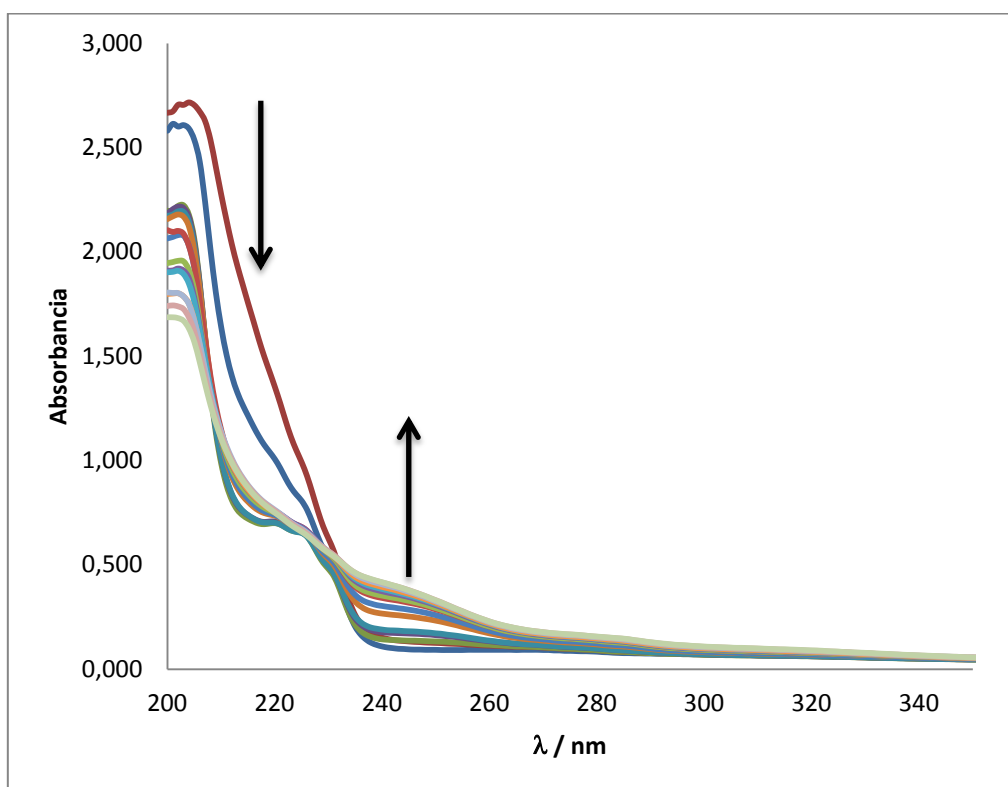
El ajuste de los datos permite comprobar el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer, obteniendo una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de las

disoluciones del fungicida (gráfica 9). El coeficiente de absortividad molar para el propiconazol a pH natural es $\epsilon(220\text{nm})=13960\pm 700 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$.

4.4.1.2. Fotólisis UV directa del propiconazol

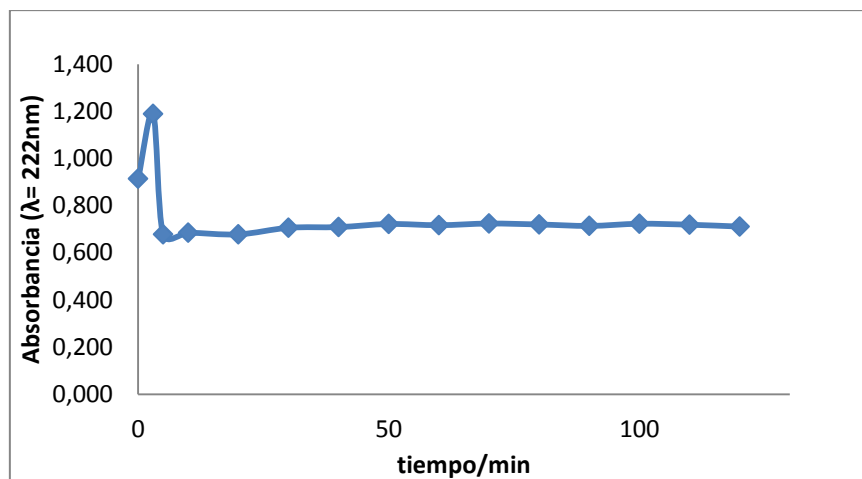
Para la realización de los experimentos de fotólisis UV directa del propiconazol se procedió del mismo modo que el seguido para el pirimetanil.

