

69056

ESCALADA, J.P
Procesos Fotoquímico

2011

69056



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,
FÍSICO-QUÍMICAS Y NATURALES.

Tesis Doctoral

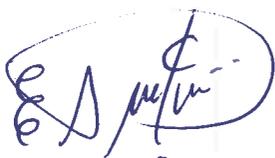
PROCESOS FOTOQUÍMICOS EN LA DEGRADACIÓN
NATURAL E INDUCIDA DE VARIOS AGROQUÍMICOS
CONTAMINANTES ACUÁTICOS. UN ESTUDIO
CINÉTICO Y MECANÍSTICO

Tesista: Lic. Juan Pablo Escalada

Director: Dr. Norman A. García

Codirectora: Dra. Adriana M. Pajares


DANIEL MARTÍNEZ


Edgardo Duranti


Hernán Montejano

69056

MFN:
Clasif:
T-68P

Agradecimientos

A mis hijas Julieta y Victoria y mi señora Nora por su paciencia, su apoyo incondicional y el amor brindado todos estos años. A mis padres, hermanos y toda mi gran familia que me acompaña día a día. A Adriana Pajares y a Norman García por su ayuda, su confianza y por guiarme en este difícil camino que elegí transitar. A los integrantes del GruFAM, José Gianotti, Guillermo Stettler, Ernesto Haggi y Mabel Bregleani que me acompañaron en el trabajo y a quienes les agradezco sus enseñanzas y el tiempo que me han dedicado. A la Dra. Patricia Molina (UNRC) por su colaboración en las medidas electroquímicas.

Agradezco el apoyo recibido por parte de la UNPA-UARG, UNRC y CONICET, sin el cual no hubiese podido llevar acabo este doctorado.

A todos los que hicieron esto posible, GRACIAS.

ÍNDICE

RESUMEN - ABSTRACT	6
1- INTRODUCCIÓN	7
1.1- MOTIVACIÓN E INTERÉS DEL TRABAJO	7
1.2- OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS	8
2- ANTECEDENTES	12
3- FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
3.1.- CONCEPTOS BÁSICOS DE FOTOQUÍMICA MOLECULAR	14
3.2.-FOTOQUÍMICA Y FOTOFÍSICA DE PROCESOS DE FOTOSENSIBILIZACIÓN	24
3.3.- FOTOLISIS DIRECTA	35
4- MATERIALES Y MÉTODOS	36
4.1- MATERIALES	36
4.1.1 Solventes	36
4.1.2 Sustratos	36
4.1.3 Sensibilizadores	36
4.1.4 Preparación de las soluciones	36
4.2- INSTRUMENTOS Y METODOLOGÍA	37
4.2.1 Fotólisis estacionaria	37
4.2.2 Experiencias resueltas en el tiempo	38
4.2.2.1. Determinación de tiempos de vida de emisión oxígeno singlete	39
4.2.2.2 Determinación del tiempo de vida y de espectros de absorción de especies transitorias	39
4.3.- MÉTODOS CINÉTICOS DE ANÁLISIS	40
4.3.1. Evaluación de la constante de velocidad de desactivación total	

de oxígeno singlete (k_t)	41
4.3.2. Evaluación de la constante de velocidad de desactivación reactiva de oxígeno singlete (k_r)	43
4.3.3. Determinación de las eficiencias cuánticas de fotooxidación	47
4.3.4 Determinación de las constantes de interacción de los sustratos con el sensibilizador en estado electrónicamente excitado	47
4.3.4.1. Sensibilizador en estado singlete	48
4.3.4.2.- Sensibilizador en estado triplete	48
4.4. Evaluación del rendimiento cuántico (ϕ_r) del proceso de fotodegradación por irradiación directa.	49
4.5- Determinación de potenciales de oxidación	50
5. RESULTADOS	51
5.1 FOTODEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS CARBENDAZIM Y ABAMECTIN	51
5.1.1 Carbendazim y Bencimidazoles sustituidos en posición 2.	51
5.1.1.1 Generalidades	51
5.1.1.2 Fotodegradación de bencimidazoles sustituidos	52
5.1.1.3 Discusión de resultados	59
5.1.2 Fotodegradación del pesticida Abamectin	62
5.1.2.1 Generalidades	62
5.1.2.2 Fotodegradación directa de Abamectin	63
5.1.2.3 Fotodegradación sensibilizada de Abamectin	64
5.1.2.4 Discusión	69
5.2 FOTODEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS BROMOXINIL Y DICLOROFEN	70
5.2.1 Generalidades	70
5.2.2 Fotodegradación sensibilizada	71

5.2.3 Fotólisis directa de Bromoxinil y Diclorofen	79
5.2.4 Discusión	84
6. CONCLUSIONES	85
7. REFERENCIAS	86

Resumen

Mediante un estudio cinético y mecanístico sistemático se investigó la fotodegradación de pesticidas lactónicos (Abamectín (ABA)), pesticidas fenólicos (Bromoxynil (BXN) y Diclorofen DCP)) y pesticidas de la familia del benzimidazol (Carbendazim (CBZ)) en un marco de métodos sustentables, desde el punto de vista medioambiental, para la eliminación de contaminantes de aguas superficiales.

El trabajo se realizó empleando fotoirradiación directa (luz UV de 254 nm) y en presencia de Riboflavina (Rf), un fotosensibilizador que absorbe en la región visible del espectro, y que se encuentra normalmente presente en aguas naturales. En el segundo caso la irradiación se efectuó con luz visible (longitud de onda mayor que 400 nm), región en la cual los pesticidas estudiados son transparentes. En condiciones aeróbicas, se observa una relativamente eficiente fotodegradabilidad de los pesticidas fenólicos y derivados de benzimidazol, empleando Rf como fotosensibilizador. En estos casos el mecanismo de fotooxidación es complejo e incluye la participación de varias especies reactivas de oxígeno.

Los resultados generales indican que la fotodegradación natural, empleando luz visible y fotosensibilización, constituye una posible vía degradativa para BXN, DCP y CBZ. ABA es degradable únicamente por fotoirradiación directa, con buen valor rendimiento cuántico, en este aspecto similar al que exhiben BXN y DCP.

Abstract

Within the context of environmentally friendly methods for the elimination of surface-water pollutants, the photodegradation of lactonic pesticides (Abamectin (ABA)), phenolic pesticides (Bromoxynil (BXN) and Dichlorophen (DCP)) and benzimidazole-like pesticides (Carbendazim (CBZ)), under artificial and simulated natural conditions has been studied, through a systematic kinetic and mechanistic study.

The work was done employing direct photoirradiation (254 nm—ultraviolet light) and in the presence of the visible-light absorber photosensitizer Riboflavin (Rf), usually present in trace quantities in natural waters, employing in this case visible light irradiation, in a wavelength range in which the pesticides are transparent. Under aerobic conditions, a relatively efficient photooxidation of phenolic and benzimidazole pesticides was observed employing Rf as a photosensitizer. In these cases an intricate photochemical mechanism operates, which involves pesticide and oxygen consumption and, to a lesser extent, Rf degradation. The study supports the involvement of several reactive oxygen species.

Overall results indicate that the photosensitization by natural pigments could be considered as a possible pathway for the environmental CBZ, BXN and DCP degradation. ABA is only degradable by direct-photoirradiation, with relatively high quantum yield values, in similitude to BXN and DCP.

1- INTRODUCCIÓN

1.1- MOTIVACIÓN E INTERÉS DEL TRABAJO

El continuo incremento en las áreas dedicadas a producción agrícola, acompañado por el empleo masivo de agroquímicos anti-maleza, como asimismo la protección de los cultivos y granos almacenados frente a la agresión de insectos de todo tipo, ha convertido el problema de la contaminación ambiental por pesticidas en un tema de interés universal.¹

Es ampliamente conocido el hecho de que la mayoría de los cursos y depósitos de aguas naturales se encuentran contaminados, con diferente grado de compromiso, por agroquímicos. Los mismos confieren a las aguas sabores y olores particulares y en muchos casos un elevado nivel de toxicidad.²

Sobre la base de que los contaminantes, en nuestro caso de interés *derivados de fenoles, lactonas y pesticidas N-heteroaromáticos*, se acumulan en aguas que constituyen potenciales fuentes de provisión para el consumo, la relevancia del problema queda claramente de manifiesto si se consideran los factores de toxicidad asociados con la presencia de dichos contaminantes.³⁻⁵

Varios fenoles están siendo estudiados por sus posibles efectos como disruptores endocrinos, asociados a desarrollos sexuales anormales, comprobados en mamíferos y peces.⁶ Estos compuestos, además de los arrastres pluviales de las zonas agrícolas aparecen también en la naturaleza portados por las aguas de desecho industriales, ya que algunos son ampliamente usados en la producción de plásticos de policarbonato y son componentes mayoritarios en las resinas epoxi.⁷ El problema aparece en su real dimensión cuando se conoce la enorme cantidad de productos que son fabricados empleando estos polímeros.

Los derivados lactónicos, profusamente empleados especialmente como acaricidas, son tóxicos para seres vivos y su eliminación del medioambiente es un tema que aún no ha sido convenientemente investigado.^{1,8}

Por su parte, con referencia a los pesticidas N-heteroaromáticos, de difundido uso, contienen en su formulación compuestos con estructuras moleculares de anillos de 5-6 miembros, uno de los cuales suele ser un nitrógeno. Este tipo de compuestos es reconocido por su alta toxicidad en mamíferos, peces y aves.⁸

La luz natural, más allá de la voluntad humana, puede producir distintos tipos de transformaciones sobre estos contaminantes.⁹ En este contexto, y dado que la

mayoría de los pesticidas comerciales son incoloros y por ello incapaces de absorber significativamente la radiación lumínica natural solar que llega a la superficie de la tierra, nos hemos interesado particularmente en procesos fotosensibilizados en los que una sustancia natural o accidentalmente presente en el medio (fotosensibilizador) es la responsable de la absorción primaria de la luz solar. A partir de ese hecho pueden desencadenarse una serie de procesos fotoquímicos y fotofísicos que eventualmente terminen con la degradación del contaminante. Estos fotosensibilizadores naturales pueden encontrarse en el medio contaminado a niveles de impurezas, pero dado que en general poseen elevados valores de coeficiente de absorción molar en la región espectral del visible, son capaces de absorber la fotorradiación y eventualmente generar estados excitados reactivos.

1.2- OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS

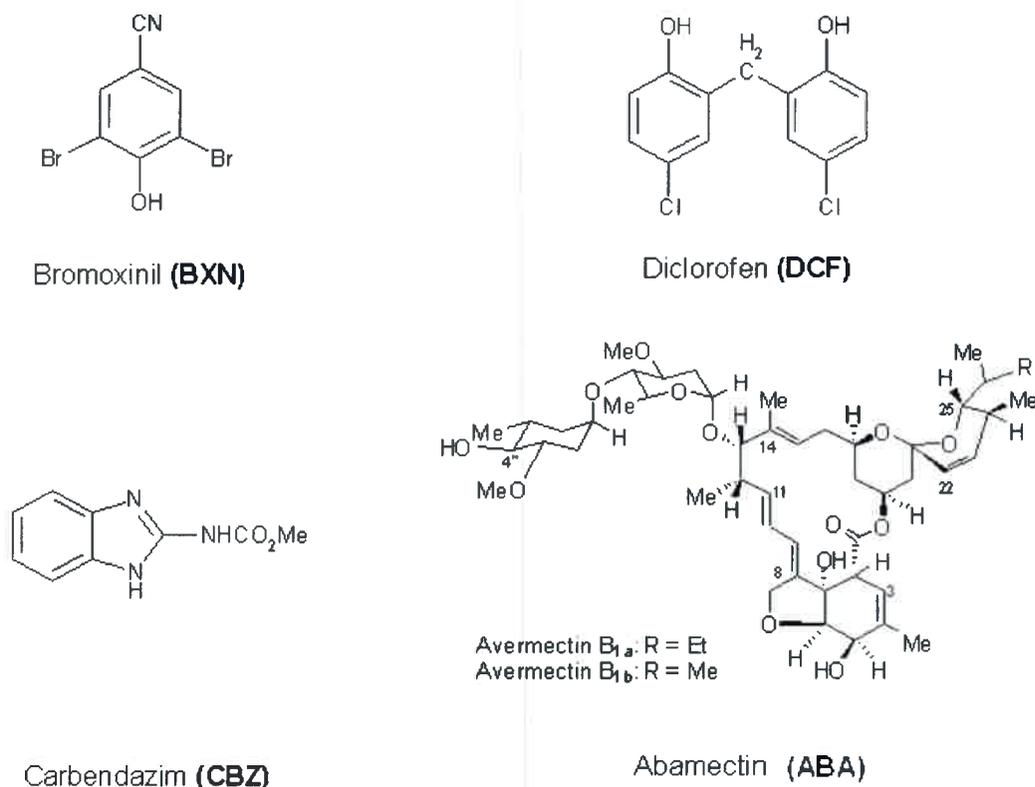
Por lo expuesto, la información sobre cualquier forma de degradación de estas familias de contaminantes cobra especial relevancia y su conocimiento acabado puede aportar datos de sumo interés. Son particularmente interesantes aquellas vías degradativas que puedan ocurrir más allá de la voluntad del ser humano, como el caso de las degradaciones fotoquímicas promovidas por luz natural. Cualquier forma de control que se pueda ejercer sobre ellas puede contribuir a disminuir y minimizar los potenciales peligros representados por la presencia de tan difundidos contaminantes.

Los dos *objetivos generales* centrales son:

1. Conocer y elucidar las potenciales fototransformaciones que puede sufrir un dado contaminante bajo condiciones lumínicas medioambientales y artificiales.
2. Avanzar hacia la posibilidad de hacer controlable o "sintonizable" la fotodegradabilidad de un dado contaminante, lo que, en otras palabras es equivalente a una forma de control del tiempo de residencia del contaminante en la naturaleza, antes de ser degradado fotoquímicamente.

Objetivos específicos e hipótesis del trabajo

En este trabajo de tesis nos hemos interesado en el estudio de la degradación, fotopromovida por luz medioambiental y por luz artificial, de contaminantes con diferentes estructuras hoy presentes en altas proporciones en aguas naturales.^{10,11} Nos referimos a los contaminantes fenólicos, aquí representados por los biocidas de profuso empleo *Bromoxinil* (BXN, herbicida⁸) y *Diclorofen* (DCF, alguicida, funguicida, bactericida⁸), contaminantes N-heteroaromáticos, representado por *Carbendazim* (CBZ, funguicida⁸), y contaminantes lactónicos, representados por *Abamectin* (ABA, acaricida⁸). Los cuatro biocidas son de profuso empleo en medios agrícolas del mundo entero.⁸ Las respectivas fórmulas estructurales se dan a continuación, en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1: estructura de los pesticidas cuya fotodegradación se estudió en este trabajo de tesis doctoral.

El espectro de absorción de los contaminantes ambientales estudiados se extiende escasamente hasta los 300 nm, de manera que estos sustratos, como ya se ha dicho, son prácticamente transparentes a la luz solar que alcanza la superficie terrestre. La fotólisis directa, generada por iluminación artificial, es entonces una primera vía para la evaluación de la fotodegradabilidad de un contaminante. Esta posibilidad puede ser de utilidad en caso de contarse con depósitos de aguas contaminadas sobre las que se desea realizar un tratamiento fotoquímico para intentar algún grado de purificación.

Por otro lado, en las aguas naturales, y muy especialmente en medios contaminados, existen sustancias coloreadas, naturales del entorno o artificialmente incorporadas al medio, que aún en bajísimas concentraciones son capaces de absorber la luz solar, y generar el proceso que en fotoquímica se conoce como reacción fotosensibilizada. Este proceso se detallará más adelante, aunque brevemente descrito consiste en la absorción de luz por la sustancia coloreada, generación de estados electrónicamente excitados que resultarán especies transitorias reactivas por sí mismas o producirán, por interacción con oxígeno disuelto, por caso, especies oxigenadas reactivas. Si la reacción fotosensibilizada opera efectivamente, el resultado será la modificación química del sustrato, en nuestro caso representado por el contaminante.

A través de reacciones fotosensibilizadas, y en el marco general expuesto en el punto anterior, mediante un estudio cinético, mecanístico y cuando sea posible de relaciones estructura-reactividad, se intentará obtener la información que satisface los objetivos específicos de este proyecto. Estos objetivos, referidos a las familias de contaminantes fenólicos, lactónicos y N-heteroaromáticos son:

- Conocimiento del grado de fotodegradabilidad del polutante y de la eficiencia del proceso bajo condiciones generales de iluminación artificial y medioambiental.
- Conocimiento de las condiciones experimentales a que debe ser sometido un contaminante bajo luz ambiental y/o artificial para ser degradado con la mayor eficiencia (este punto en el contexto de

eliminaciones programadas de contenedores de sistemas acuáticos contaminados)

- Conocimiento de las eventuales transformaciones químicas a introducir en un potencial contaminante para hacer controlable en el tiempo su permanencia en la naturaleza, evitando así su acumulación en aguas naturales y/o su paso a niveles acuáticos subterráneos.

2- ANTECEDENTES

Existen diversas tecnologías para la destrucción de plaguicidas, que van desde tratamientos físicos como la adsorción y filtros percoladores, hasta tratamientos biológicos y procesos avanzados de oxidación. A continuación comentaremos brevemente algunas de las más estudiadas, poniendo especial énfasis en los tratamientos no-fotoquímicos.

Las operaciones de tratamiento terciario, actualmente implantadas en las depuradoras, como ósmosis inversa o adsorción con carbón activado (procesos que obtienen una fracción diluida y otra muy concentrada en el contaminante, aunque no lo degradan), muy a menudo, parecen no ser suficientemente eficaces para conseguir aguas con un mínimo contenido en los contaminantes más persistentes (plaguicidas, fenoles, disolventes, etc.).^{12,13}

Se han realizado varios estudios con resultados favorables sobre la degradación de algunos plaguicidas utilizando tecnologías no fotocatalíticas. Por ejemplo, los piretroides como el Permetrin se degradan hasta en un 65% mediante procesos de ozonólisis.¹⁴ Los plaguicidas triazínicos como atrazina, simazina y promazina han sido degradados utilizando ozono en ausencia de luz y mediante la combinación O_3/H_2O_2 aumentando, por este último proceso, la velocidad de la reacción.¹⁵ Algunos plaguicidas carbámicos han sido transformados en derivados de menor toxicidad en presencia de peróxido de hidrógeno y complejos de Fe(III),¹⁶ mediante la aplicación de radiación UV en presencia de oxígeno¹⁷ y peróxido de hidrógeno.¹⁸ Muchos otros plaguicidas de diversas estructuras han sido degradados mediante procesos de oxidación avanzada como irradiación directa con luz solar^{19,20} y ozono/Fe (III).²¹

A pesar de sus ventajas, esas tecnologías de tratamiento también presentan algunos inconvenientes que es preciso puntualizar. El empleo de lámparas fluorescentes de luz ultravioleta para llevar a cabo la irradiación puede aumentar los costos de operación hasta más de tres veces por arriba del costo de operación del proceso utilizando radiación solar.²² La aplicación de tecnologías que utilizan solo agentes oxidantes como el ozono o el peróxido de hidrógeno no es lo suficientemente eficiente para la eliminación de los residuos de plaguicidas.²³ Puesto que el potencial de oxidación de éstos es menor que el de su combinación con radiación UV, a menudo no son capaces de llevar a cabo la mineralización completa de los contaminantes, y generan residuos que podrían presentar complicaciones ambientales adicionales como

alta toxicidad, persistencia, bioacumulación o biomagnificación. Otra de las alternativas de tratamiento que ha sido analizada para la degradación de estos contaminantes es la aplicación de la biotecnología.²⁴ La aplicación de cepas puras y consorcios microbianos a la degradación de plaguicidas ha sido llevada a cabo para una amplia variedad de sustratos. Plaguicidas clorados como toxafeno, aldrin, dieldrín, heptacloro y epóxido de heptacloro, 2,4-D y DDT, entre otros han sido degradados aceptablemente utilizando procesos biológicos. En algunos casos, los porcentajes de degradación obtenidos aplicando este tipo de procesos biológicos son de hasta 97% o mineralización de hasta 79%.²⁵⁻²⁹ A pesar de los resultados alentadores, esta tecnología presenta inconvenientes como largos tiempos de procesos (alrededor de 200 horas en los ejemplos anteriores) y la necesidad de etapas prolongadas de adaptación del sistema al ambiente tóxico provocado por el contaminante. El primer factor es un inconveniente relativamente menor, puesto que dichos tiempos son comparables a los tiempos de aplicación de procesos biológicos a la degradación de otros contaminantes menos recalcitrantes que los plaguicidas. El segundo factor, sin embargo, es un serio inconveniente, puesto que involucra largos periodos de adaptación del microorganismo a las condiciones adversas que genera la presencia del contaminante. Además, restringe el sistema de tratamiento a los contaminantes para los cuales se ha llevado a cabo la adaptación de la cepa.

Como puede verse, los esfuerzos que se realizan en pos de la depuración de efluentes y aguas naturales contaminadas con pesticidas incluyen un espectro variado de técnicas y tecnologías. La vía fotoquímica, según nuestra opinión, tiene aún potencialidad en esta área. Los esfuerzos deben canalizarse hacia el estudio de familias de compuestos con características químicas-estructurales similares con el fin de establecer un posible patrón de labilidad de dichas familias ante fotoprocesos directos o especies reactivas fotogeneradas por irradiación indirecta. Serán estos los temas que nos ocupen en lo que sigue de este trabajo de tesis.

3- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La intención de esta sección es la de dar una breve y resumida descripción de los fundamentos fotoquímicos generales y estrategias de trabajo empleadas durante el desarrollo del trabajo.

3.1.- CONCEPTOS BÁSICOS EN FOTOQUÍMICA MOLECULAR

La fotoquímica ambiental en el nivel fundamental es controlada por la absorción de fotones de luz solar.

Esto se debe a que existen en la naturaleza moléculas capaces de absorber la radiación solar que alcanza la superficie de la Tierra (longitudes de onda mayores a 300 nm).³⁰ Tales moléculas contienen grupos funcionales o fracciones características (cromóforos) que realizan transiciones $\pi-\pi^*$ o $n-\pi^*$ según se trate de compuestos aromáticos sin o con funciones heteroaromáticas, polienos conjugados y grupos carbonilo. La mayoría de los compuestos alifáticos, alquenos y dienos no son activos ya que absorben a longitudes de onda inferiores a la antes mencionada.

La intensidad de absorción de una molécula se cuantifica en términos de sus coeficientes de absorción (ϵ_λ) definidos por:

$$\text{Absorbancia (A)} = \log I_0 / I_t = \epsilon_\lambda c l \quad (3.1)$$

Dónde: I_0 es la intensidad de un haz de luz monocromático incidiendo sobre una muestra conteniendo la molécula de interés (a una concentración c), I_t es la intensidad de luz transmitida por la muestra y l es el camino óptico. Los coeficientes de extinción del orden de $10-1000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ se observan para las transiciones $n-\pi^*$ pero se observan valores más grandes ($1000-100000+$) para las transiciones $\pi-\pi^*$.³¹ La mayoría de las transiciones de absorción se originan desde las moléculas que tienen un estado singlete como su estado de energía más bajo (estado fundamental). Esto se debe a que las moléculas tienen sus electrones apareados, es decir que todo nivel de energía ocupado en la molécula contiene dos electrones (con spins opuestos) tal que el spin total es cero. La excepción a esta observación general es el oxígeno molecular que tiene un estado fundamental triplete. Cuando dos de los orbitales atómicos se combinan para formar orbitales moleculares y los orbitales moleculares están llenos

con electrones (Figura 3.1), se encuentra que hay dos orbitales moleculares degenerados (es decir de la misma energía) disponibles para los dos últimos electrones.

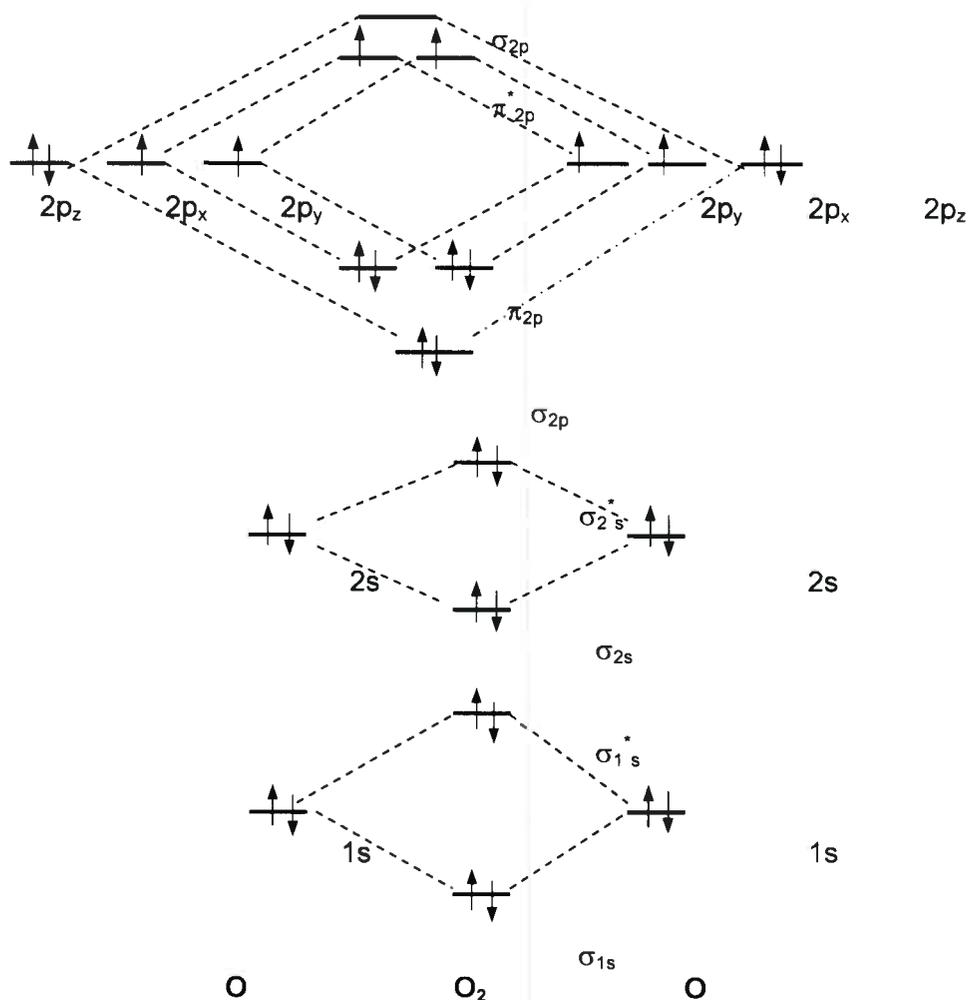


Figura 3.1: Estado fundamental del oxígeno molecular.³²

Los tres estados spin posibles (+1, 0, -1) y el estado fundamental es así un estado **triplete** (el término espectral (${}^3\Sigma_g^-$) significa (${}^{2S+1}\Sigma_g^-$) donde $2S+1=3$ implica $S=1$, que a su vez requiere una única combinación de los spines de cada átomo, que es la del dibujo)

El interés de la fotoquímica comienza con el estado excitado formado por interacción del estado molecular fundamental con un fotón. La ley de Grotthus-Draper

afirma que sólo la radiación absorbida por una molécula puede producir cambios fotoquímicos³³ y la ley de Stark-Einstein indica que cada fotón absorbido producirá un estado excitado. Como la mayoría de las moléculas tiene un estado fundamental singlete (S_0), el estado excitado producido inicialmente es usualmente un estado singlete. La absorción de luz para formar un estado spin excitado (ej. un estado triplete) diferente al formado del estado fundamental está formalmente prohibido pero se puede observar en presencia de una perturbación tal como oxígeno molecular a presión alta³⁴ o de un átomo pesado tal como xenón, bromo o yodo.³⁵

Cualquier molécula tiene un número de bandas de absorción en el UV-visible que corresponden a las transiciones desde el estado fundamental S_0 a los estados excitados S_1 , S_2 , S_3 etc. Estas bandas se encuentran a longitudes de onda más cortas dependiendo del estado excitado al que se llega. Sin embargo, se encuentra usualmente que los estados excitados más altos S_2 , S_3 etc., rápidamente decaen por una transición no radiativa (conversión interna) para producir el estado excitado S_1 . Hay unas pocas excepciones a esta regla general como el azuleno³⁶ y algunas tioacetonas³⁷ donde se observa el estado S_2 pero estos ejemplos son bastante raros.

La superficie de energía potencial

La comprensión de los mecanismos fotoquímicos requiere el conocimiento del campo de fuerza que controla la evolución de la geometría molecular tanto en el estado electrónicamente excitado como en el estado electrónico fundamental. Desde el punto de vista de la química teórica, este campo de fuerzas se expresa, de forma general, en términos de superficies de energía potencial del estado excitado y del estado fundamental. Dicho de otra manera, la forma en que la energía de un sistema molecular varía al modificar su estructura, para un estado electrónico determinado, viene especificada por su superficie de energía potencial³⁸ (PES, *potential energy surface*). Una molécula formada por N átomos, después de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer³⁹ posee $3N-6$ grados de libertad, o $3N-5$ en el caso de una molécula lineal. Las otras seis (o cinco) coordenadas del conjunto original de $3N$ coordenadas representan el movimiento de translación del centro de masas del sistema y la rotación alrededor de los ejes espaciales. La energía electrónica de la molécula en función de las coordenadas independientes del sistema da lugar a una hipersuperficie (superficie en $3N-6(5)$ dimensiones). De este modo, una superficie de energía potencial constituye una representación matemática que relaciona la

estructura molecular con la energía resultante, y ya que puede ser visualizada, proporciona un método especialmente útil para el tratamiento de muchos problemas de interés químico.

