



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICO-QUÍMICAS Y
NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Tesis para acceder al título de Doctor en Ciencias Químicas

**FOTODEGRADACIÓN DE INSECTICIDAS EN MEDIOS
HOMOGENEOS Y HETEROGENEOS. UN ESTUDIO CINETICO**

Lic. David Ivan Possetto

DIRECTOR: Dr. Walter Massad

CODIRECTOR: Dr. José Natera

Río Cuarto, Febrero 2019

COMISIÓN ASESORA

Dr. Daniel O. Mártire	Universidad Nacional de La Plata (UNLP)
Dr. Juan Miguel Marioli	Universidad Nacional de Río Cuarto
Dr. Carlos Alberto Suchetti	Universidad Nacional de Río Cuarto

DEFENSA ORAL Y PÚBLICA

Lugar y fecha.....
Calificación.....

JURADO

Firma.....	Aclaración.....
Firma.....	Aclaración.....
Firma.....	Aclaración.....

Resumen

En los últimos tiempos, el incremento en el uso de agroquímicos se ha visto reflejado en un aumento en la producción agrícola como así también en la notable incorporación de estos compuestos al medioambiente y su consecuente contaminación. Desde el punto de vista medioambiental y en un marco de métodos sustentables para la eliminación de contaminantes (Q) de aguas, se investigó la fotodegradación de algunos insecticidas pertenecientes a dos familias químicas:

- Piretroides: Crisantemato de etilo (ECM), Bioaletrina (BIO), Permetrina (PER) y Cipermetrina (CIP).
- Neonicotinoides: Imidacloprid (ICP).

En esta tesis se estudió la degradación de estos insecticidas, desde un punto de vista cinético-mecanístico, por procesos fotooxidativos sensibilizados por Riboflavina (Rf) y Rosa de Bengala (RB). La Rf, normalmente presente en aguas naturales, es un fotosensibilizador que absorbe luz en la región visible del espectro y genera especies reactivas de oxígeno (EROs). RB es un colorante sintético que absorbe en la región visible del espectro y que, en presencia de oxígeno y este tipo de radiación, genera la especie reactiva oxígeno singlete ($O_2 (^1\Delta_g)$). Por otra parte, se estudió la degradación de los insecticidas mencionados por procesos de oxidación avanzados (POAs) en medios homogéneo (Fenton, Foto-Fenton y Foto-Fenton asistido), microheterogéneo (Foto-Fenton en β -Ciclodextrina) y heterogéneo (TiO_2 dopado con sensibilizadores). Los POAs generan el radical hidroxilo (OH^\bullet), la EROs más oxidante de todas. La investigación de dichos procesos permite el acceso a importante información, como:

- ❖ Factibilidad de que ocurra la degradación de estos compuestos bajo determinadas condiciones medioambientales.
- ❖ Velocidad y eficiencia del proceso.
- ❖ Optimización de variables para producir mayores rendimientos fotooxidativos de Q.

Se considera que los conocimientos que se presentan en esta tesis pueden ayudar a predecir que tratamiento realizarle a un residuo que contenga el Q antes de ser desechado en el medioambiente. Por otra parte, la fotodegradación sensibilizada nos puede dar información sobre la degradación de estos insecticidas en el ambiente y por lo tanto prevenir los múltiples efectos negativos que genera la presencia de los mismos en el medioambiente.

Abstract

In recent times, the increase in the use of agrochemicals has been reflected in an increase in agricultural production, as well as in the remarkable incorporation of these compounds into the environment and its consequent contamination. In a framework of sustainable methods and from the environmental point of view for the elimination of pollutants (Q), the photodegradation of insecticides belonging to two chemical families was investigated:

Pyrethroid: Ethyl Chrysanthemate (ECM), Bioallethrin (BIO), Permethrin (PER) and Cypermethrin (CIP).

Neonicotinoids: Imidacloprid (ICP).

In this thesis the degradation of these insecticides was studied, from a kinetic-mechanistic point of view, by photo-oxidative processes sensitized by Riboflavin (Rf) and Rose of Bengal (RB). Rf, normally present in natural waters, is a photosensitizer that absorbs light in the visible region of the spectrum and generates reactive oxygen species (EROs). RB is a synthetic dye that absorbs in the visible region of the spectrum and that, in the presence of oxygen and this type of radiation, generates the singlet oxygen reactive species $O_2(^1\Delta_g)$.

Moreover, degradation of the insecticides by advanced oxidation processes (AOPs) in homogeneous (Fenton, PhotoFenton and PhotoFenton assisted), microheterogeneous (β -Cyclodextrin in PhotoFenton) and heterogeneous media (TiO_2 doped sensitizers) was studied. The POAs generate the hydroxyl radical (OH^\bullet), the most oxidizing EROs of all. The investigation of these processes allows access to important information, such as:

Feasibility of the degradation of these compounds under certain environmental conditions.

Rate and efficiency of the process.

Optimization of variables to produce higher photooxidative yields of Q.

It is considered that the knowledge presented in this thesis can help to predict which treatment perform for a waste containing Q, before being discarded in the environment. On the other hand, sensitized photodegradation can give us information about the degradation of these insecticides in the environment and therefore prevent the multiple negative effects generated by the presence of these in the environment.

INDICE

ÍNDICE DE TABLAS	16
Abreviaturas	17
Capitulo I.....	18
Introduccion	18
I-1 Antecedentes del tema.....	19
I-2 fundamentos teoricos.....	27
I-2.1 ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO (EROs).....	28
I-3 Procesos químicos para la degradación de contaminantes	38
I-3.1 Fotodegradación sensibilizada.....	38
I-3.2 procesos de oxidacion avanzada (POAs)	45
I-4 medios microheterogeneos	57
I-4.1 Caracteristicas generales de las ciclodextrinas.....	58
I-4.2 Fenton y Foto-Fenton en medio micro-heterogéneo	60
CAPÍTULO II	61
OBJETIVOS	61
II-1 OBJETIVO GENERAL.....	62
II-2 objetivos especificos	62
Capitulo III.....	63
Material es y métodos	63
III-1 Materiales.....	64
III-1.1 Solventes	64
III-1.2 Reactivos.....	64
III-1.3 Sensibilizadores	64
III-1.4 otros reactivos	64

III-2 Equipamiento	65
III-2.1 Sistemas de detección de insecticidas.....	65
III-2.2 sistemas de radiacion utilizados para la degradación de insecticidas	70
III-3 Sistemas utilizados para la caracterizacion de las peliculas	73
III-3.1 Espectrofotómetro de absorción IR (FTIR).....	73
III-3.2 Fluorómetro	73
III-4 Métodos de fotólisis de estado estacionario	74
III-4.1 Fotólisis sensibilizada.....	74
III-5 Métodos resueltos en el tiempo para la determinación de parámetros cinéticos de especies transitorias	77
III-5.1 Determinación de tiempos de vida (τ) de emisión de ($O_2(^1\Delta_g)$)	77
III-5.2 Determinación de tiempos de vida y espectros de absorción de especies transitorias resueltos en el tiempo	78
III-6 Métodos cinéticos de análisis	80
III-6.1 Evaluación de las k de velocidad de desactivación total y reactiva de $O_2(^1\Delta_g)$	80
III-6.2 Interacción entre el estado triplete de Rf ($^3Rf^*$) y los Q	83
III-7 Determinación de multianálitos por metodos estadisticos (MCA).....	85
III-8 Determinación de la constante de velocidad del Radical OH con los PYREs por laser flash fotolisis (LFP)	88
III-9 Asociación de los Q con β -CD	89
III-10 Sistema de degradacion en medio heterogeneo	90
III-11 Análisis de los datos cromatográficos por HPLC-UV-vis.....	91
III-12 Preparación de las películas de TiO_2	92
III-13 detección de $O_2(^1\Delta_g)$ por un derivado del antraceno	93
CAPÍTULO IV.....	95

resultados y conclusiones parciales.....	95
Insecticidas de la familia de los piretroides	96
IV.1 Generalidades y antecedentes	96
IV-2 Resultados y discusiones	96
IV-2.1 espectros uv de los pyres	96
IV-2.2 Fotodegradación sensibilizada de PyREs por riboflavina (rf).....	97
IV-2.3 Fenton y Foto-Fenton de PYREs en medio homogéneo	109
IV-2.4 Foto-Fenton de PYREs en medio microheterogéneo	128
IV-2.5 fotocatalisis en medio heterogéneo.....	135
IV-2.6 Degradación de PYREs en medio heterogéneo.....	157
IV-3 Imidacloprid.....	160
Capitulo V	169
conclusiones y proyecciones	169
V-1 CONCLUSIONES	170
V-2 PROYECCIONES DEL ESTUDIO	170
Referencias bibliográficas.....	172

INDICE DE FIGURAS

Figura I- 1: Clasificación de los métodos químicos más relevantes para la degradación de un contaminante.....	22
Figura I- 2: Estructura química de los piretroides estudiados.....	24
Figura I- 3: Estructura química del Imidacloprid.....	27
Figura I- 4: Especies reactivas de oxígeno (EROs).	28
Figura I- 5: Diagramas simplificados de spin-orbita para el estado fundamental y los dos estados excitados del O ₂	30
Figura I- 6: Diagrama de energía de la molécula de O ₂	30

Figura I- 7 tiempo de vida del $O_2 (^1\Delta_g)$ en diferentes solventes	31
Figura I- 8: Distintos tipos de reacciones químicas del oxígeno singlete.	33
Figura I- 9: Potenciales de oxidación de las especies más relevantes de la naturaleza. .	35
Figura I- 10: Mecanismos de reacción de Tipo I y Tipo II.	40
Figura I- 11: Estructura química de la sal disódica del colorante rosa de bengala (RB).	41
Figura I- 12: Espectro de absorción del RB en agua.....	42
Figura I- 13: Esquema típico para los procesos fotosensibilizados por rosa de bengala (RB).	43
Figura I- 14: Estructura molecular de la riboflavina (Rf)	43
Figura I- 15: Espectro de absorción de Rf en H_2O	44
Figura I- 16: Esquema típico para los procesos fotosensibilizados por Riboflavina (Rf).	45
Figura I- 17: Procesos de oxidación avanzados (POAs) utilizados para el tratamiento de contaminantes.	46
Figura I- 18: Complejos de Fe^{3+} en función del pH. ($[Fe^{3+}]_{TOT} = 1 \times 10^{-3} M$, $T = 25^\circ C$). Adaptado de Loures C, et al. ¹⁰⁰	49
Figura I- 19 Espectro de absorción UV-Visible de complejos de Fe^{3+} en solución acuosa. Fe^{3+} corresponde al complejo hexaaquohierro(III) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Adaptado de Loures C. ¹⁰⁰	49
Figura I- 20: Espectro de absorción de complejos de hierro y oxalato en solución acuosa (a) Fe (III)-oxalato: (1) $Fe^{III} (C_2O_4)^+$, (2) $Fe^{III} (C_2O_4)^{2-}$, y (3) $Fe^{III} (C_2O_4)_3^{3-}$. (b) Fe (II)-oxalato: $Fe^{II} (C_2O_4)$ y (2) $Fe^{II} (C_2O_4)_2^{2-}$	51
Figura I- 21: Estructuras cristalinas del TiO_2	53
Figura I- 22: Mecanismo fotocatalítico de TiO_2 bajo irradiación UV.	55
Figura I- 23: Mecanismo fotocatalítico de TiO_2 sensibilizado por un colorante en presencia de luz visible.....	56
Figura I- 24: Mecanismo de Fotooxidación general de Q en presencia del TiO_2 sensibilizado con un colorante.....	56
Figura I- 25: Mecanismo fotocatalítico del sensibilizador (colorante) bajo luz visible, en presencia de una especie de sacrificio (EDTA).....	57
Figura I- 26: Estructura química de las tres ciclodextrinas más usadas en la industria ..	59

Figura I- 27: Esquema tridimensional y dimensiones de las ciclodextrinas.	59
Figura I- 28: Representación del complejo ternario (Fenantreno/ β -CD/ Fe^{2+}), en la degradación de Fenantreno por sistema ElectroFenton. Figura extraída del artículo: Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process e Study of soil washing recycling possibilities and environmental impact ¹²⁰	60
Figura III-1 Sistema óptico del espectrofotómetro HP 8453. Figura extraída de: Guía del usuario Manual HP 8453, Sistema de Espectroscopía UV-visible (2003).	66
Figura III-2 Equipo de cromatografía HPLC utilizado.	67
Figura III-3 Equipo de cromatografía gaseosa utilizado.	67
Figura III-4:Reactor Rayonet	70
Figura III- 5:Absorbancia del complejo $Fe(phen)_3^{2+}$ a 510 nm vs distintos tiempos de exposición a la radiación.	72
Figura III- 6: Espectros de absorbancia del complejo $Fe(phen)_3^{2+}$ a distintos tiempos de exposición a la radiación.	72
Figura III-7: Esquema simplificado del simulador solar utilizado.....	72
Figura III- 8: Espectrofotómetro FTIR utilizado	73
Figura III- 9: Espectrofluórometro utilizado.....	74
Figura III- 10 (A) Diagrama del portacelda diseñado para de consumo de sustrato. (B) Espectros de absorción normalizados de los colorantes utilizados y espectros de emisión de los LEDs empleados en las experiencias de fotodegradación sensibilizada por consumo de sustrato.....	75
Figura III- 11: Diagrama del equipo de consumo de Oxígeno.....	75
Figura III- 12: Espectro de emisión de una lámpara de cuarzo-tungsteno halógena. Figura extraída de LOT-Oriel Group Europe., 2012.	76
Figura III- 13: Diagrama del equipo para TRPD	78
Figura III- 14: (A) Sistema de Flujo Constante. (B) Diagrama del Equipo para Flash Fotólisis.	79
Figura III-15: Posibles mecanismos en la interacción de oxígeno $O_2(^1\Delta_g)$ con Q.	80

Figura III-16: Señal típica del decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm en D_2O . Abs (RB) = 0,25 a 532 nm.	82
Figura III- 17: Cambios de absorbancia obtenidos a 475 nm en experimentos con $5 \cdot 10^{-3}$ M de KSCN y 0,1 M de H_2O_2 . En ausencia y en presencia de ECM $1 \cdot 10^{-4}$ M.....	89
Figura III-18: Sistema montado sobre el Espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 para la degradación de Q en medio Heterogéneo.....	90
Figura III- 19: Cromatograma de una muestra hipotética.	91
Figura III- 20: Reacción del ABMM con $O_2(^1\Delta_g)$	93
Figura IV- 1: Espectros de absorción de los PYREs en MEOH/ H_2O 50% v/v	97
Figura IV- 2: Espectros de los diferentes PYREs en presencia de Rf, usando como línea de base Rf. Gráfico Inserto: Cambios de absorbancia en función del tiempo de irradiación para: Rf a 230 nm (■), PYREs a 230 nm en Rf (●), PYREs a 230 nm en Rf y SOD (▲). [PYREs] ₀ = 20 μ M, [SOD] ₀ = 50 nM. Solvente: MeOH/ H_2O 50 %v/v. Fuente de iluminación 2 LEDs Azules (emisión a 465 ± 5 nm), potencia total 80 mW.....	98
Figura IV- 3: consumo de oxígeno vs tiempo de irradiación en soluciones de Rf (Abs ₄₄₅ = 0,45) y Rf (Abs ₄₄₅ = 0,45) + [PYREs] = 500 μ M en 50% MeOH/ H_2O , sistema de agitación. Fuente de irradiación: lámpara halógena de 150 W. Inserto: consumo de oxígeno vs tiempo de irradiación de todos los PYREs excepto ECM.....	100
Figura IV- 4 : Grafico de primer orden para el consumo de oxígeno vs tiempo de irradiación en soluciones de RB (Abs ₅₅₀ = 0,52), [ECM] = 500 μ M y [FFA] = 500 μ M en 50% MeOH/ H_2O , sistema de agitación. Fuente de irradiación: lámpara halógena de 150 W.	101
Figura IV- 5: Grafico de primer orden para el consumo de oxígeno vs tiempo de irradiación en soluciones de RB (Abs ₅₅₀ = 0,52), [BIO] = 500 μ M y [FFA] = 500 μ M en 50% MeOH/ H_2O , sistema de agitación. Fuente de irradiación: lámpara halógena de 150 W.	101
Figura IV- 6: Grafico de Stern-Volmer para el quenching de luminiscencia de $O_2(^1\Delta_g)$ por los PYREs sensibilizado con RB, Abs ₅₃₂ = 0,32 en ACN.....	102
Figura IV- 7: mecanismo de degradación de los diferentes PYREs en presencia de $O_2(^1\Delta_g)$	104
Figura IV- 8: Posibles procesos de degradación sensibilizada de PYREs con Rf	105

Figura IV- 9: Gráfico de Stern-Volmer para el quenching de $^3\text{Rf}^*$ con los diferentes PYREs en solución MeOH/H ₂ O 50% v/v saturada con Argón.	106
Figura IV- 10: Espectros de especies transitorias de Rf en presencia y ausencia de ECM. Tomado en solución acuosa, tras 2 μs y 60 μs del pulso del Laser. [Rf] $4 \cdot 10^{-5}$ M [ECM] $2 \cdot 10^{-4}$ M en atm de Argón.	107
Figura IV- 11: Fotodegradación sensibilizada de ECM ($2 \cdot 10^{-4}$ M) por Rf ($2 \cdot 10^{-5}$ M) monitoreada por HPLC.	108
Figura IV- 12: % de conversión de BIO por foto-Fenton en distintas proporciones de ACN/H ₂ O. [BIO] ₀ = $6 \cdot 10^{-6}$ M, [H ₂ O ₂]= $5 \cdot 10^{-2}$ M y [Fe ²⁺]= $1 \cdot 10^{-5}$ M. pH = 3 con HCl Fuente de radiación: Rayonet.	110
Figura IV- 13: % de conversión de BIO por foto-Fenton en 10 % ACN/H ₂ O a distintas [Fe ²⁺]. [BIO] ₀ = $6 \cdot 10^{-6}$ M, [H ₂ O ₂]= $5 \cdot 10^{-2}$ M. pH = 3 con HCl .Fuente de radiación: Rayonet.	111
Figura IV- 14: % de conversión de BIO por Foto-Fenton en 10 % ACN/H ₂ O acidificado con diferentes ácidos a pH=3. [Fe ²⁺] ₀ = $5 \cdot 10^{-5}$ M. [BIO] ₀ = $6 \cdot 10^{-6}$ M, [H ₂ O ₂] = $5 \cdot 10^{-2}$ M. Fuente de radiación: Rayonet.	112
Figura IV- 15: % de conversión de BIO por Foto-Fenton en 10 % ACN/H ₂ O a diferentes [H ₂ O ₂]. [BIO] ₀ = $6 \cdot 10^{-6}$ M, [Fe ²⁺] ₀ = $5 \cdot 10^{-5}$ M. pH = 3 con HClO ₄ . Fuente de radiación: Rayonet.	113
Figura IV- 16: Porcentaje de degradación de los piretroides en solución de 10% ACN/H ₂ O por el proceso de Fenton. [PYRE] ₀ = $6 \cdot 10^{-6}$ M [Fe ²⁺] = $5 \cdot 10^{-5}$ M, [H ₂ O ₂] = $1 \cdot 10^{-2}$ M y pH = 3	114
Figura IV- 17: variación en la concentración de PYREs en función del tiempo de degradación por el proceso de Fenton. Solución de 10% ACN/H ₂ O, [ECM] ₀ = $1 \cdot 10^{-5}$ M [BIO] ₀ = $6 \cdot 10^{-6}$ M, [PER] ₀ = [CIP] ₀ = $9 \cdot 10^{-6}$ M, [Fe ²⁺] = $5 \cdot 10^{-5}$ M, [H ₂ O ₂] = $1 \cdot 10^{-2}$ M y pH = 3	115
Figura IV- 18: grafico de primer orden para la degradación de los PYREs por el proceso de Fenton	115
Figura IV- 19: Porcentaje de degradación de los piretroides en solución de 10% ACN/H ₂ O por el proceso de Foto-Fenton. Inserto: fotólisis directa de BIO. [ECM] ₀ = $1 \cdot 10^{-5}$ M, [BIO] ₀ = $6 \cdot 10^{-6}$ M, [PER] = [CIP] = $1 \cdot 10^{-5}$ M, [Fe ²⁺] = $5 \cdot 10^{-5}$ M, [H ₂ O ₂] = $1 \cdot 10^{-2}$ M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet	116

Figura IV- 20: variación en la concentración de PYREs en función del tiempo de fotólisis por el proceso de Foto-Fenton. Solución de 10% ACN/H ₂ O, [ECM] ₀ = 1·10 ⁻⁵ M, [BIO] ₀ = 6·10 ⁻⁶ M, [PER] ₀ = [CIP] ₀ =9·10 ⁻⁶ M, [Fe ²⁺] =5·10 ⁻⁵ M, [H ₂ O ₂] = 1·10 ⁻² M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet	117
Figura IV- 21: grafico de primer orden para la degradación de los PYREs por el proceso de Foto-Fenton.....	117
Figura IV- 22: A ₀ /A -1 vs. [PYRE] en 10 % ACN/H ₂ O con 1·10 ⁻³ M de KSCN y 5·10 ⁻³ M de H ₂ O ₂ . Inserto: cambio de absorbancia obtenido a 480 nm en los experimentos de la figura principal en ausencia y presencia de distintas cantidades de BIO.	118
Figura IV- 23: Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis para la degradación de ECM en solución acuosa por el proceso de Foto-Fenton. [ECM] ₀ = 1·10 ⁻⁵ M, [Fe ²⁺] = 5·10 ⁻⁵ M, [H ₂ O ₂] = 1·10 ⁻² M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet.....	119
Figura IV- 24: variación de las ppm de Carbono para ECM en función del tiempo de fotólisis. Fuente de irradiación: Reactor Rayonet. [ECM] ₀ = 1·10 ⁻⁵ M, [Fe ²⁺] = 5·10 ⁻⁵ M, [H ₂ O ₂] = 1·10 ⁻² M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet.....	120
Figura IV- 25: Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis para la degradación de BIO en solución acuosa por el proceso de Foto-Fenton. [BIO] ₀ = 6·10 ⁻⁶ M, [Fe ²⁺] = 5·10 ⁻⁵ M, [H ₂ O ₂] = 1·10 ⁻² M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet.....	121
Figura IV- 26: cromatogramas del GC-masa para la degradación de BIO a diferentes tiempos de fotólisis. A: 0 min, B: 20 min, C: 30 min y D: 40 min de fotólisis. [BIO] ₀ = 6·10 ⁻⁶ M, [Fe ²⁺] = 5·10 ⁻⁵ M, [H ₂ O ₂] = 1·10 ⁻² M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet	122
Figura IV- 27: variación de las ppm de Carbono para BIO en función del tiempo de fotólisis. Fuente de irradiación: Reactor Rayonet. [BIO] ₀ = 6·10 ⁻⁶ M, [Fe ²⁺] = 5·10 ⁻⁵ M, [H ₂ O ₂] = 1·10 ⁻² M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet.....	123
Figura IV- 28 : Posible mecanismo de degradación de BIO mediante Foto-Fenton	124
Figura IV- 29: % de degradación de CIP (1·10 ⁻⁵ M) en solución de 10%ACN/H ₂ O por el proceso de Foto-Fenton: Estándar y Asistida bajo diferentes fuentes de radiación, FFECR (◆), FFACR (■), FFECLS (▲) y FFACLS (●). Inserto: Cromatogramas de CIP a distintos tiempos de irradiación con luz solar simulada. [H ₂ O ₂]=1·10 ⁻² M, [Fe ²⁺]=5·10 ⁻⁵ M, H ₂ C ₂ O ₄ =5·10 ⁻⁵ y pH= 3.....	125
Figura IV- 30: EROs producidas por las diferentes variantes de Fenton.....	126

Figura IV- 31: % de degradación de PER ($1 \cdot 10^{-5}$ M) en solución de 10% ACN/H ₂ O por el proceso de Foto-Fenton: Estándar y Asistida bajo diferentes fuentes de radiación, FFECCR (◆), FFACR (■), FFECLS (▲) y FFACLS (●). Inserto: Cromatogramas de PER a distintos tiempos de irradiación con luz solar simulada. [H ₂ O ₂]= $1 \cdot 10^{-2}$ M, [Fe ²⁺]= $5 \cdot 10^{-5}$ M, H ₂ C ₂ O ₄ = $5 \cdot 10^{-5}$ y pH= 3.	127
Figura IV- 32: Espectros de absorción de BIO $8 \cdot 10^{-5}$ M en distintas soluciones de [β-CD].	129
Figura IV- 33: Determinación de la constante de asociación de β-CD con BIO por el método de Scott	129
Figura IV- 34: Espectros de absorción de PER $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en distintas soluciones de [β-CD]	129
Figura IV- 35: Determinación de la constante de asociación de β-CD con PER por el método de Scott	129
Figura IV- 36 Espectros de absorción de CIP $2 \cdot 10^{-5}$ M en distintas soluciones de [β-CD]	130
Figura IV- 37: Determinación de la constante de asociación de β-CD con CIP por el método de Scott	130
Figura IV- 38: Degradación de BIO por Foto-Fenton en diferentes soluciones de β-CD. [BIO] ₀ = $6 \cdot 10^{-6}$ M, [H ₂ O ₂] ₀ = $1 \cdot 10^{-2}$ M, [Fe ⁺⁺]= $5 \cdot 10^{-5}$ M a pH 3. Fuente de radiación: Rayonet	131
Figura IV- 39: Porcentaje de degradación de BIO, en solución de β-CD $1 \cdot 10^{-3}$ M, por el proceso de Foto-Fenton a diferentes [Fe ²⁺]. [BIO] ₀ = $8 \cdot 10^{-6}$ M, [H ₂ O ₂] = $1 \cdot 10^{-2}$ M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet	132
Figura IV- 40: Porcentaje de degradación de los piretroides, en solución de β-CD 1×10^{-3} M, por el proceso de Foto-Fenton. [PYRE] ₀ = $1 \cdot 10^{-5}$ M, [Fe ²⁺] = $1 \cdot 10^{-4}$ M, [H ₂ O ₂] = $1 \cdot 10^{-2}$ M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet	133
Figura IV- 41: Espectros IR para la RfPO ₄ tratada a diferentes temperaturas	138
Figura IV- 42: Espectros de reflectancia difusa de las distintas películas de TiO ₂ y TiO ₂ /RfPO ₄ sintetizadas por los dos procedimientos.	139
Figura IV- 43: Espectros de Fluorescencia de estado Solido de las películas inmersas en diferentes soluciones de RfPO ₄ . λ de excitación = 445 nm.....	141

Figura IV- 44: espectros IR del: TiO ₂ puro (A), procedimiento I (B) y RfPO ₄ pura (C)	142
.....	
Figura IV- 45: espectros IR del: TiO ₂ puro (A), procedimiento II (B) y RfPO ₄ pura (C).	143
.....	
Figura IV- 46: Espectros de reflectancia difusa de la película de TiO ₂ /RfPO ₄ antes de la fotólisis(—) y después de la fotólisis (—). Fuente de radiación 2 LEDs azules.....	144
Figura IV- 47: Espectros de reflectancia difusa de la película TiO ₂ /RfPO ₄ a distintos tiempos de fotólisis en ausencia de EDTA. Fuente de Radiación 2 LEDs azules.....	145
Figura IV- 48: Espectros de reflectancia difusa de la película TiO ₂ /RfPO ₄ a distintos tiempos de fotólisis en presencia EDTA 0.01M. Fuente de Radiación 2 LEDs azules.....	145
Figura IV- 49: variación de absorbancia a 497 nm del Rojo Congo en presencia de las diferentes películas, rojo congo solo (■), Procedimiento I (●), Procedimiento II (▲) y TiO ₂ (▼). Inserto: espectros de absorbancia del Rojo Congo, en presencia de la película sintetizada por procedimiento II, a distintos tiempos de fotólisis. Fuente de radiación: 2 LEDs azules .	147
Figura IV- 50: variación de absorbancia a 270 nm del Fenol en presencia de las diferentes películas, Procedimiento I (●), Procedimiento II (▲) y TiO ₂ (■). Inserto: espectros de absorbancia del Fenol, en presencia de la película sintetizada por procedimiento II, a distintos tiempos de fotólisis. [Fenol] = 5·10 ⁻⁴ M. Fuente de radiación: 2 LEDs azules	148
Figura IV- 51: Cromatogramas de la solución de fenol (5·10 ⁻⁴ M) tomadas a distintos tiempos de fotólisis usando la película de TiO ₂ /RfPO ₄ obtenida por el procedimiento II como fotocatalizador. Fuente de radiación: 2 LEDs azules	149
Figura IV- 52: Variación de [Fenol] en función del tiempo de irradiación utilizando la película sintetizada por el procedimiento II como fotocatalizador. Inserto: curva de calibración del Fenol realizada por HPLC. Fuente de radiación: 2 LEDs azules.	150
Figura IV-53: Patrones inyectados en el HPLC. [Benzoquinona]=1·10 ⁻⁵ M, [1,4 dihidroxibenceno]=[1,4 dihidroxibenceno]=1·10 ⁻⁴ M. Fase móvil: 70/30 MetOH/H ₂ O.λ _{det} =254 nm.	151
Figura IV- 54: Consumo de oxígeno de la película TiO ₂ /RfPO ₄ sintetizada por el procedimiento II en presencia de los diferentes inhibidores. (A) TiO ₂ /RfPO ₄ en agua, (B) TiO ₂ /RfPO ₄ con FFA y NaN ₃ , (C) TiO ₂ /RfPO ₄ con FFA y (D) TiO ₂ /RfPO ₄ con FFA y SOD 10 μM. [FFA] ₀ = 1·10 ⁻⁴ M. Fuente de radiación: 2 LEDs azules.....	153

Figura IV- 55: Fotooxidación del ABMM (35 μM) por: película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ (■), película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ en presencia de Azida de sodio (▲), película de TiO_2 (◆) y en ausencia de película (▼). Inserto: espectros de absorbancia del ABMM con película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ a distintos tiempos de fotólisis.	154
Figura IV- 56: Esquema representativo del mecanismo de fotocatalisis de las películas $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$	155
Figura IV- 57: Conjunto de reacciones que ocurren en la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ luego del proceso de absorción de luz visible	156
Figura IV- 58: Degradación del Fenol por una misma película luego de 4 ciclos de uso. $[\text{Fenol}]_0=5 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{EDTA}]_0=0.01$ M. Fuente de radiación: 2 LEDs azules	157
Figura IV- 59: Espectros de reflectancia difusa de la Película luego de cada ciclo de fotólisis.	157
Figura IV- 60: Degradación de ECM ($1 \cdot 10^{-5}$ M) en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ sola (■), en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ y SOD 10 μM (●), en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ y Azida de sodio $1 \cdot 10^{-5}$ M (▲). Fuente de radiación: 2 LEDs azules.....	158
Figura IV- 61: Degradación de CIP ($1 \cdot 10^{-5}$ M) en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$. Inserto: Cromatogramas de la solución de CIP tomadas a distintos tiempos de fotólisis. Fuente de radiación: 2 LEDs azules.	159
Figura IV- 62: Espectro de absorción de ICP ($1 \cdot 10^{-4}$ M) en agua.	160
Figura IV- 63: Posibles procesos de degradación sensibilizada de ICP con Rf.....	161
Figura IV- 64: Espectros de ICP en presencia de Rf, usando como línea de base Rf. Gráfico Inserto: Cambios de absorbancia en función del tiempo de irradiación para: Rf a 270 nm (■), ICP a 270 nm en Rf (●) y ICP a 270 nm en Rf y SOD (▲). $[\text{ICP}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{SOD}]_0= 50$ nM. Solvente: H_2O . Fuente de iluminación 2 LEDs Azules (emisión a 465 ± 5 nm), potencia 15,2 mW.	162
Figura IV- 65: Consumo de O_2 vs tiempo de irradiación en solución de Rf ($A_{445 \text{ nm}} = 0,44$), $[\text{ICP}]_0 = 5$ mM en H_2O por: ICP con Rf y ICP con Rf y SOD, $[\text{SOD}]_0 = 100$ nM. Sistema con agitación, $T = 24$ °C.	163

Figura IV- 66: Gráfico de Stern-Volmer para el quenching de $^3\text{Rf}^*$ por ICP en MeOH/H ₂ O 50% V/V saturada con Argón.	164
Figura IV- 67: Consumo de O ₂ vs tiempo de irradiación en soluciones de RB (A ₅₅₆ = 0,506) en H ₂ O por: ICP con RB, RB y FFA como referencia con RB. [ICP] ₀ = 500 μM y [FFA] ₀ = 500 μM. Sistema con agitación, T = 22 °C. Fuente de irradiación: lámpara halógena con filamento de tungsteno de 150 W, filtro de corte de 345 nm.	165
Figura IV- 68: Cromatogramas de las distintas alícuotas de ICP en presencia de la película, tomadas a distintos tiempos de fotólisis. Inserto: % de Degradación del ICP. [ICP] ₀ =1·10 ⁻⁵ M. Fuente de radiación: 2 LEDs azules.....	166
Figura IV- 69: Cromatogramas de las distintas alícuotas de ICP en presencia de la película de TiO ₂ /RfPO ₄ , tomadas a distintos tiempos de fotólisis. Inserto: % de Degradación del ICP por las dos películas utilizadas, película de TiO ₂ /RfPO ₄ (■) y película de TiO ₂ (●). [ICP] ₀ =1·10 ⁻⁵ M. Fuente de radiación: Simulador solar.	167

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla IV- 1: Datos de fotólisis sensibilizada de PYREs en Rf por consumo de sustrato. En MeOH/H ₂ O 50% v/v. Dónde: ± se observan leves cambios, + se observan cambios, - no se observan cambios.	99
Tabla IV- 2: Valores de k_r y k_t para todos los PYREs.....	103
Tabla IV- 3: 3k_q obtenidas para cada PYRE	106
Tabla IV- 4: Degradación de los PYREs por Fenton y fotoFenton	116
Tabla IV- 5: constantes de degradación para los PYREs por el Proceso de Foto-Fenton	118
Tabla IV- 6: Resultados de las diferentes películas sintetizadas luego de ser sumergidas en agua o metanol.....	136
Tabla IV- 7: mecanismo de degradación de ICM por la película de TiO ₂ solo y la película de TiO ₂ /RfPO ₄ bajo irradiación con lámpara halógena	168

ABREVIATURAS

ECM	Etil Crisantemato
BIO	Bioaletrina
PER	Permetrina
CIP	Cipermetrina
PYE	Piretroide
EtOH	Alcohol etílico
MeOH	Alcohol metílico
α-CD	alfa-ciclodextrina
ACN	Acetonitrilo
β-CD	beta-ciclodextrina
CDs	Ciclodextrinas
Kas	Constante de asociación del contaminante con ciclodextrina
k_t	Constante de desactivación total de oxígeno singlete con el contaminante
3k_q	Constante de quenching del triplete de la Riboflavina con el contaminante
k_d	Constante de velocidad de desactivación de oxígeno singlete por moléculas de solvente
k_q	Constante de velocidad de desactivación física de oxígeno singlete con Q
k'	Factor capacidad
k_r	Constante reactiva de oxígeno singlete con Q
Q	Contaminante
EROs	Especies reactivas de oxígeno
FFAc	Furfuril acetato
FFA	Furfuril alcohol
ICP	Imidacloprid
LFP	Láser flash fotólisis
RC	Rojo Congo
POAs	Procesos de oxidación avanzados
Rf	Riboflavina
RB	Rosa de bengala
Sens	Sensibilizador
SOD	Superóxido dismutasa
TRPD	Técnica de detección de fosforescencia de oxígeno singlete resuelto en el tiempo
t_0	Tiempo de retención de un soluto no retenido
t_r	Tiempo de retención del analito

CAPITULO I

INTRODUCCION

I-1 ANTECEDENTES DEL TEMA

La contaminación de aguas superficiales y subterráneas se produce por la incorporación fortuita o vaciado intencional de diferentes tipos de desechos industriales, hogareños y pesticidas agrícolas, para mencionar algunas de las principales fuentes antropogénicas. La contaminación por plaguicidas es común en lugares agrícolas, ganaderos y en sitios distribuidores de agroquímicos¹ debido a los avances tecnológicos en las actividades agrícolas durante las últimas 5 décadas, lo cual se atribuye al incremento de la población mundial y la consecuente mayor demanda en la cantidad y calidad de alimentos. Sin embargo, las nuevas tecnologías se basan en gran medida en el uso de agroquímicos². Argentina es la Séptima nación agrícola en el mundo, clasificada por el área de cultivos, en un informe publicado en el año 2015 por el Banco Mundial³ sobre la base de datos proporcionada por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). Con 39 millones de hectáreas destinadas a la agricultura, se ubica después de Estados Unidos, India, Rusia, China, Brasil y Australia y cuenta con 1,5 % de la superficie cultivada del mundo⁴.

El mercado de agroquímicos en Argentina se ha expandido fuertemente en los últimos años, con un aumento del consumo de 73 a 236 millones de kg por año durante el período 2002-2013 y la siguiente distribución: 64 % herbicidas, 16 % insecticidas y 20 % para fungicidas, acaricidas y cura semillas⁵. El gran aumento del consumo de estas sustancias genera una gran preocupación en la comunidad por los efectos que tienen las mismas sobre el medioambiente. Además, las políticas actuales relacionadas con las prácticas agrícolas están desactualizadas por lo que el uso desmedido y la mala gestión ambiental pueden causar contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por estos agroquímicos⁶.

Los diferentes productos químicos utilizados en la agricultura pueden ser distribuidos en el medioambiente por medio de las corrientes de agua, escorrentía y drenaje^{7,8} siendo encontrados lejos del punto de aplicación. La movilidad de estos plaguicidas en el suelo y su transferencia a otros compartimentos ambientales depende de procesos físicos, químicos y biológicos; incluyendo la adsorción-desorción, volatilización, degradación química y biológica, absorción por las plantas, escorrentía y lixiviación^{9,10}. Estos procesos desempeñan un papel fundamental en la dinámica del transporte, persistencia, transformación y bioacumulación de los plaguicidas^{11,12}.

La proximidad de los campos de cultivos a las aguas superficiales, las características de los cuerpos de agua (superficie, profundidad y caudal) y condiciones climáticas (temperatura, humedad, viento y precipitación) de cada región en particular son factores que influyen a la contaminación de las aguas superficiales^{13,14}. Por otra parte, muchos pesticidas pueden persistir durante mucho tiempo en un ecosistema; por ejemplo los insecticidas organoclorados se han detectado en las aguas superficiales 20 años después de que su uso había sido prohibido¹⁵.

En la actualidad, las consecuencias ecológicas del uso de insecticidas causan gran preocupación. Aunque otros aspectos de la agricultura moderna por lo general tienen un mayor impacto en el medioambiente, los insecticidas se encuentran entre las herramientas agrícolas que están más asociadas con el daño ambiental. Su objetivo específico es matar plagas de insectos y por consecuencia puede que tenga un impacto letal o subletal en organismos que no son su objetivo (por ejemplo, recicladores de nutrientes del suelo, polinizadores de plantas y depredadores de plagas) y reducir o contaminar productos alimenticios para los niveles tróficos superiores¹⁶.

Uno de los medios susceptibles a ser contaminados es el agua. El agua es una sustancia ampliamente distribuida y un elemento esencial para la vida. También es considerado un medio de transporte de nutrientes, excreciones, minerales, suelos, compuestos gaseosos y energía. Es una sustancia con características únicas ya que promueve procesos físicos, químicos y biológicos; es un excelente solvente y tiene un rol fundamental en la cadena alimenticia. Son necesarias regulaciones para el agua potable con el fin de limitar los riesgos humanos y la contaminación ambiental. En este sentido no hay una regulación mundial. Estas regulaciones están bien definidas en la comunidad Europea (CE), que fija en 0,1 µg/L para un solo compuesto plaguicida y 0,5 µg/L para la suma de todos los plaguicidas en el agua. En América del Norte, los niveles permitidos están definidos en función del nivel toxicidad de cada compuesto. En Argentina hay una escasa legislación sobre los niveles máximos permitidos de residuos en el agua potable. El Código Alimentario Argentino sólo tiene una lista de 26 compuestos orgánicos con concentraciones máximas aceptables en el agua¹⁷, donde el 10% son de uso corriente como plaguicidas en la producción agrícola.

La eliminación de tales contaminantes se puede llevar a cabo mediante tratamientos químicos y/o biológicos, aunque en la actualidad no hay un tratamiento efectivo que sea de aplicación amplia, simple y de bajo costo. Por ejemplo, dentro de los tratamientos químicos la incineración es actualmente la única opción práctica, pero es costosa, requiere el transporte a larga distancia hasta una central de tratamiento y es fuertemente resistida por las poblaciones¹⁸. Los procesos biológicos como la biorremediación^{19,20} son una alternativa pero presentan algunos inconvenientes como, la lenta velocidad de degradación, baja especificidad, metabolismo incompleto y baja capacidad de supervivencia de las cepas en ambientes naturales^{21,22}.

Con respecto a las vías de degradación fotoquímicas, las más relevantes son:

- Fotólisis directa, donde la eficiencia de degradación para la mayoría de los pesticidas es muy baja²³.
- Fotólisis sensibilizada, puede constituir una alternativa para la degradación ya que, si bien muchos de estos compuestos son transparentes a la irradiación con luz natural, pueden ser degradados a través de la acción de sustancias fotosensibilizadoras cuya propiedad es absorber luz y producir estados excitados con capacidad de iniciar una cascada de fotoprocesos en los cuales se generan especies altamente reactivas, tales como oxígeno singlete ($O_2(^1\Delta_g)$) y anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$)²⁴⁻²⁷.
- Procesos de Oxidación Avanzada, comúnmente llamados POAs, son aquellos tratamientos basados en la generación de especies fuertemente oxidantes que tiene como objetivo principal la eliminación de compuestos solubles no biodegradables presentes en aguas residuales. El proceso consiste en una oxidación química en condiciones suaves de presión y temperatura hasta la mineralización completa de los contaminantes. El agente oxidante es la especie radical hidroxilo (OH^\bullet), la cual posee una elevadísima capacidad oxidante y tiempos de reacción muy cortos. Debido a la altísima reactividad de esta especie es posible eliminar compuestos orgánicos, logrando así una reducción del carbono orgánico total (COT) y toxicidad en aguas residuales tratadas. La generación de radicales se realiza

principalmente a partir de oxígeno, agua oxigenada y catalizadores; por lo que los subproductos de la degradación son principalmente agua y dióxido de carbono²⁸⁻³¹.

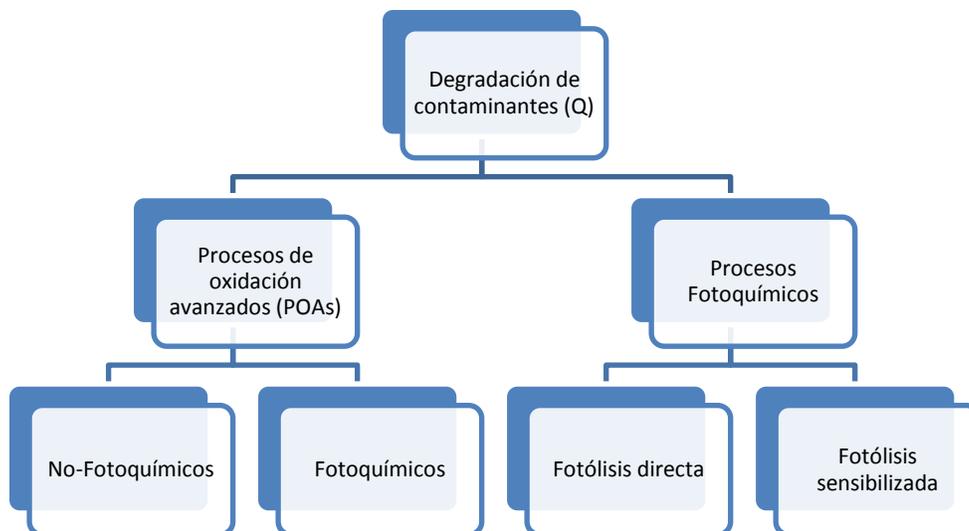


Figura I- 1: Clasificación de los métodos químicos más relevantes para la degradación de un contaminante

En la República Argentina, particularmente en la Provincia de Buenos Aires, Tucumán y Misiones, estudios recientes han encontrado distintos agroquímicos en regiones agrícolas-ganaderas^{32,33}. Si bien no hay estudios específicos en la provincia de Córdoba, y en el departamento de la ciudad de Río Cuarto en particular, es de esperar el mismo tipo de contaminación encontrado en las provincias citadas precedentemente dada la similitud en el tipo de actividad agrícola-ganadera que se realiza en la región.

De acuerdo a esto, en este trabajo de Tesis se eligieron una serie de insecticidas de amplio espectro utilizados para combatir plagas tanto en hogares como en cultivos agrícolas, cuatro de ellos pertenecen a una misma familia denominada Piretroides (PYRE) y el Imidacloprid que es un Neonicotinoide.

- ❖ Crisantemato de etilo (ECM) (Piretroide)
- ❖ Bioaletrina (BIO) (Piretroide)
- ❖ Permetrina (PER) (Piretroide)
- ❖ Cipermetrina (CIP) (Piretroide)
- ❖ Imidacloprid (ICP) (Neonicotinoide)

Los piretroides (PYREs) son derivados sintéticos de las piretrinas desarrollados para mantener la actividad insecticida efectiva de las piretrinas, mientras aumenta la estabilidad a la luz y el tiempo de residencia en el ambiente³⁴. Sin embargo, son más tóxicos para los mamíferos que los insecticidas naturales y se emplean ampliamente en áreas urbanas para el control de plagas en locales residenciales, en sitios industriales y en regiones rurales para proteger una variedad de cultivos agrícolas. La aplicación de piretroides sintéticos a aumentado sustancialmente en las últimas décadas, esto está relacionado con la disminución en el uso de pesticidas organofosforados que son mucho más tóxicos para aves y mamíferos^{35,36}. Los piretroides representaron alrededor del 25% del mercado de los insecticidas en todo el mundo en 1998. Ese porcentaje se ha incrementado sustancialmente en los últimos años³⁷. La EPA (Agencia de Protección Ambiental), estima que en 2007, se utilizó más de 1.500 toneladas de piretroides sólo en el sector del hogar y jardín en Estados Unidos³⁸. Por lo tanto, el posible impacto ambiental de PYREs ha tomado una atención considerable³⁹. El uso intensivo de estos PYREs ha dado lugar a la contaminación ambiental de las aguas superficiales y subterráneas⁴⁰.

La bioacumulación de PYREs en muestras comestibles de peces de río también ha sido reportada recientemente⁴¹.

La neurotoxicidad de los piretroides está asociada con diferentes subgrupos estructurales de esta clase de insecticidas. Verschoyle y Barnes⁴² proporcionaron la primera descripción sistemática de los signos de intoxicación por piretroides en ratas después de la administración oral e intravenosa y notaron el mismo síndrome de intoxicación por las piretrinas, Bioaletrina y Resmetrina por cualquiera de las vías de administración. Este síndrome incluía hipersensibilidad y agresión seguidas por episodios de temblor general inducido por estímulo, espasmos convulsivos, coma y muerte. La principal diferencia observada entre la dosificación oral e intravenosa fue la velocidad de inicio de la intoxicación. La publicación del descubrimiento de la Deltametrina⁴³, el primer piretroide que contiene el resto α -ciano-3-fenoxibencilo (tipo II), se acompañó de un breve informe que describe la toxicidad aguda de la Deltametrina en ratas. Este informe señaló que los signos de la intoxicación con Deltametrina después de la administración oral o intravenosa, que involucraba la salivación sin lagrimeo seguido de movimientos espasmódicos de las piernas y

progresivas convulsiones, fueron claramente diferentes de las reportadas por estos autores para otros piretroides⁴².

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados, se decidió estudiar la degradación de compuestos pertenecientes a la familia de los Piretroides cuyas estructuras químicas se representan en la Figura I- 2:

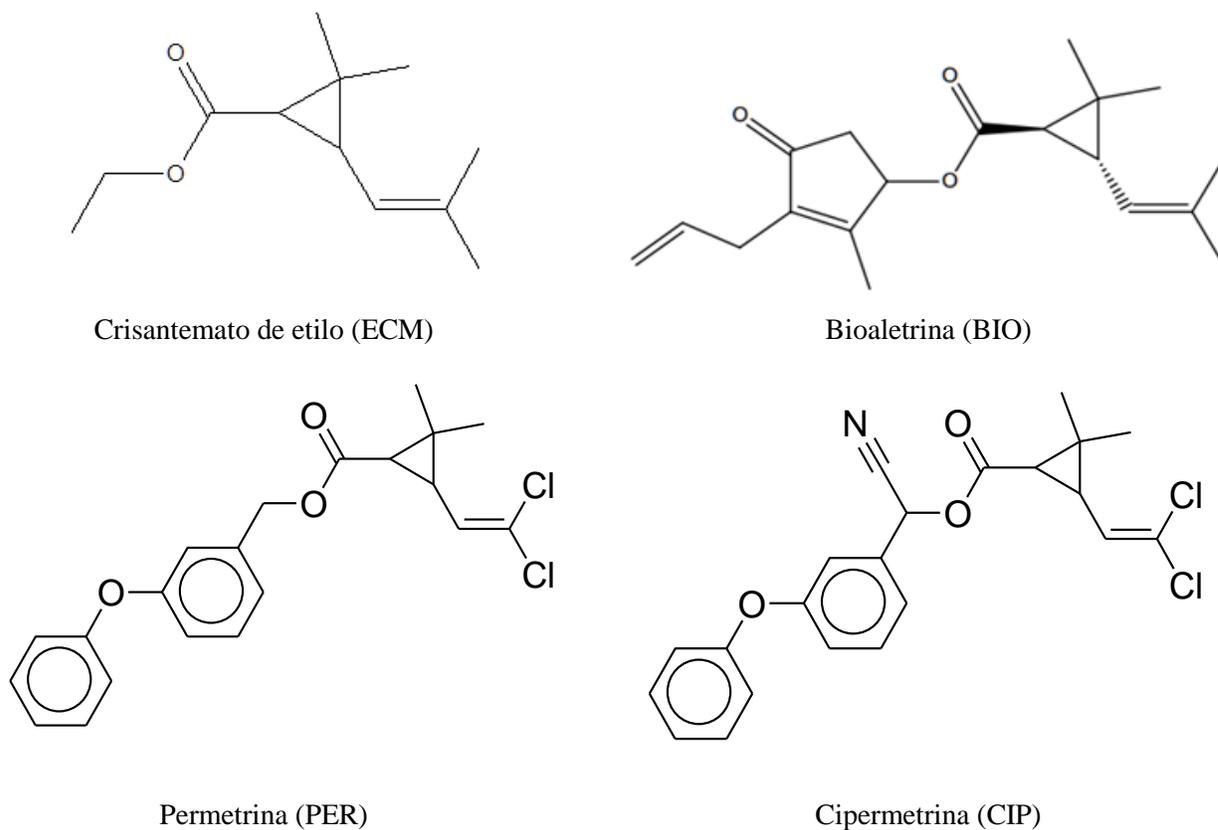


Figura I- 2: Estructura química de los piretroides estudiados

El primer piretroide sintetizado fue la Bioaletrina en 1949; tiene una estructura básica de éster carboxílico de ciclo propano y a este tipo de piretroides se los conoce como de tipo I. Dentro de los piretroides tipo I encontramos también a la Permetrina (ver Figura I- 2). La actividad insecticida de estos piretroides sintéticos se mejoró significativamente mediante la adición de un grupo ciano para dar origen a los piretroides de tipo II, tales como Ciflutrina y la Cipermetrina (Figura I- 2).

Chen y col. reportaron la degradación por fotólisis directa de piretroides tipo I utilizando una lámpara halógena (275 Watt) como fuente de irradiación⁴⁴. Los distintos tipos

de PYREs se depositaron sobre un vidrio formando una película y luego esta película fue expuesta a la radiación. Se necesitaron más de 15 horas de exposición para la degradación del 90 % de los PYREs.

A continuación se hace una breve descripción de las características y antecedentes bibliográficos referidos a la degradación de los PYREs desarrollados en esta tesis.

Crisantemato de etilo (ECM):

Se trata de un insecticida piretroide de tipo I muy volátil utilizado para combatir plagas de frutas y vegetales, además se usa como precursor para la síntesis de otros piretroides. A temperatura ambiente es un líquido color ámbar y al igual que la mayoría de los compuestos de su familia se descompone por encima de los 200 °C y es muy tóxico para peces e invertebrados acuáticos.

Bioaletrina (BIO)

Es un líquido viscoso de color amarillo claro. Tiene una solubilidad en agua de 4.6 mg/L a 25 °C. Es soluble en etanol, tetracloruro de carbono, éter de petróleo, bicloruro de etileno, nitrometano, hexano y metanol. Es muy estable al calor. Se descompone al ser calentada por arriba de los 400°C⁴⁵. La Bioaletrina fue uno de los primeros piretroides tipo I sintetizados y aun su uso persiste actualmente, se utiliza principalmente para el control de plagas hogareñas como moscas y mosquitos y en animales domésticos para combatir pulgas y garrapatas⁴⁶. Es muy tóxico para peces y aves, pero inocuo para la mayoría de los mamíferos⁴⁶.

La degradación de BIO se ha realizado mediante tratamiento biológico con bacterias llamadas *Acidomonas*⁴⁷, logrando su degradación, pero no la mineralización del compuesto.

Permetrina (PER):

Es uno de los dos piretroides sintéticos comercializado como fármaco "de venta libre" actualmente disponible para el tratamiento de los piojos de cabeza, una de las enfermedades más comunes del mundo desarrollado⁴⁸. Además, la Permetrina también es recomendada por la Organización Mundial de la Salud para ser utilizada como ingrediente activo de los

productos insecticidas de higiene pública para el tratamiento de mosquitos, pulgas, moscas, ácaros y cucarachas⁴⁸.

