



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Facultade de Ciencias

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

Evaluación de procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes emergentes en efluentes de aguas residuales

Avaliación de procesos de oxidación avanzada para a eliminación de contaminantes emerxentes en efluentes de augas residuais

Evaluation of advanced oxidation processes for the elimination of emergent pollutants in sewage effluents

Mario Pedreira Díaz

Curso: 2020 - 2021. Convocatoria: Septiembre

ÍNDICE

Resumen / Resumo / Abstract.....	4
Palabras clave / Palabras chave / Key words.....	5
1. Introducción.....	5
1.1. Contaminantes orgánicos en aguas.....	5
1.2. Tratamiento de aguas residuales.....	7
1.3. Procesos de oxidación avanzada.....	9
2. Objetivos.....	12
3. Antecedentes.....	12
4. Cronograma.....	14
5. Material e métodos.....	15
5.1. Material y reactivos.....	15
5.2. Fotólisis.....	16
5.3. Fotocatálisis y adsorción.....	17
6. Resultados y discusión.....	18
6.1. Fotólisis.....	18
6.2. Fotocatálisis.....	26
6.3. Adsorción.....	28
7. Conclusiones/Conclusión/Conclusions.....	30
8. Bibliografía.....	32

RESUMEN

Los efluentes de aguas residuales presentan contaminantes emergentes que deben ser tratados, como los herbicidas diquat y glifosato. El objetivo de este trabajo es la degradación de esos herbicidas mediante procesos de oxidación avanzada como lo son la fotólisis y la fotocatalisis. Como parte esencial del proceso de fotocatalisis, también se realizó el estudio de la adsorción de los herbicidas sobre el fotocatalizador. Las medidas de seguimiento se realizaron en un espectrofotómetro, se midió la cantidad de carbono orgánico total y se tomaron valores de pH al inicio y final de cada reacción.

RESUMO

Os efluentes de augas residuais presentan contaminantes emerxentes que deben ser tratados, como os herbicidas diquat e glifosato. O obxectivo deste traballo é a degradación desos herbicidas mediante procesos de oxidación avanzada como o son a fotólisis e a fotocatalisis. Como parte esencial do proceso de fotocatalise, tamén se realizou o estudo da adsorción dos herbicidas sobre o fotocatalizador. As medidas de seguimento leváronse a cabo nun espectrofotómetro, mediuse a cantidade de carbono orgánico total e tomáronse valores de pH ao inicio e final de cada reacción.

ABSTRACT

Wastewater effluents present emerging pollutants that deserve treatment, such as diquat and glyphosate, both classified as herbicides. The main objective of this work is the degradation of these herbicides through advanced oxidation processes such as photolysis and photocatalysis. As an essential part of the photocatalysis process, the adsorption of the herbicides onto the photocatalyst was also carried out. Follow-up measurements were carried out in a spectrophotometer, the amount of total organic carbon was measured, and pH values were taken at the beginning and end of each reaction.

PALABRAS CLAVE: diquat, glifosato, aguas residuales, fotólisis, fotocatalisis, adsorción

PALABRAS CHAVE: diquat, glifosato, augas residuais, fotólisis, fotocatalisis, adsorción

KEY WORDS: diquat, glyphosate, wastewater, photolysis, photocatalysis, adsorption

1. Introducción

Este TFG desarrollado en el Grupo React!, está coordinado con el TFG FV_09: "Oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes emergentes en agua: evaluación como agua de riego pre y post tratamiento", desarrollado en el Grupo GIBE, en el cual se estudió el efecto del riego de *Brassica rapa* y *Lolium perenne* con aguas residuales y los contaminantes diquat y glifosato. Se estudió la capacidad de germinación de las semillas, así como la capacidad de fotosíntesis y cantidad de fenoles totales de plantas adultas regadas con las diferentes disoluciones ya preparadas.

1.1. Contaminantes orgánicos en aguas

Los contaminantes orgánicos constituyen compuestos químicamente activos de origen principalmente industrial, aunque también antropogénico. De modo muy general, contienen compuestos aromáticos y poliaromáticos, fármacos, productos de uso personal y casero, surfactantes, pesticidas, etc. Muchas de estas sustancias son altamente persistentes. Las aguas residuales pueden ser tratadas para eliminar estos y otros compuestos que afectan a la flora y fauna, al medio natural y a la salud.

En este trabajo se estudia y ensaya una posible tecnología el tratamiento de herbicidas (glifosato y diquat) para el uso posterior del agua tratada para el riego de dos especies de plantas.

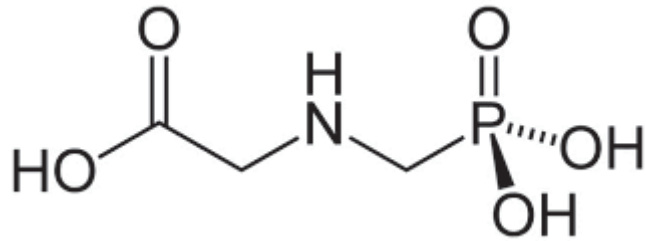


Figura 1. Estructura del glifosato

El glifosato se trata de un compuesto organofosforado con estructura análoga al aminoácido glicina. Es el herbicida más usado en el mundo desde hace varias décadas, aplicado en horticultura y en áreas no cultivadas para eliminar malas hierbas.

Este compuesto es absorbido por las hojas y mínimamente por las raíces, por lo que afecta a plantas en pleno crecimiento, no a semillas. Interacciona en las plantas inhibiendo la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato (EPSP), lo cual bloquea la ruta del ácido shikímico, a través de la cual las plantas sintetizan los aminoácidos fenilalanina, tirosina y triptófano. Estos aminoácidos aromáticos son esenciales para la síntesis proteica y para el crecimiento de la planta, por lo que su ausencia supone el deterioro irreversible de esta hasta su muerte.¹

La ausencia de la ruta del ácido shikímico en mamíferos explica los bajos niveles de toxicidad del glifosato en estos.² La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) de la **OMS** lo ha incluido en marzo de 2015 en un listado calificándolo como «probable **carcinógeno**» humano (grupo 2A), la misma categoría que el consumo de carnes rojas. La mala interpretación de dicho informe generó una gran alarma, que aún continúa hoy en día.

Actualmente, la venta y uso del glifosato están permitidos en la Unión Europea hasta el 15 de diciembre de 2022, por lo que se puede usar como sustancia activa en productos de protección de plantas.

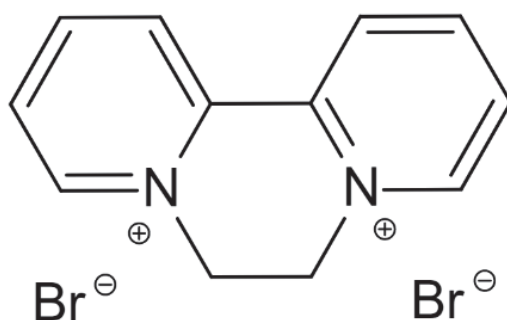


Figura 2. Estructura del dibromuro de diquat

El diquat se trata de un compuesto de amonio cuaternario ampliamente usado como herbicida no selectivo y desecador de plantas, afectando principalmente a plantas anuales de hojas anchas. En disolución se trata de un compuesto hidrofílico doblemente cargado, con aniones de fluoruro o bromuro como habituales contraiones.

La absorción de diquat por parte de las plantas causa una desviación de la cadena de transporte electrónico del fotosistema I al adquirir electrones, produciendo la inhibición de la reducción de NADP^+ y obteniéndose un radical reducido de diquat.³ Dicha alteración fotosintética resulta irreversible para la planta.

En mamíferos, el diquat presenta toxicidad aguda, con consecuencias fatales tras su ingesta; este pesticida actúa mediante reacciones de oxidación-reducción cíclicas, produciendo especies oxigenadas reactivas y un agotamiento de NADPH, afectando principalmente a los riñones.⁴

La venta de diquat fue prohibida por la Comisión Europea en 2019, permitiendo el uso de cantidades preexistentes del mismo hasta el 4 de febrero de 2020.

1.2. Tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales de origen industrial presentan partículas en suspensión, coliformes, aceites, grasas, arenas, sustancias químicas, etc. Para su devolución a un cauce de río o al mar, en el medio natural, o para la reutilización de estas se deben seguir una serie de

tratamientos en su depuración. Los sólidos de mayor tamaño, grasa y arena se eliminan por filtración en el pretratamiento, aireando las aguas con el objetivo de reducir los compuestos orgánicos volátiles presentes en las mismas.