En la Figura 3.2 se muestra una descripción esquemática del curso que puede seguir una reacción fotoquímica a través de diferentes superficies de energía potencial. Tras la absorción de radiación, el sistema es promovido a un estado excitado, R^* . El proceso $R^* \rightarrow P^*$ que se muestra en la parte derecha del esquema constituye un camino de reacción adiabático. Un típico camino de reacción no adiabático vendría dado por la secuencia $R + h\nu \rightarrow R^* \rightarrow P$ que se muestra en la parte izquierda del esquema, en el cual, parte de la reacción fotoquímica tiene lugar a través de la superficie de energía potencial del estado excitado. Posteriormente, tiene lugar un proceso no radiativo hacia la superficie de energía potencial del estado fundamental a través de un embudo o un cruce entre superficies, para continuar a través de la superficie de energía potencial del estado fundamental. Estos procesos fotoquímicos tendrán lugar en competición con un proceso fotofísico, $R + h\nu \rightarrow R^* \rightarrow R + h\nu$ que se muestra en la parte central del esquema, que regenera el reactivo de partida. Este tipo de procesos contribuyen a la disminución del rendimiento cuántico de la reacción. Con esta información inicial se puede realizar una serie de reflexiones:

- La absorción y emisión de radiación tiene lugar en las geometrías correspondientes a los mínimos de energía en las superficies del estado fundamental y del estado excitado.
- La localización y magnitud de las barreras energéticas, los máximos que se muestran en la Figura 3.2, en las superficies del estado fundamental y del estado excitado, controlarán el camino de reacción específico de una reacción fotoquímica.
- Los procesos fotoquímicos y fotofísicos competitivos podrán determinar el rendimiento cuántico de la reacción.
- La eficiencia del proceso no radiativo que puede tener lugar a través del cruce de superficies será el elemento clave en la discusión de los mecanismos fotoquímicos no-adiabáticos.

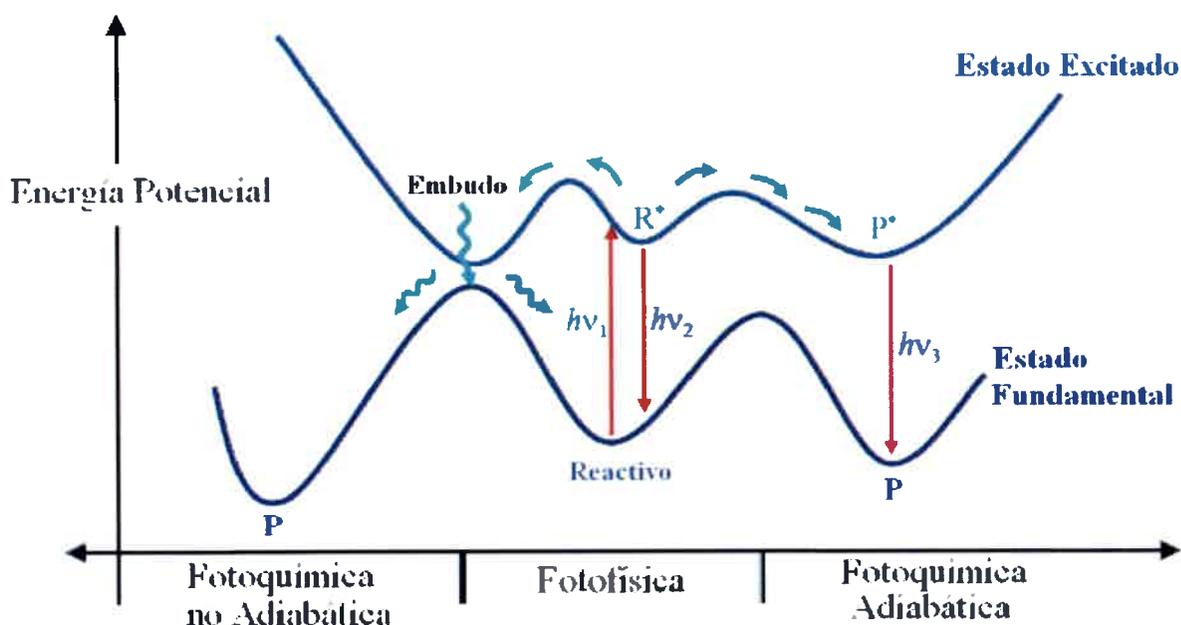


Figura 3.2: Descripción de una reacción fotoquímica utilizando perfiles de superficies de energía potencial.

Procesos fotofísicos y fotoquímicos

La interacción molécula-fotón se produce entre el campo eléctrico asociado a la molécula y el campo eléctrico asociado a la radiación. Esta perturbación puede conducir a una reacción en la que la molécula absorbe el fotón, el cual transfiere su energía a la molécula, produciendo una variación en su estructura electrónica. Esta variación se ve reflejada en la modificación de la ocupación de los orbitales moleculares que conforman la configuración electrónica del estado fundamental. Se dice que la molécula se polariza debido al campo eléctrico generándose un momento dipolar de transición (TDM, *transition dipole moment*), siempre paralelo al campo externo. El momento dipolar de transición se puede calcular a partir de la integral del producto de las funciones de onda de los estados inicial (n) y final (m) de la transición espectral y el operador del momento dipolar (\hat{U}) de la radiación electromagnética, sumando sobre las coordenadas de todas las partículas cargadas

$$\text{TDM}_{n \rightarrow m} = \sum_{\alpha} \langle \Phi_n | \hat{U}_{\alpha} | \Phi_m \rangle \quad (3.2)$$

$$\alpha = x, y, z$$

La fuerza del oscilador (f) es una medida de la intensidad de la banda espectral. Es un concepto clásico adaptado a la mecánica ondulatoria que indica la probabilidad de que el sistema pueda acceder desde su estado fundamental a un estado excitado como resultado de la absorción de un fotón. Para una transición entre un estado inicial (n) y un estado final (m), la fuerza del oscilador es directamente proporcional al cuadrado del módulo del momento dipolar asociado a esta transición por la diferencia de energía entre los dos estados

$$f_{n \rightarrow m} = \frac{2}{3} \Delta E_{nm} |\text{TDM}_{n \rightarrow m}|^2 \quad (3.3)$$

Los valores calculados de la fuerza del oscilador ayudarán a predecir el estado excitado que absorbe la mayor parte de la radiación inicial, ya que para transiciones prohibidas el valor de la fuerza del oscilador es prácticamente cero, mientras que para transiciones permitidas el valor de la fuerza del oscilador tiende a uno.

Clásicamente, el principio de Franck-Condon es la aproximación según la cual la transición electrónica más probable es aquella que tiene lugar sin cambios en la posición de los núcleos de la entidad molecular y sus alrededores, donde la transición involucrada se denomina transición vertical. Esto es debido a que la transición electrónica provocada por la radiación electromagnética ocurre muy deprisa en comparación con el movimiento nuclear, por lo que los núcleos permanecen prácticamente congelados en la configuración de equilibrio del estado fundamental durante la transición.

La absorción de radiación electromagnética que se produce en la excitación de un electrón desde un estado cuántico molecular inferior a otro superior es el primer paso de un largo camino hasta la obtención del producto fotoquímico final. Obviamente, la molécula electrónicamente excitada es inestable respecto al estado fundamental, por lo que si no modifica su estructura química mediante un proceso fotoquímico, buscará alguna forma de perder su energía de excitación para volver al estado fundamental, dando lugar a un proceso fotofísico. Un proceso fotofísico se distingue de uno fotoquímico en que éste supone únicamente un cambio en el estado cuántico de la molécula sin que se produzca ninguna modificación en su naturaleza química, mientras que en un proceso fotoquímico el estado cuántico no tiene por que

cambiar, pero siempre acaba en una especie química definida (un mínimo relativo o absoluto en una superficie de energía potencial).

En realidad, hay muchas vías posibles de desexcitación tanto fotoquímica como fotofísica (ver el diagrama de Jablonski en la Figura 3.3). La más favorable dependerá del tipo de molécula y de la naturaleza de los estados excitados implicados. Estos caminos de desexcitación son por lo general procesos muy rápidos y se pueden clasificar en tres categorías bien diferenciadas:

- Procesos radiativos, que implican la emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado para regresar al estado electrónico fundamental.
- Procesos no radiativos, en los que la población del estado inicialmente excitado se transfiere a otro estado sin que le acompañe ninguna emisión.
- Procesos de *quenching* de la especie excitada. Dado que aparece por primera vez en este escrito la necesidad de empleo de la palabra de origen inglés *quenching*, daremos su definición, de acuerdo con el *Glosario de términos usados en fotoquímica*⁴⁰ y la emplearemos cuando sea oportuno. También emplearemos la palabra *quencher* para referirnos a la especie química que produce quenching.

Quenching: Desactivación de una entidad electrónicamente excitada, a través de un proceso intermolecular mediante un agente externo (*quencher*) o intramolecularmente mediante un proceso no radiativo.⁴⁰

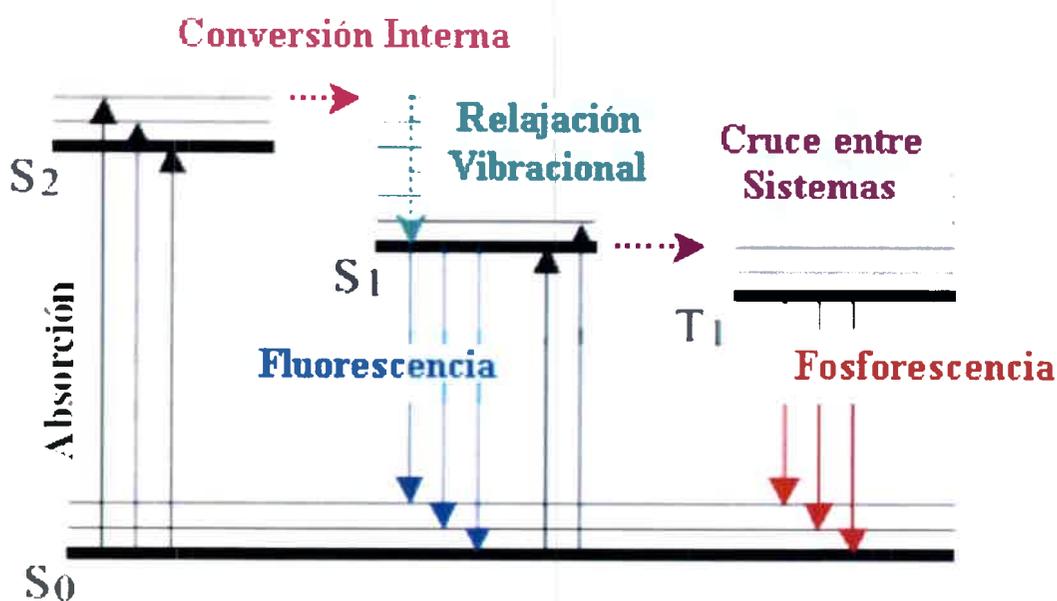


Figura 3.3: Diagrama de Jablonski: descripción esquemática de los diferentes procesos fotofísicos que pueden tener lugar tras la excitación inicial desde el estado fundamental.

Una de las propiedades más interesantes de las moléculas electrónicamente excitadas es su tendencia a emitir radiación para volver al estado fundamental. Se pueden distinguir dos tipos de transiciones radiativas: la fluorescencia y la fosforescencia. El fenómeno de la fluorescencia implica la emisión radiativa desde un estado excitado de igual multiplicidad que el estado inferior de la transición. Generalmente en las moléculas orgánicas, esta transición se produce desde el estado excitado singlete de menor energía, S_1 , hasta el estado fundamental S_0 , por lo que se habla de una transición $S_1 \rightarrow S_0$. Debido a que no se produce un cambio en la multiplicidad del estado, esta transición está permitida por el espín, de forma que, en ausencia de otros factores de simetría, la emisión fluorescente está permitida por lo que habitualmente se produce de manera rápida, en el rango de los picosegundos a los nanosegundos.

Por el contrario, si la multiplicidad de espín del estado que emite es diferente a la del estado inferior se produce la fosforescencia. De este modo, si el estado triplete de menor energía se halla poblado, a menudo por haberse producido un cruce entre sistemas desde el estado S_1 , se puede observar la posterior transición $T_1 \rightarrow S_0$ dando lugar a la fosforescencia.

Las desexcitaciones no radiativas implican la conversión de un estado cuántico molecular en otro sin que se produzca una emisión de radiación. Estrictamente hablando, todas las desexcitaciones que no emiten radiación son no radiativas. Sin embargo, se acostumbra a utilizar el término no radiativo para definir un proceso intramolecular, es decir, una transición que ocurre entre estados cuánticos de una molécula individual sin necesidad de perturbaciones externas como colisiones con otras partículas. Según el diagrama de Jablonski las transiciones radiativas son verticales mientras que las transiciones no radiativas son horizontales, ya que estas últimas ocurren entre estados electrónicos que se encuentran prácticamente degenerados en energía. Igual que sucede con las desexcitaciones radiativas, se pueden identificar dos tipos diferentes de desexcitaciones no radiativas según las multiplicidades de espín de los estados implicados. La conversión interna (IC, *internal conversion*) supone la transferencia de población entre estados electrónicos de igual multiplicidad de espín, mientras que en el cruce entre sistemas (ISC, *intersystem crossing*) la transferencia de población tiene lugar entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín. Igual que en la fluorescencia y la fosforescencia, el primer proceso está permitido mientras que el segundo es prohibido, a menos que el acoplamiento espín-órbita favorezca la mezcla de los estados singlete y triplete dando como resultado que esta transición se encuentre débilmente permitida.

Rendimiento cuántico

Todos los procesos descritos antes mencionados pueden ser caracterizados por un rendimiento cuántico (ϕ) definido como:

$$\phi_x = \frac{\text{N}^\circ \text{ de moléculas que producen un proceso X}}{\text{N}^\circ \text{ total de fotones absorbidos}} \quad (3.4)$$

La consecuencia de la ley Stark-Einstein es que la suma de los rendimientos cuánticos para todos los procesos que una molécula sufre es la unidad.

Estos procesos son además caracterizados por una constante de velocidad particular (primer o segundo orden) y las propiedades de algún estado excitado se determinan por los valores relativos de las constantes de velocidad individual. No se pueden medir estas constantes directamente pero se puede obtener información de las mismas de otras mediciones. En particular, el tiempo de vida (τ) de un estado

excitado se define como el tiempo necesario para que la concentración del estado excitado disminuya en $1/e$ de su concentración inicial.⁴¹

El cambio en la concentración de una especie química en su estado fundamental o en cualquiera de sus estados excitados puede ser analizado experimentalmente en función del tiempo. Este análisis permite conocer el comportamiento del estado fundamental y el de los estados electrónicamente excitados.

Como se dijo una molécula electrónicamente excitada (M^*) puede retornar espontáneamente al estado fundamental emitiendo radiación:



Dado que la probabilidad de que ocurra la emisión espontánea de la radiación absorbida es la misma para todas las moléculas M^* , el decaimiento en el número de especies excitadas, dentro de un incremento diferencial de tiempo, en solución diluida sigue una expresión simple de primer orden:⁴²

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = k_0 [M^*] \quad (3.6)$$

y por integración se obtiene:

$$[M^*]_t = [M^*]_0 e^{-(k_0 t)} \quad (3.7)$$

El tiempo de vida radiativo está relacionado con la constante de velocidad de primer orden k_0 por la expresión:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_0} \quad (3.8)$$

El tiempo de vida observado para M^* está determinado por todos los procesos de desactivación de la misma. En la práctica pueden analizarse separadamente los decaimientos de fluorescencia y de fosforescencia, por lo cual se pueden determinar independientemente los respectivos tiempos de vida (τ_f) (fluorescencia) y (τ_p) (fosforescencia). Cuando M^* sufre reacciones y/o transformaciones además de la luminiscencia, el tiempo de vida del estado excitado disminuye. El rendimiento cuántico de luminiscencia (ϕ_f o ϕ_p) es el número de moléculas excitadas originalmente por un fotón y es afectado por cambios en las condiciones que modifican los procesos de desactivación de M^* .

En fase condensada los encuentros entre moléculas están controlados por su velocidad de difusión, por lo cual las reacciones intermoleculares entre especies independientes no pueden ocurrir más rápidamente que la velocidad de difusión, dada por lo que se conoce como la constante de velocidad controlada por difusión k_D ,⁴³ que resulta

$$k_D = \frac{8RT}{3\eta} \quad (3.9)$$

Se puede observar que la constante de velocidad controlada por difusión depende de η , el coeficiente de viscosidad del solvente y de T , la temperatura absoluta.

Además de sus tiempos de vida y de los rendimientos cuánticos, los estados excitados y otras especies transientes se caracterizan por sus propiedades espectroscópicas (en particular por sus espectros de absorción y emisión). Desafortunadamente, los tiempos de vida de las especies transientes son frecuentemente muy cortos y es difícil estudiarlos por métodos estacionarios ya que sólo están presentes en algún momento a pequeñas concentraciones. Los métodos de absorción no son suficientemente sensibles, pero se puede observar fácilmente la emisión de fluorescencia y fosforescencia. La alternativa es producir una concentración más grande del transiente aplicando un pulso de luz intensa de corta vida a la muestra y entonces usar espectroscopía de absorción y emisión para seguir el transiente.

3.2 FOTOQUÍMICA Y FOTOFÍSICA DE $O_2(^1\Delta_g)$ Y PROCESOS DE FOTONSENSIBILIZACIÓN

Dado que los procesos fotooxidativos que se describen tienen en común la especie $O_2(^1\Delta_g)$, se considera de interés realizar una descripción fisicoquímica de dicha especie.

Esta molécula es altamente reactiva y sus propiedades oxidantes se hallan incrementadas respecto a la especie no excitada.⁴⁴ Se la vincula con numerosas oxidaciones fotosensibilizadas que ocurren en diversos procesos naturales.

Tiempos de vida

El tiempo de vida de un estado excitado se define como el tiempo necesario para que la concentración de la especie disminuya a $1/e$ (donde "e" es la base del logaritmo neperiano) de su valor inicial, como consecuencia de los diferentes procesos de desactivación de primer orden (luminiscencia, conversión interna, etc.) que pudieran estar ocurriendo.⁴⁵

Las transiciones electrónicas que provocan la desactivación de los estados singlete excitados de la especie excitada de oxígeno al estado fundamental:

$O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-)$ a $94,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $O_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-)$ a $156,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, son prohibidas por spin. En consecuencia, los tiempos de vida de los estados $^1\Delta_g$ y $^1\Sigma_g^+$ son relativamente largos.⁴⁶

En solución, el tiempo de vida de $O_2(^1\Sigma_g^+)$ es del orden de 10^{-12} segundos mientras que para $O_2(^1\Delta_g)$ varía entre 10^{-2} - 10^{-6} segundos según el solvente. En solución la especie $O_2(^1\Sigma_g^+)$ es desactivada rápidamente por colisiones moleculares para producir $O_2(^1\Delta_g)$.⁴⁷⁻⁴⁹

El tiempo de vida de $O_2(^1\Delta_g)$ varía considerablemente dependiendo del solvente.⁵⁰ Se ha demostrado que existe una correlación empírica entre el tiempo de vida de $O_2(^1\Delta_g)$ y las propiedades espectrales infrarrojas del solvente.⁵⁰ Se sugiere que el decaimiento de $O_2(^1\Delta_g)$ está determinado, principalmente, por una conversión directa de la energía electrónica de $O_2(^1\Delta_g)$ en energía vibracional del solvente. Esto puede comprobarse en solventes tales como agua, alcoholes e hidrocarburos, los cuales poseen sobretonos y bandas de combinación que absorben en forma relativamente fuerte en la región infrarroja.⁵⁰

Fotogeneración de oxígeno singlete

El oxígeno singlete es el estado excitado de menor energía del oxígeno molecular o dióxígeno, O_2 , que es una especie química ubicua. El oxígeno en estado fundamental, es decir, con su configuración electrónica de mínima energía, tiene dos electrones desapareados o de espines paralelos, por lo que se trata de un estado de multiplicidad triplete. Por otro lado, su estado excitado de menor energía, el oxígeno singlete ($O_2(^1\Delta_g)$), posee dos electrones apareados o de espines contrarios y un

exceso de energía de $94,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ respecto al estado fundamental, como se muestra en la figura 3.4.⁵¹

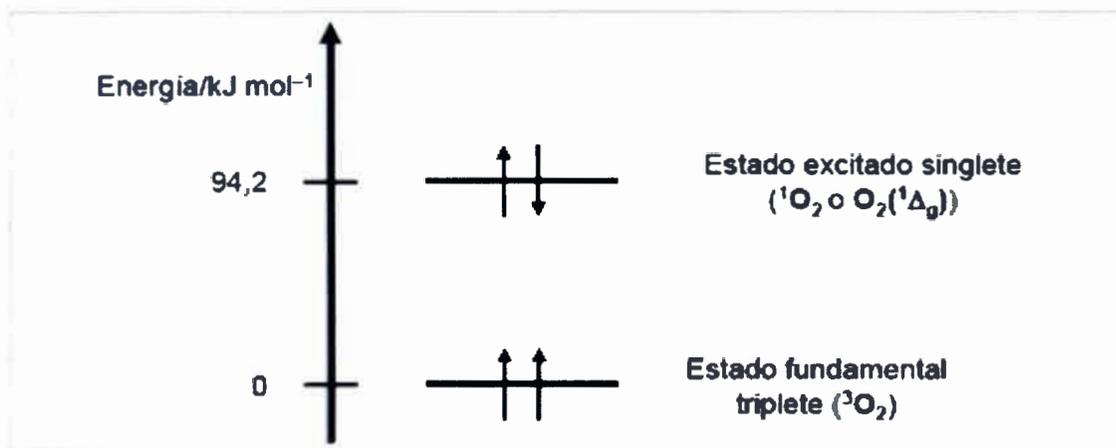


Figura 3.4: Estados fundamental (triplete) y excitado (singlete) de la molécula de oxígeno.

El oxígeno singlete no se puede generar mediante absorción directa de luz por la molécula de oxígeno, por lo que la fotosensibilización, constituye el método de elección para la preparación de oxígeno singlete. Este método es aplicable tanto a pequeña como a gran escala, puesto que no hace uso de reactivos sofisticados, sino que se requieren colorantes comerciales o de fácil preparación, así como luz visible y no son necesarios montajes experimentales de especial complejidad.

El proceso de fotosensibilización, mediante el cual tiene lugar la fotogeneración de oxígeno singlete, se detalla a continuación (figura 3.5). Una molécula de fotosensibilizador absorbe un fotón de luz ultravioleta o visible, generándose inmediatamente su estado excitado singlete. Dicho estado evoluciona rápidamente hasta un estado excitado triplete más estable y de tiempo de vida más largo, el cual puede colisionar con una molécula de oxígeno en estado fundamental. En dicha colisión, mediante un proceso de transferencia de energía por intercambio electrónico, se genera de nuevo el fotosensibilizador en estado fundamental y oxígeno singlete. En el proceso global el exceso de energía de excitación de la molécula del colorante fotosensibilizador se transfiere al oxígeno presente en el medio mediante una colisión que ocurre durante el tiempo de vida del estado excitado del fotosensibilizador, resultando así la formación de oxígeno singlete.

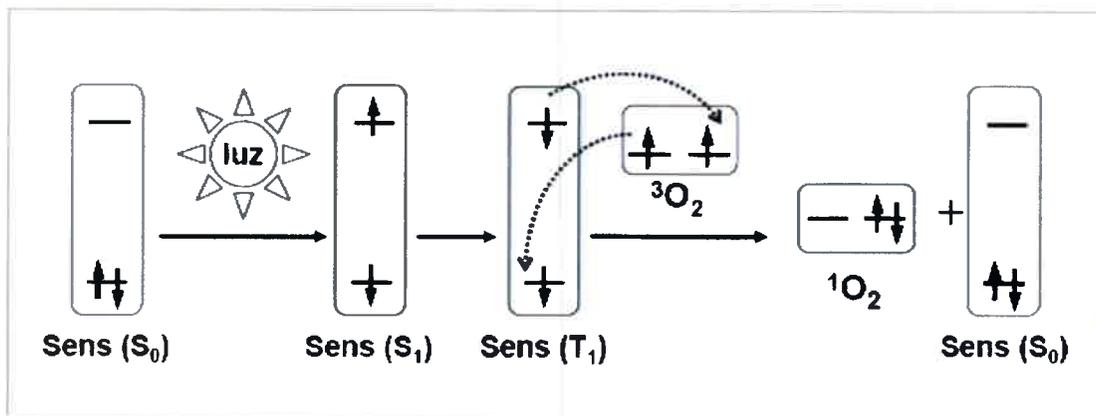


Figura 3.5: Proceso de fotosensibilización para la fotogeneración de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$).

Todo el proceso es extremadamente rápido y puede ocurrir tanto en medios líquidos como en medios gaseosos, siempre que haya un fotosensibilizador, luz y oxígeno presentes en el medio. Además, el proceso es fotocatalítico pues únicamente se consumen luz y oxígeno, ya que el fotosensibilizador se recupera sin modificación alguna al final del proceso.

El oxígeno singlete tiene una duración del orden de minutos en fase gaseosa, o en el intervalo de $4 \mu\text{s}$ a 60 ms en fase líquida, dependiendo del disolvente. Su exceso de energía respecto al estado fundamental hace que esta especie excitada presente una importante reactividad química como agente oxidante durante su tiempo de vida, por lo que es posible el desarrollo de aplicaciones, como la desinfección, a partir de ella.

Fotosensibilizadores

Como se acaba de ver, a la hora de producir oxígeno singlete eficazmente el método más recomendable, por su simplicidad y rapidez, es la fotosensibilización. Este método requiere la utilización de colorantes, orgánicos o inorgánicos, en general accesibles comercialmente. En primer lugar se expondrán los requisitos que debe cumplir un buen fotosensibilizador para la producción de oxígeno singlete, para luego ver qué tipo de fotosensibilizadores de oxígeno singlete son los más convenientes para el desarrollo de aplicaciones.

Requisitos de un fotosensibilizador de oxígeno singlete

Los requisitos que debe poseer todo fotosensibilizador para producir oxígeno singlete eficientemente son los siguientes:

- Intensa absorción de luz UV-Vis (preferentemente en la región visible entre 400 y 750 nm) con coeficientes de absorción molar (ϵ) superiores a $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- Poseer una elevada eficiencia de paso del estado excitado singlete (S_1) al estado excitado triplete (T_1) del fotosensibilizador (Φ_{ISC}), próxima al 100%, así como una energía del estado triplete (T_1) del fotosensibilizador superior a la del oxígeno singlete ($> 95 \text{ kJ mol}^{-1}$) para que exista una transferencia de energía eficiente desde el fotosensibilizador al oxígeno.
- Largos tiempos de vida del estado excitado (τ), en el orden del μs o superior, con objeto de permitir que haya tiempo suficiente para la colisión entre las moléculas de fotosensibilizador y las moléculas de oxígeno presentes en el medio.
- Alto rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete (Φ_{Δ}) en distintos medios. El número de eventos que ocurren de producción de oxígeno singlete dividido por el número de fotones absorbidos por el fotosensibilizador y por unidad de tiempo debe de ser lo más alto posible. En general, los buenos fotosensibilizadores tienen valores de Φ_{Δ} próximos a la unidad.
- Buena estabilidad térmica y fotoquímica. A fin de evitar la descomposición de las moléculas de fotosensibilizador, incluso por el propio oxígeno singlete fotogenerado.
- Capacidad de ser inmovilizados en soportes poliméricos de modo asequible, de cara a facilitar el desarrollo de aplicaciones.

Tipos de fotosensibilizadores

Aunque pocos fotosensibilizadores de oxígeno singlete satisfacen completamente todos los requisitos mencionados anteriormente para una fotosensibilización eficaz, tradicionalmente se han venido utilizando colorantes orgánicos que absorben luz visible. Los sensibilizadores más comúnmente utilizados

para la generación de oxígeno singlete son la **fenalenona** ($\Phi_{\Delta} \approx 1$), el **rosa de bengala** ($\Phi_{\Delta} = 0,75$), **azul de metileno** ($\Phi_{\Delta} = 0,5$), **riboflavina** ($\Phi_{\Delta} = 0,6$) y, más modernamente, los compuestos de coordinación basados en **complejos de rutenio(II)** con ligandos poliazaheterocíclicos quelatantes del tipo 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina y sus derivados ($\Phi_{\Delta} \approx 0,2 - 1$), así como los derivados de **porfirinas** y **ftalocianinas** y sus complejos metálicos (figura 3.6).