La PER ha sido degradada por fotocatalisis heterogénea utilizando TiO₂ en suspensión y luz solar como fuente de radiación⁴⁹ logrando una degradación completa en 20 horas de exposición a la radiación solar.

Cipermetrina (CIP):

Se trata de un insecticida piretroide sumamente activo contra una gran variedad de plagas habituales en agricultura y ganadería. Se comercializa como una emulsión concentrada, suspensión concentrada y en mezcla con otros insecticidas por su baja solubilidad en agua. Es estable en condiciones ácidas o neutras y se descompone por encima de los 220 °C.

La CIP está clasificada por la Organización Mundial de la Salud, como "moderadamente dañina" (clase II)⁵⁰ por su gran toxicidad sobre invertebrados acuáticos y peces. Se ha informado su degradación desde el compuesto sólido por ozonólisis⁵¹ con eficiencias de degradación moderadas, mejores resultados fueron reportados por Affam y col.⁵² donde se llegó a degradar y mineralizar el compuesto en menos de dos horas mediante el proceso de Foto-Fenton.

Imidacloprid (ICP):

Otro compuesto importante el cual se estudió en esta tesis es el Imidacloprid (1- (6-cloro-3-piridilmetil) -N-nitroimidazolidin-2-ilideneamina), perteneciente a una de las clase más eficiente de insecticidas utilizados hoy en día llamados neonicotinoides, los cuales representan aproximadamente el 17% del mercado total de insecticidas⁵³. Desde su lanzamiento en 1991, los productos que contienen Imidacloprid han ganado terreno en aproximadamente 120 países y se comercializan para su uso en más de 140 cultivos agrícolas, en mascotas y para plagas domésticas⁵⁴. El uso extensivo de este tipo de insecticidas termina contaminando el agua. En consecuencia, es de necesidad primaria la recolección de estas aguas o lixiviados contaminados para eliminar dichos contaminantes para proteger nuestros recursos hídricos.

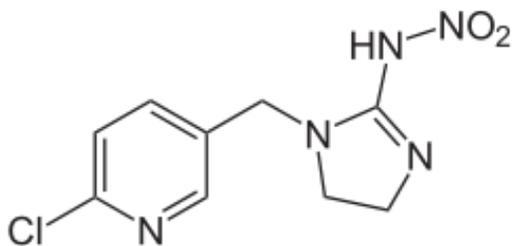


Figura I- 3: Estructura química del Imidacloprid

La fotólisis directa de ICP es una opción viable para su eliminación como lo demostró Zheng Wei⁵⁵ pero resulta una metodología muy costosa ya que se necesita radiación UV y contenedores de cuarzo para que la eficiencia de degradación sea considerable. En la búsqueda de procesos menos costosos para la eliminación de este tipo de contaminantes, los POAs surgen como una opción interesante para tener en cuenta. Particularmente, el proceso de Foto-Fenton ha resultado muy efectivo para la degradación del ICP⁵⁶ logrando su degradación completa en 15 minutos. Además su gran solubilidad en agua le permite prescindir del uso de solventes orgánicos o coadyuvantes para su solubilización como ser las ciclodextrinas.

I-2 FUNDAMENTOS TEORICOS

En el desarrollo de este trabajo de Tesis, se utilizaron diferentes métodos de degradación de contaminantes:

- ❖ Fotólisis fotosensibilizada: donde, además de los estados electrónicamente excitados del colorante, se generan especies reactivas del oxígeno como oxígeno singlete ($O_2(^1\Delta_g)$) y anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$)
- ❖ POAs: para generación de radical hidroxilo (OH^{\bullet}) en:
 - Medio homogéneo (Fenton y Foto-Fenton)
 - Medio microheterogéneo (Foto-Fenton en β -Ciclodextrina)
 - Medio heterogéneo (dióxido de titanio solo y modificado)

Los agentes oxidantes generados en todos los métodos de degradación mencionados forman parte de las especies reactivas del oxígeno (EROs). A continuación se describen las

diferentes especies reactivas, los procesos más relevantes que generan dichas especies y los utilizados en este trabajo de tesis.

I-2.1 ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO (EROS)

EROS es un término amplio que incluye muchas especies reactivas de oxígeno radicalarias u otras que, aunque no contienen electrones desapareados, están implicadas en la generación de radicales libres^{57,58,59}. Estas especies se pueden separar en dos grupos como se puede observar en la Figura I- 4.

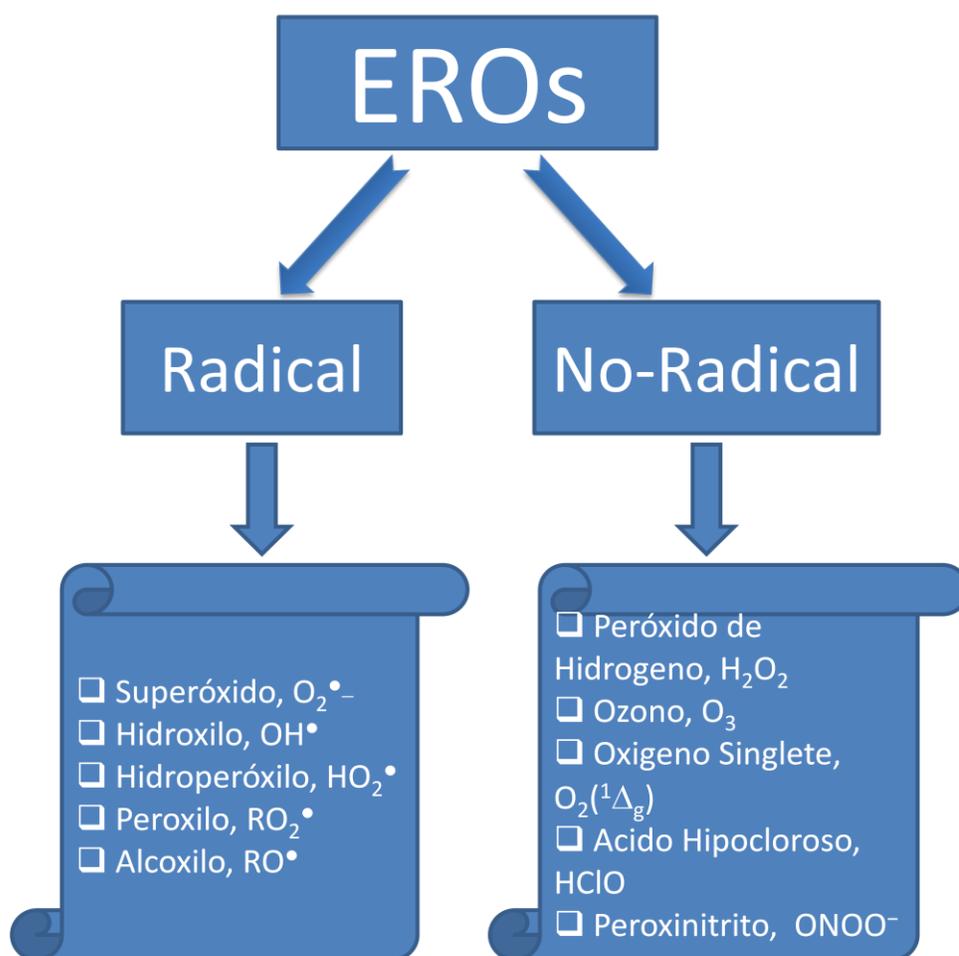


Figura I- 4: Especies reactivas de oxígeno (EROs).

Las EROS radicalarias son compuestos muy reactivos debido a que en el último orbital tienen un electrón no apareado (radical libre), lo cual les confiere inestabilidad física y

química. Las principales especies son las que se producen por la ruptura o excitación del oxígeno y las especies parcialmente reducidas ($O_2(^1\Delta_g)$, $O_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot} y H_2O_2). Las EROs pueden generarse en el medioambiente mediante vías biológicas, térmicas o fotoquímicas. Dentro de la vía fotoquímica, se ha demostrado que la presencia de sustancias húmicas (ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos) y Rf en aguas está asociada a la degradación fotooxidativa de múltiples contaminantes ambientales.⁶⁰

Las EROs también pueden generarse de forma deliberada, un claro ejemplo de ello son los POAs que mediante la generación del OH^{\cdot} son capaces de degradar distintos tipos de contaminantes^{29,30,31,61}.

A continuación se detallaran las EROs utilizadas en este trabajo de tesis.

1-2.1.1 Oxígeno Singlete ($O_2(^1\Delta_g)$)

El oxígeno molecular en su estado electrónico fundamental está ampliamente distribuido en el medioambiente. Esta especie se encuentra en la atmósfera, disuelta en los ambientes acuáticos (concentración en agua de 8,38 mg/L a 25 °C en equilibrio con el aire atmosférico a una presión de 760 mm Hg)⁶². En el estado fundamental el O_2 tiene dos electrones con spin paralelo en dos orbitales π^* de anti-enlace, siendo el número cuántico de spin total uno ($S = 1$) y su multiplicidad de spin ($M = 2S+1$) igual a 3. Esto indica que la molécula de O_2 en el estado fundamental existe como un triplete ($^3\Sigma_g^-$) la cual puede actuar como un di-radical (ver Figura I- 5).

Configuraciones	Estado del oxígeno molecular
$\left[\pi_+ \uparrow \pi_- \downarrow \right] - \left[\pi_+ \downarrow \pi_- \uparrow \right]$	${}^1\text{O}_2 ({}^1\Sigma_g^+)$ 2 ^{do} estado excitado
$\left[\pi_+ \uparrow \downarrow \pi_- \text{---} \right]$ $\left[\pi_+ \text{---} \pi_- \uparrow \downarrow \right]$	${}^1\text{O}_2 ({}^1\Delta_g)$ 1 ^{er} estado excitado
$\left[\pi_+ \uparrow \downarrow \pi_- \uparrow \right] + \left[\pi_+ \uparrow \pi_- \downarrow \right]$ $\left[\pi_+ \downarrow \pi_- \downarrow \right]$	${}^3\text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-)$ estado fundamental

Figura I- 5: Diagramas simplificados de spin-orbita para el estado fundamental y los dos estados excitados del O₂

El primer estado excitado de la molécula de O₂ tiene ambos electrones en un único orbital π^* con spin opuesto, el cual se denomina estado excitado singlete ${}^1\Delta$. Un segundo estado singlete ${}^1\Sigma$, se da cuando ambos electrones de spin opuesto se encuentran en dos orbitales π^* . Los estados singlete del oxígeno están 37 (${}^1\Sigma_g^+$) y 22 Kcal/mol (${}^1\Delta_g$) por encima, en energía, en relación a su estado ${}^3\Sigma_g^-$ (ver Figura I- 6). Cuando se forma el estado singlete de mayor energía (${}^1\Sigma_g^+$) este decae rápidamente al estado singlete más estable de menor energía (${}^1\Delta_g$), el cual juega un papel significativo en reacciones en solución y es el que tiene importancia médica, biológica y ambiental.

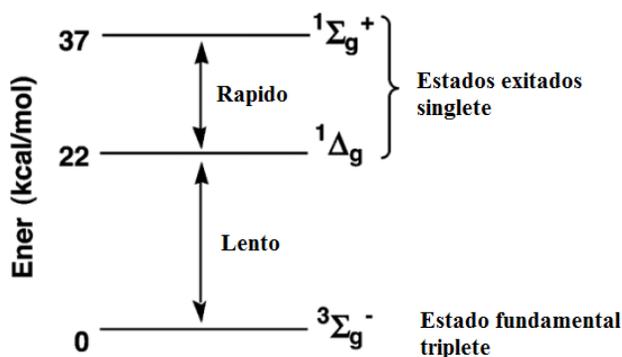


Figura I- 6: Diagrama de energía de la molécula de O₂

La diferencia de energía entre el estado fundamental triplete ($^3\Sigma_g^-$) y el primer singlete excitado ($^1\Delta_g$) es de 22 Kcal/mol y corresponde a una transición en el infrarrojo cercano aproximadamente a 1270 nm. La transición está estrictamente prohibida por spin, simetría y paridad, por lo tanto, la excitación directa del estado fundamental para formar oxígeno singlete es muy improbable y el oxígeno singlete en fase gaseosa tiene un tiempo de vida extremadamente largo (72 min)⁶³, sin embargo la interacción con solventes reduce el tiempo de vida a microsegundos o incluso nanosegundos (ver Figura I- 7).

Solvente	τ_{Δ} (μ s)
H ₂ O	3,1
CH ₃ OH	9,5
C ₆ H ₁₄	23,4
C ₆ H ₆	30,0
(CH ₃) ₂ CO	51,2
CH ₃ CN	77,1
CH ₂ Cl ₂	99
D ₂ O	68
C ₆ D ₆	681
(CD ₃) ₂ CO	992

Figura I- 7 tiempo de vida del O₂ ($^1\Delta_g$) en diferentes solventes⁶⁴

Química del oxígeno singlete

Debido a que el O₂($^1\Delta_g$) es una molécula en un estado electrónicamente excitado, resulta muy inestable respecto de su estado fundamental. Consecuentemente, una vez generada puede sufrir distintos procesos espontáneos tendientes a desactivarlo. Dicha desactivación puede ocurrir por diferentes vías:

Desactivación no radiativa por interacción con el solvente	$O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + \text{calor}$	k_d
Desactivación radiativa	$O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu$	k_{dr}
Desactivación reactiva por una molécula desactivante	$Q + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow Q-O_2$	k_r
Desactivación física por una molécula desactivante	$Q + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow Q + O_2(^3\Sigma_g^-)$	k_q

El proceso de desactivación no radiativa del $O_2(^1\Delta_g)$ (k_d) involucra la transferencia de energía electrónica a los niveles vibracionales del solvente⁶⁵. Algunas características del solvente que influyen en el tiempo de vida, son el número de enlaces C-H y O-H, como también la presencia de átomos de halógeno y deuterio⁶⁶.

El proceso de desactivación radiativa del $O_2(^1\Delta_g)$ (k_{dr}) ocurre cuando el mismo decae a su estado fundamental emitiendo radiación fosforescente de 1270 nm. El valor de esta constante de velocidad es fuertemente influenciada por el medio. En solución es aproximadamente 800 veces mayor que en fase gas, debido a que las interacciones del $O_2(^1\Delta_g)$ con el solvente definen el rendimiento cuántico de fosforescencia⁶⁷.

Los procesos de desactivación por moléculas del medio pueden ser: físico (k_q) o químico (k_r). La desactivación física de $O_2(^1\Delta_g)$ ocurre principalmente por mecanismos de transferencia de energía, moléculas que presentan varios dobles enlaces conjugados como polienos de cadena larga, quinonas, colorantes y complejos de metales de transición son algunos ejemplos en donde se dan este tipo de desactivación⁶⁸.

La desactivación reactiva del oxígeno singlete, como su nombre lo indica, hace referencia a su reacción química con una gran variedad de moléculas orgánicas donde el $O_2(^1\Delta_g)$ se comporta como un electrófilo, dando lugar a la formación de productos oxidados, en la Figura I- 8 se muestran todas las reacciones que pueden ocurrir en presencia de $O_2(^1\Delta_g)$.

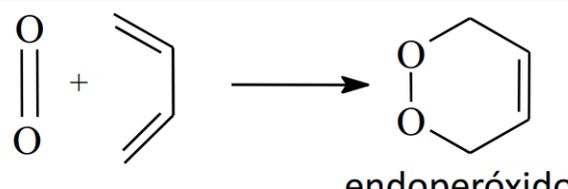
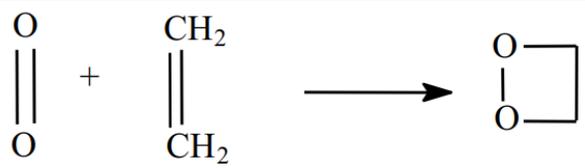
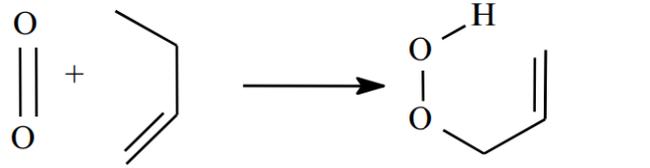
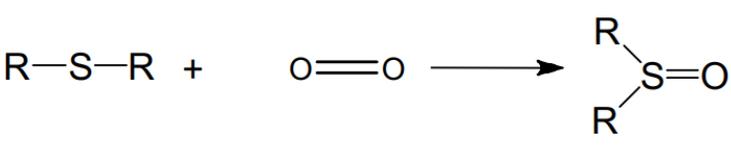
Ciclo adición 1,4 en Dienes	 <p style="text-align: center;">endoperóxido</p>
Ciclo adición 1,2	 <p style="text-align: center;">Dioxetano</p>
Reacción eno	 <p style="text-align: center;">Hidroperóxido alílico</p>
Oxigenación	

Figura I- 8: Distintos tipos de reacciones químicas del oxígeno singlete.

Generación del oxígeno singlete

Existen diferentes mecanismos de producción de esta especie que incluyen la generación química y fotoquímica. A continuación se presenta una breve descripción de algunos métodos; luego, con más detalle se describirá el método fotosensibilizado ya que es el que se utilizó en este Trabajo de Tesis.

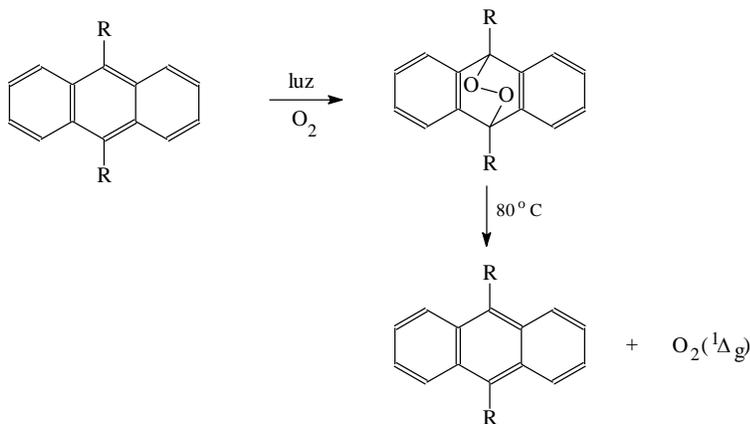
Generación química

- Por descomposición de H_2O_2 en presencia de hipoclorito de sodio o hipobromito de sodio:



Concretamente, el $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ se forma a partir del anión peróxido de cloro (ClOO^-) que es un intermediario en la reacción anterior. Esta reacción tuvo un rol importante en la historia de la química de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ debido a que este sistema fue la evidencia definitiva de la participación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en reacciones de fotooxigenación sensibilizadas.

- Por descomposición de endoperóxidos: Ciertos hidrocarburos aromáticos, especialmente los poliacenos lineales, reaccionan con $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ vía fotooxigenación sensibilizada para producir endoperóxidos, los cuales por calentamiento se disocian y regeneran el hidrocarburo de partida y $\text{O}_2(^1\Delta_g)$.



La estabilidad térmica de los endoperóxidos depende de la estructura del hidrocarburo aromático. Ciertos endoperóxidos son relativamente estables a temperatura ambiente (1,4-dimetil naftaleno, 1,4,5-trimetil naftaleno, 9,10-dimetil antraceno). Los endoperóxidos generalmente se preparan a bajas temperaturas y luego se descomponen por calentamiento.

Generación fotoquímica

1. La fotólisis de O_3 a 254 nm conduce a la generación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ en fase gaseosa a través de la siguiente reacción:



2. El $O_2(^1\Delta_g)$ también puede generarse en un reactor químico por una reacción entre cloro gaseoso y una solución de peróxido de hidrógeno, donde cerca del 100% del oxígeno producido es $O_2(^1\Delta_g)$ ⁶⁹.

3. Uno de los métodos más comúnmente empleado en la generación de $O_2(^1\Delta_g)$ es el de **fotosensibilización** y en él se basan muchas de las experiencias de este trabajo de tesis. Esto se detallará en la Sección I-3 de este Capítulo.

I-2.1.2 Radical hidroxilo (OH•)

De las especies oxidantes que existen en la naturaleza, el radical hidroxilo es uno de los más reactivos (ver Figura I- 9). Se caracteriza por poseer constantes de velocidad de reacción bimolecular del orden (10^8 - $10^{11} M^{-1}s^{-1}$) y reactividad no selectiva⁷⁰. Estas características le dan particular interés, a pesar de su baja concentración de estado estacionario (10^{-17} - $10^{-15} M$) es uno de los radicales libres que más contribuye en la autolimpieza de aguas naturales debido a su alta reactividad con la mayoría de los sustratos orgánicos⁷¹.

Especie	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo (OH)	2,8
Oxígeno atómico	2,4
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical Per hidroxilo	1,7
Permanganato	1,68
Ácido hipo bromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiódoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Figura I- 9: Potenciales de oxidación de las especies más relevantes de la naturaleza.

Con las moléculas orgánicas, el OH^\bullet se comporta como electrófilo siendo capaz de adicionarse a dobles enlaces y de abstraer H del enlace C-H. Se ha encontrado que participa en procesos de fotodegradación de contaminantes medioambientales como los pesticidas^{72,73,74}

Reacciones de abstracción de H

En las reacciones de OH^\bullet con alcoholes, el hidrógeno α al átomo de oxígeno es más fácil de abstraer que los de las posiciones β y γ . Para H en α o β , la reactividad relativa aumenta según el carbono al que está unido el H sea primario < secundario < terciario reflejando las diferencias en las energías de disociación de los enlaces C-H.

La abstracción es también rápida para un hidrógeno α al nitrógeno de una amida⁷⁵. Es más lenta para enlaces C-H próximos a grupos aceptores de electrones como el C-Cl o el carbonilo⁷⁵. Los productos finales de las reacciones de abstracción dependen de las velocidades relativas de oxidación, reducción o dimerización de los radicales intermediarios.

Reacciones de adición

La adición de OH^\bullet a los dobles enlaces aromáticos y alifáticos es muy rápida, con constantes de velocidad del orden de 10^9 o $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁷⁶

El radical OH^\bullet reacciona con los bencenos sustituidos predominantemente por adición al anillo aromático aún cuando haya cadenas laterales con H reactivos, formando radicales hidroxí-ciclohexadienilos sustituidos⁷⁶. Debido a la naturaleza polar del OH^\bullet , el patrón de adición en las distintas posiciones del anillo depende del carácter aceptor o donador de electrones de los sustituyentes. En la mayoría de los casos es difícil determinar la distribución de los radicales isómeros, ya que sus propiedades químicas y físicas difieren muy poco entre sí y sus tiempos de vida son cortos⁷⁶.

1-2.1.3 Anión radical Superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) y Radical Hidroperóxilo (HO_2^\bullet)

El anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) es la forma reducida del oxígeno fundamental ($\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$), con una reactividad relativamente baja debido a la estabilización por resonancia. En aguas naturales su concentración está en el rango de 10^{-9} - 10^{-12} M ⁷⁷, es relativamente

inestable en medio acuoso y, como resultado de su electrón desapareado en el orbital π^* , es más reactivo que el ($O_2(^3\Sigma_g^-)$).

Con respecto a sus propiedades ácido-base, es la base conjugada de radical hidropéroxilo (HO_2^\bullet), debido a su bajo pK_a (4,69) el radical hidropéroxilo a pH fisiológico, se disocia en anión radical superóxido. El $O_2^{\bullet-}$ puede actuar como oxidante o reductor y la reacción de dismutación es un ejemplo de esta doble acción (Reacción I-2)⁷⁸, no obstante a ello, biológicamente se comporta como agente reductor.



Reactividad de $O_2^{\bullet-}$

La reactividad del $O_2^{\bullet-}$ hacia una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos no radicalarios es limitada debido a su bajo potencial de reducción [$E^0(O_2^{\bullet-}/H_2O_2) = 0,89 V_{NHE}$]. A continuación se mencionan algunas reacciones más comunes donde participan las especies $O_2^{\bullet-}$ y HO_2^\bullet .

Protonación

Como se mencionó, el $O_2^{\bullet-}$ puede reaccionar con un protón o con un donador de protón para formar HO_2^\bullet (Reacción I-3). Varios compuestos orgánicos (alcoholes, ácidos carboxílicos, fenoles hidrocarburos) e inorgánicos (H_2O , ácidos) pueden participar de esta reacción como donadores de protones.



Sustitución nucleofílica

El $O_2^{\bullet-}$ también puede reaccionar con halogenuros de alquilo, sulfonatos y fosfatos a través del siguiente tipo de reacción⁷⁹:



Mientras que ésteres, halogenuros de acilo y anhídridos de acilo reaccionan con $\text{O}_2^{\bullet-}$ por reacciones como:



Transferencia de electrones

El anión radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ puede reducir diversos compuestos orgánicos e inorgánicos (quinonas, complejos cuprosos, complejos ferrosos, dióxido de azufre, entre otros) a través de mecanismos de transferencia de electrones⁷⁹:



I-2.1.4 Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)

No es un radical libre debido a que no posee electrones desapareados. Cualquier peróxido formado a pH fisiológico se protona rápidamente para formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) debido a que su $\text{p}K_a$ es muy alto con un valor de 11,62. Es un componente importante en las aguas naturales debido a su participación en procesos redox, biológicos y de gran utilidad para la degradación in-situ de contaminantes^{80,81,82}. Su concentración en aguas naturales está en el rango de 10^{-11} - 10^{-7} M, con un tiempo de vida elevado de 10 horas aproximadamente a pH 7 y una capacidad oxidante [$E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V}_{\text{NHE}}$] mayor que el $\text{O}_2^{\bullet-}$ pero menor que el $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y el OH^{\bullet} .

I-3 PROCESOS QUÍMICOS PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES

I-3.1 FOTODEGRADACIÓN SENSIBILIZADA

Dado que los contaminantes (Q) estudiados en esta tesis son transparentes a la radiación del espectro visible, es de fundamental importancia tener en cuenta la posibilidad de reacciones fotosensibilizadas por colorantes naturales o artificiales en medio homogéneo⁸³.

En las aguas y suelos naturales, existen sustancias coloreadas, naturales o artificialmente incorporadas al medio, que aun en bajísimas concentraciones son capaces de absorber la luz solar y generar el proceso, que en fotoquímica, se conoce como *reacción fotosensibilizada*. Este consiste en la absorción de luz por la sustancia coloreada denominada fotosensibilizador (o simplemente sensibilizador (S))⁸⁴, y la generación de estados electrónicamente excitados singlete ($^1S^*$) y/o triplete ($^3S^*$) que son especies transitorias reactivas por sí mismas o producirán, por interacción con oxígeno disuelto, especies oxigenadas reactivas. Si la reacción fotosensibilizada opera efectivamente, el resultado será la modificación química del Q.

Es importante considerar que la fotooxidación sensibilizada de un Q puede ser el resultado de mecanismos diferentes. Las dos clases de foto-oxidaciones más importantes han sido designadas como Tipo I y Tipo II (Figura I- 10). En la de Tipo I, el $^3S^*$ interacciona directamente con el sustrato resultando generalmente en la transferencia de un H^+ o de un electrón, dando lugar a especies radicalarias. Estas últimas pueden reaccionar a su vez con oxígeno para generar productos oxidados. En las reacciones de Tipo II está involucrada la interacción directa del $^3S^*$ con el oxígeno molecular, que por transferencia de energía forma $O_2(^1\Delta_g)$, el cual interacciona con Q. En el caso de algunos Q la fotooxidación puede producirse por ambos mecanismos. También, en ciertos casos cuando interacciona el $^3S^*$ con el oxígeno se puede generar $O_2^{\bullet-}$, el cual es un buen agente oxidante; por lo que empleando determinados sensibilizadores, como es el caso de la riboflavina, el mecanismo de oxidación vía $O_2^{\bullet-}$ puede operar en conjunto con la fotooxidación de tipo II (con participación de $O_2(^1\Delta_g)$)⁸⁵.

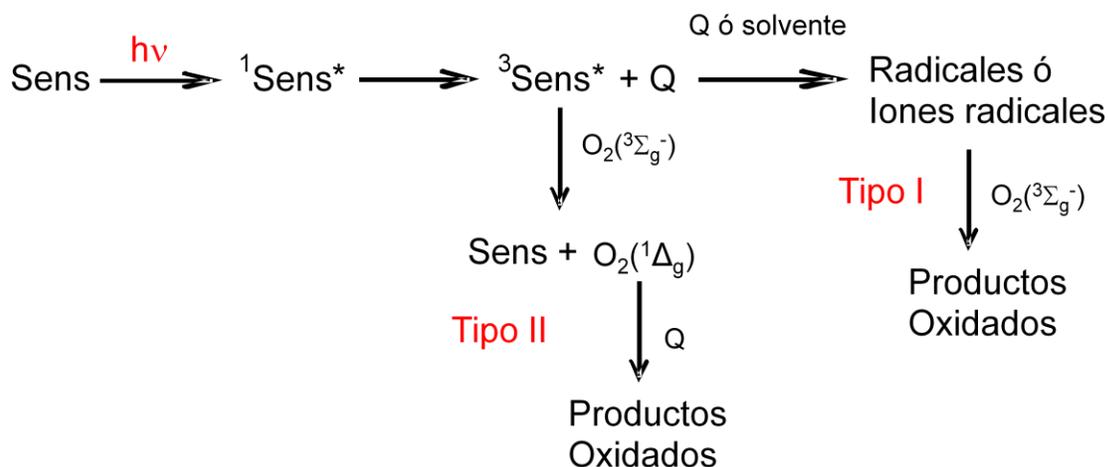


Figura I- 10: Mecanismos de reacción de Tipo I y Tipo II.

Metodología para discernir entre reacciones Tipo I y Tipo II

Existen diferentes alternativas para determinar, en una fotooxidación sensibilizada, la participación de los diferentes mecanismos en el proceso de degradación. Por ejemplo, la fotooxidación de un Q mediada por $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ puede inhibirse agregando compuestos capaces de desactivar específicamente a esta ERO. Entre los más empleados se encuentran trietilendiamina, el β -caroteno y la Azida de sodio (NaN_3), esta última fue el compuesto de elección en el presente trabajo. Por otra parte, si se quiere confirmar la participación del $\text{O}_2^{\bullet-}$ en la reacción, se incorpora al medio la enzima superóxido dismutasa (SOD) que cataliza la descomposición de esta especie inhibiendo su capacidad de oxidación en el proceso.

Una alternativa para discriminar la participación individual o conjunta de los mecanismos de fotooxidación de Tipo I y de Tipo II es determinar el efecto de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de oxidación, debido a la competencia que existe entre el oxígeno y el Q por los estados excitados del sensibilizador. En algunas experiencias se desplaza totalmente al oxígeno con argón, de esta manera, mecanismo tipo I no ocurre. Sin embargo, la estrategia antes mencionada juega un rol secundario si se cuenta en el laboratorio con un sistema para la detección de la fosforescencia del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en el infrarrojo cercano (TRPD).

El método utilizado con mayor frecuencia para producir $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en el laboratorio es la fotosensibilización, ya sea en sistemas que emplean luz pulsada o continua. Este mecanismo corresponde a la interacción del sensibilizador electrónicamente excitado en sus estados

singlete o triplete con el oxígeno. La formación de $O_2(^1\Delta_g)$ vía el $^1S^*$ involucra una transferencia de energía desde $^1S^*$ al $O_2(^3\Sigma_g^-)$ y este proceso compite con el cruce entre sistemas ($^1S^* \rightarrow ^3S^*$) inducido por el oxígeno molecular. La eficiencia en la formación de $O_2(^1\Delta_g)$ a partir del $^1S^*$ depende de que la diferencia de energía entre el $^1S^*$ y el $^3S^*$ sea igual o mayor que 7880 cm^{-1} (22,5 Kcal/mol), que es la energía correspondiente a la excitación de $O_2(^3\Sigma_g^-)$ para formar $O_2(^1\Delta_g)$ ⁸⁶. En la mayoría de los compuestos utilizados como sensibilizadores, la diferencia de energía singlete-triplete es menor a la necesaria para formar $O_2(^1\Delta_g)$, sumado a esto, los procesos de conversión interna son de muy corta duración, por lo que el proceso bimolecular (colisional) del estado singlete con el $O_2(^3\Sigma_g^-)$ se ve desfavorecido. Por estas razones la formación de $O_2(^1\Delta_g)$ ocurre en la mayoría de los casos a partir del triplete del sensibilizador⁸⁷.

I-3.1.1 Fotosensibilizador Rosa de Bengala (RB)

Es un colorante artificial xanténico. Su estructura química es la de un dianión de 3,4,5,6-tetracloro-2',4',5',7'-tetraiodo fluoresceína, sal di sódica (Figura I- 11)⁸⁸ y es uno de los colorantes más utilizados para la generación de oxígeno singlete.

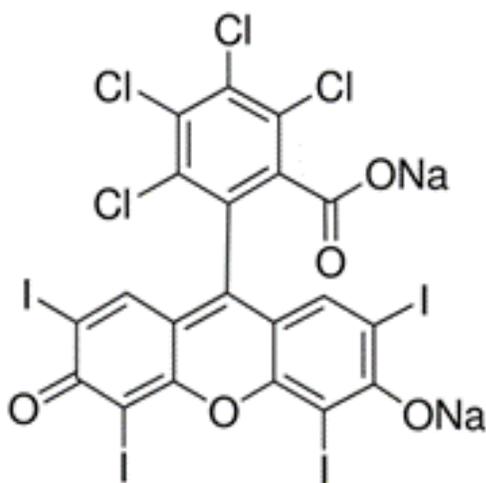


Figura I- 11: Estructura química de la sal disódica del colorante rosa de bengala (RB).

En la Figura I- 12 se observa el espectros de absorción de RB en H₂O, el mismo presenta absorción en el espectro UV-Vis y con dos máximos distinguibles en el visible, el primero situado a 516 nm y el segundo a 551 nm.

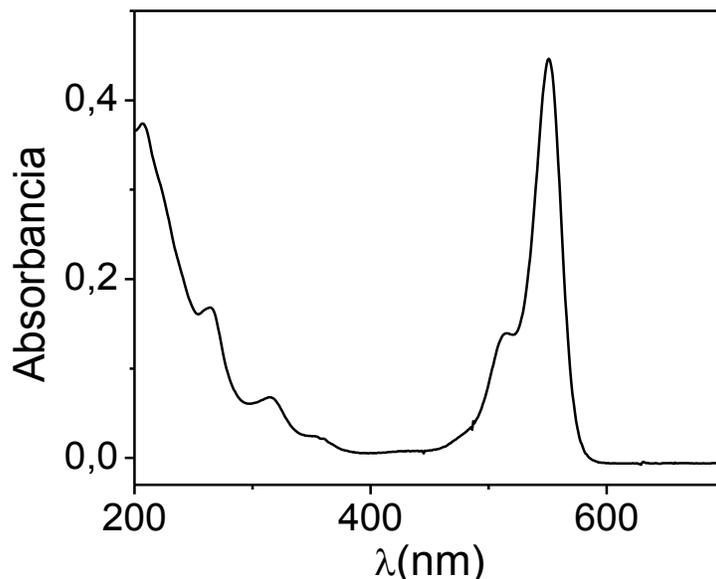


Figura I- 12: Espectro de absorción del RB en agua

El RB resulta ser un excelente sensibilizador, ya que al absorber luz visible genera estados electrónicamente excitados singlete ($^1\text{RB}^*$) y triplete ($^3\text{RB}^*$) (procesos I y II, Figura I- 13), dando lugar a la especie $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ a través de una reacción de transferencia de energía desde el $^3\text{RB}^*$ al $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ (proceso IV, Figura I- 13)⁸⁹. El rendimiento cuántico de producción de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ de este colorante en agua tiene un valor de 0,75⁸⁹.

Al estar presente un Q, puede ser que el RB en el estado excitado triplete interaccione con Q dando como producto los iones radicales (proceso III). Además Q puede interactuar con el $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, dicha interacción puede ser química (proceso V) y/o física (Proceso VI).

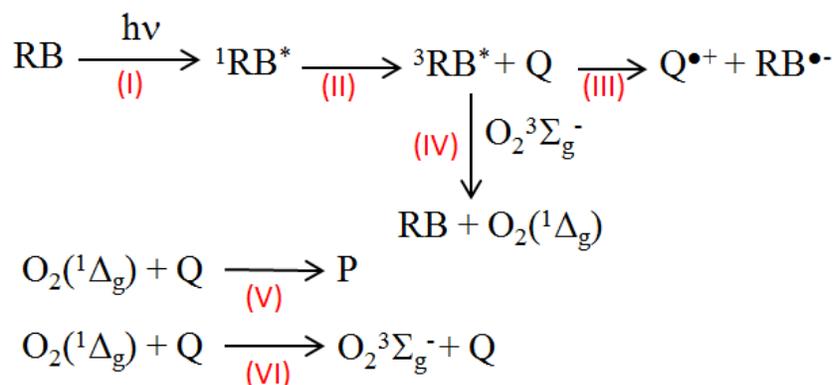


Figura I- 13: Esquema típico para los procesos fotosensibilizados por rosa de bengala (RB).

I-3.1.2 Fotosensibilizador Riboflavina (Rf)

Es un pigmento de color amarillo, el cual es una vitamina perteneciente al complejo B, hidrosoluble y está constituida por un anillo de isoaloxacina dimetilado al que se une el ribitol, un alcohol derivado de la ribosa. Los tres anillos forman la isoaloxacina y el ribitol es la cadena de cinco carbonos en la parte inferior (Figura I- 14)⁹⁰.

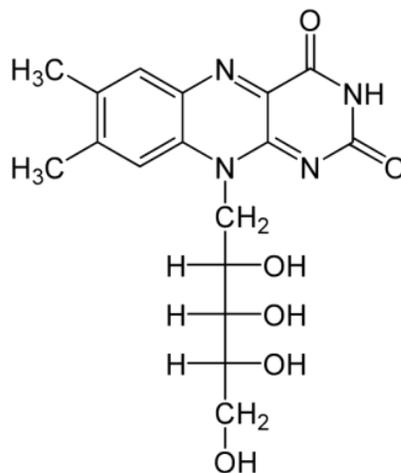


Figura I- 14: Estructura molecular de la riboflavina (Rf)

Es el componente principal de los cofactores FAD y FMN, por ende, es requerida por todas las flavo proteínas así como para una amplia variedad de procesos celulares. Como otras vitaminas del complejo B, juega un papel importante en el metabolismo energético y es requerida en el metabolismo de grasas, carbohidratos y proteínas⁹¹. Por esta razón se

encuentra de manera natural en una amplia variedad de productos vegetales, cárnicos y lácteos.

En la Figura I- 15 se observa el espectro de absorción de Rf en H₂O, el mismo presenta absorción en el espectro UV-Vis y con 4 máximos distinguibles, tres en la zona UV y uno en la zona visible a 445 nm.

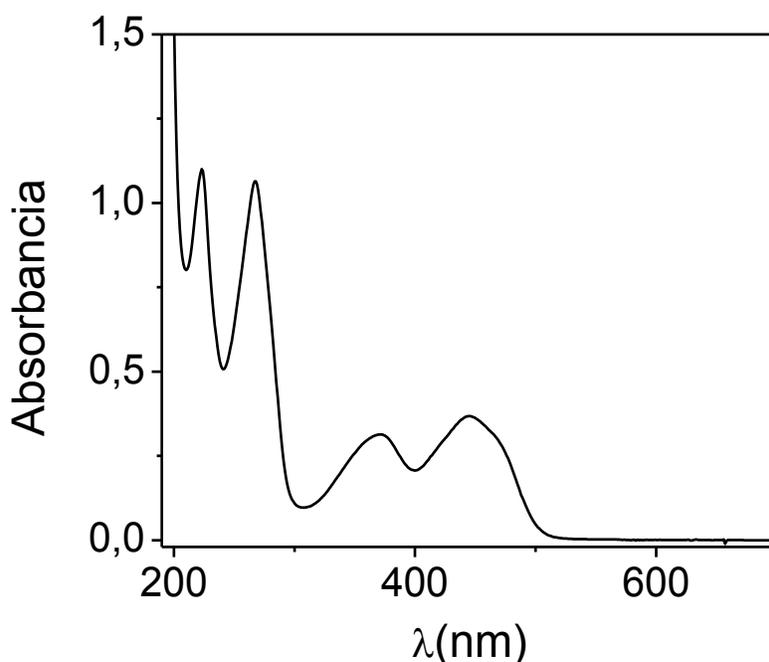


Figura I- 15: Espectro de absorción de Rf en H₂O

En la Figura I- 16 se muestra un esquema cinético que representa a un típico proceso de fotooxidación sensibilizada mediante Rf en presencia de oxígeno.

En la Figura I-16 se muestra un esquema típico de un procesos fotosensibilizado por Rf, en el cuándo Rf absorbe luz visible genera sus estados electrónicos excitados $^1\text{Rf}^*$ y $^3\text{Rf}^*$ de acuerdo a los procesos (1) y (4), desde los cuales puede interaccionar de manera directa con Q (procesos (3), (5) y (9)) o bien, en presencia de oxígeno disuelto ($\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$) da lugar a la formación de EROs, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$ (procesos (8) y (10)) con rendimientos cuánticos en agua de 0,47 y 0,009 respectivamente⁹². Además, mediante reacciones secundarias se puede generar H_2O_2 (proceso (20)) u OH^\bullet (proceso (22)), que a su vez actúen pueden reaccionar con el propio Q (procesos (21) y (23)). En base a dicho esquema, y en medida que los resultados

experimentales lo permitan, se interpretarán y discutirán todos los resultados cinético-mecanísticos del presente Trabajo de Tesis

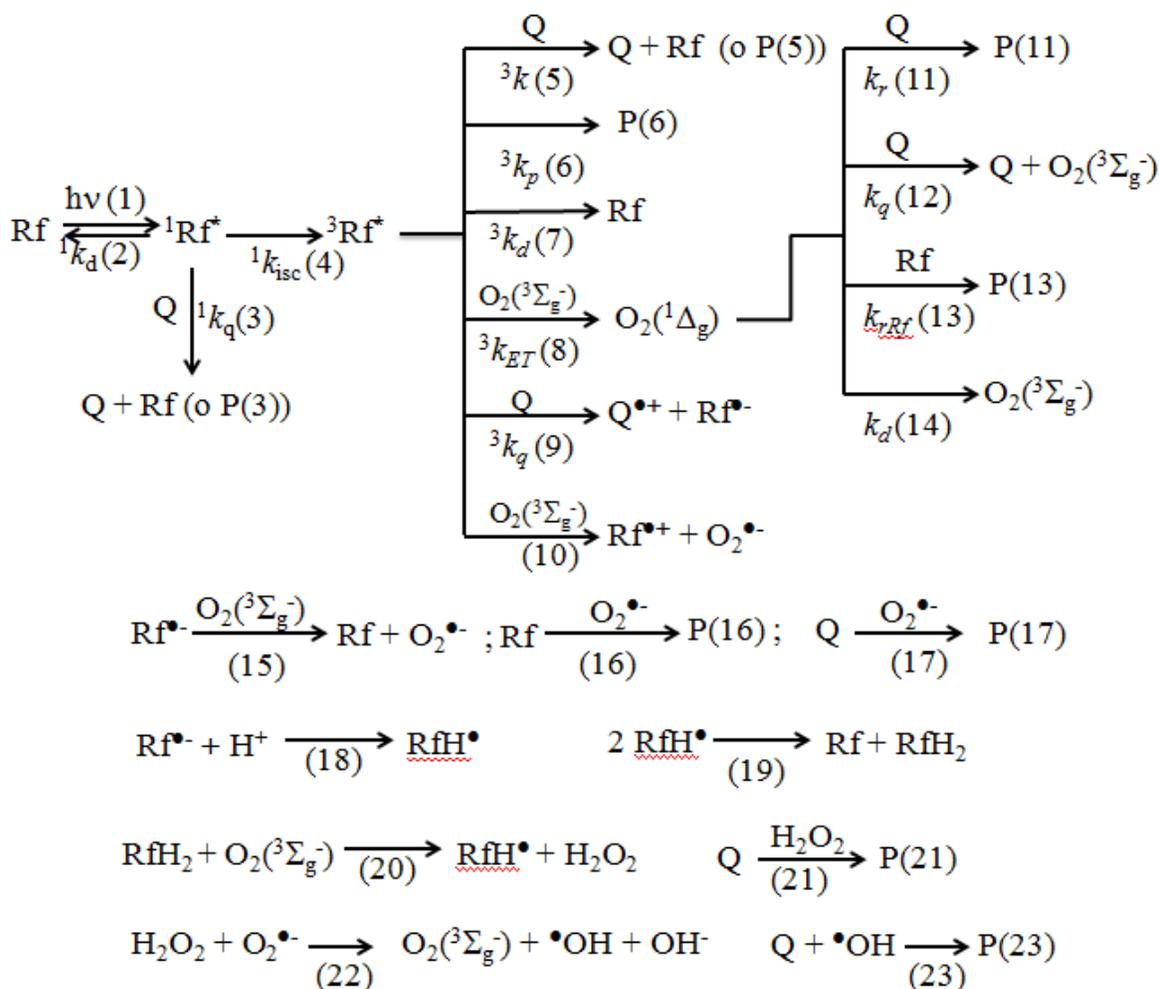


Figura I- 16: Esquema típico para los procesos fotosensibilizados por Riboflavina (Rf).

I-3.2 PROCESOS DE OXIDACION AVANZADA (POAs)

Los POAs, como ya se mencionó, son procesos alternativos para el tratamiento de aguas/aguas residuales, los cuales son capaces de degradar compuestos orgánicos o mineralizarlos a CO₂, H₂O e iones inorgánicos⁹³. El proceso consiste en una oxidación química en condiciones suaves de presión y temperatura hasta la mineralización completa de contaminantes. El agente oxidante es una especie radical denominada radical hidroxilo (OH[•]) que: con una elevadísima capacidad oxidante, tiempos de reacción muy cortos y reactividad no selectiva posee una alta eficiencia en la eliminación de contaminantes⁹⁴. En la Figura I- 17

se muestra una clasificación de los POAs utilizados para el tratamiento de contaminantes basada en las diferentes tecnologías utilizadas para generar el radical OH^{\bullet} ⁹⁵.

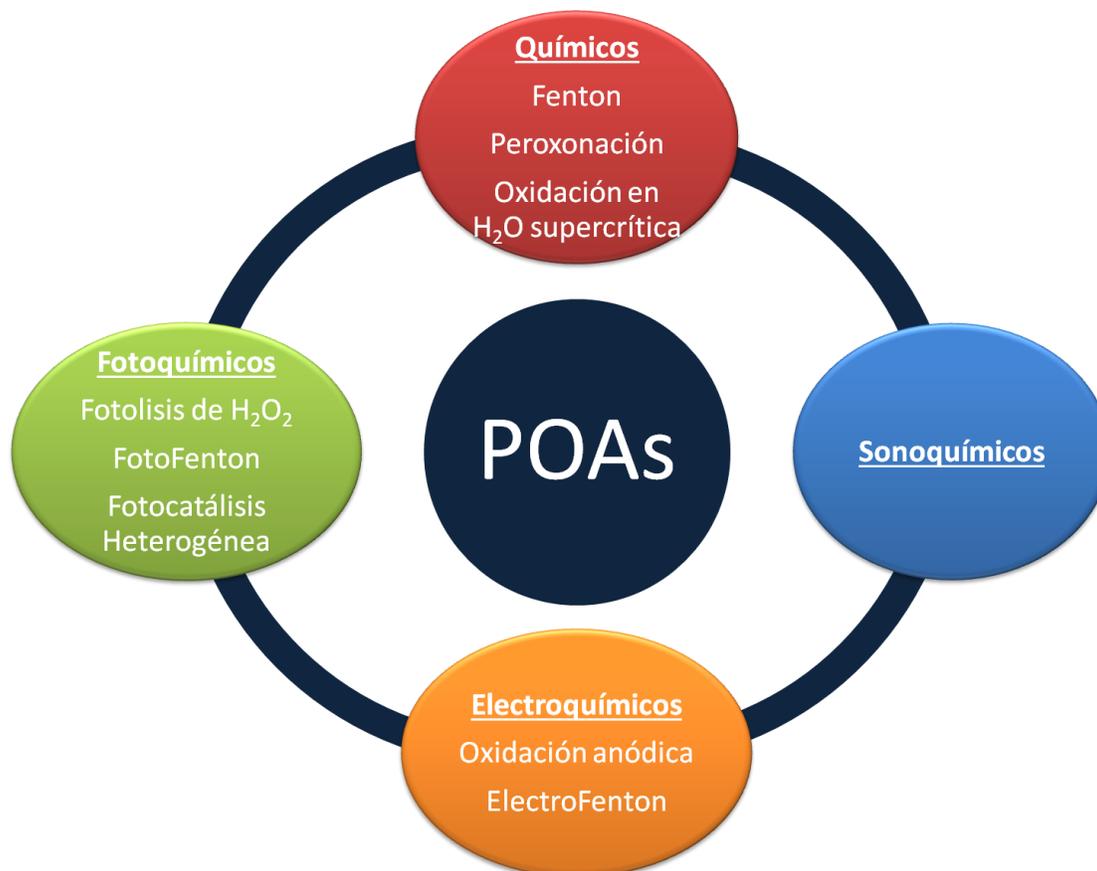


Figura I- 17: Procesos de oxidación avanzados (POAs) utilizados para el tratamiento de contaminantes.

A continuación se describirán los POAs utilizados en esta tesis, los cuales son:

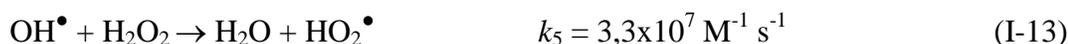
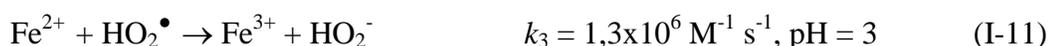
- Fenton.
- Foto-Fenton.
- Fotocatálisis Heterogénea.

1-2.2.1 Fenton

El proceso de Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$) en medio homogéneo data de 1894, cuando Henry J. Fenton demostró que el peróxido de hidrógeno podía ser activado en presencia de sales de Fe^{2+} para oxidar ácido tartárico a pH ácidos. La adición de sales de Fe^{2+} en medio ácido promueve la descomposición catalítica del H_2O_2 generando radicales HO^{\bullet} en dicho proceso,

los cuales son capaces de oxidar la materia orgánica⁹⁶. El hierro, además de actuar como catalizador no es caro, es seguro y no contamina el medioambiente.

Se han realizado estudios sobre el mecanismo de oxidación reactivo de Fenton durante más de cien años para dar lugar a lo que actualmente se conoce como la reacción en cadena “clásica” o “vía radicales libres⁹⁶ que se describe a continuación:



La reacción de iniciación del proceso Fenton se observa en la ecuación (I-8). En ausencia de materia orgánica o altas concentraciones de Fe^{2+} , los radicales OH^\bullet formados pueden oxidar iones ferroso a iones férrico según la ecuación (I-14). Los iones férricos también pueden descomponer catalíticamente el H_2O_2 y formar iones ferrosos y radicales (ecuaciones (I-9), (I-10), (I-11) y (I-12)).

Teniendo en cuenta el mecanismo oxidativo del proceso Fenton, se puede ver que el hierro actúa como un catalizador. Sin embargo, como la reducción de Fe^{3+} con H_2O_2 es por lo general mucho más lenta que la oxidación de Fe^{2+} , en solución, el hierro se encuentra mayoritariamente como Fe^{3+} .

Según la ecuación (I-13) el H_2O_2 también puede actuar como consumidor de radicales OH^\bullet formando radicales hidropéroxido (HO_2^\bullet), esta especie tiene un menor potencial de reducción estándar ($E_0 = 1,2 \text{ V}$) en comparación al radical OH^\bullet y su formación se da en presencia de exceso de oxígeno (O_2).

También, el radical OH^\bullet puede oxidar otras especies (Q) presentes en la disolución⁹⁷:



La reacción de Fenton es inhibida en diferentes grados según sea el contenido de iones inorgánicos presentes en el medio. Estos iones pueden ser fosfato, sulfato, organosulfato, fluoruro, bromuro o cloruro, los cuales pueden estar presentes inicialmente en las aguas o formando parte de algún compuesto para la degradación. La inhibición consiste en la precipitación del hierro, el atrapamiento del HO^\bullet o formación de complejos reactivos con Fe^{3+} . Los iones nitrato y fosfato no forman complejos con Fe^{3+} o Fe^{2+} de manera considerable y reaccionan poco con los HO^\bullet . La formación de complejos poco solubles de Fe^{3+} y fosfato se originan en soluciones neutras o escasamente ácidas⁹⁸. Iones sulfato y fluoruro inhiben la reacción de Fenton produciendo un atrapamiento del radical HO^\bullet ⁹⁹, además forman un complejo soluble con el hierro que reduce su reactividad. Para el caso de los iones Cl^- la inhibición es notoria a concentraciones mayores a 0,01 M de Cl^- .⁹⁸

I-3.2.2 Proceso Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Se ha observado que la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos se ve considerablemente aumentada cuando la reacción de Fenton se combina con la radiación UV-Visible, esto se debe a la regeneración continua del Fe^{2+} como consecuencia del mecanismo de fotorreducción del Fe^{3+} y la generación adicional de nuevos radicales HO^\bullet (reacción (I-16)). En solución acida, el Fe^{3+} forma complejos mono y dihidroxilados como se muestra en la Figura I- 18, dichos complejos son capaces de absorber radiación UV (Figura I-19) y fotorreducirse para dar lugar a radicales HO^\bullet y regenerar el Fe^{2+} (reacción (I-16)). Este proceso, conjuntamente con las reacciones (I-8) a (I-14), se conoce como Foto-Fenton¹⁰⁰.