La Directiva 91/271/EEC clasifica los tratamientos de aguas residuales de origen urbano en primarios, secundarios y terciarios.⁵

El tratamiento primario consiste en la eliminación de sólidos en suspensión. Mediante flotación se pueden retirar aceites, grasas y espumas en la superficie; la sedimentación o decantación se usa para separar los sólidos de mayor densidad que caen al fondo por gravedad; la floculación o coagulación consiste en la adición de sustancias químicas que reaccionen con las partículas coloidales en suspensión, de forma que el producto obtenido precipite para facilitar su separación; también se puede usar una filtración en un medio poroso con un tamaño de partícula determinado, con el objetivo de reducir al máximo las partículas presentes en suspensión.⁶

El tratamiento secundario se usa para la degradación de la materia orgánica en disolución mediante procesos aeróbicos y anaeróbicos. Los sistemas aerobios consisten en tanques en los que se burbujea oxígeno, los cuales presentan un lecho bacteriano, lodos activos o filtros verdes⁶. En cuanto a los sistemas anaeróbicos, los tanques se encuentran cerrados para evitar la entrada de oxígeno, de forma que las bacterias anaerobias produzcan la fermentación de la materia orgánica.

Por último, el tratamiento terciario se usa para eliminar agentes patógenos, de los cuales las bacterias fecales suelen ser las más frecuentes. En esta etapa se puede clorar el agua, aplicar radiación ultravioleta (considerado el método más eficaz para eliminar microorganismos), usar ósmosis inversa o intercambio iónico.⁶

Además de los métodos comentados anteriormente se siguen investigando otros que permitan un mayor porcentaje de depuración, como los procesos de oxidación avanzada o biodegradación usando hongos.

1.3. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada engloban toda una serie de métodos oxidativos que hacen uso de especies altamente reactivas y muy poco selectivas, que degradan eficazmente buena parte de los contaminantes presentes en disolución.

El proceso de fotólisis mediante luz UV de una disolución acuosa es costoso (lámparas de Hg, Xe o D₂). De forma natural, la radiación UV que llega a la atmosfera es un porcentaje bajo, de forma que debe aplicarse mediante lámparas de emisión UV. Los pesticidas para tratar son relativamente estables bajo luz solar, pero se descomponen al aplicar radiación UV.

La fotodegradación comienza con la absorción de un fotón (hv) por parte de la molécula, el cual pasa a estado excitado (inestable, puede producirse homólisis, heterólisis o fotoionización):



Figura 3. molécula absorbe un fotón



Figura 4. Homólisis de la molécula



Figura 5. Heterólisis de la molécula



Figura 6. Fotoionización de la molécula

Las aguas residuales también suelen presentar especies inorgánicas en mayor concentración (nitrato, nitrito, bicarbonato, cloruro, etc.), las cuales pueden afectar a la tasa de fotodegradación, pues generan radicales que favorecen la oxidación o reaccionan con radicales hidroxilo, inhibiendo la fotodegradación.

Por otra parte, los procesos de fotocatalisis implican que la sustancia orgánica de interés sea adsorbida en la superficie de un fotocatalizador, el cual suele presentar un semiconductor en su composición (TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , ZnS , CdS). Estos materiales presentan la posibilidad de que se dé una transferencia electrónica entre dos niveles separados por un gap de energía (E_G), con la banda de valencia llena de electrones y la banda de conducción vacía por completo.

Este proceso requiere de fotones con energía similar o mayor a la separación energética entre las bandas ($h\nu \geq E_G$) que se iluminan sobre una molécula AB , en la cual los electrones (e^- , reductor) de la banda de valencia pasan a la banda de conducción, generando un hueco (h^+ , oxidante); este representa la vacante de un electrón.

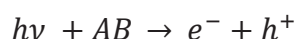


Figura 7. Formación de pares electrón-hueco

Una vez formados los pares electrón-hueco, la polarización creada es inestable, produciéndose una neutralización de los pares y liberación de calor; sin embargo, aquellos pares que alcanzan la superficie del fotocatalizador pueden llevar a cabo reacciones redox. El soluto o disolvente de una disolución puede adsorberse al fotocatalizador, produciéndose reacciones de oxidación-reducción dependiendo de los potenciales redox de las sustancias en cuestión.

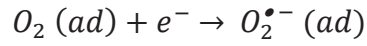
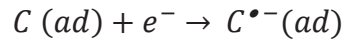


Figura 8. Molécula se reduce al aceptar un electrón de la banda de conducción

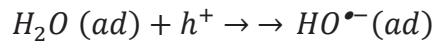
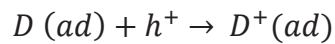


Figura 9. Molécula se oxida al donar un electrón a la banda de valencia (h^+)

Al aplicar radiación con una determinada longitud de onda a una molécula, se produce la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y la formación de un radical hidroxilo.

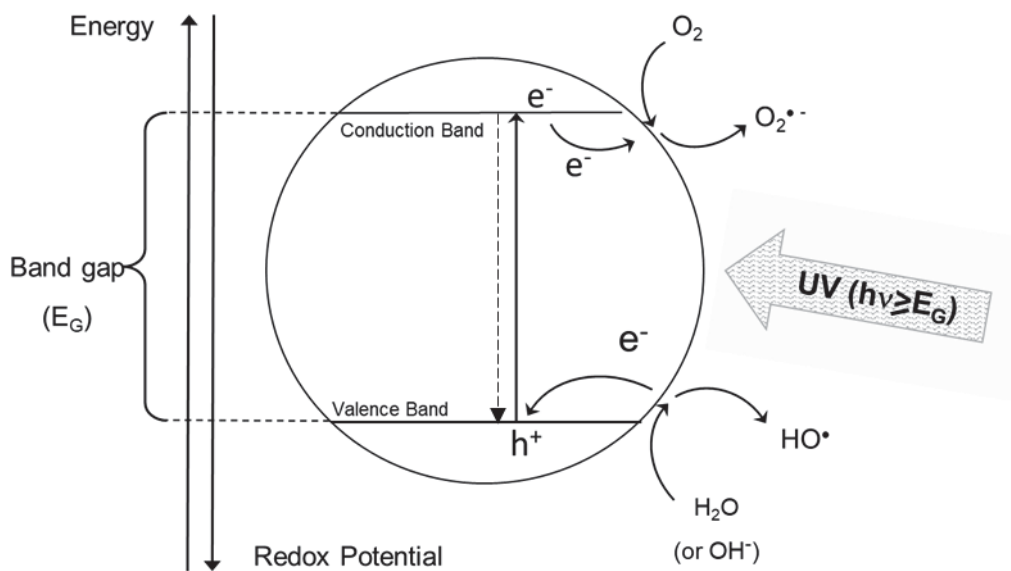


Figura 10. Mecanismo de fotocatalisis

Se puede producir una recombinación si el electrón promocionado regresa a la banda de valencia; en caso de no producirse, los pares electrón-hueco se separan y migran a la superficie del fotocatalizador, donde pueden interaccionar el oxígeno con un electrón para producir un radical superóxido y agua con un hueco para formar el radical hidroxilo.

La formación de radicales hidroxilo, altamente reactivos y muy poco selectivos, con E^0 ($\text{HO}^\bullet + e^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$) = 2.730 ± 0.017 V vs. NHE.⁷

2. Objetivos

Los objetivos de este trabajo consisten en:

- comprobar la eficacia de degradación de los contaminantes diquat y glifosato en una matriz de aguas residuales de origen industrial mediante el uso de procesos de oxidación avanzada, específicamente fotólisis UV, fotocátalisis y adsorción sobre fotocatalizador
- estudiar la influencia de varios parámetros, como la absorbancia, pH y la presencia / ausencia de materia orgánica en los procesos antes mencionados
- realizar una comparación entre los métodos utilizados para comprobar cuál presenta una mayor eficiencia en la degradación de los contaminantes tratados, considerando el tiempo necesario para la degradación y el coste del método empleado en cada caso.