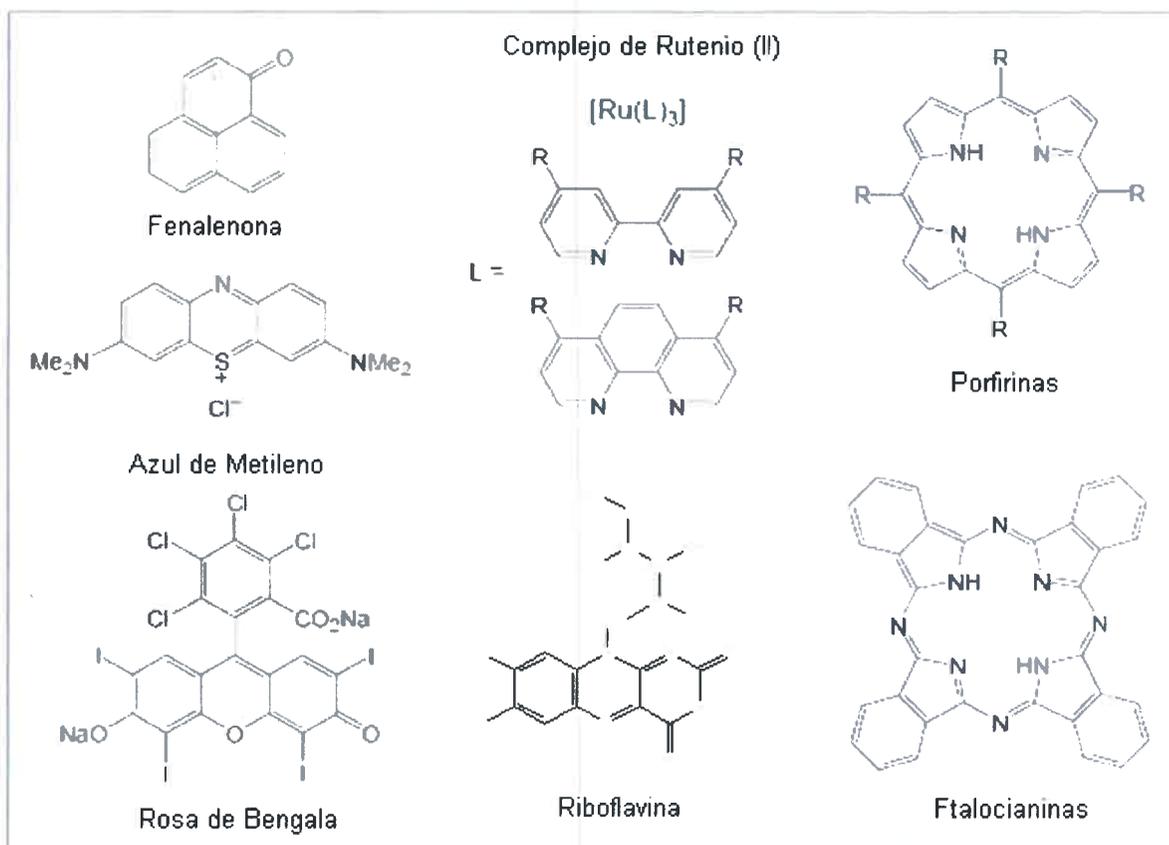
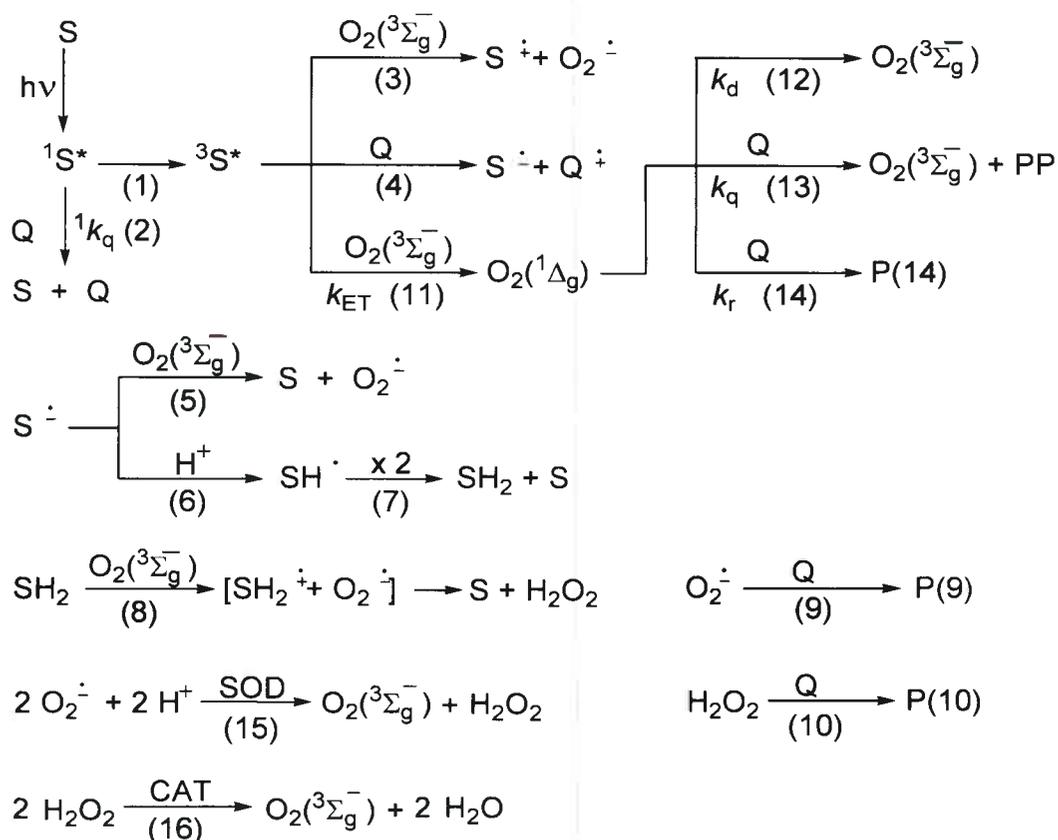


Figura 3.6: Sensibilizadores típicamente usados en la producción de oxígeno singlete.

Mecanismos de fotosensibilización

Luego de que el sensibilizador absorbe luz y se generan los estados electrónicamente excitados del colorante, podrán ocurrir una serie de eventos que, en caso de existir interacciones reactivas de las especies presentes o fotogeneradas en la solución, pueden terminar con la degradación del sustrato (Q), del fotosensibilizador o de ambos.

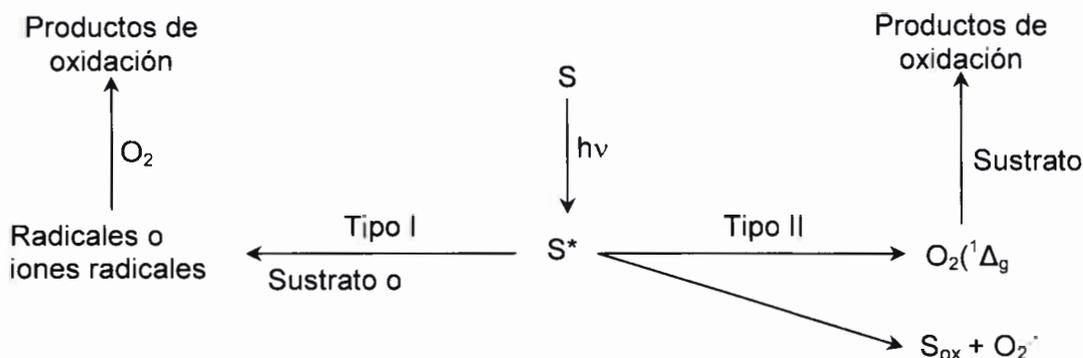
Se detalla la serie hipotética de procesos involucrados en un mecanismo aparentemente simple como el descrito.⁵²⁻⁵⁵ S representa al sensibilizador, agente capaz de absorber la radiación visible, y Q al sustrato potencialmente fotooxidable, en nuestro caso el contaminante. El sensibilizador absorbe luz y genera estados electrónicamente excitados singlete ($^1S^*$) y triplete ($^3S^*$) (1). Estos estados pueden ser desactivados por inhibición (quenching) por parte de Q ((2) y (4) respectivamente). El estado excitado triplete por su relativa larga vida puede asimismo ser interceptado por oxígeno (11), generando la especie reactiva oxígeno molecular singlete ($O_2(^1\Delta_g)$). Esta especie puede ser desactivada físicamente (13) o químicamente (14) mediante reacción de oxidación del sustrato Q. Paralelamente, el sensibilizador en estado triplete puede ser interceptado por el sustrato (4), generando especies radicalarias, que, en presencia de oxígeno, y por un proceso de transferencia electrónica, pueden generar otra especie reactiva de oxígeno, ión radical superóxido (O_2^-) (5), capaz también de producir la oxidación del sustrato (9) o del mismo sensibilizador. Además de las reacciones mencionadas en este esquema hay que considerar la posibilidad de que el sensibilizador y el sustrato sufran algún tipo de asociación en ausencia de luz (las denominadas "reacciones oscuras"), formando agregados o complejos en el estado fundamental, que puedan ser a su vez excitables por luz y operar por mecanismos fotoquímicos paralelos.



Esquema 3.1: Eventuales procesos de fotooxigenación sensibilizada

En presencia de oxígeno, existen dos reacciones que pueden competir con S^* , como fue originalmente presentado por Schenck y Koch⁵⁶ y por Gollnick.⁵⁷ Estos procesos fueron denominados Tipo I y Tipo II.

El sensibilizador excitado (singlete o, más comúnmente triplete) puede reaccionar con un sustrato o con el solvente (Tipo I) o con el oxígeno (Tipo II).⁵⁸ A continuación se muestra un esquema (Esquema 3.2) de ambos tipos de reacciones:



Esquema 3.2: Representación de dos diferentes tipos de reacciones fotosensibilizadas

En las reacciones Tipo I se produce una transferencia de hidrógeno o de electrones para producir radicales libres o iones radicales. En esta transferencia el sensibilizador excitado puede actuar como donador o aceptor de electrones.

Las especies radicalarias pueden reaccionar con moléculas orgánicas o pueden iniciar una reacción en cadena.⁵⁹ La mayoría de los compuestos que sufren una reacción Tipo I son ricos en electrones o poseen hidrógenos fáciles de abstraer. Particularmente reactivas son, por ejemplo las aminas aromáticas, fenoles y compuestos sulfhídricos.⁶⁰

En una reacción Tipo I siempre existe una competencia entre el sustrato fotooxidable y el oxígeno por el estado excitado del sensibilizador. La mayor parte de las moléculas en estado triplete reaccionan con oxígeno con una constante de velocidad de $1 - 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁴⁶ Debido a que la concentración de oxígeno en un medio biológico aireado está entre 2×10^{-4} y 10^{-3} M , el producto de la concentración de sustrato fotooxidable por la velocidad de reacción con el sensibilizador tiene que ser mayor que $2 \times 10^5 - 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, para que un porcentaje importante de la reacción proceda a través de un mecanismo Tipo I. Si la concentración de sustrato es muy baja este paso mecanístico se hace ineficiente. En sistemas donde el sensibilizador está químicamente unido al sustrato fotooxidable, la concentración local de sustrato es elevada y se favorece una reacción Tipo I.

Las reacciones Tipo II conducen principalmente a O₂(¹Δ_g) por transferencia de energía. En algunos casos puede ocurrir también una transferencia de electrones para producir el sensibilizador oxidado e ión superóxido.⁶¹

El O₂(¹Δ_g) es una especie metaestable que reacciona con numerosas moléculas orgánicas dando peróxidos u otros productos oxidados. No obstante, es una especie

bastante selectiva en el sentido de que no interacciona químicamente con moléculas que no sean suficientemente ricas en electrones, en estos casos simplemente se desactiva físicamente para retornar al estado fundamental.

En general los compuestos que no son fácilmente oxidados o reducidos (olefinas, dienos y compuestos aromáticos) proceden a través de un mecanismo Tipo II, también se han observado reacciones de este tipo para fenoles^{62,63} y aminas.⁶⁴

En las reacciones Tipo II existen dos importantes efectos de solvente: uno es el efecto sobre el tiempo de vida del $O_2(^1\Delta_g)$ y otro es el efecto sobre la distribución de productos cuando dos o más tipos de reacciones pueden ocurrir con $O_2(^1\Delta_g)$. De este modo, dependiendo del sensibilizador, del sustrato fotooxidable y de las concentraciones relativas de oxígeno, sustrato y sensibilizador, la reacción de fotooxidación puede proceder vía un mecanismo Tipo I, Tipo II o una mezcla de ambos.

Métodos para discriminar entre una reacción Tipo I y Tipo II

El método directo para determinar la presencia de $O_2(^1\Delta_g)$ es el de espectroscopía de emisión, detectando la emisión infrarroja a 1270 nm del estado $^1\Delta$. Esta emisión ha permitido desarrollar la técnica conocida como detección de la fosforescencia resuelta en el tiempo (TRPD).

A menudo no se cuenta con la posibilidad de la observación directa de la emisión de fosforescencia de oxígeno singlete y surge la necesidad de establecer el mecanismo a través del cual ocurre una dada reacción de fotooxigenación. Para tales casos, a continuación se presentan algunos métodos.

- a) Investigar el efecto de desactivadores específicos, ya sea de oxígeno singlete ((1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) DABCO), azida sódica, compuestos carotenoides que posean más de nueve enlaces dobles conjugados) o de ión superóxido (enzima superóxido dismutasa) sobre la velocidad de fotooxidación.
- b) Estudiar el efecto de D_2O comparado con el de H_2O sobre la velocidad de descomposición del sustrato. Si la concentración de sustrato es suficientemente baja de modo que no afecte el decaimiento de oxígeno singlete, la velocidad de fotooxidación del sustrato será mayor en D_2O que en H_2O , debido a que el tiempo de vida de oxígeno singlete en agua

deuterada es mayor que el tiempo de vida en H₂O. Este método permite determinar si el oxígeno singlete está presente, no obstante, no descarta la posibilidad de la presencia de ión superóxido debido a que tal especie también tiene un tiempo de vida mayor en D₂O y, por lo tanto se esperaría que las reacciones que involucren a O₂^{•-} muestren un efecto isotópico de solvente.⁶⁰

- c) Investigar la competencia entre el sustrato y el oxígeno por el triplete del sensibilizador. Si el sustrato reacciona con el estado triplete del sensibilizador, la presencia de oxígeno inhibe tal reacción. Por otra parte, si la formación de oxígeno singlete predomina y el sustrato interacciona principalmente con dicha especie, la reacción no dependerá *esencialmente* de la concentración de oxígeno. Tal discriminación se puede llevar a cabo trabajando en idénticas condiciones (sensibilizador, luz, concentración de sustrato) en solución aireada y en solución saturada en nitrógeno o argón y comparando las velocidades de reacción en ambos casos.

Especies Reactivas de Oxígeno

Las reacciones Tipo I antes mencionadas generan especies radicalarias que en presencia de oxígeno pueden generar otras especies reactivas de oxígeno (EROs).

El oxígeno molecular en su forma más estable (O₂, en esta forma se encuentra en el aire que nos rodea) se puede considerar como un radical libre pues tiene dos electrones no apareados, con giros paralelos, y es un potente agente oxidante, sin embargo, para oxidar una molécula no radical y aceptar un par de electrones estos electrones deben de tener el mismo giro (paralelo) para ocupar los orbitales vacantes en el O₂. Los electrones de un átomo o de una molécula no cumplen con este criterio puesto que tienen giro antiparalelo. Esta restricción de giro hace que el O₂ acepte sólo un electrón a la vez y explica porqué reacciona lentamente con la mayoría de las moléculas no radicales. Por el contrario, reacciona notablemente rápido con radicales por transferencia de un solo electrón.⁶⁵

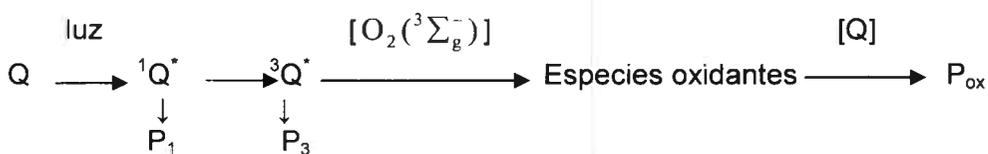
Así, aunque el oxígeno molecular en su estado basal es poco reactivo, su reducción parcial genera EROs, incluyendo el anión superóxido (O₂⁻), el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), y el radical hidroxilo (OH[•]). La primera reacción en la reducción

parcial del oxígeno molecular es la adición de un electrón para formar O_2^- . Este puede ser protonado a pH bajo ($pK_a = 4.8$) para formar el radical perhidroxilo ($\cdot HO_2$). El O_2^- y $\cdot HO_2$ sufren una dismutación espontánea para producir H_2O_2 . El H_2O_2 es estable y menos reactivo que el O_2^- . Sin embargo, en la presencia de metales de transición reducidos como el Fe^{2+} , que pueden estar libres o formando complejos con agentes quelantes o proteínas, puede ocurrir la formación del $OH\cdot$ dependiente de H_2O_2 , y el O_2^- puede actuar como el agente reductor inicial para el metal. El $OH\cdot$ es un oxidante muy fuerte y puede iniciar reacciones en cadena de radicales con una gran variedad de moléculas orgánicas, esto puede llevar a la peroxidación de lípidos, inactivación de enzimas, y degradación de ácidos nucleicos. La mayoría de las moléculas biológicas no son radicales y cuando un radical libre reacciona con un no radical, se forma un nuevo radical y sucede una reacción en cadena.⁶⁵

3.3 FOTÓLISIS DIRECTA

La fotólisis directa comprende la absorción directa de la luz por el plaguicida seguido de la reacción química correspondiente, sin ninguna colaboración de otras sustancias químicas. Este proceso viene condicionado por variables ambientales como la radiación solar en la superficie del agua o su transmisión a través del agua, y por factores intrínsecos de la sustancia como son la velocidad de absorción de la luz y el rendimiento cuántico de la reacción fotoquímica (ecuación 3.2). El rendimiento cuántico viene dado por la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos, y es un parámetro muy útil para conocer la importancia relativa de la fotólisis directa bajo unas condiciones ambientales determinadas y donde otros procesos de degradación como la hidrólisis pueden competir.

En la fotólisis directa, el sustrato (Q) al absorber la luz evoluciona, eventualmente, a través de sus estados electrónicamente excitados singlete ($^1Q^*$) o triplete ($^3Q^*$), generando productos P_1 , P_3 o P_{ox} (Esquema 3.3)



Esquema 3.3: Eventuales procesos en una fotoirradiación directa. $[O_2(^3\Sigma_g^-)]$ representa al oxígeno, estado fundamental, disuelto.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales

4.1.1 Solventes

Para las determinaciones cinéticas se emplearon los solventes: acetonitrilo (MeCN), y metanol (MeOH), ambos de Sintorgan, Argentina, agua y agua deuterada D₂O (99,9%) de Sigma Chem.Co. El agua empleada fue de conductividad < 2μS, determinada con un conductímetro Horiba DS-15.

4.1.2 Reactivos

Los reactivos Carbendazim (CBZ), bencimidazol (BZ), 2-aminobencimidazol (ABZ), 2-metilbencimidazol (MBZ), 2-hydroxibencimidazol (HBZ) y 2-ácido propiónico bencimidazol (PBZ), Bromoxinil (BXN), Diclorofen (DCP), alcohol furfurílico (FFA), Superóxido dismutasa (SOD), catalasa (CAT), azida sódica (NaN₃), yoduro de potasio (KI), iodato de potasio (KIO₃) y 9,10-dimetilantraceno (DMA) fueron provistos por Sigma Chem.Co. El Abamectin fue provisto por la firma fabricante-distribuidora de agroquímicos *Chemiplant* (Avellaneda, Argentina) cuya amabilidad e interés en nuestro proyecto de trabajo agradecemos.

4.1.3 Sensibilizadores

Los sensibilizadores Rosa de Bengala (RB), Riboflavina (Rf) fueron provistos por Sigma Chem.Co.

4.1.4 Preparación de las soluciones

Se utilizaron soluciones recientemente preparadas a partir del sensibilizador en el solvente, con una absorbancia entre 0,5 y 0,7 en el máximo de absorción del espectro visible del sensibilizador para las experiencias en estado fundamental o en las de fotólisis estacionaria. Para las experiencias resueltas en el tiempo la solución del sensibilizador se preparó con una absorbancia entre 0,1 y 0,3 a la longitud de onda del láser utilizado para excitación. En las soluciones se disolvieron los sustratos en concentraciones del orden 10⁻⁴–10⁻³ M, las distintas diluciones se obtuvieron utilizando como diluyente la solución del sensibilizador. Para minimizar los errores por variación

de la concentración de sustrato y por la presencia de partículas sin disolver que pudiesen dispersar la luz⁶⁶ se trabajó con soluciones homogéneas, disueltas por agitación magnética externa o bien por aplicación de ultrasonido, sumergiendo la muestra en un lavador ultrasónico Testlab modelo TB04.

Las soluciones se utilizaron saturadas en aire. Las soluciones desoxigenadas se obtuvieron por burbujeo de nitrógeno (N₂), y las oxigenadas por burbujeo de oxígeno (O₂), ambos ultrapuros (provistos por Oxígeno Patagónico) y saturados con el solvente de trabajo durante 30 min.

4.2 INSTRUMENTOS Y METODOLOGÍA

4.2.1 Fotólisis estacionaria

La fotólisis estacionaria se aplica cuando la excitación del sensibilizador se realiza por una fuente de irradiación continua.

Los espectros de absorción fueron tomados con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 (arreglo de diodos), con intervalo de detección 190 - 1100 nm. Los espectros de fluorescencia se realizaron en soluciones equilibradas con aire con un espectrofluorómetro RF 5301-PC Shimadzu a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, con una lámpara de xenón como fuente de excitación y con un tubo fotomultiplicador como detector hasta 850 nm.

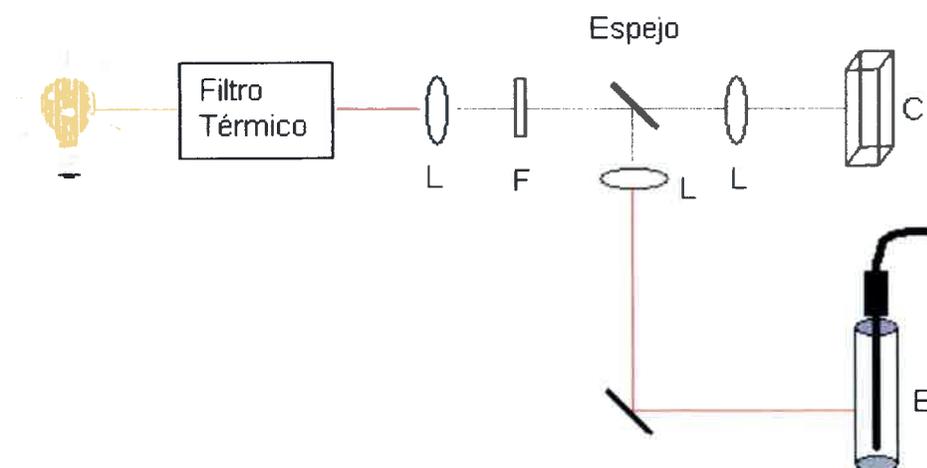
Las medidas de consumo de oxígeno se realizaron con un electrodo Orion 081010, específico para oxígeno disuelto. Consiste en un par de electrodos de plata polarizados y un electrolito, separados de la solución problema por una membrana permeable a gases. El oxígeno difunde a través de la membrana del electrodo y es reducido a iones hidroxilo. La corriente producida por la reducción del oxígeno es convertida a un voltaje tal que la señal puede ser leída directamente en partes por millón (ppm) de oxígeno en una PC a través de una interfase PCMCIA. El electrodo está provisto de un circuito electrónico el cual corrige los cambios que puede sufrir la permeabilidad de la membrana al oxígeno por efecto de la temperatura. En todos los casos el consumo de oxígeno se midió hasta $\sim 10\%$, utilizándose estas bajas conversiones para minimizar los efectos cinéticos de un eventual consumo de oxígeno por reacciones secundarias (debidas a reacciones ulteriores de productos formados).

Las experiencias de fotooxidación sensibilizada se realizaron por irradiación con luz visible de una solución conteniendo el sensibilizador y el sustrato fotooxidable.

Se utilizó una línea de fotólisis con una lámpara de cuarzo halógeno de 50 W, focalizada alternativamente en la celda de absorción (o fluorescencia) de 1x1 cm o en la celda conteniendo el electrodo específico para oxígeno. Se usó un filtro de agua de paso largo para absorber la radiación IR emitida por la lámpara. Además se usaron filtros de corte de modo que sólo el sensibilizador absorbiera la luz.

Para asegurar la homogeneidad durante todo el tiempo de irradiación se agitó la mezcla en estudio con una barra imantada recubierta con teflón, ubicada en el interior de la celda.

A continuación se detalla un esquema de tal diseño experimental:

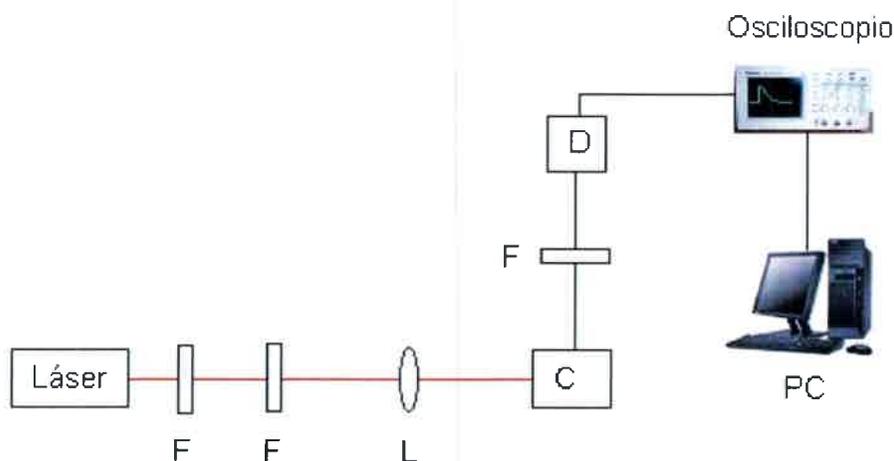


Esquema 4.1: L: lentes; F: filtro de corte; C: celda espectrofotométrica; E: celda para electrodo de oxígeno.

4.2.2 Experiencias resueltas en el tiempo

4.2.2.1 Determinación de tiempos de vida de emisión de oxígeno singlete

La determinación de tiempos de vida de oxígeno singlete se llevó a cabo empleando la técnica de detección de fosforescencia de oxígeno singlete a 1270 nm, resuelta en el tiempo (técnica TRPD).⁶⁷



Esquema 4.2: equipo para TRPD. F: filtros; C portacelda para la muestra; D: detector de Germanio; PC computadora personal

Como fuente de irradiación se utilizó un láser de Nd: YAG (Spectron, SL 400) con emisión a 1066 nm, 532 nm, y 355 nm, correspondientes a la primera, segunda y tercera armónica respectivamente. El ancho típico de pulso es de 18 ns y la energía típica para la primera armónica es de 350 mJ. También se utilizó un láser de nitrógeno (Láser Optics) con pulsos de 5 mJ a 337,1 nm y 7 ns de ancho medio.

La radiación emitida es detectada en ángulo recto, usando un detector de germanio (Judson J16/8sp), el cual está provisto de un sistema interno de filtros apropiados para aislar la radiación espúrea ambiental y también posible fluorescencia del sensibilizador, si su absorción y fluorescencia están muy corridas al rojo. La señal eléctrica proveniente del detector es digitalizada por un osciloscopio (Hewlett Packard 54200A ó 54504A) y transferida, a través de una interfase IEEE, a una computadora personal para llevar a cabo el procesamiento de las señales.