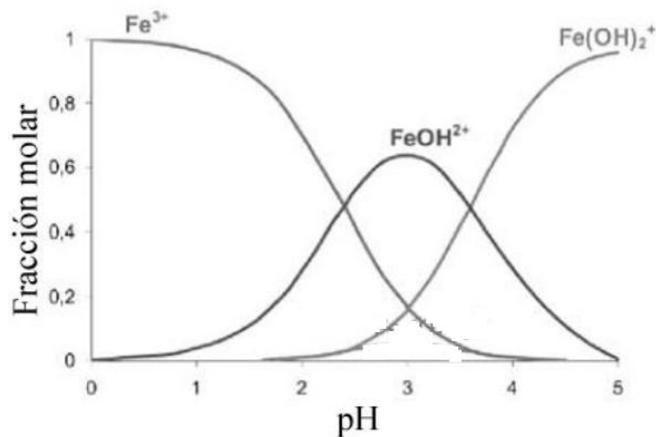


Figura I- 18: Complejos de Fe^{3+} en función del pH. ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{C}$). Adaptado de Loures C, et al.¹⁰⁰.

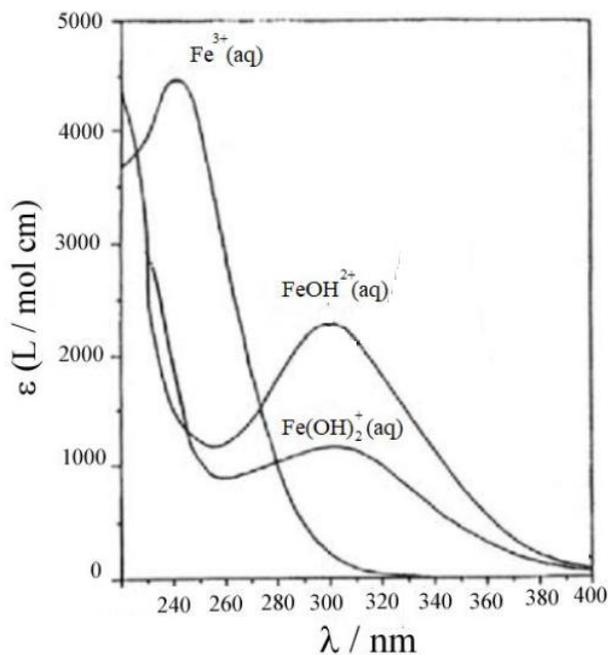


Figura I- 19 Espectro de absorción UV-Visible de complejos de Fe^{3+} en solución acuosa. Fe^{3+} corresponde al complejo hexaaquohierro(III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Adaptado de Loures C.¹⁰⁰

Proceso foto-Fenton asistida con oxalato

El H_2O_2 y los hidroxio-complejos de hierro poseen relativamente bajos coeficientes de extinción molar, por lo tanto sólo se aprovecha una pequeña parte del espectro solar

(alrededor del 5% de la radiación solar). Con el fin de aumentar la eficiencia del sistema Foto-Fenton, se pueden utilizar otros reactivos que, en combinación con el hierro, ayuden a aumentar la cantidad de radicales OH^\bullet en solución, como es el caso de los ácidos carboxílicos^{101,102}. El Fe^{3+} puede formar complejos estables que exhiben bandas de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) en el espectro UV-Visible dándole una fotorreactividad mayor que el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y generan Fe^{2+} por irradiación (reacción (I-17))¹⁰³.



En el caso de que el ácido carboxílico sea ácido oxálico, la unión con el hierro acaba generando complejos de ferrioxalato, que presentan gran absorbancia en el UV-A aumentando la banda de absorción hasta la fracción visible (cercana a los 500 nm)¹⁰³ (Figura I- 20).

Las principales especies fotoactivas formadas, al combinarse Fe^{2+} con oxalato, son hidroxohierro (III) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, monooxalatoferrato (III) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, dioxalatoferrato (III) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$, y trioxalatoferrato (III) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. En sistemas en los que se emplean bajas concentración de ácido oxálico, las especies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ son las predominantes mientras que para elevadas concentraciones del ácido las especies más activas son $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ¹⁰⁴. La formación de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, amplía el rango de trabajo en cuanto a pH y uso de radiación hacia longitudes de onda próximas a los 500 nm, el ϵ a 436 nm es de $22 \pm 2 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ¹⁰⁴, esto último se debe principalmente a que posee una absorbancia mayor que los hidroxocomplejos y un rendimiento cuántico de 1,24 para el proceso global en un rango entre 270 –365 nm, el cual mucho es mayor que el correspondiente a la ecuación I-16 (0,017 a 360 nm y 0,14 a 313 nm).

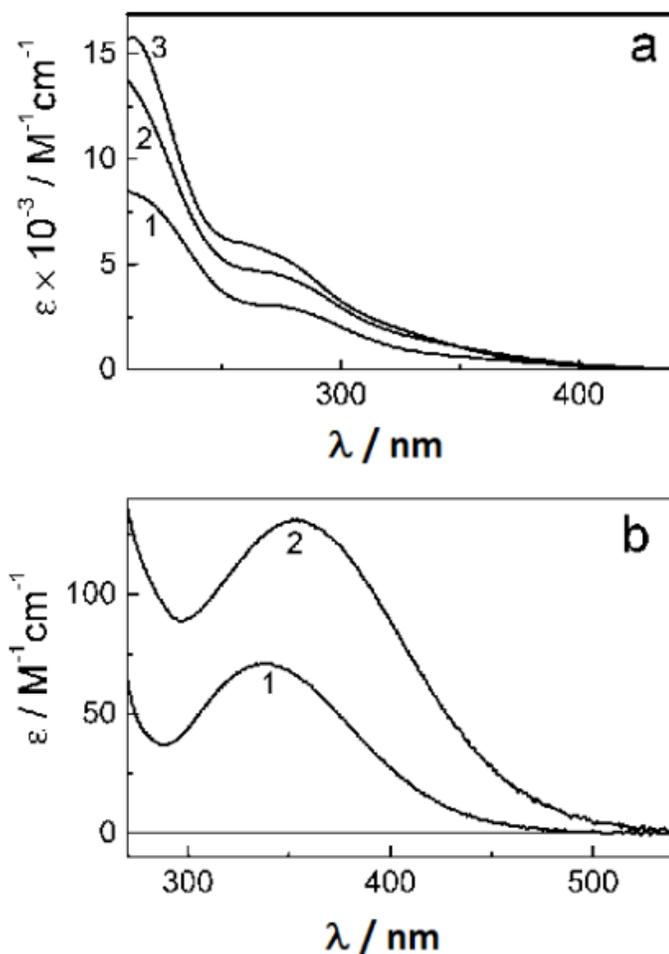
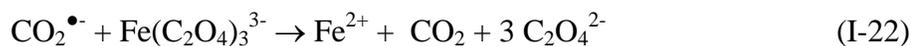
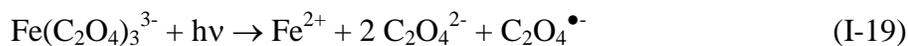


Figura I- 20: Espectro de absorción de complejos de hierro y oxalato en solución acuosa (a) Fe (III)-oxalato: (1) $\text{Fe}^{\text{III}} (\text{C}_2\text{O}_4)^+$, (2) $\text{Fe}^{\text{III}} (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$, y (3) $\text{Fe}^{\text{III}} (\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. (b) Fe (II)-oxalato: $\text{Fe}^{\text{II}} (\text{C}_2\text{O}_4)$ y (2) $\text{Fe}^{\text{II}} (\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$.

Las reacciones que se producen y se acoplan a la reacción de Fenton son¹⁰⁵:



El uso de ferrioxalato en el proceso de Foto-Fenton es más eficiente para la degradación de contaminantes ya que se regenera el Fe^{2+} (reacciones I-19 y I-22) y se produce mayor cantidad de especies radicalarias para la degradación de contaminantes orgánicos, ecuaciones (I-23) y (I-24).



I-3.2.3 Fotocatálisis Heterogénea

Dentro de los POAs hay técnicas que utilizan sustancias sólidas (semiconductores) que generan especies altamente oxidantes tales como OH^\bullet y $\text{O}_2^{\bullet-}$. El semiconductor actúa como un fotocatalizador para las reacciones fotoquímicas inducidas por luz debido a su estructura electrónica única, caracterizada por una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC). Cuando un semiconductor es excitado por luz con energía suficiente como para que un electrón de la BV sea promovido a la BC, genera un estado de separación de cargas conocido generalmente como "par electrón-hueco". La energía necesaria para producir este estado de separación de cargas se denomina "band gap". Para que un semiconductor sea eficiente como fotocatalizador debe poseer un band gap adecuado para permitir la formación de especies reactivas de oxígeno. Muchos semiconductores tales como TiO_2 , ZnO , CdS , GaP , WO_3 , y NiO han sido estudiados para evaluar su actividad fotocatalítica^{106,107}.

Uno de los semiconductores más estudiados para procesos fotocatalíticos es el TiO_2 , el cual está presente en la naturaleza en tres formas cristalinas: anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$), rutilo (tetragonal simple, $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$), y brookita (ortorrómbico, $a = b = 5,436 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$)¹⁰⁸. Sus estructuras cristalográficas se pueden observar en la Figura I- 21.

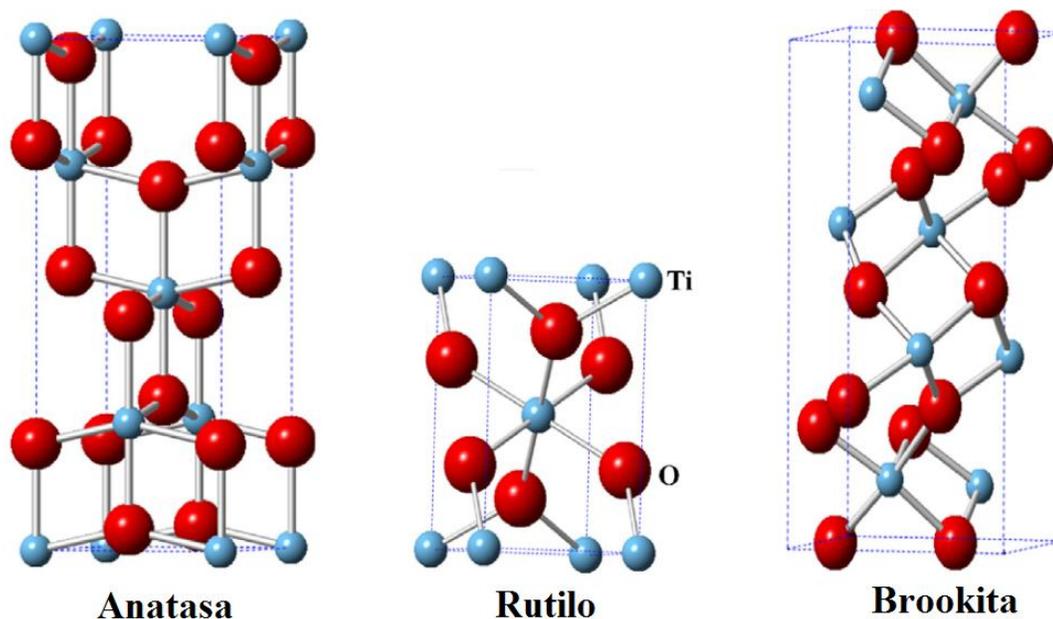


Figura I- 21: Estructuras cristalinas del TiO₂

El TiO₂ es uno de los semiconductores más utilizados debido a su atoxicidad, insolubilidad en agua, hidrofiliidad, bajo costo, estabilidad contra fotocorrosión y su band gap adecuado para la generación de EROs¹⁰⁹. Por otra parte, el TiO₂ puede estar soportado sobre diversos sustratos tales como vidrio, fibras, acero inoxidable, materiales inorgánicos, arena y carbón activado permitiendo así su manipulación y su reutilización continua.

Una de las formulaciones de TiO₂ más utilizadas en la degradación de contaminantes es la Degussa P-25 que contiene alrededor de 85% de rutilo y 15% de anatasa y posee una buena actividad fotocatalítica. Además, posee un área superficial específica de $50 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un diámetro medio de partícula de 25 nm ¹¹⁰.

La principal desventaja de utilizar el TiO₂ para fotocátalisis es que posee un band gap de $\sim 3.2 \text{ eV}$ para anatasa y $\sim 3.0 \text{ eV}$ para rutilo, lo que significa que para generar el estado de separación de cargas por luz requiere una longitud de onda de excitación que cae en la región UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$). Dado que solo menos del 5% del flujo solar incidente en la superficie de la tierra posee estas características, la luz solar natural es muy poco aprovechada por este material. El proceso puede mejorarse extendiendo la respuesta del TiO₂ a la región visible. Numerosas estrategias como el acoplamiento con otro semiconductor, dopaje con iones

metálicos y no metálicos, sensibilización de la superficie por medio de colorantes orgánicos, fluoración de la superficie y deposición de metales nobles han sido utilizadas para extender la respuesta del TiO_2 a la región visible del espectro electromagnético y así poder mejorar su poder fotocatalítico^{111,112,107}.

Mecanismo de fotocátalisis

Como se mencionó anteriormente, las propiedades ópticas del TiO_2 le otorgan al mismo un gran potencial para diversas aplicaciones. El tipo de radiación que se utilice para la excitación del mismo es trascendental para el mecanismo de fotocátalisis.

La excitación del TiO_2 por radiación puede tener lugar de dos formas¹¹³:

- Por excitación con luz UV: directamente el semiconductor absorbe los fotones y produce el par electrón-hueco que desencadena las reacciones necesarias para la fotocátalisis. Corresponde al caso más general y de mayor aplicabilidad en fotocátalisis heterogénea.

- Por excitación con luz visible: moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador (colorantes) son las encargadas de absorber la radiación y luego le inyectan cargas (electrones) al TiO_2 . Estos mecanismos son conocidos como procesos fotosensibilizados.

Para el caso de la excitación directa, los procesos químicos que suceden cuando una partícula de TiO_2 se irradia con radiación UV se muestran en la Figura I- 22. Para que el proceso ocurra la energía debe ser mayor o igual a la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia (3,2 eV para el TiO_2 anatasa):

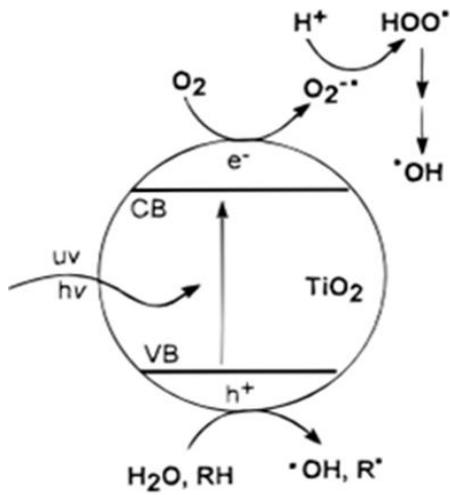
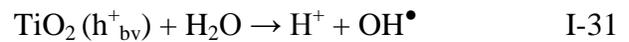
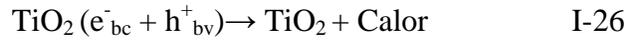
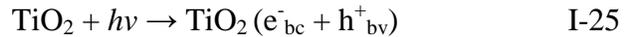


Figura I- 22: Mecanismo fotocatalítico de TiO₂ bajo irradiación UV.



En estas condiciones, un electrón de la banda de valencia migra hacia la banda de conducción generando un par electrón-hueco (reacción I-25); los huecos generados ($\text{TiO}_2 (h^+_{bv})$), que no se recombinan (reacción I-26) alcanzan la superficie del TiO_2 y reaccionan con los grupos oxhidrilo o agua adsorbidos en la superficie del fotocatalizador para formar radicales OH^{\bullet} (reacciones I-30 y I-31)¹¹⁴.

En sistemas aireados, los electrones en la BC generan especies oxidantes tales como $\text{O}_2^{\bullet -}$ a partir del O_2 y OH^{\bullet} (reacciones I-27 a I-29)¹¹³.

Para el caso de la excitación con luz visible, el uso de colorantes adsorbidos al TiO_2 es un método conveniente para extender la fotorrespuesta de estos materiales hacia la región del espectro visible. Generalmente el colorante es adsorbido sobre la superficie de las partículas del semiconductor y al absorber luz visible alcanza estado(s) excitado(s) que son capaces de inyectar electrones en la banda de conducción del TiO_2 (sensibilización)^{115,116}. El mecanismo fotocatalítico de semiconductores sensibilizados por colorantes orgánicos, irradiados con luz visible, es diferente del que utiliza luz UV (Figura I- 23), pero el destino de los electrones generados por irradiación visible es el mismo que los electrones generados bajo irradiación UV.

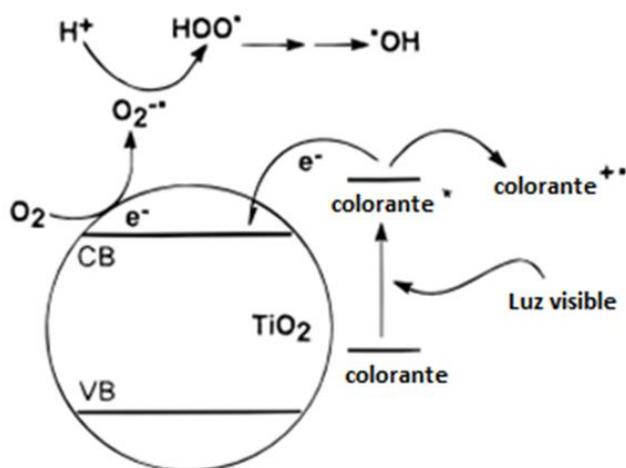


Figura I- 23: Mecanismo fotocatalítico de TiO₂ sensibilizado por un colorante en presencia de luz visible.

En este método, la sensibilización se refiere a la inyección de electrones desde el estado singlete o triplete excitado del colorante a la banda de conducción del TiO₂ (reacción I-33)^{115,117}. De esta manera, el colorante se convierte en un catión radical donando un electrón al TiO₂. Los electrones inyectados al TiO₂ reaccionan con el O₂ pre-adsorbido, para formar especies oxidantes tales como el O₂^{•-} y el OH[•] (reacción I-34 a I-36) que pueden producir fotooxidación de contaminantes (reacción I-37).

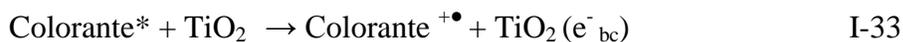


Figura I- 24: Mecanismo de Fotooxidación general de Q en presencia del TiO₂ sensibilizado con un colorante

Luego de la inyección del electrón, el colorante queda como un catión radical inestable que en la mayoría de los casos se descompone. Para evitar su consumición se utilizan especies

de sacrificio que se oxidan y regeneran el colorante (ver Figura I- 25) ^{115,117}. Moléculas como el EDTA se utilizan comúnmente como reactivo de sacrificio para aumentar la eficiencia en el proceso de fotodegradación ¹¹⁸

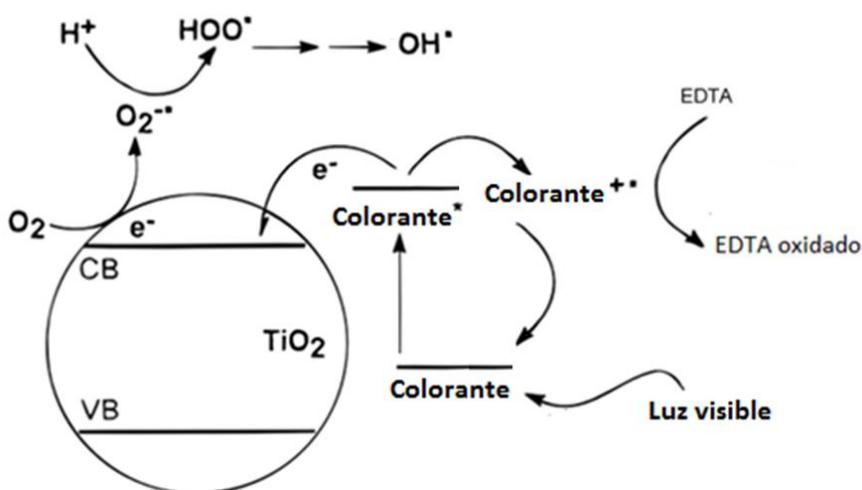


Figura I- 25: Mecanismo fotocatalítico del sensibilizador (colorante) bajo luz visible, en presencia de una especie de sacrificio (EDTA)

I-4 MEDIOS MICROHETEROGENEOS

Los procesos de fotodegradación natural y artificial solamente están relacionados porque ambos se producen a partir de la luz y, en muchos casos, los mecanismos fotodegradativos incluyen intermediarios reactivos comunes.

No obstante, el proceso natural es continuo, inexorable y comienza en el preciso momento en que el contaminante se ha esparcido en la naturaleza, mientras que el proceso artificial depende de una circunstancia que no siempre es posible satisfacer: el contaminante debe encontrarse acumulado, prisionero en un determinado medio, para ser sometido a la fotólisis artificial. La diferencia entre ambos caminos no es menor.

Por otro lado, recientemente se han realizado numerosos estudios destinados al desarrollo de absorbentes de bajo costo basados en polímeros naturales. Entre estos, los polisacáridos como la quitina y el almidón, conjuntamente con sus derivados quitosano y ciclodextrina, merecen principal atención debido a su estructura, características físico-químicas, estabilidad

química y excelente selectividad hacia compuestos orgánicos y metales¹¹⁹. Además, es bien sabido que los polisacáridos son abundantes, renovables y biodegradables. Todo esto hace que la adsorción de contaminantes por polisacáridos y sus derivados pueda ser un procedimiento de bajo costo para la extracción y separación de compuestos tóxicos del agua y una herramienta útil para la protección del medioambiente. Dentro de este área hay que destacar la utilización de ciclodextrinas en la fotodegradación de contaminantes tales como derivados aromáticos¹²⁰ e insecticidas¹²¹ entre otros^{122,123,124}.

Una alternativa para estudiar la fotodegradación de los contaminantes seleccionados en este trabajo de tesis en medios que no contengan solventes orgánicos fue utilizar medios micro-heterogéneos. Para ello se utilizaron soluciones acuosas de beta ciclodextrina (β -CD).

I-4.1 CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS CICLODEXTRINAS

Las ciclodextrinas (CDs) son oligosacáridos cíclicos quirales que poseen cavidades de tamaño molecular. Son estructuras pre-organizadas poseen una forma definida de cuenco o canasta que se mantiene como tal gracias a una red intramolecular de puentes de hidrógeno. Las ciclodextrinas son los receptores más ampliamente usados en la química de inclusión huésped-receptor, con un amplio rango de aplicaciones¹²⁵. En los últimos años están moléculas han despertado un particular interés en la industria farmacéutica ya que son capaces de transportar todo tipo de ingredientes activos y para la liberación controlada de drogas¹²⁶.

Las ciclodextrinas son compuestos semi-naturales, sintetizados a partir de almidón por una simple conversión enzimática. Como consecuencia, la tecnología empleada en su síntesis es económica a la vez que amigable con el medioambiente. Estas moléculas generalmente comprenden entre seis y ocho unidades de glucopiranosas ensambladas entre sí por uniones glucosídicas 1,4. Las tres estructuras más importantes son α , β y γ ciclodextrina que constan de 6, 7 y 8 unidades de glucopiranosas respectivamente (Figura I- 26).

La forma de las CDs se representa generalmente como un embudo cilíndrico (Figura I- 27)¹²⁷. Estas moléculas poseen un borde superior más ancho y uno inferior estrecho. El borde superior está formado por grupos hidroxilo secundarios mientras que el anillo inferior se constituye de hidroxilos primarios. Como resultado de la disposición de los grupos funcionales, la cavidad de las CDs es de características hidrofóbicas, mientras que el exterior

es hidrofílico, esto le confiere a estos compuestos la singular habilidad de formar complejos de inclusión con compuestos pocos solubles en agua.

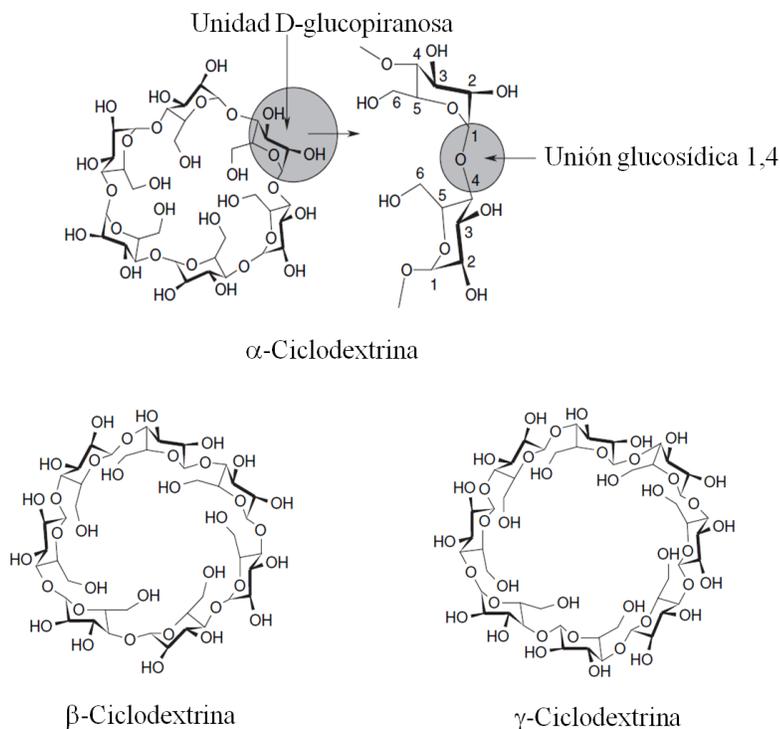


Figura I- 26: Estructura química de las tres ciclodextrinas más usadas en la industria

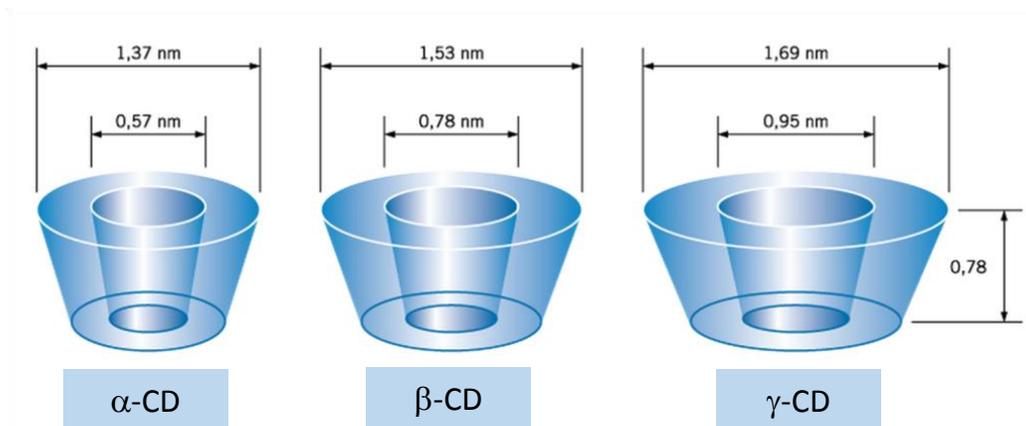


Figura I- 27: Esquema tridimensional y dimensiones de las ciclodextrinas.

Junto con las interacciones que tienen lugar en la formación de complejos de inclusión, los factores geométricos son cruciales para determinar la estabilidad de estos complejos. Los huéspedes que son muy pequeños atraviesan fácilmente la cavidad disminuyendo la

asociación. Por el contrario, los huéspedes de mayor tamaño que la cavidad, no pueden asociarse o bien, lo hacen solo en forma parcial. Usualmente forman complejos receptor-huésped 1:1, aunque los complejos 1:2 y 2:2 son también posibles. En solución acuosa y en ausencia de huéspedes, la cavidad hidrofóbica es llenada con agua.

Como resultado del acomplejamiento, las propiedades de la sustancia incluida tales como la solubilidad, reactividad química, pKa, difusión y propiedades espectrales pueden modificarse¹²¹. La formación de complejos en solución se ha estudiado principalmente empleando espectroscopía UV-visible, métodos conductimétricos, cromatográficos y calorimétricos¹²⁸.

I-4.2 FENTON Y FOTO-FENTON EN MEDIO MICRO-HETEROGÉNEO

La aplicación en la degradación de contaminantes por el proceso Fenton en sistemas micro-heterogéneos utilizando CDs ya ha sido reportado por diferentes investigadores. El uso de las mismas produce un aumento en la eficiencia del proceso de degradación debido a la formación de un complejo ternario (contaminante/CDs/ Fe^{2+})¹²⁹⁻¹³². De esta manera los OH^\bullet se generan más cerca del contaminante, produciéndose la interacción inmediata con el mismo (Figura I- 28). Como consecuencia aumenta la eficiencia del proceso de Fenton ya que el encuentro entre el radical hidroxilo con el contaminante es mucho más rápido¹³³.

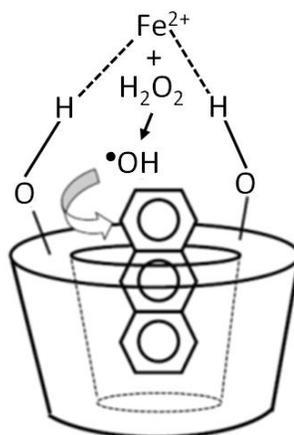


Figura I- 28: Representación del complejo ternario (Fenantreno/ β -CD/ Fe^{2+}), en la degradación de Fenantreno por sistema ElectroFenton. Figura extraída del artículo: Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process e Study of soil washing recycling possibilities and environmental impact ¹²⁰.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

II-1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo central será la dilucidación de aspectos cinéticos y mecanísticos de los distintos procesos de fotodegradación de insecticidas de la familia los piretroides y del Imidacloprid.

II-2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ❖ Estudiar la fotólisis sensibilizada de los insecticidas, utilizando principalmente Riboflavina (Rf) como fotosensibilizador en medio homogéneo.
- ❖ Estudiar la de degradación de Bioaletrina (BIO), Cipermetrina (CIP) y Permetrina (PER) utilizando los procesos Fenton y Foto-Fenton en medio homogéneo y medio microheterogéneo.
- ❖ Estudiar la de degradación de Imidacloprid (ICP), Crisantemato de etilo (ECM) y Cipermetrina en medio Heterogéneo utilizando películas de TiO_2 y TiO_2 sensibilizado por colorantes orgánicos.

CAPITULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

III-1 MATERIALES

III-1.1 SOLVENTES

Agua tridestilada.

Alcohol metílico (**MeOH**), grado HPLC, Sintorgan, Argentina.

Alcohol etílico (**EtOH**), grado medicinal, Porta, Argentina.

Acetonitrilo (**ACN**), grado HPLC, Sintorgan, Argentina.

Diclorometano (**DCM**), grado HPLC, Sintorgan, Argentina.

III-1.2 REACTIVOS

Bioaletrina, Aldrich, 97 %.

Crisantemato de etilo (**ECM**), Aldrich, 97 %.

Cipermetrina (**CIP**), Aldrich, 95 %.

Permetrina (**PER**), Aldrich, 96 %.

Imidacloprid (**ICP**), Aldrich, 95 %.

III-1.3 SENSIBILIZADORES

Rosa de bengala (**RB**), Aldrich, 92%.

Riboflavina (**Rf**), Aldrich, $\geq 98\%$

Riboflavina-5-fosfato (**RfPO₄**), Aldrich, 95 %.

III-1.4 OTROS REACTIVOS

Ácido acético (**AcH**) glacial, 99,5 % pro-análisis. Cicarelli.

Ácido Clorhídrico (**HCl**), Cicarelli, 36%.

Ácido orto-fosfórico glacial (**H₃PO₄**), 85 % pro-análisis. Cicarelli.

Ácido Sulfúrico (**H₂SO₄**), 98 % pro-análisis. Cicarelli.

Ácido perclórico (**HCIO₄**), 70 % pro-análisis. Cicarelli.

Azida sódica (**NaN₃**) pro-análisis. Cicarelli

β -ciclodextrina (**β -CD**), al 97%. Cerestar.

Dióxido de Titanio deguasa P25 (**TiO₂**), Aldrich, 99%.

EDTA disódico (**EDTA**) Cicarelli, 96%.

Fosfato disódico (**Na₂HPO₄**), anhidro pro-análisis. Cicarelli

Fosfato mono sódico (**NaH₂PO₄**), anhidro pro-análisis. Cicarelli

Furfuril alcohol (**FFA**), Aldrich.

Hidróxido de sodio (**NaOH**), 99 %. Merk.

Peróxido de hidrógeno (**H₂O₂**), al 30 %. Cicarelli.

Sulfato ferroso heptahidratado (**Fe SO₄·7H₂O**), calidad analítica. Cicarelli.

Superóxido dismutasa (**SOD**), \geq 98%. Sigma.

III-2 EQUIPAMIENTO

III-2.1 SISTEMAS DE DETECCIÓN DE INSECTICIDAS

III-2.1.1 Espectrofotómetro

Los espectros de absorción se tomaron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 UV-visible. El sistema óptico del espectrofotómetro se muestra en la Figura III-1. Su fuente de radiación consiste en una combinación de una lámpara de descarga de deuterio para el rango de longitudes de onda de UV (ultravioleta) y una lámpara de tungsteno para el rango de longitudes de onda visible. La imagen del filamento de la lámpara de wolframio se enfoca en la abertura de descarga de la lámpara de deuterio mediante un diseño especial de la lámpara con acceso posterior que permite combinar ópticamente ambas fuentes luminosas y compartir un eje común con respecto a la lente de la fuente. La lente de la fuente forma un único haz luminoso colimado. El haz pasa a través del área del obturador/filtro de corrección de dispersión luminosa, y a continuación, a través de la muestra hasta la lente y la rendija del espectrógrafo. En el espectrógrafo, la luz se dispersa sobre una matriz de diodos mediante una red de difracción holográfica. Esto permite un acceso simultáneo a toda la información de longitudes de onda. El resultado es un aumento sustancial de la velocidad a la que se pueden adquirir espectros.

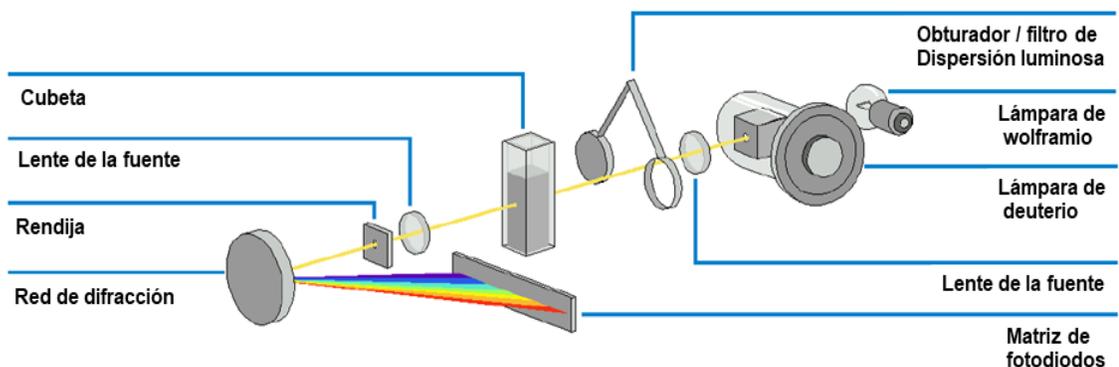


Figura III-1 Sistema óptico del espectrofotómetro HP 8453. Figura extraída de: Guía del usuario Manual HP 8453, Sistema de Espectroscopía UV-visible (2003)¹³⁴.

La combinación de dispersión y representación de imágenes espectrales se consigue utilizando una red de difracción holográfica cóncava. Ésta dispersa la luz sobre la matriz de diodos a un ángulo proporcional a la longitud de onda. Dicha matriz cuenta con 1024 fotodiodos y circuitos de control individuales, con un rango de longitudes de onda comprendido entre 190 y 1100 nm¹³⁴.

III-2.1.2 cromatografía líquida

Se utilizó un equipo de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) marca Waters 1525 acoplado a un detector Waters 2489 UV- visible, con inyector manual (Figura III-2), el mismo tiene dos bombas y un mezclador para realizar gradiente. Este equipo permite separar las diversas sustancias que están presentes en una muestra e identificarlas y cuantificarlas si se cuenta con los respectivos patrones. La técnica cromatográfica utilizada en las diferentes experiencias fue cromatografía en fase reversa (RP-HPLC). Se utilizó una columna C18 con las siguientes características: Phenomenex Gemini 5 U C18 110 A (250 mm x 4,60 mm 5 µm).



Figura III-2 Equipo de cromatografía HPLC utilizado.

III-2.1.3 cromatografía gaseosa

El seguimiento de los PIREs se realizó mediante el uso de un cromatógrafo gaseoso Hewlett Packard 5890 serie II acoplado a un detector de masa serie 5972 de la misma marca (Figura III-3). La columna utilizada fue una HP-1 MS de 30 metros de largo, 0,25 mm diámetro interno y un espesor de película de una micra. La energía de ionización fue de 70 eV. El volumen de inyección de la muestra fue de 5 μ l y se aplicó un reparto 50:1. La temperatura del horno se programó de la siguiente manera: temperatura inicial 120 $^{\circ}$ C, temperatura final 200 $^{\circ}$ C, velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}$ C /min. Tiempo de análisis total de 20 minutos. Se utilizó helio como gas portador con un flujo constante de 0,8 ml / min. La temperatura del inyector fue de 200 $^{\circ}$ C. La presión en la cabeza de la columna fue de 5 psi.



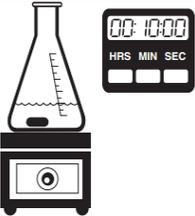
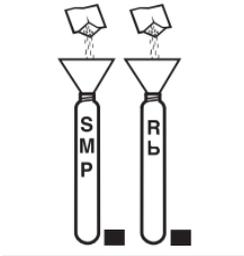
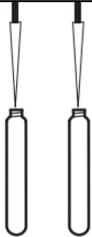
Figura III-3 Equipo de cromatografía gaseosa utilizado.

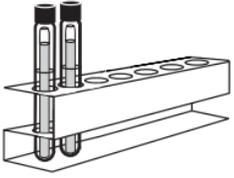
III-2.1.4 Carbono orgánico total

Para determinar el carbono orgánico total (TOC) de la muestra se utilizó un set de Reactivos (Hach Método 10129)¹³⁵.

La concentración total de carbono orgánico se determina utilizando una solución de la muestra levemente acidificada para eliminar el carbono inorgánico, dicha solución es colocada en un vial con persulfato en medio ácido y es digerida a 105°C por dos horas. El dióxido de carbono desprendido difunde hacia una ampolla que contiene un indicador de pH. La absorción de dióxido de carbono en la solución de indicador forma ácido carbónico. El ácido carbónico cambia el pH y por lo tanto el color de la solución indicadora. El cambio de color está relacionada con la cantidad original de carbono presente en la muestra, por lo tanto, con un espectrofotómetro se puede determinar la variación en la absorción del indicador y así la cantidad de carbono de la muestra.

A continuación se detalla el procedimiento experimental:

	Se colocan 10 ml de la muestra en un erlenmeyer con 2 ml de buffer de pH=2 y se agita por 10 min.
	Se toman dos tubos de digestión (incluidos en el set), uno es rotulado como muestra (SMP) y el otro como blanco (Rb). Se le agregan, a cada uno, un sobre de persulfato en polvo (incluido en el set)
	Se adicionan 3 ml de muestra al tubo SMP y 3 ml de agua libre de carbono al tubo Rb.

	<p>Se coloca una ampolla de indicador (incluida en el set) dentro de cada tubo separando la parte superior como lo indica la figura y se sella el tubo con su tapa correspondiente.</p>
	<p>Se colocan los tubos en el horno de digestión por dos horas a 105 °C</p>
	<p>Una vez finalizada la digestión se retiran cuidadosamente los tubos del reactor y se los deja una hora en reposo para que se enfríen.</p> <p>Luego se extrae la ampolla con el indicador y se mide la absorbancia a 598 nm de la muestra y del blanco.</p>

Para poder determinar las ppm de carbono de cada muestra, previamente fue necesario realizar una curva de calibración en donde se utilizaron soluciones patrones de ftalato ácido de potasio como muestras.

III-2.2 SISTEMAS DE RADIACION UTILIZADOS PARA LA DEGRADACIÓN DE INSECTICIDAS

III-2.2.1 Equipo de fotólisis con radiación UV

Se utilizó un reactor de marca Rayonet como el que se muestra en la Figura III-4. El mismo tiene una capacidad máxima de 16 lámparas de 8 W cada una, estas poseen un máximo de emisión a 364 nm, ubicándose las mismas en la periferia interior en forma circular, en la parte central tiene una calesita que gira a una velocidad constante con capacidad para 10 tubos y un ventilador alojado en la parte inferior del reactor para disipar el calor producido por las lámparas.



Figura III-4:Reactor Rayonet

Para determinar la cantidad de fotones que llegan a la muestra en los experimentos de Foto-Fenton se utilizó el método actinométrico desarrollado por Parker y Hatchard^{136,137}. Se utilizó una solución de ferrioxalato de potasio ($K_3Fe(C_2O_4)_3$) en medio ácido, el $K_3Fe(C_2O_4)_3$ absorbe toda la radiación incidente menor a 490 nm y en este proceso de absorción el Fe^{3+} reduce a Fe^{2+} :



La cuantificación del Fe^{2+} se realiza por espectrofotometría UV-Vis utilizando la 1,10 Fenantrolina (phen) como especie reveladora (reacción III-2), permitiendo así determinar la cantidad de fotones que absorbió la muestra.



El $K_3Fe(C_2O_4)_3$ se sintetizó en el laboratorio de la siguiente manera:

- Se mezclaron 60 ml de $K_2C_2O_4$ 1,5 M con 30 ml de $FeCl_3$ 1,5 M.
- Se agitó la mezcla en la oscuridad por 30 minutos y se dejó reposar por 6 horas
- El precipitado verde de $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ se recristalizó en agua 2 veces.

Para la determinación de la cantidad de fotones incidentes se colocaron 3 tubos de ensayo en el Rayonet con 5 ml de $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ 0,15 M, se encendieron las lámparas y por cada minuto de radiación se sacó un tubo.

De cada tubo irradiado se extrajeron 0,1 ml de solución y se los colocó en un matraz de 10 ml con solución reveladora. Esta solución está compuesta por: Acetato de sodio (0,5 M), ácido sulfúrico (0,5 M) y phen (0,2% p/v).

Luego de esperar media hora en la oscuridad para que se lleve a cabo la formación del complejo, se tomó el espectro de absorción de cada solución reveladora (ver Figura III- 6).

La cantidad de Fe^{2+} formado en cada tubo se calculó con la siguiente ecuación:

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{6,02 \cdot 10^{20} \times V_1 \times V_3 \times Abs_{510}}{V_2 \times l \times \epsilon}$$

Donde:

V_1 es el volumen de solución irradiada (5 ml)

V_2 es la alícuota que se extrajo de la solución irradiada para hacer la revelación (0,1 ml)

V_3 es el volumen final en que es diluida la alícuota extraída de cada tubo (10 ml)

Abs_{510} es la absorbancia medida a 510 nm

l es el largo de la cubeta utilizada para las medidas espectrofotométricas

ϵ es el coeficiente de absorción molar del complejo Fe^{2+} -phen ($11100 M^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Con el valor de $n_{Fe^{2+}}$ obtenido se puede calcular la cantidad de fotones absorbidos por la siguiente ecuación:

$$I_0 = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\Phi_{Fe^{2+}} \cdot t}$$

Donde $\Phi_{Fe^{2+}}$ es el rendimiento cuántico de formación de Fe^{2+} ($\Phi_{Fe^{2+}}=1,21$ a 366 nm) y t es el tiempo de exposición a la luz.

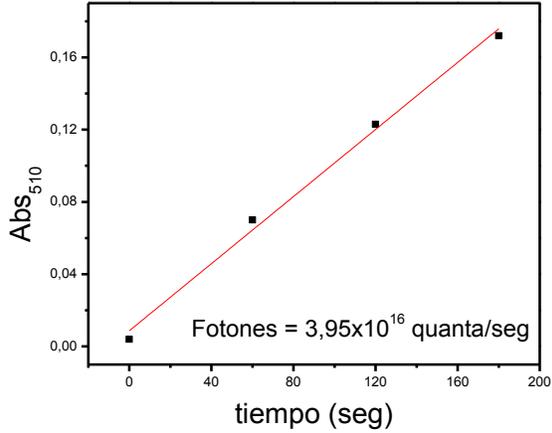


Figura III- 5: Absorbancia del complejo Fe(phen)_3^{2+} a 510 nm vs distintos tiempos de exposición a la radiación.

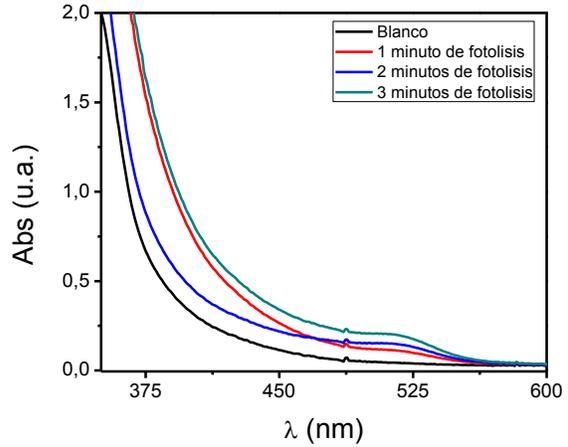


Figura III- 6: Espectros de absorbancia del complejo Fe(phen)_3^{2+} a distintos tiempos de exposición a la radiación.

III-2.2.2 Equipo de fotólisis con luz solar simulada

El simulador solar fue montado en nuestro laboratorio (Figura III-7). Como fuente de radiación utilizamos una lámpara de cuarzo halógena con filamento de tungsteno de 150 W de potencia. La ubicación de la celda de reacción se colocó a una distancia específica de la lámpara, donde la intensidad de energía por metro cuadrado es similar a la que entrega el sol en un día de verano al mediodía ($1000\text{-}1200 \text{ W/m}^2$)¹³⁸

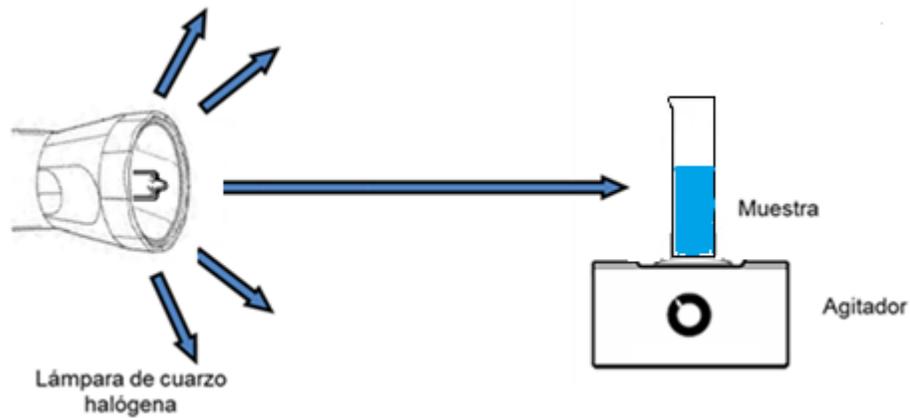


Figura III-7: Esquema simplificado del simulador solar utilizado

III-3 SISTEMAS UTILIZADOS PARA LA CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS

III-3.1 ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN IR (FTIR)

Para obtener los espectros IR, en todos los casos se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo BRUKER TENSOR 27 (Figura III- 8) y como soporte se utilizó bromuro de potasio anhidro.



Figura III- 8: Espectrofotómetro FTIR utilizado

III-3.2 FLUORÓMETRO

Las medidas de emisión de fluorescencia de estado sólido fueron tomadas en un Espectrofluórometro Spex- FluoroMaxTM (Figura III- 9). El equipo cuenta con una lámpara de xenón, en un compartimiento especial para operación libre de ozono, de 150 W como fuente de excitación. El rango óptico de excitación va desde 220 nm a 600 nm y emisión de 290 nm a 850 nm. El equipo consta de un *software* de análisis DM 3000 3.2. Los espectros excitación y emisión se determinaron utilizando celdas de cuarzo para fluorescencia de 1cm de paso óptico.



Figura III- 9: Espectrofluórometro utilizado

III-4 MÉTODOS DE FOTÓLISIS DE ESTADO ESTACIONARIO

III-4.1 FOTÓLISIS SENSIBILIZADA

Las medidas de fotooxidación en condiciones estacionarias (con fuente de irradiación continua) se realizaron irradiando con luz visible soluciones del sustrato fotooxidable (Q) en presencia del sensibilizador. Las mediciones fueron seguidas, por consumo de oxígeno y de sustrato. De esta manera, la degradación de los Q puede ser atribuida a su reacción con los estados electrónicamente excitados de los colorantes o con las especies EROs generadas por los sensibilizadores (mecanismos tipo I o II, ver Figura I- 10). Las determinaciones se realizaron de la siguiente manera:

III-4.1.1 Consumo de sustrato

En las experiencias de fotólisis estacionaria por consumo de sustrato se empleó un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 en modo cinético, a este se le colocó un portacelda especialmente diseñado para facilitar la toma de espectros de absorción a lo largo del tiempo de fotólisis (Figura III- 10 A)¹³⁹. Dicho portacelda posee como fuente de iluminación 2 lámparas LED de colores intercambiables de manera tal de lograr la absorción de luz únicamente por el colorante. Por lo tanto, cuando se trabajó con rosa de bengala (RB) se colocaron dos LEDs verdes (emisión a 465 ± 30 nm, Figura III- 10 B) mientras que para trabajar con Riboflavina (Rf) se emplearon dos LEDs azules (emisión a 510 ± 45 nm, Figura III- 10 B), de esta manera los Q estudiados no absorben radiación emitida por los LEDs dado que presentan bandas de absorción en la región UV.

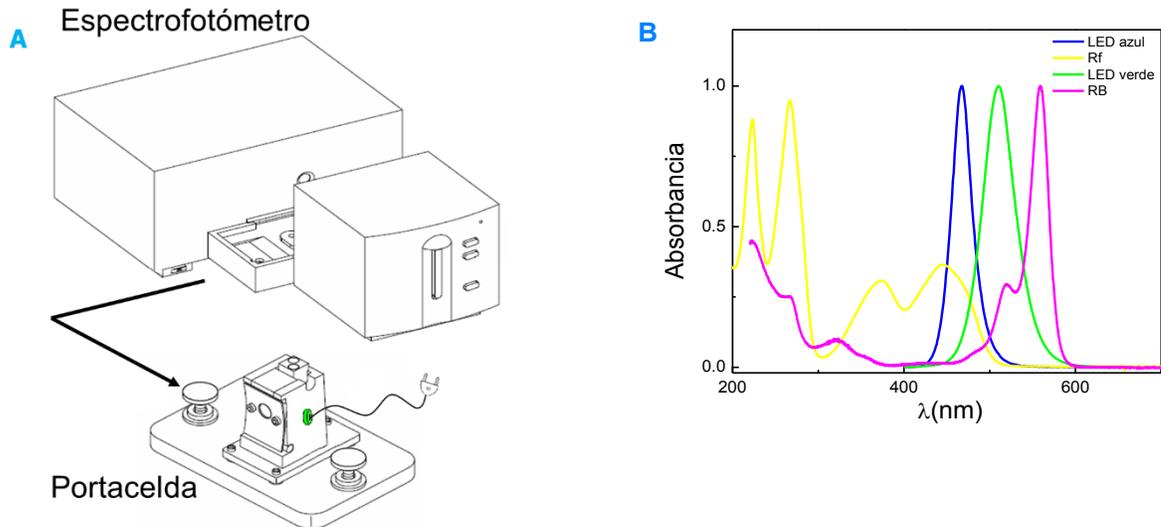


Figura III- 10 (A) Diagrama del portacelda diseñado para de consumo de sustrato. (B) Espectros de absorción normalizados de los colorantes utilizados y espectros de emisión de los LEDs empleados en las experiencias de fotodegradación sensibilizada por consumo de sustrato.

III-4.1.2 Consumo de oxígeno

Las medidas de consumo de oxígeno se realizaron en un equipo de fotólisis montado en nuestro laboratorio (Figura III- 11). El mismo consta de las siguientes partes:

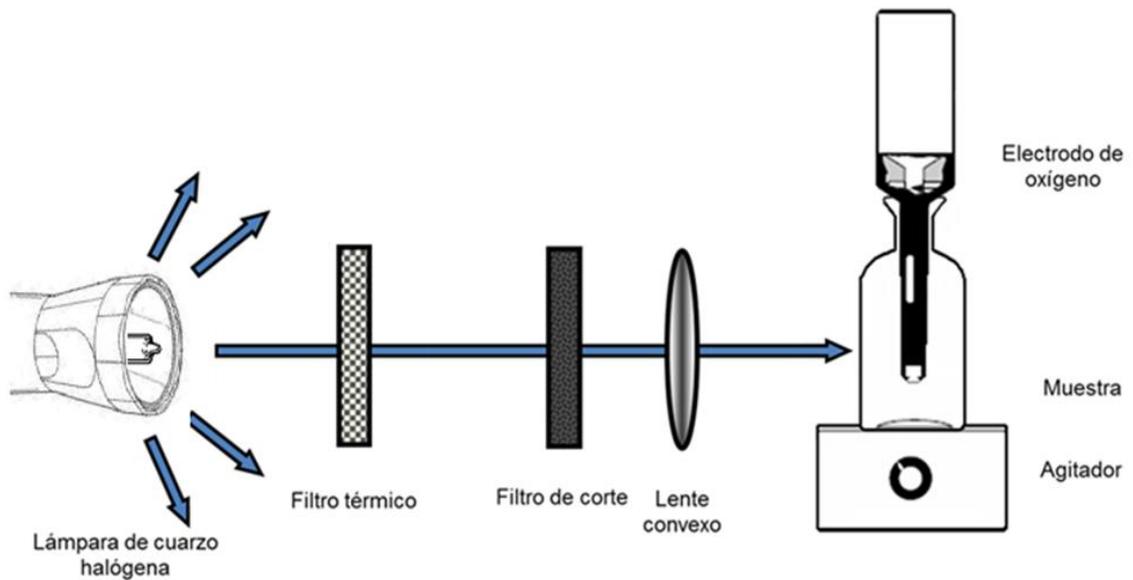


Figura III- 11: Diagrama del equipo de consumo de Oxígeno.