Los espectros de absorción UV-Vis resueltos en el tiempo varían con tiempo de irradiación con luz ultravioleta como se puede ver en la siguiente gráfica (gráfica 10).



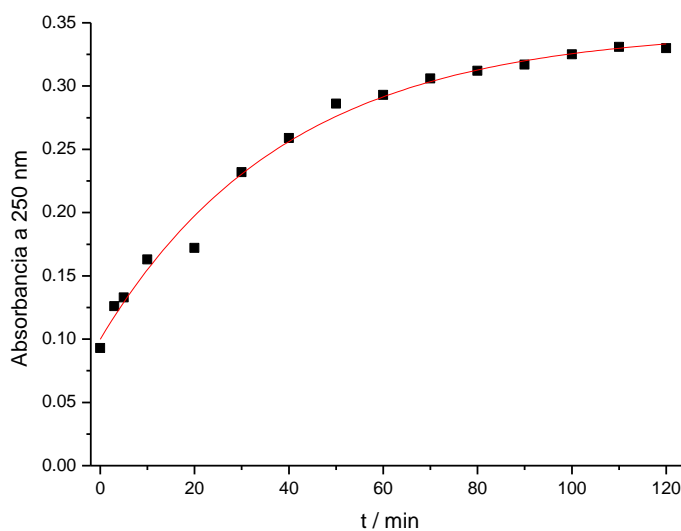
Gráfica 10. Espectro resuelto en el tiempo para la fotólisis UV directa de propiconazol a pH natural.

Tras 10 minutos se observa un claro descenso en la señal de la absorbancia a 222nm, lo que indica la degradación del propiconazol (gráfica 11). Luego se mantiene sin cambios significativos hasta los 120 min, cuando se da por finalizado el experimento.



Gráfica 11. Seguimiento cinético mediante medidas de absorbancia de la fotólisis directa por irradiación con luz UV del propiconazol.

A 250 nm, como se ve en la gráfica 12, se observa un aumento de la absorbancia como consecuencia de la formación de fotoproductos debidos al proceso de fotólisis.



Gráfica 12. Seguimiento cinético mediante medidas de absorbancia de la formación de los fotoproductos para la fotólisis UV directa del propiconazol.

Por tanto a diferencia de lo que ocurría con el pirimetanil, sí se observa que tiene lugar la fotodegradación del fungicida.

Se procede con el análisis cromatográfico de HPLC-DAD, en el que, además de confirmar la degradación del propiconazol, se pueden separar e identificar los fotoproductos.

Para el análisis mediante HPLC de las muestras de propiconazol, se optimizó el programa descrito anteriormente en el apartado 4.1. y para el que se obtiene un $t_R = 6,4$ min.

A continuación, se muestra el cromatograma correspondiente a 60 min de fotólisis (figura 12), en los que se puede apreciar una disminución del área del propiconazol y la aparición de varios fotoproductos.