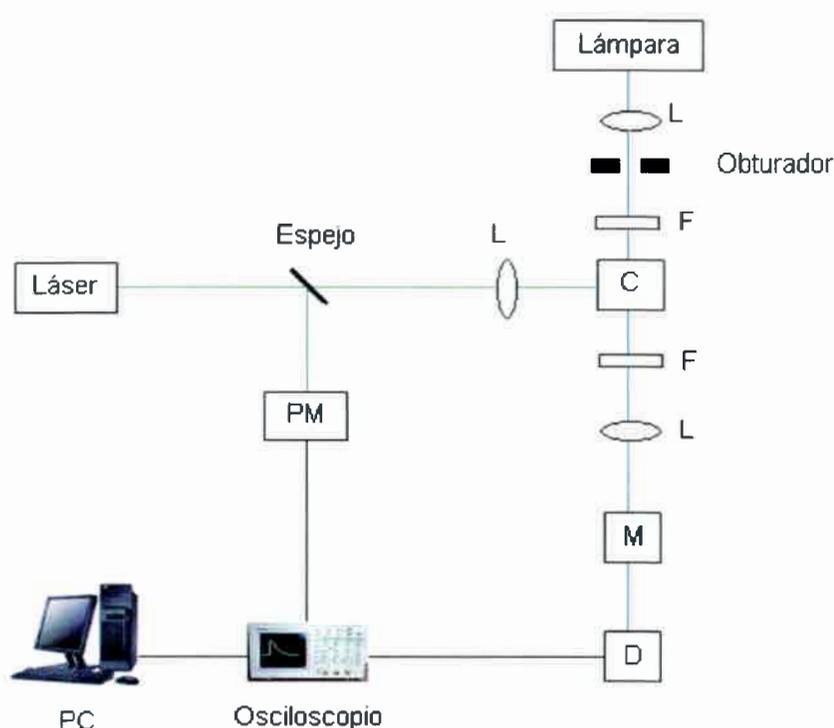
4.2.2.2 Determinación del tiempo de vida y de espectros de absorción de especies transientes

La determinación de tiempos de vida y espectros de absorción resueltos en el tiempo de especies en estado triplete se realizó empleando la técnica de láser flash fotólisis, usando para la aplicación de esta técnica un láser de Nd:YAG (Spectron) con una longitud de onda de excitación de 532 nm. Se fotolizaron soluciones acuosas del sensibilizador saturadas en nitrógeno, utilizando una lámpara de xenón de 150 W. El sistema de detección es un monocromador PTI y un fotomultiplicador Hamamatsu

R666. La señal se obtiene y promedia en un osciloscopio (Hewlett Packard 5403), y se transfiere a una PC vía una interface HPIB para ser analizada. Las absorbancias de los decaimientos de los transientes se ajustaron a un decaimiento monoexponencial más un término constante, ya que la intensidad de la señal, I , alcanza el valor I_0 , luego del pulso del láser, y decae exponencialmente con un tiempo de vida τ , tal que

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (4.1)$$

El siguiente es un esquema del equipo de láser flash fotólisis:

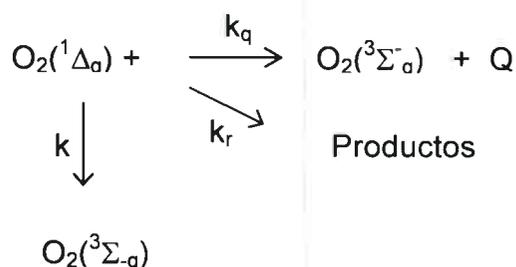


Esquema 4.3: PM: fotomultiplicador (trigger); L: lentes; F: filtros; C: porta celda para la muestra; M: monocrómador; D: detector; PC. Computadora personal

4.3.- MÉTODOS CINÉTICOS DE ANÁLISIS

Se describen los métodos cinéticos de análisis utilizados corrientemente en la evaluación de las constantes de velocidad de desactivación total y reactiva de oxígeno singlete.

A continuación se muestra un esquema cinético simplificado, en el que solamente se tiene en cuenta la interacción entre oxígeno singlete y un dado sustrato fotooxidable



Esquema 4.4: Posibles mecanismos en la interacción de oxígeno singlete con un sustrato fotooxidable

donde

Q: sustrato fotooxidable (desactivador)

k_d : constante de velocidad de desactivación de oxígeno singlete por moléculas de solvente. Su valor se tomó como igual a la inversa del tiempo de vida de oxígeno singlete en el solvente utilizado y en ausencia de desactivadores.

k_q : constante de velocidad de desactivación física de oxígeno singlete por el sustrato

k_r : constante de velocidad de desactivación reactiva de oxígeno singlete por el sustrato

$k_r + k_q = k_t$: constante de velocidad de desactivación total de oxígeno singlete por el sustrato

4.3.1.- Evaluación de la constante de velocidad de desactivación total de oxígeno singlete (k_t)

a) Por resolución temporal de la fosforescencia de oxígeno singlete

Mediante la técnica de detección de fosforescencia de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ resuelto en el tiempo (técnica TRPD) se evalúan los tiempos de vida de dicha especie en ausencia (τ°) y en presencia (τ) de un sustrato fotooxidable. Luego, representando el cociente τ°/τ en función de la concentración molar de sustrato (ecuación 3.3) es posible, a partir de la pendiente y el valor de τ° , evaluar k_t .

$$\tau^\circ/\tau = 1 + k_t \tau^\circ[\text{Q}] \quad (4.2)$$

donde

τ° : tiempo de vida de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en ausencia de un sustrato = $1/k_d$

τ : tiempo de vida de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en presencia de un sustrato = $1 / (k_d + k_t[\text{Q}])$

Dividiendo la ecuación por τ° , se obtiene una ecuación independiente del valor de τ° al momento de evaluar k_t . Así los datos se grafican mediante un simple tratamiento de Stern-Volmer:

$$1/\tau = 1/\tau^\circ + k_t [Q] \quad (4.3)$$

La representación de $1/\tau$ vs. $[Q]$ permite la determinación directa de k_t a partir de la pendiente, sin la necesidad de medir τ° .

b) Por fotólisis estacionaria

Este método, conocido como *método de dobles inversas* (cuya deducción se muestra en el Apéndice) es una forma alternativa de evaluar k_t , suponiendo como única reacción la del sustrato con $O_2(^1\Delta_g)$. Es decir que solamente es válido en ausencia de cualquier interacción que involucre a estados excitados del sensibilizador con el sustrato fotooxidable.

$$(v)^{-1} = (\Phi_\Delta)^{-1} (I_a)^{-1} \{ (k_d / k_r [Q]) + (k_t / k_r) \} \quad (4.4)$$

donde

v: velocidad de consumo de sustrato o velocidad de consumo de oxígeno por el sustrato

Φ_Δ : rendimiento cuántico de generación de $O_2(^1\Delta_g)$ por el sensibilizador.

I_a : intensidad de luz absorbida por el sensibilizador

La velocidad de consumo de sustrato se puede determinar midiendo tanto la desaparición de sustrato mismo como la desaparición de oxígeno en función del tiempo de irradiación, si se supone que se conoce la estequiometría de la reacción.

Representando la inversa de la velocidad de desaparición de sustrato en función de la inversa de su concentración, se obtendrá una línea recta de pendiente $(k_d/k_r) \Phi_\Delta^{-1} I_a^{-1}$ y ordenada $(k_t/k_r) \Phi_\Delta I_a$. Mediante el cociente ordenada/pendiente y conociendo el valor de k_d en el solvente utilizado será posible calcular k_t .

4.3.2. Evaluación de la constante de velocidad de desactivación reactiva de oxígeno singlete (k_r)

La determinación del valor de k_r se realiza exclusivamente por métodos actinométricos. El término *actinométrico* no es el más adecuado, aunque sí difundido en la literatura de $O_2(^1\Delta_g)$, debido a que no se evalúa fluencia de luz incidente, y debamos denominarlos *métodos comparativos o relativos*, ya que en algunos casos simplemente se basan en la comparación entre el comportamiento cinético de un compuesto de referencia (R) de constante de velocidad conocida (k_{rR}) en relación al comportamiento cinético que exhibe la especie Q, para la cual interesa conocer el valor de k_r .

En aquellos casos en los que la desactivación reactiva de $O_2(^1\Delta_g)$ es la única interacción entre la especie excitada de oxígeno y el sustrato fotooxidable, en otras palabras, en ausencia de una desactivación física de $O_2(^1\Delta_g)$, la determinación de k_r se puede llevar a cabo empleando un método absoluto, como el de detección de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ resuelto en el tiempo.

Determinación de k_r :

a) Método de Fahrenholtz et al

El método descrito por Fahrenholtz et al.⁶⁸ se basa en la fotoirradiación de soluciones que contienen una concentración conocida de R y Q, siempre en presencia de la misma concentración de sensibilizador y bajo idénticas condiciones experimentales (intensidad de luz, geometría, etc). Como la fotooxidación de la referencia involucra solamente el paso reactivo, el conocimiento de k_{rR} y k_d , proveen la cantidad total de $O_2(^1\Delta_g)$ producido durante el tiempo t cuando se irradia.

$$[O_2(^1\Delta_g)]_{\text{total}} = \{(k_d + k_{rR}[R]) / k_{rR}[R]\} [O_2(^1\Delta_g)]_{\text{reactivo}} \quad (4.5)$$

La fracción de $O_2(^1\Delta_g)$ interceptada por Q está dada por:

$$(k_r + k_q)[Q] / \{k_d + (k_r + k_q)[Q]\} \quad (4.6)$$

y el cociente entre el $O_2(^1\Delta_g)$ interceptado por Q y el $O_2(^1\Delta_g)$ reactivo (siempre frente a Q) está dado por:

$$([O_2(^1\Delta_g)]_{\text{desact física}} + [O_2(^1\Delta_g)]_{\text{desact reactiva}}) / [O_2(^1\Delta_g)]_{\text{desact reactiva}} = k_t / k_r \quad (4.7)$$

El $O_2(^1\Delta_g)_{\text{desact. reactiva}}$ es obtenido del consumo de Q, k_t es determinada por mediciones independientes y $([O_2(^1\Delta_g)]_{\text{desact. física}} + [O_2(^1\Delta_g)]_{\text{desact. reactiva}})$ es el producto de la ecuación y la concentración total de oxígeno producido durante el tiempo t.

b) Método de Foote y Ching

Otra de las metodologías muy empleadas para la determinación de k_r es la introducida por Foote y Ching.⁶⁹ Consiste en la irradiación sensibilizada de los sustratos Q y R (de concentraciones iniciales conocidas), en condiciones de pseudo primer orden respecto del sustrato fotooxidable (exceso de concentración de oxígeno disuelto o mejor aún bajo burbujeo de oxígeno permanente). Este método puede aplicarse con la presencia simultánea de Q y R o bien empleando soluciones independientes de Q y R. Midiendo la desaparición de Q y R a través del tiempo, y graficando $\ln ([Q]/[Q_0])$ vs. tiempo (y lo mismo para R), se obtendrán líneas rectas, cuya relación de pendientes permite el cálculo de k_r , siempre partiendo del conocimiento de k_{rR} .

$$\text{Pendiente}_Q / \text{Pendiente}_R = k_r [Q] / k_{rR} [R] \quad (4.8)$$

El empleo de la presencia simultánea de Q y R en la solución a irradiar | presentar inconvenientes como asociaciones oscuras entre ambos y/o interferencias mutuas al momento de determinar el consumo (velocidad de consumo), mediante la técnica experimental elegida, de sustratos fotooxidables.

c) *Un tercer método*

El tercer método que describiremos es una variante del método de Foote y Ching⁶⁹ y consiste en la determinación de las *velocidades iniciales* del consumo de Q y de R (v_{-Q} y v_{-R} , respectivamente) representadas por las pendientes iniciales de las curvas obtenidas al graficar $\Delta[Q]$ y $\Delta[R]$ en función del tiempo de irradiación de soluciones independientes, siempre manteniendo idénticas condiciones experimentales. Si α y β representan los coeficientes estequiométricos respecto de $O_2(^1\Delta_g)$ y del sustrato respectivamente. La velocidad de desaparición de Q (v_{-Q}) se puede expresar como:

$$(\beta_Q)^{-1} v_{-Q} = k_r [Q][O_2(^1\Delta_g)] \quad (4.9)$$

Por otra parte el rendimiento cuántico de desaparición de $O_2(^1\Delta_g)$, representado por $(\phi_{-\Delta})$, en presencia de A está dado por:

$$\phi_{-\Delta} = \{(k_r + k_q) [Q] + k_d\} [O_2(^1\Delta_g)] / I_a \quad (4.10)$$

a partir del cual, se puede expresar la concentración de $O_2(^1\Delta_g)$ como

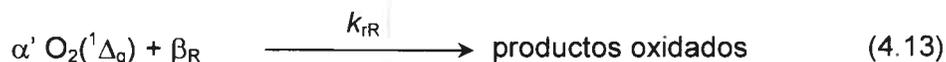
$$[O_2(^1\Delta_g)] = \phi_{-\Delta} I_a / \{(k_r + k_q) [Q] + k_d\} \quad (4.11)$$

Reemplazando la $[O_2(^1\Delta_g)]$ en la primera ecuación, se obtiene

$$(\beta_Q)^{-1} v_{-Q} = k_T [Q] \phi_{-\Delta} I_a / (k_t [q] + k_d) \quad (4.12)$$

donde $k_t = k_r + k_q$

Para el compuesto utilizado como referencia, se tiene



donde

k_{rR} : constante de desactivación reactiva de $O_2(^1\Delta_g)$ por la referencia (R)

α' : coeficiente estequiométrico respecto de $O_2(^1\Delta_g)$

β_R : coeficiente estequiométrico respecto de R

Luego, la velocidad de desaparición de R (v_{-R}) estará dada por

$$(\beta_R)^{-1} v_{-R} = k_{rR} [R][O_2(^1\Delta_g)] \quad (4.14)$$

y el rendimiento cuántico de desaparición de $O_2(^1\Delta_g)$ ($\phi'_{-\Delta}$) por el compuesto de referencia será

$$\phi'_{-\Delta} = (k_{rR} [R] + k_d) [O_2(^1\Delta_g)] / I_a \quad (4.15)$$

a partir del cual se obtiene la concentración de $O_2(^1\Delta_g)$

$$[O_2(^1\Delta_g)] = \phi'_{-\Delta} I_a / (k_{rR} [R] + k_d) \quad (4.16)$$

reemplazando en la ecuación de v_{-R} tenemos

$$(\beta_R)^{-1} v_{-R} = k_{rR} [R] \phi'_{-\Delta} I_a / (k_{rR} [R] + k_d) \quad (4.17)$$

Bajo condiciones de constancia experimental (iluminación, geometría, sensibilizador) y haciendo el cociente entre la velocidad de consumo del sustrato Q y la velocidad de consumo de la referencia, R se obtiene

$$(\beta_Q)^{-1} v_{-Q} / (\beta_R)^{-1} v_{-R} = k_r [Q] (k_{rR} [R] + k_d) / k_{rR} [R] (k_t [Q] + k_d) \quad (4.18)$$

Luego, a partir de las *velocidades iniciales* del consumo de Q y de R (v_{-Q} y v_{-R} respectivamente) representadas por las pendientes iniciales de las curvas $\Delta[Q]$ y $\Delta[R]$ en función del tiempo de irradiación y conociendo el valor de k_d m

La expresión permite el cálculo de k_r conociendo k_{rR} y k_t .

Puede lograrse, regulando las variables experimentales, la condición:

$$k_d \gg k_{rR}[R] \quad \text{y} \quad k_d \gg k_t[Q]$$

en cuyo caso la ecuación se simplifica a la siguiente expresión:

$$(\beta_Q)^{-1} v_{-Q} / (\beta_R)^{-1} v_{-R} = k_r / k_{rR} \quad (4.19)$$

El empleo de esta metodología permite evaluar las velocidades iniciales por consumo de sustrato o por consumo de oxígeno. Lógicamente, en este último caso es imprescindible el conocimiento previo de la estequiometría de la reacción de los sustratos fotooxidables con oxígeno.

Tanto las mediciones de consumo de sustrato como las mediciones de consumo de oxígeno en función del tiempo de irradiación presentan ventajas y desventajas. El hecho de medir las velocidades de consumo de sustrato por medidas de absorción (o fluorescencia) tiene la ventaja de que no es necesario conocer la estequiometría de la reacción $O_2(^1\Delta_g)$ -sustrato y $O_2(^1\Delta_g)$ -referencia para poder calcular k_r , ya que se accede directamente a variaciones de concentración del sustrato fotooxidable. Por otra parte, se puede trabajar tanto en medios acuosos como no acuosos y en todo el intervalo de pH. No obstante, dado que es frecuente que los productos de reacción absorban en la misma zona espectral del sustrato fotooxidable en algunos casos se hace imposible la aplicación de esta técnica. En situaciones en donde la absorción de los productos no es demasiado significativa es posible medir las velocidades de consumo de sustrato por espectrofotometría siempre que se trabaje a conversiones bajas (típicamente conversiones del orden de 5-10%) de manera tal de minimizar el error en la lectura de absorbancia debido a la posible aparición de productos en la misma región que la de los compuestos fotooxidables.

Por otro lado, si bien mediante el seguimiento del consumo de oxígeno podemos independizarnos en cierto modo de los productos formados y trabajar a conversiones mayores, es aconsejable que las conversiones también sean limitadas, debido a que los productos pueden reaccionar frente a $O_2(^1\Delta_g)$ o frente a $O_2(^3\Sigma_g^-)$ por lo tanto cuanto mayor sea el porcentaje de conversión mayor será la sobrestimación en la cantidad de oxígeno total consumido.

4.3.3. Determinación de las eficiencias cuánticas de fotooxidación

Para evaluar el real significado del proceso fotooxidativo, debe considerarse el efecto simultáneo de la interacción física y química, siendo la primer interacción usualmente interpretada en términos prácticos como una forma de autoprotección contra la fotooxidación. Esta situación se considera en la expresión de la eficiencia cuántica de la fotooxidación:

$$\phi_r = k_r [A] / (k_d + k_t [A]) \quad (4.20)$$

Sin embargo, esta expresión está limitada debido a la dependencia de la concentración del sustrato fotooxidable $[A]$; la cual es particularmente difícil de estimar en ambientes complejos. Una aproximación más simple y útil es la relación k_t/k_r , la cual se puede interpretar como la fracción del total de las colisiones sustrato- $O_2(^1\Delta_g)$ que efectivamente produce reacción química.

4.3.4 Determinación de las constantes de interacción de los sustratos con el sensibilizador en estado electrónicamente excitado

Las moléculas electrónicamente excitadas del sensibilizador están rodeadas por moléculas del sustrato por lo cual pueden ocurrir procesos intermoleculares entre ambas. Muchas moléculas que no interaccionan significativamente en estado natural pueden hacerlo al ser excitadas.⁷⁰

El estado fundamental del oxígeno molecular es en general un desactivador eficiente de los estados $^1S^*$ y $^3S^*$ de moléculas orgánicas. Con pocas excepciones, la constante de velocidad para la desactivación está dentro de un orden de magnitud de la constante de desactivación difusional.⁷¹

En cuanto a la interacción del oxígeno con el estado singlete del sensibilizador se ha demostrado que la desactivación de estados singlete excitados por oxígeno resulta en un incremento del cruce intersistemas a la velocidad difusional.

Mientras que para la interacción de oxígeno con el estado triplete del sensibilizador se sugiere que la desactivación de estados triplete por el estado fundamental del oxígeno, produce oxígeno singlete con una constante de velocidad que está limitada por el factor estadístico de spin de $1/9$.⁷²

4.3.4.1.- Sensibilizador en estado singlete excitado

Dado que los sensibilizadores utilizados son fluorescentes se puede determinar la interacción entre el sustrato estudiado y el estado singlete del sensibilizador por observación de sus espectros de fluorescencia y evaluar si ocurren modificaciones al comparar el espectro del sensibilizador en presencia y ausencia de desactivador. Se siguió la fluorescencia en presencia y en ausencia de sustrato y se aplicó la relación de Stern-Volmer:

$$\frac{I_f^0}{I_f} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (4.21)$$

4.3.4.2 Sensibilizador en estado triplete^{73, 74}

Se utilizó la técnica de láser flash fotólisis para evaluar la interacción entre los sustratos y el estado triplete del sensibilizador en ausencia de oxígeno. Los tiempos de vida del estado triplete del S se determinaron por medio de un ajuste monoexponencial de la señal de decaimiento de la especie obtenida a una longitud de onda dada, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$A_t = A_o e^{-t/\tau_3} \quad (4.22)$$

donde

A_t es la absorbancia a un tiempo t posterior al pulso de excitación

A_o es la absorbancia a $t = 0$ y

τ_3 es el tiempo de vida del estado triplete del sensibilizador.

La absorbancia de las especies transitorias a una longitud de onda y un tiempo fijos se calculó utilizando la ley de Beer:

$$A_{\lambda} = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\log\left(\frac{I_0 - I_a}{I_0}\right) \quad (4.23)$$

donde

I_t es la intensidad de luz transmitida

I_0 es la intensidad de luz incidente e

I_a es la intensidad de luz absorbida que se logran analizando el decaimiento obtenido directamente en un osciloscopio.

Considerando las ecuaciones de desactivación del triplete del sensibilizador, se pueden plantear las siguientes expresiones para los tiempos de vida de $^3S^*$ en ausencia (τ_3^0) y en presencia de Q (τ_3):

$$\tau_3^0 = \frac{1}{k_p + k_{cis}^3} \quad (4.24)$$

$$\tau_3 = \frac{1}{k_p + k_{cis}^3 + k_q^3[Q]} \quad (4.25)$$

Se puede evaluar k_q^3 aplicando un tratamiento de Stern-Volmer, a partir de la pendiente de las rectas obtenidas de graficar τ_3^0/τ_3 vs [Q]:

$$\frac{\tau_3^0}{\tau_3} = 1 + k_q^3 \tau_3^0 [Q] \quad (4.26)$$

4.4 Evaluación del Rendimiento Cuántico (Φ_r) del proceso de fotodegradación por irradiación directa.

Para la obtención del rendimiento cuántico en la fotólisis directa de los compuestos N- heteroaromáticos se utilizó el método descrito por R.O. Rahn et al.⁷⁵ El método se basa en la irradiación de una solución de actinómetro de rendimiento

cuántico conocido, que tenga absorbancia mayor a 2 en la longitud de onda de irradiación (254 nm), en nuestro caso se utilizó una solución de KI (0.6 M) e KIO_3 (0.1 M), en buffer de borato ajustado a un pH de 9,25. Dicha mezcla, al ser irradiada, forma un producto (triioduro) que puede ser seguido midiendo la absorbancia a 352 nm. Sabiendo que: el rendimiento cuántico de la reacción ($\Phi_{r,R}$) es $0,75 \pm 0,03$ a 21°C , la absorptividad molar del producto (ϵ) a 352 nm es de $26400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\text{Abs} = \epsilon lc$ y

$\phi_r = \frac{N^\circ \text{ de moléculas que reaccionaron}}{N^\circ \text{ de cuantos de luz absorbida}}$, puede calcularse el número de cuantos de

luz absorbida que, debido a la absorción total de la solución a esa longitud de onda, coincide con los cuantos de luz emitidos por la lámpara.

Trabajando de la misma manera y bajo las mismas condiciones experimentales con nuestro sustrato, siguiendo su degradación por medición de su espectro de absorción, se obtiene el rendimiento cuántico para la fotodegradación por irradiación directa del contaminante.

4.5 Determinación de potenciales de oxidación

Las medidas electroquímicas fueron realizadas en una celda pyrex de dos compartimientos. El electrodo de trabajo fue un alambre de platino. Antes de cada medida se limpió el electrodo de Pt al rojo vivo en un mechero de llama. El electrodo opuesto fue una lámina de platino de gran área (aproximadamente 2 cm^2). El electrodo de referencia fue el SCE electrodo de calomel.

Las soluciones se desairearon burbujeando nitrógeno puro. Todas las medidas se desarrollaron a $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ en $\text{ACN}+0.1\text{M NaClO}_4$ como solvente. La convolución de la corriente farádica se calculó aplicando el algoritmo propuesto por Oldham a los voltogramas corregidos usados de referencia.⁷⁶ El sistema de medición para voltametría lineal (LSV) se construyó de un potencióstato AUTOLAB PGSTAT30 y funciona bajo el software de análisis electroquímico GPES (versión 4.9).

5- RESULTADOS

5.1 FOTODEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS CARBENDAZIM Y ABAMECTIN

5.1.1 CARBENDAZIM Y BEZIMIDAZOLES SUSTITUÍDOS EN POSICIÓN 2

5.1.1.1 Generalidades

El Carbendazim es un fungicida sistémico de la familia de los bencimidazoles, usado generalmente en forma de dispersión acuosa debido a su baja solubilidad en agua.⁸ En condiciones ambientales naturales es muy estable y se ha detectado frecuentemente en aguas superficiales con un tiempo de vida medio de descomposición de 2 meses en condiciones aeróbicas y de 25 meses en ausencia de oxígeno, dando 2-aminobencimidazol (ABZ) como producto de su hidrólisis.⁸ En el caso de la degradación química del CBZ los productos formados de la fotodegradación han sido estudiados bajo diferentes condiciones experimentales, irradiando con luz solar y con luz UV.⁷⁷ Se han determinado los rendimientos cuánticos de fotodegradación bajo irradiación UV, dichos valores varían en el intervalo de (1,1-4,8) 10^{-3} dependiendo de la concentración de oxígeno en el medio de reacción.^{78,79} La fotodegradación es más eficiente que con luz solar.⁸⁰ Los fotoproductos detectados son ABZ, BZ hidroxilado, 2-bencimidazol isocianato, *N*-metoxicarbonilguanidina, guanina y *N*-metoxicarbonilurea.⁷⁷⁻⁸⁰ Las fototransformaciones inducidas sobre CBZ por los radicales OH[•] generados por la fotólisis del peróxido de hidrógeno han sido estudiadas, en ausencia y en presencia de iones hidrogenocarbonatos.⁷⁸⁻⁸¹ En ambos casos los fotoproductos observados se explican como resultado de dos mecanismos principales de degradación: (1) la oxidación del grupo benceno dando hidroxibencimidazoles, y (2) cambio del grupo 2-NHCO₂Me a 2-NHCO₂CO₂H, y 2-NHCO₂CHO.^{78,79}

Pocos trabajos se han dedicado a la irradiación fotosensibilizada del CBZ, y su principal propósito fue la identificación de fotoproductos. En soluciones de MeOH y en presencia de azul de metileno como sensibilizador, la irradiación de CBZ da la aparición de dimetil oxalato, ABZ, BZ, *N,N'*-dimetoxicarbonilguanidina, *N*-metoxicarbonilguanidina, *N*-metoxicarbonilurea y 2-guanidinobencimidazol. En paralelo, la importancia de la naturaleza de los sustituyentes en la posición 2 en el anillo BZ fue claramente demostrada.⁸² No obstante, no se han realizado estudios cinéticos sistemáticos o estudios mecanísticos aislados sobre los procesos de fotooxidación sensibilizados de CBZ. Estos estudios podrían permitir el conocimiento de los mecanismos de descomposición de este fungicida y combinados con el estudio

de otros SBZ's, contribuir al diseño de análogos al CBZ con resistencia variable a la fotodegradación inducida por luz visible. Como principal objetivo de este trabajo se evaluaron las condiciones experimentales que maximicen las eficiencias de fotodegradación de CBZ y varios bencimidazoles (Figura 5.1) con especial énfasis sobre los productos de fotodegradación de CBZ, ABZ y 2-hidroxibencimidazol (HBZ). Los estudios se llevaron a cabo bajo condiciones de fotooxidación similares a las encontradas en la naturaleza, es decir, en presencia del sensibilizador natural Rf (vitamina B2) pigmento usualmente presente en aguas naturales^{83,84} o el sensibilizador sintético Rosa de Bengala empleado en determinaciones auxiliares.

	R
Carbendazim (CBZ)	NHCO ₂ Me
Bencimidazol (BZ)	H
2 Hidroxi Bencimidazol (HBZ)	OH
2 Metil Bencimidazol (MBZ)	Me
2 Amino Bencimidazol (ABZ)	NH ₂
2-ácido propiónico bencimidazol (PBZ)	(CH ₂) ₂ CO ₂ H

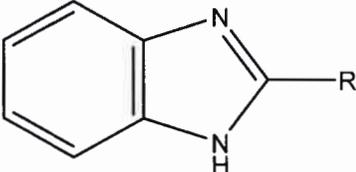


Figura 5.1. Estructura de los bencimidazoles 2-sustituídos (SBZs):

5.1.1.2 FOTODEGRADACIÓN DE SBZs

Irradiación estacionaria de Rf + SBZs

La irradiación con luz visible de los SBZs en concentración ~ 0,2 mM, en agua pH 6 y en presencia de Rf (0,04 mM) produce una considerable degradación de los sustratos proporcional al tiempo de irradiación. En la Figura 5.2, se muestra el caso de ABZ. Se observaron cambios espectrales cualitativos y cuantitativos diferentes para cada SBZ en condiciones experimentales similares. En todos los casos, las modificaciones espectrales indican posibles transformaciones de SBZs y Rf.

En experimentos paralelos (Figura 5.3), se detectó consumo de oxígeno en soluciones irradiadas que contenían Rf (0,04 mM) y un SBZ (cada uno ca 0,1-0,4 mM).

En otra serie de experimentos se evaluó la velocidad de degradación de Rf, en condiciones anaeróbicas, en ausencia y presencia de los SBZ's. La velocidad de degradación de la vitamina disminuye en presencia de los SBZ's estudiados en concentraciones de ca 0,1 mM. Esta fotodegradación es un proceso bien conocido que

ocurre desde el triplete de Rf en condiciones anaeróbicas.^{85,86} Los resultados comentados hasta este punto, consisten en:

- La fotodegradación de los SBZ's.
- La fotodegradación de Rf
- El fotoconsumo de oxígeno

La afectación de la velocidad de fotodegradación anaeróbica de Rf por la presencia de SBZs sugiere que ya sean los estados excitados de Rf, especies oxigenadas reactivas producidas desde estos estados, o ambas posibilidades en forma simultánea, están involucradas en la degradación de los sustratos observada. Ya se ha mencionado que Rf, fotoirradiada en solución, es altamente reactiva debido a la generación de especies radicales y/o especies reactivas oxigenadas.^{85,86} Sobre esta base, en los experimentos que siguen, realizados sobre o con participación de estados electrónicamente excitados de Rf, hemos desarrollado un estudio cinético sistemático con el fin de evaluar y caracterizar la naturaleza, mecanismo y posibles procesos involucrados en la degradación de SBZs sensibilizada por Rf.