Fuente de irradiación

continua: se utilizó una lámpara de cuarzo halógena con filamento de tungsteno de 150 W de potencia, cuyo espectro de emisión describe una curva suave y continua que abarca todo el espectro visible e infrarrojo cercano, emitiendo también parte de radiación UV, Figura III- 12 ¹⁴⁰

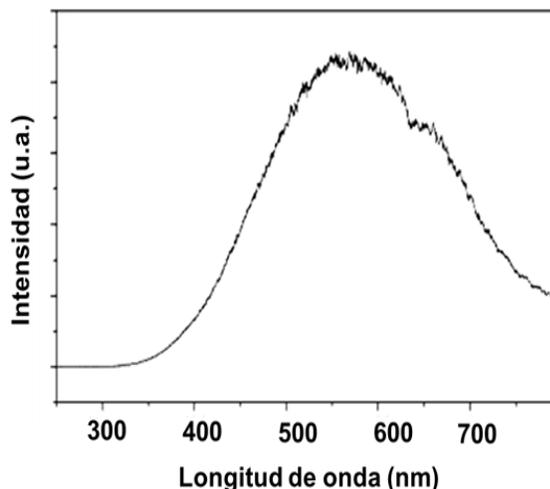


Figura III- 12: Espectro de emisión de una lámpara de cuarzo-tungsteno halógena. Figura extraída de LOT-Oriel Group Europe., 2012.

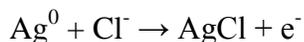
Filtro de corte: se utilizó un filtro de vidrio de corte a 320 nm cuando se utilizó Rf y de 345 nm para RB, es decir, que solo permite el paso de radiación de longitudes de onda superiores a las mencionadas, con lo cual se evita que el sustrato fotooxidable absorba radiación y que solamente absorba el sensibilizador.

Lentes: se emplearon lentes convexas con la finalidad de focalizar en un área pequeña, la emisión dispersa de la lámpara.

Electrodo específico para oxígeno disuelto: se empleó un electrodo de oxígeno ThermoOrion97-08, el cual es un dispositivo polarográfico del tipo descrito por primera vez por Clark en 1956 ¹⁴¹. Consiste de un par de electrodos de plata polarizados y un electrolito separados de la muestra por una membrana permeable a los gases. El oxígeno difunde a través de la membrana del electrodo y es reducido a iones hidroxilo en el cátodo de plata de acuerdo con la siguiente reacción:



Los electrones necesarios para este proceso son provistos por una reacción en el ánodo de plata. Debido a que el electrolito contiene iones cloruro, la reacción ocurre de la siguiente manera:



III-4

A cualquier temperatura dada, la corriente que fluye entre el cátodo y el ánodo es directamente proporcional al nivel de oxígeno fuera de la membrana. La corriente producida por la reducción del oxígeno es convertida a voltaje de manera tal que la señal de salida del electrodo pueda ser utilizada por un medidor de pH para proveer una lectura directa de ppm de O₂ en la escala de pH.

El rango de detección de este electrodo es de 0 ppm a 14 ppm, la temperatura óptima de trabajo puede variar de 15 a 35°C, entre dichas temperaturas la precisión del electrodo es de ± 0,05 ppm¹⁴². Se trabajó bajo agitación continua para garantizar la homogeneidad de la solución y la incidencia lumínica durante toda la experiencia.

III-5 MÉTODOS RESUELTOS EN EL TIEMPO PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE ESPECIES TRANSITORIAS

III-5.1 DETERMINACIÓN DE TIEMPOS DE VIDA (τ) DE EMISIÓN DE (O₂(¹Δ_g))

La constante total para la desactivación de oxígeno singlete se define como la suma de las constantes de velocidad de desactivación física al estado fundamental (k_q) y las constantes de quenching químico o reactivo (k_r) (ver sección I-2.1.1):

$$k_t = k_q + k_r \quad \text{III-5}$$

Dado que la molécula de O₂(¹Δ_g) se encuentra en un estado excitado desde el cual puede emitir radiación, las medidas dinámicas para la determinaciones de las constantes de desactivación global de O₂(¹Δ_g) (k_t) por los sustratos, se realizaron por detección de la fosforescencia del O₂(¹Δ_g) a 1270 nm resuelta en el tiempo (TRPD), para esto se usó espectrofotometría cinética láser (Figura III- 13)⁶⁴

Como fuente de excitación se utilizó un láser Nd: YAG Spectron, SL 400 a 532 nm (cuando se utilizó Rosa de Bengala como sensibilizador). El ancho típico de pulso del láser es

de 8 ns. La radiación emitida por el $O_2(^1\Delta_g)$ (principalmente 1270 nm) fue detectada en ángulo recto con un detector amplificador Judson J16/8Sp de germanio.

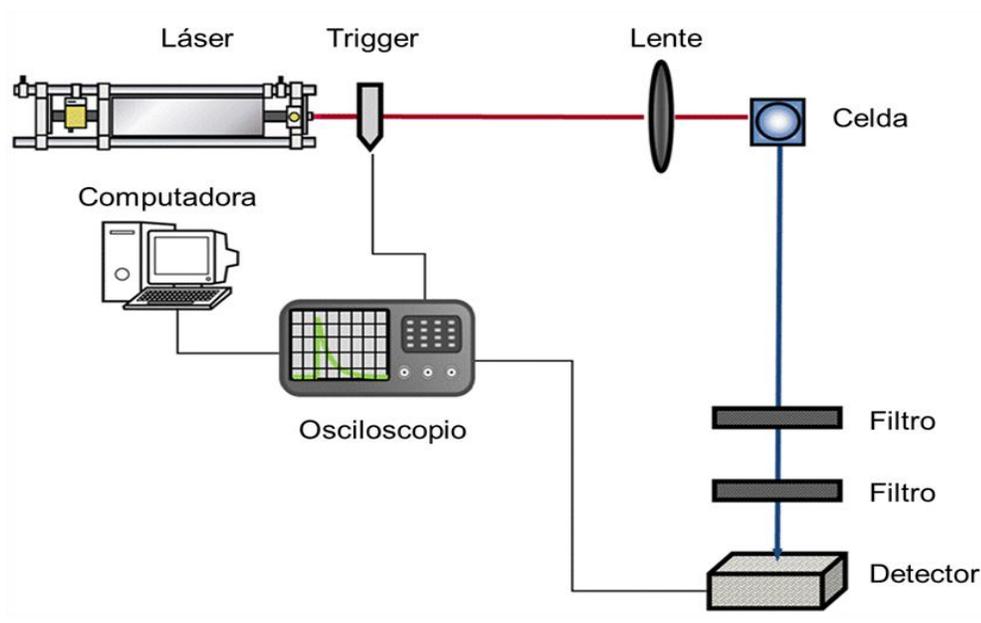


Figura III- 13: Diagrama del equipo para TRPD

El detector cuenta con un sistema interno de filtros apropiados para aislar la radiación espúrea ambiental y también posible fluorescencia del sensibilizador. La salida del detector fue acoplada a un osciloscopio digital y a una computadora que permitió el procesamiento de las señales.

III-5.2 DETERMINACIÓN DE TIEMPOS DE VIDA Y ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE ESPECIES TRANSITORIAS RESUELTOS EN EL TIEMPO

La determinación del tiempo de vida de R_f en su estado excitado triplete se realizó empleando la técnica *láser flash fotólisis (LFP)* y usando un láser de Nd: YAG (Quantel) como fuente de excitación. En este equipo el haz del láser fue desenfocado con la finalidad de cubrir todo el paso óptico (10 mm) del haz analizador proveniente de una lámpara de xenón de 150 W (Figura III- 14). El haz de excitación se encuentra orientado a 90° respecto de la luz analizadora. Con el fin de trabajar el tubo fotomultiplicador de forma pulsada y a fin de evitar la fotodegradación de la muestra por la absorción de la radiación de la lámpara analizadora, se coloca en el camino del haz de excitación un obturador (shutter) cuya apertura está sincronizada con la frecuencia de disparo del láser. La radiación transmitida por la muestra es

recibida por el monocromador y detectada luego en el fotomultiplicador, donde es transformada a una señal eléctrica.

Los experimentos fueron realizados utilizando celdas de cuarzo rectangulares con geometría de ángulo recto. Se implementó un sistema de flujo constante de muestra con la finalidad de asegurar la incidencia de cada disparo del láser sobre solución renovada. Para ello se utilizó una bomba peristáltica Master Flex C/L, Cole Parmer, Modelo 77122-22 de velocidad variable (50-300 RPM) y con una velocidad de flujo de 5,3 - 32 mL/min. La bomba hizo circular constantemente la solución de trabajo, entre su recipiente contenedor y la celda de cuarzo, en el recipiente contenedor se burbujeaba Ar continuamente durante todo el experimento, para desoxigenar la solución (no mostrado en la figura). Dicha celda consta de orificios de entrada y salida que posibilitaron la circulación del fluido (Figura III- 14 A)

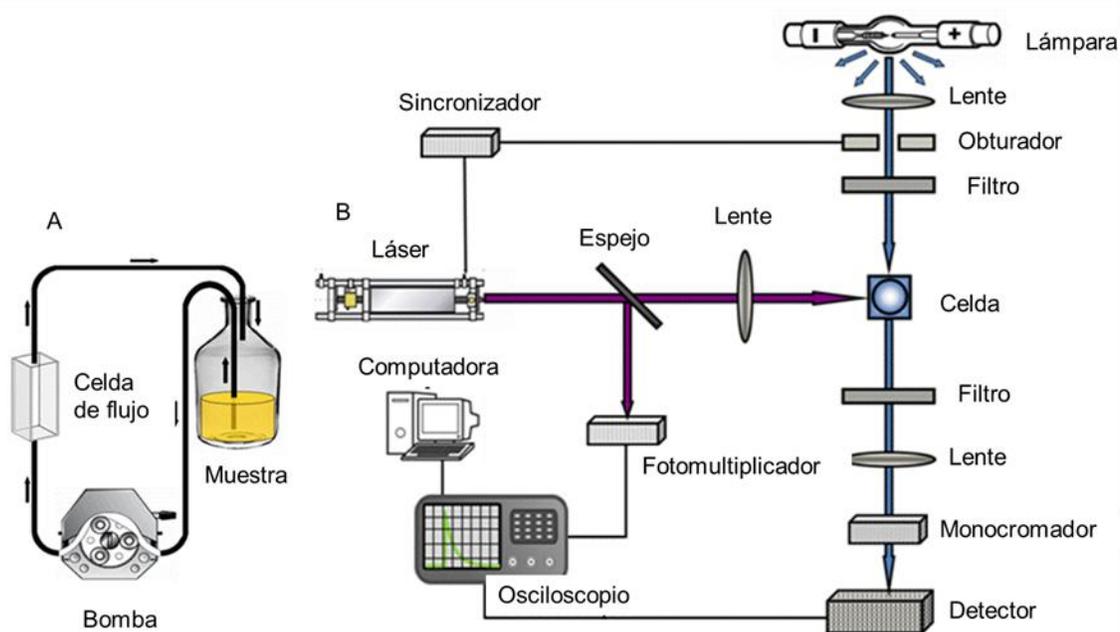


Figura III- 14: (A) Sistema de Flujo Constante. (B) Diagrama del Equipo para Flash Fotólisis.

El sistema de detección consistió en un monocromador PTI acoplado a un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R666. La señal fue adquirida por un osciloscopio HP 54502 donde fue promediada y luego transferida a una PC para su procesamiento mediante un programa de análisis (Microcal Origin) Figura III- 14 B.

Para las experiencias de LFP donde se utilizó Rf como sensibilizador se utilizó el láser Nd: YAG sintonizado a 355 nm como fuente de excitación.

III-6 MÉTODOS CINÉTICOS DE ANÁLISIS

III-6.1 EVALUACIÓN DE LAS k DE VELOCIDAD DE DESACTIVACIÓN TOTAL Y REACTIVA DE $O_2(^1\Delta_g)$.

A continuación en la Figura III-15 se muestra un esquema cinético simplificado, en el que solamente se tiene en cuenta la interacción $O_2(^1\Delta_g)$ y un sustrato fotooxidable dado (Q) ¹⁴³

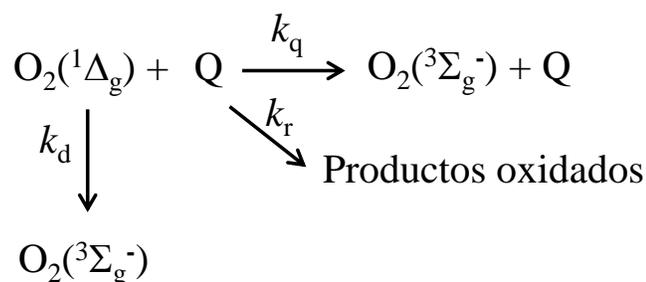


Figura III-15: Posibles mecanismos en la interacción de oxígeno $O_2(^1\Delta_g)$ con Q.

Donde:

Q: sustrato fotooxidable (desactivador ó quencher).

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 $O_2(^1\Delta_g)$ por Q.

k_r : constante de velocidad de desactivación reactiva de $O_2(^1\Delta_g)$ por Q.

k_t : constante de velocidad de desactivación total de $O_2(^1\Delta_g)$ por Q ($k_r + k_q$).

III-6.1.1 Determinación k_r por consumo de oxígeno

Una metodología muy empleada para la determinación de k_r es la introducida por Foote y Ching¹⁴⁴ y es la que se utilizó aquí. Se procedió a la irradiación sensibilizada, de soluciones independientes, de Q y de la referencia (R) en condiciones de pseudo primer orden respecto de ambos (exceso de concentración de oxígeno disuelto). Se siguió el consumo de O_2 a través del tiempo utilizando un electrodo específico para oxígeno, descrito anteriormente (Figura III-11). La referencia empleada en esta experiencia fue furfural alcohol (FFA), que posee un valor conocido e independiente del pH de $k_r(\text{FFA}) = 1,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en H_2O ¹⁴⁵, $k_r(\text{FFA}) = 2,1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en $MeOH$ ¹⁴⁶ y $k_r(\text{FFA}) = 6,02 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ $MeOH/H_2O$ 50:50 V/V¹⁴⁵. Es importante destacar que se trabajó hasta conversiones del sustrato y referencia menores al 10 % con el fin de evitar la interferencia de los productos formados. Además, cabe aclarar que este método para la determinación de la constante de velocidad reactiva de Q con $O_2(^1\Delta_g)$ solo es válido si la estequiometría de la reacción es 1:1.

Este método se aplica empleando soluciones independientes de Q y R, se mide la disminución en la concentración de O_2 disuelto en función del tiempo y se grafica $\ln([O_2]/[O_2]_0)$ vs. tiempo en presencia del sustrato de estudio o bien, del compuesto de referencia. Se obtendrán líneas rectas cuya relación entre pendientes permite el cálculo de k_{rQ} , siempre que se conozca previamente el valor de k_{rR} . (ver III-6)

$$\frac{\text{Pendiente Q}}{\text{Pendiente R}} = \frac{k_{rQ} [Q]}{k_{rR} [R]} \quad \text{III-6}$$

III-6.1.2 Evaluación de k_t de $O_2(^1\Delta_g)$ por TRPD $O_2(^1\Delta_g)$

Mediante la técnica de detección de fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ resuelto en el tiempo se evalúan los tiempos de vida de dicha especie en ausencia (τ_0) y en presencia (τ) de Q¹⁴⁷, en la Figura III-16 se muestra una señal típica del decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm. Dicha señal se obtuvo utilizando RB como sensibilizador y está representado por la Ecuación III-7 simplificada^{147,148}:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau_0} \quad \text{III-7}$$

Donde I_0 representa la intensidad de la luz incidente o intensidad de la señal a tiempo cero, τ_0 el tiempo de vida de $O_2(^1\Delta_g)$ en ausencia de Q y t el tiempo. El ajuste de las trazas del decaimiento a través de esta ecuación permite obtener el valor del tiempo de vida de $O_2(^1\Delta_g)$.

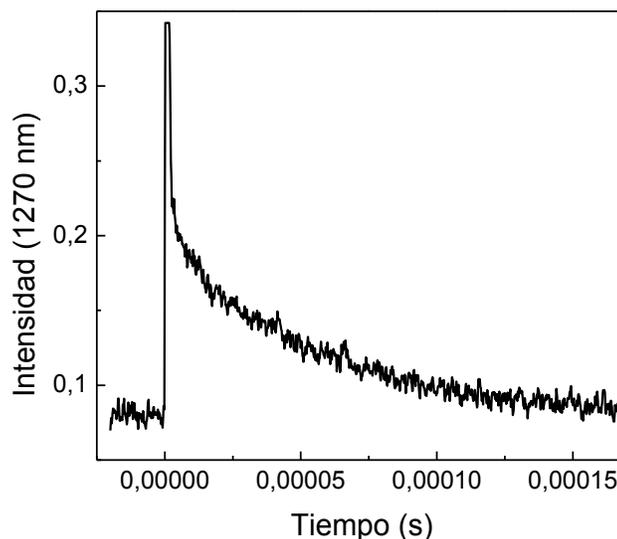


Figura III-16: Señal típica del decaimiento de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$ a 1270 nm en D_2O . Abs (RB) = 0,25 a 532 nm.

Estos decaimientos no requieren métodos de deconvolución debido a que tanto el ancho del pulso del láser como el tiempo de respuesta del sistema de detección (4-5 μs) no interfieren en la medida de tiempos de vida de $O_2(^1\Delta_g)$ (valores típicos $\geq 25 \mu s$). Para el análisis de las trazas de decaimiento se utilizó el programa MicrocalTM OriginTM versión 8. El procesamiento de las señales de decaimiento se lleva a cabo a través de un ajuste por cuadrados mínimos no lineales.

Para evaluar los valores de las constantes de velocidad de desactivación total de $O_2(^1\Delta_g)$ (k_t) por Q, se determinaron los tiempos de vida de $O_2(^1\Delta_g)$ en ausencia (τ_0) y presencia de diferentes concentraciones de Q. Tal como se expresa en la ecuación III-8:

$$k = k_d + k_t \cdot [Q] \quad \text{III-8}$$

Donde k es $1/\tau$ y k_d es $1/\tau_0$. De manera que la ecuación puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_t \cdot [Q] \quad \text{III-9}$$

La intensidad de la fosforescencia del oxígeno singlete es proporcional a su concentración en el sistema, de esta forma graficando la intensidad de luminiscencia en función de tiempo y mediante el ajuste del decaimiento, se puede obtener los valores de τ_0 y τ . Luego, representando el cociente $1/\tau$ vs. $[Q]$ se puede determinar k_t sin que sea necesario determinar el valor de τ_0 ¹⁴⁹.

III-6.2 INTERACCIÓN ENTRE EL ESTADO TRIPLETE DE Rf (³Rf*) Y LOS Q

La interacción del estado triplete excitado del sensibilizador (³Rf*) con los sustratos se estudió mediante láser flash fotólisis.

Esta es una técnica de resolución temporal que permite el estudio espectroscópico y cinético de especies de corta vida (del orden de los mili o microsegundos), también llamadas especies transitorias, las cuales son generadas por el empleo de luz pulsada pudiéndose obtener espectros y decaimientos de dichas especies¹⁵⁰. Las especies transitorias generadas mediante la excitación de la muestra por un pulso láser, pueden ser: tripletes, iones radicales, etc. Estas especies se producen en la concentración suficiente como para generar cambios en las características de absorción de luz, los cuales son detectados por un espectrofotómetro con un arreglo convencional y una fuente de luz continua (ver sección III.5.2)

III-6.2.1 Determinación de ³k_q

La desaparición del estado ³Rf*, generado por el pulso del láser a 355 nm, fue monitoreada a 670 nm donde la interferencia espectral de otras especies resulta insignificante. Los decaimientos fueron realizados a bajas concentraciones de Rf y a una energía del láser lo suficientemente baja como para evitar efectos indeseables tales como la auto-inhibición o la aniquilación triplete-triplete¹⁴⁹. En todos los casos el decaimiento de la señal de absorción del ³Rf* se puede ajustar a un decaimiento de primer orden.

Los tiempos de vida del estado triplete de Rf se determinaron por medio de un ajuste mono-exponencial de la señal de decaimiento de la especie obtenida a una longitud de onda dada, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A_t = A_0 \cdot e^{-t/{}^3\tau} \quad \text{III-10}$$

Donde:

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

A_0 es la absorbancia a t = 0

${}^3\tau$ es el tiempo de vida del estado triplete del sensibilizador.

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

$$A_\lambda = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\log\left(\frac{I_0 - I_a}{I_0}\right) \quad \text{III-11}$$

Donde:

I_t es la intensidad de luz transmitida

I_0 es la intensidad de luz incidente

I_a es la intensidad de luz absorbida

El tiempo de vida del ${}^3\text{Rf}^*$ fue evaluado en presencia (${}^3\tau$) y en ausencia (${}^3\tau_0$) de Q y el valor de la constante de interacción (3k_q) fue determinado a través de un tratamiento de Stern-Volmer utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\frac{{}^3\tau_0}{{}^3\tau} = 1 + {}^3k_q [Q] \quad \text{III-12}$$

$$\frac{1}{{}^3\tau} = \frac{1}{{}^3\tau_0} + {}^3k_q [Q] \quad \text{III-13}$$

Por la representación gráfica de ${}^3\tau_0/{}^3\tau$ vs. $[Q]$ ó $1/{}^3\tau$ vs. $[Q]$ se puede obtener el valor de 3k_q de la pendiente de la recta.

III-6.2.2 Caracterización del estado ${}^3Rf^*$ en presencia y ausencia de Q

Para realizar esta caracterización se realizó el espectro de absorción de las especies transitorias de una solución del Rf y Rf + Q. En este caso también se utilizó la técnica de láser flash fotólisis y al igual que para la determinación de 3k_q , se trabajó con soluciones del colorante Rf en ausencia de oxígeno debido a que el estado fundamental del oxígeno molecular es en general un desactivador eficiente de los estados ${}^1S^*$ y ${}^3S^*$ de moléculas orgánicas.

Los espectros de absorción de transientes se determinaron midiendo los decaimientos a distintas longitudes de onda. En general, las medidas se efectuaron midiendo la señal cada 10 nm hasta cubrir el espectro completo (300-800 nm) y luego se graficaron los cambios de absorbancia de las especies transitorias a un tiempo fijo en función de la longitud de onda.

III-7 DETERMINACIÓN DE MULTIANALÍTOS POR METODOS ESTADISTICOS (MCA)

Este método es una extensión de la calibración por mínimos cuadrados clásicos bivariada. Supongamos que se preparan varias (I) soluciones patrón de los analitos 1,2,...,N puros y se leen las absorbancias de estas I soluciones a J diferentes longitudes de onda. Las correspondientes respuestas instrumentales Y_{ij} (absorbancias de la solución i a la longitud de onda j) se reúnen en la matriz (1) (IxJ) de calibración Y:

$$Y = \begin{pmatrix} Y_{11} & Y_{12} & \dots & Y_{1J} \\ Y_{21} & Y_{22} & \dots & Y_{2J} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ Y_{I1} & Y_{I2} & \dots & Y_{IJ} \end{pmatrix}$$

(1) Las concentraciones de los analitos en las I soluciones de calibrado se agrupan en la matriz (2) de concentraciones de calibración (IxN) X, cuyo elemento genérico X_{in} es la concentración en la mezcla i del analito n:

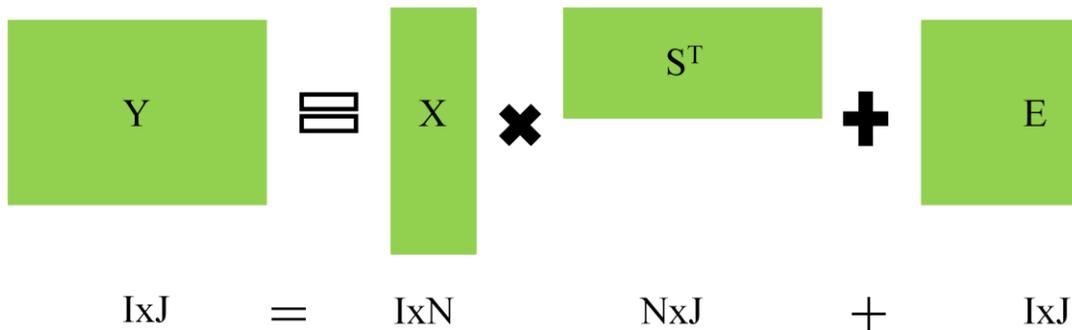
$$X = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1N} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{I1} & X_{I2} & \dots & X_{IN} \end{pmatrix}$$

(2) La etapa de calibración es la determinación de las sensibilidades individuales a cada longitud de onda y se realiza suponiendo que se cumple la ley de Lambert y Beer. Sin embargo debe tenerse en

cuenta en este caso el problema está sobredimensionado. Esto significa que el problema puede plantearse como un conjunto de ecuaciones simultáneas en el que el número de ecuaciones disponible es superior al de incógnitas. En este caso se desea relacionar la concentración con la señal a través de la sensibilidad S_{jn} a la longitud de onda j del analito n . Si se trata de dos analitos, hay $J \times 2$ parámetros a determinar (los valores de todos los coeficientes S_{jn}), y un total de $I \times J$ ecuaciones; dado que en general $I > 2$, el problema está sobredimensionado. En estos casos el criterio que se aplica es el de obtener la solución de cuadrados mínimos, esto es, aquella que minimice el error E del siguiente modelo:

$$Y = X S^T + E \tag{III-14}$$

Donde: S es una matriz ($J \times N$) cuyo elemento genérico S_{jn} es la sensibilidad a la longitud de onda j del analito n . Nótese que se requiere la trasposición de la matriz S en la ecuación III-14, para mantener la consistencia del producto matricial. Las relaciones de tamaño entre las matrices de la ecuación III-14 se muestran en el siguiente esquema:



Esquema que muestra las relaciones de tamaño en la aplicación de la ley de Lambert y Beer a mezclas de multicomponentes.

La solución de cuadrados mínimos de la ecuación III-14 corresponde a la obtención de la matriz \mathbf{S} a partir de esta última, fijando $\mathbf{E} = \mathbf{0}$ (una matriz de ceros del mismo tamaño que \mathbf{Y}). La obtención de \mathbf{S} a partir de la ecuación III-14 no puede hacerse simplemente pre-multiplicando por \mathbf{X}^{-1} , dado que \mathbf{X} no es, en general, una matriz cuadrada, y matrices no cuadradas no pueden invertirse. Para despejar \mathbf{S} se recurre, en primer lugar, a pre-multiplicar ambos miembros de la ecuación III-14 por la matriz traspuesta de \mathbf{X} :

$$\mathbf{X}^T \mathbf{Y} = \mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{S}^T \quad \text{III-15}$$

Como se fija $\mathbf{E} = \mathbf{0}$ en la ecuación III-14 antes de realizar esta operación. El producto $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})$ es una matriz cuadrada (tamaño $N \times N$), y pre-multiplicando por su inversa ambos miembros de la Eq III-15:

$$\mathbf{S}^T = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \quad \text{III-16}$$

Trasponiendo la ecuación anterior para obtener \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = [(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}]^T = \mathbf{Y}^T \mathbf{X} (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \quad \text{III-17}$$

La inversión de la matriz cuadrada $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})$ de la ecuación III-16 requiere que sus líneas (filas o columnas) no sean linealmente dependientes, esto es, combinaciones lineales unas de otras, desde el punto de vista químico, que las concentraciones del analito en las mezclas no estén correlacionadas (por ejemplo, que no aumenten linealmente de una mezcla a otra). Diseñar un conjunto de mezclas con mínima correlación es también parte de la teoría del diseño experimental.

La matriz $[\mathbf{X} (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}]$ funciona como “una especie de inversa” de \mathbf{X} (traspuesta, para ser más exactos). En la literatura se la ha llamado “inversa generalizada de \mathbf{X} ” o simplemente “seudoinversa de \mathbf{X} ”, simbolizándola por \mathbf{X}^+ . Con esta nomenclatura, la ecuación III-17 puede escribirse en forma más compacta:

$$\mathbf{S} = \mathbf{Y}^T (\mathbf{X}^+)^T \quad \text{III-18}$$

Esta última ecuación completa la calibración, lo que provee una matriz de calibración \mathbf{S} para predicciones en muestras futuras. La obtención de \mathbf{S} es análoga al cálculo de la

absortividad molar en calibración univariada, en forma previa a la medición de la señal analítica de muestras incógnita.

III-8 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DEL RADICAL OH CON LOS PYRES POR LASER FLASH FOTOLISIS (LFP)

Los radicales hidroxilo se generan por irradiación laser a 266 nm de una solución de H₂O₂, de esta forma se genera la ruptura del agua oxigenada como lo muestra la siguiente reacción¹⁵¹:



La detección directa del radical formado no es posible con el equipamiento disponible, por lo tanto es necesario utilizar un método indirecto para su detección. Este método utiliza iones tiocianato como atrapadores del OH[•] tal como lo muestra el siguiente mecanismo de reacción¹⁵²:



El (SCN)₂^{•-} producido posee un tiempo de vida que es detectable por nuestro instrumental y posee un máximo de absorción a 475 nm. La absorbancia de los aniones radicales producidos en la reacción III-22 se miden en presencia (A) y ausencia (A₀) del compuesto X al que le vamos a determinar la constante de reacción (k_{OH}). La presencia de X compite con el SCN⁻ por los HO[•] formados (III-23) y de esta manera la cantidad de (SCN)₂^{•-} producido disminuye, (ver Figura III- 17).

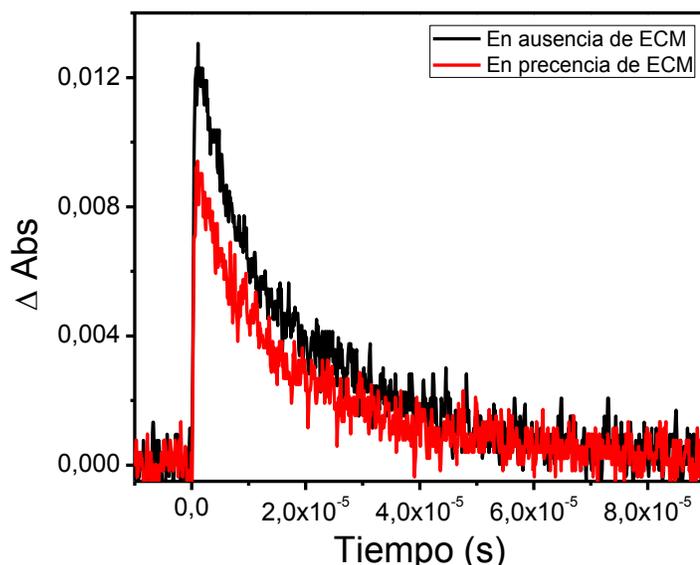


Figura III- 17: Cambios de absorbancia obtenidos a 475 nm en experimentos con $5 \cdot 10^{-3}$ M de KSCN y 0,1 M de H_2O_2 . En ausencia y en presencia de ECM $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Usando la siguiente ecuación:

$$\frac{A_0}{A} - 1 = \frac{k_{OH} \cdot [Q]}{k_2 \cdot [SCN^-]} \quad \text{III-24}$$

Se puede obtener el valor de k_{OH} del gráfico $(A_0/A) - 1$ vs $[Q]$ ^{152,153} ya que se conoce el valor de la constante de velocidad de la reacción entre el KSCN y el HO^\bullet ($k_2 = 1,1 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$).

III-9 ASOCIACIÓN DE LOS Q CON β -CD

Para determinar el valor de la constante de asociación entre Q y β -CD, K_{as} , se utilizó el modelo de Scott ^{154,155}. Este puede aplicarse en casos donde el huésped (Q) presenta un cambio en alguna propiedad física, como por ejemplo absorción UV-Visible o fluorescencia cuando pasa del seno de la solución a la cavidad de la β -CD. Además, se asume que la concentración de Q permanece constante durante la complejación.

En este caso particular se utilizó un método espectrofotométrico donde se mide, manteniendo constante la $[Q]$, como varía la absorbancia en el máximo de absorción de Q a distintas concentraciones de β -CD y se utilizó la siguiente ecuación ^{156,157}:

$$\frac{[Q]_t[\beta\text{-CD}]_t \cdot L}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon} \cdot [\beta\text{-CD}]_t + \frac{1}{K_{as} \cdot \Delta \epsilon}$$

Donde:

$[Q]_t$: es la concentración analítica molar de Q.

$[\beta\text{-CD}]_t$: es la concentración analítica molar de $\beta\text{-CD}$.

ΔA : es la diferencia de absorbancia entre el Q en ausencia y presencia de $\beta\text{-CD}$.

$\Delta \epsilon$: es la diferencia entre la absorptividad molar de Q libre en la solución y la encapsulada en la $\beta\text{-CD}$.

L : paso óptico de la celda en cm.

Si la estequiometría de la reacción de formación del complejo es 1:1, graficando el término $[Q]_t \cdot [\beta\text{-CD}]_t \cdot L / \Delta A$ vs. $[\beta\text{-CD}]_t$, se obtiene una función lineal de la cual se puede determinar la K_{as} .

III-10 SISTEMA DE DEGRADACION EN MEDIO HETEROGENEO

Para analizar la degradación de los INS en presencia de las diferentes películas de TiO_2 , se utilizó el portacelda de la Figura III-18.

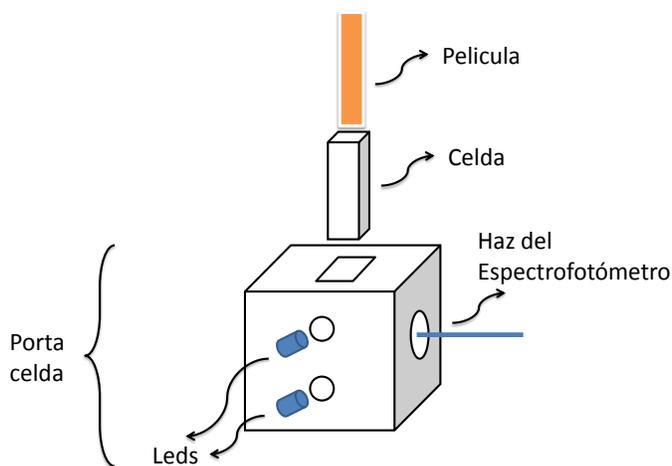


Figura III-18: Sistema montado sobre el Espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 para la degradación de Q en medio Heterogéneo

Para analizar la variación espectral de los INS por espectrofotometría se acopló el porta celda al espectrofotómetro descrito anteriormente.

Para la determinación de parámetros cinéticos de la degradación de los INS por fotocatalisis heterogénea fue necesario el uso de HPLC, mediante el mismo se determinó la variación en la concentración de los INS a distintos tiempos de reacción mediante la extracción de alícuotas de 50 μL de la celda.

III-11 ANÁLISIS DE LOS DATOS CROMATOGRÁFICOS POR HPLC-UV-VIS

A partir de los cromatogramas obtenidos de las distintas moléculas utilizadas, se determinaron las áreas de los picos correspondientes utilizando el software del equipo de cromatografía y también se determinaron los respectivos tiempos de retención. A partir de los datos de tiempos de retención (t_r) como se observa en la Figura III- 19, se determinó el factor capacidad (k') mediante la ecuación III-26:

$$k' = \frac{t_r - t_0}{t_0} \quad \text{III-26}$$

Donde:

t_r = es el tiempo de retención del analito en la columna expresado en minutos (min)

t_0 = es el tiempo de un soluto no retenido en la columna expresado en minutos (min)

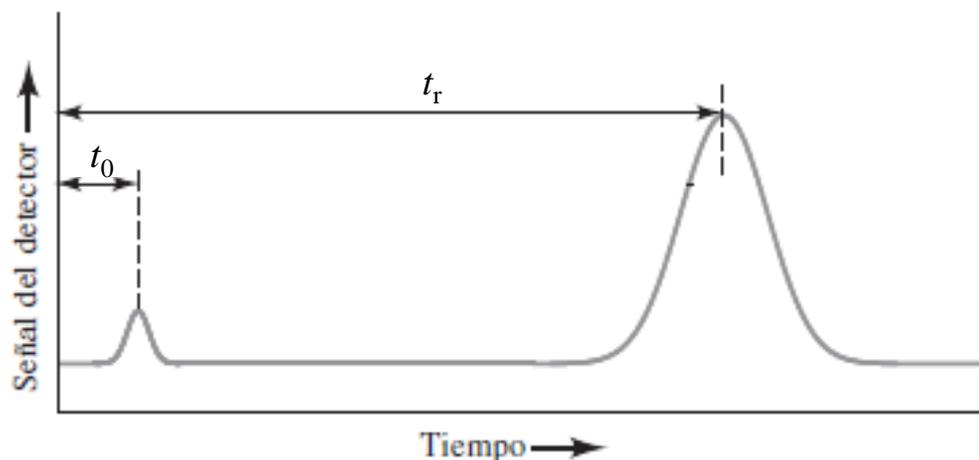


Figura III- 19: Cromatograma de una muestra hipotética.

III-12 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

Las películas de TiO₂ se prepararon mediante la utilización del reactivo comercial Degussa P-25 este material contiene alrededor de 80% rutilo y 20% anatasa.

Con el fin de obtener películas de espesores uniformes y reproducibles, se utilizaron dos procedimientos diferentes en la preparación de las películas:

Procedimiento 1:

Como primer paso se preparó una suspensión de TiO₂ en etanol, por cada 1 gr de TiO₂ se agregó 4 ml de etanol al 96%, luego se lo agita durante 12 hs para que la solución coloidal sea homogénea, luego sobre un vidrio (1 x 5 cm) se aplican tiras de cinta Scotch de 60 μm de espesor en ambos lados del vidrio, las cuales actúan como molde y espaciador. La suspensión coloidal de TiO₂ se agregó con micro pipeta de 50 μl y se dispersó con una espátula de acero inoxidable, que remueve el exceso de la pasta. Después de dejar evaporar el solvente a temperatura ambiente se retiró la cinta y se colocó la película en una mufla a 500°C en aire durante 30 minutos para realizar el proceso de sinterización, formándose una película de TiO₂ adecuadamente adherida sobre el vidrio. En el proceso de sinterizado se forman contactos eléctricos entre las nanopartículas de TiO₂ lo que incrementa la conductividad de la película¹⁵⁸. Además se combustionan y volatilizan los componentes orgánicos de la suspensión, obteniéndose películas delgadas de aproximadamente 70 μm de espesor.

La adsorción del sensibilizador sobre la película de TiO₂ se logró introduciendo el Vidrio/TiO₂ en una solución del colorante (1 mM) en etanol absoluto por 24 horas en oscuridad, obteniéndose así su máxima adsorción sobre el TiO₂. El Vidrio/TiO₂ se coloca inmediatamente después del proceso de sinterizado y cuando se encuentra aún caliente (~ 80 °C) a fin de evitar la adsorción de agua del ambiente sobre el TiO₂. Cuando se retira el vidrio de la solución se lo enjuaga repetidas veces con etanol absoluto con la finalidad de eliminar los restos de colorante que no estén adsorbidos en la película de TiO₂ y se lo deja secar a temperatura ambiente.

Procedimiento 2:

Al igual que el procedimiento 1 se prepara una solución coloidal de TiO_2 , pero en la misma solución se le agregan 10 mg del sensibilizador, de esta forma se genera una solución coloidal de TiO_2 más sensibilizador, luego se procede de la misma forma que el procedimiento 1, pero en vez de sinterizar a 500°C se lo hace a 180°C para que no se descomponga el sensibilizador.

III-13 DETECCIÓN DE $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ POR UN DERIVADO DEL ANTRACENO

Una sonda cualitativa muy utilizada para detectar la formación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en solución acuosa es el 2,2'-(antraceno-9,10-diil)bis(metilmalonato) de tetra sodio (ABMM) ¹⁵⁹. En presencia de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ el ABMM reacciona formando un 9,10-endoperóxido (Figura III- 20) y esto hace que su absorbancia decrezca a medida de que avanza la reacción. Se sigue por espectrofotometría el decaimiento del ABMM a 378 nm en presencia de nuestro supuesto productor de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ (películas sintetizadas), si la absorbancia disminuye a medida que el tiempo de reacción transcurre se puede afirmar que se está produciendo $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ en el medio.

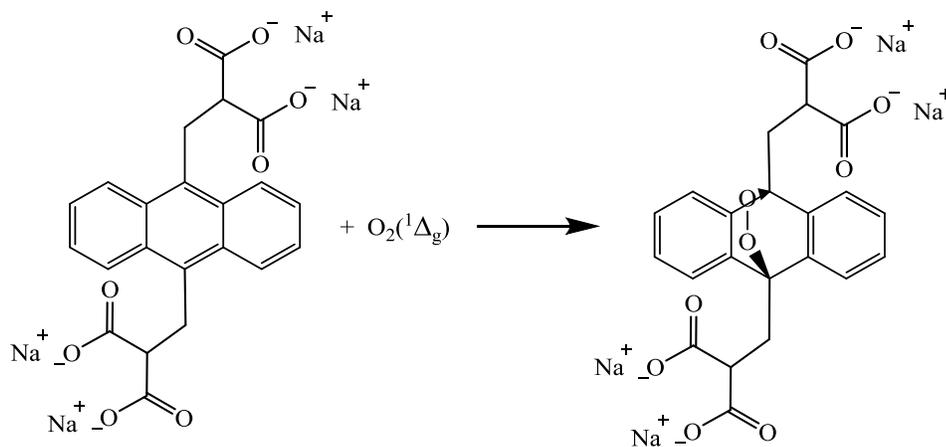


Figura III- 20: Reacción del ABMM con $\text{O}_2(^1\Delta_g)$.

El ABMM se sintetizó en el laboratorio a partir de 2,2'-(antraceno-9,10- diil)bis(ácido metilmalónico) (ABMA, 20 mg, 0,048 mmol) y NaOH (15 mg, 0,275 mmol) en 1,5 ml de agua. La mezcla de reacción se sonicó durante 10 min y se añadieron 3 mL de etanol para precipitar el producto (ABMM). El sólido obtenido se lavó tres veces con alcohol etílico absoluto y se secó bajo presión reducida. ABMM se obtuvo con un rendimiento del 85% (20 mg). Los datos espectroscópicos coinciden con los informados previamente por Mora et. al.

160

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y CONCLUSIONES PARCIALES

INSECTICIDAS DE LA FAMILIA DE LOS PIRETROIDES

IV.1 GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

Las piretrinas y los piretroides se utilizan en numerosas formulaciones para el control de plagas de insectos en animales y en el medioambiente. Para mejorar su actividad insecticida la mayoría las piretrinas y muchos piretroides se combinan con un sinergista, como butóxido de piperonilo, N-octilbiciclohepteno dicarboximida, sulfóxido, sesamina, e isosafrol (que también pueden inhibir la oxidación microsomal). Algunas formulaciones incluyen insecticidas adicionales, repelentes de insectos o ambos, y muchos contienen solventes de hidrocarburos. Los aerosoles de piretroides pueden estar basados en agua o, alternativamente, en alcohol (lo que aumentará la toxicidad general). Desafortunadamente, los aerosoles que contienen alcohol pueden ser problemáticos, particularmente en gatos y en animales que son alérgicos a este tipo de compuestos. Las concentraciones de piretroides varían de 0,05 a 0,2% en productos listos para usar, mientras que los concentrados para dilución normalmente están formulados para contener no más del 2% de ingrediente activo. Los piretroides sintéticos se usan extensamente contra una amplia gama de ectoparásitos en animales grandes y pequeños en diferentes formulaciones, que incluyen ampollas, aerosoles, polvos y champús. La mayor parte de los piretroides se utilizan en medicina veterinaria, especialmente en perros y gatos.

Más información con respecto a las generalidades y antecedentes de los piretroides estudiados en la presente tesis se puede encontrar en la Introducción (sección: antecedentes del tema).

IV-2 RESULTADOS Y DISCUSIONES

IV-2.1 ESPECTROS UV DE LOS PYRES

En la Figura IV- 1 se muestran los espectros de absorción de los PYRES en MeOH/H₂O 50 % v/v, los cuales presentan su absorción en la zona UV del espectro electromagnético. Sólo la radiación UV-C (100-280 nm) es capaz de ser absorbida por este tipo de compuestos. Esto deja claro que al irradiar soluciones de los PYRES con radiación UV-A, UV-B y visible, no puede producir transformaciones químicas en estas moléculas.

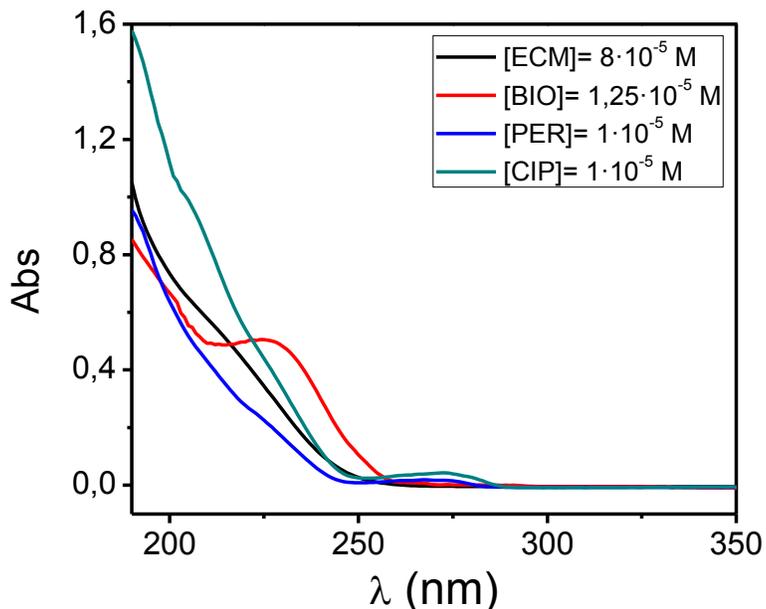


Figura IV- 1: Espectros de absorción de los PYREs en MEOH/H₂O 50% v/v

IV-2.2 FOTODEGRADACIÓN SENSIBILIZADA DE PYRES POR RIBOFLAVINA (Rf)

Para evaluar la posible fotodegradación sensibilizada de los PYREs por Rf se realizaron diferentes experimentos de fotólisis estacionaria de soluciones de Rf + PYREs donde la radiación era absorbida solo por Rf y se monitoreó el avance de la reacción por espectroscopía UV-Vis (consumo de sustrato). Como la degradación de los PYREs puede provenir de la reacción de estos con los estados electrónicamente excitados de Rf o bien de las EROs generadas en el proceso, se realizaron todos los experimentos necesarios para dilucidar los detalles del mecanismo de reacción entre Rf y los PYREs.

IV-2.2.1 Consumo de Sustrato

Como se muestra en la Figura I- 16 Rf puede generar, por absorción de luz, distintas especies reactivas como ser: ¹Rf*, ³Rf* y distintas EROs que pueden dar origen a la degradación de los PYREs. Como primer paso se realizó una experiencia cualitativa para ver si Rf es capaz de degradar a los PYREs por consumo de sustrato descrito en la sección III-3.1.1. Dicha técnica es útil para averiguar si nuestro sustrato es afectado por alguna de las

especies reactivas que produce Rf, este efecto se puede visualizar por espectrofotometría. Los cambios espectrales que sufren los PYREs en presencia de Rf a distintos tiempos de irradiación se muestran en la Figura IV- 2.

Por otra parte se realizó un consumo de sustrato en presencia de SOD, inhibidor selectivo del $O_2^{\cdot-}$, para ver si este radical está involucrado en la degradación de los PYREs. Los resultados de estas experiencias se encuentran en los gráficos insertos de la Figura IV- 2.

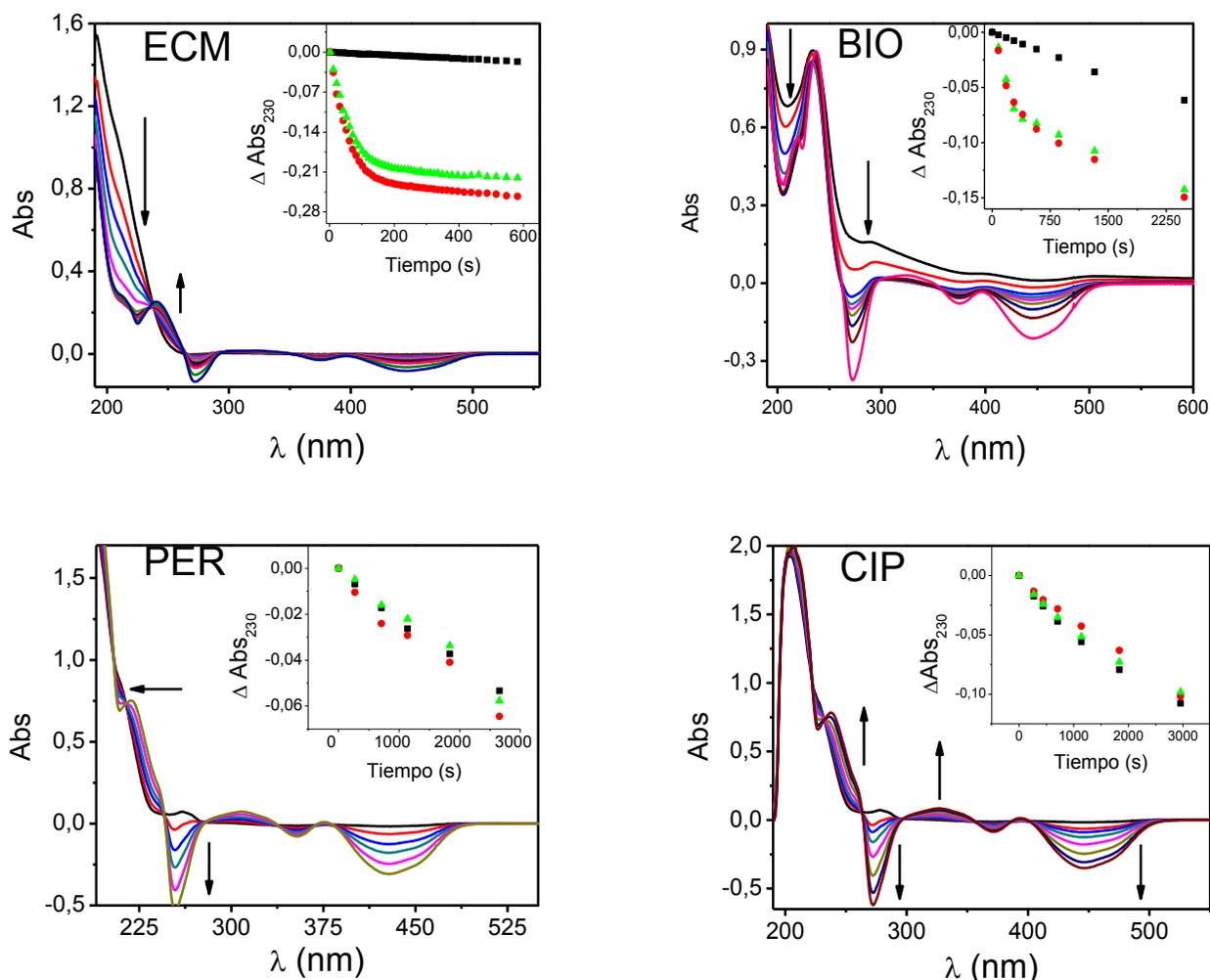


Figura IV- 2: Espectros de los diferentes PYREs en presencia de Rf, usando como línea de base Rf. Gráfico Inserto: Cambios de absorbancia en función del tiempo de irradiación para: Rf a 230 nm (■), PYREs a 230 nm en Rf (●), PYREs a 230 nm en Rf y

SOD (▲). [PYREs]₀ = 20 μM, [SOD]₀ = 50 nM. Solvente: MeOH/H₂O 50 %v/v. Fuente de iluminación 2 LEDs Azules (emisión a 465 ± 5 nm), potencia total 80 mW.

En todos los casos se observan cambios espectrales a medida que aumenta el tiempo de irradiación pero cuando comparamos las absorbancias a 230 nm (zona donde absorben los PYREs) de las tres soluciones (Rf sola, Rf + PYRE y Rf + PYRE y SOD) vemos que solo ECM y BIO presentan cambios significativos. Estos cambios pueden deberse a reacción de ECM y BIO con los estados excitados de Rf o con las EROs generadas a partir del ³Rf*. La ausencia de cambios espectrales por parte de PER y CIP estarían indicando una nula o muy baja reactividad frente a las especies reactivas mencionadas previamente.

Como se dijo anteriormente, el ³Rf* genera el O₂*⁻ con un rendimiento cuántico de 0,008 (reacción 10 de la Figura I- 16) y este puede reaccionar con el PYRE para dar productos. Para evaluar la posible reacción entre PYRE y O₂*⁻ se realizaron mediciones de consumo de sustrato de soluciones de Rf + PYREs en presencia de SOD, solo en el caso de ECM se puede apreciar una muy ligera variación.

A continuación en la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos

Insecticida	Consumo de sustrato	Efecto del O₂*⁻
ECM	+	±
BIO	+	-
PER	-	-
CIP	-	-

Tabla IV- 1: Datos de fotólisis sensibilizada de PYREs en Rf por consumo de sustrato. En MeOH/H₂O 50% v/v. Dónde: ± se observan leves cambios, + se observan cambios, - no se observan cambios.