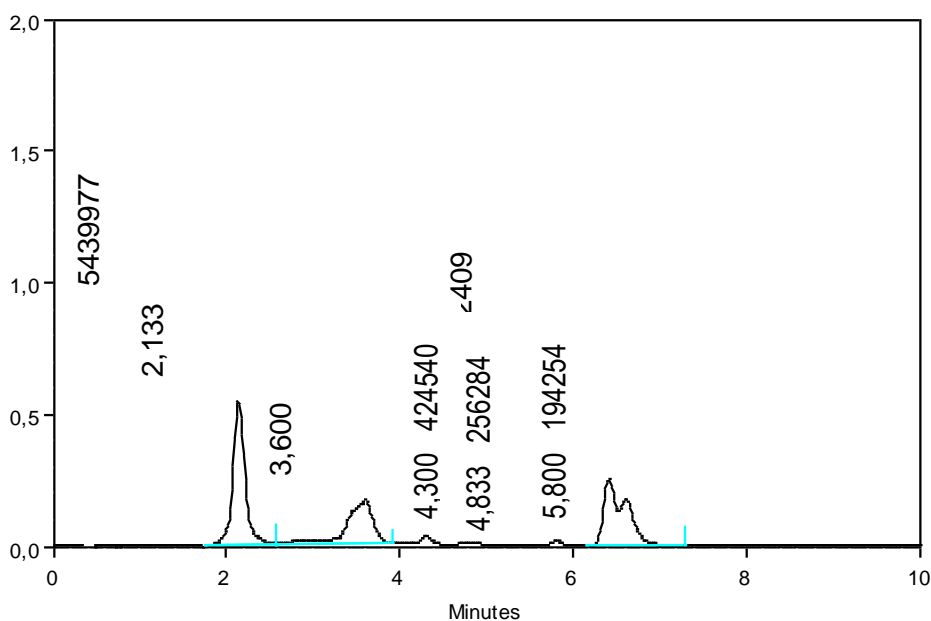
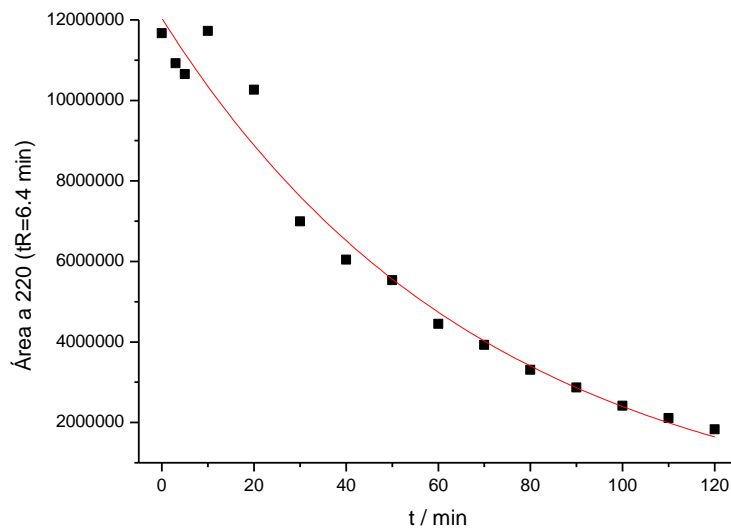


Figura 12. Cromatograma correspondiente a la fotólisis UV directa de propiconazol ($t_R = 6,4$ min) tras 60 min de reacción.

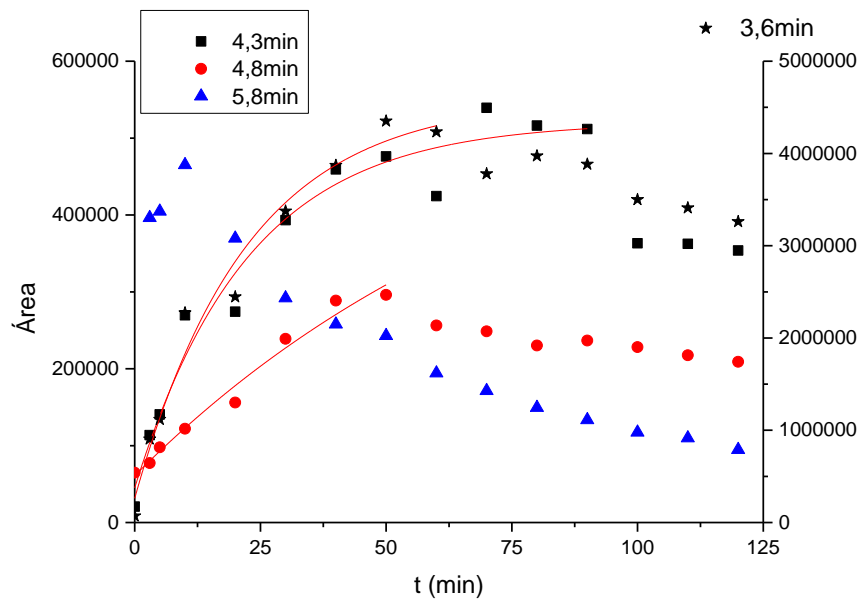
A la vista de los resultados obtenidos mediante cromatografía HPLC, se puede confirmar que el contaminante propiconazol sufre degradación mediante fotólisis directa con luz UV. Así mismo, se aprecia la aparición de fotoproductos y cómo estos aumentan su concentración con el paso del tiempo al prolongarse la irradiación.

El ajuste de las áreas de las señales asociadas al propiconazol (gráfica 13) y a los fotoproductos (gráfica 15) frente al tiempo a una ecuación cinética exponencial de orden uno (4.1) permitió la obtención de las constantes de velocidad asociadas a estos procesos (Tabla 2).

$$y = y_0 + A_1 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (4.1)$$



Gráfica 13 . Seguimiento mediante HPLC-DAD de la fotólisis UV directa del propiconazol a pH natural.