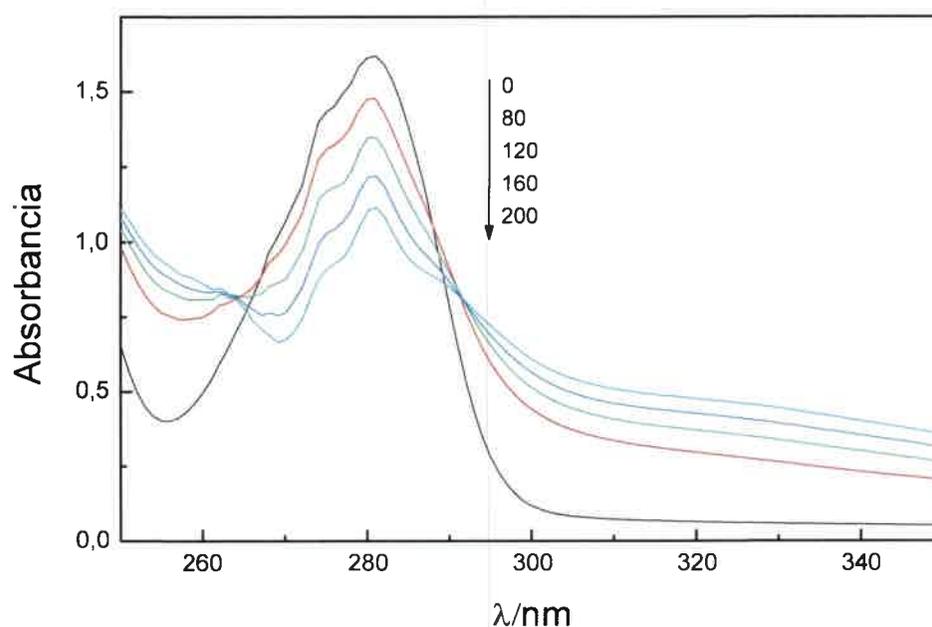


Figura 5.2 Cambios espectrales en la fotooxidación sensibilizada por riboflavina de 2-aminobencimidazol en solución acuosa pH 6. Los números de los espectros representan el tiempo de irradiación en segundos.

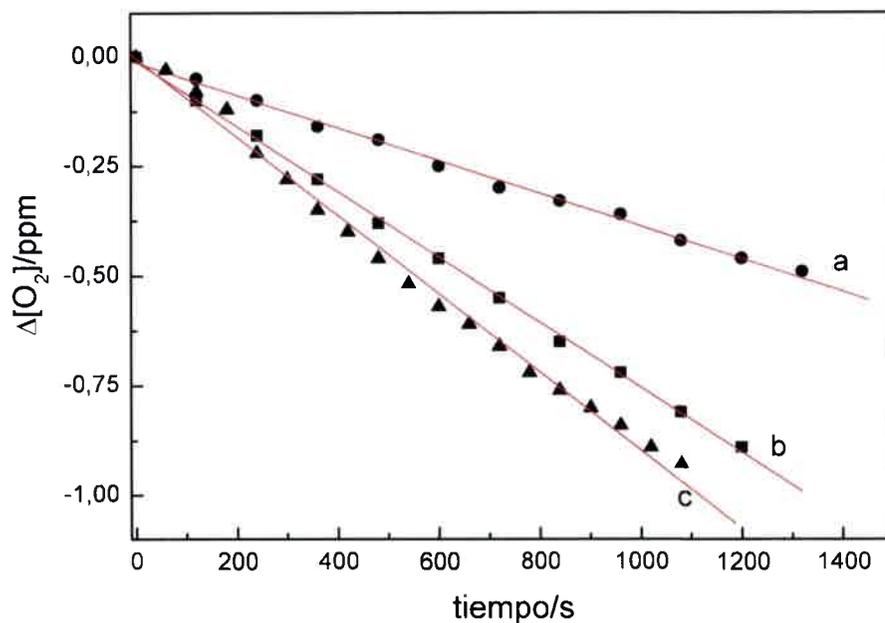


Figura 5.3 Consumo de oxígeno en función de tiempo de irradiación para la fotooxidación sensibilizada de 2- Metilbencimidazol 0,4 mM (a), 2- Hidroxibencimidazol 0,4 mM con SOD 1 $\mu\text{g/ml}$ (b) y 2- Hidroxibencimidazol 0,4 mM (c) en solución acuosa de riboflavina 0,05 mM, pH 6

Quenching de $^1\text{Rf}^*$ por SBZs

Rf presenta una intensa banda de emisión de fluorescencia centrada en 515 nm, con un rendimiento cuántico de fluorescencia de 0,25.⁸⁵ En presencia de un SBZs, el quenching de $^1\text{Rf}^*$ (esquema 3.1, proceso 2) produce una disminución en la intensidad de emisión estacionaria, pero la forma del espectro de emisión no cambia.

Sustrato	Solvente ^a	$k_t/10^{8b}$	$k_r/10^{8c}$	k_r/k_t	VO ₂ (RB)	VO ₂ (Rf)	$^1k_{qSBZ}/10^1$	$^3k_{qSBZ}/10^{10c}$
CBZ	Agua pH 6/MeOH 9:1				0,75	0,36		
	Agua/MeOH 1:1	0,02	0,02	1				
	MeOH						0,1 ^d	0,19
BZ	Agua pH/pD 6	0,028	0,025	0,90	0,75	0,36		
	MeOH							0,013
HBZ	Agua pH/pD 6	0,022	0,023	1,04	0,78	0,21		
	Agua pH/pD 10	0,15	0,039	0,26	1,05			
	Agua pH/pD 12	1,54	0,11	0,07	3,21			
	MeOH						1,1	1,3
MBZ	Agua pH/pD 6	0,02	0,02	1	0,54	0,09		
	MeOH						0,55	1
ABZ	Agua pH/pD 6	6,70	0,04	0,006	1	1		
	MeOH						0,80	1,15
PBZ	Agua pH/pD 6	0,02	0,02	1	0,51	0,70		
	MeOH							0,22

^a Agua es D₂O en las determinaciones de k_t y H₂O en las otras. ^b Error estimado $\pm 15\%$. ^c Error estimado $\pm 10\%$. ^d Calculado con la ecuación $^1\tau_0/{}^1\tau = 1 + ^1k_{qSBZ}{}^1\tau_0[SBZ]$ utilizando una única concentración de quencher [CBZ] = 1,5 mM, debido a la escasa solubilidad del CBZ en MeOH (error estimado $\pm 30\%$)

Tabla 5.1: Constantes de velocidad ($M^{-1}s^{-1}$) total (k_t) y reactiva (k_r) para el quenching de O₂($^1\Delta_g$), velocidades relativas de consumo de oxígeno (VO₂) bajo sensibilización por RB o Rf y constantes de velocidad ($M^{-1}s^{-1}$) para el quenching de $^1Rf(^1k_{qSBZ})$ y $^3Rf(^3k_{qSBZ})$ por bencimidazoles 2 sustituidos (SBZ's).

También se evaluó, por la técnica SPC, el decaimiento monoexponencial de la fluorescencia de $^1Rf^*$ en ausencia y en presencia de cada SBZ. Las constantes experimentales de velocidad del quenching, $^1k_{qSBZ}$ muestran valores cercanos al del proceso controlado por difusión (Tabla 5.1). Dado que fueron necesarias concentraciones de SBZ en MeOH cercanas a 1 mM para observar el quenching de $^1Rf^*$, solamente se pudieron evaluar tres SBZs, debido a que los restantes no resultaron suficientemente solubles.

Interacción entre $O_2(^1\Delta_g)$ y SBZs

Cuando las soluciones de CBZ u otro SBZ fueron irradiadas con luz visible en presencia de RB ($A_{530} = 0,5$), conocido generador de $O_2(^1\Delta_g)$,⁸⁷ se observaron cambios espectrales cualitativos similares a los mostrados en la figura 5.4, que sugieren un grado de interacción e $O_2(^1\Delta_g)$ con los sustratos. La cinética de decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ en MeOH o en soluciones con agua deuterada fue de primer orden, y los tiempos de vida concuerdan con los datos de la literatura.⁸⁸ La adición de un SBZ como quencher disminuye el tiempo de vida de $O_2(^1\Delta_g)$, confirmando la interacción entre $O_2(^1\Delta_g)$ y SBZ. Los respectivos valores de k_t (Tabla 5.1) se obtuvieron utilizando el método⁸⁹ ya mencionado en la sección 4.3.1.

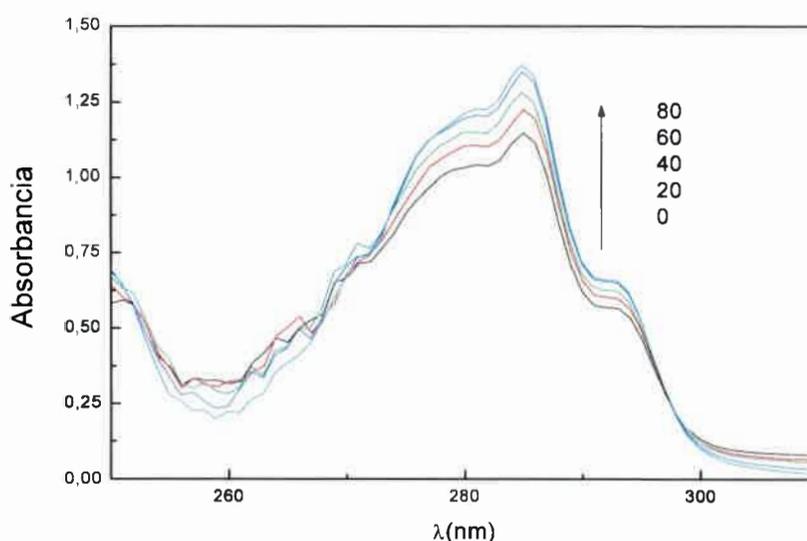


Figura 5.4 Cambios espectrales en la fotooxidación sensibilizada con rosa de bengala de CBZ en MeOH / H₂O 1:1. Los números de los espectros representan el tiempo de irradiación en segundos.

La figura 5.5 muestra experimentos típicos para el quenching de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$. Las constantes de velocidad para los procesos reactivos (k_r proceso 14 esquema 3.1) se obtuvieron por el método actinométrico midiendo consumo de oxígeno (Figura 5.6). En experimentos paralelos se fotolizaron los SBZs usando RB como sensibilizador, en soluciones acuosas de pH 6, pero saturadas con Ar. No se observaron cambios espectrales en absoluto, tanto en los SBZs como en la fracción espectral correspondiente a RB, a tiempos similares a los empleados en las fotólisis aeróbicas. Esto descarta que los cambios espectrales observados en la figura 5.4 se deban a interacciones RB-SBZs.

La eficiencia cuántica de fotooxidación no es fácil de determinar en los procesos de degradación mediados por $O_2(^1\Delta_g)$,⁹⁰ particularmente en ambientes naturales, debido a que la determinación incluye el conocimiento de la concentración del sustrato fotooxidable. Una simple y usada aproximación es la evaluación de la relación k_r/k_t (Tabla 5.1), la cual indica la fracción de quenching del $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato que efectivamente conduce a una transformación química. En agua pH/pD 6, la mayoría de los valores son cercanos a uno, con excepción de ABZ.

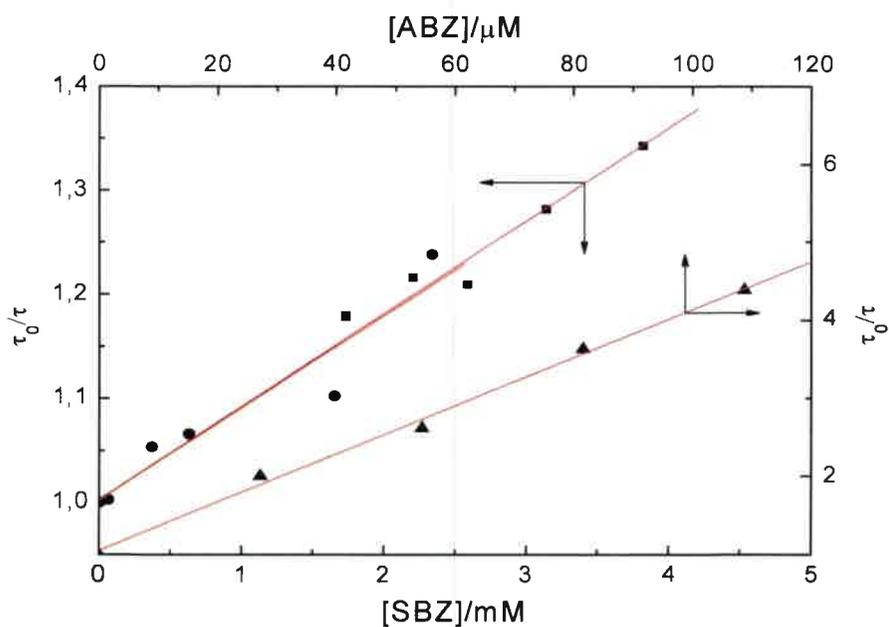


Figura 5.5. Gráficos de Stern-Volmer para el quenching de luminiscencia de $O_2(^1\Delta_g)$ por 2-aminobencimidazol (▲), 2-Hidroxibencimidazol (●) y bencimidazol (■). Sensibilizado con rosa de bengala, $Abs_{530\text{ nm}}=0,25$.

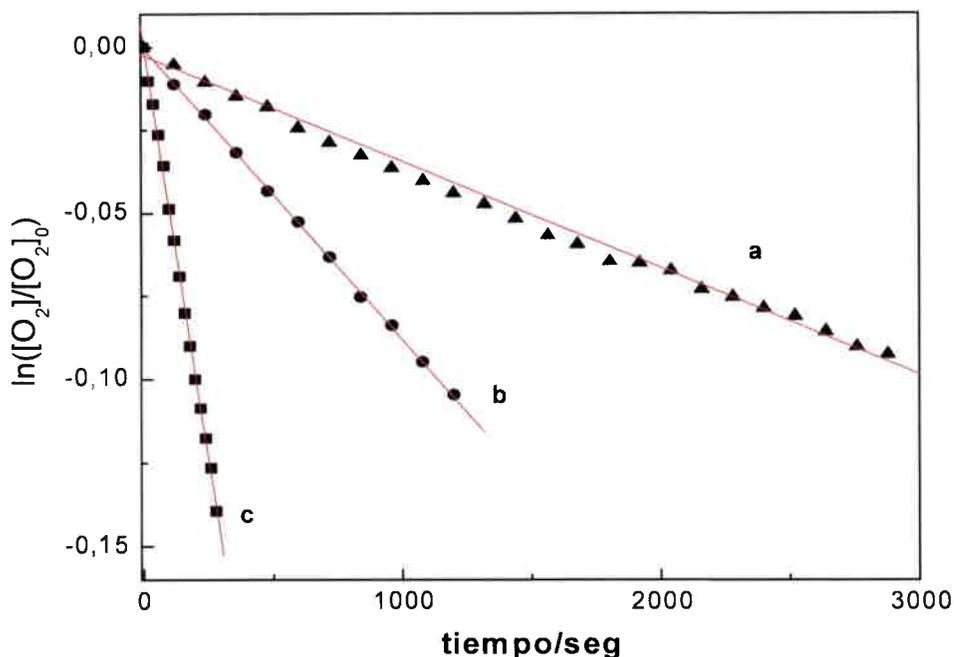


Figura 5.6. Gráficos de primer orden para el consumo de oxígeno en la fotooxidación sensibilizada de 2-metilbencimidazol (a), 2-aminobencimidazol (b) y alcohol furfúrico (c). Solución acuosa pH 6. Rosa de bengala como sensibilizador, $Abs_{530\text{ nm}} = 0,60$.

Quenching de $^3Rf^*$ por SBZs

La adición de CBZ, BZ, o ABZ a una solución metanólica de Rf 0,01 m M acorta el tiempo de vida del triplete de la riboflavina. Ya se mencionó que se empleó MeOH como solvente debido a la baja solubilidad en agua de alguno de los SBZs, y para contar con datos comparables para todos los sustratos en las mismas condiciones. Los valores obtenidos para las constantes de velocidad de quenching bimolecular se muestran en la Tabla 5.1. Los resultados experimentales se muestran la figura 5.7 (inset). El espectro de absorción del transiente se tomó después de un pulso de láser (figura 5.7) es similar al informado para $^3Rf^*$ en MeOH.⁹¹ Los mismos resultados cualitativos se obtuvieron empleando BZ, HBZ y ABZ, en lugar de CBZ. Esta evidencia experimental podría indicar que el quenching de $^3Rf^*$ por SBZs es debido a un proceso de transferencia de electrones desde el anillo bencimidazol con la producción del radical Rf^{\cdot} (reacción 4, Esquema 3.1). Esta reacción ya fue descrita para otros procesos fotosensibilizados por Rf en presencia de diferentes sustratos.^{52,53,91,92} En agua pH 6, el radical neutro de la Rf se puede formar por protonación del anión radical de la Rf con un valor de $pK = 8,3$.^[Error! Marcador no definido.92]

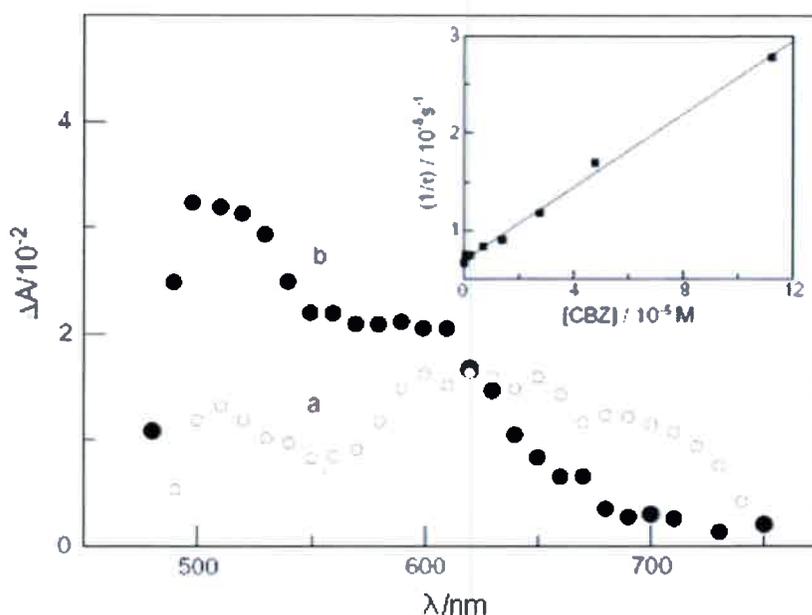


Figura 5.7: Espectro de absorción del transiente de riboflavina 0,01 mM en MeOH saturado de argón. En ausencia (a) y en presencia (b) de Carbazepim 0,12mM, tomado a 0,1 y 40 μs luego del pulso del láser respectivamente. Inset: Gráfico de Stern-Volmer para el quenching de $^3\text{Rf}^*$ por Carbazepim en MeOH saturado de argón.

Consumo de oxígeno en presencia de Superóxido Dismutasa.

Dado que Rf es capaz de fotogenerar especies que ulteriormente terminen en la producción de O_2^- , como ya se mencionó en la descripción del Esquema 3.1, nos pareció importante evaluar la posible participación de esta especie oxigenada en el mecanismo reactivo. La enzima Superóxido Dismutasa (SOD) es un quencher específico de O_2^- y se la ha utilizado para confirmar o descartar la participación de esta especie oxidativa en determinados procesos/etapas reactivas de un dado mecanismo.^{93,94}

Como se muestra en la figura 5.3 como un ejemplo ilustrativo para HBZ, la velocidad de consumo de oxígeno disminuyó entre 20-30% para todas los SBZs, en presencia de 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de SOD.

5.1.1.3 Discusión de resultados

Los resultados presentados, junto con los datos mostrados en la tabla 5.1, indican que, bajo condiciones de fotoirradiación sensibilizada, los sistemas estudiados se comportan de la siguiente manera:

a) En todos los SBZs estudiados, los cambios espectrales observados bajo sensibilización aeróbica de Rf o RB indican la existencia de transformaciones químicas. Con RB, y dadas las conocidas características de este fotosensibilizador, parecen ser un mecanismo puro mediado por $O_2(^1\Delta_g)$. En presencia de Rf, los valores diferentes de las velocidades relativas de consumo de oxígeno para los SBZs entre sí, (Tabla 5.1) comparadas con las obtenidas con RB para los mismos compuestos, sugieren, al menos un mecanismo, para este sensibilizador diferente que el exclusivo de $O_2(^1\Delta_g)$.

b) La habilidad de quenching de SBZs hacia el $O_2(^1\Delta_g)$ es moderada. La constante de velocidad reactiva del proceso mediado por $O_2(^1\Delta_g)$ (proceso (14)) en agua pH 6 es relativamente baja (ca. $10^6 M^{-1} s^{-1}$), la relación k_r/k_t es cercana a uno, indicando una eficiente fotooxidación. Esta relación es baja sólo para ABZ, conocido producto de la hidrólisis de CBZ, y para HBZ a pH 10 y 12. Estos bajos valores pueden ser explicados sobre la base de dos efectos conocidos: 1) Las aminas aromáticas primarias son eficientes desactivadores físicos de $O_2(^1\Delta_g)$,⁹⁵ y 2) la ionización del OH en compuestos hidroxiaromáticos produce un aumento de la habilidad electrodonadora de los compuestos y un aumento de su habilidad de quenching de $O_2(^1\Delta_g)$.⁹⁰

c) Ambos estados electrónicos excitados $^1Rf^*$ y $^3Rf^*$ sufren quenching por SBZs con valores de las constantes de velocidad relativamente altas. Se deben emplear concentraciones de SBZs cercanas a la saturación para interceptar $^1Rf^*$, debido al corto tiempo de vida de la especie excitada. Las bajas concentraciones de SBZ empleadas en el presente trabajo excluyen las interacciones entre $^1Rf^*$ y SBZs.

Podemos decir que existe evidencia para al menos una componente de transferencia electrónica en el quenching de $^3Rf^*$, aunque no se descarta que pueda haber un mecanismo mixto que involucre también abstracción de H. No hemos indagado, acerca de aspectos mecanísticos en el quenching de $^1Rf^*$, fundamentalmente porque no es operativo en las condiciones de trabajo de esta tesis.

d) ABZ consume oxígeno más rápido que los otros SBZs (Tabla 5.1), empleando tanto Rf ó RB como sensibilizadores. Los procesos involucrados son probablemente dominados por la alta habilidad donadora de electrones de ABZ con respecto a los otros SBZs⁹⁶, tan eficientes que son posibles procesos de transferencia de electrones a $^3Rf^*$ y $O_2(^1\Delta_g)$. Sin embargo, debe puntualizarse que para este último caso, el proceso de transferencia de electrones compite con un quenching físico de dicha especie, suficientemente descrito en la literatura.^{88,90}

(e) Las especies O_2^- participan en el proceso de fotooxidación de todos los SBZs en presencia de Rf, como lo indica la disminución en la velocidad de consumo de oxígeno en presencia de SOD (figura 5.3). La generación directa de O_2^- por transferencia de electrones desde $^3Rf^*$ a $O_2(^3\Sigma_g^-)$ debe ser despreciada debido al bajo valor del rendimiento cuántico del proceso (3). Así mismo, en presencia de un SBZ, O_2^- podría formarse a través de dos procesos consecutivos de transferencia de electrones (4) y (5). En otros compuestos, la generación de Rf^- , a través del proceso (4) es muy eficiente.^{92,97} En ausencia de $O_2(^3\Sigma_g^-)$ el destino de Rf^- es, por transferencia de electrones, la regeneración de Rf. Se observa la fotoprotección de la degradación de Rf cuando un SBZ está presente en el medio. Los altos valores de la constante de velocidad para el proceso (4), y el efecto inhibitor de SOD en experimentos de consumo de oxígeno, sugieren que O_2^- generado por el proceso (5) oxida los SBZs (proceso (9)). El proceso (5), con generación de Rf y O_2^- es crucial en la química redox de oxígeno de organismos vivos.⁹⁸

(f) La reacción predominante de oxidación de SBZ con $O_2(^1\Delta_g)$ o con O_2^- dependerá de la competencia entre $O_2(^3\Sigma_g^-)$ y SBZ en el proceso de quenching de $^3Rf^*$, si los procesos(9) y (14) tienen eficiencias similares. Se acepta que el quenching de $^3Rf^*$ por $O_2(^3\Sigma_g^-)$ ocurre con una constante de velocidad, k_{ET} , en MeOH de ca. $1,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, i.e. ca. 1/9 del valor del proceso difusional.^{46,99} De este valor para la $^3k_{qSBZ}$ de $1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y considerando una concentración de 2,1 mM para $O_2(^3\Sigma_g^-)$ disuelto en aire saturado en MeOH,¹⁰⁰ surge que, bajo condiciones de saturación de CBZ (ca. 1,5 mM), el producto $^3k_{qSBZ} \times [CBZ]$ es cercano a $k_{ET} \times [O_2(^3\Sigma_g^-)]$, indicando que no prevalece ninguno de los dos procesos. En situaciones ambientales acuosas, y de acuerdo con las evidencias con que contamos, parecería estar favorecido el mecanismo mediado por $O_2(^1\Delta_g)$, debido a que el límite informado de solubilidad de CBZ disminuye ca. 40 veces con respecto a los valores en MeOH,⁸ mientras que la concentración de $O_2(^3\Sigma_g^-)$, en aire saturado en agua¹⁰⁰ disminuye en un factor de 8. Obviamente, como el resto de los SBZs son más solubles en agua que CBZ, las especies fotooxidativas predominantes en estos compuestos será O_2^- .

5.1.2 FOTODEGRADACIÓN DEL PESTICIDA ABAMECTIN

5.1.2.1 Generalidades

El acaricida Abamectin (ABA), es una mezcla 4:1 de dos homólogos con la misma estructura de lactona macrocíclica: Avermectin B1a y Avermectin B1b, cuyas estructuras se muestran en el esquema 1.1. ABA se produce por el microorganismo del suelo *Streptomyces avermitilis*, y es ampliamente empleado en medicina veterinaria¹⁰¹ y agricultura,¹⁰² más allá de su extremadamente bajo valor de ingesta diaria aceptable (ADI) en seres humanos (<1 µg por kg de peso¹⁰³), su impacto negativo en el medioambiente,¹⁰⁴ y sus efectos nada menos que teratogénicos observados en reproducción de ratones.¹⁰⁵ ABA, empleado para sus fines específicos en frutales, actúa estimulando la liberación de γ -ácido aminobarbitúrico, causando parálisis¹⁰⁶ en insectos invasores. Se usa para el control de arácnidos y otras varias clases de insectos menores en cultivos de frutas.

Se han publicado algunos informes acerca de la persistencia de ABA en la naturaleza. Algunos estudios de degradación usando una combinación no discriminada de bio- y foto-procesos indican una persistencia de 2 a 4 semanas, ya sea disperso en el suelo, sobre hojas o depositado en el campo por las heces de ovejas. Tras la fotodegradación bajo irradiación solar natural de Emamectin benzoato en solución acuosa, un derivado semisintético de segunda generación de pesticidas Avermectin con la estructura de [4''-(epi-metilamino)-4''-deoxi]-ABA, se ha encontrado un tiempo de vida medio 1 a 22 días.¹⁰⁷ Por otro lado se ha estudiado la fotodegradación de Avermectin B1a, principal componente de ABA, y de sus derivados con la variante 4-sustituida, para conocer la estructura de los productos formados en condiciones similares a la que los pesticidas actúan formando microcapas sobre las hojas. Si bien se han analizado y detectado algunos productos, se desconocen totalmente los aspectos cinéticos de la fotodegradación.

En ambientes naturales, los pesticidas y los productos de su degradación aparecen como soluciones o suspensiones en aguas superficiales. Por lo tanto conocer los mecanismos fotoquímicos de su degradación en soluciones aireadas y bajo irradiación solar, es decir simulando el decaimiento fotoquímico natural de todas estas sustancias, es un tópico de creciente y universal interés, como ya se mencionara en la parte introductoria de este escrito. Cuando el pesticida absorbe luz UV, puede degradarse por fotólisis directa a través de la ruptura de uniones u oxidaciones que se realizan en sus estados electrónicamente excitados. Cuando el pesticida no absorbe luz solar, su degradación puede ocurrir por las especies reactivas del oxígeno (EROs),

tales como $O_2(^1\Delta_g)$, $O_2^{\cdot-}$ y OH^{\cdot} , también mencionadas antes, siempre y cuando un compuesto presente en el medio, que ya hemos definido como fotosensibilizador, absorba luz visible y genere estados electrónicamente excitados reactivos o bien EROs.