En resumen, los resultados obtenidos (Tabla IV- 1) indican que la fotólisis sensibilizada con Rf solo afecta a ECM y BIO. Por otra parte se puede concluir que el O₂*⁻ no produce un efecto significativo en la velocidad de degradación de ningún PYRE lo que estaría indicando que la especie O₂*⁻ no reacciona significativamente con los PYREs.

IV-2.2.2 Consumo de oxígeno

Otro experimento realizado para dilucidar detalles del mecanismo de degradación de los PYREs por Rf, es el de consumo de O_2 descrito en la sección III-4.1.2. Estas experiencias nos permiten averiguar indirectamente, si alguna especie reactiva del oxígeno es responsable de la degradación de los PYREs.

En la Figura IV- 3 se muestra la velocidad de consumo de oxígeno de los diferentes PYREs en solución de Rf. Como puede observarse, solo ECM y BIO producen cambios en la velocidad de consumo de oxígeno. Tanto PER como CIP tienen la misma velocidad de consumo de O_2 que la Rf sola (ver inserto de la Figura IV- 3), esto indica que ninguno de los dos reacciona con las EROs producidas por Rf. Estos resultados son congruentes con los resultados obtenidos por consumo de sustrato.

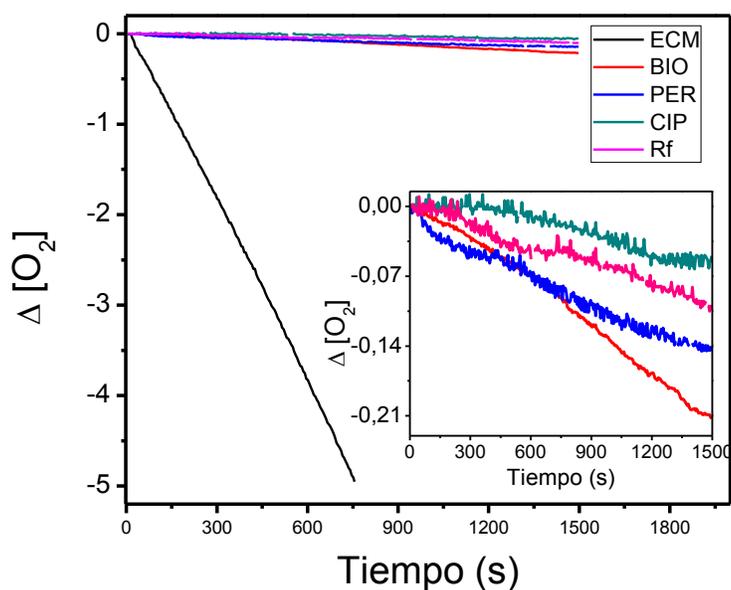


Figura IV- 3: consumo de oxígeno vs tiempo de irradiación en soluciones de Rf ($Abs_{445} = 0,45$) y Rf ($Abs_{445} = 0,45$) + [PYREs] = 500 μ M en 50% MeOH/ H_2O , sistema de agitación. Fuente de irradiación: lámpara halógena de 150 W. Inserto: consumo de oxígeno vs tiempo de irradiación de todos los PYREs excepto ECM.

El consumo de O_2 en estos experimentos puede deberse a la reacción del PYRE con el $O_2(^1\Delta_g)$ o con algún radical de la Rf, que posteriormente consume el O_2 del medio para

regenerarse (reacciones 15 y 20 de la Figura I- 16). Debido a que solo ECM y BIO dieron resultados positivos, se siguió avanzando en la dilucidación del mecanismo de degradación por Rf de estos PYRES.

La constante de velocidad de degradación de ECM y BIO por $O_2(^1\Delta_g)$ se midió utilizando el método de Foote y Ching, un método comparativo descrito en la sección III-6.1.1 que utiliza Rosa de Bengala (productor solo de $O_2(^1\Delta_g)$) y un compuesto de referencia (Fulfulril Alcohol) del que se conoce su valor de constante de velocidad para la reacción con el $O_2(^1\Delta_g)$. En la Figura IV- 4 y Figura IV- 5 se muestran la velocidad de consumo de O_2 en solución de Rosa de Bengala para ECM y BIO.

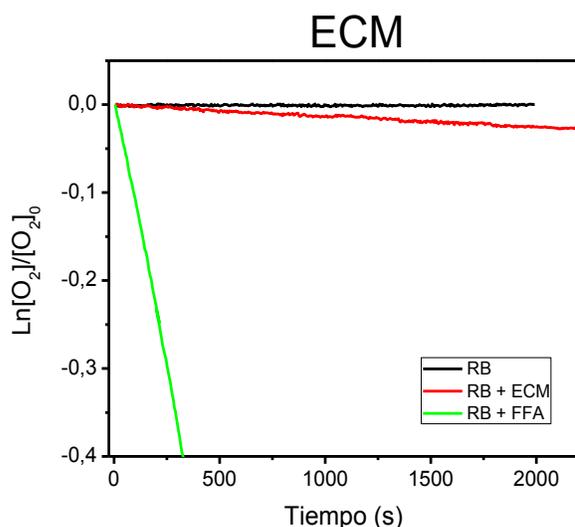


Figura IV- 4 : Grafico de primer orden para el consumo de oxígeno vs tiempo de irradiación en soluciones de RB (Abs₅₅₀ = 0,52), [ECM] = 500 μM y [FFA] = 500 μM en 50% MeOH/H₂O, sistema de agitación. Fuente de irradiación: lámpara halógena de 150 W.

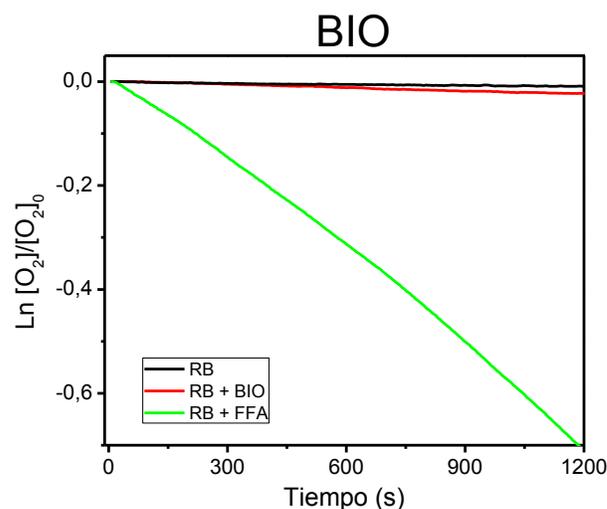


Figura IV- 5: Grafico de primer orden para el consumo de oxígeno vs tiempo de irradiación en soluciones de RB (Abs₅₅₀ = 0,52), [BIO] = 500 μM y [FFA] = 500 μM en 50% MeOH/H₂O, sistema de agitación. Fuente de irradiación: lámpara halógena de 150 W.

El valor de la constante de velocidad reactiva (k_r) para ECM fue de $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para BIO.

IV-2.2.3 k_t de los PYREs

La interacción que se produce entre los PYREs y el $O_2(^1\Delta_g)$ puede ser de naturaleza meramente física, puramente reactiva o una combinación de ambos procesos operando de manera simultánea. La constante de desactivación total (k_t) se determinó mediante la técnica de fosforescencia resuelta en el tiempo en el IR-cercano (sección III-5.1.2). Para esta determinación se empleó RB como productor de $O_2(^1\Delta_g)$ y ACN como solvente; mediante un tratamiento de Stern-Volmer se obtuvo el valor de k_t .

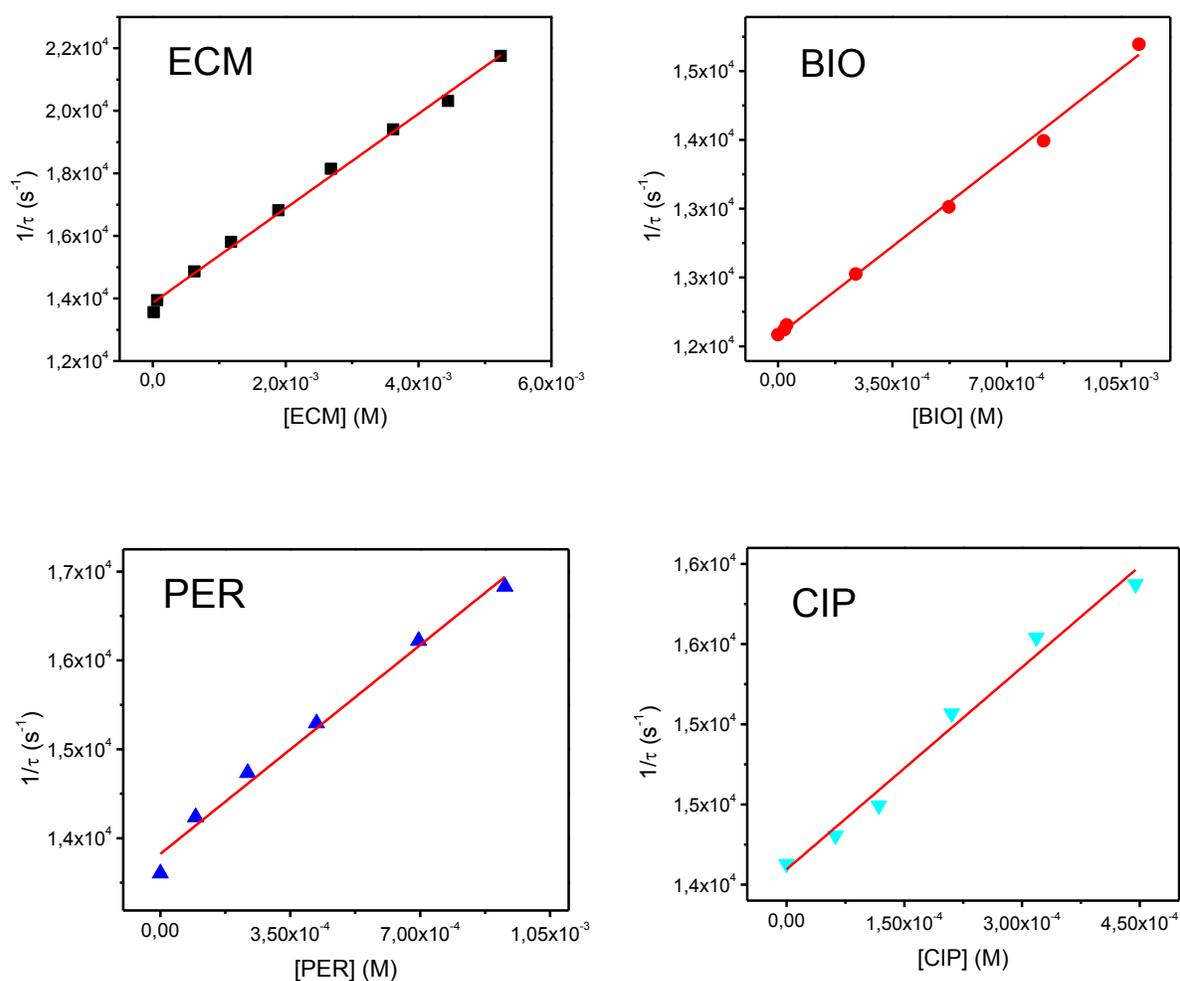


Figura IV- 6: Grafico de Stern-Volmer para el quenching de luminiscencia de $O_2(^1\Delta_g)$ por los PYREs sensibilizado con RB, $Abs_{532} = 0,32$ en ACN.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de las constantes obtenidas:

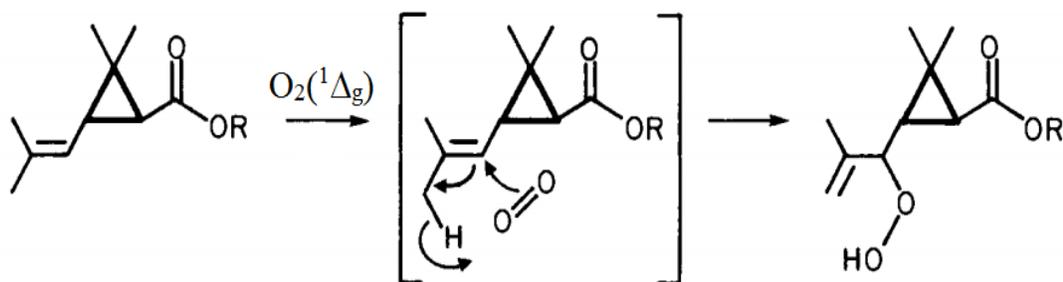
PYRE	k_r ($M^{-1}s^{-1}$)	k_t ($M^{-1}s^{-1}$)
ECM	$3,05 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^6$
BIO	$2,35 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$
PER	—	$2,7 \cdot 10^6$
CIP	—	$4,2 \cdot 10^6$

Tabla IV- 2: Valores de k_r y k_t para todos los PYREs.

Teniendo en cuenta que la constante de velocidad de desactivación total del $O_2(^1\Delta_g)$ (k_t), es la suma de las constantes para la desactivación por reacción química y la desactivación física podemos concluir que tanto ECM como BIO, a pesar de tener valores de k_r relativamente bajos, reaccionan principalmente por la vía química con el $O_2(^1\Delta_g)$ ya que sus k_t son similares a los valores de k_r . Por otro lado PER y CIP desactivan al $O_2(^1\Delta_g)$ con constantes de velocidad bajas y además no reaccionan químicamente.

Asumiendo lo reportado por Luis Ruzo¹⁶¹ es de esperar que piretroides dihalo-vinil sustituidos como PER y CIP no reaccionaran en presencia de $O_2(^1\Delta_g)$, en cambio, los piretroides con el grupo vinilo sin sustituir como ECM y BIO, forman endoperóxidos (Figura IV- 7). Esto explica los resultados obtenidos en el consumo de oxígeno en presencia de RB, la reacción del $O_2(^1\Delta_g)$ con los PYREs se da por una adición al doble enlace. Para PER y CIP esta reacción está imposibilitada debido a la presencia de los átomos de cloro, esto fue corroborado experimentalmente obteniéndose resultados negativos en el consumo de oxígeno tanto para PER como para CIP. Por otro lado ECM y BIO reaccionan ante el $O_2(^1\Delta_g)$ y lo hacen con una velocidad similar, dada la similitud estructural de las moléculas esto podría estar indicando que ambos reaccionan por un mismo mecanismo. Además esto se ve soportado por la coincidencia de valores entre k_t y k_r que nos estaría indicando que ECM y BIO incorporarían una sola molécula de O_2 en proceso reactivo.

ECM
y BIO



PER y
CIP

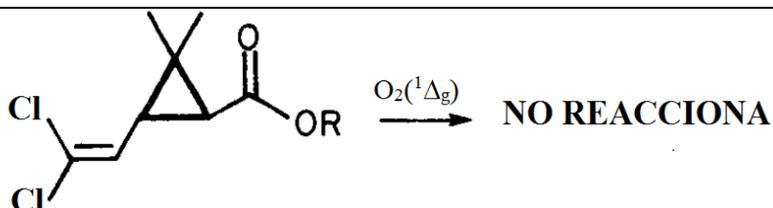


Figura IV- 7: mecanismo de degradación de los diferentes PYREs en presencia de $O_2(^1\Delta_g)$.

IV-2.2.4 Quenching del estado triplete de Rf (3k_q) por los PYREs

Con el objetivo de evaluar 3k_q del $^3Rf^*$ por PYREs (reacción IV-4 o IV-5) de la Figura IV- 8) se realizaron medidas de láser flash fotólisis excitando con el tercer armónico de un láser de Nd:YAG (355 nm). La desaparición de $^3Rf^*$ se monitoreó desde el decaimiento de primer orden de su absorbancia a 670 nm, esta es una zona donde la interferencia de otras especies es nula. Para obtener el valor de 3k_q se realizó la determinación del tiempo de vida del triplete de Rf sin PYREs y con diferentes concentraciones de los mismos. Mediante el el tratamiento por Stern-Volmer descrito en la sección III-6.2.1 se obtuvieron los valores de 3k_q para cada PYRE (ver Tabla IV- 3).

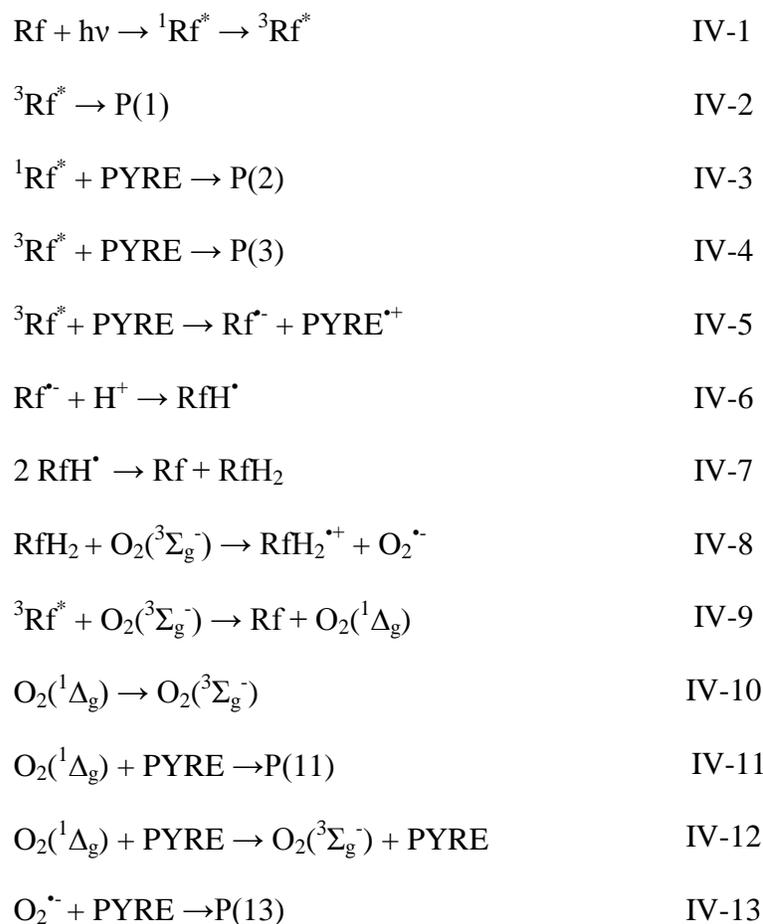


Figura IV- 8: Posibles procesos de degradación sensibilizada de PYREs con Rf

La solución de Rf utilizada tenía una $\text{Abs}_{355} = 0,283$ en MeOH/H₂O 50% v/v. Las soluciones madres de PYREs (0,005 M) fueron preparadas utilizando la solución de Rf como solvente. Se adicionaron diferentes volúmenes de soluciones de PYREs a una celda de cuarzo con 1,5 mL de solución de Rf saturada con Argón y se observó cómo se acorta el tiempo de vida del triplete de la Rf en presencia de los diferentes PYREs. En la Figura IV- 9 se muestran los resultados obtenidos para todos los PYREs luego del tratamiento de datos.

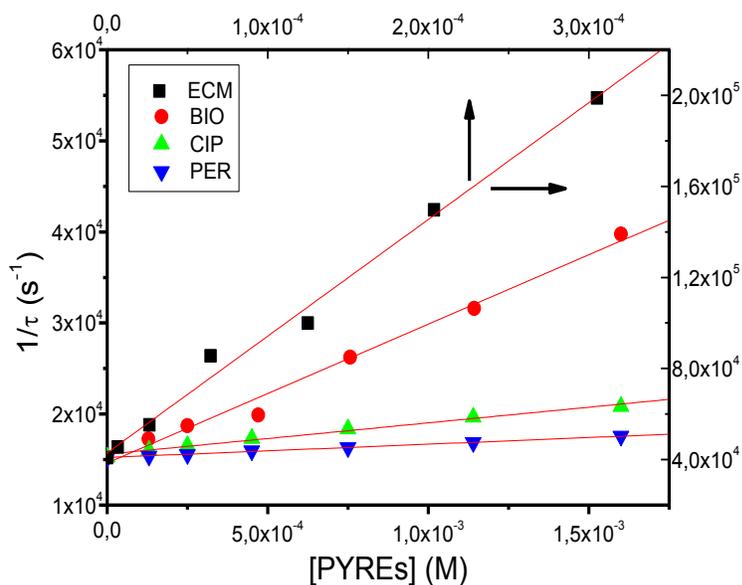


Figura IV- 9: Gráfico de Stern-Volmer para el quenching de $^3\text{Rf}^*$ con los diferentes PYREs en solución MeOH/H₂O 50% v/v saturada con Argón.

En la siguiente tabla se encuentran los valores de las 3k_q obtenidas para cada PYRE

Molécula	3k_q ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
ECM	$(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^8$
BIO	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^7$
PER	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^6$
CIP	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^6$

Tabla IV- 3: 3k_q obtenidas para cada PYRE

Los resultados obtenidos indican que solo ECM reacciona apreciablemente con el estado excitado $^3\text{Rf}^*$ ya que posee una 3k_q 20 veces mayor que la 3k_q de BIO y 100 veces más grande que las 3k_q de PER y CIP.

IV-2.2.5 Espectros de transcientes de Rf en presencia de ECM

Con el objetivo de dilucidar detalles del mecanismo de desactivación del $^3\text{Rf}^*$ por ECM se realizó el espectro de triplete de Rf en presencia y en ausencia de ECM (Figura IV- 10). Para ello se adicionó ECM ($2 \cdot 10^{-4}$ M) a una solución acuosa de Rf ($4 \cdot 10^{-5}$ M), saturada con Argón.

Los espectros de absorción de especies transitorias se realizaron empleando un equipo de flash fotólisis (Figura III- 14) y la solución de Rf se excitó con el tercer armónico de un láser de Nd: YAG (355 nm).

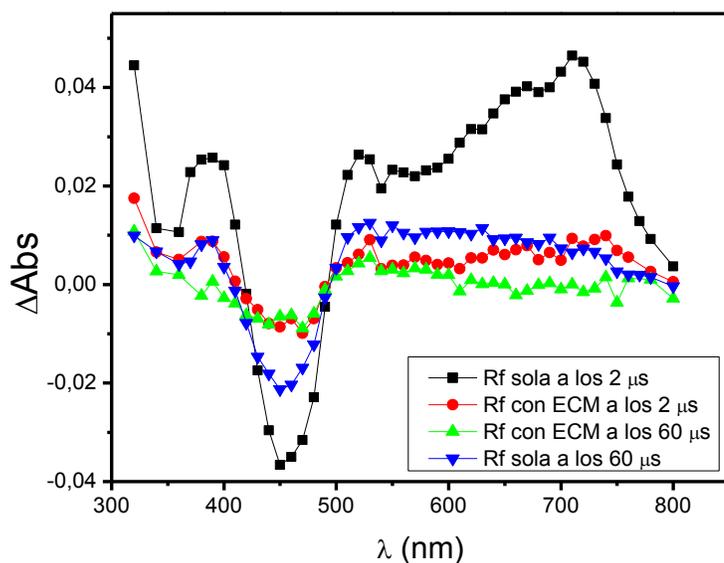


Figura IV- 10: Espectros de especies transitorias de Rf en presencia y ausencia de ECM. Tomado en solución acuosa, tras 2 μs y 60 μs del pulso del Laser. [Rf] $4 \cdot 10^{-5}$ M [ECM] $2 \cdot 10^{-4}$ M en atm de Argón.

En presencia de ECM la Rf muestra su espectro del $^3Rf^*$ característico solo que con un tiempo de vida menor, lo que estaría confirmado la desactivación del $^3Rf^*$ por ECM. Sin embargo no se observa la formación de la banda de 570 nm atribuible a la especie RfH^\bullet (reacciones IV-7 y IV-8 de la Figura IV- 8) por lo que en las presentes condiciones no se puede corroborar la degradación por transferencia de carga.

IV-2.2.6 Degradación de ECM en solución de Rf monitoreada por HPLC

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para ECM podemos expresar que el mismo es degradado por Rf, para poder determinar si es eficiente el uso de Rf para degradar a ECM se realizó una fotólisis sensibilizada monitoreada por HPLC. Para ello se fotolizaron las siguientes soluciones:

- Rf sola ($2 \cdot 10^{-5}$ M)
- Rf con ECM ($2 \cdot 10^{-4}$ M)

Las soluciones fueron iluminadas con dos leds azules por diez minutos y luego se las inyectó en el HPLC para observar la velocidad con la que se degrada ECM. En la Figura IV-11 se muestran los cromatogramas de las distintas soluciones inyectadas. Como podemos distinguir, en el último cromatograma se observa que ECM es degradado casi en su totalidad por acción de la Rf, además, el pico con un $t_r = 5.5$ min indica la formación de un único producto de fotólisis. De esta manera podemos corroborar que la fotólisis de ECM sensibilizada por Rf, es un modo eficiente para la degradación de este PYRE.

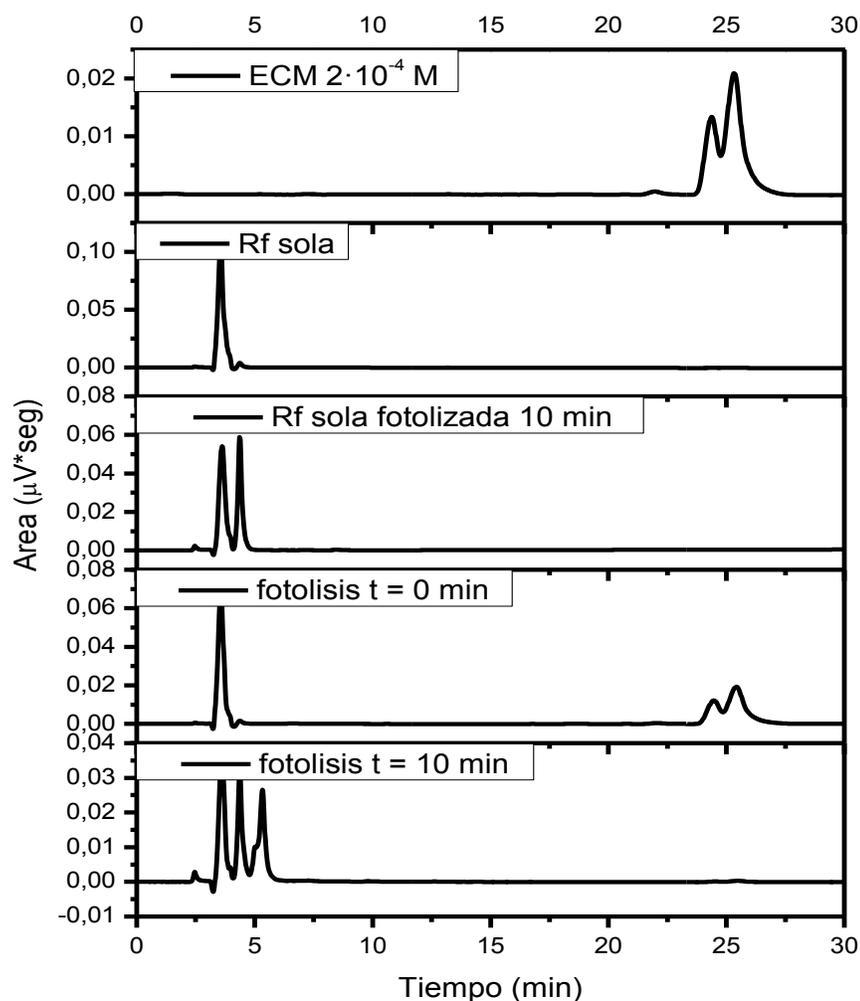


Figura IV- 11: Fotodegradación sensibilizada de ECM ($2 \cdot 10^{-4}$ M) por Rf ($2 \cdot 10^{-5}$ M) monitoreada por HPLC.

IV-2.3 FENTON Y FOTO-FENTON DE PYREs EN MEDIO HOMOGÉNEO

IV-2.3.1 Optimización de condiciones

Como se describió en el primer capítulo el proceso de Fenton involucra una serie de reacciones en las que la variación de algún reactivo o condición externa altera la eficiencia del proceso degradativo, por lo tanto es necesario optimizar todos los parámetros del proceso. En esta primera instancia se utilizó a BIO como molécula de prueba y el espectrofotómetro como medio de detección para seguir la degradación de la misma. Como la mezcla de Fenton absorbe en la misma zona espectral que BIO fue necesario utilizar un método quimiométrico (descrito en la sección III-7) para obtener la concentración de BIO.

Los parámetros optimizados fueron:

- Proporción de ACN/H₂O
- Tipo de ácido a utilizar
- Variación en la [FeSO₄·6H₂O]
- Variación en la [H₂O₂]

Cabe destacar que el uso de ACN como parte del solvente es necesario debido a la baja solubilidad de los PYREs en agua.

Variación en la proporción de ACN/H₂O

En la Figura IV- 12 se muestra el porcentaje de conversión de BIO por el proceso de Foto-Fenton en diferentes mezclas de ACN/ H₂O como solvente, las cantidades iniciales de H₂O₂ y Fe²⁺ utilizadas fueron 5·10⁻² M y 1·10⁻⁵ M respectivamente¹⁶²

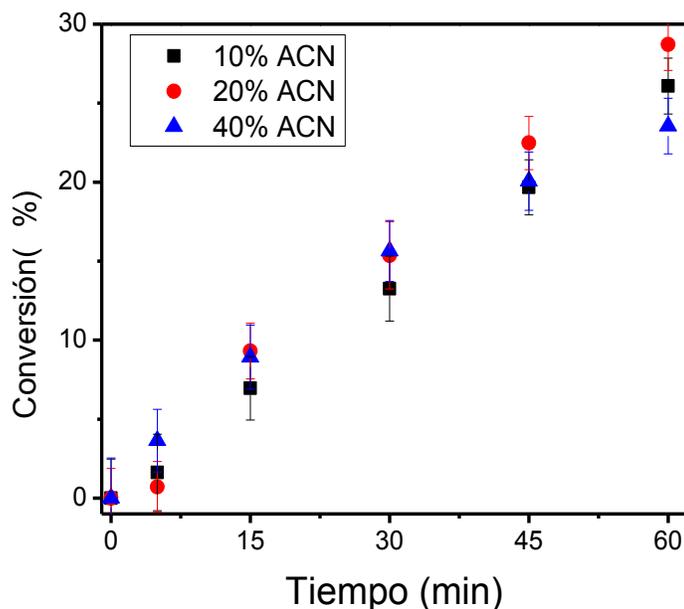


Figura IV- 12: % de conversión de BIO por foto-Fenton en distintas proporciones de ACN/H₂O. [BIO]₀ = 6·10⁻⁶ M, [H₂O₂]=5·10⁻² M y [Fe²⁺]= 1·10⁻⁵ M. pH = 3 con HCl Fuente de radiación: Rayonet.

Se puede observar que la degradación de BIO utilizando 10% ACN es similar a la obtenida cuando se utiliza 20 % ACN, si tenemos en cuenta que el OH[•] reacciona con el ACN ($k_{OH} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)¹⁶³ se debería esperar una menor eficiencia de degradación de BIO cuando se utiliza mayor proporción de ACN. Aunque esto no se evidencia tan claramente, para las posteriores experiencias se decidió seguir trabajando con un 10 % de ACN como solvente.

Variación en la [FeSO₄·6H₂O]

Una vez determinada la mezcla de solventes a utilizar para la degradación de BIO, se prosiguió a evaluar el efecto de la concentración de Fe²⁺ (FeSO₄·6H₂O) en el proceso de Foto-Fenton. En la Figura IV- 13 se muestra el porcentaje de conversión de BIO utilizando diferentes [FeSO₄·6H₂O] iniciales.

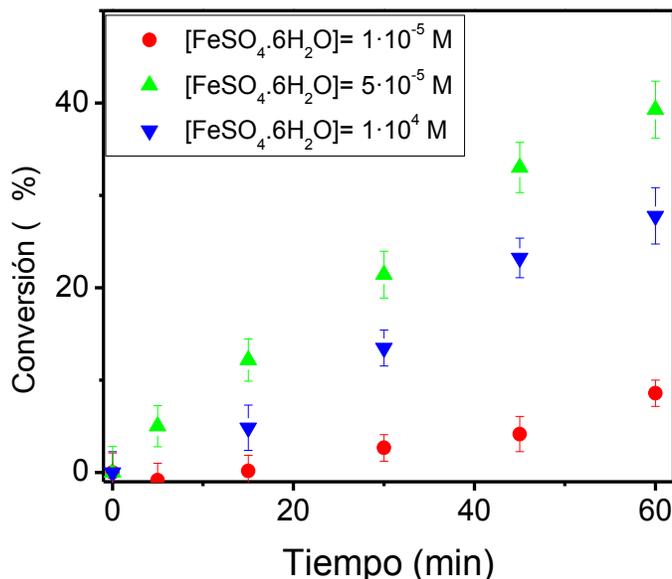


Figura IV- 13: % de conversión de BIO por foto-Fenton en 10 % ACN/H₂O a distintas [Fe²⁺]. [BIO]₀ = 6·10⁻⁶ M, [H₂O₂]=5·10⁻² M. pH = 3 con HCl .Fuente de radiación: Rayonet.

En este caso se observa que, en principio, hay un incremento en la velocidad de degradación de BIO con el aumento de la [Fe²⁺] pero a concentraciones aproximadamente mayores que 5·10⁻⁵ M la velocidad de conversión disminuye. Este comportamiento está de acuerdo al reportado por E. Neyens y J. Baeyens (2003)¹⁶⁴ para experiencias de Foto-Fenton en solución acuosa, dicho trabajo destaca que a concentraciones elevadas de Fe²⁺ empieza a pesar la reacción del OH[•] con el Fe²⁺ cuya constante de reacción es del orden de 10⁸ M⁻¹s⁻¹.

Variación en el tipo de ácido a utilizar

Se ha demostrado que la reacción de Fenton o Foto-Fenton tienen su óptimo funcionamiento a pH = 3¹⁶⁵. Y que el tipo de ácido utilizado para proporcionar dicho pH al medio de reacción, también influye en el rendimiento para degradar compuestos¹⁶⁵.

Para evaluar este efecto se realizó la degradación de una solución de BIO por Foto-Fenton utilizando distintos ácidos en el medio de reacción para obtener un pH =3.

En la Figura IV- 14 se muestran los resultados obtenidos.

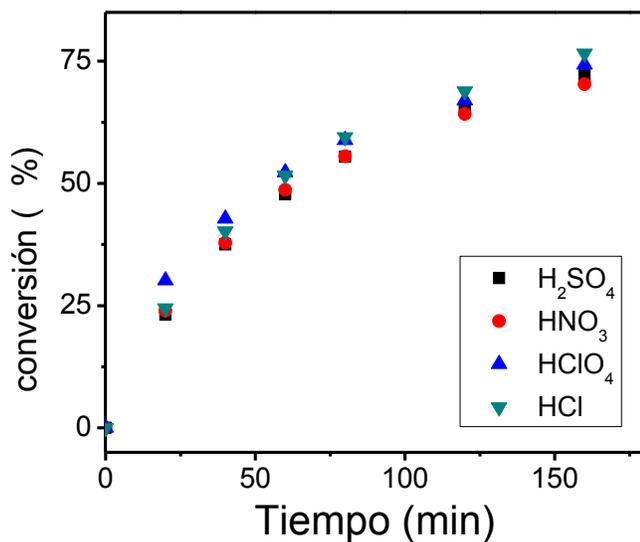


Figura IV- 14: % de conversión de BIO por Foto-Fenton en 10 % ACN/H₂O acidificado con diferentes ácidos a pH=3. [Fe²⁺]₀ = 5·10⁻⁵ M. [BIO]₀ = 6·10⁻⁶ M, [H₂O₂] = 5·10⁻² M. Fuente de radiación: Rayonet.

Si bien no se observó un efecto significativo se decidió utilizar HClO₄ ya que es el más utilizado por no acomplejarse con el Fe(II).

Variación en la [H₂O₂]

El último parámetro a optimizar en el proceso de Foto-Fenton fue el agua oxigenada, a continuación en la Figura IV- 15 se muestra el porcentaje de conversión de BIO utilizando diferentes [H₂O₂] iniciales.

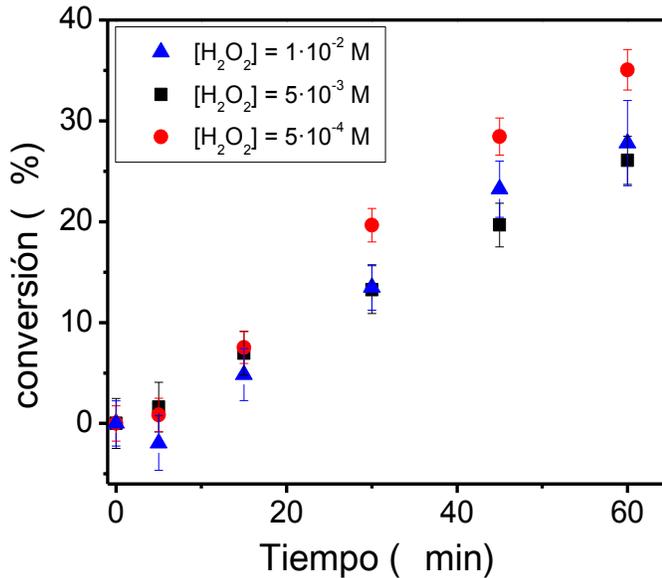


Figura IV- 15: % de conversión de BIO por Foto-Fenton en 10 % ACN/H₂O a diferentes [H₂O₂]. [BIO]₀ = 6·10⁻⁶ M, [Fe²⁺]₀ = 5·10⁻⁵ M. pH = 3 con HClO₄. Fuente de radiación: Rayonet.

Como puede observarse, no hay diferencias significativas en la conversión de BIO a diferentes [H₂O₂] por lo tanto se decidió utilizar la máxima cantidad evaluada (1·10⁻² M) ya que así podemos realizar fotólisis a tiempos largos sin preocuparnos por la escasez de H₂O₂ en el sistema.

IV-2.3.2 Fenton en condiciones óptimas

Una vez obtenidas las condiciones óptimas para el proceso de Foto-Fenton se realizó la reacción de Fenton para cada uno de los PYREs, la concentración de los PYREs se determinó por espectrofotometría UV-Vis utilizando el método quimiométrico (descrito en la sección III-7). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV- 16 . Como puede observarse la degradación de los PYREs por este proceso resulta poco eficiente, en el mejor caso, ECM y BIO se degradan un 20% mientras que los otros compuestos apenas superan el 5 % de degradación. Esto se puede atribuir a la menor eficiencia del proceso de Fenton con respecto al de Foto-Fenton en estas condiciones debido que en el proceso de Foto-Fenton la reacción I-9 contribuye a aumentar la concentración de OH[•] y la regeneración de Fe²⁺.

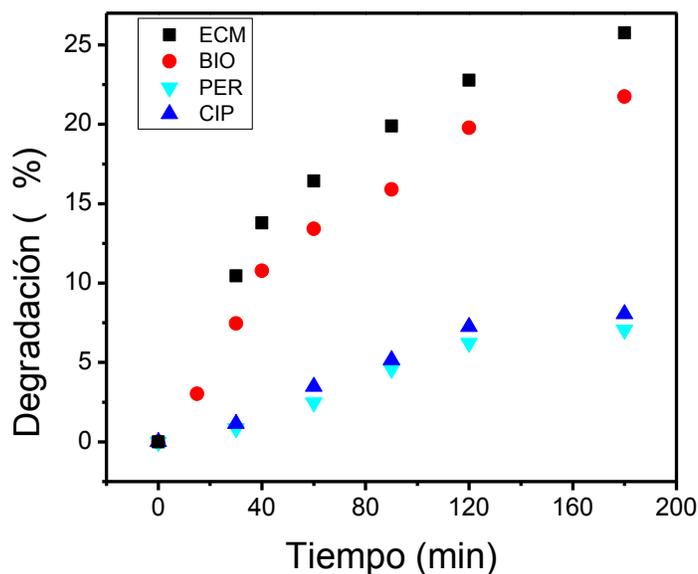


Figura IV- 16: Porcentaje de degradación de los piretroides en solución de 10% ACN/H₂O por el proceso de Fenton. $[PYRE]_0 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y $pH = 3$

IV-2.3.2.1 Análisis cinético

A partir de los cromatogramas obtenidos para cada PYRE, y la curva de calibración hecha previamente para cada compuesto, se determinó la variación de la concentración a cada tiempo de reacción (Figura IV- 17) y la constante de pseudo-primer orden (Figura IV- 18, Tabla IV- 5).

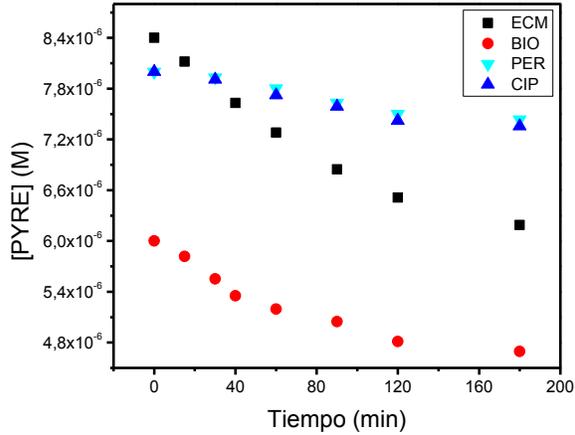


Figura IV- 17: variación en la concentración de PYREs en función del tiempo de degradación por el proceso de Fenton. Solución de 10% ACN/H₂O, [ECM]₀ = 1·10⁻⁵ M [BIO]₀ = 6·10⁻⁶ M, [PER]₀ = [CIP]₀ = 9·10⁻⁶ M, [Fe²⁺] = 5·10⁻⁵ M, [H₂O₂] = 1·10⁻² M y pH = 3

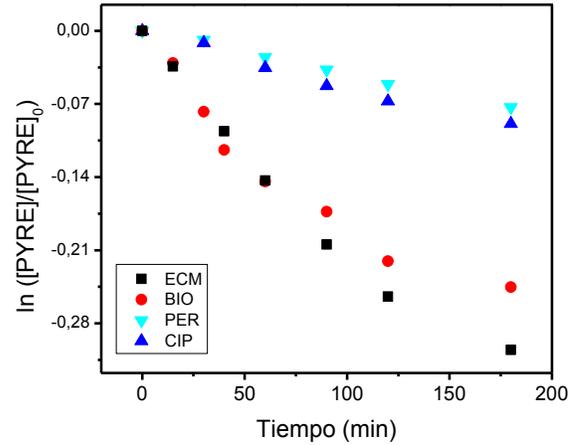


Figura IV- 18: gráfico de primer orden para la degradación de los PYREs por el proceso de Fenton

En la Figura IV- 18 se pueden observar un comportamiento similar entre BIO y ECM además la velocidad de degradación de estos es mayor con respecto a PER y CIP, esto podría asociarse a un aumento de la estabilidad de PER y CIP debido al átomo de cloro unido en la parte vinílica del PIRE.

IV-2.3.3 Foto-Fenton en condiciones óptimas

La Figura IV- 19 muestra los porcentajes de degradación de los PYREs en una mezcla con el reactivo de Fenton en ACN/H₂O 10% a pH 3, bajo irradiación UV a 364 nm. El monitoreo en los cambios de la concentración de los PYREs se realizó mediante un cromatógrafo HPLC con detector UV-Vis (Figura III-2). Cabe aclarar que cada PYRE fue sometido a fotólisis directa con radiación a 364 nm y no se obtuvo ningún resultado positivo, en el inserto de la Figura IV- 19 se muestra la fotólisis directa de BIO monitoreada por espectrofotometría donde luego de 45 minutos de exposición a la radiación no se observan cambios espectrales en ella.

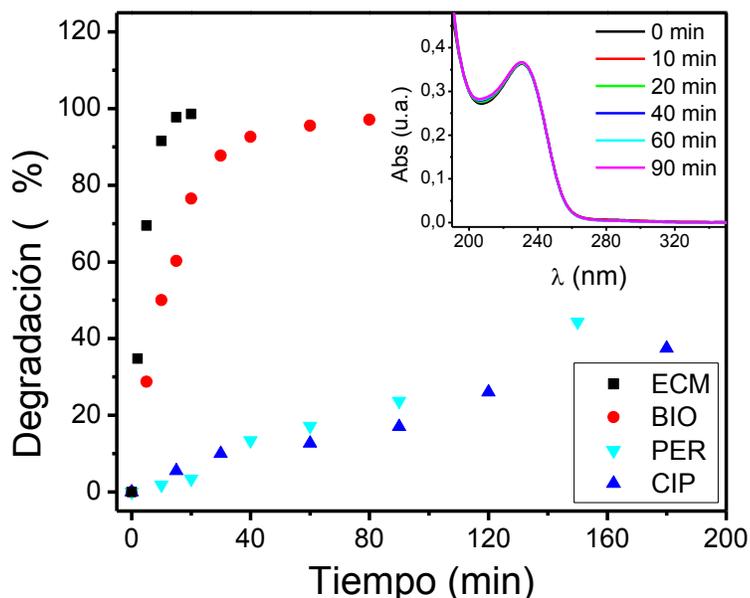


Figura IV- 19: Porcentaje de degradación de los piretroides en solución de 10% ACN/H₂O por el proceso de Foto-Fenton. Inserto: fotólisis directa de BIO. [ECM]₀ = 1·10⁻⁵ M, [BIO]₀ = 6·10⁻⁶ M, [PER] = [CIP] = 1·10⁻⁵ M, [Fe²⁺] = 5·10⁻⁵ M, [H₂O₂] = 1·10⁻² M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet

La Tabla IV- 4 resume los resultados obtenidos

PYRE	% de degradación por Fenton	% de degradación por fotoFenton	Tiempo de la experiencia (minutos)	
			Fenton	fotoFenton
ECM	25	98	180	20
BIO	21	97	180	80
PER	8	44	180	180
CIP	6	37	180	180

Tabla IV- 4: Degradación de los PYREs por Fenton y fotoFenton

Análisis cinético

A partir de los cromatogramas obtenidos para cada PYRE y la curva de calibración hecha previamente para cada compuesto, se determinó la variación de la concentración a cada tiempo de fotólisis y la constante cinética de pseudo-primer orden, Figura IV- 20 y Figura IV- 21 respectivamente.

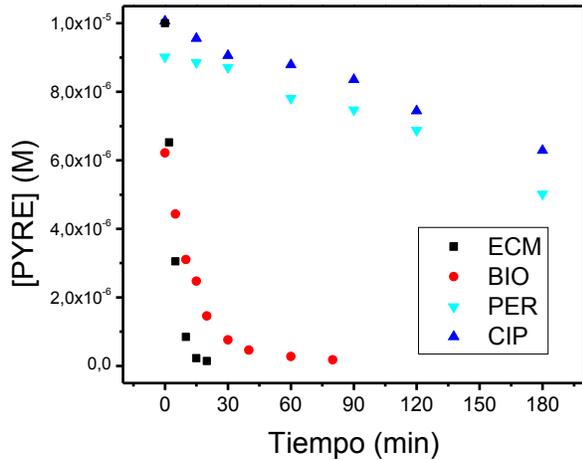


Figura IV- 20: variación en la concentración de PYREs en función del tiempo de fotólisis por el proceso de Foto-Fenton. Solución de 10% ACN/H₂O, [ECM]₀ = 1·10⁻⁵ M, [BIO]₀ = 6·10⁻⁶ M, [PER]₀ = [CIP]₀ = 9·10⁻⁶ M, [Fe²⁺] = 5·10⁻⁵ M, [H₂O₂] = 1·10⁻² M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet

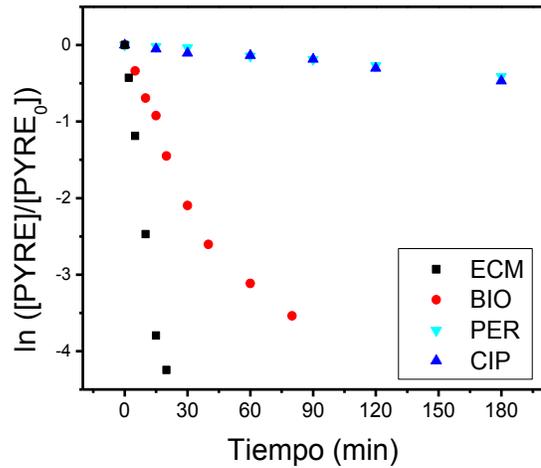


Figura IV- 21: gráfico de primer orden para la degradación de los PYREs por el proceso de Foto-Fenton

Al igual que lo ocurrido con la reacción de Fenton BIO y ECM poseen una velocidad de degradación mucho mayor que la velocidad de PER y CIP, esto podría asociarse nuevamente al tipo de estructuras de estas dos últimas que poseen átomos de cloro en la parte vinílica de los PYREs. Por otra parte, aunque haya una correlación entre las moléculas, no ocurre lo mismo con la eficiencia de degradación. La degradación por Fenton logró degradar no más del 25 % de BIO y ECM en tres horas mientras que la degradación por foto-Fenton degrada a ambas moléculas completamente en menos de una hora. Para el caso de PER y CIP ocurre algo similar, el uso de foto-Fenton es casi 10 veces más eficiente que Fenton.

IV-2.3.3.1 Determinación de la k de velocidad de reacción entre los PYREs y el OH[•]

Se determinó la *k* de velocidad de reacción de los PYREs con el OH[•] utilizando la metodología descrita en la sección III-8. Para ello se utilizó el equipo de Laser Flash Fotólisis

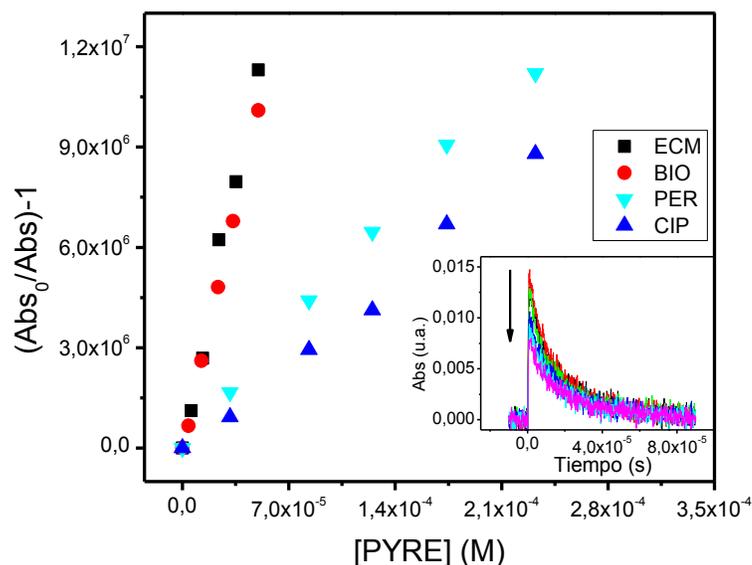


Figura IV- 22: $A_0/A -1$ vs. [PYRE] en 10 % ACN/H₂O con $1 \cdot 10^{-3}$ M de KSCN y $5 \cdot 10^{-3}$ M de H₂O₂. Inserto: cambio de absorbancia obtenido a 480 nm en los experimentos de la figura principal en ausencia y presencia de distintas cantidades de BIO.

A continuación se muestran los valores de las constantes de velocidad de degradación de todos los PYREs obtenidas en las condiciones óptimas, para el proceso de Fenton y foto-Fenton.

PYRE	k de velocidad de degradación ($M^{-1}s^{-1}$) por Fenton	k de velocidad de degradación ($M^{-1}s^{-1}$) por foto-Fenton	k de velocidad de reacción con el OH [•] ($M^{-1}s^{-1}$)
ECM	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$70,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{10}$
BIO	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$66,7 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{10}$
PER	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^9$
CIP	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^9$

Tabla IV- 5: constantes de degradación para los PYREs por el Proceso de Foto-Fenton

Como puede observarse en la Tabla IV- 5 para el proceso de foto-Fenton ECM y BIO tienen una k de degradación 30 veces mayor que la de los otros PYREs, además se degradan casi en su totalidad en menos de una hora mientras que los demás compuestos, no llegan a degradarse ni a la mitad de su concentración inicial en el doble de tiempo (ver Figura IV- 20).

Teniendo en cuenta los valores de las constantes de velocidad de cada PYRE con el OH^\bullet era de esperarse que ECM y BIO se degraden mucho más ya que sus valores de constante de velocidad son casi diez veces más grades que los de PER y CIP.

La buena correlación entre la velocidad de degradación y la velocidad de reacción con el OH^\bullet estaría confirmando que la reacción con el OH^\bullet es la principal vía de degradación.

IV-2.3.3.2 Degradación de ECM y BIO

Dado que ECM y BIO mostraron mayor reactividad, ya que se degradaron completamente en menos de una hora, se decidió determinar el grado de mineralización de los mismos. Para esto se determinó la cantidad de carbono orgánico total en la muestra mediante el uso del set de reactivos descrito en la sección III-2.1.4. Cabe destacar que en este caso se utilizó agua libre de carbono como solvente y no 10% ACN/ H_2O por su gran contenido de carbono.

Para la degradación de ECM por Foto-Fenton se observó la aparición de dos nuevos picos en los cromatogramas a menor t_R que el de ECM (ver Figura IV- 23).