Gráfica 15. Seguimiento mediante HPLC-DAD de la evolución de todos los fotoproductos de la fotólisis de propiconazol a pH natural.

En la gráfica 15, se puede observar como aumenta el área de los fotoproductos hasta llegar a un tiempo que empieza a disminuir, por lo que los propios fotoproductos también se están fotolizando.

Compuesto	k/ min⁻¹
Propiconazol	0,014 ±0,001
Fotoproducto 1	0,04 ±0,01
Fotoproducto 2	0,05 ±0,01
Fotoproducto 3	0,01 ±0,01

Tabla 2. Constantes de velocidad obtenidas para el proceso de fotólisis UV directa de una disolución de propiconazol a pH natural, T = 298 K.

Como se puede ver en la tabla anterior, las constantes cinéticas obtenidas son del mismo orden como cabría esperar al tratarse del mismo proceso.

Una vez confirmada la fotólisis del propiconazol, se determinó el grado de mineralización del mismo mediante la medida del carbono orgánico total (TOC).

t irradiación/min	TOC
0	564,78
120	167,42
200	91,91

Tabla 3. Datos Carbono Orgánico Total (TOC)

De los datos obtenidos del TOC (Tabla 3) se observa una importante disminución del carbono orgánico total, reduciéndose un 83%. Esto indica una importante mineralización de este fungicida por acción de la radiación UV. También hay que tener en cuenta que la degradación de los propios fotoproductos afecta a estos datos, provocando una disminución mayor en los mismos.

Para identificar los fotoproductos se analizó mediante HPLC-MS una muestra de la disolución tomada tras 60 minutos de irradiación UV. El cromatograma muestra, además de la señal asociada al propiconazol ($t_R = 7,90$), otras señales de menor área a distintos tiempos de retención (figura 13).

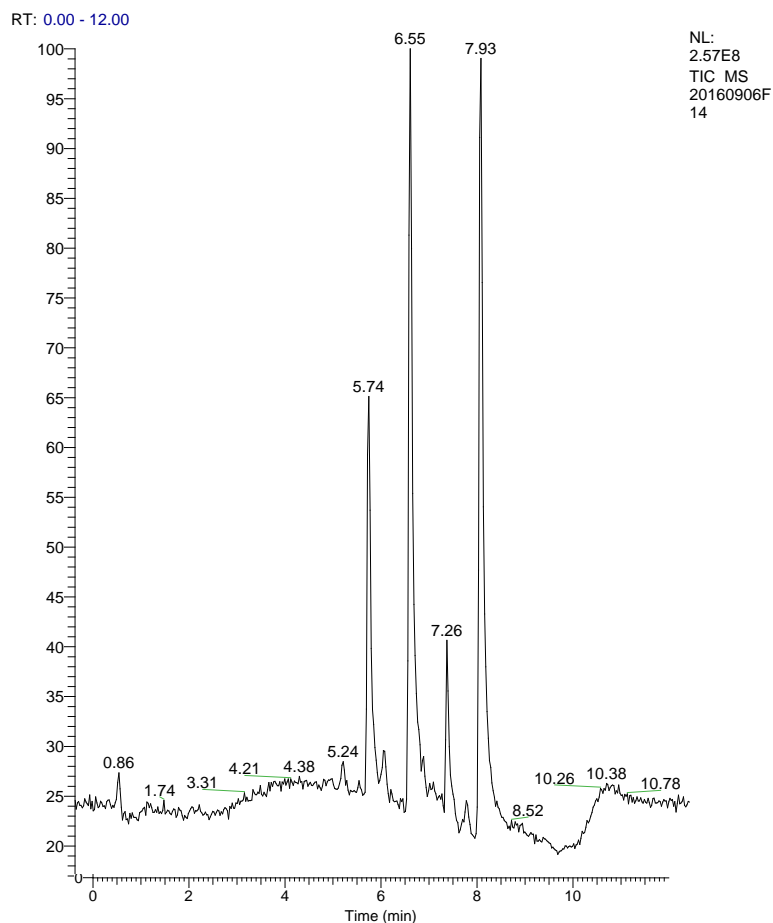


Figura 13. Cromatograma HPLC-MASAS correspondiente a la fotólisis UV directa del propiconazol a $t=60$ min.

Del análisis de los cromatogramas y los correspondientes espectros de masas, se identificaron los siguientes compuestos como posibles fotoproductos (Tabla 4).