3. Antecedentes

Glaze et al.⁸ acuñaron el término de procesos de oxidación avanzada en 1987, refiriéndose a radicales hidroxilo presentes en disoluciones acuosas, los cuales presentan un elevado potencial de reducción y son capaces de oxidar compuestos orgánicos contaminantes. Desde entonces se llevaron a cabo gran cantidad de trabajos describiendo y comparando los diferentes métodos.

La revisión y análisis de mecanismos de reacción y fotodegradación de varios pesticidas fue llevada a cabo por Burrows et al.⁹, que alcanzaron la conclusión al momento de publicar su trabajo de que la luz UV era el método más eficiente para la ruptura de contaminantes

persistentes. Sin embargo, la generación de radicales a partir de esos compuestos puede aumentar el nivel de toxicidad, a pesar de su utilidad en la degradación de materia orgánica.

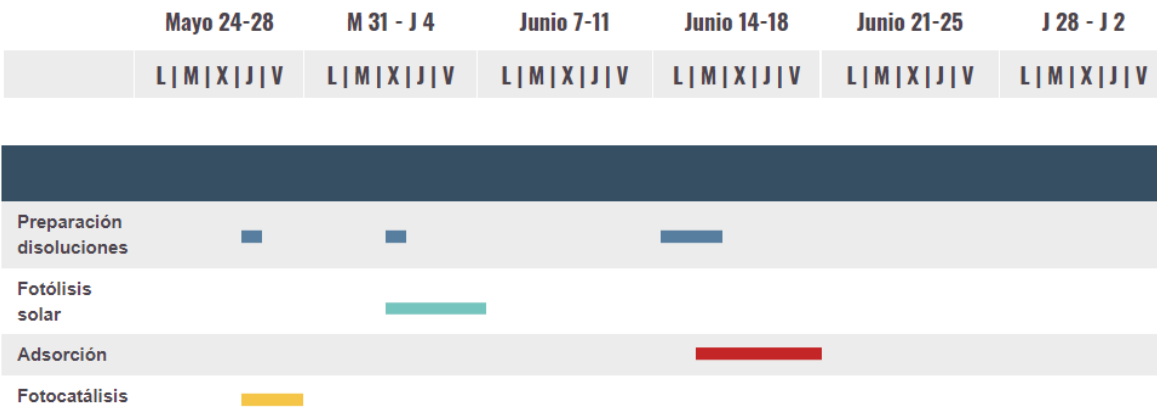
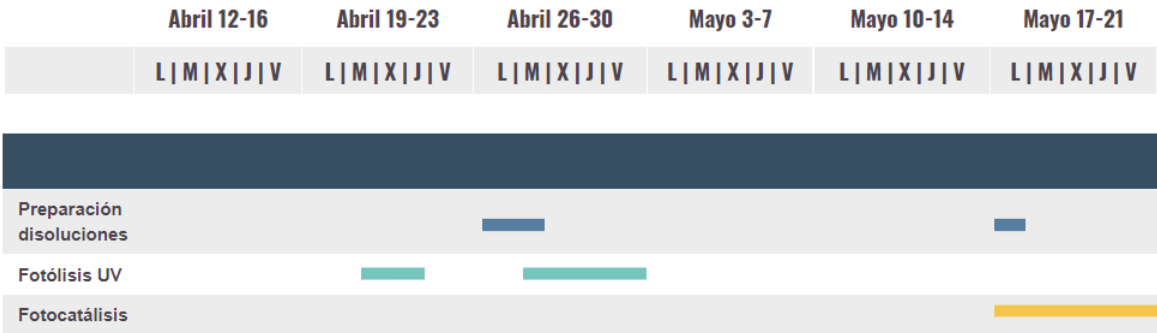
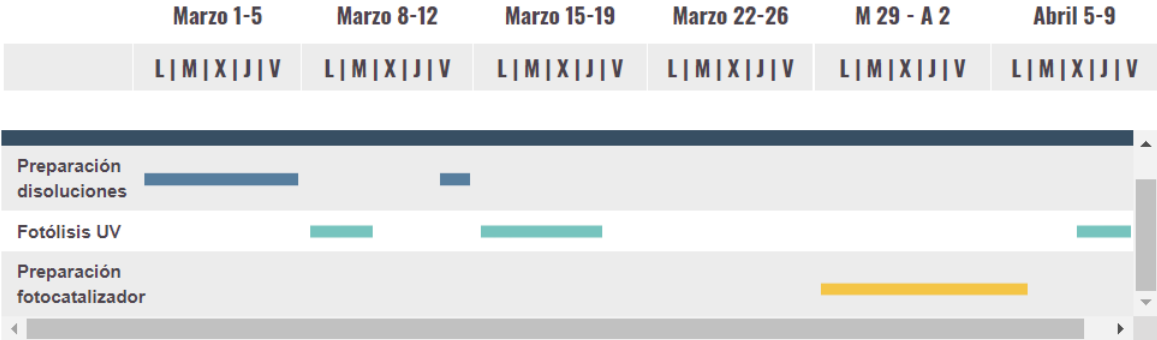
Acero et al.¹⁰ estudiaron la degradación de neonicotinoides por radiación UV a 254 nm, empleando un reactor a temperatura constante y tampón ácido fosfórico/fosfato para controlar el pH. Se calcularon las tasas de degradación de los compuestos, cuya diferencia se atribuyó a la estructura de cada uno; por ejemplo, el grupo funcional nitroguanidina es propenso a la fotólisis, mientras que el grupo cianoimina es estable frente a la radiación. El pH parece no influir en la degradación de los compuestos. También se realizaron experimentos en presencia de alcohol tert-butílico, una trampa habitual de radicales hidroxilo. Comparando experimentos con presencia o ausencia de tert-butanol, se concluye que el proceso principal de fotodegradación tiene lugar por fotólisis directa.

Garrido et al.¹¹ estudiaron la degradación de varios pesticidas mediante fotocatalisis con TiO₂ en un fotorreactor y se usó el agente co-oxidante Na₂S₂O₈ generador de radicales aniones sulfato (SO₄^{•-}), especie fuertemente oxidante, con $E^0(\text{SO}_4^{\bullet-} + e^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}) = 2.437 \pm 0.019\text{V}$ vs NHE.¹² La concentración de ambas especies se optimizó previamente, estableciéndose un valor de 300 mg/L en ambos casos. La concentración de los pesticidas fue determinada mediante HPLC-MS/MS y se determinaron los compuestos inorgánicos presentes.

Barberidou et al.¹³ estudió la degradación del neonicotinoide tiacloprid mediante fotocatalisis con el catalizador TiO₂. El pH y la temperatura fueron controlados, se midió la absorbancia con un espectrofotómetro UV-Vis, se realizó la determinación de carbono orgánico total y se determinó la concentración de los productos mediante LC-ESI/MS. Al aumentar la concentración del catalizador hasta 0.5 g/L aumenta la eficiencia del proceso; a partir de esa concentración las partículas en suspensión bloquean el paso de radiación UV.

4. Cronograma

Plan de trabajo TFG QF_11



Las medidas de pH en el pH-metro y las medidas de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis se realizaron cuando se llevaron a cabo cada proceso de fotólisis, fotocátalisis y adsorción realizado.

La redacción de esta memoria tuvo lugar en julio, principios de agosto y principios de septiembre.

5. Material y métodos

En este trabajo se evaluó la eficiencia de degradación de los contaminantes diquat y glifosato mediante varios métodos: fotólisis UV, fotocátalisis, adsorción sobre fotocatalizador. Para ello son necesarios los reactivos, un montaje para irradiación UV y un espectrofotómetro para la medida de absorbancia UV/Vis como propiedad física característica de las sustancias de interés.

5.1. Material y reactivos

Las aguas residuales fueron obtenidas en la entrada de la EDAR-Bens en A Coruña, justo tras el proceso de desbastado de gruesos, punto en que se rellenó una garrafa de 10 L, cantidad utilizada para llevar a cabo todas las medidas.

Los reactivos y catalizador fueron adquiridos en formato comercial y se usaron sin ulterior purificación. Se utilizó glifosato 36% p/v de marca Fertiberia y diquat 20% (bromuro) p/v de marca MISSION. Por otra parte, el catalizador TiO₂ Aeroxide P25 comercial presenta una estructura definida de anatasa/rutilo en proporción 3:1, con cierta cantidad de fase amorfa. Para la preparación del fotocatalizador se usó arcilla proveniente de Ecuador.

La lámpara UV presenta una longitud de onda de emisión a 254 nm, en el rango UVC.