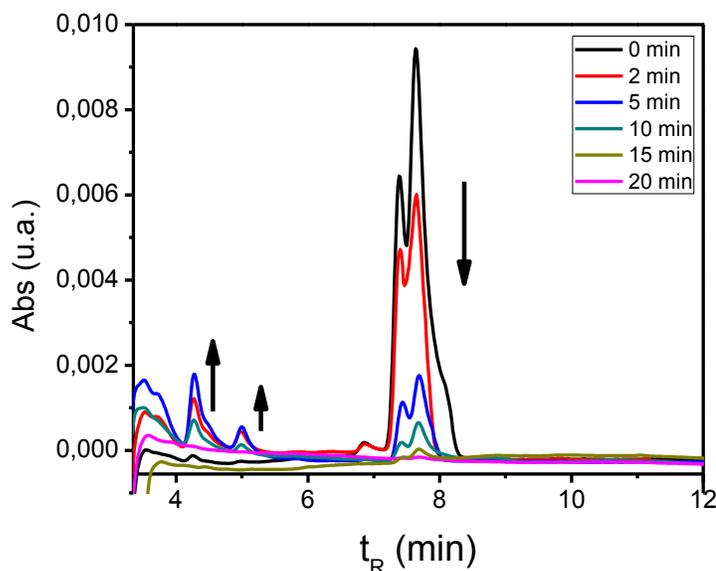


Figura IV- 23: Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis para la degradación de ECM en solución acuosa por el proceso de Foto-Fenton. $[\text{ECM}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet

El análisis del grado de mineralización se muestra en la Figura IV- 24. El ECM se degrada casi en su totalidad luego de 20 minutos de fotólisis (Figura IV- 23) pero no todo se mineraliza, luego de 30 minutos de fotólisis se puede ver que el 40 % del compuesto se mineraliza, el resto queda posiblemente como fotoproductos más pequeños.

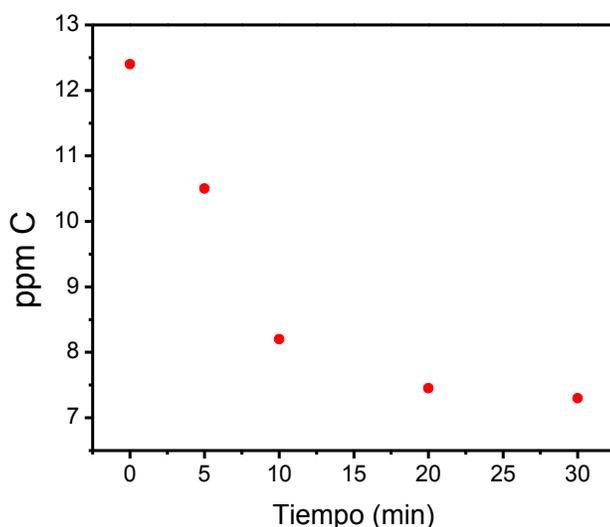


Figura IV- 24: variación de las ppm de Carbono para ECM en función del tiempo de fotólisis. Fuente de irradiación: Reactor Rayonet. $[ECM]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet

Durante la degradación de BIO por Foto-Fenton no se observó, por HPLC, formación de fotoproductos (ver Figura IV- 25), estos resultados indican que los productos de degradación de BIO no absorben en la región que monitorea el HPLC o el proceso de Foto-Fenton produce una mineralización de la misma.

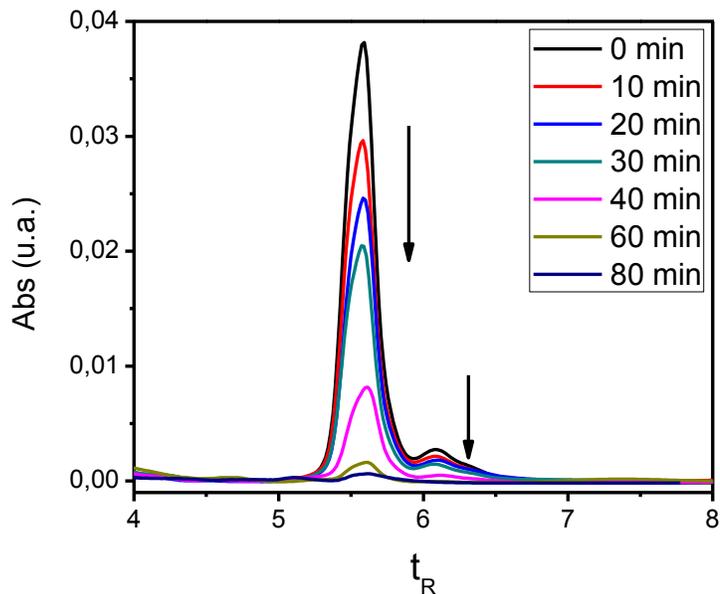


Figura IV- 25: Cromatogramas a diferentes tiempos de fotólisis para la degradación de BIO en solución acuosa por el proceso de Foto-Fenton. $[\text{BIO}]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ M, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet

En la búsqueda de los fotoproductos de degradación se realizó una experiencia igual a la anterior solo que se usó como sistema de detección el GC masa descrito en la sección III-2.1.3. Cabe destacar que: a cada alícuota extraída a los distintos tiempos de fotólisis, se le realiza una extracción con diclorometano en proporción 3:1 para obtener los fotoproductos orgánicos generados. La fracción orgánica es la que se inyecta en el GC masa.

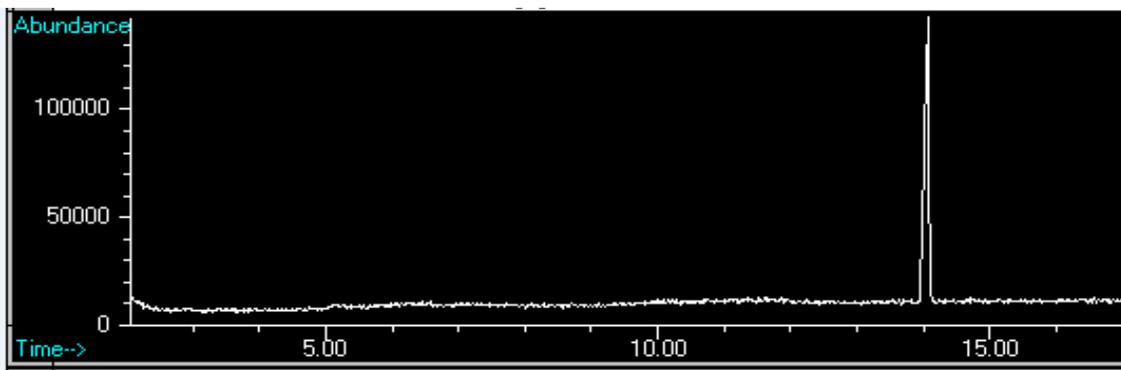
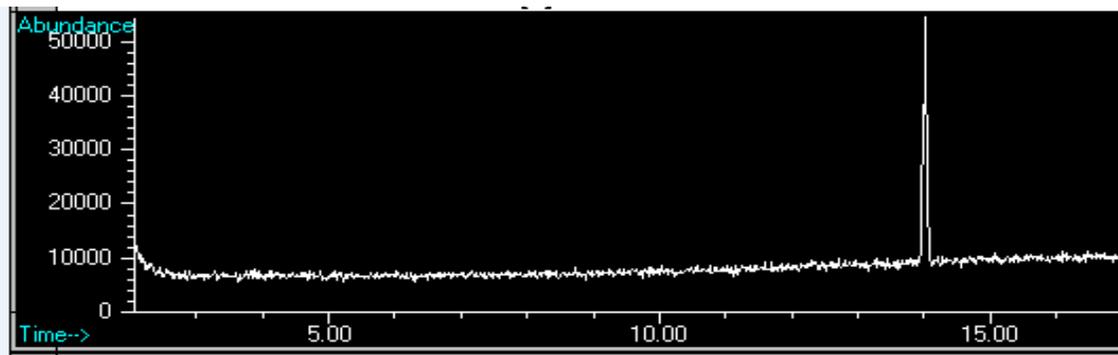
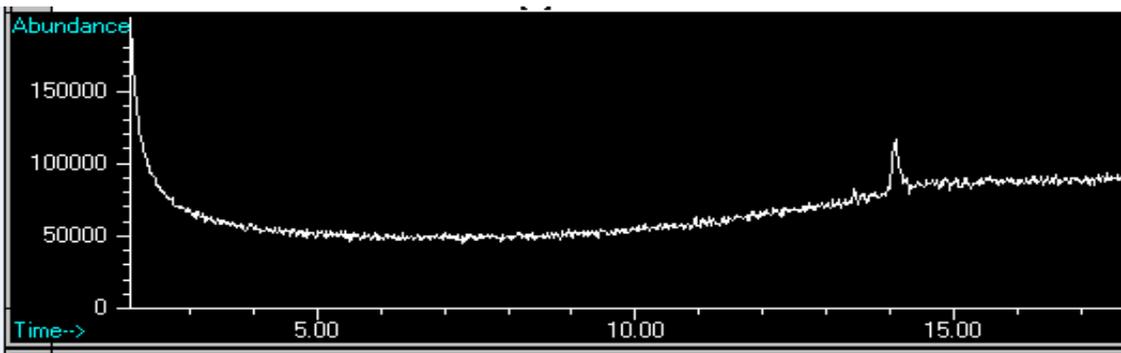
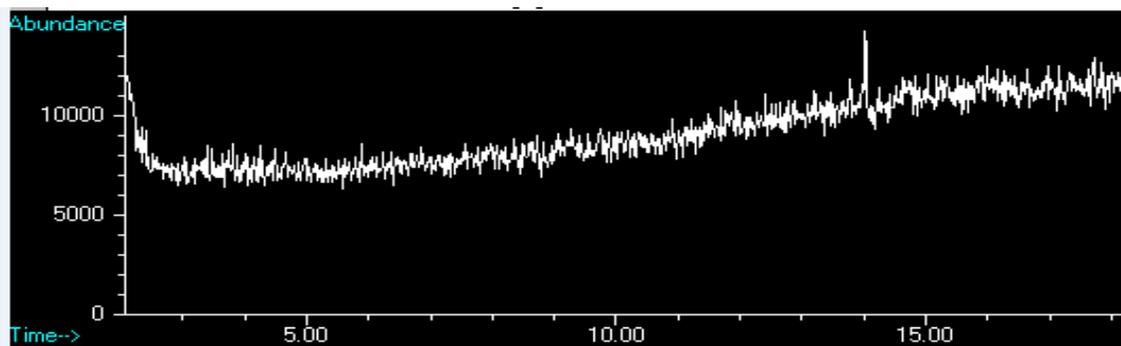
A**B****C****D**

Figura IV- 26: cromatogramas del GC-masa para la degradación de BIO a diferentes tiempos de fotólisis. A: 0 min, B: 20 min, C: 30 min y D: 40 min de fotólisis. $[\text{BIO}]_0 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y $\text{pH} = 3$. Fuente de radiación: Rayonet

Por estas experiencias, al igual que por HPLC, no se pueden observar la formación de fotoproductos (ver Figura IV- 26), esto puede deberse a distintos factores:

- a) No forman productos estables, todo el BIO se mineraliza rápidamente a CO_2 y H_2O .
- b) Los productos no pasan a la fase orgánica en el proceso de extracción.

Para evaluar la mineralización de BIO por el proceso de Foto-Fenton se determinó la cantidad de carbono orgánico total a distintos tiempos de fotólisis (Figura IV- 27), para dicho análisis se utilizó el set de reactivos descrito en la sección III-2.1.4.

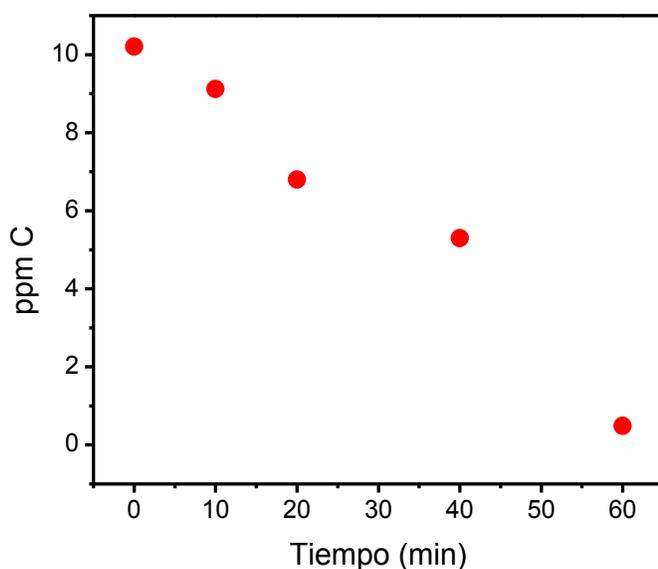


Figura IV- 27: variación de las ppm de Carbono para BIO en función del tiempo de fotólisis. Fuente de irradiación: Reactor Rayonet. $[\text{BIO}]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ M, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet

Los resultados obtenidos indican que el proceso de Foto-Fenton para BIO produce la mineralización completa de la misma, por lo tanto se propone el siguiente mecanismo de degradación:

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	IV-14
$\text{OH}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	IV-15
$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OOH}^\bullet$	IV-16
$\text{OOH}^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$	IV-17
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet$	IV-18
$\text{BIO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \rightarrow \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	IV-19
Figura IV- 28 : Posible mecanismo de degradación de BIO mediante Foto-Fenton	

IV-2.3.4 Foto-Fenton asistida

En la sección anterior se habló sobre el aumento en la eficiencia de degradación del proceso de foto-Fenton cuando se le adiciona, además de H_2O_2 y Fe^{2+} , un quelante del hierro que al acomplejarse con este, forma una especie capaz de producir radicales OH^\bullet por absorción de luz visible. Esta característica le da al proceso la capacidad de ser utilizado en presencia de luz solar y prescindir de la radiación UV. En nuestro caso se decidió utilizar ácido oxálico ($5 \cdot 10^{-5}$ M) como quelante, la cantidad de este se ajustó según bibliografía¹⁶⁶.

Se realizaron una serie de experimentos analizando el % de degradación de CIP y PER midiendo los cambios de concentración por HPLC con detector UV-Vis, se utilizó como fuente de radiación el Rayonet (fuente de radiación UV) o el simulador solar (fuente de radiación visible). El objetivo de estas experiencias es comparar la eficiencia de los procesos de degradación en presencia y en ausencia ácido oxálico, además el uso de distintas fuentes de radiación nos permite ver cuál es la más adecuada para cada caso.

IV-2.3.4.1 Cipermetrina

La Figura IV- 29 muestra la variación de la degradación de CIP, en una mezcla de CIP con:

- El reactivo de Fenton bajo irradiación con Rayonet (FFECR).
- El reactivo de Fenton en presencia de ácido oxálico, bajo irradiación con Rayonet (FFACR).
- El reactivo de Fenton en presencia de ácido oxálico, bajo irradiación con luz solar simulada (FFACLS).
- El reactivo de Fenton bajo irradiación con luz solar simulada (FFECLS).

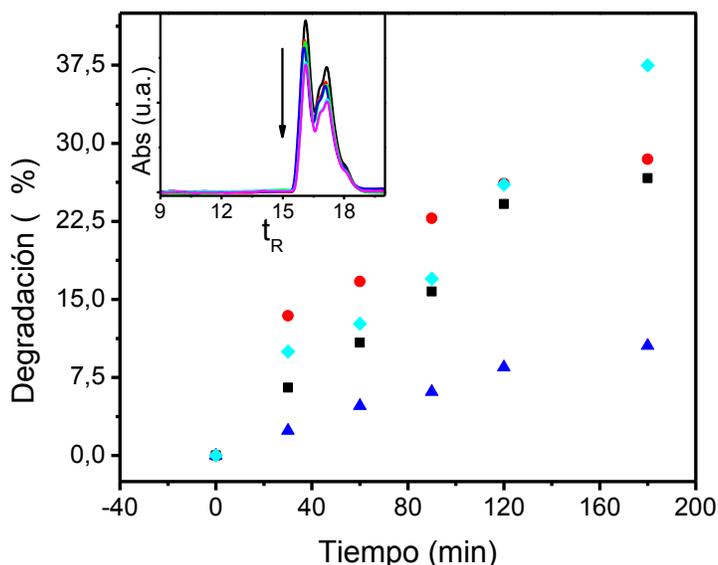


Figura IV- 29: % de degradación de CIP ($1 \cdot 10^{-5}$ M) en solución de 10%ACN/H₂O por el proceso de Foto-Fenton: Estándar y Asistida bajo diferentes fuentes de radiación, FFECL (◆), FFACR (■), FFECLs (▲) y FFACLS (●). Inserto: Cromatogramas de CIP a distintos tiempos de irradiación con luz solar simulada. $[H_2O_2]=1 \cdot 10^{-2}$ M, $[Fe^{2+}]=5 \cdot 10^{-5}$ M, $H_2C_2O_4 =5 \cdot 10^{-5}$ y pH= 3.

Si comparamos las experiencias de Foto-Fenton con (■) y sin oxalato (◆) en las que se utilizó al Rayonet ($\lambda_{em}= 364$ nm) como fuente de radiación vemos que la presencia de ácido oxálico no produce ninguna mejoría, sino que por el contrario, para tiempos mayores a 120 min la eficiencia de degradación es menor. Esto puede deberse a que a esta longitud de onda los coeficiente absorción del $Fe(OH)^{2+}$ (≈ 600 M⁻¹cm⁻¹, ver Figura I- 19) y del $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ (≈ 750 M⁻¹cm⁻¹, ver Figura I- 20) son similares, por otra parte, aunque el rendimiento cuántico para las reacciones fotoquímicas de regeneración de Fe^{2+} por el $Fe(OH)^{2+}$ es 0,017 a 360 nm y 1,24 para el $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ lo cual debería favorecer al procesos asistido, se podría ver compensado por la reacción paralela del anión oxalato con el OH^\bullet ($k_{OH} = 7,7 \cdot 10^6$ M⁻¹s⁻¹)¹⁶⁷ que se genera en el medio.

En las dos experiencias de Foto-Fenton en las que se utilizó la lámpara halógena, que simula aproximadamente la radiación solar que llega a la tierra, como fuente de radiación vemos que la presencia de oxalato (●) degrada el 30 % de CIP mientras que la experiencia sin oxalato (▲) no llega al 10 % de degradación, esto es de esperar ya que en la experiencia con ácido oxálico se forma el complejo $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ capaz de absorber radiación visible para

regenerar el Fe^{2+} (reacción IV-22 de la Figura IV- 30) y además producir más especies radicalarias como ser el radical anión carbonato ($\text{CO}_2^{\bullet-}$) y el superóxido capaces de degradar contaminantes (reacciones IV-23 y IV-24 respectivamente de la Figura IV- 30). La regeneración del Fe^{2+} por Foto-Fenton estándar (sin ácido oxálico) requiere radiación menor a 380 nm (reacción IV-21 de la Figura IV- 30), este tipo de radiación es escasa cuando se utiliza la lámpara halógena por lo tanto es de esperar una menor eficiencia de degradación.

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	IV-20	EROs Producidas por Fenton
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu(<380 \text{ nm}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet$	IV-21	EROs Producidas por Foto-Fenton
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} + h\nu(<500 \text{ nm}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	IV-22	EROs Producidas por Foto-Fenton Asistida
$\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-} + \text{CO}_2$	IV-23	
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^{\bullet-}$	IV-24	

Figura IV- 30: EROs producidas por las diferentes variantes de Fenton

IV-2.3.4.2 Permetrina

Al igual que con CIP se realizó la degradación de PER (Figura IV- 31) con distintas variantes de foto-Fenton y fuentes de radiación, en una mezcla de PER con:

- El reactivo de Fenton bajo irradiación con Rayonet (FFECR).
- El reactivo de Fenton en presencia de ácido oxálico, bajo irradiación con Rayonet (FFACR).
- El reactivo de Fenton en presencia de ácido oxálico, bajo irradiación con luz solar simulada (FFACLS).
- El reactivo de Fenton bajo irradiación con luz solar simulada (FFECLS).

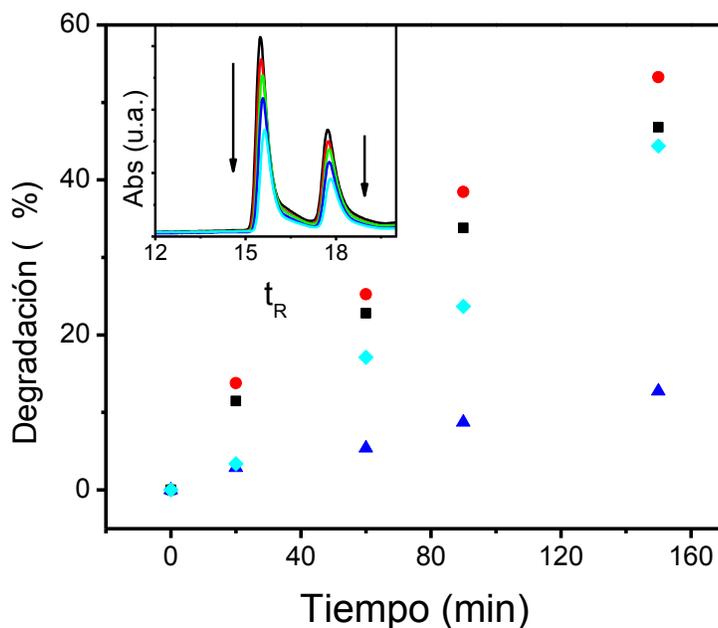


Figura IV- 31: % de degradación de PER ($1 \cdot 10^{-5}$ M) en solución de 10%ACN/ H_2O por el proceso de Foto-Fenton: Estándar y Asistida bajo diferentes fuentes de radiación, FFECL (\blacklozenge), FFACR (\blacksquare), FFECL (\blacktriangle) y FFACLS (\bullet). Inserto: Cromatogramas de PER a distintos tiempos de irradiación con luz solar simulada. $[H_2O_2]=1 \cdot 10^{-2}$ M, $[Fe^{2+}]=5 \cdot 10^{-5}$ M, $H_2C_2O_4 =5 \cdot 10^{-5}$ y pH= 3.

Se obtuvieron resultados similares a los de CIP, con la diferencia que en el caso de PER en todos los casos la eficiencia de degradación fue mayor. Cabe destacar que los dos picos que se observan en el cromatograma se deben a que el reactivo comercial es una mezcla de dos isómeros.

Análisis cinético

En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos para la degradación de PER y CIP por las diferentes variantes del proceso de foto-Fenton asistida realizadas.

PYRE	Degradación (%)				k de pseudo primer orden ($M^{-1}s^{-1}$)			
	Estándar con Rayonet	Estándar con Luz Solar	Asistida con Rayonet	Asistida con Luz Solar	Estándar con Rayonet	Estándar con Luz Solar	Asistida con Rayonet	Asistida con Luz Solar
CIP	38	8	27	25	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
PER	44	13	46	53	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$

El error experimental fue del 5% para el % degradación y 10 % para la determinación de las k de pseudo primer orden.

Es de esperar que la eficiencia de degradación de PER sea mayor que la de CIP ya que como se demostró en la Tabla IV- 5, PER tiene una constante de velocidad de reacción con el OH^\bullet mayor que CIP.

IV-2.4 FOTO-FENTON DE PYRES EN MEDIO MICROHETEROGÉNEO

IV-2.4.1 Asociación de los PYREs con β -CD

Los procesos de Fenton y Foto-Fenton son muy eficientes en solución acuosa, en medio orgánico no resultan eficientes debido a la reacción del OH^\bullet con el solvente orgánico¹⁶³. Los PYREs son poco solubles en agua, por lo tanto si se quiere aumentar la cantidad a solubilizar se pueden utilizar ciclodextrinas. Entre muchas otras aplicaciones, las ciclodextrinas pueden formar complejos con compuestos orgánicos que son de gran estabilidad química y de esta manera aumentan la solubilidad en agua de los mismos. Esta capacidad de formación de complejos depende mucho de la estructura del huésped a alojar, existes múltiples formas de determinar esta capacidad. En nuestro caso se utilizó el método de Scott, descrito en la sección III-9. La asociación de los PYREs con β -CD se evaluó midiendo los cambios espectrales de los mismos a diferentes concentraciones de β -CD (Figura IV-32 a IV-37), se observa que el máximo de absorción de cada PYRE aumenta a medida que aumenta la concentración de β -CD.

Al ajustarse los datos al modelo de Scott, la estequiometria de formación del complejo de los PYREs con β -CD es 1:1 y esta representa mediante la siguiente ecuación.



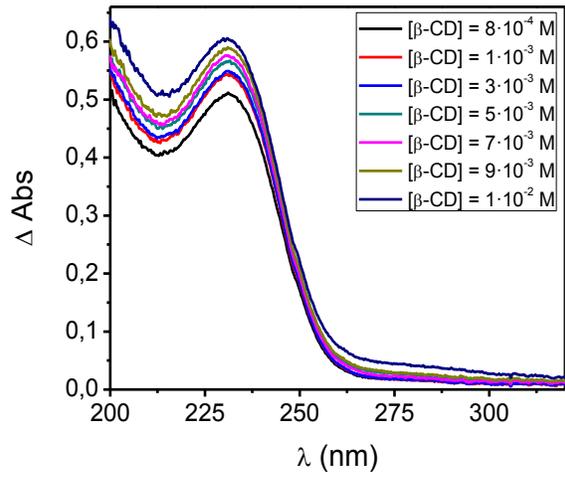


Figura IV- 32: Espectros de absorción de BIO $8 \cdot 10^{-5}$ M en distintas soluciones de $[\beta\text{-CD}]$.

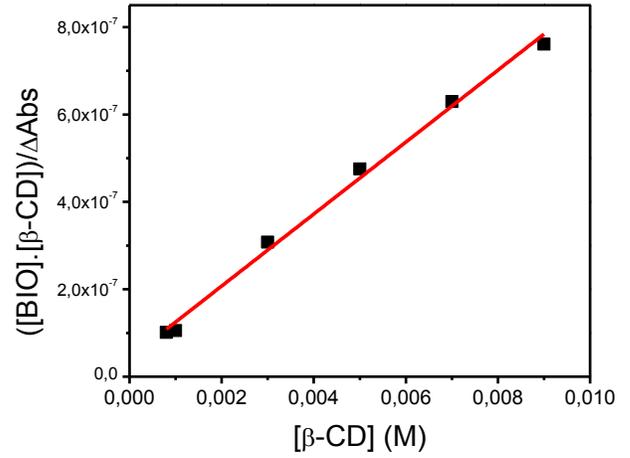


Figura IV- 33: Determinación de la constante de asociación de $\beta\text{-CD}$ con BIO por el método de Scott

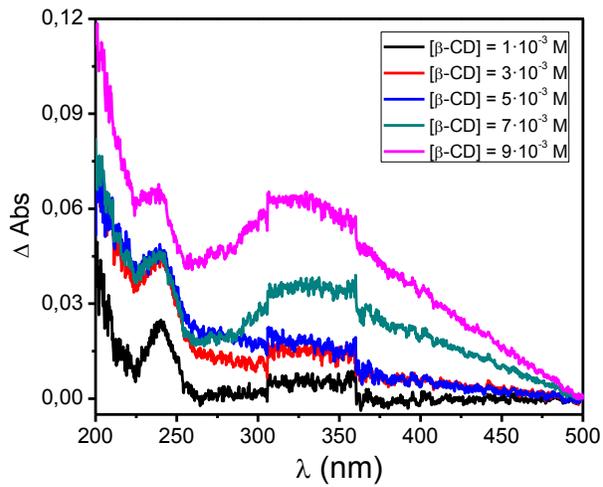


Figura IV- 34: Espectros de absorción de PER $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en distintas soluciones de $[\beta\text{-CD}]$

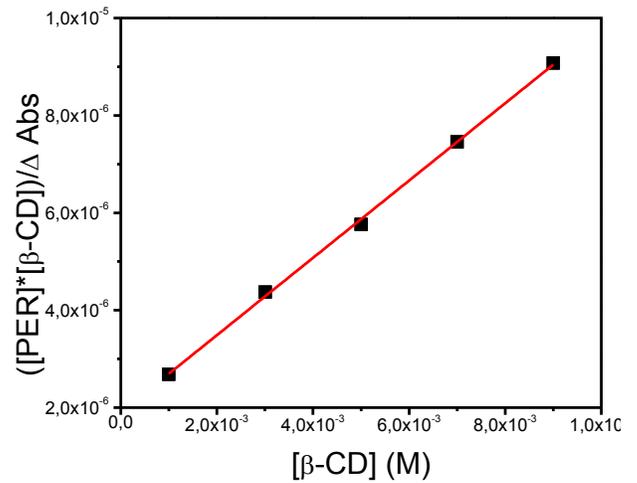


Figura IV- 35: Determinación de la constante de asociación de $\beta\text{-CD}$ con PER por el método de Scott

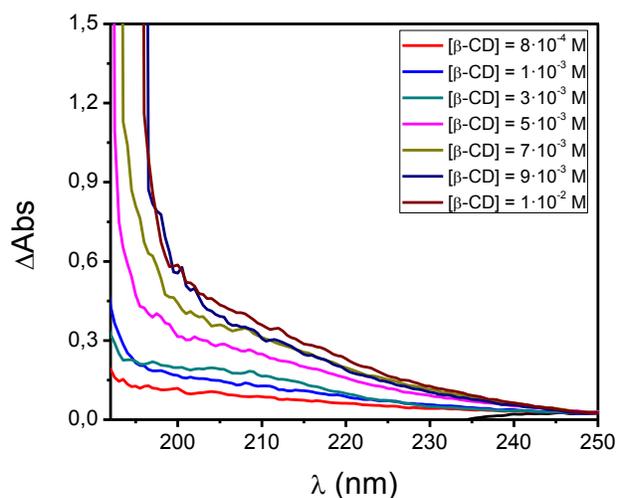


Figura IV- 36 Espectros de absorción de CIP $2 \cdot 10^{-5}$ M en distintas soluciones de $[\beta\text{-CD}]$

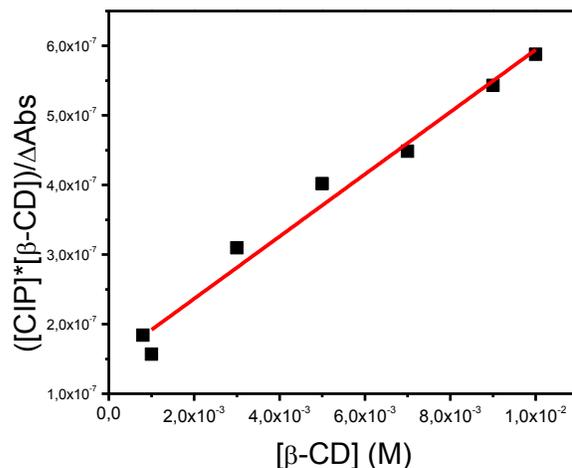


Figura IV- 37: Determinación de la constante de asociación de $\beta\text{-CD}$ con CIP por el método de Scott

En la siguiente tabla se muestran los valores de las constantes de asociación para cada PYRE:

PYRE	valor de la constante (M^{-1})
BIO	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^3$
PER	$(4,1 \pm 0,5) \cdot 10^2$
CIP	$(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^2$

Si bien las tres moléculas forman el complejo de inclusión con la $\beta\text{-CD}$, BIO lo hace con una constante 5 veces mayor, esto es esperable ya que su estructura molecular es menos voluminosa que la de los otros PYREs permitiéndole ingresar mejor a la cavidad de la $\beta\text{-CD}$.

IV-2.4.2 Foto-Fenton de PYREs en solución de $\beta\text{-CD}$

Debido a que todos los PYREs forman complejos de inclusión con la $\beta\text{-CD}$ es posible realizar su degradación en medio microheterogéneo. Para estas experiencias de degradación de los PYREs por Foto-Fenton en solución de $\beta\text{-CD}$, es necesario optimizar la cantidad de $\beta\text{-CD}$ a utilizar ya que un exceso de la misma puede ocasionar disminuciones en las eficiencias de degradación debido a que es una molécula orgánica y reacciona con el OH^\bullet con una

elevada constante de velocidad de $4.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹⁶⁸. Además es adecuado optimizar nuevamente la cantidad de Fe^{2+} a utilizar ya que no solo es capaz de reaccionar con el OH^\bullet como se mencionó anteriormente sino que también forma complejos con la $\beta\text{-CD}$ ^{129,130} y esto puede afectar la eficiencia de degradación.

Para estas experiencias se eligió como molécula de prueba a BIO. Se realizó la degradación por el proceso de Foto-Fenton de soluciones con distintas cantidades de $\beta\text{-CD}$. En la Figura IV- 38 se observan los resultados obtenidos utilizando el HPLC como sistema de detección.

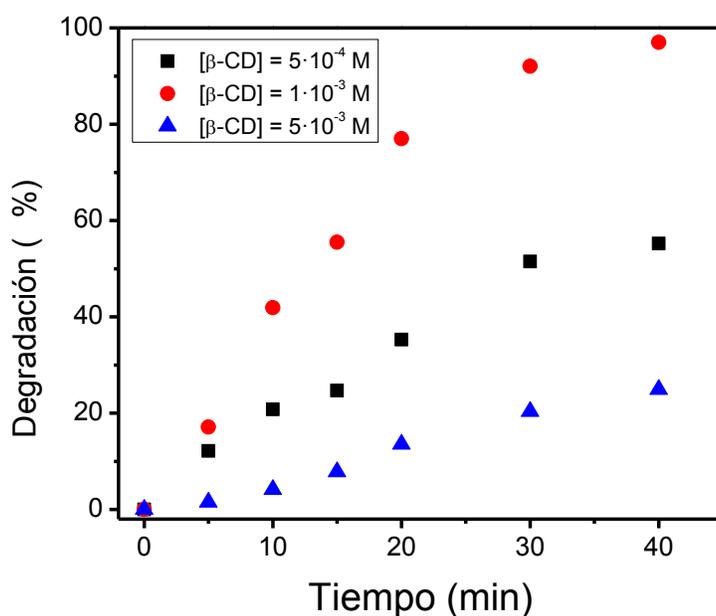


Figura IV- 38: Degradación de BIO por Foto-Fenton en diferentes soluciones de $\beta\text{-CD}$. $[\text{BIO}]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M, $[\text{Fe}^{++}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M a pH 3. Fuente de radiación: Rayonet

Como puede verse, un exceso de $\beta\text{-CD}$ ($5 \cdot 10^{-3}$ M) afecta considerablemente la eficiencia de degradación, en este caso la $\beta\text{-CD}$ está actuando como un protector debido a que su concentración es 1000 veces más que la de BIO.

Si tenemos en cuenta la experiencia con menor concentración de $\beta\text{-CD}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ M) vemos que no obtenemos la mejor eficiencia, esta se da a una $[\beta\text{-CD}] = 1 \cdot 10^{-3}$ M, este comportamiento podría atribuirse a la hipótesis de que se forma un complejo ternario (BIO- β -

CD-Fe²⁺). Otros autores han postulado la formación de este tipo de complejo ternario (Q-CD-Fe²⁺) para la degradación de trinitrotolueno¹³⁰ y fenantreno¹³¹ por Fenton y foto-Fenton, así como en la degradación de compuestos orgánicos hidrofóbicos por Fenton¹³². La formación de este tipo de complejo explica la mayor velocidad de degradación cuando se utiliza 1·10⁻³ M de β-CD, al generarse el radical OH[•] interacciona con BIO sin tener que difundir en solución, produciendo la degradación mucho más rápida de BIO debido a la formación del complejo ternario.

Para la optimización en la cantidad de Fe²⁺ a utilizar se realizaron experiencias de degradación de BIO por foto-Fenton con una cantidad constante de β-CD (1·10⁻³ M) y distintas [Fe²⁺]. En la Figura IV- 39 se muestran los resultados de estas experiencias.

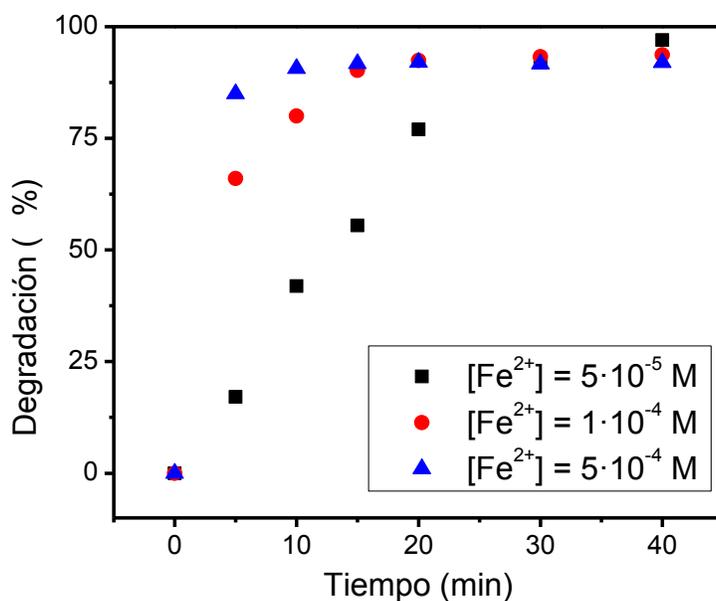


Figura IV- 39: Porcentaje de degradación de BIO, en solución de β-CD 1·10⁻³ M, por el proceso de Foto-Fenton a diferentes [Fe²⁺]. [BIO]₀ = 8·10⁻⁶ M, [H₂O₂] = 1·10⁻² M y pH = 3. Fuente de radiación: Rayonet

El aumento en la [Fe²⁺] produce un aumento en la eficiencia de degradación de BIO, en la solución con menor [Fe²⁺] se necesitan 40 minutos de radiación para degradar a BIO, mientras que en las otras experiencias donde la [Fe²⁺] es mayor solo son necesarios 20 minutos de radiación para degradar completamente a BIO.

Estos resultados son congruentes con la hipótesis de formación del complejo ternario produce una mayor eficiencia en la degradación de este tipo de contaminantes.

Luego de la optimización en la $[\beta\text{-CD}]$ y $[\text{Fe}^{2+}]$ en el proceso de foto-Fenton en medio microheterogéneo puede concluirse que la eficiencia de degradación es máxima en solución de $1 \cdot 10^{-3}$ M de $\beta\text{-CD}$ y utilizando una $[\text{Fe}^{2+}]$ de $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Ya con los parámetros optimizados se prosiguió con el estudio de degradación de los demás PYREs por Foto-Fenton en medio microheterogéneo. En la Figura IV- 40 se muestran los porcentajes de degradación para cada PYRE estudiado.

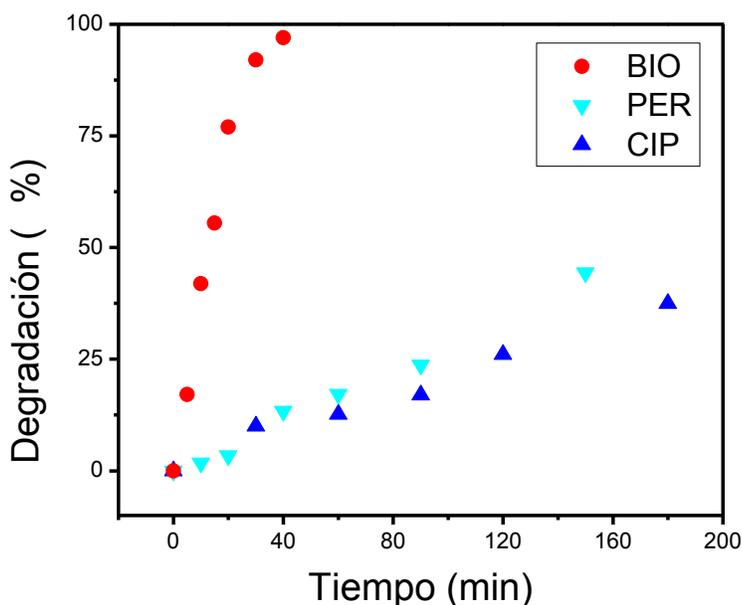


Figura IV- 40: Porcentaje de degradación de los piretroides, en solución de $\beta\text{-CD}$ 1×10^{-3} M, por el proceso de Foto-Fenton. $[\text{PYRE}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ M y $\text{pH} = 3$. Fuente de radiación: Rayonet

La degradación por las diferentes técnicas de Foto-Fenton de los PYREs se resume a continuación en la siguiente tabla:

Foto-Fenton utilizado	Medio	ECM (%)	BIO (%)	PER (%)	CIP (%)
Estándar con Rayonet	H ₂ O/10% ACN	> al 95	> al 90	43	40
	Microheterogéneo		> al 90	38	30
Estándar con lámpara halógena	H ₂ O/10% ACN			13	8
Asistida con Rayonet	H ₂ O/10% ACN			53	27
Asistida con lámpara halógena	H ₂ O/10% ACN			46	25

Como se puede observar en la tabla, la utilización de soluciones con un 10 % de ACN o β -CD permiten la degradación de compuestos de baja solubilidad como lo son los PYREs por el proceso de Foto-Fenton. Dentro de los experimentos realizados con el Rayonet ($\lambda_{em}=364$ nm) la utilización de ACN parece ser ligeramente más eficiente que la utilización de β -CD, sin embargo la utilización del sistema con β -CD es mucho más amigable con el medioambiente.

La utilización de radiación visible en el Proceso de Foto-Fenton es eficiente si se agrega ácido oxálico (Foto-Fenton asistida), en ausencia del mismo es necesario utilizar luz UV (Rayonet) como fuente de radiación para obtener eficiencias de degradación significativas. El uso de radiación visible permite bajar los costos del proceso ya que se puede utilizar el sol como fuente y además es mucho menos peligroso que trabajar con radiación UV

Nuevamente se puede ver que ECM (soluble en agua) y BIO se degradan con mayor eficiencia debido a que son más reactivos al HO[•] tal como lo muestran las constantes determinadas anteriormente (ver Tabla IV- 5). Esta mayor reactividad, al igual que en el caso del O₂(¹ Δ_g), de puede atribuir al efecto protector del átomo de cloro sobre el doble enlace donde el HO[•] podría atacar a la los PYREs en una primera instancia.

IV-2.5 FOTOCATÁLISIS EN MEDIO HETEROGÉNEO

Como se mencionó anteriormente, dentro de los POAs hay técnicas que utilizan semiconductores sólidos para la degradación de contaminantes. Dentro de estos semiconductores el TiO_2 es uno de los más utilizado para procesos fotocatalíticos por sus grandes ventajas como inocuidad, bajo costo y band gap adecuado para producir EROs. El único inconveniente que tiene el TiO_2 es que requiere radiación UV para generar EROs. Dentro de las estrategias mencionadas anteriormente para extender la fotorrespuesta del TiO_2 a la región visible del espectro electromagnético se usaron colorantes adsorbidos sobre la superficie del TiO_2 . Basándonos en este tipo de metodología, se desarrolló un sistema de degradación a base de TiO_2 /sensibilizador para extender la respuesta espectral hacia el espectro visible. Por lo tanto, se probó de unir distintos sensibilizadores mediante dos diferentes procedimientos descritos en la sección III-12. Los sensibilizadores utilizados fueron: RB, Eosina Y, Rf, RfPO_4 y Riboflavina tetraacetato.

El procedimiento I consiste en hacer una pasta de TiO_2 , soportarla sobre un vidrio para generar una película mediante la técnica de Doctor Blade, luego sinterizarla a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y por último es sumergirla en una solución acuosa del colorante para que se adsorba sobre el TiO_2 . En cambio, en el procedimiento II se hace una pasta de TiO_2 mas sensibilizador, luego se la soporta sobre un vidrio mediante la técnica de Doctor Blade para generar una película y por último se la sinteriza a $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Luego de la síntesis de las películas se realizaron ensayos de estabilidad. Estos ensayos consistieron en dejar reposar cada una de las películas (TiO_2 /sensibilizador) 15 días en agua o metanol para observar si el sensibilizador quedaba adsorbido o se desprendía del TiO_2 , luego de los 15 días de reposo se le tomó un espectro a la solución para ver la cantidad de colorante que se desprendió. La Tabla IV- 6 resume los resultados obtenidos para cada película.

Procedimiento de síntesis	Colorante utilizado	Resultado luego de 15 días en agua	Resultado luego de 15 días en Metanol
procedimiento I	Riboflavina	-	+
procedimiento I	Riboflavina 5 fosfato	+	+
procedimiento I	Riboflavina tetraacetato	-	-
procedimiento I	Rosa de Bengala	-	-
procedimiento I	Eosina	-	-
procedimiento II	Riboflavina 5 fosfato	+	+

Tabla IV- 6: Resultados de las diferentes películas sintetizadas luego de ser sumergidas en agua o metanol

(+) El sensibilizador **permanece** adherido a la película luego de 15 días

(-) El sensibilizador **se desprende** de la película antes de 15 días

Como puede observarse en la Tabla IV- 6 solo la $RfPO_4$ se mantiene adsorbida sobre el TiO_2 en los dos diferentes medios. En la Ilustración 1 se muestran fotos de la $RfPO_4$ adsorbida sobre las películas de TiO_2 , sintetizadas por los dos procedimientos descritos anteriormente, luego de pasar 15 días sumergidas en agua a $pH = 6$.

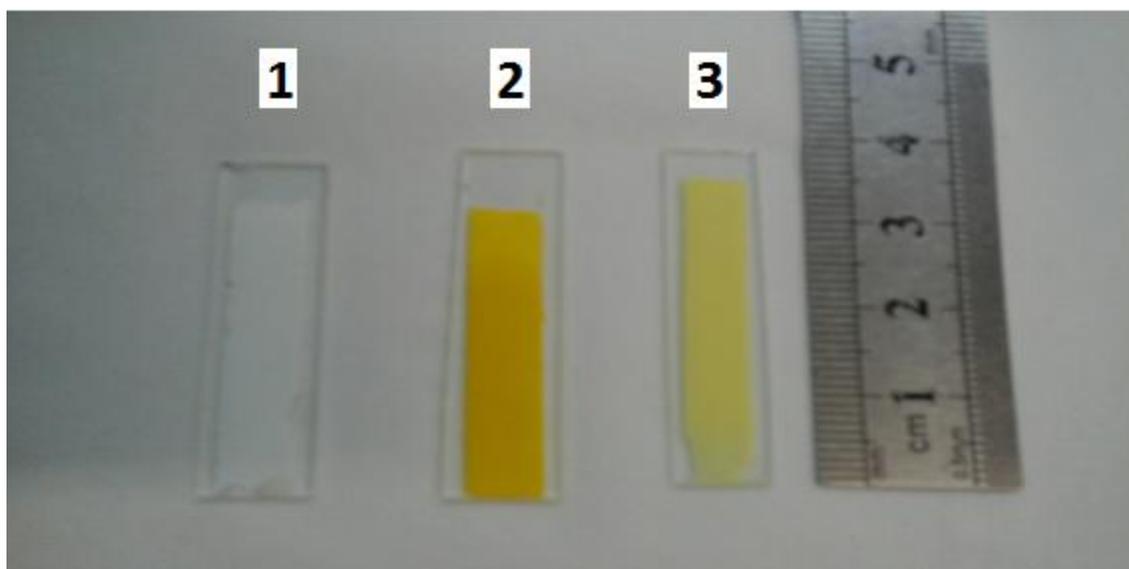


Ilustración 1: Películas sintetizadas. [1] TiO_2 solo. [2] Película de TiO_2 con $RFPO_4$ sintetizada por el procedimiento 1. [3] Película de TiO_2 con $RFPO_4$ sintetizada por el procedimiento 2

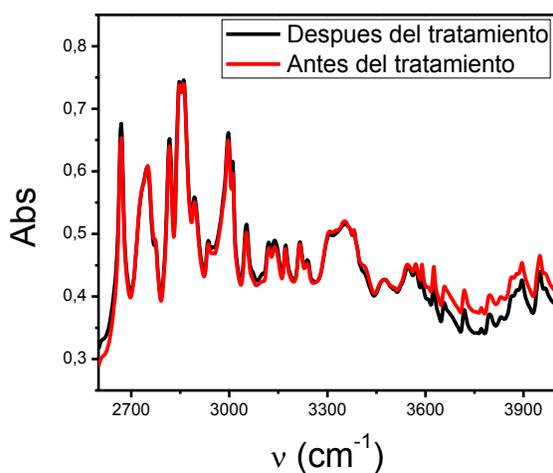
Debido a que solo se obtuvieron resultados positivos con la RfPO_4 se procedió a la caracterización y prueba de actividad fotocatalítica de películas de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ sintetizadas por ambos procedimientos.

IV-2.5.1 Estabilidad de la RfPO_4 con la temperatura

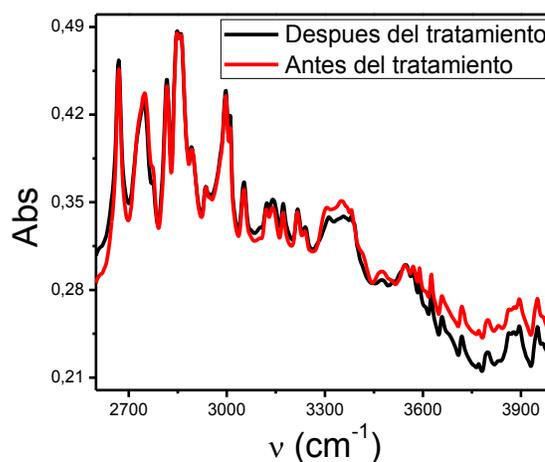
Durante el proceso de síntesis de las películas se requiere una sinterización para que el TiO_2 adquiera una estructura cristalina óptima para la fotocatalisis. Como se sabe, la temperatura de sinterización juega un papel importante en la actividad fotocatalítica del TiO_2 169,170 .

Las películas sintetizadas por el procedimiento I pueden sinterizarse a altas temperaturas ya que se hacen con pasta a base de TiO_2 solo, pero las sintetizadas por el procedimiento II, al contener una mezcla de TiO_2 más RfPO_4 en la pasta, no se pueden sinterizar a cualquier temperatura, por lo tanto es necesario determinar a qué temperatura se descompone la RfPO_4 . Como la sinterización de estas últimas se realiza en 30 minutos con una mufla, se decidió tomar muestras de RfPO_4 y exponerlas durante ese tiempo a diferentes temperaturas.

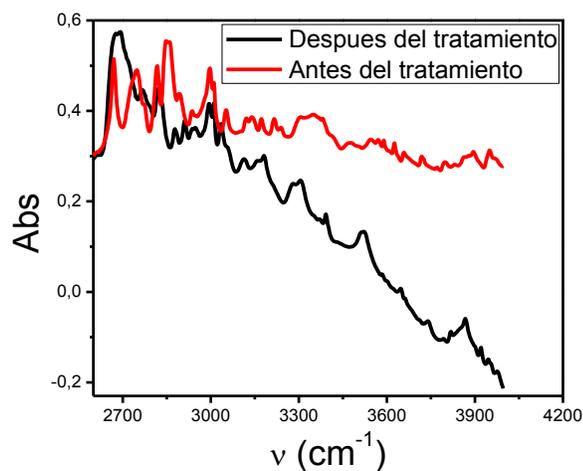
Se realizaron 3 experiencias, a 100°C , 200°C y 250°C . Para analizar la descomposición se utilizó espectroscopia FTIR como sistema de detección. La Figura IV- 41 se muestran los resultados obtenidos.



Tratamiento a 100°C



Tratamiento a 200°C



Tratamiento a 250°C

Figura IV- 41: Espectros IR para la RfPO₄ tratada a diferentes temperaturas

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos puede decirse que recién a 250 °C la RfPO₄ se ve afectada, los tratamientos a 100 y 200 °C no muestran cambios significativos en los espectros FTIR lo cual, estaría indicando que la RfPO₄ no se descompone a temperaturas menores de 200° C.

IV-2.5.2 Caracterización de las películas

IV-2.5.2.1 Espectros UV-visible de Reflectancia Difusa

Las películas TiO₂/RfPO₄ poseen una coloración amarilla que se observa a simple vista (ilustración 1). Para realizar la caracterización espectral de las películas se realizaron medidas de absorbancia de las mismas utilizando un espectrofotómetro al que se le acoplo una esfera integradora, (Espectroscopia de reflectancia difusa). En la Figura IV- 42 se observan los resultados obtenidos.

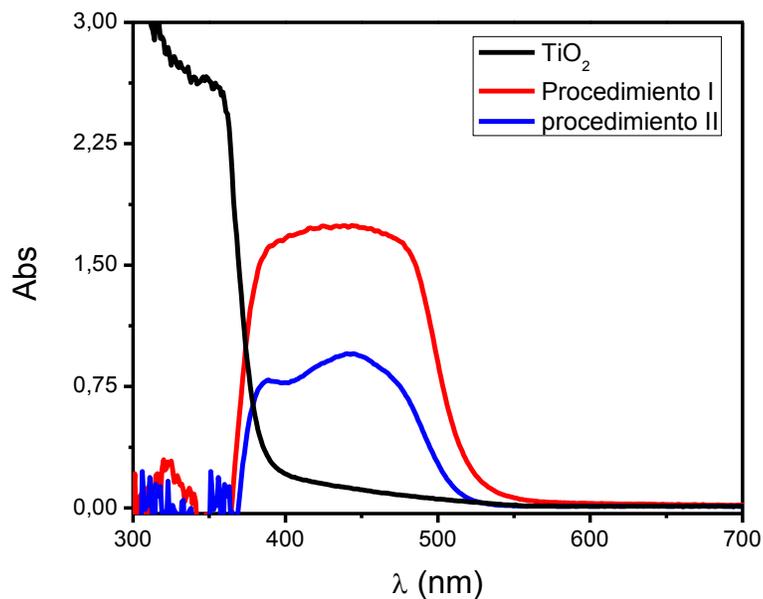


Figura IV- 42: Espectros de reflectancia difusa de las distintas películas de TiO₂ y TiO₂/RfPO₄ sintetizadas por los dos procedimientos.

En negro se observa el espectro de absorción típico de una película delgada de TiO₂ donde se observa que a longitudes de onda mayores a 500 nm no absorbe radiación. Además, se observa un decaimiento agudo de la absorbancia cerca de los 400 nm, lo que indica que la muestra tiene una estructura cristalina adecuada¹⁷¹.

El espectro de absorción de la película TiO₂/RfPO₄ sintetizada por el procedimiento I muestra una intensa absorción en la región visible hasta los 550 nm. No se logran identificar los picos de absorción característicos de la RfPO₄, esto se debe posiblemente a la gran cantidad de RfPO₄ adsorbida sobre el TiO₂.