En la figura 14 se muestran las estructuras de los posibles fotoproductos encontrados para la fotólisis UV directa de este fungicida y que podemos encontrar en la bibliografía consultada [33].

Compuesto	t_R /min	Fórmula molecular	Ion molecular m/z ($[M+H]^+$)
propiconazol	7.93	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	342
1	6.05	$C_{15}H_{16}ClN_3O_2$	306
2	6.55	$C_{15}H_{18}ClN_3O_3$	324
3	5.70	$C_{10}H_8ClN_3O$	238

Tabla 4. Datos obtenidos del análisis de los cromatogramas de HPLC-MS

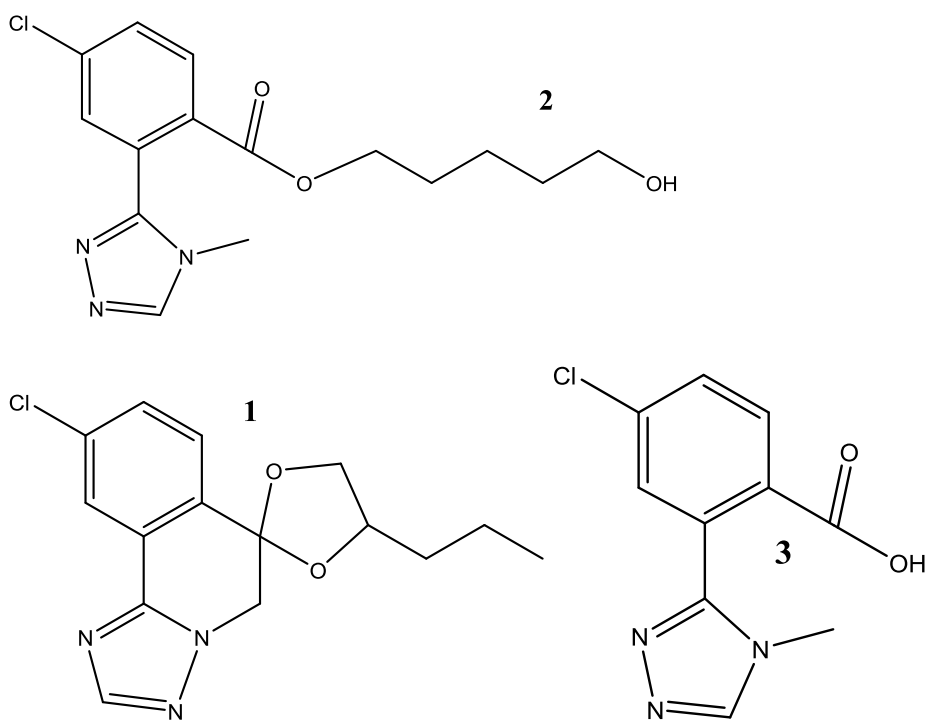
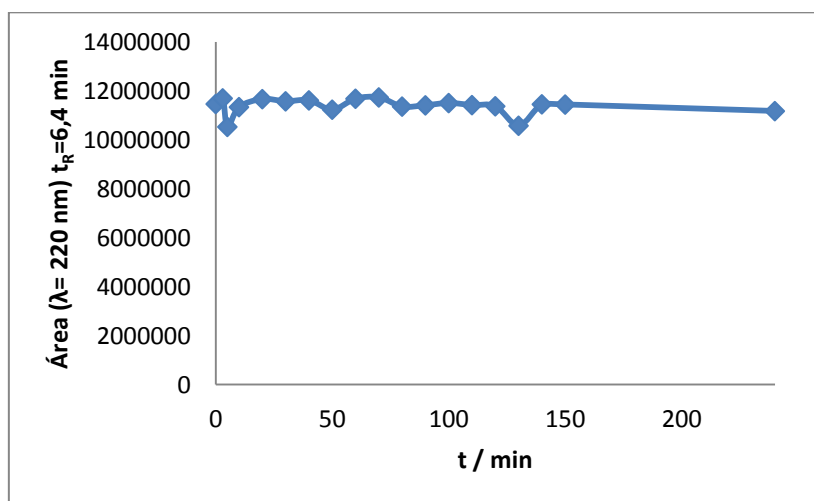


Figura 14. Estructuras de los posibles fotoproductos para la fotólisis UV directa de propiconazol a pH natural.