Para la medida del pH de las disoluciones tratadas se usó un pHmetro CRISON con electrodo de vidrio.

Cada reacción de oxidación se monitorizó midiendo cada cierto tiempo en un espectrofotómetro UV-Vis, midiendo los valores de absorbancia en el rango 200-800 nm.

Para la preparación de las disoluciones a tratar, a partir de la del diquat comercial se preparó una disolución de 1 g/L de diquat y a partir del glifosato comercial se preparó una disolución 3.6 g/L, usando en ambos casos agua residual como disolvente. Se midieron ambas disoluciones preparadas en el espectrofotómetro y se observó que el diquat presenta una banda intensa centrada a 310 nm, mientras que en la disolución con glifosato no se observan bandas. Entonces se preparó una dilución 1:100 de ambas disoluciones, obteniendo diquat de 10 ppm y glifosato de 36 ppm.

5.2. Fotólisis

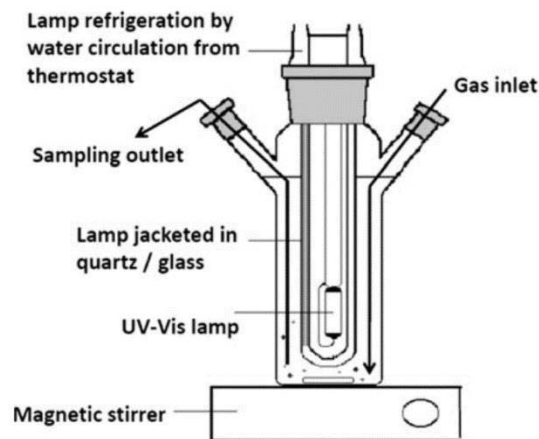


Figura 11. Montaje de fotólisis

Para llevar a cabo la fotólisis se preparó un montaje con un reactor sobre una placa agitadora, en el cual se introduce la lámpara de UV. El reactor se encuentra sujeto por pinzas y el reactor presenta una barra magnética para la agitación de la disolución introducida. En cada reacción de fotólisis realizada se añadieron 250 mL de la disolución empleada en cada caso y se deja reaccionar 3h con la lámpara encendida, tomando pequeñas cantidades de disolución a medir cada 15 minutos la primera hora, cada media hora la segunda hora y al final de la tercera hora. Es importante el uso de gafas de protección o el recubrimiento del montaje mientras la lámpara UV esté en funcionamiento.

Las medidas durante y antes de la reacción de fotólisis se realizaron en el espectrofotómetro UV-Vis. En la cubeta usada como blanco se añade agua destilada y en la cubeta de medición se añaden 2 mL de la disolución a medir. En el caso de las disoluciones de diquat

de 10 ppm y de glifosato de 36 ppm, en la cubeta de medición se añade 1 mL de la disolución a medir en cada caso y 1 mL de agua destilada, diluyendo para obtener valores de absorbancia menores a 1.

Entre las distintas medidas de fotólisis de varias disoluciones se rellena el reactor con HNO₃ 10% para la desinfección y lavado, manteniendo el montaje con la lámpara introducida. Pasadas unas horas se lava con agua y se deja secar.

Por otra parte, se realizó la determinación de carbono total del agua residual y del diquat (10 ppm) en agua residual, tanto sin tratar como fotolizado durante 3 horas.

5.3. Fotocatálisis y adsorción

La fotocatálisis se realizó con las disoluciones de diquat de 10 ppm, usando en un caso agua destilada como disolvente y en otro caso con aguas residuales.

El fotocatalizador (patente solicitada en Madrid, España, el 29.12.2020 con Ref.: P202031314 y en Quito, Ecuador, el 10.03.2021 con Ref.: SENADI-2021-16937) se preparó con TiO₂ Aeroxide P25 y arcilla proveniente de Ecuador. Con el objetivo de obtener 40 g de fotocatalizador se mezcló un 20% de arcilla (8 g) y un 80% de TiO₂ (32 g), mezcla a la cual se añadió agua destilada hasta obtener una consistencia pastosa que se introduce en una jeringa grande para obtener tiras cilíndricas que se colocan sobre papel de aluminio y se calientan en un horno mufla durante 12 h a 90°C. Pasado ese tiempo se rompen las tiras para obtener pellets del fotocatalizador, los cuales se introducen en crisoles; éstos se calentarán en un horno con rampas de temperaturas predeterminadas. Las 3 primeras horas la temperatura aumentará hasta 600°C, la siguiente hora disminuirá a 50°C y, alcanzada esa temperatura, volverá a disminuir hasta temperatura ambiente. Por último, se lavan los pellets del fotocatalizador obtenidos y se vuelven a introducir en los crisoles para secarlos en el horno mufla a 90°C durante un día. Se obtuvieron 31 g de fotocatalizador.

Para la fotocatálisis de las disoluciones se añadieron 15 g de fotocatalizador en dos boles de vidrio borosilicatado, en los cuales se añade la disolución a tratar y se dejan reaccionar bajo luz solar. La reacción tiene lugar durante 3 horas, desde las 12:00 hasta las 15:00 de los meses de mayo y junio, tomando medidas cada 15 minutos la primera hora, cada media

hora la segunda hora y al final de la tercera hora. Transcurrido el proceso de fotocátalisis se recoge la disolución tratada en un bote y se lava el fotocatalizador con agua destilada.

El proceso de adsorción sobre catalizador se lleva a cabo en los mismos boles de vidrio borosilicatado con 15 g de fotocatalizador, añadiendo la disolución a tratar en cada caso y tapando los boles con papel de aluminio, de forma que se encuentren en condiciones de oscuridad total. Se deja la disolución en cada caso 3 horas y se toman medidas antes y durante el proceso, al igual que en la fotocátalisis y fotólisis.

La fotocátalisis y adsorción sobre fotocatalizador fueron realizadas para el tratamiento de disoluciones de diquat de 10 ppm, con agua destilada o aguas residuales como disolvente. En cada caso se trataron 250 mL de disolución. Para las medidas espectrofotométricas fue necesario diluir las disoluciones en proporción 1:2 para obtener valores de absorbancia inferiores a 1, de forma que se añadió 1 mL de disolución y 1 mL de agua destilada en la cubeta.

6. Resultados y discusión

6.1. Fotólisis

Las disoluciones de glifosato preparadas en agua residual se midieron en un espectrofotómetro UV-Vis para obtener valores de absorbancia en el rango 200-800 nm. No se observa un pico definido que pueda atribuirse con claridad al glifosato, sobre la línea base de las aguas residuales (Figura 12).

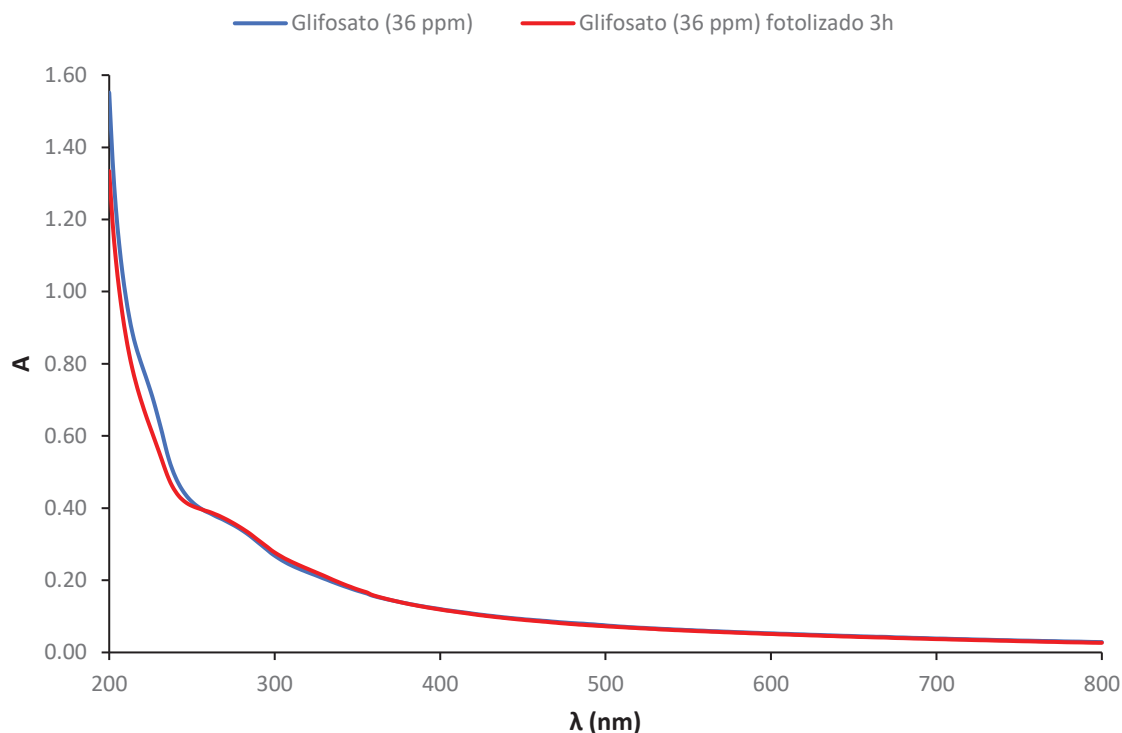


Figura 12. Comparación de los valores de absorbancia de la disolución de glifosato (36 ppm) en aguas residuales, antes y después de haberla sometido a fotólisis UV durante 3 horas.