El presente trabajo estudia la cinética de la fotodegradación de ABA en solución, bajo dos condiciones:

- Fotoirradiación ultravioleta directa
- Simulación de condiciones naturales

5.1.2.2 Fotólisis directa de Abamectin en Metanol

La fotoirradiación con luz monocromática de 254 nm de soluciones equilibradas en el aire de ABA ca. 0,03 mM produce cambios espectrales como los que se muestran en la figura 5.8. El rendimiento cuántico para la fotodegradación de ABA en estas condiciones es alto, $\Phi_r = 0,23 \pm 0,02$, estos valores indican que la fotólisis directa es un método muy eficiente para la degradación del pesticida. Φ_r se obtuvo gráficamente de las velocidades de ABA y de la actinometría (figura 5.8, inset A) empleando iodato-ioduro como actinómetro.⁷⁵ Las velocidad de fotoconsumo de ABA fue prácticamente la misma cuando la fotólisis se comparó con soluciones equilibradas en nitrógeno. (figura 5.8 inset B)

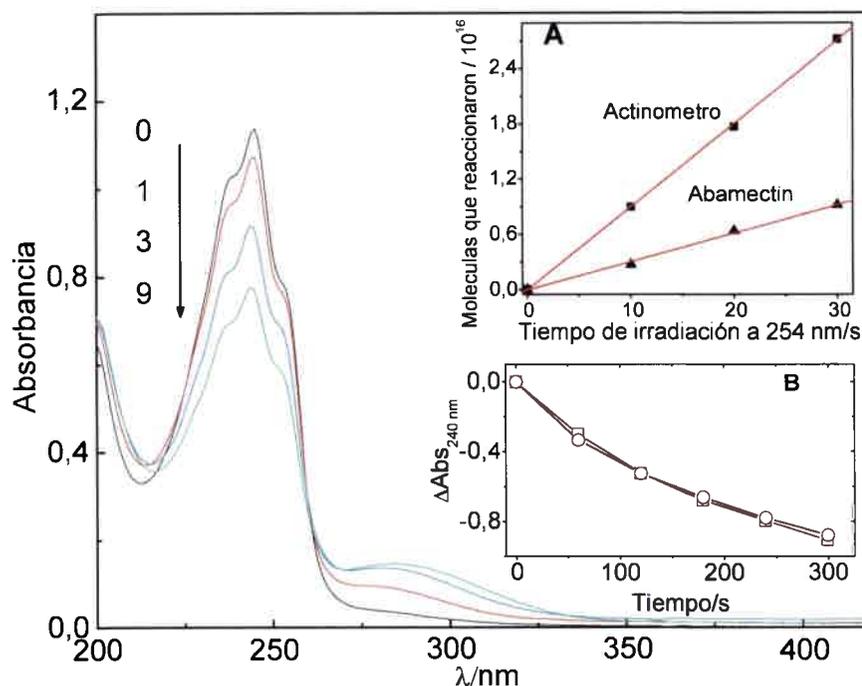


Figura 5.8: Evolución espectral de Abamectin 0,03 mM bajo fotoirradiación directa (254 nm) en MeOH. Los números insertados indican el tiempo de irradiación en minutos. Inset A: Gráfico de moléculas de actinómetro y Abamectin que reaccionaron en función del tiempo de irradiación con luz de 254 nm empleada para la determinación del rendimiento cuántico de la fotodegradación directa del pesticida. Inset B: Decaimiento de la absorbancia a 245 nm de Abamectin 0,04 mM en solución de MeOH saturado de N₂ y MeOH saturado de aire, en función del tiempo de irradiación con luz de 254nm, bajo idénticas condiciones experimentales.

5.1.2.3 Fotodegradación Sensibilizada de Abamectin

Fotoirradiación de Abamectin en Metanol, sensibilizada por Rf

ABA absorbe sólo luz a longitudes de onda más bajas que las del intervalo de irradiación solar, como puede observarse en el espectro de absorción mostrado en la figura 5.8, esto deja claro que la luz natural no puede producir transformaciones químicas en la molécula de pesticida. No obstante, en la parte introductoria se mencionó que se han informado fototransformaciones bajo irradiación solar.¹⁰⁷ Nosotros consideramos que posiblemente se trate de procesos generados por impurezas presentes en el medio, capaces de absorber en el visible, o bien sustancias húmicas, naturalmente presentes al recoger las muestras para el trabajo. Como se dijo, la fotodegradación de estos compuestos podría llevarse a cabo por procesos fotosensibilizados por Rf, el ya descrito conocido pigmento presente en aguas de ríos, lagos y mares.¹⁰⁸

La evolución del espectro en MeOH durante la irradiación con luz visible (filtro de corte 400 nm) de una solución de ABA 0,03 mM y Rf 0,04 mM vs. Rf 0,04 mM en el mismo solvente, se muestra en la figura 5.9. El sensibilizador se descompone como puede observarse por los cambios en la región negativa del intervalo del espectro visible y por el aumento de la absorbancia en la región de 245 nm, donde ABA absorbe. Este comportamiento de Rf compromete o dificulta el uso de cambios de absorbancia para la evaluación directa de la desaparición de ABA. En la figura 5.9, inset A, se muestran los cambios del espectro a 245 nm durante la irradiación de una solución de Rf 0,04 mM en MeOH, en ausencia y en presencia de ABA 0,03 mM. Aunque ambas velocidades son cercanas, el comportamiento (desigualdad, siendo menor la velocidad de Rf en ausencia de ABA) es totalmente reproducible. Teniendo en cuenta que solo el sensibilizador absorbe luz, la disminución en la velocidad de descomposición de Rf en presencia de ABA podría deberse a dos razones: (a) quenching de los estados excitados de Rf por ABA (la fotodegradación de Rf por irradiación con luz visible ocurre fundamentalmente a través de estado triplete,⁸⁵ como ya se mencionó anteriormente), y/o (b) la disminución en la absorbancia de la componente espectral de ABA a 245 nm, debido a fotorreacción, produciendo un retardo en la velocidad total (Rf+ABA) aumentando la absorbancia a esta longitud de onda.

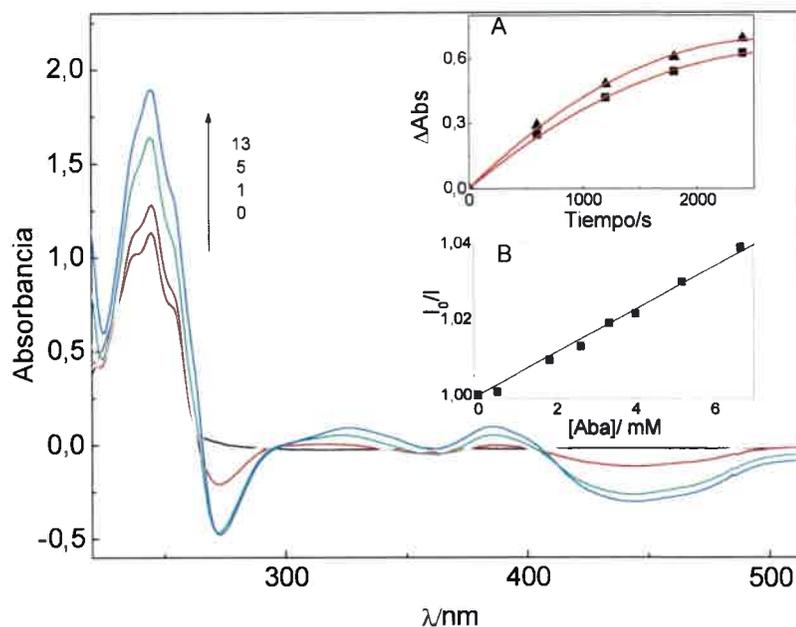


Figura 5.9: Evolución espectral de una mezcla de Abamectin 0,03 mM y riboflavina 0,04 mM en MeOH vs. riboflavina bajo irradiación con luz visible (filtro de corte 400 nm). Los números en la figura indican el tiempo de irradiación en minutos. Inset A: Incremento de la absorbancia a 245 nm del proceso en la figura, en ausencia (▲) y en presencia (■) de Abamectin 0,03 mM. Inset B: Gráfico de Stern-Volmer para el quenching de fluorescencia estacionaria de riboflavina 0,06 mM por Abamectin, en MeOH.

Seguidamente, la primera acción fue evaluar la posible interacción de estados electrónicamente excitados de Rf con ABA. Ya se mencionó que el pigmento presenta una emisión de fluorescencia intensa centrada en 515 nm. En la figura 5.9, inset B, se muestra el gráfico de Stern-Volmer para el quenching de la emisión estacionaria de Rf por ABA, en MeOH.

A continuación, se investigó lo propio para el estado $^3\text{Rf}^*$. La adición de ABA (> 0,1 mM) a una solución saturada en N_2 de Rf 0,01 mM en MeOH no afecta el tiempo de vida de $^3\text{Rf}^*$ de 15 μs observado en ausencia de ABA, valor concordante con el de literatura.⁸⁵ Además, el espectro de absorción del transientes de la solución tomado a 0,1 μs después del pulso láser, que es el aceptado⁹¹ para la especie neutra de $^3\text{Rf}^*$, y que ya se ha mostrado en figura 5.7, no cambia en presencia de ABA.

En síntesis, los resultados del quenching potencial de los estados excitados singlete y triplete de Rf por ABA, obtenidos por medio de fluorescencia estacionaria y láser flash fotólisis, indican que al menos en intervalos de concentraciones de ABA entre 0,05 y 0,10 mM, que constituyen valores más altos que los usados en los

experimentos de fotoirradiación sensibilizada. No se observa interacción entre el pesticida y los estados excitados del pigmento,

Ya se mencionó que Rf en MeOH produce $O_2(^1\Delta_g)$ y $O_2^{\cdot-}$. En principio, el rendimiento cuántico bajo para la generación de $O_2^{\cdot-}$ descarta la participación de este anión radical en la fotodegradación de ABA. Por lo tanto la posibilidad restante son reacciones mediadas por $O_2(^1\Delta_g)$.

En experimentos siguientes se observó consumo de oxígeno en la fotoirradiación con luz visible de soluciones de Rf 0,05 mM más ABA 0,1 mM en MeOH-H₂O 3:1 v/v. La fotólisis fue acompañada por una pérdida gradual del color del sensibilizador, indicando otra vez la participación de Rf en el proceso de fotooxigenación. Se conoce que Rf participa en procesos redox en la naturaleza a través de diferentes mecanismos, incluyendo su propia fotooxidación mediada por $O_2(^1\Delta_g)$. Se ha informado una constante de velocidad k_t de $6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el proceso total de quenching de $O_2(^1\Delta_g)$ en MeOH.⁸⁴

Fotoirradiación sensibilizada por Rosa de Bengala de Abamectin en Metanol

La posible participación de $O_2(^1\Delta_g)$ en la fotodegradación de ABA fue evaluada empleando RB, el ya descrito generador de $O_2(^1\Delta_g)$. Los cambios espectrales de una solución de ABA 0,025 mM + RB ($A_{560} = 0,46$) en MeOH bajo fotoirradiación con luz visible se muestra en la figura 5.10. Las velocidades de consumo de oxígeno en MeOH de una solución conteniendo 1 mM ABA y RB $A_{560} = 0,46$ como fotosensibilizador, fue más baja en presencia de azida sódica (NaN_3) 0,1 mM que en ausencia de la sal. NaN_3 se ha usado para confirmar o descartar la intervención de $O_2(^1\Delta_g)$ en un proceso fotooxidativo, debido a que es un conocido quencher físico de estas especies, con una constante de velocidad informada, k_q , de $2,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en MeOH.⁸⁸

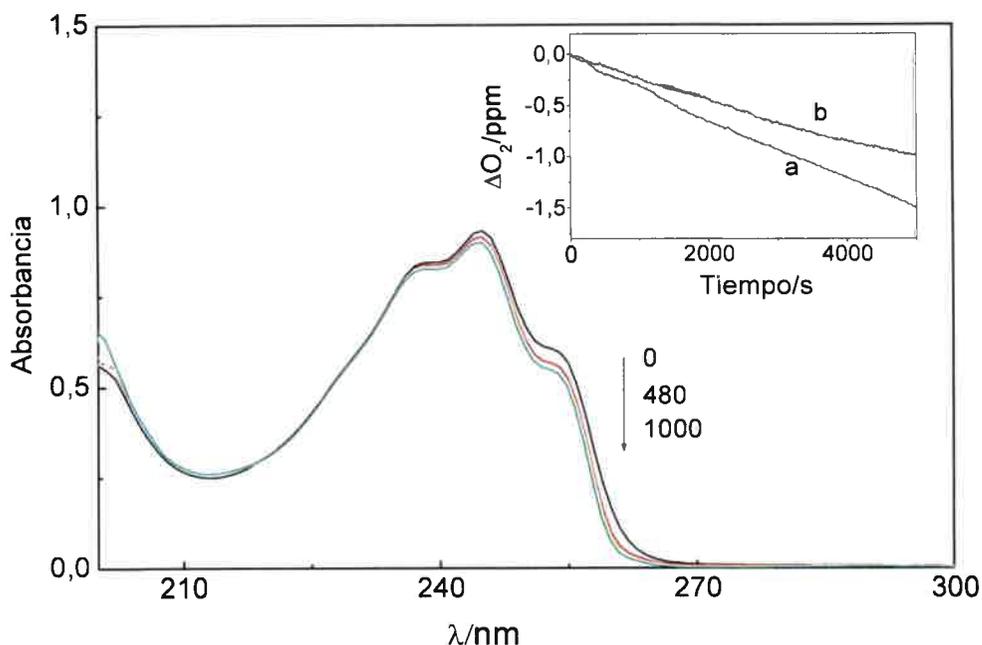


Figura 5.10: Evolución espectral de Abamectin 0,025 mM en MeOH en presencia de Rosa de Bengala ($Abs_{560} = 0,6$), vs. Rosa de Bengala ($Abs_{560} = 0,46$) en el mismo solvente. Los números en los espectros indican tiempo, en segundos, de irradiación. Inset: Variación de la concentración de oxígeno para la fotólisis de Abamectin 1 mM en MeOH en ausencia (a) y en presencia (b) de azida sódica 0,1 mM.

Por medio del quenching de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ resuelto en el tiempo, se obtuvo un valor de la constante de quenching total, k_t , de $5,5 \pm 0,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para ABA en MeOD, con RB como sensibilizador (figura 5.11). Este experimento demuestra, sin ambigüedad, la interacción entre $O_2(^1\Delta_g)$ y ABA. La cinética del decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ en el mismo solvente fue de primer orden, y el tiempo de vida observado para $O_2(^1\Delta_g)$, ca. 33 μs , en excelente concordancia con los valores de literatura.⁸⁸

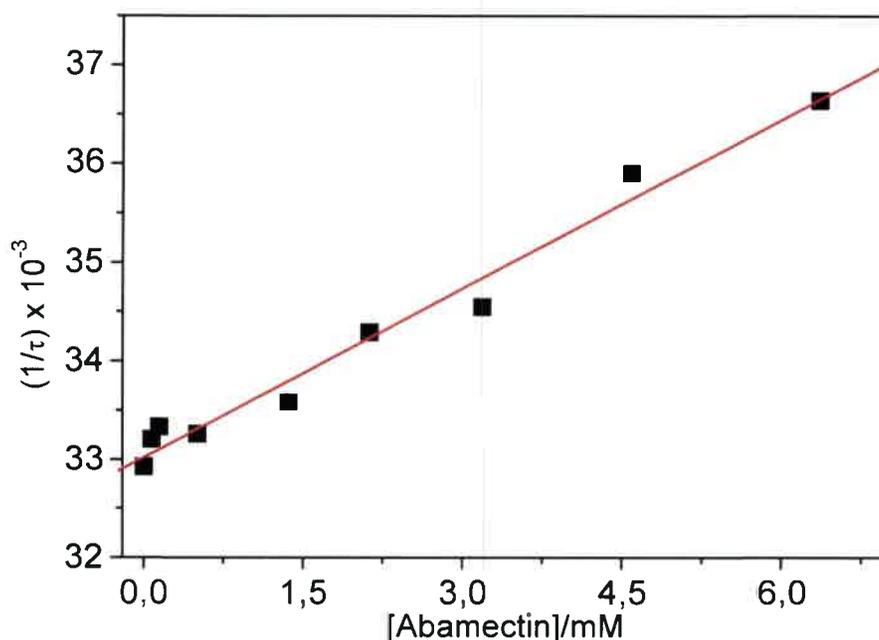


Figura 5.11 Gráfico de Stern-Volmer para el quenching de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ por Abamectin en MeOD.

5.1.2.4 Discusión de resultados

ABA se degrada con un rendimiento cuántico alto cuando se irradia con luz de 254 nm, cuya energía de $470 \text{ kJ Einstein}^{-1}$ es suficientemente alta para romper enlaces C-C. Se puede descartar un proceso oxidativo mediado por oxígeno debido a la influencia de la concentración de oxígeno disuelto sobre la velocidad de reacción. Esta clase de tratamiento, costoso energéticamente, para la degradación de ABA por fotoirradiación directa constituye una interesante alternativa en caso de depósitos del pesticida en los cuales se necesita una degradación rápida.

Rf es un excelente sensibilizador modelo para la fotooxidación de diferentes contaminantes en ambientes naturales, ya que bajo irradiación de luz visible produce $O_2(^1\Delta_g)$ y $O_2^{\cdot-}$. En presencia de especies donadoras de electrones (eD),¹⁰⁹ $O_2^{\cdot-}$ puede también aparecer por los procesos (5) y (8), del esquema 3.1. No obstante ABA difícilmente actuará como agente donante de electrones, tal como sugiere su alto potencial de oxidación.¹¹⁰ Rf compite con ABA por la reacción con $O_2(^1\Delta_g)$. El valor de la constante k_t , obtenida para el quenching de $O_2(^1\Delta_g)$ con ABA ($5,5 \pm 0,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

es similar a la generalmente informada para los valores de k_r de las reacciones de $O_2(^1\Delta_g)$ con uniones dobles aisladas, para formar hidroperóxidos arílicos. Es la reacción denominada "ene" descrita por primera vez por Schenck,¹¹¹ que ocurre con dienos conjugados generando endoperóxidos insaturados,⁸⁸ como en los casos de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, con $k_r = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en MeOH⁸⁸ o *trans,trans*-2,4-hexadieno, con $k_r = 1,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en cloroformo.¹¹² Por lo tanto, en el caso de ABA, los probables caminos por reacción con $O_2(^1\Delta_g)$, con subsiguiente degradación de ABA, podrían ser los tres enlaces dobles "aislados" a C3, C14 y C22, y/o el grupo dieno conjugado en C8-C11 (esquema 1.1).

5.2 FOTODEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS BROMOXINIL Y DICLOROFEN

5.2.1 Generalidades

La familia de los fenoles constituye posiblemente el grupo de pesticidas con mayor presencia entre los usados en las últimas décadas⁸. Se han realizado numerosos estudios acerca de la fotodegradabilidad bajo diferentes condiciones experimentales.^{54,113-116} No obstante, en la mayor parte de los casos el interés ha estado centrado en la identificación de los fotoproductos obtenidos tras la fotólisis.

En este trabajo de Tesis estamos informando resultados de un estudio cinético-mecanístico de reacciones de fotooxigenación de dos miembros de familia de pesticidas fenólicos (PP): *Bromoxinil* (3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo, BXN, herbicida⁸) y *Diclorofen* (4,4'-dicloro-2-2'-metilendifenol, DCP, alguicida, funguicida, bactericida⁸), empleando Rf como fotosensibilizador. Estos contaminantes son incoloros y poco solubles en agua.

Hemos escogido estos dos pesticidas porque tienen propiedades características que los distinguen de otros productos fenólicos comerciales. El BXN presenta un valor de pK_a para la ionización ácida⁸ del grupo fenólico de 3,8, frente a un valor de ca. 10 para el fenol y para un amplio grupo de otros pesticidas fenólicos.⁸ El DCP por su parte, posee dos grupos fenólicos en su molécula, con valores de pK_a separados por varias unidades ($pK_{a1} = 7,66$ y $pK_{a2} = 11,6$).⁸ Discutiremos resultados acerca de la influencia de las características mencionadas sobre la cinética y mecanismos fotodegradativos de estos dos particulares pesticidas.

En este estudio discutimos, resultados acerca de: (a) la potencial fotodegradabilidad de los pesticidas por irradiación sensibilizada y (b) la

fotodegradabilidad de BNX y DCP sometidos a fotoirradiación directa con luz de 234 nm. El caso (b) puede ser de interés cuando se cuenta con depósitos aislados de contaminantes a los cuales se desea someter a un proceso degradativo previo a su liberación como desechos, y puede ignorarse el gasto energético que el tratamiento conlleva.

5.2.2 Fotodegradación Sensibilizada de BNX y DCP

Fotoirradiación estacionaria

La fotoirradiación de la mezcla de Rf (0.05 mM) mas PP (0,2 – 0,4 mM) en agua pH 7 (filtro de corte >350nm) produce cambios espectrales que pueden ser atribuidos a transformaciones en ambos componentes de la mezcla (figura 5.12). Asimismo, la fotoirradiación produjo consumo de oxígeno. La velocidad de consumo de oxígeno a pH 7 para el sistema Rf (0,04 mM) mas BNX (0,5 mM) fue ca. 1,5 veces más rápido que el sistema Rf (0,04 mM) mas DCP (0,5 mM) bajo idénticas condiciones experimentales (Tabla 5.2)

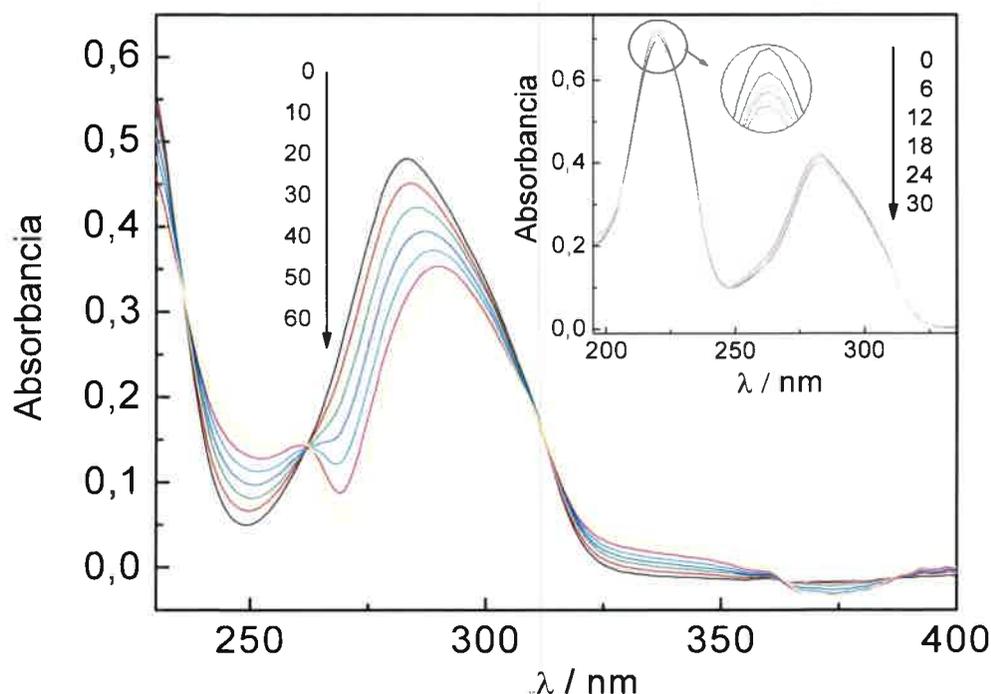


Figura 5.12: Cambios en el espectro uv-vis de una solución acuosa saturada de aire de Rf (0,023 mM) mas BNX (0,47 mM) vs. Rf, bajo irradiación (>400nm). **Inset:** Cambios en el espectro uv-vis de una solución acuosa de RB ($A_{548} = 0,41$) mas BNX (0,42 mM) vs. RB, irradiada en idénticas condiciones. Los números secuenciales en los gráficos representan el tiempo de fotólisis en minutos.

Estos resultados sugieren que los estados electrónicamente excitados de Rf, y las especies reactivas de oxígeno (EROs) producidas por estos estados o ambas especies operando simultáneamente, son responsables de la fotodegradación de cada PP. Es ampliamente conocido que Rf en solución acuosa es altamente reactivo cuando es irradiado con luz visible debido a la generación de EROs.^{109,117,118} En el presente caso, la participación de EROs fue evaluada por medidas de consumo de oxígeno en presencia de quenchers específicos de EROs (Figura 5.13). Así, la presencia de NaN_3 (10 mM) o CAT (1 $\mu\text{g/mL}$) disminuyen notablemente la velocidad de consume de oxígeno, considerando que la presencia de SOD (1 $\mu\text{g/mL}$) incrementa esta velocidad. Experimentos similares con estos quenchers específicos de EROs han sido empleados para descartar/confirmar la participación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, H_2O_2 y $\text{O}_2^{\cdot-}$, respectivamente, en un acontecimiento oxidativo dado,^{117,118} ya que NaN_3 desactiva físicamente a $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, CAT descompone a H_2O_2 (proceso (16) esquema 3.1) y la enzima SOD dismuta la especie $\text{O}_2^{\cdot-}$ (proceso (15))

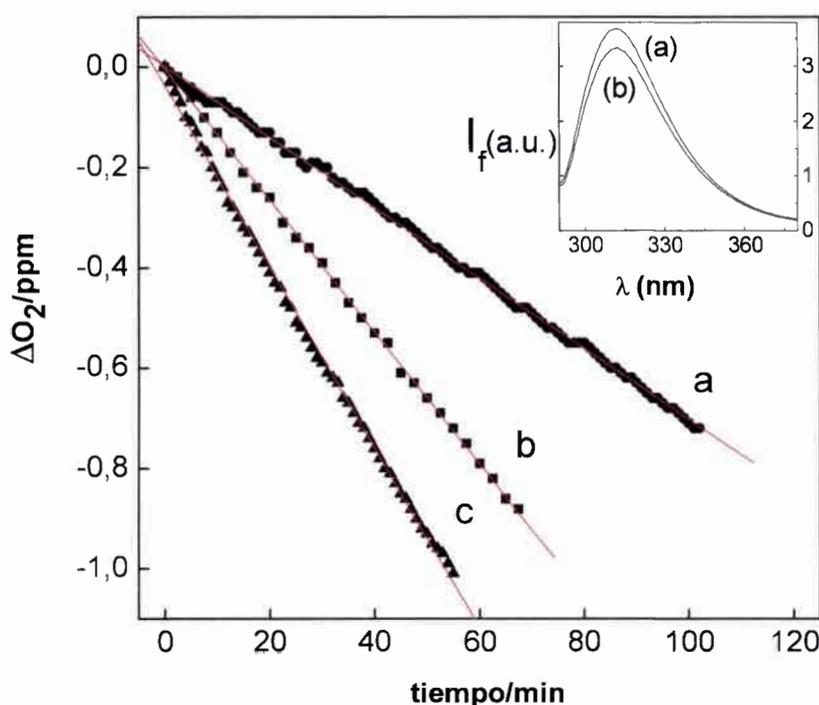


Figura 5.13: Consumo de O_2 vs tiempo de irradiación en soluciones acuosas pH 7 para los sistemas (a) Rf ($A_{446} = 0,5$) mas BXN (0,5 mM) mas CAT (1 $\mu\text{g/mL}$); (b) Rf ($A_{446} = 0,5$) mas BXN (0,5 mM); (c) Rf ($A_{446} = 0,5$) mas BXN (0,5 mM) mas SOD (1 $\mu\text{g/mL}$). Inset; espectro de fluorescencia de (a) DCP (0,1 mM) en solución acuosa pH 7 y (b) la misma solución en presencia de H_2O_2 (0,05 mM).

La reacción entre H_2O_2 y BXN o DCP (proceso (10) esquema 3.1) fue detectada por cambios en la absorción o fluorescencia, respectivamente, luego de la adición de H_2O_2 (0,05 mM) a soluciones acuosas de cada PP (0,12 mM) en buffer pH 7. En el caso de DCP (Figura 5.13, inset), el cambio inicialmente observado indicó la oxidación del pesticida. En el caso de BXN, un compuesto no fluorescente en pH 7 debido a la ionización total del su grupo del OH, un cambio similar fue observado en el espectro de absorción. Figura 5.14.

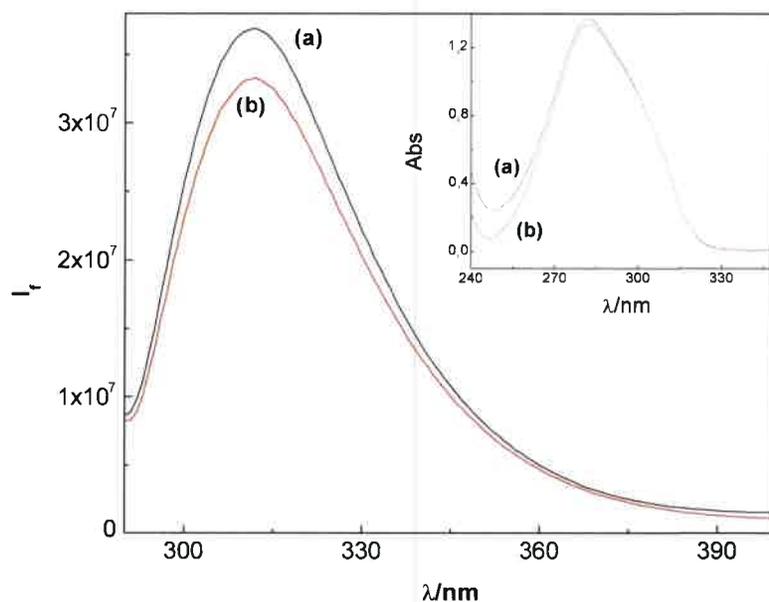


Figura 5.14: Espectros de fluorescencia y de absorción para DCP (principal) y BXN (inset) en ausencia (a) y en presencia (b) de H_2O_2 . Ambos reactivos en concentración $\sim 0,1$ mM.