Por otro lado, el espectro de absorción de la película TiO₂/RfPO₄ sintetizada por el procedimiento II muestra una banda más definida a 450 nm característica de las transiciones $\pi-\pi^*$ típicas de RfPO₄.

Como se puede observar en la Figura IV- 42 se ha logrado extender la absorbancia del TiO₂ hacia la región visible del espectro electromagnético con ambos procedimientos de síntesis de películas de TiO₂/RfPO₄

IV-2.5.5 Efecto de la cantidad de RfPO₄ en las de las películas

En las experiencias de reflectancia difusa (Figura IV- 42) se observó que las películas sintetizadas por el procedimiento I no poseen bandas de absorción definidas, esto se debe posiblemente a la gran cantidad de RfPO₄ que tiene adsorbida la película. El exceso de RfPO₄ puede generar un efecto de autoquenching perjudicando así la inyección del electrón, desde su estado excitado, a la banda de conducción del TiO₂ y de esta manera producir menor eficiencia en la actividad fotocatalítica de la película. Por lo tanto, es necesario optimizar la cantidad de RfPO₄ a utilizar para la síntesis de las películas.

Para determinar la cantidad de RfPO₄ correcta a utilizar se realizaron 5 películas idénticas de TiO₂ por el Procedimiento I y a cada una se sumergió en soluciones de diferentes concentraciones de RfPO₄. Cada película permaneció 12 horas inmersas en solución y luego se las colocó una semana en agua para que toda la RfPO₄ no adsorbida sea eliminada

Una forma de monitorear el efecto de autoquenching de la RfPO₄ es medir como varia la emisión de su fluorescencia a diferentes concentraciones. La fluorescencia de RfPO₄ va a aumentar a mayor concentración, hasta llegar a un punto en el que el efecto de autoquenching aparece y la fluorescencia empieza a decaer considerablemente. Los espectros de fluorescencia en estado sólido de las películas se muestran en la Figura IV- 43.

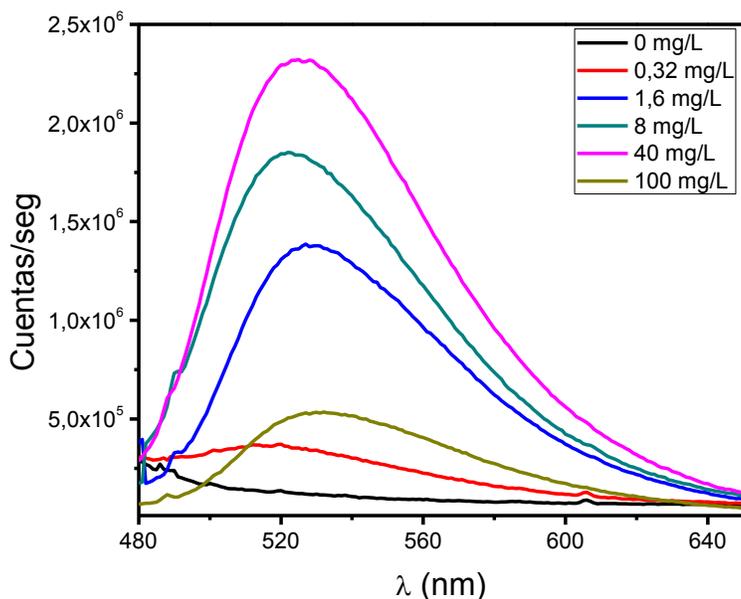


Figura IV- 43: Espectros de Fluorescencia de estado Sólido de las películas inmersas en diferentes soluciones de RfPO₄. λ de excitación = 445 nm

Como puede observarse, la fluorescencia incrementa a medida que la solución de inmersión tenía mayor concentración de RfPO₄, llegando a un máximo de concentración de solución de 40 mg/L, luego de esta concentración la fluorescencia decae, debido al efecto de autoquenching.

La película sintetizada por el procedimiento I que se muestra en la experiencia de reflectancia difusa (Figura IV- 42), se realizó por inmersión de la película de TiO₂ en una solución de RfPO₄ 1 mM (≈370 mg/L), una concentración donde el efecto de autoquenching está presente.

IV-2.5.2.2 Espectros FTIR de las películas de TiO₂/RfPO₄

Para caracterizar las películas de TiO₂/RfPO₄ se realizaron espectros FTIR sintetizadas por ambos procedimientos, además se evaluó el FTIR del TiO₂ solo y de la RfPO₄ sola para observar si se producen corrimientos o nuevas bandas debido a la interacción entre el TiO₂ y la RfPO₄. Mediante el uso del equipamiento descrito en la sección III-3.1 se realizaron todas las mediciones de espectroscopía de absorción FTIR. A continuación se detallan los resultados obtenidos:

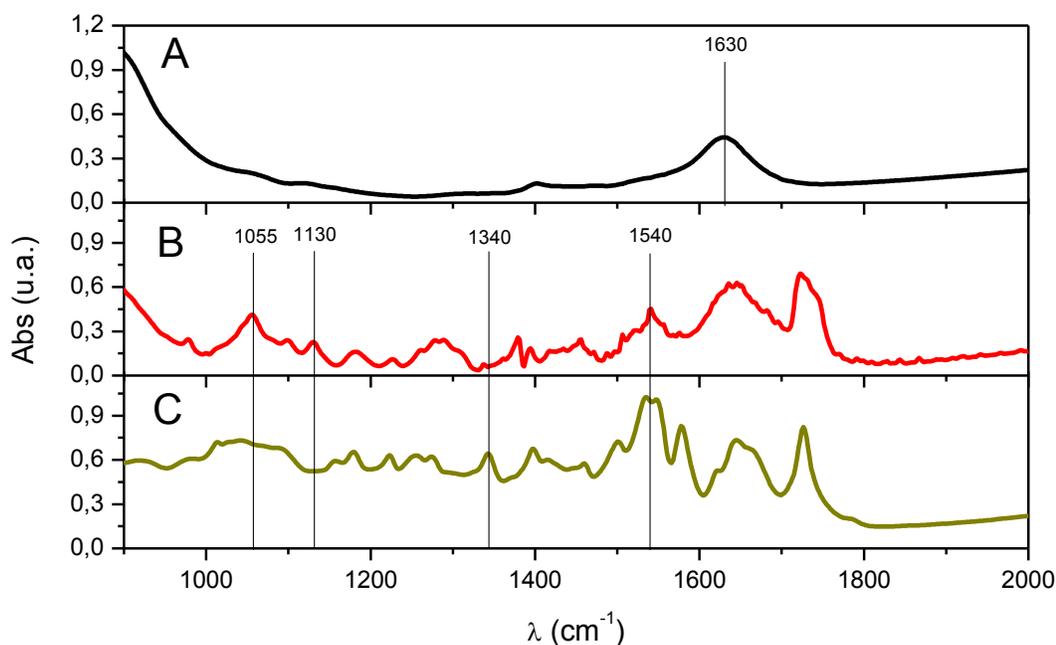


Figura IV- 44: espectros IR del: TiO₂ puro (A), procedimiento I (B) y RfPO₄ pura (C)

La Figura IV- 44 muestra los espectros IR para la película sintetizada por el procedimiento I. El gráfico (A) muestra que no hay picos de absorción entre 900 - 1300 cm⁻¹ para el TiO₂ puro, solo se observa una banda a 1630 cm⁻¹ correspondiente al grupo OH de superficie de TiO₂. La película sintetizada por el procedimiento I (gráfico B) muestra bandas de absorción diferentes al espectro de la RfPO₄ pura (Gráfico C), En la región de 900 a 1200 cm⁻¹ de la RfPO₄ se observan picos correspondientes a las frecuencias características de PO₄³⁻ libre, pero en la película sintetizada por el procedimiento I aparece un nuevo pico a 1130 cm⁻¹, este pico es característico del grupo fosfato cuando se ancla a la superficie del TiO₂ por dos puntos de apoyo formando una ligadura bidentada¹⁷². Otra frecuencia característica de PO₄³⁻ libre se encuentra a 1340 cm⁻¹¹⁷³, presente en el espectro de la RfPO₄; esta banda desaparece en el espectro de la película sintetizada por el procedimiento I, indicando que el grupo PO₄³⁻ no está libre sino que se ha unido al TiO₂.

Por otro lado, la película sintetizada por el procedimiento I presenta bandas características de las flavinas, a 1540 cm^{-1} se encuentra el estiramiento $C = N$ fuera del plano¹⁷⁴, indicando que la RfPO_4 está presente en la película.

Para el caso de la película sintetizada por el procedimiento II (Figura IV- 45) solo se puede observar la presencia de la banda característica de las flavinas a 1540 cm^{-1} , la misma no nos estarían indicando de qué manera se une la RfPO_4 al TiO_2 , pero mediante la técnica de reflectancia difusa pudimos observar que la RfPO_4 está presente sobre la película de TiO_2 .

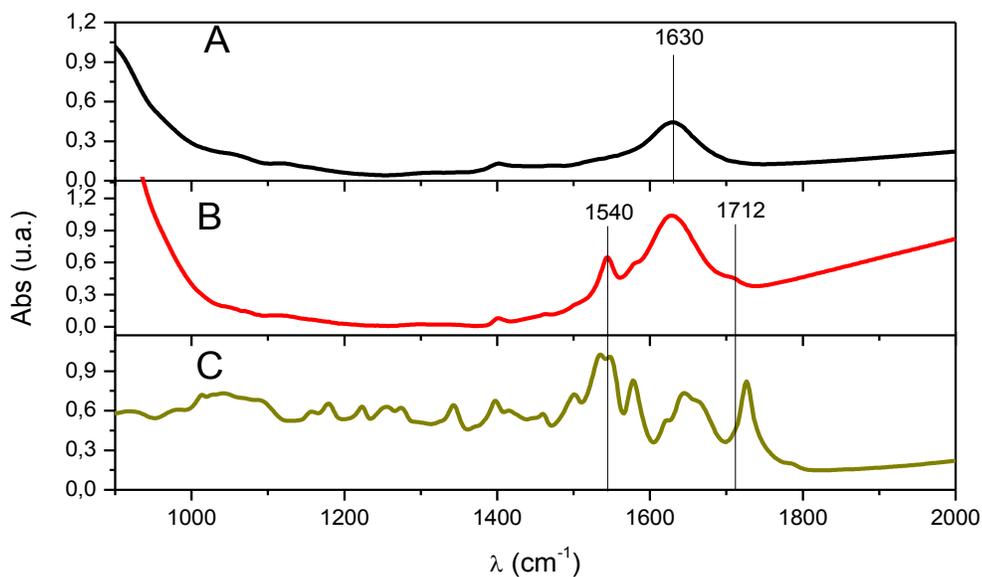


Figura IV- 45: espectros IR del: TiO_2 puro (A), procedimiento II (B) y RfPO_4 pura (C).

IV-2.5.4 Fotoestabilidad de la película

Como se mencionó anteriormente el uso de colorantes como sensibilizadores del TiO_2 es una de las estrategias que se utilizan para extender su fotorrespuesta, las moléculas de colorante adsorbidas sobre la superficie del TiO_2 son las encargadas de absorber la radiación y luego le inyectan cargas (electrones) a la banda de conducción del TiO_2 . El colorante, luego de inyectar la carga queda como un catión inestable que puede regenerarse (por acción del

solvente) o degradarse. La fotoestabilidad de las películas de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ se evaluó empleando espectroscopia de reflectancia difusa. Mediante el portacelda especial descrito en la sección III-10 se expuso la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ a radiación con dos LEDs azules ($\lambda_{\text{em}}=467 \text{ nm}$) de baja potencia (40 W/m^2) durante 90 minutos.

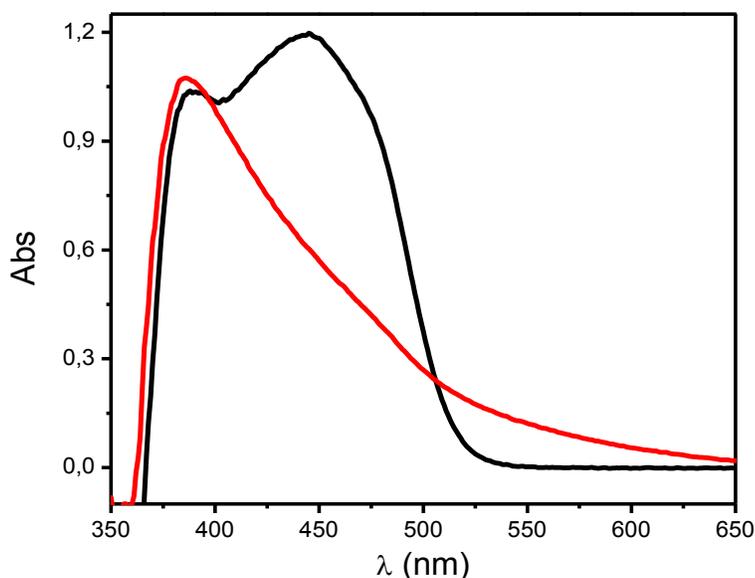
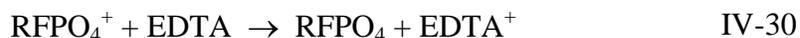
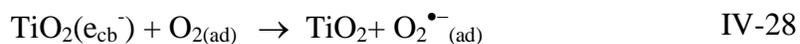


Figura IV- 46: Espectros de reflectancia difusa de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ antes de la fotólisis(—) y después de la fotólisis (—). Fuente de radiación 2 LEDs azules

Como se puede ver en la Figura IV- 46, la película se ve afectada después de la fotólisis, la banda de absorción que tiene un máximo a 450 nm cae considerablemente; esto indica que luego de la inyección de un electrón a la banda de conducción de TiO_2 (reacción IV-26) , la RfPO_4 se degrada (reacción IV-28).

Para evitar que la RfPO_4 se degrade se utilizó una especie de sacrificio que vuelve a reducir a la RfPO_4 y así evitar su degradación. El uso de especies de sacrificio en estos sistemas ha sido reportado por varios autores^{175,176}. En nuestro caso se probó con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como especie de sacrificio ya que tiene dos grupos amino; grupos que pueden actuar como donantes de electrones y así regenerar la RfPO_4 (reacción IV-29).



Para corroborar el efecto del EDTA en la estabilidad de la película, se realizaron 2 experiencias de fotólisis. Mediante el portacelda especial descrito en la sección III-10 se expusieron a las películas de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ a radiación con dos LEDs azules, pero una en solución acuosa con EDTA 10 mM y a la otra película en una solución acuosa sin EDTA. Se tomaron espectros de reflectancia difusa de las películas a diferentes tiempos de fotólisis para evaluar el efecto del EDTA sobre la película. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

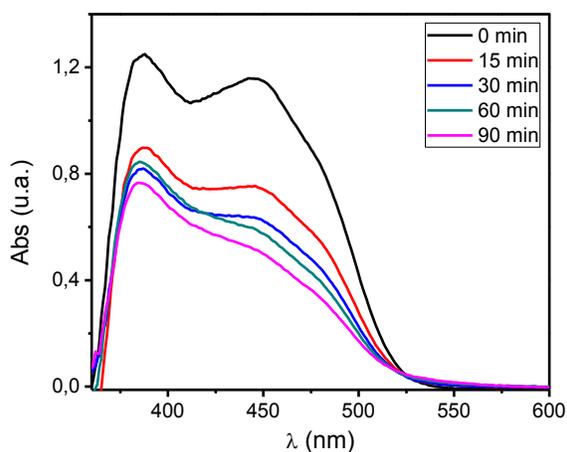


Figura IV- 47: Espectros de reflectancia difusa de la película $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ a distintos tiempos de fotólisis en ausencia de EDTA. Fuente de Radiación 2 LEDs azules

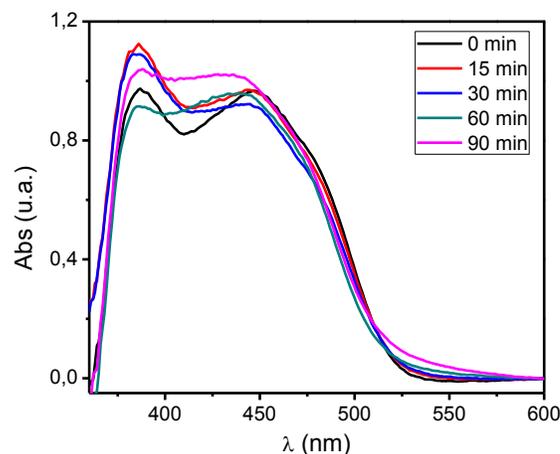


Figura IV- 48: Espectros de reflectancia difusa de la película $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ a distintos tiempos de fotólisis en presencia EDTA 0.01M. Fuente de Radiación 2 LEDs azules

En la Figura IV- 47 se ve claramente cómo se va degradando la RfPO_4 a medida que transcurre el tiempo de fotólisis, la banda de 450 nm de película $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de fotólisis. En cambio en la Figura IV- 48 se puede observar que la misma banda no se ve afectada a medida que transcurre el tiempo de fotólisis, por lo tanto el EDTA estaría regenerando la RfPO_4 adsorbida sobre TiO_2 (ver reacción IV-29).

IV-2.5.3 Actividad Fotocatalítica de las películas

Una vez caracterizadas las películas se procedió a evaluar su actividad fotocatalítica para degradar contaminantes. Como primer paso se estudió la degradación de un colorante modelo (Rojo Congo)^{177,178} para evaluar la capacidad fotocatalítica de las películas. Como sistema de detección se utilizó un espectrofotómetro UV-vis.

La experiencia consistió en irradiar con dos LEDs azules ($\lambda_{em} = 467$ nm) la película ($\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$) inmersa en una solución del colorante (10 mg/l) utilizando el dispositivo descrito en la sección III-10, luego se observó la variación de la absorbancia del Rojo Congo en función del tiempo de irradiación. Cabe destacar que las películas permanecen doce horas en una solución fresca de colorante antes de la fotólisis para asegurarse que los cambios de absorbancia se deben a la degradación del colorante y no a la adsorción del mismo sobre la película.

En la Figura IV- 49 se muestran los resultados obtenidos para las diferentes películas.

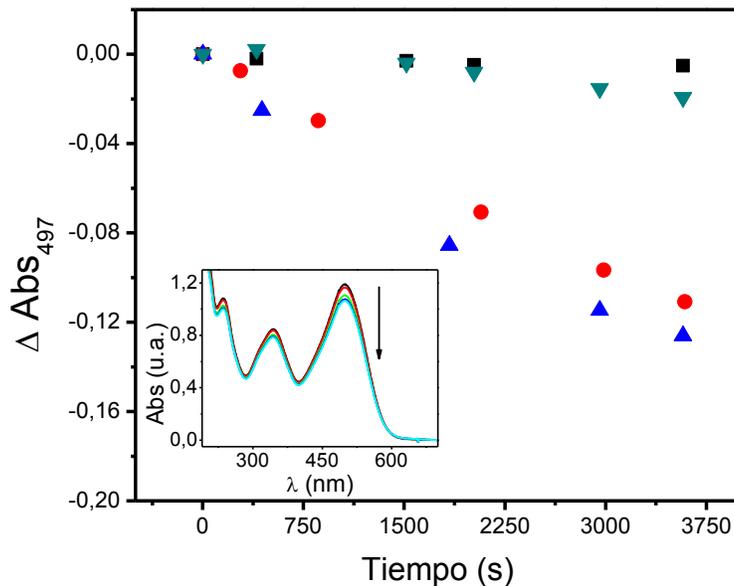


Figura IV- 49: variación de absorbancia a 497 nm del Rojo Congo en presencia de las diferentes películas, rojo congo solo (■), Procedimiento I (●), Procedimiento II (▲) y TiO₂ (▼). Inserto: espectros de absorbancia del Rojo Congo, en presencia de la película sintetizada por procedimiento II, a distintos tiempos de fotólisis. Fuente de radiación: 2 LEDs azules

Se puede observar que el rojo congo es degradado por ambas películas de TiO₂/RfPO₄. La película que solo contiene TiO₂ muestra una pequeña degradación del rojo congo, posiblemente esto se deba a que este colorante está actuando como un sensibilizador ya que como se puede observar en el inserto de la Figura IV- 49 absorbe la radiación de los LEDs ($\lambda_{em} = 467$ nm). La experiencia en que solo se irradió una solución de rojo congo (■) no produjo ningún efecto sobre el contaminante modelo.

La película TiO₂/RfPO₄ sintetizada por el procedimiento II fue un 10 % más eficiente que la película realizada por el procedimiento I.

Dado que el rojo congo también podría estar produciendo un efecto de fotosensibilización sobre la película de TiO₂, lo que podría explicar la leve caída de la absorbancia a 497 nm cuando se usa la película de TiO₂ solo (ver Figura IV- 49), se decidió utilizar fenol como compuesto a degradar. El fenol no solamente no absorbe la radiación proveniente de los LEDs sino que además ha sido calificado como un contaminante prioritario por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos¹⁷⁹

El procedimiento experimental utilizado para degradar al fenol es el mismo que se utilizó con el Rojo Congo. En la Figura IV- 50 se muestran los resultados obtenidos para la degradación del fenol con las películas de TiO₂/RfPO₄ y de TiO₂ solo.

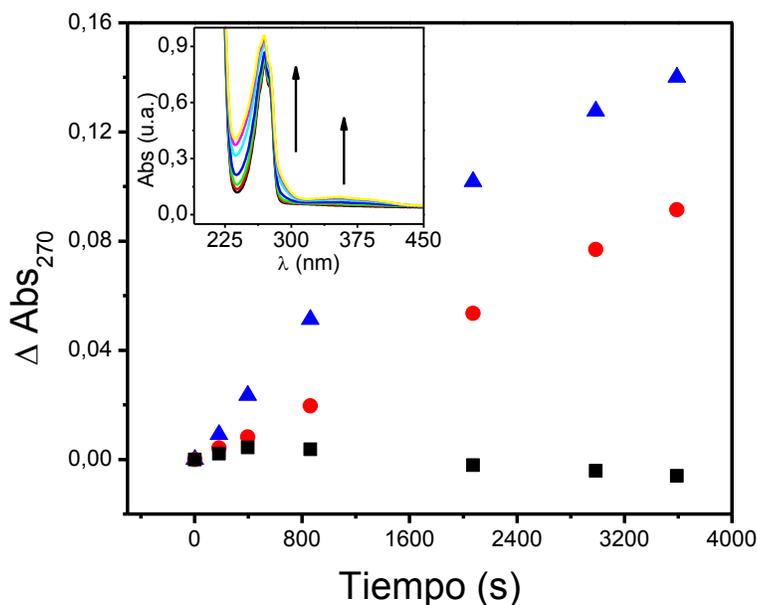


Figura IV- 50: variación de absorbancia a 270 nm del Fenol en presencia de las diferentes películas, Procedimiento I (●), Procedimiento II (▲) y TiO₂ (■). Inserto: espectros de absorbancia del Fenol, en presencia de la película sintetizada por procedimiento II, a distintos tiempos de fotólisis. [Fenol] = 5·10⁻⁴ M. Fuente de radiación: 2 LEDs azules

Al igual que con el rojo congo, la película sintetizada por el procedimiento 2 produce una mayor variación en la absorbancia del fenol que la película realizada por el procedimiento 1. En este caso (ver inserto de Figura IV- 50) los resultados muestran que la absorción del fenol aumenta a medida que avanza la fotólisis y aparece una nueva banda a 350 nm, esto se debe a la formación de fotoproductos como quinonas o catecoles¹⁸⁰.

Para obtener aún más detalles sobre la cinética de degradación del fenol en presencia de la película sintetizada por el procedimiento II, se realizaron experiencias de fotólisis utilizando HPLC para detectar y cuantificar la degradación del fenol. Para las medidas por HPLC se realizaron inyecciones por duplicado y el valor de la concentración de fenol se obtuvo realizando una curva de calibración previamente.

En la Figura IV- 51 se muestran los cromatogramas de las distintas alícuotas de fenol inyectadas en el HPLC a los distintos tiempos de fotólisis.

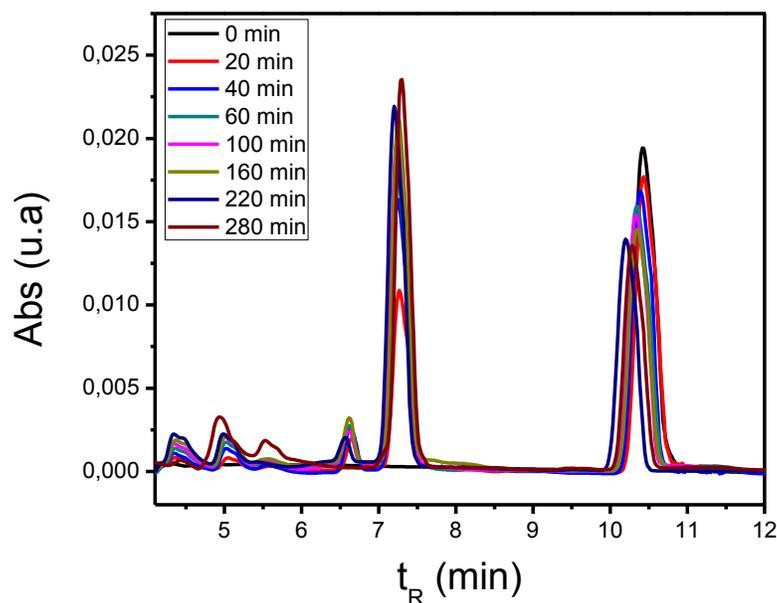


Figura IV- 51: Cromatogramas de la solución de fenol ($5 \cdot 10^{-4}$ M) tomadas a distintos tiempos de fotólisis usando la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ obtenida por el procedimiento II como fotocatalizador. Fuente de radiación: 2 LEDs azules

Se puede observar claramente cómo va disminuyendo la el pico del Fenol ($t_R = 10,5$ min) y a su vez la aparición de nuevos picos debido a la formación de fotoproductos.

Una vez obtenida la curva de calibración correspondiente (inserto de la Figura IV- 52) se calculó la disminución de la concentración de fenol en función del tiempo de fotólisis, encontrándose que luego de 300 min de fotólisis, un 30% del fenol había sido degradado (ver Figura IV- 52).

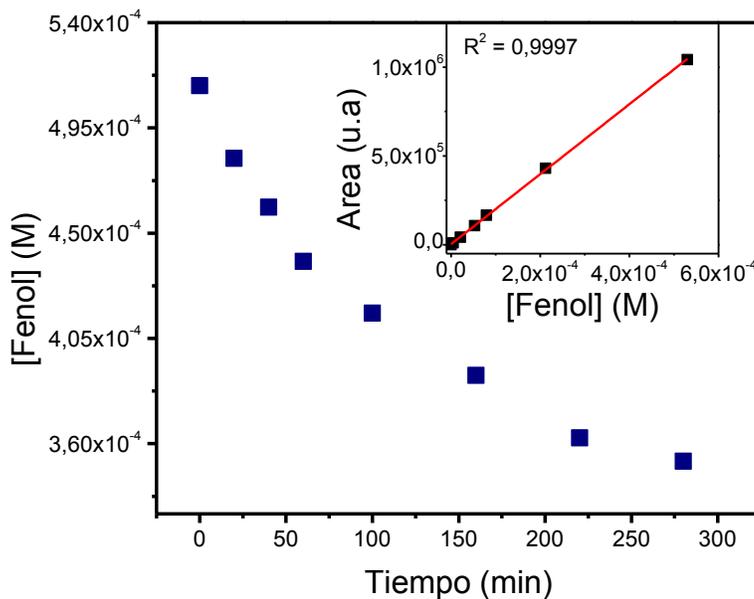


Figura IV- 52: Variación de [Fenol] en función del tiempo de irradiación utilizando la película sintetizada por el procedimiento II como fotocatalizador. Inserto: curva de calibración del Fenol realizada por HPLC. Fuente de radiación: 2 LEDs azules.

Dilucidación de fotoproductos

El posible mecanismo de degradación del fenol en presencia de las películas $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$, puede ser a partir de la generación de especies reactivas del oxígeno (EROs) y estas especies son las encargadas de degradar el contaminante. Como fue reportado por A. Sobczynski, la exposición del fenol a este tipo de sistemas suelen generar, en primera instancia, fotoproductos derivados de la quinona y del catecol¹⁸¹. Para determinar si la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ producía alguno de estos fotoproductos se realizaron inyecciones de patrones de 1,2 dihidroxibenceno, 1,4 dihidroxibenceno y benzoquinona en el HPLC (luego de las corridas cromatográficas de la fotólisis del fenol) obteniéndose los siguientes resultados:

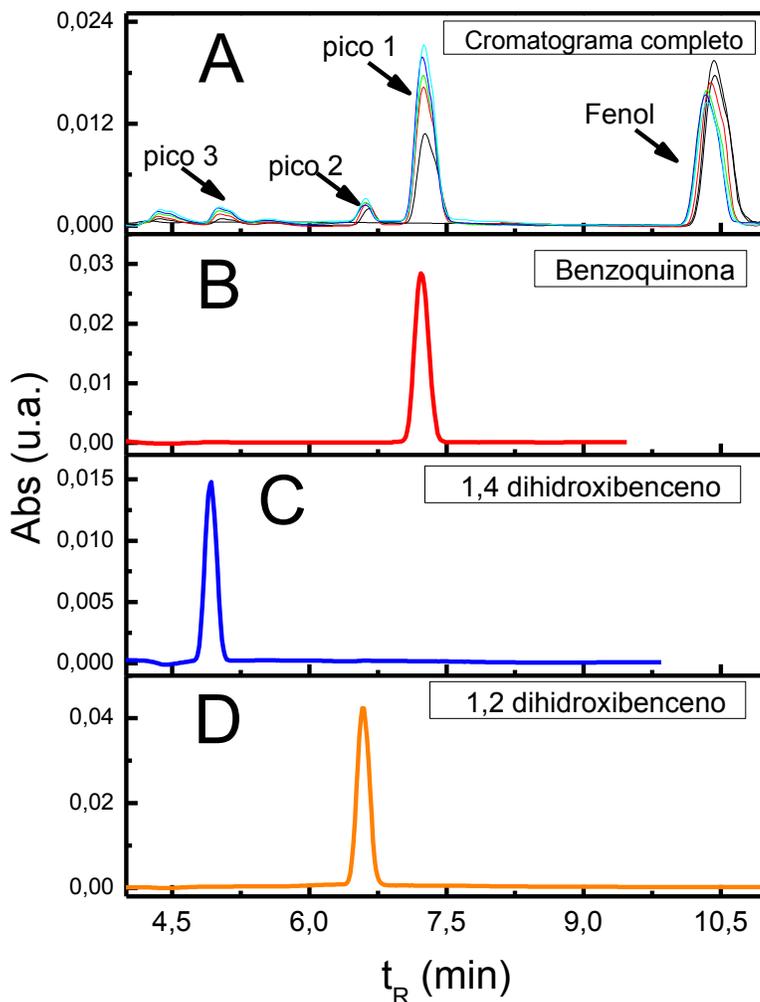


Figura IV-53: Patrones inyectados en el HPLC. [Benzoquinona]= $1 \cdot 10^{-5}$ M, [1,4 dihidroxibenceno]=[1,4 dihidroxibenceno]= $1 \cdot 10^{-4}$ M. Fase móvil: 70/30 MetOH/H₂O. $\lambda_{\text{det}}=254$ nm.

Teniendo en cuenta los cromatogramas de los patrones se puede corroborar la formación de benzoquinona y de 1,2 dihidroxibenceno ya que los picos de estos compuestos coinciden en su tiempo de retención con los fotoproductos de la fotólisis del fenol (cromatograma A de la Figura IV-53). Además se calcularon los coeficientes de retención de cada pico mediante la metodología descrita en la sección III-11 para descartar errores por tiempo muerto de las experiencias, dichos cálculos se encuentran en la siguiente tabla:

fotoproductos	t_R (min)	k'	patrones	t_R (min)	k'
	Fase móvil MeOH/H ₂ O(70:30)			Fase móvil MeOH/H ₂ O(70:30)	
pico 1	7,3	1,28	Benzoquinona	7,2	1,26
pico 2	6,6	1,06	1,2 dihidroxibenceno	6	1,06
pico 3	4,5	0,57	1,4 dihidroxibenceno	4,8	0,52
Fenol	10,4	2,26			

Los datos de la tabla nos muestran que el k' del pico 1 es igual al k' del patrón benzoquinona y el k' del pico 2 es igual al k' del patrón de 1,2 dihidroxibenceno por lo tanto esto nos estaría confirmando la generación de estos compuestos durante la fotólisis del fenol en presencia de la película de TiO₂/RfPO₄.

IV-2.5.6 Posible mecanismo de generación de EROs a partir de la película de TiO₂/RfPO₄

Hasta el momento se mostraron resultados del efecto que producen las películas sobre contaminantes modelos, pero no se discutió en ningún momento qué tipo de especies reactivas de oxígeno eran producidas por las películas. Para ello se realizaron experimentos con inhibidores específicos para dilucidar el mecanismo de acción de las películas.

En primera instancia se realizó una experiencia de consumo de oxígeno, la cual contenía una solución de Fulfuril Alcohol (FFA) en presencia de la película TiO₂/RfPO₄. Se conoce que el FFA reacciona rápidamente con cualquier especie reactiva de oxígeno¹⁸². Por lo tanto, se colocó la película TiO₂/RfPO₄ realizada por el procedimiento II en una celda que contenía una solución de FFA y el electrodo de oxígeno, se la selló herméticamente para que no ingrese oxígeno del exterior y luego se procedió con el experimento.

Como inhibidores selectivos en la solución de FFA se utilizaron NaN_3 que es un inhibidor de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y SOD como inhibidor de $\text{O}_2^{\bullet-}$. A continuación se muestran los resultados obtenidos

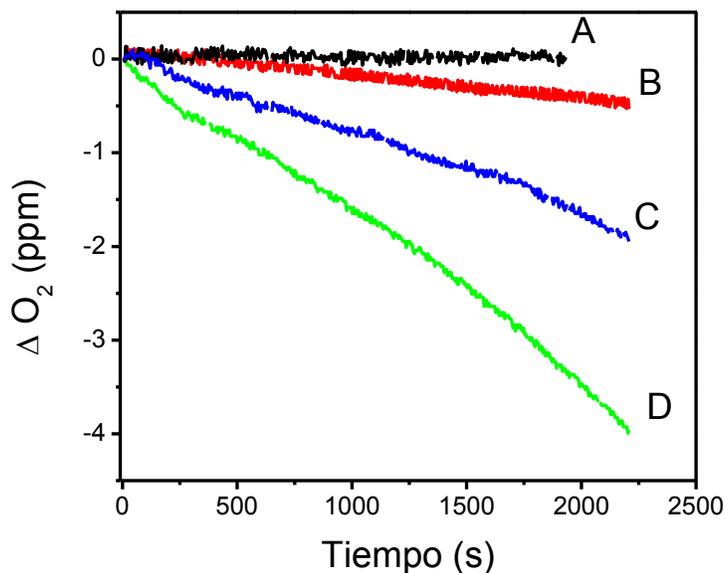


Figura IV- 54: Consumo de oxígeno de la película $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ sintetizada por el procedimiento II en presencia de los diferentes inhibidores. (A) $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ en agua, (B) $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ con FFA y NaN_3 , (C) $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ con FFA y (D) $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ con FFA y SOD $10 \mu\text{M}$. $[\text{FFA}]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Fuente de radiación: 2 LEDs azules.

La Figura IV- 54 muestra el consumo de oxígeno de la película $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ con los diferentes inhibidores. Se puede observar que la velocidad de consumo de C es mucho mayor que la velocidad de B (presencia de NaN_3), lo cual indica que la película estaría degradando al FFA por la producción de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$. También, se puede observar que en presencia de SOD (D) es mayor que en la experiencia C (sin inhibidores), esto estaría indicando la participación del $\text{O}_2^{\bullet-}$, debido que se sabe que la enzima SOD produce la dismutación del $\text{O}_2^{\bullet-}$ generando H_2O_2 de acuerdo con la siguiente reacción:



Por lo tanto, el aumento de la velocidad de consumo en presencia de SOD es debido a la generación H_2O_2 , un oxidante mucho más fuerte que el $\text{O}_2^{\bullet-}$.

Para confirmar la presencia de $O_2(^1\Delta_g)$, se realizó una experiencia de fotólisis utilizando una sonda molecular para detectar la producción de $O_2(^1\Delta_g)$. La sal derivada de antraceno (ABMM) reacciona en agua específicamente con el $O_2(^1\Delta_g)$ formando el producto 9,10-endoperoxido (ver sección III-13). Por otra parte se realizó una fotólisis del ABMM en presencia de NaN_3 , que es un inhibidor de $O_2(^1\Delta_g)$. La Figura IV- 55 muestra los resultados obtenidos.

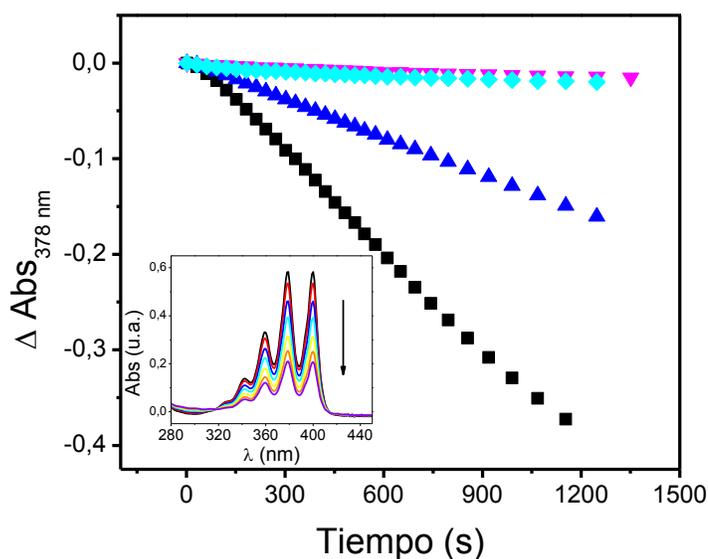


Figura IV- 55: Fotooxidación del ABMM (35 μM) por: película de $TiO_2/RfPO_4$ (■), película de $TiO_2/RfPO_4$ en presencia de Azida de sodio (▲), película de TiO_2 (◆) y en ausencia de película (▼). Inserto: espectros de absorbancia del ABMM con película de $TiO_2/RfPO_4$ a distintos tiempos de fotólisis.

El ABMM se degrada en presencia de la película de $TiO_2/RfPO_4$. Sin embargo, con la película de TiO_2 , no hay un cambio apreciable en la absorbancia máxima a 378 nm. Por otro lado, cuando se agrega NaN_3 , hay una disminución apreciable en la eficiencia de degradación, lo que confirmaría la intervención de $O_2(^1\Delta_g)$.

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos se realizó un esquema representativo donde se puede ver como es degradado un contaminante (Q) por las películas de $TiO_2/RfPO_4$:

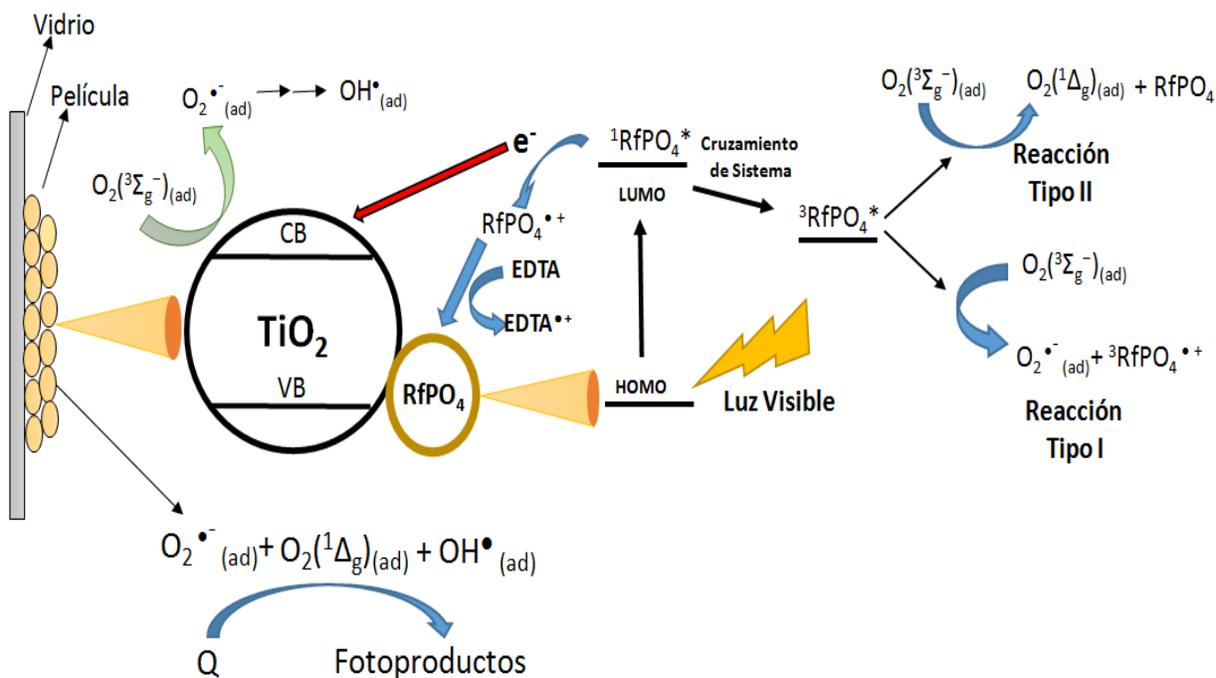
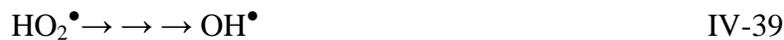
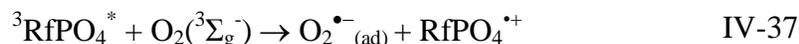
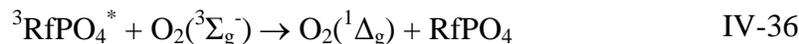
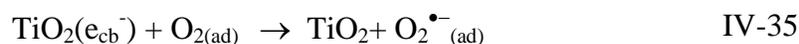
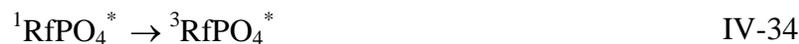


Figura IV- 56: Esquema representativo del mecanismo de fotocatalisis de las películas $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$

En la Figura IV- 57 se muestran las reacciones que explican cómo es degradado un contaminante Q por la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ luego del proceso de absorción de luz visible.



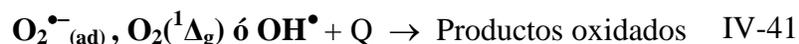


Figura IV- 57: Conjunto de reacciones que ocurren en la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ luego del proceso de absorción de luz visible

IV-2.5.7 Reutilización de las películas

Una propiedad muy importante de cualquier material utilizado para fotocatalisis es su estabilidad durante varios ciclos de uso. En muchos casos, la eficiencia de degradación del material se ve disminuida a medida que aumenta el uso del mismo, por lo tanto es necesario determinar la cantidad de ciclos de degradación que pueden realizarse con una misma película.

Para llevar a cabo esta experiencia se realizó una fotólisis utilizando al fenol (contaminante) con una misma película durante 4 ciclos. Se trabajó con una película sintetizada por el procedimiento II y utilizó el siguiente procedimiento:

1. Se dejó la película en solución de fenol $5 \cdot 10^{-4}$ M y EDTA 0,01 M por 1 día para que se alcance el equilibrio de adsorción-desorción.
2. Se realizó la fotólisis del fenol en presencia de la película por 90 min.
3. Luego de cada fotólisis la película fue lavada repetidas veces con agua para retirar restos de los productos de la fotólisis.
4. Luego se volvió a poner a la película en solución fresca de fenol $5 \cdot 10^{-4}$ M y EDTA 0,01 M 1 día, este proceso se repitió 4 veces.

En la Figura IV- 58 se muestran los resultados obtenidos.

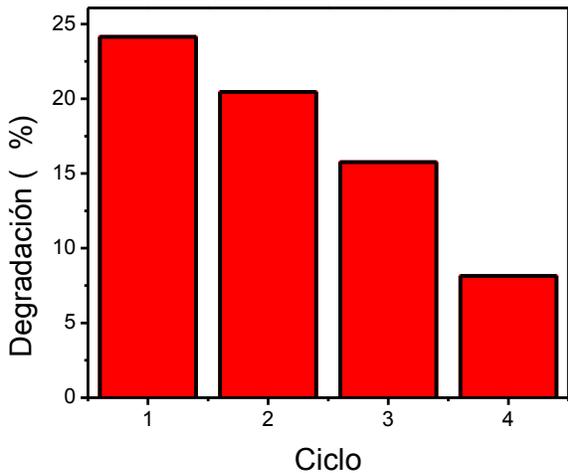


Figura IV- 58: Degradación del Fenol por una misma película luego de 4 ciclos de uso. [Fenol]₀=5·10⁻⁴ M, [EDTA]₀= 0.01 M. Fuente de radiación: 2 LEDs azules

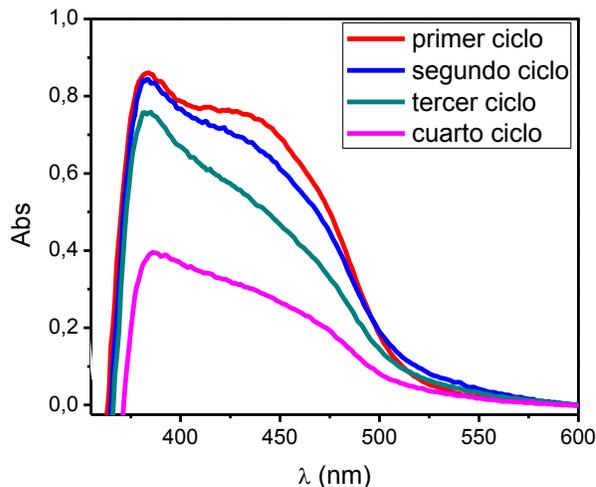


Figura IV- 59: Espectros de reflectancia difusa de la Película luego de cada ciclo de fotólisis.

Luego de cuatro ciclos de 90 minutos cada uno, la degradación del fenol en presencia de la película de TiO₂/RfPO₄ decae más de la mitad. En el primer ciclo se logra casi un 25 % de degradación, mientras que en el último ciclo la degradación es de un 8 %. Probablemente esto ocurre porque la RfPO₄ se va descomponiendo a medida que se repiten los ciclos. Los espectros de reflectancia difusa de la película (Figura IV- 59) muestran que la banda característica de absorción de la RfPO₄ (450 nm) va disminuyendo con cada ciclo realizado.

IV-2.6 DEGRADACIÓN DE PYRES EN MEDIO HETEROGÉNEO

Una vez evaluada la actividad fotocatalítica de las películas de TiO₂/RfPO₄ con contaminantes modelos se procedió con la degradación de PYREs utilizando las películas como agentes oxidantes.

Las experiencias consistieron en irradiar con dos LEDs azules ($\lambda_{em} = 467$ nm) la película (TiO₂/RfPO₄) inmersa en una solución del PYRE (1·10⁻⁵ M) utilizando el dispositivo descrito en la sección III-10, luego se determinó la variación de la concentración del PYRE, en función del tiempo de irradiación, por HPLC. Cabe destacar que las películas permanecen doce horas en una solución fresca de PYRE antes de la fotólisis para asegurarse que los

cambios en la concentración se deben a la degradación del PYRE y no a la adsorción del mismo sobre la película.

Degradación de ECM

En la Figura IV- 60 se muestran los resultados para la degradación de ECM en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$. Cabe destacar que en este caso también se realizaron experiencias de degradación con Azida de sodio y SOD, inhibidores selectivos de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$ respectivamente.

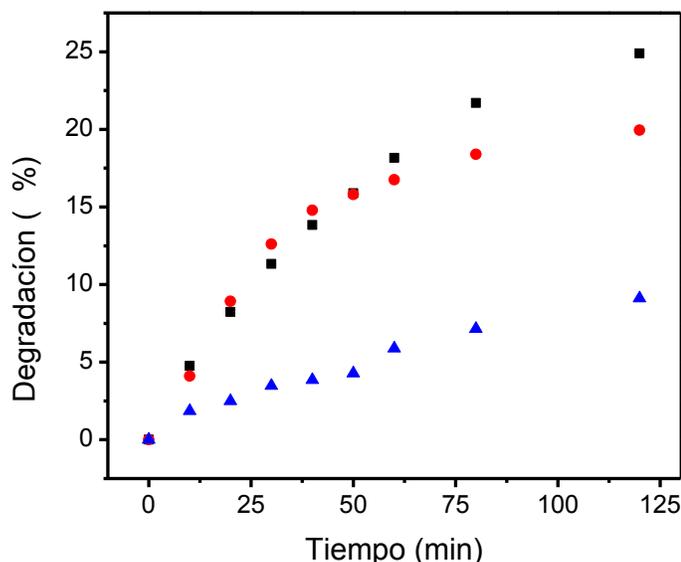


Figura IV- 60: Degradación de ECM ($1 \cdot 10^{-5}$ M) en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ sola (■), en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ y SOD $10 \mu\text{M}$ (●), en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ y Azida de sodio $1 \cdot 10^{-5}$ M (▲). Fuente de radiación: 2 LEDs azules

Se puede observar que ECM es degradado por la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$, Aunque no completamente, luego de 120 minutos de fotólisis se degrada un 25 %. Por otro, lado la presencia de SOD o azida de sodio disminuyen la eficiencia en la degradación de ECM, siendo la azida de sodio la más perjudicial para el proceso de degradación ya que en presencia de la misma, la degradación es 4 veces menor indicando que el $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ es la especie más involucrada en la degradación de ECM por este método.

Degradación de CIP

Al igual que con ECM se realizó la degradación de CIP en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$, la Figura IV- 61 se muestran los resultados obtenidos.

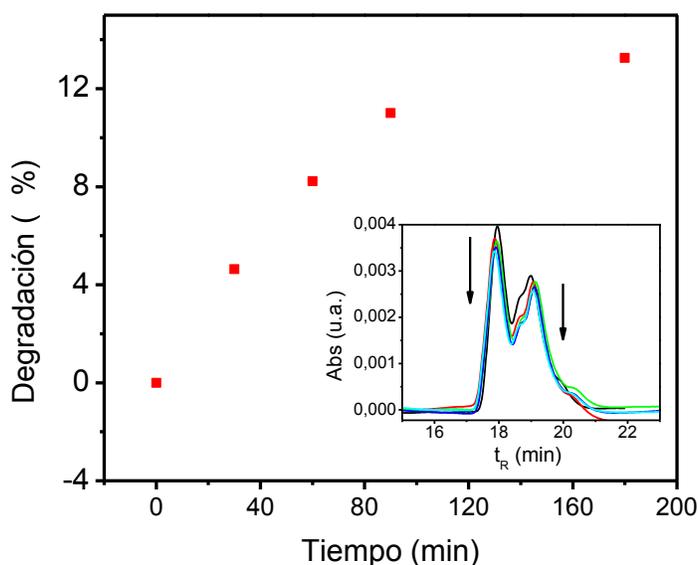


Figura IV- 61: Degradación de CIP ($1 \cdot 10^{-5}$ M) en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ en presencia de la película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$. Inserto: Cromatogramas de la solución de CIP tomadas a distintos tiempos de fotólisis. Fuente de radiación: 2 LEDs azules.

Para este caso también se obtuvieron resultados positivos para la degradación aunque la eficiencia es mucho menor que la obtenida para el ECM, la CIP se degradó un 12 % en 180 minutos de fotólisis. Debido al bajo porcentaje de degradación no fue posible el uso de inhibidores.

Los resultados obtenidos se conciben con las experiencias en medio homogéneo, CIP se degrada mucho menos que ECM.

El uso de catalizadores sólidos ($\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$) nos da eficiencias de degradación menores que en medio homogéneo, esto es de esperar ya que al usar un sólido existe el equilibrio de adsorción-desorción que agrega un paso más lento al mecanismo de degradación de PYRES pero la ventaja del uso de fotocatalizadores sólidos es que se pueden retirar fácilmente del medio de reacción.

IV-3 IMIDACLOPRID

El último insecticida que se estudió en este trabajo de tesis fue el Imidacloprid (ICM), el cual pertenece a la familia de los neonicotinoides. Como se mencionó en la sección I-1 se ha reportado el estudio sobre la degradación del ICM por dos metodologías en medio homogéneo, una es la fotólisis directa con radiación UV⁵⁵ y la otra es Foto-Fenton⁵⁶. Consecuentemente, se decidió evaluar su degradación en medio homogéneo mediante fotodegradación sensibilizada y en medio heterogéneo utilizando las películas de TiO₂/RfPO₄.

IV-3.1 Espectro de absorción

ICP presenta absorción en el espectro UV-vis con un máximo a 270 nm en agua (Figura IV- 62). El coeficiente de absorción molar en agua a 270 nm es $(6,1 \pm 0,4) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El monitoreo de los cambios en el espectro de absorción de este compuesto, generados durante las experiencias de fotólisis sensibilizada, se llevó a cabo observando el máximo de absorción mencionado.