La disolución de glifosato (36 ppm) sin tratar presenta un pH de 4.44, aumentando a 5.29 tras 3 horas de fotólisis UV. Se trata de un pH ácido debido a que el glifosato es un ácido débil y las aguas residuales también tienen naturaleza ácida. El aumento de pH transcurrida la fotólisis evidencia un consumo de protones durante el proceso, que puede deberse a la degradación de parte del glifosato o, alternativamente, a la transformación de algún otro compuesto presente en las aguas residuales.

Al comparar los valores de absorbancia al inicio y final de la reacción de fotólisis UV de 3 horas, prácticamente no se observan diferencias, con una ligera disminución de absorbancia en la región del UV más energética, muy poco característica y en la que presentan absorción la mayor parte de compuestos orgánicos, por lo que se deduce que se produjo poca degradación de los mismos.

La complicación de que el glifosato no presente un pico definido que se pueda llegar a medir para comparar los distintos tratamientos a realizar impide realizar esas mismas medidas,

por lo que las disoluciones de glifosato fotolizado fueron utilizadas directamente como medio de riego de las plantas *Brassica rapa* y *Lolium perenne* para ver los efectos fisiológicos que presenta en ellas (TFG FV_09, coordinado con este trabajo).

Por otra parte, el diquat presenta un pico bien definido a 310 nm, cuyos valores de absorbancia a esa longitud de onda servirán para el seguimiento de las reacciones realizadas.

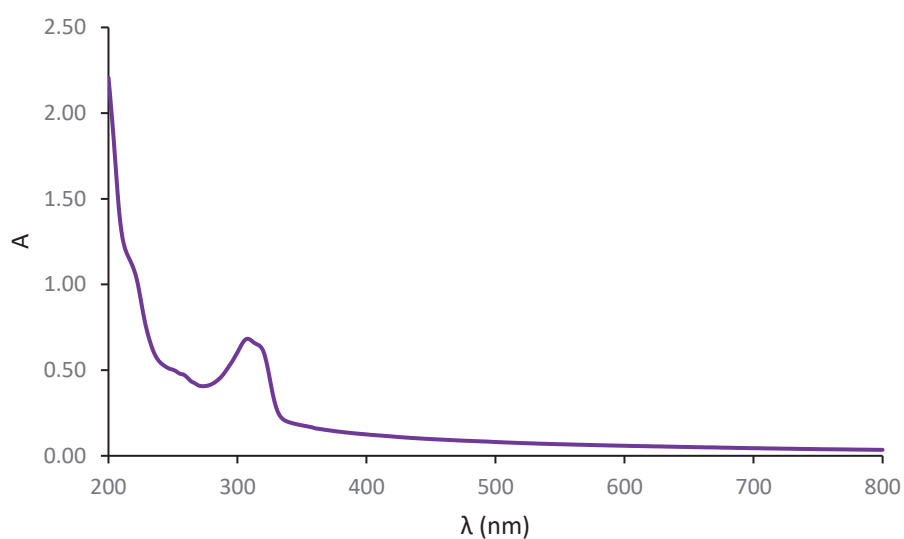


Figura 13. Valores de absorbancia de la disolución de diquat (10 ppm) en aguas residuales

Transcurrida la fotólisis con lámpara UV durante 3 horas de las aguas residuales, se observó la degradación de un 26% de compuestos orgánicos que absorben a la longitud de onda de seguimiento.

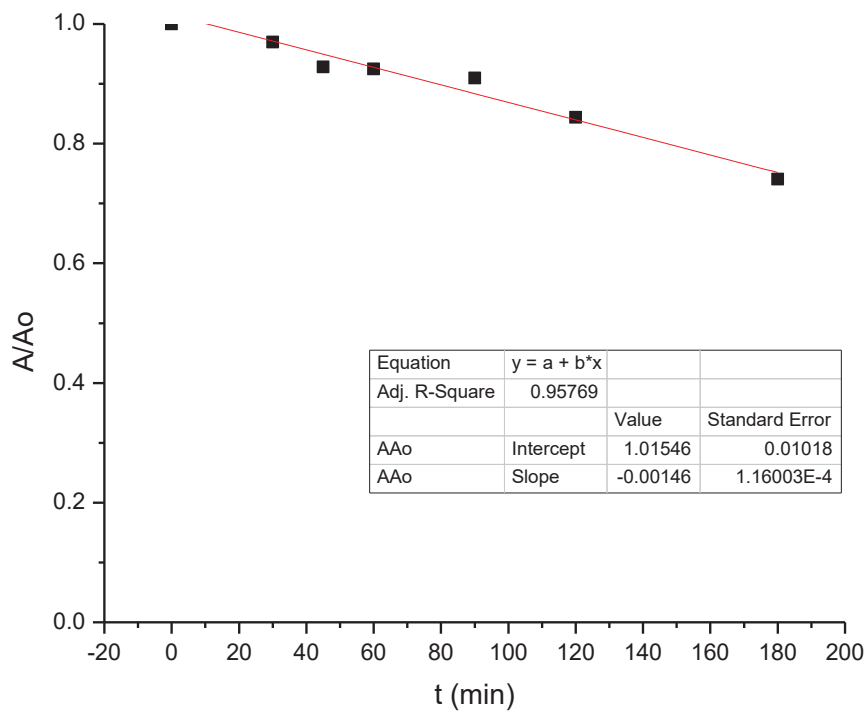


Figura 14. Fotólisis UV de aguas residuales

El medio (agua residual) presenta un pH inicial de 4.70 antes del tratamiento, que aumenta hasta 5.67 transcurridas 3 h de fotólisis UV, evidenciando un consumo de protones durante el proceso.

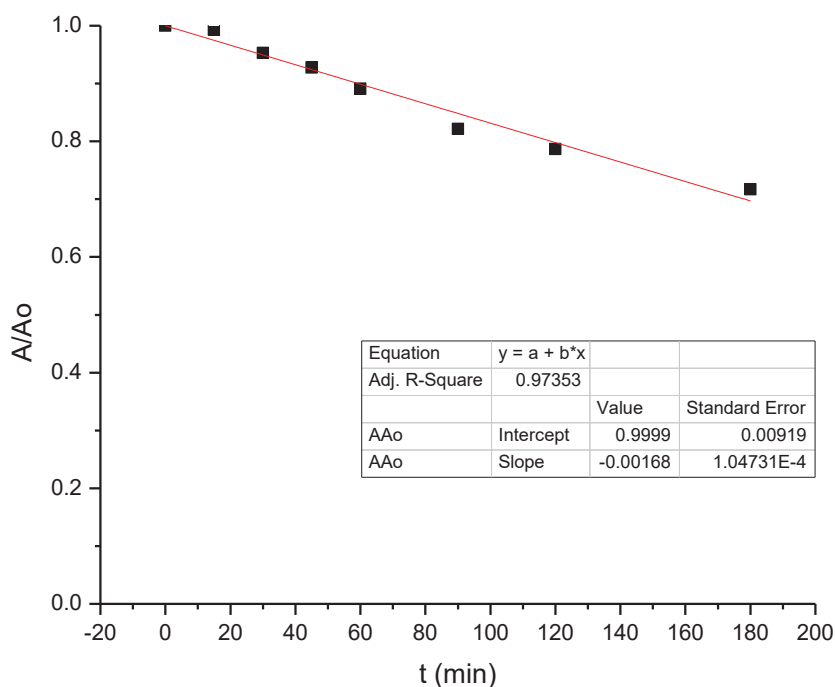


Figura 15. Fotólisis UV de diquat (10 ppm) en aguas residuales

Se observó una degradación de 28% del diquat (10 ppm) tras 3 horas de fotólisis UV.