Quenching de $^1\text{Rf}^*$ y $^3\text{Rf}^*$ por BXN y DCP

Para estos experimentos, fue elegido el MeOH como solvente para aumentar la solubilidad de los PP, especialmente en el caso de $^1\text{Rf}^*$, donde fue requerida una concentración relativamente alta de PP. En soluciones metanólicas equilibradas con aire, Rf mostró una banda de emisión de fluorescencia centrada en 520 nm. En presencia de ≥ 2 mM PP, el quenching de la fluorescencia de $^1\text{Rf}^*$ fue detectado como un decaimiento en la intensidad de la emisión estacionaria. La interacción $^1\text{Rf}^*\text{-PP}$ fue cuantificada a través de métodos resueltos en el tiempo, analizando los tiempos de vida $^1\text{Rf}^*$ en ausencia ($^1\tau_0$) y en presencia ($^1\tau$) de diferentes concentración de PP. Se obtuvieron gráficamente las constantes de velocidad 1k_q (proceso (2), esquema 3.1) a

través del tratamiento clásico de Stern-Volmer (${}^1\tau_0 / {}^1\tau = 1 + {}^1k_q {}^1\tau_0 [PP]$), (Figura 5.15, Tabla 5.2). El decaimiento de la fluorescencia de Rf en ausencia y presencia de PP fue monoexponencial con ${}^1\tau_0 = 5,4$ ns, coincidiendo con datos previos reportados.¹¹⁹

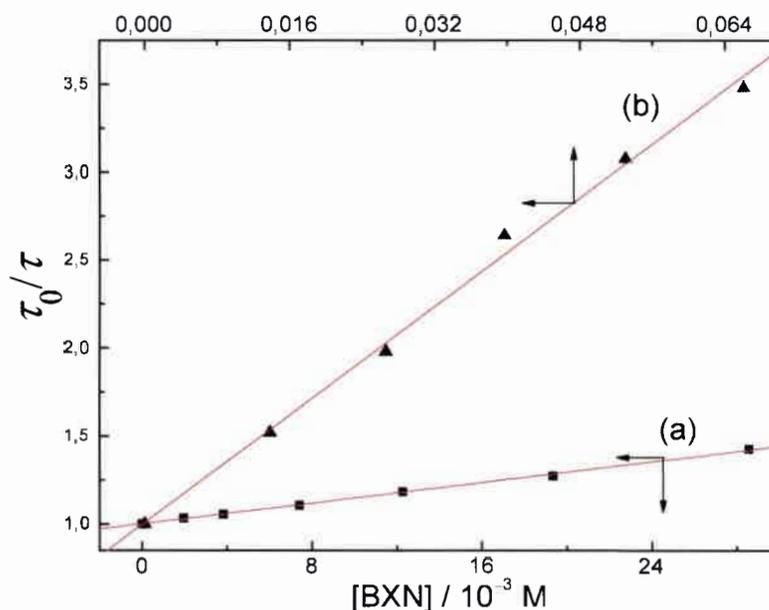


Figura 5.15: Gráfico de Stern-Volmer para el quenching de ${}^1Rf^*$ (a) y ${}^3Rf^*$ (b) por BXN en MeOH. Donde τ_0 y τ son los tiempos de vida de ${}^1Rf^*$ o ${}^3Rf^*$ en ausencia o presencia de BXN respectivamente.

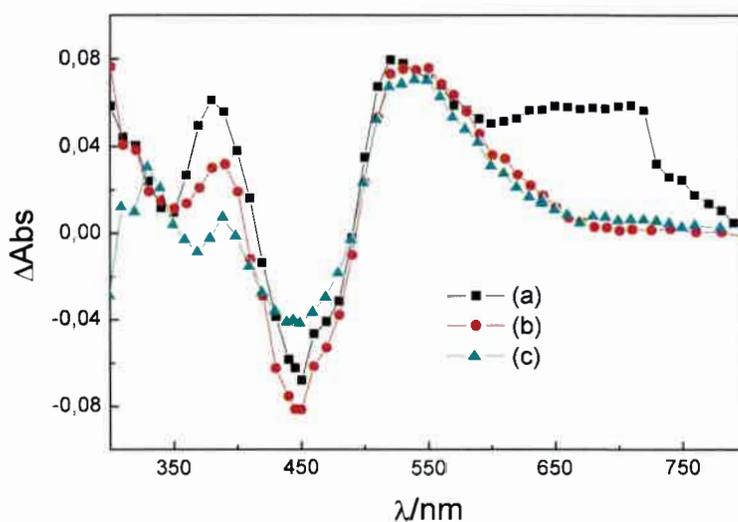


Figura 5.16: espectro de absorción del transiente de Rf (0,05 mM) EN MeOH saturado de argón en ausencia (a) ($1 \mu s$ después del pulso láser) y en presencia de DCP (b) o BXN (c) (ambos $5 \mu s$ luego del pulso láser)

Comp.	Solvente	1k_q ($\times 10^9$)	3k_q ($\times 10^9$)	k_t ($\times 10^8$)	k_r ($\times 10^8$)	k_r/k_t	ΔO_2 (RB) (relativa)	ΔO_2 (Rf) (relativa)
BXN	H ₂ O pH 6				0,16±0,005		0,18	1
	D ₂ O pD 6			0,24 ±0,08		0,66		
	D ₂ O pD 12			0,25±0,01				
	MeOH	2,6	2,0					
	MeOD			0,04±0,002				
	CTAB pH 7				0,026±0,01			
	CTAB pD 7			0,06±0,003		0,43		
DCP	H ₂ O pH 6				0,87±0,04		1	0,66
	D ₂ O pD 6			2,7± 0,5		0,32		
	D ₂ O pD 12			7,0± 0,1				
	MeOH	4,7	2,12					
	MeOD			0,08±0,004				
	CTAB pH 7				1,04±0,01			
	CTAB pD 7			4,16±0,2		0,25		
Fenol	H ₂ O pH 8			0,01 ^a	<0,01 ^a			
	MeOH	4,1 ^b	0,5 ^b					

^a Scully and Hoigné (1987). ¹²⁵ ^b Haggi et al. (2004).⁹¹

Tabla 5.2: Valores de las constantes de velocidad para el quenching de $^1Rf^*$ (1k_q) and $^3Rf^*$ (3k_q), total (k_t) y reactiva (k_r) para el quenching de $O_2(^1\Delta_g)$ por Bromoxinil (BXN) y Diclorofen (DCP), y velocidades relativas de consumo de oxígeno (ΔO_2) para la fotoirradiación sensibilizada por RB o Rf. Los datos reportados para fenol son incluidos como parámetro de comparación. Los solventes deuterados fueron únicamente empleados en las determinaciones de k_t .

El decaimiento de $^3Rf^*$ fue medido en una concentración mucho más baja de Rf, 0,02 mM, y menor energía del láser, para evitar el quenching por concentración o autoquenching y la aniquilación triplete-triplete respectivamente. La desaparición de $^3Rf^*$, generado por el pulso láser a 355nm, pudo ser observado por un decaimiento de primer orden en la absorbancia a 670 nm, una longitud de onda donde otras especies no interfieren. El tiempo de vida de $^3Rf^*$ decae apreciablemente en presencia de un PP (proceso (4), esquema 3.1). Como antes, las constantes bimolecular para el quenching del triplete 3k_q fueron obtenidas por el tratamiento de Stern-Volmer, usando la expresión $^3\tau_0 / ^3\tau = 1 + ^3k_q ^3\tau_0 [PP]$ (donde $^3\tau_0$ y $^3\tau$ son los tiempos de vida de $^3Rf^*$ determinados experimentalmente en ausencia y en presencia de un PP, respectivamente), (Tabla 5.2). Los valores obtenidos de 1k_q y 3k_q para cada PP (Tabla 5.2) son similares a las reportadas para el fenol.⁹¹

En ausencia de un PP, el espectro esperado para $^3\text{Rf}^{*120-122}$ pudo observarse luego del pulso laser (figura 5.16), mientras que en presencia de un PP (0,6 mM, ca. 95% $^3\text{Rf}^*$ quenched por el PP) el espectro de absorción coincide con el reportado para el radical RfH^{\cdot} , formado desde el anión radical $\text{Rf}^{\cdot-}$ (proceso (6) esquema 3.1).^{52,115} Ambos, $\text{Rf}^{\cdot-}$ y RfH^{\cdot} , han sido anteriormente generados por procesos de transferencia de electrones entre $^3\text{Rf}^*$ y sustratos hidroxiaromáticos de importancia ambiental y biológica.¹²²⁻¹²⁴

Quenching de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ por BXN y DCP

Cuando soluciones acuosas a pH7 de RB, el ya conocido exclusivo generador de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, fueron irradiadas con luz visible en presencia de un PP, se observó consumo de oxígeno, como así también pequeños cambios en los espectros de los PP (Figura 5.12, inset). La velocidad de consumo de oxígeno para el sistema RB ($A_{530} = 0,5$) mas DCP (0,5 mM) fue ca. 5.5 veces más rápido que en el sistema RB ($A_{530} = 0,5$) mas BXN (0,5 mM), medidas bajo idénticas condiciones experimentales. (Tabla 5.2). Como comparación, el sistema RB ($A_{530} = 0,5$) + fenol (0,5 mM) no consume oxígeno en lo absoluto dentro de la misma ventana temporal empleada para los PP. RB fue elegido como sensibilizador para analizar la posible reacción de los PP con $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, evitando las posibles interferencias debido a las interacciones de los sustratos con los estados electrónicamente excitados de la Rf.

El decaimiento cinético de la fosforescencia de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ fue de primer orden y el tiempo de vida coincide con datos de literatura.⁸⁸ La adición de un PP como quencher genera una disminución del tiempo de vida de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, una confirmación inequívoca de la interacción de los pesticidas con esta especie oxidante. Los valores de k_t (Tabla 5.2) fueron gráficamente obtenidos en D_2O a pD 7 o pD 12 y en MeOD con la expresión $\tau_{\Delta o}/\tau_{\Delta} = 1 + k_t \tau_{\Delta o} [\text{PP}]$, donde τ_{Δ} y $\tau_{\Delta o}$ son los tiempos de vida de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en presencia y ausencia de un PP, respectivamente (Gráfico representativo en la Figura 5.17).

Medios altamente alcalinos y metanol fueron empleados como solventes para determinar los posibles efectos de pH y polaridad del solvente en la interacción $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -PP (Tabla 5.2). Ambos valores, k_t y k_r , para ambos pesticidas son significativamente más altos que los descriptos para fenol.¹²⁵ Además, de acuerdo con la literatura, la interacción $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Fenol es totalmente física (Tabla 5.2). Otros autores¹²⁸ han reportado la ausencia de una efectiva oxidación de fenol mediada por $\text{O}_2(^1\Delta_g)$.

La constante de velocidad k_r (proceso (14)) fue determinada por el método actinométrico antes mencionado, analizando el fotoconsumo de oxígeno (Figura 5.17, inset). La eficiencia cuántica de la fotooxidación mediada por $O_2(^1\Delta_g)$ Φ_r ($\Phi_r = k_r [PP] / (k_d + k_t [PP])$)⁹⁰ no es fácil de evaluar, particularmente en ambientes naturales, porque su determinación incluye el conocimiento de la concentración real de los sustratos fotooxidables, representados por PP en este caso. Una aproximación más simple y útil, es la evaluación del cociente k_r/k_t (Tabla 5.2), que indica la fracción total de quenching de $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato que efectivamente llevó a una transformación química.

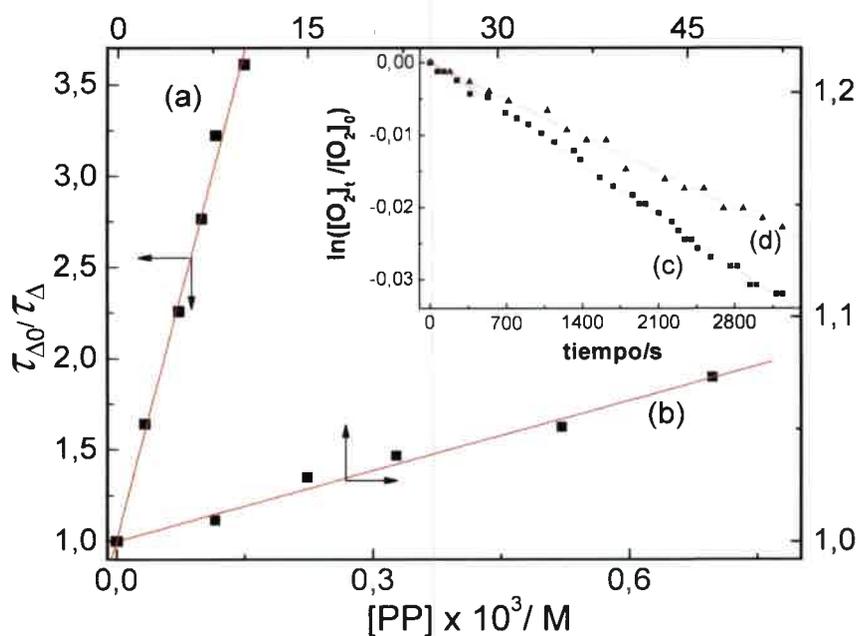


Figura 5.17: Gráficos de Stern-Volmer para el quenching de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ por DCP en solución D_2O pD 12 (a) y en solución MeOD (b). Inset: Gráfico de primer orden para el consumo de oxígeno por DCP en H_2O pH 7 (d) y FFA (c). Sensibilizado con RB ($A_{548} = 0,5$).

Fotoirradiación estacionaria en medio micelar de CTAB

Respecto de los experimentos en medios micelares: se sabe que, en general, la organización propia de los medios micelares puede causar un efecto catalizador y/o de control de la reactividad sobre una gran variedad de reacciones, y en particular sobre procesos fotoinducidos.¹²⁷ Por ello decidimos realizar estudios empleando como sensibilizador el RB, debido a que en este caso, y de acuerdo a lo ya discutido, la fotooxidación procedería por un mecanismo simple de $O_2(^1\Delta_g)$, lo que puede facilitar la

interpretación de los resultados. Además, está informado en la literatura¹²⁸ que el valor de rendimiento cuántico de generación de $O_2(^1\Delta_g)$ para RB no se ve afectado por la presencia CTAB, escogido como detergente en este caso.

Trabajamos en agua, a una concentración de CTAB 0,1 M, en la que se asegura que las micelas estarán totalmente formadas.¹²⁹⁻¹³¹ Es sabido que para este tipo de detergentes, al igual que para CTAB, el valor de la concentración micelar crítica (CMC) en presencia de solutos fenólicos, disminuye en medio neutro de 1,4 mM¹³² a 0,9 mM.^{129,130} Se trabajó a pH 7 a fin de emplear toda la información citada en referencias.¹²⁷⁻¹³² Una evidencia de la interacción de los sustratos con los detergentes, que puede interpretarse como la incorporación de aquellos en el microambiente micelar, queda evidente en los corrimientos espectrales observados en presencia de CTAB micelizado, como se muestra en la Figura 5.18.

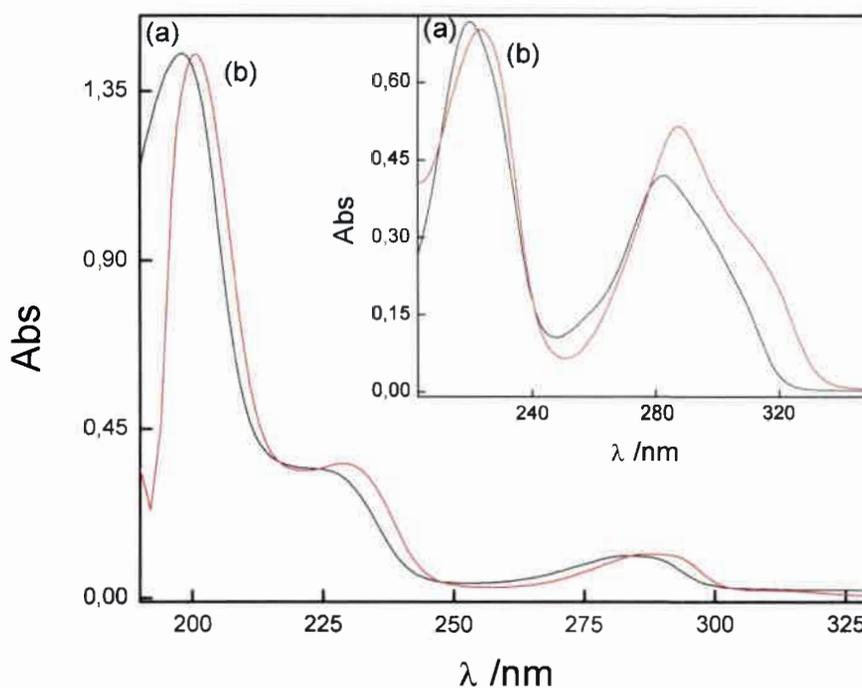


Figura 5.18: Espectros de absorción de DCP (principal) y BXN (inset) en ausencia (a) y presencia (b) de CTAB 0,1 M, a pH 7. tomados vs. buffer (a) y vs. CTAB 0,1 M en buffer (b).

Realizamos determinaciones de las constantes k_t y k_r en CTAB 0.1 M a pH 7. Los resultados cinéticos se incluyen en la Tabla 5.2.

Determinación de los potenciales de oxidación

La posible transferencia de carga en la interacción fotopromovida Rf-PP fue estudiada por determinación de los potenciales de oxidación de cada PP. Los voltogramas lineales para la electrooxidación de DCP y BXN se obtuvieron a una velocidad de scan de $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Se observó un pico de oxidación bien definido en la zona cercana a $0,30 \text{ V}$ vs ECS. Los voltogramas lineales fueron convolucionados, después de restarles la corriente de referencia. Las ventajas que ofrece la técnica de convolución en el tratamiento experimental de los datos en el intervalo lineal del voltograma son bien conocidas.¹³³ La corriente convolucionada, $I(t)$, para DCP y BXN, alcanza un límite o valor máximo, I_L , el cuál es característico de un proceso controlado puramente por difusión. Si la reacción es nernstiana, la dependencia del potencial E , con $I(t)$ se expresa por la ecuación $E = E_{1/2} - RT/nF \ln (I_L - I(t)/I(t))$,¹³³ donde $E_{1/2}$ es el potencial de oxidación, n es el número de electrones intercambiado por molécula de compuesto oxidado y los otros términos tienen su significado usual. Un gráfico de E vs $\ln (I_L - I(t)/I(t))$ es una línea recta. Así, $E_{1/2}$ pudo obtenerse de la intercepción de este gráfico. Los gráficos lineales se obtuvieron del análisis de postconvolución de E vs $\ln(I_L - I(t)/I(t))$ en el 90 % de la curva para DCP y BXN. Los valores de $E_{1/2}$ de los gráficos experimentales con parámetros de regresión mejores que 0,9992 son $0,71 \text{ V}$ para BXN y $0,62 \text{ V}$ para DCP. El valor de $E_{1/2}$ reportado para fenol es $0,63$.¹³⁴

5.2.3 Fotólisis directa de BXN y DCP en Metanol

La posibilidad de fotodegradación de los PP por fotólisis directa, y la efectividad de este tratamiento se evaluó irradiando los pesticidas, en MeOH con luz de 254 nm . Se escogió esta radiación, de alta energía, en conocimiento de que la fotólisis directa tanto de BXN^{135,136} como de DCP¹¹⁴ realizada con luz de longitud de onda por encima de los 300 nm arroja rendimientos cuánticos de fotodegradación extremadamente bajos, del orden del 1%.

En la figura 5.19 se muestran datos experimentales empleados en la determinación de los rendimientos cuánticos de fotodegradación de los PP, cuyos resultados aparecen en la Tabla 5.3. La evolución reactiva de los PP en los diferentes casos se siguió mediante los respectivos espectros de absorción (ver Inset figura 5.19 para un caso típico). En el caso de DCP en medio aeróbico esto no fue posible, debido a la aparición de productos absorbiendo en la misma región espectral que el pesticida no irradiado, por lo que no se informa este valor de rendimiento cuántico.

Los valores de Φ_r obtenidos se muestran en Tabla 5.3.

Φ_r	BXN	DCP
En presencia de aire	0,18	N/D
En ausencia de aire	0,13	0,67

Tabla 5.3. Valores de rendimiento cuántico de fotodegradación (Φ_r) de BXN y DCP en MeOH, en ausencia y presencia de aire. (N/D = No determinado.)

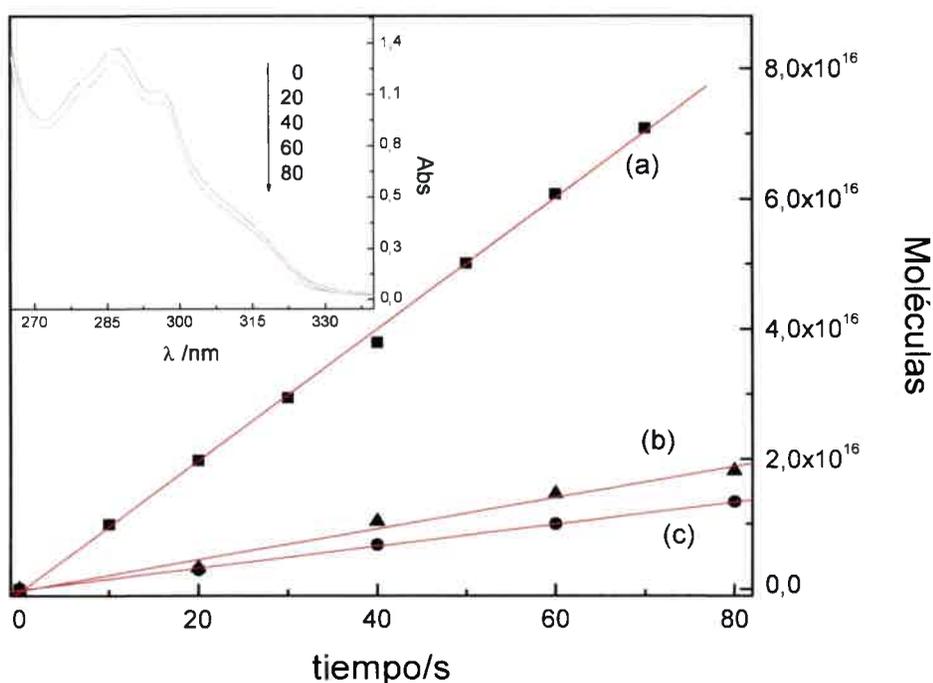


Figura 5.19 Gráfico de moléculas de actinómetro (a) y BXN en presencia (b) y ausencia (c) de oxígeno que reaccionaron en función del tiempo de irradiación con luz de 254 nm empleada para la determinación del rendimiento cuántico de la fotodegradación directa del pesticida en MeOH. Inset: Evolución espectral de BXN bajo fotoirradiación directa (254 nm) en MeOH. Los números secuenciales indican el tiempo de irradiación en segundos.

5.2.4 Discusión de resultados

Los resultados comentados, junto con los valores mostrados en la Tabla 5.2, indican que el sistema PP + Rf, cuando se irradia con luz visible, se comporta como se describe a continuación:

- a) Los cambios espectrales observados bajo sensibilización aeróbica, con Rf y con RB, muestran claramente que ocurren transformaciones químicas en los PP. También se observa que las velocidades relativas de consumo de oxígeno con ambos sensibilizadores son totalmente diferentes (Tabla 5.2). El hecho de que con RB opera únicamente un mecanismo oxidativo mediado por $O_2(^1\Delta_g)$, sugiere fuertemente que en el caso de Rf operaría un mecanismo más complejo, o al menos diferente a uno mediado simplemente por $O_2(^1\Delta_g)$.
- b) La habilidad de quenching de cada PP hacia $O_2(^1\Delta_g)$ es moderadamente alta, de acuerdo con sus respectivos valores de k_t y k_r . Para fenoles y polihidroxibenceno^{90,137} el mecanismo aceptado de quenching es la inicial formación de un complejo de encuentro [$O_2(^1\Delta_g)$ -sustrato] con una transferencia de carga de carácter parcial, seguido por un proceso irreversible de transferencia de electrón obteniendo productos de fotooxidación. La formación de este complejo depende de la habilidad donadora de electrones del sustrato. En fenoles, las especies con grupos OH ionizados son las más fotooxidables. La presencia de grupos dadores de electrones en el anillo bencénico de BXN disminuye el valor de pK_a favoreciendo la fotooxidación¹³⁸ (reacción (14) esquema 3.1). En el caso de DCP, el valor relativamente alto de la constante de velocidad k_t es una consecuencia de la presencia de dos grupos fenoles en la molécula, aunque la real eficiencia de los procesos de fotooxidación, representada por la relación k_r/k_t , es más baja que en el caso de BXN. Estos resultados pueden ser consecuencia de las formas parcialmente ionizadas y no ionizadas de los respectivos grupos OH de DCP a pH 7. La formación del complejo de encuentro en ambos PP es influenciada por el pH del medio y la polaridad del solvente. La constante de velocidad k_t para BXN en solución pD 12 es la misma que en pD 7, porque en ambos medios, el grupo fenol se encuentra totalmente ionizado, sin embargo en DCP se observa un incremento sustancial de k_t al aumentar el valor de pD. Para DCP, a pD 12

ambos grupos OH se encuentran ionizados, sin embargo a pH 7 únicamente uno de los grupos se encuentra parcialmente ionizado. En soluciones de MeOD, los valores de k_t y k_r disminuyen para ambos PP (Tabla 5.2). Esta dependencia es interpretada como un efecto de la polaridad del solvente sobre la transferencia de carga en el complejo de encuentro.

- c) Las especies $^1\text{Rf}^*$ y $^3\text{Rf}^*$ son interceptadas por PP con valores de constantes de velocidad 1k_q y 3k_q cercanas al límite difusional. Sin embargo, bajo las condiciones experimentales usadas, el quenching de $^1\text{Rf}^*$ (proceso (2)) es despreciable debido al corto tiempo de vida de la especie excitada $^1\text{Rf}^{*85}$ y a las bajas concentraciones de PP utilizadas en los experimentos de fotoirradiación. La especie $\text{Rf}^{\cdot-}$ es formada por transferencia de electrón desde el estado fundamental de los PP hacia el $^3\text{Rf}^*$ (proceso (4)). Luego $\text{Rf}^{\cdot-}$ puede sufrir una rápida protonación a RfH^{\cdot} (proceso (6)),^{52,53,139} o transferir un electrón al $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ generando $\text{O}_2^{\cdot-}$ y regenerando Rf en su estado fundamental (proceso 5). En consecuencia, las especies $\text{O}_2^{\cdot-}$ y H_2O_2 pueden estar presentes en el medio. La generación de $\text{O}_2^{\cdot-}$ por interacción directa de $^3\text{Rf}^*$ con $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ no ha sido tomada en cuenta en la presente discusión debido al bajo rendimiento cuántico de dicho proceso (proceso (3)).¹⁴⁰
- d) El quenching de $^3\text{Rf}^*$ por compuestos donores de electrones como fenoles y polihidroxibencenos ocurren por un proceso de transferencia de electrón (proceso (4)), con valores altos de las respectivas constantes de velocidad 3k_q , cercanas a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁹¹ La factibilidad termodinámica de este proceso puede ser evaluada por medio de la ecuación de Energía libre de Gibbs para transferencia electrónica, $\Delta_{\text{ET}} G_0 = E_0(\text{PP/PP}^+) - E_0(\text{Rf/Rf}^{\cdot-}) - E_{\text{Rf}^{\cdot-}} + C$, donde $E_0(\text{Rf/Rf}^{\cdot-})$ es el potencial de electrodo estándar del aceptor Rf (-0,80 V), $E_{\text{Rf}^{\cdot-}}$ es la energía de $^3\text{Rf}^*$ (2,17 eV), C es el término de energía coulombica (-0,06 V)¹⁴¹ y $E_0(\text{PP/PP}^+)$ es el potencial de electrodo estándar para los pesticidas. Se determinaron experimentalmente los valores de $E_{1/2}$ (0.71 V para BXN y 0.62 V para DCP) como el respectivo valor de $E_0(\text{PP/PP}^+)$.¹⁴² Los valores de $\Delta_{\text{ET}} G_0$ así calculados fueron menores a -0,71 eV para ambos PP. Indicando que el proceso (4) podría ocurrir y, en consecuencia, la especie RfH^{\cdot} puede formarse espontáneamente (proceso 6). Bajo condiciones aeróbicas, una cascada de procesos pueden ocurrir luego del proceso (4), algunos de ellos generando

EROs. Así, la especie RfH^{\cdot} puede sufrir una reacción de desproporción bimolecular reduciéndose a las especies RfH_2 y Rf (proceso (7)). En presencia de $O_2(^3\Sigma_g^-)$, RfH_2 puede ser reoxidada produciendo $RfH_2^{+\cdot}$, $O_2^{\cdot-}$ y finalmente Rf y H_2O_2 (proceso 8). Ambas especies oxidantes, $O_2^{\cdot-}$ y H_2O_2 pueden reaccionar con los PP en el medio.