4.4.1.3. Fotólisis Visible directa del propiconazol

Análogamente se hizo el estudio irradiando la muestra de fungicida con luz visible, y a la vista de los resultados que se muestran en la gráfica 16, no hay fotólisis por luz visible para este fungicida, como cabría esperar debida a la baja absorbancia de este compuesto a la longitud de onda de emisión de la lámpara de Hg de media presión.



Gráfica 16. Seguimiento mediante HPLC-DAD para la fotólisis visible de propiconazol a pH natural.

4.4.1.4. Fotocatálisis heterogénea

Fase lumínica. Fotocatálisis

En la fotocatálisis de propiconazol se emplearon 750mL de una disolución de concentración 50,26 μM y 750 mg del fotocatalizador TiO_2 (1g/L).

Se procede con el experimento como se explicó en el apartado de procedimiento experimental.

A continuación (figura 15), a modo de ejemplo, se muestra el cromatograma obtenido para la muestra irradiada en presencia de fotocatalizador transcurridos 130 min de reacción. La única señal que se observa es la correspondiente al propiconazol que aparece a un tiempo de retención igual a 6,4 min.

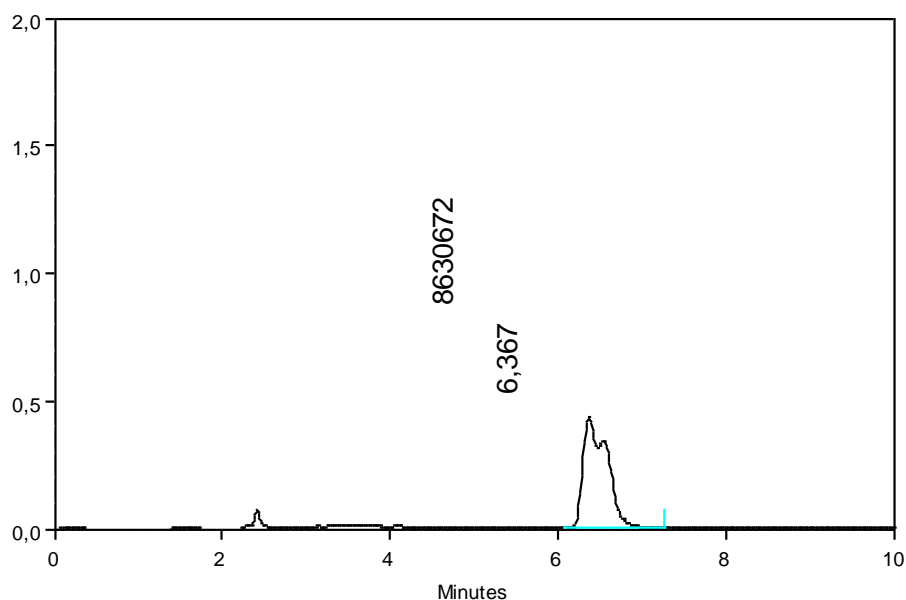
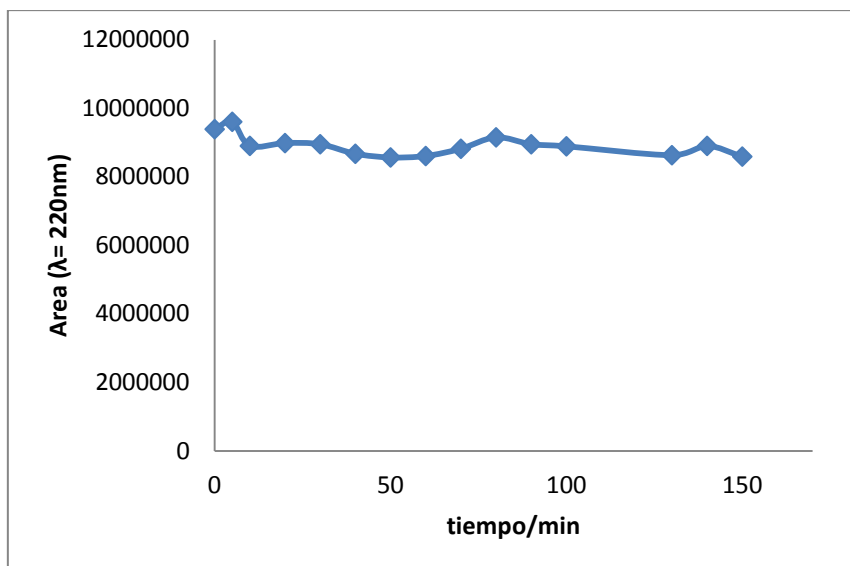


Figura 15. Cromatograma correspondiente a la fotocatálisis de propiconazol ($t_r = 6,4$ min) a pH natural después de 130 min de reacción.