La disolución de diquat (10 ppm) presenta un pH de 8.15, el cual disminuye a 7.08 transcurridas 3 horas de fotólisis UV, evidenciando un aporte de protones al medio durante el proceso.

Comparando la fotólisis UV de las disoluciones de aguas residuales y de diquat (10 ppm) en aguas residuales, la degradación de materia orgánica es muy similar (26 y 28%). Este método no es muy eficaz, pues tras 3 h de reacción no se consiguió eliminar un tercio de la materia orgánica ni del diquat.

La fotólisis con radiación de lámpara UV se trata de un método de elevado coste de mantenimiento y rendimiento, por lo que un bajo porcentaje de degradación obtenido durante varias horas de reacción no es rentable frente a otros métodos más eficaces y/o asequibles. De todas formas, es uno de los métodos más adecuados para el tratamiento

terciario de aguas residuales, pues también elimina los microorganismos presentes en las mismas al provocar la ruptura de sus cadenas de ADN.

Tabla 1. Determinación de carbono total mediante combustión y oxidación catalítica seguidas de detección por NIR con un analizador de carbono orgánico total Skalar Formacs HT, según el procedimiento interno P-SAI-UAA-23.

Disolución	Carbono total (mg C/L)	Carbono inorgánico (mg C/L)	Carbono orgánico (mg C/L)
Aguas residuales	75.1	49.5	25.6
Aguas residuales fotolizadas 3h	80.5	50.9	29.7
Diquat (10 ppm) en aguas residuales	81.5	51.0	30.5
Diquat (10 ppm) en aguas residuales fotolizado 3h	84.2	48.1	36.0

El carbono total analizado de las muestras previas presenta una concentración en torno a 80 mg C/L, debido a la gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos que presentan las aguas residuales. El carbono inorgánico constituye el dióxido de carbono disuelto o ácido carbónico y los aniones carbonato y bicarbonato. Puesto que las aguas residuales presentan un pH ácido de 4.70, el carbono inorgánico consta principalmente de ácido carbónico. En el caso de la disolución de diquat (10 ppm) en aguas residuales, esta tiene pH básico a 8.15, por lo que predomina el anión bicarbonato.

En el caso de ambas disoluciones, el carbono total aumenta pasado el proceso de fotólisis, principalmente debido al incremento de carbono orgánico, mientras la concentración de carbono inorgánico no varía mucho. Esto se puede deber a la degradación o ruptura de los compuestos de mayor tamaño, que no eran detectados anteriormente pero sus constituyentes sí lo son; también puede deberse al efecto bactericida de la radiación UV, que pueda provocar la ruptura de las biomoléculas en los microorganismos presentes.

El proceso de fotólisis de diquat (10 ppm) en agua destilada con radiación de luz solar presenta una variación de hasta un 4% en alguna de sus medidas de absorbancia, en todo caso sin demostrar una degradación de diquat mediante este método.

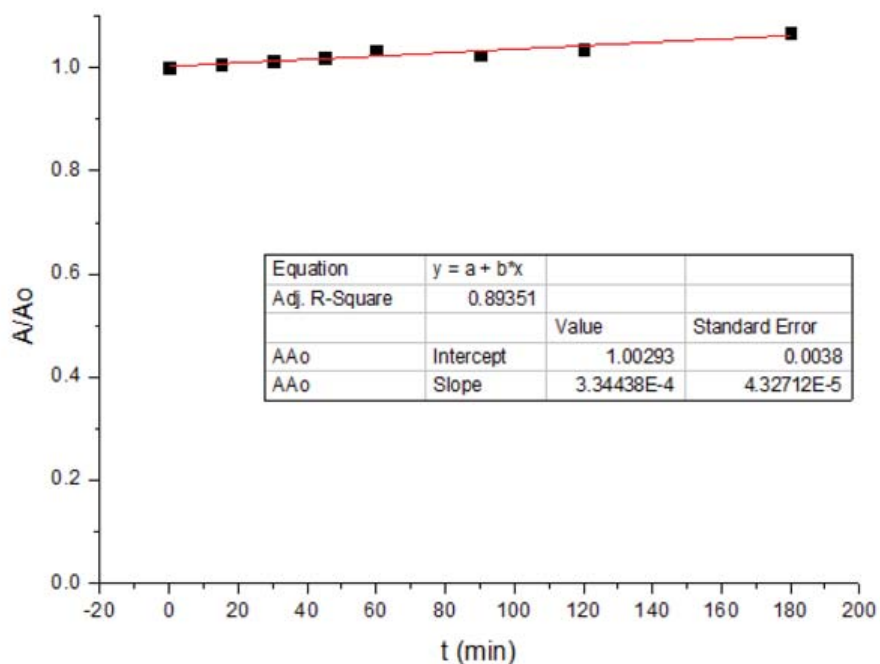


Figura 16. Fotólisis bajo luz solar de diquat (10 ppm) en agua destilada

El resultado obtenido está de acuerdo con el hecho conocido de que en la atmosfera la capa de ozono, el vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono absorben toda la radiación UVC, la mayor parte de UVB y una menor parte de UVA.

Diquat (10 ppm) en aguas residuales fotolizado por luz solar tiene una variación entre medidas de hasta un 2% de degradación de diquat al llegar a 120 minutos transcurridos de reacción.

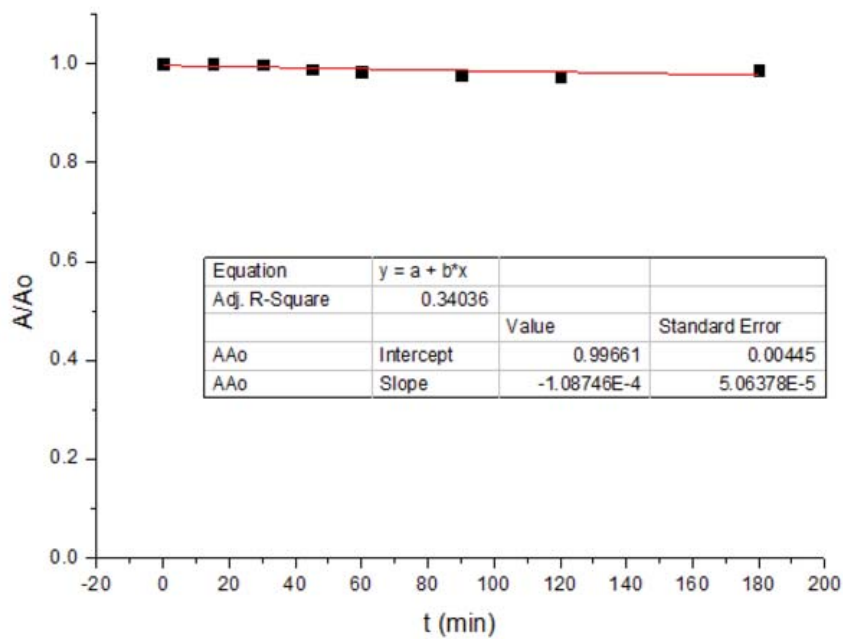


Figura 17. Fotólisis bajo luz solar de diquat (10 ppm) en aguas residuales

En ambos casos de fotólisis con radiación solar, no pueden descartarse errores sistemáticos en la medición, al no mezclarse perfectamente la disolución cada vez que se recoge cierta cantidad de esta con el fin de llevar a cabo la medida en el espectrofotómetro. Esto se debe a que las disoluciones se encontraban introducidas en boles de vidrio de borosilicato bajo la luz solar sin ningún sistema de agitación integrado.

6.2. Fotocatálisis

Transcurridas 3 h de fotocatálisis bajo luz solar se degradó un 88% de diquat en agua destilada.