El predominio de cualquiera de los procesos, transferencia de electrón desde los PP o la transferencia de energía hacia el $O_2(^3\Sigma_g^-)$ desde $^3Rf^*$ (proceso (4) vs. proceso (11), respectivamente) pueden ser discutidos en términos cinéticos. Considerando los valores de k_{ET} descritos para el proceso (11) en H_2O ($7 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$, i.e. 1/9 del valor difusional)⁴⁶ y un valor de 3k_q para ambos PP de $2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ (Tabla 5.2), puede deducirse que, para iguales concentraciones de $O_2(^3\Sigma_g^-)$ disuelto y PP, la velocidad para el proceso mediado por el radical (proceso (4)) es ca. tres veces superior que el proceso de generación de $O_2(^1\Delta_g)$ (proceso (11)). En términos prácticos, esto indica que operarían ambos procesos (4 y 11).

La disminución en la velocidad de consumo de oxígeno en presencia de CAT (reacción 16) confirma que H_2O_2 participa en la oxidación de ambos PP. Por otra parte, la viabilidad de esta reacción fue independientemente verificada (Figura 5.14 inset). Además, el incremento de la velocidad de oxidación (medida como incremento en el consumo de oxígeno) en presencia de SOD (Figura 5.14) manifiesta la presencia de H_2O_2 en el proceso, como fue observado para otros compuestos hidroxiaromáticos.¹⁴³ Esta es una consecuencia del consumo de la especie $O_2^{\cdot-}$, promoviendo la subsiguiente formación de H_2O_2 (reacción (8)), la cual es consumida en la reacción (10).

- e) Respecto de los resultados de fotoirradiación directa, los PP se fotodegradan con valores relativamente altos de Φ_r . La energía de fotólisis, de ca. $470 kJ Einstein^{-1}$ es lo suficientemente fuerte como para romper los enlaces C-H y C-C. En el caso de BXN, aunque los valores de Φ_r en ausencia y presencia de aire son bastante similares, la participación paralela de un proceso oxidativo mediado por oxígeno no se puede descartar. En el caso de DCP, en solución aireada, la formación de productos con una fuerte absorción en la región uv impidieron el cálculo del rendimiento cuántico, esto muy posiblemente se deba a la formación de compuestos quinónicos, muy frecuentes en la oxidación de

derivados fenólicos,⁵¹ reportados por Abdenmour Zertal et al.¹⁴⁴ para el caso particular de DCP. De todas maneras, el resultado positivo desde el punto de vista experimental es que ambos PP resultan degradables por fotólisis directa, método que puede ser tenido en cuenta en casos particulares, que ya se comentaron en la parte introductoria.

- f) Como se estableció previamente, los fenoles interactúan con micelas catiónicas, del tipo CTAB. De acuerdo a los resultados publicados sobre otros compuestos y, en particular, fenoles, las formas neutras y sus correspondientes aniones fenóxido pueden tener diferentes ubicaciones en la micela, con diferentes interacciones específicas micela-PP.¹²⁹ Las moléculas de fenol ionizadas se localizan cerca de la superficie de la micela, con el anillo aromático entre los grupos amino cuaternarios adyacentes, mientras que las formas no ionizadas penetran profundamente en la micela. El primero es el caso de BXN a pH 7. Recordemos que BXN está ionizado a pH 7. Esta interacción disminuye la habilidad electro-donadora hacia la especie oxidativa $O_2(^1\Delta_g)$, como indican los valores de las respectivas constantes de velocidad (Tabla 5.1). La razón para el leve aumento observado en las constantes de velocidad k_t y k_f en el caso de DCP, muy poco ionizado en medio micelar de CTAB, no es tan clara y podría interpretarse como el resultado de un aumento de la concentración local del compuesto fenólico, con moderadas a altas características hidrofóbicas.

6. CONCLUSIONES

- La irradiación aeróbica de CBZ, sensibilizada por Rf, produce la degradación del pesticida en un proceso que incluye consumo de oxígeno y degradación de Rf. Ambas especies son responsables de los procesos degradativos y la prevalencia de alguno de ellos depende de condiciones experimentales, tales como las concentraciones de oxígeno disuelto y de CBZ. Otros bencimidazoles 2-sustituidos son degradados en forma similar. Los sustituyentes dadores de electrones favorecen la degradación
- El pesticida Abamectin se degrada con un alto rendimiento cuántico por fotoirradiación directa, de 254 nm. Bajo fotoirradiación sensibilizada, en presencia de RB u otros generadores de $O_2(^1\Delta_g)$ sufre degradación mediada por la especie oxidante. El proceso no es eficiente y en presencia de otros moderados competidores para la reacción con la especie oxidante, ABA posee limitadas posibilidades de degradación por este mecanismo, que sería justamente el caso que se semeja condiciones medioambientales naturales.
- La oxidación fotosensibilizada por Rf de BXN y DCP ocurre a través de un mecanismo mediado por H_2O_2 y $O_2(^1\Delta_g)$. Ambos pesticidas son más fácilmente degradables que el fenol (un compuesto poco degradable por fotooxidación) en el proceso mediado por $O_2(^1\Delta_g)$, consecuencia del bajo valor de pK_a de los grupos fenoles de estos compuestos. Esta conclusión constituye una posibilidad abierta para el diseño de pesticidas fenólicos con tiempos de fotodegradación sintonizables a través de la sustitución adecuada en la molécula de fenol, para alcanzar valores bajos de pK_a del grupo OH. La presencia de medios micelares, evaluada sobre la fotooxidación con $O_2(^1\Delta_g)$, no afecta grandemente la fotodegradabilidad de los PP, aunque reduce levemente la contribución reactiva de la interacción global.

La fotodegradación artificial de los PP empleando energía de la región ultravioleta es relativamente eficiente y podría emplearse como un método de eliminación de estos residuos.

7- REFERENCIAS

- ¹ T. Alsberg, L. Balk, K. Nylund and C. de Wit. Persistent Organic pollutants, SEPA, Värnamo. (1994)
- ² Annual Report. Office of Pest. Program. Environ. Pesticide Agency. USA. (2003)
- ³ J. Erik, Environm. Sci. Technol., 38 (2004) 5488-5494.
- ⁴ Chao Tai, Guibin Jiang, Jingfu Liu, Qunfang Zhou and Jiyang Liu, J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 172 (2005) 275-282.
- ⁵ L. Nemeth-Konda, Gy. Füleky, Gy. Morovjan, P. Csokan, Chemosphere, 48 (2002) 545-552.
- ⁶ Sheiner EK, Sheiner E, Hammel RD, Potashnik G, Carel R., Ind. Health, 41 (2003) 55-62
- ⁷ Kriahnan AV, Stath Q P, Permuth SF, Tokea L, Feldman D. Endocrinology, 132 (1993) 2279-2286
- ⁸ Tomlin, C., The Pesticide Manual. British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry. (1994)
- ⁹ Haag W. R. Aquatic and Surf. Photochem. Ed. G. Helz, R. Zep and D. Crosby. CRC. Boca ratón (1994)
- ¹⁰ Angélique Belfroid, Martin van Velzen, Bert van der Horst, Dick Vethaak, Chemosphere, 49 (2002) 93-103
- ¹¹ Fromme, H, Kuchler, T, Otto, T, Pilz, K, Muller, J, Wenzel, A, Water Res., 36 (2002) 1429-1438.
- ¹² C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, Waste Management, 13, (1993) 361-377.
- ¹³ W.H. Glaze, Environ. Sci. Technol., 21, (1987) 224-230.
- ¹⁴ P. Dureja, J.E. Casida y L. Ruzo, Tetrahedron Letters, 23, (1982) 5003-5004.
- ¹⁵ C. Yao, y W. Haag, Wat. Res., 25, (1991) 761-773.
- ¹⁶ Y.F. Sun y J.J. Pignatello, J. Agric. Food Chem., 41, (1993) 308-312.
- ¹⁷ M. Rejto, S. Saltzman y A.J. Archer, J. of Agric. Food Chem., 32, (1984) 226-230.
- ¹⁸ R. Patel y J.K. Sungden, Pharmazie, 47, (1992) 113-115.
- ¹⁹ K.B. Woodburn, F.R. Batzer, F.H. White y H.D. Schultz, Environ. Toxicol. Chem., 12, 43-55 (1993).
- ²⁰ D. Barceló, G. Durand y N. DeBertrand, Toxicol. Environ. Chem., 38, (1993) 183-199.
- ²¹ S. Klementová y D.M. Wagnerová, Chem. Comm., 59, (1994) 1066-1076.
- ²² J. Blanco y S. Malato, "Tecnología de fotocatalisis solar", Cuadernos Monográficos 31, Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería, Almería, España, (1996).
- ²³ M.M. Halmann, "Photodegradation of water pollutants". CRC Press. New York, USA, (1996)
- ²⁴ L.G. Torres y P. Mijailova, Ingeniería Hidráulica en México, 12(3) (1997).

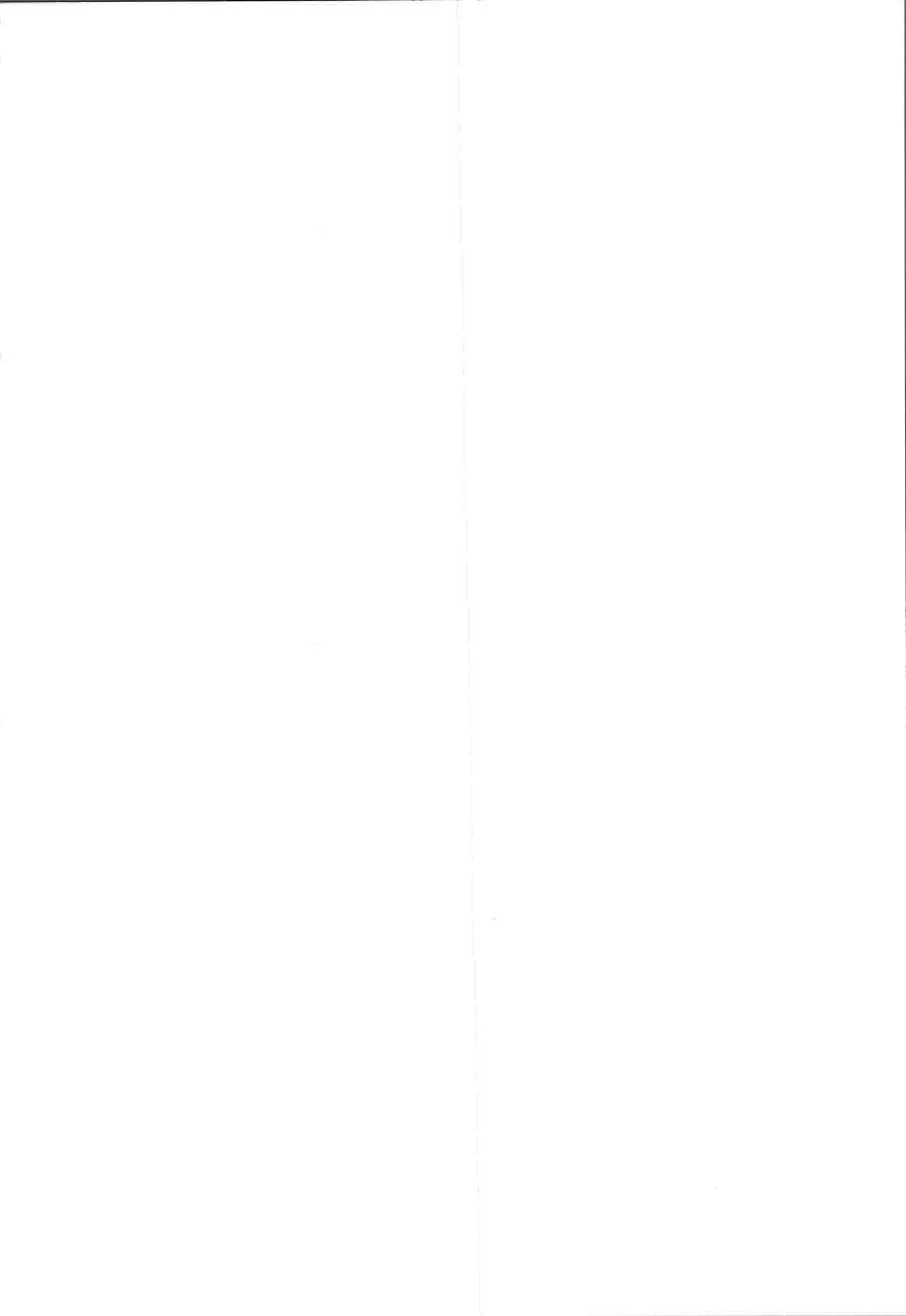
-
- ²⁵ E.R. Bandala, J.A. Octaviano, V. Albiter y L.G. Torres, "Designing and Applying Treatment Technologies" (1998) 177-182. G.B.
- ²⁶ Wickramanayake, y R.E. Hinchee (Eds). Battelle Press. Columbus, Ohio, USA, (1998).
- ²⁷ L.G. Torres, G. Santacruz y E.R. Bandala, "Bioremediation of Nitroaromatic and Haloaromatic Compounds". B.C. Allema y A. Leeson (Eds.). Battelle Press. (1999)
- ²⁸ J.M. Camacho, W. Joyner, R. Vermuri y B. Holderness, Proceedings of the Fourth International In Situ and On-site Bioremediation Symposium, (1997).
- ²⁹ S. Gelover, E.R. Bandala y A. Hansen, Proceedings of the 5th Latin American Congress on Organic Geochemistry, (1996).
- ³⁰ Francisco J.S., Goldstein A.N., Li Z, Zhao Y J.Phys Chem, 94, (1990)
- ³¹ Klessinger M.Michl J, Excited states and photochemistry of organic molecules. VCH, New York (1994)
- ³² Sharpe A.G. (1992) Inorganic chemistry, 3rd edn. Longman, Harlow
- ³³ Gilbert A., Baggott J (1991) Essentials of molecular photochemistry. Blackwell, London
- ³⁴ Ecans D.F., J.Chem.Soc 3885, (1957)
- ³⁵ Grabowska A., Spectrochim Acta, 19:307 (1963)
- ³⁶ Beer M., Longuet-Higgins H.C., J.Chem.Phys 23:1390, (1955)
- ³⁷ Maciejewski A., Steer R.P., Chem Rev, 67 (1993)
- ³⁸ Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. The PMO Theory of Organic Chemistry. Plenum (New York) (1975).
- ³⁹ Born, M.; Oppenheimer, J. R. Ann. Physik, 84, (1927) 457.
- ⁴⁰ Pure Appl. Chem. 79, (2007) 293-466.
- ⁴¹ A.M.Braun, M.T.Maurette and E.Oliveros. "Technologie Photochimique", Presses polytechniques romandes CH-1015 Lausanne (1986)
- ⁴² Kagan Lacques, Organic Photochemistry: Principles and Applications. Academic Press. London. 6, (1993) 82-97
- ⁴³ Suppan P. Chemistry and Light. The Royal Society of Chemistry. Cambrigde (1994)
- ⁴⁴ R.C. Straight and Spikes. "Singlet Oxygen", Vol.IV, Polymers and Biomolecules, A.A.Frimer, ed.CRC Press, Inc., Boca Ratón, Chap.2 (1985) y referencias citadas
- ⁴⁵ A.M.Braun, M.T.Maurette and E. Oliveros. "Technologie Photochimique", Presses polytechniques romandes CH-1015 Lausanne (1986)
- ⁴⁶ M.Koizumi, S. Kato, N.Mataga, T.Matsuura and Y.Usui. "Photosensitized Reactions". Kagakudojin Publishing Co., Inc. Kyoto, Japan (1978) y referencias citadas.
- ⁴⁷ R.W.Nicholls, Can. J. Chem., 47, (1969) 1847
- ⁴⁸ WH.J.Childs and R. Meeks. Z.Physik, 68, (1931) 344
- ⁴⁹ D.Evans, Chem. Commun., (1969) 367
- ⁵⁰ P.B.Merkel and D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc., 94, (1972) 7244

-
- ⁵¹ F. Wilkinson, W.P. Helman y A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22, 113, (1993).
- ⁵² Lu, C., Bucher, G., Sander, W., *Chem. Phys. Chem.*, 5, (2004) 47–56
- ⁵³ Lu, C.Y., Lin, W.Z., Wang, W.F., Han, Z.H., Yao, S.D., Lin, N.Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, (2000) 329–334
- ⁵⁴ F. Amat-Guerri and N. A. García, *Chemosphere*, 59 (2005) 1067-1082.
- ⁵⁵ Kochany J. et al., *Pest. Sci.*, 28, (2006) 69-81
- ⁵⁶ G.O.Schenck and E. Koch, *Z.Elektrochem.*, 65, (1960) 170-177
- ⁵⁷ K.Gollnick, *Advances in Photochemistry*, 6, (1968) 1-122 y referencias citadas
- ⁵⁸ C.S.Foote, *Photochem.Photobiol.*, 54, (1991) 659
- ⁵⁹ A.Singh.*Can. J.Physiol.Pharm*, 60, (1982) 1330
- ⁶⁰ C.S:Foote, Alan R.Liss, Inc. (1984) 3-18
- ⁶¹ P.C.C.Lee and M.A.J.Rodgers, *Photochem.Photobiol.*, 45, (1987) 79-85
- ⁶² I.Saito,S.Kato and T.Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 239
- ⁶³ C.S.Foote, M.Thomas and T.Y.Ching, *J.Photochem.*, 5, (1976) 172
- ⁶⁴ W.F.Smith, *J.Am.Chem.Soc.*, 94, (1972) 186
- ⁶⁵ Halliwell B, Gutteridge JMC (2006) *Free Radicals in Biology and Medicine*, Ed 4. Clarendon Press, Oxford.
- ⁶⁶ W.Ortmann, B. Winnig y E. Fanghänel. *J.prakt.Chem.*, 328: 81 (1986)
- ⁶⁷ S. Criado, S. Bertolotti and N.A. García.*Photochem.Photobiol.*34, pp 79-86 (1996)
- ⁶⁸ S.R. Fahrenholtz, F.H.Doleiden, A.M.Trozzolo and A.A. Lamola. *Photochem. Photobiol.*, 20, (1974) 505-509
- ⁶⁹ C.S.Foote and T-Y.Ching.*J.Am.Chem.Soc.*, 97, (1975) 6209
- ⁷⁰ Wayne C. Y Wayne R. *Photochemistry*. Oxford University Press. Oxford (1996)
- ⁷¹ N. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books. Sausalito (1991)
- ⁷² B. Stevens. *Org Scintill. Liquid Scintill Counting*, Proc. Int. Conf. 117 (1971)
- ⁷³ Carmichael I. Y Hug.G. *J.Phys. Chem. Ref.Data*, 15:1 (1986)
- ⁷⁴ Coyle J.D., Hill R.R. y Roberts D.R., editores. *Light, chemical change and life*. Open University. Milton Keynes (1982)
- ⁷⁵ R.O. Rahn,. *Photochem. Photobiol.* 66 (1997) 450–455
- ⁷⁶ Oldham, K. B., *Anal. Chem.*, 58, (1986) 2296–2302
- ⁷⁷ Panade's, R., Ibarz, A., Esplugas, S., *Water Res.* 34, (2000) 2951–2954.
- ⁷⁸ Mazellier, P., Leroy, E., Legube, B., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 153, (2002) 221–227.
- ⁷⁹ Mazellier, P., Leroy, E., De Laat, J., Legube, B., *New J. Chem.* 26, (2002) 1784–1790.
- ⁸⁰ Boudina, A., Emmelin, C., Baaliouamer, A., Grenier-Loustalot, M.F., Chovelon, J.M., *Chemosphere* 50, (2003) 649–655.

-
- ⁸¹ Mazellier, P., Leroy, E., De Laat, J., Legube, B. *Chem. Lett.* 1, (2003) 68–72.
- ⁸² Abdou, W.M., Mahran, M.R., Sidky, M.M., Wamhoff, H., *Chemosphere* 14, (1985) 1343–1353.
- ⁸³ Benassi, C.A., Scoffone, E., Galiazzo, G., Jori, G., *Photochem. Photobiol.* 28, (1967) 857–862.
- ⁸⁴ Chacón, J.N., McLarie, J., Sinclair, R.S., *Photochem. Photobiol.* 47, (1988) 647–656.
- ⁸⁵ P. F. Heelis, *Chem. Soc. Rev.*, 11, (1982) 15–39.
- ⁸⁶ Heellis, P.F., In: Muller, F. (Ed.), *Chemistry and Biochemistry of Flavoenzymes*, vol. 1. Boca Ratón, FL. (1991)
- ⁸⁷ Amat-Guerri, F., López-González, M.M.C., Martínez-Utrilla, R., Sastre, R., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 53, (1990) 199–210.
- ⁸⁸ Wilkinson, F., Helman, W.P., Ross, A., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24, (1995) 663–1021.
- ⁸⁹ Criado, S., Bertolotti, S., Garcia, N.A., *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 34, (1996) 79–86.
- ⁹⁰ N. A. García, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 22, (1994) 185–196.
- ⁹¹ Haggi, E., Bertolotti, S., García, N.A., *Chemosphere* 55, (2004) 1501–1507.
- ⁹² Massad, W., Bertolotti, S., García, N.A., *Photochem. Photobiol.* 79, (2004) 428–433.
- ⁹³ R. M. Baxter and J. H. Carey, *Nature*, 306, (1983) 575–576.
- ⁹⁴ L. Y. Zang and H. P. Misra, *J. Biol. Chem.*, 267, (1992) 17547–17552.
- ⁹⁵ Darmanyan, A.P., Jenks, W.S., Jardon, P., *J. Phys. Chem. A* 102, (1998) 7420–7426.
- ⁹⁶ Popova, A., Christov, S., Raicheva, E., Sokolova, E., *Corros. Sci.* 46, (2004) 1333–1350.
- ⁹⁷ Massad, W., Bertolotti, S., Romero, M., García, N.A., *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* (2005) 80, 130–138.
- ⁹⁸ J. R. Kanofsky, *Res. Commun.*, 87, (1991) 9212–9213.
- ⁹⁹ J. G. Calvert, J. N. Pitts., *Photochemistry*. Wiley, New York. (1966)
- ¹⁰⁰ Murov, S.L., Carmichael, I., Hug, G.L., *Handbook of Photochemistry*. Marcel Dekker, New York (1993)
- ¹⁰¹ Kolar, L.; Flajs, V. C.; Kužner, J.; Mark, I.; Pogačnic, M.; Bidovec, A.; van Gestel, C. A. M.; Eržen, N. K. Time profile of abamectin and doramectin excretion and degradation in sheep faeces. *Environ. Poll.* (2006), 144, 197 – 202
- ¹⁰² Kamel, A.; Al-Dorsay, S.; Ibrahim, S.; Iqbal, A. Degradation of acaricides abamectin, flufenoxuron and amitraz on Saudi Arabia dates. *Food Chem.*, 100, (2006) 1590 – 1593
- ¹⁰³ Evaluation of certain veterinary drug residues in food. Forty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 876, WHO Publications Center, Albany, NY. Taken from *J. Food Quality* 2000, 23, (1998) 233 – 243

-
- ¹⁰⁴ Muhammetoglu, A.; Uslu, B. Application of environmental impact quotient model to Kumluca region, Turkey to determine environmental impacts of pesticides. *Water Sci. Technol.*, 56, (2007) 139 – 145
- ¹⁰⁵ World Health Organization. Principles of toxicological assessment of pesticide residues in food. *Environ. Health Criterium No 104*, Geneva, Switzerland, (1990).
- ¹⁰⁶ Turner, M. J.; Schaeffer, J. M. *Biochemistry*. In W. C. Campbell (Ed.), *Ivermectin and Abamectin*, Springer, NY, (1989).
- ¹⁰⁷ M. Mushtaq, A.C. Chukwudebe, C. Wrzesinski, L.R.S. Allen, D. Luffer-Atlas, B.H. Arison, *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 1181 – 1191
- ¹⁰⁸ A. Momzikoff, R. Santus, M. Giraud, *Mar. Chem.* 12 (1983) 1 – 14
- ¹⁰⁹ Escalada, J. P.; Pajares, A.; Gianotti, J.; Massad, W. A.; Bertolotti, S.; Amat-Guerri, F.; García, N. A. *Chemosphere*, 65 (2006) 237–244.
- ¹¹⁰ N.L. Weinberg, H.R. Weinberg, *Chem. Rev.* 68 (1968) 449 – 523
- ¹¹¹ K. Gollnick, H.J. Kuhn, in *Singlet oxygen*, Eds. H.H. Wasserman, R.W. Murray, Academic Press, New York, (1979), 287 – 427
- ¹¹² A. Frimer, CRC Press, Boca Raton, Vol. 1, Chapt. 5A, (1985) 177–224.
- ¹¹³ Burrows H. D et al. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 67, (2002) 71-108
- ¹¹⁴ Mansfield E, and Richard C, *Pest. Sci.*, 48, (1999) 73-76
- ¹¹⁵ Y. Barbieri, W.A. Massad, D. Díaz, J. Sanz, F. Amat-Guerri, N.A. García, *Chemosphere*, 73 (2008) 564–571.
- ¹¹⁶ Tai C, Jiang G, Liu J, Zhou Q, Liu J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 172 (2005) 275–282.
- ¹¹⁷ E. Silva, L. Herrera, A.M. Edwards, J. De La Fuente, E. Lissi, *Photochem. Photobiol.* 81 (2005) 206–211.
- ¹¹⁸ Görner, J. *Photochem. Photobiol. B: Biol.* 87, (2007) 73 – 80
- ¹¹⁹ S.G. Bertolotti, C.M. Previtali, A.M. Rufs, M.V. Encinas, *Macromolecules* 32 (1999) 2920–2924.
- ¹²⁰ I. Gutiérrez, S. Criado, S. Bertolotti, N.A. García, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 62 (2001) 133–139.
- ¹²¹ A. Pajares, J. Gianotti, G. Stettler, S. Bertolotti, S. Criado, A. Posadaz, F. Amat-Guerri, N.A. García, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139 (2001) 199–204.
- ¹²² E. Haggi, S. Bertolotti, S. Miskoski, F. Amat-Guerri, N.A. García, *Can. J. Chem.* 80 (2002) 62–67.
- ¹²³ E. Haggi, N. Blasich, J. Díaz, M. Díaz, W. A. Massad, F. Amat-Guerri and N. A. García. *Photochemistry and Photobiology*, 83 (2007) 520-525
- ¹²⁴ A. Pajares, M. Bregliani, P. Montaña, S. Criado, W. Massad, J. Gianotti, I. Gutiérrez, N.A. García, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 209 (2010) 89–94.
- ¹²⁵ Scully and Hoigné, *Chemosphere* 4, (1987) 681 – 694
- ¹²⁶ R. Scurlock, M. Rougee, R.B. Bensasson, *Free Rad. Res. Commun.* 8 (1990) 251–258.
- ¹²⁷ Barzykin A. V and Tachiya M., *Chem. Review.*, 3, (1996) 107 – 167

-
- ¹²⁸ Hoebeke M., Gandia E., Decuyper J. and Van de Vorst A., J., *Photochem.*, 35, (1986) 245 – 250
- ¹²⁹ Bertolotti, S. G, García N. A. and Gsponer H. E., *J. Col. Int. Sci.*, 129, (1989) 406-413
- ¹³⁰ Criado S., Escalada J. P., Pajares A. and García N. A., *Amino Acids*, 35, (2008) 201-208
- ¹³¹ Luiz M. , Biasutti a. and García N. A., *Redox Report.*, 7, (2002) 23-28
- ¹³² Fendler JH, *Membrane mimetic chemistry. Chapter 2.* Wiley, NY, (1982) 6 – 47
- ¹³³ Bard, A. J. and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals Applications.* J. Wiley & Sons, New York. (1980)
- ¹³⁴ J.C. Suatoni, R.E. Zinder, R.O. Clark, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1894 –1897.
- ¹³⁵ Millet, M., Palm, W.-U., Zetsch, C., *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 41, (1998) 44 – 50
- ¹³⁶ Jan Kochany, Ghulum Ghaus Choudhry, G. R. Barrie Webster, *Pest. Sci.*, 28, (2006) 69 – 81
- ¹³⁷ S. Miskoski, A.T. Soltermann, P.G. Molina, G.L. Günther, A. Zanocco, N.A. García, *Photochem. Photobiol.* 81, (2005) 325 – 332
- ¹³⁸ Tratniek P. G. and Hoigné, J. *Environ. Sci. Technol.*, 25, (1991) 1956-1964,
- ¹³⁹ C.-Y. Lu, W.-F. Wang, W.-Z. Lin, Z.-H. Han, S.-D. Yao, N.-Y. Lin, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 52, (1999) 111–116.
- ¹⁴⁰ C.M. Krishna, S. Uppuluri, P. Riesz, J.S. Zígler, D. Balasubramanian, *Photochem. Photobiol.* 54, (1991) 51 – 56
- ¹⁴¹ G. Porcal, S.G. Bertolotti, C.M. Previtali, M.V. Encinas, , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, (2003) 4123–4128.
- ¹⁴² A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* Wiley, New York. (2001)
- ¹⁴³ Afanas'ev, vol. 1. CRC Press, Boca Raton, FL. (1989)
- ¹⁴⁴ Abdenmour Zertal et al , *Chemosphere* 58 (2005) 1431–1437



U.N.R.C.
Biblioteca Central



69056

69056

69056