En la gráfica 17 se muestra la variación con el tiempo de irradiación en presencia de fotocatalizador del área correspondiente al propiconazol a pH natural.



Gráfica 17. Seguimiento mediante HPLC de la fotocatalisis del propiconazol en presencia de TiO_2 .

Observando los resultados obtenidos en la gráfica 16, se puede apreciar que el área se mantiene constante dentro de un rango, no se ve afectada en gran medida a lo largo del experimento, por lo que se puede decir que, al igual que en el caso del pirimetanil, el propiconazol no presenta variación significativa en el área, por lo que se entiende que su concentración no disminuye, lo que indica que este fungicida tampoco sufre fotocatalisis en presencia de TiO_2 .

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este trabajo fin de grado se ha llevado a cabo el estudio de fotólisis directa UV, visible y fotocátalisis usando como catalizador el TiO_2 de dos fungicidas pos-cosecha de cítricos: pirimetanil y propiconazol en agua destilada y en diversas condiciones de pH.

Del trabajo realizado se derivan las siguientes conclusiones:

En el estudio de fotodegradación del pirimetanil:

- 1.- No se observa fotodegradación del fungicida utilizando fotólisis directa con luz ultravioleta a pH natural, encontrándose que en el tiempo de medida la concentración del mismo permanece constante. El pH no afecta al proceso de degradación.
- 2.- No se observó fotólisis directa por irradiación con luz visible a pH natural.
- 3.- El fungicida se adsorbe un 32% sobre la superficie del TiO_2 .
- 4.- No se fotodegrada mediante fotocátalisis en presencia de TiO_2 a pH natural.

En el estudio de fotodegradación del propiconazol:

- 1.- Se produce fotodegradación con luz UV, siendo la constante de velocidad para el proceso: $0,014 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$.
- 2.- Los análisis de TOC indican que existe una mineralización importante, reduciéndose el carbono orgánico total en un 83%.
- 3.- A partir de los resultados de HPLC-MS, se han identificado los posibles productos de fotodegradación por luz visible.
- 4.- No se observó fotólisis directa por irradiación con luz visible a pH natural.
- 5.- No se observó el proceso fotocatalítico en presencia de TiO_2 a pH natural.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Durante o desenvolvemento de este traballo de fin de grado levouse a cabo o estudo de fotólise directa UV, visible e fotocátalise usando como catalizador o TiO_2 de dous fungicidas pos-cosecha de cítricos: pirimetanil e propiconazol en auga bidestilada e en condicións diversas de pH.

Do traballo realizado deriváronse as seguintes conclusións:

No estudo da fotodegradación do pirimetanil:

- 1.- Non se observou fotodegradación do fungicida empregando fotólise directa con luz ultravioleta a pH natural, atopándose que no tempo de medida a concentración do mesmo permanece constante. O pH non afecta ao proceso de degradación.
- 2.- Non se observou fotólise directa por irradiación con luz visible a pH natural.
- 3.- O fungicida adsórbese un 32% sobre a superficie do TiO_2 .
- 4.- Non se fotodegrada mediante fotocátalise en presenza de TiO_2 a pH natural.

No estudo da fotodegradación do propiconazol:

- 1.- Prodúcese fotodegradación con luz UV, sendo a constante de velocidade para o proceso: $0,014 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$.
- 2.- Os análises TOC indican a existencia dunha mineralización importante, reducíndose o carbono orgánico total nun 83%.
- 3.- A partires dos resultados de HPLC-MS, indentificáronse os posibles produtos de fotodegradación por luz visible.
- 4.- Non se observou fotólise directa por irradiación con luz visible a pH natural.
- 5.- Non ten lugar o proceso fotocatalítico en presenza de TiO_2 a pH natural.

CHAPTER 5. CONCLUSIONS

During the development of this final project it has been carried out the study of UV direct photolysis, VIS direct photolysis, and photocatalysis using as catalyst TiO₂ two fungicides postharvest citrus: pyrimethanil and propiconazole in distilled water and in various pH conditions.