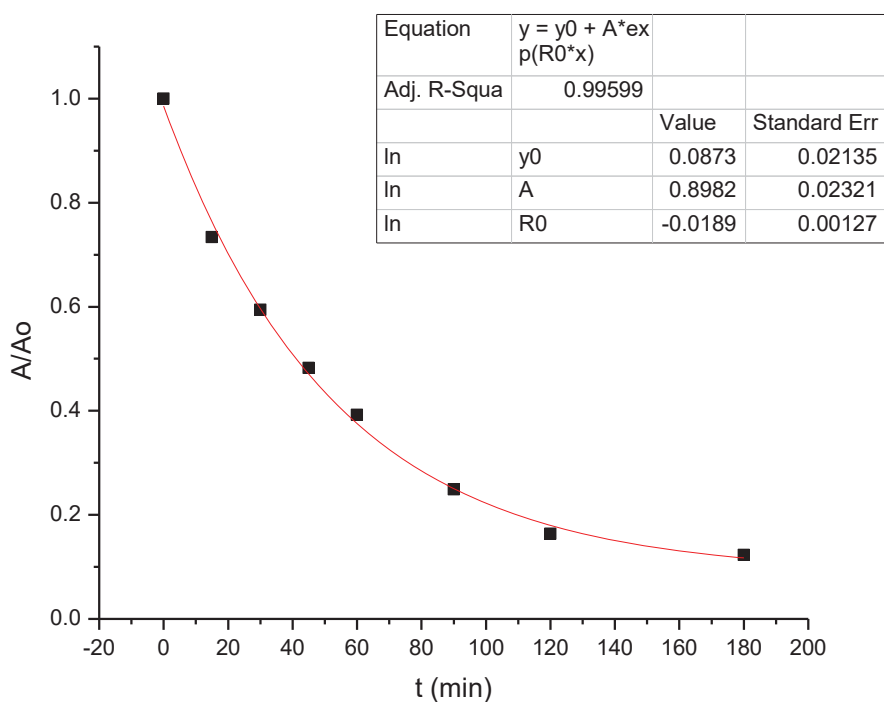


Figura 18. Fotocatálisis de diquat (10 ppm) en agua destilada

La disolución de diquat (10 ppm) en agua destilada presenta un pH de 4.02, que disminuye a 3.93 tras 3 horas de fotocatálisis, evidenciando la aportación de protones al medio a lo largo del proceso.

Al igual que el diquat (10 ppm) en agua destilada, en aguas residuales se degradó un 88% del diquat.

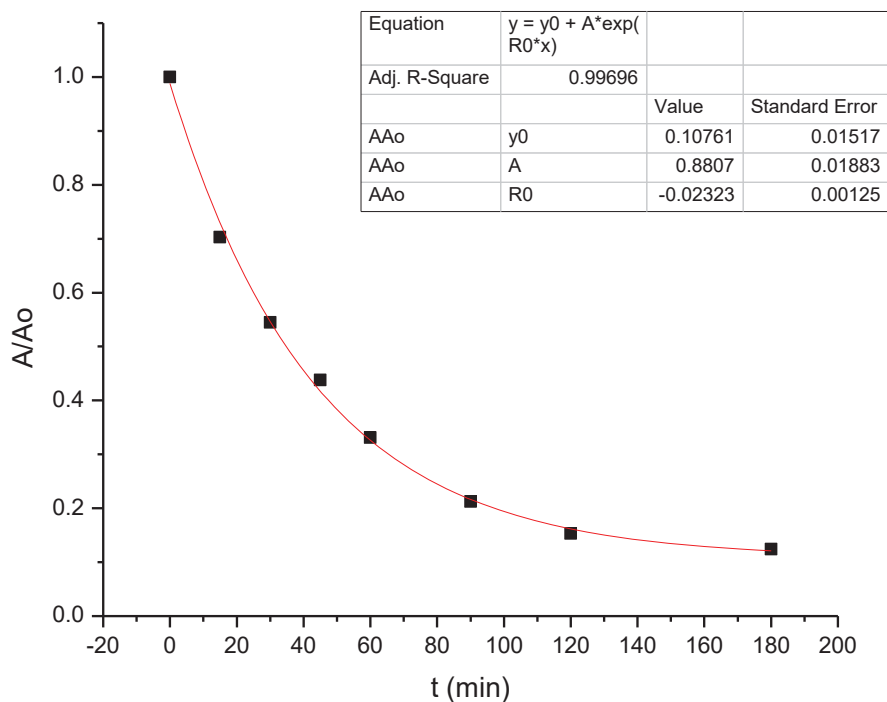


Figura 19. Fotocatálisis de diquat (10 ppm) en aguas residuales

El pH de la disolución sin tratar es de 8.11, mientras que fotocatalizada baja a 7.68, evidenciando nuevamente la aportación de protones al medio durante el proceso.

En los resultados obtenidos de fotocatálisis se observa una importante disminución en la concentración de diquat la primera hora, pues este se adhiere rápidamente a la superficie del fotocatalizador para llevar a cabo la oxidación de este herbicida bajo luz solar; a partir de la primera hora se ralentiza el proceso de fotocatálisis, mostrando una bajada exponencial, probablemente debida a la parcial saturación de la superficie del fotocatalizador por parte del diquat y a una concentración de diquat en disolución en disminución.

En ambos casos, fotocatálisis de diquat (10 ppm) en agua destilada y en aguas residuales, la degradación de diquat alcanzó un 88%. Este método presenta un mayor rendimiento que

la fotólisis en la misma cantidad de tiempo con gran diferencia. Además, al contrario que la fotólisis UV, la fotocatalisis es un método mucho más asequible.

6.3. Adsorción

Tras 3 h de adsorción sobre el fotocatalizador en oscuridad, en la disolución de diquat (10 ppm) en agua destilada se eliminó un 60% del diquat.

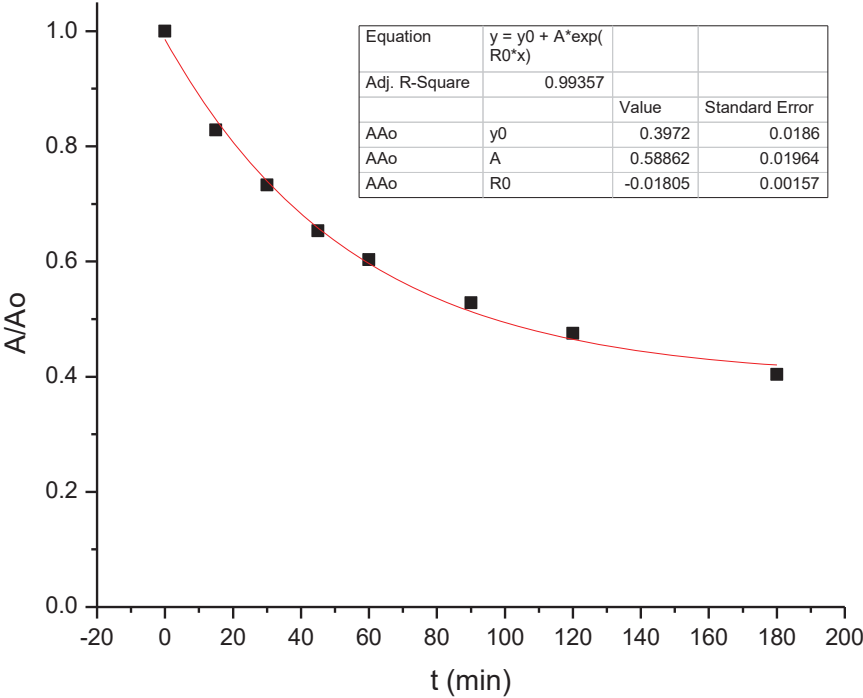


Figura 20. Adsorción sobre fotocatalizador de diquat (10 ppm) en agua destilada

La disolución presentaba un pH de 3.96, el cual disminuyó a 3.74 transcurridas 3 h de adsorción.

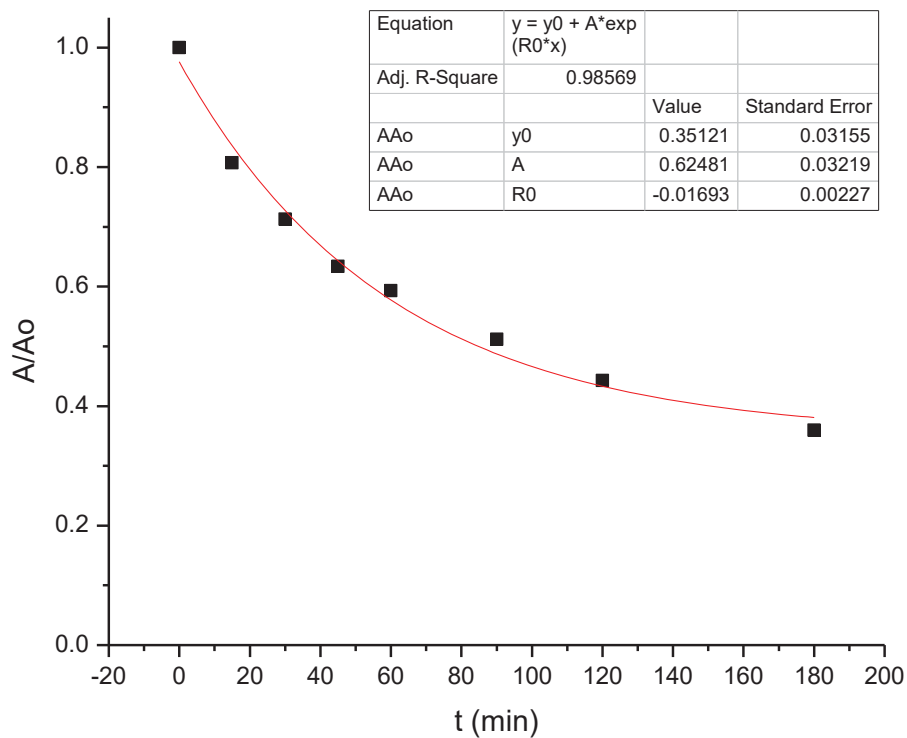


Figura 21. Adsorción sobre fotocatalizador de diquat (10 ppm) en aguas residuales

Se eliminó un 64% de diquat tras 3 h de adsorción de la disolución de diquat (10 ppm) en aguas residuales.

El pH bajó de 8.04 a 7.76 tras 3 h de adsorción.

En cuanto a los procesos de adsorción sobre fotocatalizador en oscuridad, se eliminaron porcentajes similares de diquat (10 ppm) en agua destilada (60%) y en aguas residuales (64%) transcurridas 3 horas. Se trata de un porcentaje de degradación intermedio entre la fotólisis UV y la fotocatalisis.

7. Conclusiones

El proceso de fotólisis es el que presenta menores porcentajes de degradación de los compuestos orgánicos. En el caso del glifosato no se observó una banda definida del mismo en el espectro, por lo que no se realizó un seguimiento de la reacción, pero sí en cuanto al diquat, el cual presenta un pico marcado a 310 nm.

La fotólisis con radiación solar casi no presentó variación de absorbancia del diquat, como era esperable al ser absorbida por la atmosfera gran parte de la radiación UV de origen solar. Usando una lámpara UV, el proceso de fotólisis presenta mayor eficacia (hasta un 28% de degradación). Sin embargo, el uso del fotocatalizador preparado proporciona mucho mejores resultados. La adsorción del diquat alcanzó un 64% de degradación y su fotocátalisis llegó a 88%. Ambos son porcentajes elevados, pero la fotocátalisis es mucho mayor debido a la interacción de la luz solar sobre la superficie del fotocatalizador, lo que favorece la oxidación del diquat. No se observan grandes diferencias entre el porcentaje de degradación del diquat en agua destilada frente a aguas residuales.

El fotocatalizador es económico, resistente y de muy sencillo manejo. Por tanto, la fotocátalisis de diquat con el fotocatalizador empleado es prometedora para la depuración de aguas residuales contaminadas por este herbicida, aunque el escalado a uso industrial puede resultar complicado sin sacrificar rendimiento.

Conclusións

O proceso de fotólise é o que presenta menor porcentaxe de degradación dos compostos orgánicos. No caso do glifosato non se observou unha banda definida do mesmo no espectro, polo que non se monitorizou a reacción, pero sí en canto ao diquat, o cual presenta un pico marcado a 310 nm.

A fotólise con radiación solar case non presentou variación de absorbancia do diquat, como era esperable ao ser absorbida pola atmósfera gran parte da radiación UV de orixe solar. Empregando unha lámpara UV, o proceso de fotólisis presenta maior eficacia (ata un 28% de degradación). Sen embargo, o uso do fotocatalizador preparado proporciona moito mellores resultados. A adsorción do diquat alcanzou un 64% de degradación e a súa fotocátalise alcanzou un 88%. Ambas son porcentaxes elevadas, pero a fotocátalise é moito maior debido á interacción da luz solar sobre a superficie do fotocatalizador, o que favorece

a oxidación do diquat. Non se observan grandes diferencias entre a porcentaxe de degradación do diquat en agua destilada fronte ás augas residuais.

O fotocatalizador é económico, resistente e de moi simple uso. Por tanto, a fotocátalise de diquat co fotocatalizador empregado é prometedora para a depuración de augas residuais contaminadas por este herbicida, aínda que o escalado a uso industrial pode resultar complexo sen sacrificar rendemento.

Conclusions

The photolysis is the studied process with the lowest percentages of degradation of organic compounds. In the case of glyphosate, the reaction was not monitored as a pronounced peak was not observed in the spectrum, but diquat has a peak at 310 nm.

Photolysis with solar radiation showed almost no variation in diquat absorbance with time, as was expected when a large part of the solar UV radiation is absorbed by the atmosphere. Using an UV lamp, the photolysis process is more efficient (up to 28% degradation). However, the use of the prepared photocatalyst provides much better results. The adsorption of diquat reached 64% degradation and its photocatalysis reached 88%. Both are high percentages, but the photocatalysis is much higher due to the interaction of sunlight on the surface of the photocatalyst, which favors the oxidation of the diquat. No great differences are observed between the percentage of diquat degradation in distilled water versus wastewater.

The photocatalyst is inexpensive, durable and easy to use. Therefore, the photocatalysis of diquat with the photocatalyst used is promising for the treatment of wastewater, although scaling up to industrial use can be difficult without sacrificing the reaction yield.

8. Bibliografía

- (1) Dabrowska, J. (1988). *Glyphosate: Herbicidal Effects, Mode of Action and Degradation in Soil*. *The American Biology Teacher*, 50(5), 296–299.
- (2) Commission Implementing Regulation (EU) 2017/2324 of 12 December 2017 renewing the approval of the active substance glyphosate in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council concerning the placing of plant protection products on the market, and amending the Annex to Commission Implementing Regulation (EU) No 540/2011
- (3) Funderburk, H. H., & Lawrence, J. M. (1964). *Mode of Action and Metabolism of Diquat and Paraquat*. *Weeds*, 12(4), 259.
- (4) Gupta, P. K. (2014). *Herbicides and fungicides. Biomarkers in Toxicology*, 409–431.
- (5) *Council Directive of 21 of May 1991 concerning urban wastewater treatment - 91/271/EEC*; 1991; pp. 40–52.
- (6) *Ramalho, R. S. Introduction to Wastewater Treatment Processes*; Academic Press, Ed.; 2nd ed.; 1996.
- (7) Armstrong, D. A., Huie, R. E., Lymar, S., Koppenol, W. H., Merényi, G., Neta, P., Wardman, P. (2013). *Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals*. *BioInorganic Reaction Mechanisms*, 9(1-4).
- (8) Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. (1987). *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335–352.
- (9) Burrows, H. D., Canle L, M., Santaballa, J. A., & Steenken, S. (2002). *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67(2), 71–108.
- (10) Acero, J. L., Real, F. J., Javier Benitez, F., & Matamoros, E. (2019). *Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: Kinetics and effect of real water constituents*. *Separation and Purification Technology*, 211, 218–226.
- (11) Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Vela, N., Navarro, S., & Fenoll, J. (2020). *Solar reclamation of agro-wastewater polluted with eight pesticides by heterogeneous photocatalysis using a modular facility. A case study*. *Chemosphere*, 126156.
- (12) Armstrong, D. A., Huie, R. E., Koppenol, W. H., Lymar, S. V., Merényi, G., Neta, P., Wardman, P. (2015). *Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 87(11-12), 1139–1150.
- (13) Berberidou, C., Kitsiou, V., Lambropoulou, D. A., Michailidou, D., Kouras, A., & Poullos, I. (2019). *Decomposition and detoxification of the insecticide thiacloprid by TiO₂ mediated photocatalysis: kinetics, intermediate products and transformation pathways*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.