The findings of this study were as follows:

In the study of photodegradation of pyrimethanil:

1. Is not observed photodegradation of fungicide using direct photolysis with ultraviolet light at natural pH. At the measurement time the concentration remains constant. The pH does not affect the degradation process.
2. No direct photolysis was observed by irradiation with visible light natural pH.
3. The fungicide is adsorbed 32% on the surface of TiO₂.
4. It does not photodegradable by photocatalysis in the presence of TiO₂ at natural pH.

In the study of photodegradation of propiconazole:

1. Photodegradation occurs with UV light, being the rate constant for the process: $0.014 \pm 0.001 \text{ min}^{-1}$.
2. TOC analyzes indicate that there is significant mineralization, reducing the total organic carbon by 83%.
3. From the results of HPLC-MS, have been identified possible photoproducts by visible light.
4. No direct photolysis was observed by irradiation with visible light at natural pH.
5. The photocatalytic process was not observed in the presence of TiO₂ at natural pH.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] *Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos*". (1997) (Estudio FAO: Riego y drenaje - 55) <http://www.fao.org/docrep>
- [2] C.D.S. Tomin, "The Pesticide Manual, a World Compendium", 11a Edición. British Crop Protection Council. Croydon, UK, 1997.
- [3] L.A. Albert, *Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo*. II Simposio Internacional Sobre Agricultura Sostenible. México D.F., 1998.
- [4] Metcalf & Eddy, inc. *Ingeniería de aguas residuales*, McGraw-Hill, Madrid (1995).
- [5] W. H. Glaze. *Environmental Science and Technology* 21 (1987) 224-230.
- [6] F. J. Beltrán, J. F. García-Araya, P. Álvarez. *Ozone Science and Engineering* 19 (1997) 513-526.
- [7] N. H. Ince, I. G. Apikyan. *Water Research* 34 (2000) 4169-4176
- [8] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.
- [9] S. Esplugas, J. Jiménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez. *Water Research* 36 (2002) 1034-1042.
- [10] O. Makogon, R. Fliount, K. D. Asmus. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 3 (1998) 11-21.
- [11] X. Domenech, W. F. Jardim, M. I. Litter. *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea*. Documentos CIEMAT (2004).
- [12] Canle L., M., Fernández, M., Martínez, C., & Santaballa, J. (2012). (Re)Greening photochemistry: using light for degrading persistent organic pollutants. *Rev Environ SciBiotechnol*.
- [13] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, <http://www.iupac.org>.
- [14] Fujishima. (1999). *Photocatalysis, fundamentals and applications*. Tokyo: BKC.
- [15] A. Fujishima, K. Honda. *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [16] S. Malatoa, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonadoa, J. Blancoa, W. Gernjakb. *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. *Catalysis Today*, Volume 147, Issue 1, 15 September 2009, Pages 1–59.

- [17] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177.
- [18] 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.
- [19] Bielski B, Cabelli D, Arudi R, Ross A. Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **14** (1985) 1041-1100.
- [20] Koppenol, W. H. and Butler, J. Energetics of interconversion reactions of oxyradicals. *Adv. Free Radical Biol. Med.* **1** (1985) 91–131.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] I. K. Konstantinou, V. A. Sakkas, T. A. Albanis. *Water Research* 36 (2002) 2733-2742 , [60] U. I. Gaya, A. H. Abdullah. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12.
- [24] M. A. Fox, M. T. Dulay. *Chemical Reviews* 93 (1993) 341-357.
- [25] R. Dagherir, P. Drogui, D. Robert. *Industrial and Engineering Chemical Research* 52 (2013) 3581-3599.
- [26] Herrmann, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, (1999). 53, 115–129.
- [27] Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O., Li, D., & Abe, R. (2010). *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chem*, 216, 179-182.
- [28] David Maria Tobaldi, Robert C. Pullar, Maria P. Seabra, J. A. Labrincha, Fully Quantitative X-ray Characterisation of Evonik Aeroxide TiO₂ P25®, *Materials Letters* 122:345, 2014, DOI: 10.1016/j.matlet.2014.02.055.
- [29] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, 2004.
- [30] (C. Martínez, M. Canle, M. I. Fernández, J. A. Santaballa, J Faria, Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites *Applied Catalysis B: Environmental* (2011) 102 (3), 563-571.

[31] Marques, Machado, Faria, & Silva, 2010.

[32] PPDB: Pesticide Properties DataBase,
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/573.htm>

[33] Vialaton D, Pilichowski JF, Baglio D, Paya-Perez A, Larsen B, Richard C. Phototransformation of propiconazole in aqueous media. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49 (11), pp 5377–5382.