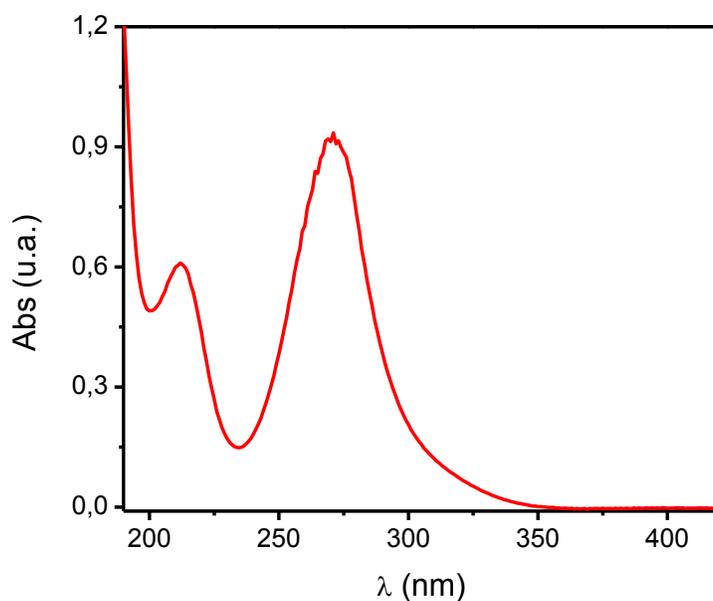


Figura IV- 62: Espectro de absorción de ICP ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en agua.

IV-3.2 Fotodegradación sensibilizada de ICP por Riboflavina

Al igual que con los PYREs, como primer paso se realizó una experiencia cualitativa para ver si Rf es capaz de degradar a ICP por consumo de sustrato. La Rf puede, por absorción de luz, generar especies oxidantes capaces de degradar a ICP (ver Figura IV- 63).

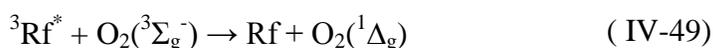
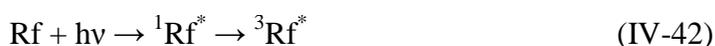


Figura IV- 63: Posibles procesos de degradación sensibilizada de ICP con Rf

Las experiencias de consumo de sustrato consisten en exponer una solución de ICP y Rf a luz azul y así desencadenar el mecanismo de la Figura IV- 63. Si la reacción es positiva, los cambios espectrales del consumo de Rf sola deben ser diferentes a los del consumo de Rf e ICP. En la Figura IV- 64 se muestra la variación espectrofotométrica de una solución de Rf

con ICP. Los cambios que se observan a lo largo de la fotólisis parecen significativos, pero al compararlos con los datos de la Rf sola (inserto de la Figura IV- 64) no se observan diferencias apreciables en la velocidad de consumo.

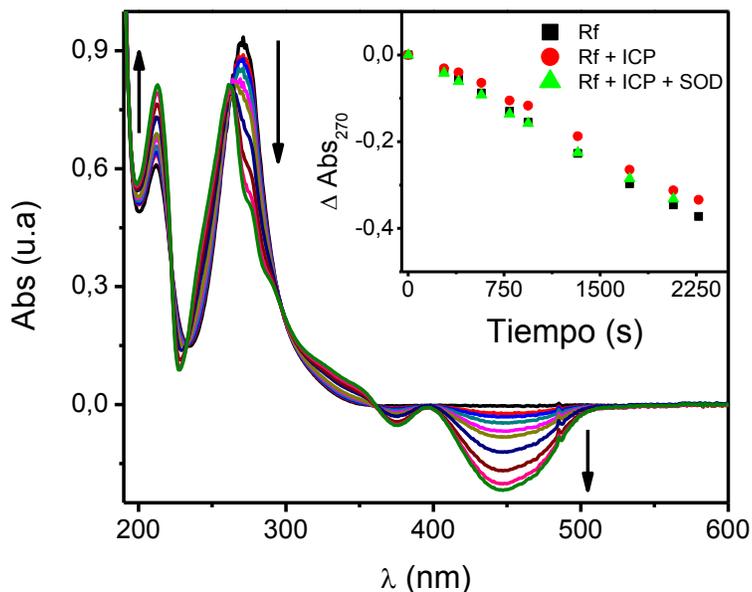


Figura IV- 64: Espectros de ICP en presencia de Rf, usando como línea de base Rf. Gráfico Inserto: Cambios de absorbancia en función del tiempo de irradiación para: Rf a 270 nm (■), ICP a 270 nm en Rf (●) y ICP a 270 nm en Rf y SOD (▲). $[ICP]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ M, $[SOD]_0 = 50$ nM. Solvente: H_2O . Fuente de iluminación 2 LEDs Azules (emisión a 465 ± 5 nm), potencia 15,2 mW.

El agregado de SOD (inhibidor del $O_2^{\bullet-}$) tampoco produce variación en la velocidad de consumo, por lo tanto el $O_2^{\bullet-}$ no estaría degradando al ICP.

Para corroborar que ICP no era degradado por ninguna de las EROs generadas por la Rf se realizó el consumo de oxígeno que nos permite seguir la variación en la $[O_2]$ a medida que transcurre el tiempo de fotólisis. Se irradiaron 3 soluciones de Rf utilizando como solvente H_2O , una contiene el sustrato a degradar (ICP), otra contiene ICP más SOD y la última se usa de blanco de fotólisis. A continuación se muestra el consumo de O_2 de las tres soluciones descriptas.

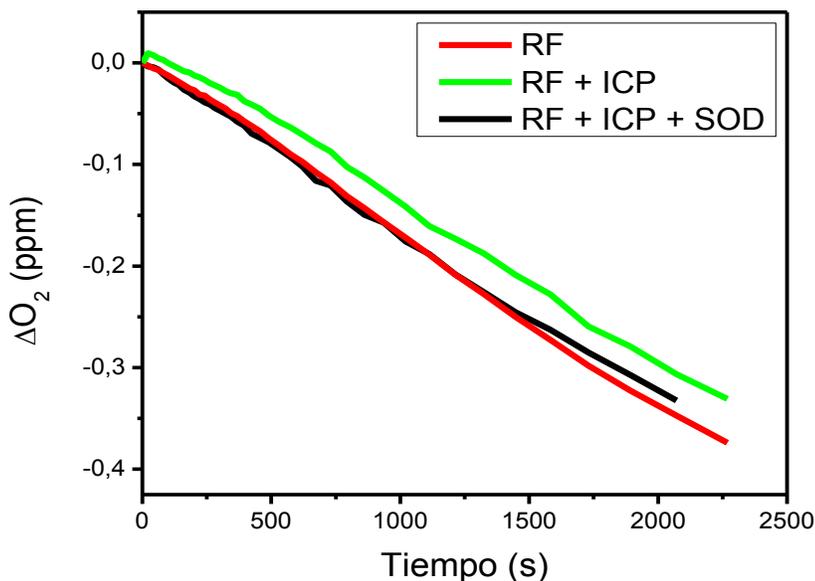


Figura IV- 65: Consumo de O₂ vs tiempo de irradiación en solución de Rf ($A_{445\text{ nm}} = 0,44$), $[ICP]_0 = 5\text{ mM}$ en H₂O por: ICP con Rf y ICP con Rf y SOD, $[SOD]_0 = 100\text{ nM}$. Sistema con agitación, $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$.

Como puede verse en la Figura IV- 65 la velocidad de consumo de oxígeno de las tres soluciones es similar, por lo tanto esto nos estaría corroborando que ICP no se degrada por las EROs generadas por la Rf.

La Rf, además de EROs, genera su estado triplete excitado que puede degradar al ICP (reacción 3 de la Figura IV- 63). Para evidenciar esto se determinó la constante de desactivación de $^3Rf^*$ utilizando la metodología descrita en la sección III-6.2.1. La solución de Rf utilizada fue de $Abs_{355\text{ nm}} 0,3$ en MeOH/H₂O 50% V/V. De los tiempos de vida y de acuerdo a un tratamiento de Stern-Volmer (Figura IV- 66) se determinó la constante de velocidad de quenching bimolecular (3k_d) y se encontró un valor de $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^7\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

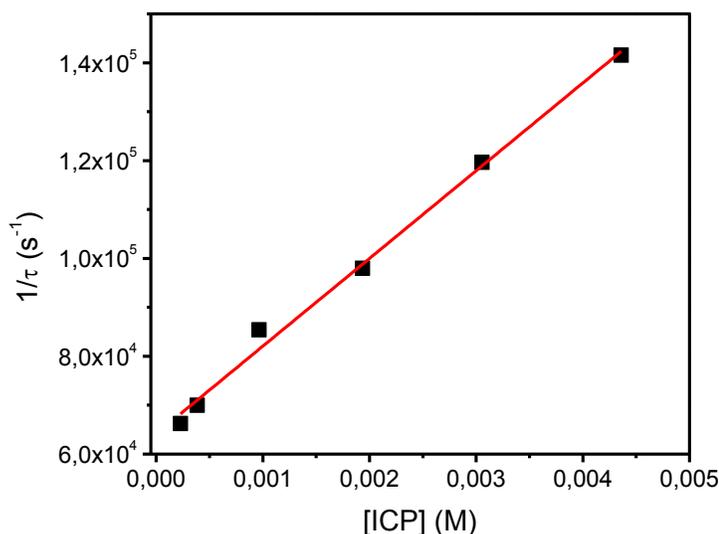


Figura IV- 66: Gráfico de Stern-Volmer para el quenching de ${}^3\text{Rf}^*$ por ICP en MeOH/H₂O 50% V/V saturada con Argón.

IV-3.3 Fotodegradación sensibilizada de ICP por Rosa de Bengala

La fotodegradación sensibilizada del ICP en presencia de RB, conocido productor de $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ (Figura I- 13), se llevó a cabo mediante el método comparativo descrito por Foote y Ching descrito en la sección anterior. La Figura IV- 67 muestra los resultados de consumo de oxígeno, tanto para el sustrato (ICP) como el compuesto de referencia (FFA), se utilizaron concentraciones de 500 μM en MeOH/H₂O 50% V/V. Se utilizó un filtro de corte de 345 nm para evitar la absorción de luz por parte del ICP. La fotólisis se realizó hasta porcentajes de conversión de sustrato a productos menor al 10 % para evitar la interferencia de los posibles fotoproductos.

La constante de velocidad de reacción (k_r) se determinó a partir de los gráficos primer orden de consumo de oxígeno en función del tiempo de irradiación con respecto a la referencia k_r (FFA) = $6,02 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en MeOH/H₂O 50% V/V, como se explicó en la sección anterior.

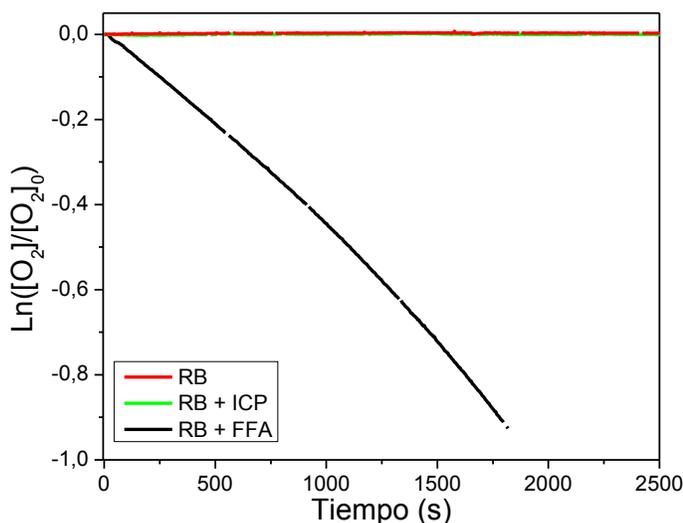


Figura IV- 67: Consumo de O₂ vs tiempo de irradiación en soluciones de RB ($A_{556} = 0,506$) en H₂O por: ICP con RB, RB y FFA como referencia con RB. $[ICP]_0 = 500 \mu\text{M}$ y $[FFA]_0 = 500 \mu\text{M}$. Sistema con agitación, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. Fuente de irradiación: lámpara halógena con filamento de tungsteno de 150 W, filtro de corte de 345 nm.

Teniendo en cuenta los resultados de la Figura IV- 67 podemos concluir que ICP no se degrada con el O₂(¹Δ_g) producido por el RB, esto es de esperar ya que los estudios utilizando la Riboflavina como sensibilizador también habían dado resultados negativos con esta especie reactiva del oxígeno.

IV-3.4 Fotodegradación de ICP en medio Heterogéneo

Se han reportado resultados para la degradación de ICP con TiO₂ en reactores solares obteniendo eficiencias de degradación relativamente lentas (500 minutos para degradar el 95% del compuesto)⁵⁶. Por lo tanto, se decidió realizar un estudio comparativo entre las eficiencias de degradación del TiO₂ solo y de las películas de TiO₂/RfPO₄ sintetizadas por el procedimiento II, para ver qué sistema resulta más eficiente para degradar al ICP.

En primera instancia se realizó una experiencia de fotólisis utilizando el dispositivo descrito en la sección III-10 (sistema de 2 LEDs azules como fuente de radiación). Se colocó una película de TiO₂/RfPO₄ en una solución de ICP ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), mediante el HPLC se observó como variaba la concentración de ICP en función del tiempo de irradiación. Cabe destacar que las películas permanecen 8 horas en una solución fresca de contaminante antes de la fotólisis

para asegurarse que se haya alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción sobre la película. En la Figura IV- 68 se observan los resultados obtenidos.

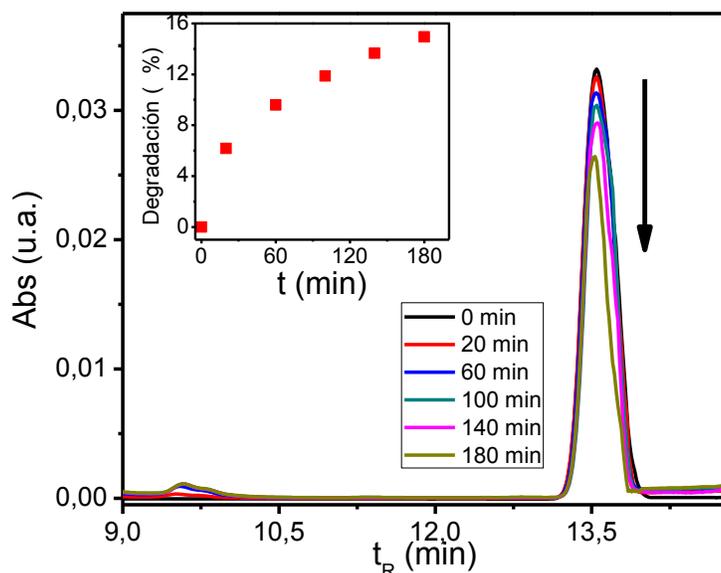


Figura IV- 68: Cromatogramas de las distintas alícuotas de ICP en presencia de la película, tomadas a distintos tiempos de fotólisis. Inserto: % de Degradación del ICP. $[ICP]_0=1 \cdot 10^{-5}$ M. Fuente de radiación: 2 LEDs azules.

Luego de 180 minutos de irradiación con los LEDs, se obtuvo una degradación del 15 %. Esto implica que la película degrada al ICP pero con una eficiencia muy baja, posiblemente esto se deba a la baja potencia de irradiación utilizada en la experiencia.

Para comparar la eficiencia de degradación de la película de $TiO_2/RfPO_4$ y una película de TiO_2 solo se realizaron experiencias de degradación utilizando la lámpara halógena como fuente de radiación. El experimento consistió en irradiar cada película, por separado, inmersa en una solución de ICP ($1 \cdot 10^{-5}$ M) utilizando la lámpara descrita en la sección III-2.2.2, luego por HPLC se observó como variaba la concentración de ICP en función del tiempo de irradiación. Al igual que en la experiencia anterior, las películas permanecen 8 horas en una solución fresca de contaminante antes de la fotólisis. En la Figura IV- 69 se muestran los resultados obtenidos.

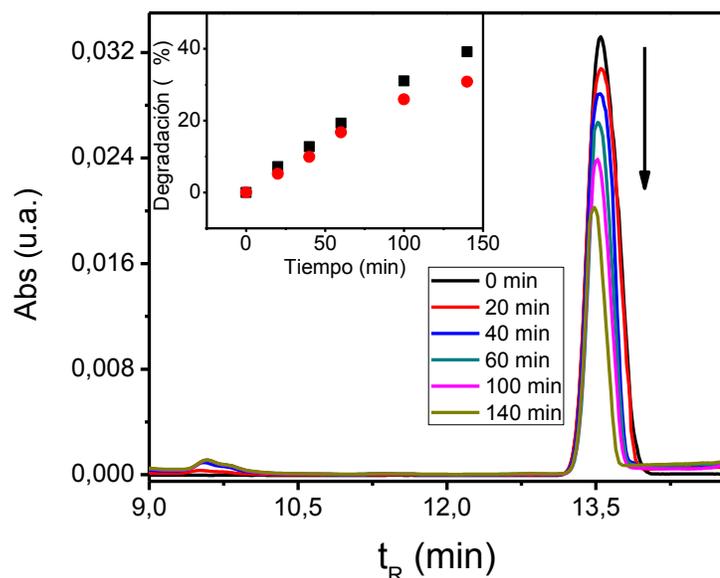


Figura IV- 69: Cromatogramas de las distintas alícuotas de ICP en presencia de la película de TiO₂/RfPO₄, tomadas a distintos tiempos de fotólisis. Inserto: % de Degradación del ICP por las dos películas utilizadas, película de TiO₂/RfPO₄ (■) y película de TiO₂ (●). [ICP]₀=1·10⁻⁵ M. Fuente de radiación: Simulador solar.

Puede observarse que la película sintetizada por el procedimiento II aumenta su eficiencia de degradación cuando es iluminada con el simulador solar llegando casi a un 40 % de degradación, mientras que con los LEDs solo se degradaba el 15 % del sustrato.

Por otra parte, si comparamos las eficiencias de la película con RfPO₄ y sin ella vemos que, al mismo tiempo de fotólisis, es un 10 % más eficiente. Esto puede deberse a que la lámpara halógena del simulador emite poca radiación menor a 400 nm por lo tanto la película de TiO₂ genera menos OH[•] que la película de TiO₂/RfPO₄ que absorbe mayor cantidad de radiación visible. En la Tabla IV- 7 se muestran los mecanismos de degradación involucrados para cada tipo de película. Cabe destacar que ambas películas generan, además de OH[•], otras EROs como el O₂^{•-} y el O₂(¹Δ_g) pero como se demostró en los estudios de fotodegradación sensibilizada, ninguna de estas dos especies degrada al ICP.

Película de TiO ₂	Película de TiO ₂ / RfPO ₄
TiO ₂ + <i>hν</i> (<400 nm) → TiO ₂ (e ⁻ _{bc} + h ⁺ _{bv})	RfPO ₄ + <i>hν</i> (<550 nm) → ¹ RfPO ₄ [*]
TiO ₂ (e ⁻ _{bc} + h ⁺ _{bv}) → TiO ₂ + Calor	¹ RfPO ₄ [*] + TiO ₂ → RfPO ₄ ^{•+} + TiO ₂ (e _{cb} ⁻)
TiO ₂ (e ⁻ _{bc}) + O ₂ → O ₂ ^{-•}	¹ RfPO ₄ [*] → ³ RfPO ₄ [*]
O ₂ ^{-•} + H ⁺ → HO ₂ [•]	TiO ₂ (e _{cb} ⁻) + O _{2(ad)} → TiO ₂ + O ₂ ^{-•(ad)}
HO ₂ [•] → → → OH [•]	³ RfPO ₄ [*] + O ₂ (³ Σ _g ⁻) → O ₂ (¹ Δ _g) + RfPO ₄
TiO ₂ (h ⁺ _{bv}) + OH ⁻ → OH [•]	O ₂ ^{-•(ad)} + H ⁺ → HO ₂ [•]
TiO ₂ (h ⁺ _{bv}) + H ₂ O → H ⁺ + OH [•]	HO ₂ [•] → → → OH [•]
OH [•] + ICP → Productos	OH [•] + ICP → Productos

Tabla IV- 7: mecanismo de degradación de ICM por la película de TiO₂ solo y la película de TiO₂/RfPO₄ bajo irradiación con lámpara halógena

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

V-1 CONCLUSIONES

- ❖ En general se puede concluir que, en función de los resultados obtenidos, que la fotodegradación sensibilizada por Rf de los piretroides depende mucho de la estructura química de los mismos, siendo una metodología efectiva para la degradación de ECM y BIO. Para el caso de PER y CIP no se observó degradación, los átomos de cloro que poseen estas estructuras desfavorecen la reacción con las EROs generadas por Rf. Para lograr la degradación de PER y CIP se deben utilizar procesos que generen especies reactivas con mayor capacidad oxidante como son los radicales hidroxilos (OH^\bullet), los cuales se generan en los POAs. De esta manera cuando se dispone de un residuo que contiene alguno de estos insecticidas, antes de ser desechado debería realizarse el tratamiento adecuado con alguno de los POAs que se aplicaron en este trabajo de tesis.
- ❖ La utilización de soluciones acuosas de CDs permitió aumentar la solubilidad de los PYREs en agua. Se obtuvieron eficiencias de degradación similares a las obtenidas en solución acuosa con un 10 % de ACN. Por lo tanto el uso de CDs resulta ser más conveniente para el medioambiente por ser biodegradable.
- ❖ El proceso de foto-Fenton es más eficiente en la degradación y la mineralización que Fenton, para todos los piretroides de estudio, en las condiciones experimentales usadas.
- ❖ El uso del proceso de foto-Fenton asistido permite degradar a PER y CIP utilizando una lámpara halógena, esto permitiría el uso de radiación solar como fuente de radiación reduciendo los costos del proceso y los peligros de usar radiación UV.
- ❖ Con respecto al Imidacloprid, no se degrada por fotodegradación sensibilizada por Rf, en un ambiente acuático natural es muy probable que se bioacumule o sea degradado por algún microorganismo. Por otra parte, su degradación es muy eficiente cuando se utiliza TiO_2 o algún derivado del mismo (Película de $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$)
- ❖ Se logró sintetizar un material a base de TiO_2 y RfPO_4 con propiedades muy interesantes a la hora de degradar contaminantes, además al absorber luz visible es posible utilizarlo con radiación solar.

V-2 PROYECCIONES DEL ESTUDIO

Dado que la contaminación de los cuerpos de agua dulce, generada por productos de uso agropecuarios como los agroquímicos, es una de las problemáticas más actuales de Argentina

y de gran parte del mundo, en un futuro se pretende poder llegar a realizar ensayos con diferentes mezclas de formulados comerciales con la finalidad de aplicar las tecnologías utilizadas en este trabajo de tesis para la descontaminación de recipientes y/o sitios contaminados.

Además se pretende incorporar ensayos para evaluar la toxicidad³⁰⁴ de las mezclas tratadas, con el uso de especies de diferente nivel trófico como por ejemplo: *Daphnia magna* (pulgas de agua) o semillas de lechuga (*Lactuca sativa*).

Otras propuestas para investigaciones futuras son:

- a) Evaluar la degradación de estos compuestos en aguas naturales y ver los efectos de distintos parámetros (alcalinidad, materia orgánica, dureza, etc.) sobre la eficiencia de los procesos.
- b) Evaluar la posibilidad de utilizar reactores solares fotocatalíticos que utilicen el proceso de Foto-Fenton o $\text{TiO}_2/\text{RfPO}_4$ para la degradación de contaminantes. En este sentido se podrían utilizar distintos reactores de flujo tipo cascada o tipo cilindro-parabólico compuesto (CPC). Estos estudios se harían primero en reactores a escala laboratorio y luego a escala piloto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Guzzella, L., Pozzoni, F. & Giuliano, G. Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy. *Environ. Pollut.* **142**, 344–353 (2006).
- ² Liu, Y., Pan, X. & Li, J. Current Agricultural Practices Threaten Future Global Food Production. *J. Agric. Environ. Ethics* **28**, 203–216 (2015).
- ³ Banco Mundial. *Tierras agrícolas (kilómetros cuadrados)*. Recuperado 10 de mayo de 2017 en <http://datos.bancomundial.org>.
- ⁴ Bolsa de comercio de Rosario. *Anuario Estadístico 2015*. Recuperado 20 de junio de 2017 en <https://www.bcr.com.ar/Pages/Publicaciones/anuario.aspx>.
- ⁵ Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes. *Casafe* Available at: <http://www.casafe.org/>. (Accessed: 2nd June 2016).
- ⁶ Gunningham, N. Policy Instrument Choice and Diffuse Source Pollution. *J. Environ. Law* **17**, 51–81 (2005).
- ⁷ Vryzas, Z., Vassiliou, G., Alexoudis, C. & Papadopoulou-Mourkidou, E. Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. *Water Res.* **43**, 1–10 (2009).
- ⁸ Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primos, J. & Carriquiriborde, P. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere* **93**, 1866–1873 (2013).
- ⁹ Vryzas, Z., Papadopoulou-Mourkidou, E., Soulios, G. & Prodromou, K. Kinetics and adsorption of metolachlor and atrazine and the conversion products (deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine) in the soil profile of a river basin. *Eur. J. Soil Sci.* **58**, 1186–1199 (2007).
- ¹⁰ Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J. & Mejuto, J., C. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* **123**, 247–260 (2008).
- ¹¹ Giesy, J. P., Solomon, K. R., Mackay, D. & Anderson, J. Evaluation of evidence that the organophosphorus insecticide chlorpyrifos is a potential persistent organic pollutant (POP) or persistent, bioaccumulative, and toxic (PBT). *Environ. Sci. Eur.* **26**, 29 (2014).
- ¹² Xu, F.-L., Jorgensen, S. E., Shimizu, Y. & Silow, E. Persistent Organic Pollutants in Fresh Water Ecosystems. *Sci. World J.* **2013**, 1–2 (2013).
- ¹³ Neumann, M., Shulz, R., Muller, W., Mannheller, W. & Liess, M. The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Res.* **36**, 835–842 (2002).
- ¹⁴ Tesfamichael, A. A. & Kaluarachchi, J. J. A methodology to assess the risk of an existing pesticide and potential future pesticides for regulatory decision-making. *Environ. Sci. Policy* **9**, 275–290 (2006).
- ¹⁵ Larson, S. J., Capel, P. D. & Majewski, M. *Pesticides in Surface Waters: Distribution, Trends, and Governing Factors*. (CRC Press, 1997).
- ¹⁶ M Elliott, N. F. Janes, and C. Potter, the future of pyrethroids in insect control, *Ann. Rev. Entomol.* **23**, 443–469 (1978).
- ¹⁷ Argentino, C. A. Capítulo XII: Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. *Agua Potable Artíc.* (2007).

-
- ¹⁸ Steverson, E. Provoking a firestorm: waste incineration. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1808–1814 (1991).
- ¹⁹ Gavrilesco, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S. & Fava, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnol.* **32**, 147–156 (2015).
- ²⁰ Ortega-Calvo, J. J., Tejada-Agredano, M., C., Jimenez-Sanchez, C., Congiu, E., Sunghong, R., Niqui-Arroyo, J. L. & Cantos, M. Is it possible to increase bioavailability but not environmental risk of PAHs in bioremediation? *J. Hazard. Mater.* **261**, 733–745 (2013).
- ²¹ Gnanasalomi, V. D. V., Jebapriya, G. R. & Gnanadoss, J. J. Bioremediation of hazardous pollutants using fungi. *Int J Comput Algorithm* **2**, 273–278 (2013).
- ²² Prasad, M., Garg, A. & Maheshwari, R. Decontamination of polluted water employing bioremediation processes: a review. *Int J LifeSc Bt Pharm Res* **1**, 11–21 (2012).
- ²³ Mansour, M., Feicht, E. & Méallier, P. Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium. *Toxicol. Environ. Chem.* **20–21**, 139–147 (1989).
- ²⁴ Escalada, J. P., Gianotti, J., Pajares, A., Massad, W. A., Amat-Guerri, F. & García, N. A. Photodegradation of the Acaricide Abamectin: A Kinetic Study. *J. Agric. Food Chem.* **56**, 7355–7359 (2008).
- ²⁵ Díaz, M., Luis, M., Alegretti, P., Furlong, J., Amat-Guerri, F., Massad, W., Criado, S. & Garcia, N. A. Visible-light-mediated photodegradation of 17 β -estradiol: Kinetics, mechanism and photoproducts. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **202**, 221–227 (2009).
- ²⁶ Escalada, J. P. Pajares, A., Gianotti, J., Biasutti, A., Criado, S., Molina, P., Massad, W., Amat-Guerri, F., & Garcia, N. A. Photosensitized degradation in water of the phenolic pesticides bromoxynil and dichlorophen in the presence of riboflavin, as a model of their natural photodecomposition in the environment. *J. Hazard. Mater.* **186**, 466–472 (2011).
- ²⁷ Xu, F., Song, X. N., Sheng, G. P., Luo, H. W., Yao, R. S. & Yu, H. Q. Sunlight-mediated degradation of methyl orange sensitized by riboflavin: Roles of reactive oxygen species. *Sep. Purif. Technol.* **142**, 18–24 (2015).
- ²⁸ Jović, M., Manojlovic, D., Stankovic, D., Dojcinovic, B., Obradovic, B., Gasic, U. & Roglic, G. Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **260**, 1092–1099 (2013).
- ²⁹ Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 557–572 (2014).
- ³⁰ Oturan, M. A. & Aaron, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **44**, 2577–2641 (2014).
- ³¹ Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C. & Liu, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chem. Eng. J.* **284**, 582–598 (2016).
- ³² Marino D. & Ronco A. Cypermethrin and Chlorpyrifos Concentration Levels in Surface Water Bodies of the Pampa Ondulada, Argentina. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **75**, 820–826 (2005).
- ³³ De Gerónimo E., Aparicio V. C., Bárbaro S., Portocarrero R., Jaime S. & Costa J. L. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere*, **107**, 423–431 (2014).

-
- ³⁴ Feo M.L., Eljarrat E. & Barceló D. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples, *TrAC Trends Anal. Chem.* **29**, 692–705 (2010).
- ³⁵ Wang J., Bai Y., Wu Y., Zhang S., Chen H., Peng S., Xie Y. W. & Zhang X. Occurrence, compositional distribution, and toxicity assessment of pyrethroid insecticides in sediments from the fluvial systems of Chaohu Lake Eastern China, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2015)
- ³⁶ Feo M.L., Eljarrat E. & Barceló D. A rapid and sensitive analytical method for the determination of 14 pyrethroids in water samples, *J. Chromatogr. A* **1217**, 2248–2253 (2010).
- ³⁷ Kim K. B. & Bartletta M. G., Rapid determination of the synthetic pyrethroid insecticide, deltamethrin, in rat plasma and tissues by HPLC, *J. of Chromatog. B* **834**, 141–148 (2006)
- ³⁸ Corcellas C., Eljarrat E. & Barceló D., First report of pyrethroid bioaccumulation in wild river fish: A case study in Iberian river basins (Spain), *Environment International*, **75**, 110–116 (2015).
- ³⁹ Gupta G., Chaitanya R.K., Golla M. & Karnati R. Allethrin toxicity on human corneal epithelial cells involves mitochondrial pathway mediated apoptosis. *Toxicol. In Vitro*, **27**, 2242–2248 (2013)
- ⁴⁰ Foo K.Y. & Hameed B. H. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *J. Hazard. Mater.* **175**, 1–11 (2010)
- ⁴¹ Corcellas C., Eljarrat D. & Barceló E. First report of pyrethroid bioaccumulation in wild river fish: a case study in Iberian river basins (Spain), *Environ. Int.* **75**, 110–116 (2015)
- ⁴² Verschoyle R.D. & Barnes J. M. Toxicity of natural and synthetic pyrethrins to rats. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **2**, 308–311 (1972).
- ⁴³ Elliott M., Farnham A., W. & Janes N. F. Needham, P. H.; Pulman, D. A. Synthetic insecticide with a new order of activity. *Nature*, **248**, 710–711 (1974).
- ⁴⁴ Chen Y. & Casida J. E. Photodecomposition of Pyrethrin I, Allethrin, Phthaltrin, and Dimethrin. *J. Agr. food chem.* **17**, 208–215 (1969).
- ⁴⁵ <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/Bioaletrina>.
- ⁴⁶ Paingankar M., Jain M & Deobagkar D. Biodegradation of allethrin, a pyrethroid insecticide, by an *Acidomonas* sp. *Biotechnology Letters*, **27**, 1909–1913 (2005)
- ⁴⁷ Paingankar M., Jain M. & Deobagkar D. Biodegradation of allethrin, a pyrethroid insecticide, by an *Acidomonas* sp. *Biotechnology Letters*, **27**, 1909–1913 (2005).
- ⁴⁸ Yang G., Wang H., Yang W., Gao D. & Zhan G. Bioactive Permethrin/Cyclodextrin Inclusion Complex. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7044–7048 (2006)
- ⁴⁹ Lidaka H., Nohara K. & Zhaott J. Photo-oxidative degradation of the pesticide permethrin catalysed by irradiated TiO₂ semiconductor slurries in aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **64**, 247–254 (1992).
- ⁵⁰ OMS Recommended Classification of Pesticides of Hazard 1994–1995
- ⁵¹ Segal-Rosenheimer M., Linker R. & Dubowski Y. Heterogeneous oxidation of the insecticide cypermethrin as thin film and airborne particles by hydroxyl radicals and ozone. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 506–517 (2011).
- ⁵² Affam C., Kutty S. R. & Chaudhuri M. Solar Photo-Fenton Induced Degradation of Combined Chlorpyrifos, Cypermethrin and Chlorothalonil Pesticides in Aqueous Solution. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* **6**, 153–159 (2012).

-
- ⁵³ Guzsvány V., Papp Z. J., Lazić S. D., Gaál F., Bjelica L. & Abramović B. A rapid spectrophotometric determination of imidacloprid in selected commercial formulations in the presence of 6-chloronicotinic acid. *J. Serb. Chem. Soc.*, **74**, 1455-1465 (2009)
- ⁵⁴ Redlich D., Shahin N., Ekici P. & Friess A. Harun Parla Kinetic Study of the Photoinduced Degradation of Imidacloprid in Aquatic Media. *Clean*, **35**, 452 – 458 (2007).
- ⁵⁵ Zheng W., Liu W., Wen Y. & Sang-jin L. Photochemistry of insecticide imidacloprid: direct and sensitized photolysis in aqueous medium. *J. of environmental Sciences*, **16**, 539-542 (2004).
- ⁵⁶ Malato S. & Caceres J. Degradation of Imidacloprid in Water by Photo-Fenton and TiO₂ Photocatalysis at a Solar Pilot Plant: A Comparative Study. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4359-4366 (2001).
- ⁵⁷ Ganguly, N. K. *Studies on Respiratory Disorders*. Springer New York (2014).
- ⁵⁸ Sharma, P., Jha, A. B., Dubey, R. S. & Pessarakli, M. Reactive Oxygen Species, Oxidative Damage, and Antioxidative Defense Mechanism in Plants under Stressful Conditions. *J. Bot.* **2012**, 1–26 (2012).
- ⁵⁹ Halladja, S., Amine-Khodja, A., ter Halle, A., Boulkamh, A. & Richard, C. Photolysis of fluometuron in the presence of natural water constituents. *Chemosphere* **69**, 1647–1654 (2007).
- ⁶⁰ Ter Halle, A. & Richard, C. Simulated Solar Light Irradiation of Mesotrione in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3842–3847 (2006).
- ⁶¹ Jović, M., Manojlović, D., Stanković, D., Dojčinović, B., Obradović, B., Gasić, U. & Roglić, G. Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **260**, 1092–1099 (2013).
- ⁶² Schmidtke, S., Stramma, L. & Visbeck M. Decline in global oceanic oxygen content during the past five decades. *Nature* **542**, 335–339 (2017)
- ⁶³ Wilkinson, F., Helman, W. P. & Ross, A. B. Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 663–677 (1995).
- ⁶⁴ Schweitzer C. & Schmid R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. *Chem. Rev.* **103**, 1685–1757 (2003)
- ⁶⁵ Merkel, P. B. & Kearns, D. R. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. Experimental and theoretical study of electronic-to-vibrational energy transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7244–7253 (1972).
- ⁶⁶ Schweitzer, C. & Schmidt, R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. *Chem. Rev.* **103**, 1685–1758 (2003).
- ⁶⁷ Bregnhøj, M. & Ogilby, P. R. Effect of Solvent on the O₂(a¹Δ_g) → O₂(b¹Σ_g⁺) Absorption Coefficient. *J. Phys. Chem. A* **119**, 9236–9243 (2015).
- ⁶⁸ Volman, D. H., Hammond, G. S. & Neckers, D. C. *Advances in Photochemistry*. (John Wiley & Sons, 2009).
- ⁶⁹ Babaeva, N. Y., Arakoni, R. & Kushner, M. J. O₂(¹Δ_g) production in high pressure flowing He/O₂ plasmas: Scaling and quenching. *J. Appl. Phys.* **101**, 123306 (2007).
- ⁷⁰ Bokare, A. D. & Choi, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **275**, 121–135 (2014).
- ⁷¹ Vaughan, P. & Blough, N. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2947–2953 (1998)

-
- ⁷² Khan S., He X., Ali Khan J., Khan H., Boccelli D. & Dionysiou D. Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system. *Chem. Engin. J.* **318**, 135-142 (2017).
- ⁷³ Ahmadi M., Ghanbari F. & Moradi M. Photocatalysis assisted by peroxymonosulfate and persulfate for benzotriazole degradation: effect of pH on sulfate and hydroxyl radicals. *Water Science and technology.* **72**, 2095-2102 (2015)
- ⁷⁴ Ghanbari F., Moradi M. & Gohari F. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals. *J. of Water Process Engin.* **9**, 22-28 (2016).
- ⁷⁵ Gozzi, F., Oliveira, S., Dantas, R., Volnil, S., Quinac, F. & Machulek, A., Kinetic studies of the reaction between pesticides and hydroxyl radical generated by laser flash photolysis, *J. Sci. Food Agric.* **96**, 1580–1584 (2016)
- ⁷⁶ Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S. & Vione, D. Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (OH[•]), *Chem. Rev.* **115**, 13051–13092 (2015).
- ⁷⁷ Burns, J. M. *et al.* Methods for reactive oxygen species (ROS) detection in aqueous environments. *Aquat. Sci.* **74**, 683–734 (2012).
- ⁷⁸ Pantopoulos, K. & Schipper, H. M. *Principles of free radical biomedicine. Vol. 1 Vol. 1.* (Nova Biomedical Books, 2012).
- ⁷⁹ Bryantsev, V. S., Giordani, V., Walker, W., Blanco, M., Zecevic, S., Sasaki, K., Uddin, J., Addison, D. and Chase, G. V. Predicting Solvent Stability in Aprotic Electrolyte Li–Air Batteries: Nucleophilic Substitution by the Superoxide Anion Radical (O₂^{•-}). *J. Phys. Chem. A* **115**, 12399–12409 (2011).
- ⁸⁰ Ridruejo, C. Alcaide, F. Álvarez, Brillas G. & Sirés E. On-site H₂O₂ electrogeneration at a CoS₂-based air-diffusion cathode for the electrochemical degradation of organic pollutants. *J. of Electroan. Chem.* **808**, 364–371 (2018).
- ⁸¹ Abdelraheem, W., He, X., Komy, Z., Ismail, N. & Dionysiou, D. Revealing the mechanism, pathways and kinetics of UV254nm/H₂O₂ based degradation of model active sunscreen ingredient PBSA. *Chem. Engin. Journal.* **288**, 824–833 (2016)
- ⁸² Lei, P., Chen, P., Yang, J., Ma, W., Zhao, J. & Zang, L. Degradation of Dye Pollutants by Immobilized Polyoxometalate with H₂O₂ under Visible-Light Irradiation. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 8466–8474 (2005).
- ⁸³ Marin M, Santos-Juanes L, Arques A, Amat A, Miranda M. Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds. *Chemical Reviews*, 112, 1710-1750 (2012)
- ⁸⁴ Hoffmann, N. Photochemical Reactions as Key Step in Organic Synthesis. *Chemical Review*, **108**, 1052-1103 (2008).
- ⁸⁵ Xu, F., Song, X., Sheng, G., Luo, H., Li, W., Yao, R. & Yu, H. Sunlight-mediated degradation of methyl orange sensitized by riboflavin: Roles of reactive oxygen species. *Separat. and Purif. Technol.* **142**, 18–24 (2015).
- ⁸⁶ Pei, D., & Luan, J. Development of Visible Light-Responsive Sensitized Photocatalysts. In: *Journal of Photoener.* (2012)
- ⁸⁷ Reynoso, E., Spesia, M., García, N., Biasutti, A. & Criado, S. Riboflavin-sensitized photooxidation of Ceftriaxone and Cefotaxime. Kinetic study and effect on *Staphylococcus aureus*. *J. of Photochem. and Photobiol. B: Biology.* **142**, 35–42 (2015)
- ⁸⁸ Zhang, P., Wang, M., Dong, J., Li, X., Wang, F., Wu, L. & Sun, L. Photocatalytic Hydrogen Production from Water by Noble-Metal-Free Molecular Catalyst Systems Containing Rose

Bengal and the Cobaloximes of BFX-Bridged Oxime Ligands. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 15868–15874 (2010)

⁸⁹ Criado, S. ‘Fotooxidaciones sensibilizadas de compuestos de importancia biológica’. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. (UNRC, 1997).

⁹⁰ Sheraz, M., Hafeez Kazi, S., Ahmed, S., Anwar, Z. & Ahmad, I. Photo, thermal and chemical degradation of riboflavin. *Beilstein J. Org. Chem.* **10**, 1999–2012 (2014)

⁹¹ Massad, W., Barbieri, Y., Romero, M. & Garcia, N. Vitamin B2-sensitized Photo-oxidation of Dopamine. *Photochem. and Photob.* **84**, 1201–1208 (2008)

⁹² Massad, W., Bertolotti, S., & Garcia, N. Kinetics and Mechanism of the Vitamin B2-sensitized Photooxidation of Isoproterenol. *Photochem. and Photobiol.*, **79(5)**, 428-433 (2004)

⁹³ Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants efractaires. *Rev. Sci. Eau*, **22**, 535–564 (2009).

⁹⁴ Laine, F. & Cheng, F. The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. *Microchem. J.*, **85**, 183–193 (2007).

⁹⁵ Oturan, M. A. & Jean-Jacques, A. Advanced Oxidation Processes in Water/ Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. in Envir. Sc. and Tech.*, **44**, 2577–2641 (2014)

⁹⁶ Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodriguez, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 1323–1338 (2008)

⁹⁷ Gogate, P. R., & Pandit, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, **8**, 501–551 (2004).

⁹⁸ Pignatello, J., Oliveros, E. & MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*: **36**, 1-84 (2006).

⁹⁹ De Laa, J. & Le, T. Kinetics and modeling of the Fe(III)/H₂O₂ system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1811–1818 (2005).

¹⁰⁰ Loures, C., Alcântara, M., Izário Filho, H., Teixeira, A., Silva, F., Paiva, T. & Samanamud G. Advanced oxidative degradation processes: fundamentals and applications. *Int Rev Chem Eng*: **5**, 102–120 (2013).

¹⁰¹ Li F., Li X., Li X., Liu T. & Liu C. Effect of Oxalate on Photodegradation of Bisphenol at the Interface of different Iron Oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 781-787 (2007).

¹⁰² Vorontsov, A.V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*, (2018)

¹⁰³ Pozdnyakov, I., Kel O., Plyusnin V., Grivin V. & Bazhin N.. New Insight into Photochemistry of Ferrioxalate. *The Journal of Physical Chemistry A*: **112**, 8316-8322 (2008).

¹⁰⁴ Pozdnyakov I., Sherin P., Bazhin N, & Plyusnin V. [Fe(Ox)₃]³⁻ complex as a photodegradation agent at neutral pH. *Advances and limitations Chemosphere*: **195**, 839-846 (2018).

¹⁰⁵ Pouran S. R., Abdul Aziz A.R. & Wan Daud W. M. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *J. of Industrial and Engineering Chemistry* **21**, 53–69 (2015).

-
- ¹⁰⁶ Yu, J. & Yu, X. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 4902–4907 (2008).
- ¹⁰⁷ Park, H., Park, Y., Kim, W. & Choi, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **15**, 1–20 (2013).
- ¹⁰⁸ Gribb, A. A. & Banfield, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *Am. Mineral.* **82**, 717–728 (2015)
- ¹⁰⁹ Dagherir, R. Drogui P. & Robert D., Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 3581–3599 (2013)
- ¹¹⁰ Komaguchi, K., Nakano, H., Araki, A. & Harima, Y. Photoinduced electron transfer from anatase to rutile in partially reduced TiO₂ (P-25) nanoparticles: An ESR study. *Chem. Phys. Lett.* **428**, 338–342 (2006).
- ¹¹¹ Shipra Mital G. & Manoj T. A review of TiO₂ nanoparticles, *Chinese Science Bulletin*, **56**, 1639-1657 (2011).
- ¹¹² Dagherir D., Drogui P. & Robert D. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 3581–3599 (2013).
- ¹¹³ Etacheria V., Di Valentin C., Schneider J., Bahnemann D. & Pillaif S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **25**, 1–29 (2015).
- ¹¹⁴ Wang, J. L. & Xu, L. J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **42**, 251–325 (2012).
- ¹¹⁵ Girish Kumar S. & Gomathi Devi L., Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 13211–13241 (2011)
- ¹¹⁶ Pei D. & Luan J. Development of Visible Light-Responsive Sensitized Photocatalysts. *International Journal of Photoenergy*, **2012**, 1-14 (2011)
- ¹¹⁷ Backes C. W., Scheffer F. R., Pereira M. B., Teixeira S. R. & Weibel D. E. Photosensitized Degradation of Organic Dyes by Visible Light Using Riboflavin Adsorbed on the Surface of TiO₂ Nanotubes. *J. Braz. Chem. Soc.*, **00**, 1-8, (2014).
- ¹¹⁸ Maeda, K., Eguchi M., Youngblood J. & Mallouk T. Niobium Oxide Nanoscrolls as Building Blocks for Dye-Sensitized Hydrogen Production from Water under Visible Light Irradiation, *Chem. Mater.* **20**, 6770–6778 (2008).
- ¹¹⁹ Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* **30**, 38–70 (2005).
- ¹²⁰ Mousset E., Oturan N., van Hullebusch E.D., Guibaud G., Esposito G. & Oturan M.A. Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process—study of soil washing recycling possibilities and environmental impact, *Water Res.* **48**, 306–316 (2014)
- ¹²¹ Possetto D., Natera J., Sancho M., García N. A. & Massad W. Bioallethrin degradation by photo-Fenton process in acetonitrile/water and aqueous β-cyclodextrin solutions. *J. of Photochem. & Photobiol. A: Chem.* **365**, 103–109 (2018).
- ¹²² Lannoy, A., Kania, N., Bleta, R., Fourmentin, S., Machut-Binkowski, C., Monflier, E. and Ponchel, A. Photocatalysis of Volatile Organic Compounds in water: Towards a deeper understanding of the role of cyclodextrins in the photodegradation of toluene over titanium dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* **461**, 317–325 (2016).

-
- ¹²³ Zhou, Y., Gu, X., Zhang, R. & Lu, J. Influences of Various Cyclodextrins on the Photodegradation of Phenol and Bisphenol A under UV Light. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 426–433 (2015).
- ¹²⁴ Chen, W., Zou, C., Li, X. & Li, L. The treatment of phenolic contaminants from shale gas drilling wastewater: a comparison with UV-Fenton and modified UV-Fenton processes at neutral pH. *RSC Adv* **6**, 90682–90689 (2016).
- ¹²⁵ Sharma N. & Baldi A. Exploring versatile applications of cyclodextrins: an overview. *J. Drug Deliv.* **23**, 729-747 (2016).
- ¹²⁶ Loftsson, P. T., Brewster, M. E. & Másson, M. Role of cyclodextrins in improving oral drug delivery. *Am. J. Drug Deliv.* **2**, 261–275 (2012).
- ¹²⁷ Voncina, B. & Vivo, V. Cyclodextrins in Textile Finishing. in *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing* (ed. Gunay, M.) (InTech, 2013).
- ¹²⁸ Szejtli J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chem. Rev.* **98**, 1743–1753 (1998).
- ¹²⁹ Jarand, C. W. Complexation of Organic Guests and Coordination of Metal Ions by Cyclodextrins: Role of Cyclodextrins in Metal-Guest Interactions. Ph.D. thesis. (New Mexico State University, 2010).
- ¹³⁰ Yardin, G. & Chiron, S. Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin. *Chemosphere* **62**, 1395–1402 (2006).
- ¹³¹ Xie, G., Zhou, L., Gao, W. & Li, Y. Organic additives enhance Fenton treatment of nitrobenzene at near-neutral pH. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 7082–7092 (2015).
- ¹³² De Miranda J, Azevedo T., Veiga F. & Gomes Ferraz H. Cyclodextrins and ternary complexes: technology to improve solubility of poorly soluble drugs. *Brazilian J. of Pharmaceutical Sciences* **47**, 665-681 (2011).
- ¹³³ Lindsey M. E., Xu G., Lu J. & Tarr M.A. Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins, *Science of The Total Environment.* **307**, 215–229 (2003).
- ¹³⁴ Agilent 8453, 'Sistema de Espectroscopia UV-visible. Guía del Usuario'. (2003).
- ¹³⁵ Hach, DR/2500, Method 10129. (2011)
- ¹³⁶ Parker C. A. A New Sensitive Chemical Actinometer. I. Some Trials with Potassium Ferrioxalate. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **220**, 104-116 (1953)
- ¹³⁷ Hatchard C. G. & Parker C. A. A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. (1956)
- ¹³⁸ Rihgini R. & Grosi Gallegos H. Mapa de energía solar colectada anualmente por un plano inclinado. Un Angulo optimo en la Republica Argentina. Cuarto congreso nacional de fuentes sustentables de Energia (2011).
- ¹³⁹ Massad, W. A., Barbieri, Y., Romero, M. & Garcia, N. A. Vitamin B2-sensitized Photo-oxidation of Dopamine. *Photochem. Photobiol.* **84**, 1201–1208 (2008).
- ¹⁴⁰ *Halogen light sources, operating tungsten halogen lamps Edition 15. 2012.*” LOT-Oriel Group Europe., 2012.
- ¹⁴¹ Clark, L. Monitor and control of blood and tissue oxygen tensions: Transactions of the American Society for Artificial Internal Organs, **2**, (1956).
- ¹⁴² Manual, I. Orion Potassium Electrode. *Orion* **93**, 19 (2003).

-
- ¹⁴³ Escalada, J. P. Procesos Fotoquímicos en la Degradación de Varios Agroquímicos Contaminantes Acuáticos. Un Estudio Cinético y Mecanístico, Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. (UNRC, 2011).
- ¹⁴⁴ Foote, C. S. & Ching, T.-Y. Chemistry of singlet oxygen. XXI. Kinetics of bilirubin photooxygenation. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6209–6214 (1975).
- ¹⁴⁵ Barbieri, Y., Massad, W. A., Díaz, D. J., Sanz, J., Amat-Guerri, F. & Garcia, N. A. Photodegradation of bisphenol A and related compounds under natural-like conditions in the presence of riboflavin: Kinetics, mechanism and photoproducts. *Chemosphere* **73**, 564–571 (2008).
- ¹⁴⁶ Garcia, N. A. & Gutiérrez, I. Constante reactiva de fulfuril alcohol con oxígeno singlete en medio metanólico. Resultados no publicados. (2012).
- ¹⁴⁷ Jiménez-Banzo, A., Ragàs, X., Kapusta, P. & Nonell, S. Time-resolved methods in biophysics. 7. Photon counting vs. analog time-resolved singlet oxygen phosphorescence detection. *Photochem. Photobiol. Sci.* **7**, 1003 (2008)
- ¹⁴⁸ Krasnovsky, a. a. Luminescence and photochemical studies of singlet oxygen photonics. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **196**, 210–218 (2008).
- ¹⁴⁹ Gutiérrez, I., Criado, S., Bertolotti, S. & García, N. A. Dark and photoinduced interactions between Trolox, a polar-solvent-soluble model for vitamin E, and riboflavin. *J. Photochem. Photobiol. B* **62**, 133–139 (2001).
- ¹⁵⁰ Broglia, M. F., Bertolotti, S. G. & Previtali, C. M. Proton and electron transfer in the excited state quenching of phenosafranine by aliphatic amines. *Photochem. Photobiol.* **83**, 535–541 (2007).
- ¹⁵¹ Mercado F., Bracco L., Arques A., Gonzalez M. & Caregnato P. Reaction kinetics and mechanisms of organosilicon fungicide flusilazole with sulfate and hydroxyl radicals. *Chemosphere*, **190**, 327-336 (2018)
- ¹⁵² Dell Arciprete M. L., Santos-Juanes L., Sanz A., Vicente R., Amat A. M., Furlong J. P., Martire D. O. & Gonzalez M. C. Reactivity of hydroxyl radicals with neonicotinoid insecticides: mechanism and changes in toxicity. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8**, 1016-1024 (2009).
- ¹⁵³ Kozicki M., Filipczak K. & Rosiak J. Reactions of hydroxyl radicals, H atoms and hydrated electrons with N; N 0-methylenebisacrylamide in aqueous solution. A pulse radiolysis study. *Radiation Physics and Chemistry* **68**, 827–835 (2003).
- ¹⁵⁴ Scott, R. L. Some comments on the Benesi-Hildebrand equation. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **75**, 787–789 (1956).
- ¹⁵⁵ Brewster, M. E. & Loftsson, T. Cyclodextrins as pharmaceutical solubilizers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59**, 645–666 (2007).
- ¹⁵⁶ Scott, R. L. Some comments on the Benesi-Hildebrand equation. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **75**, 787–789 (1956).
- ¹⁵⁷ Brewster, M. E. & Loftsson, T. Cyclodextrins as pharmaceutical solubilizers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59**, 645–666 (2007).
- ¹⁵⁸ Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. *J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochem.Reviews.* **4**, 145-153 (2003).
- ¹⁵⁹ Ballatore M., Durantini J., Gsponer N., Suarez M., Gervaldo M., Otero L., Spesia M., Milanesio M., & Durantini E. Photodynamic Inactivation of Bacteria Using Novel

Electrogenerated Porphyrin-Fullerene C60 Polymeric Films. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 7456–7463 (2015).

¹⁶⁰ Mora, J., Milanesio, E. & Durantini, E. Spectroscopic and photodynamic properties of 5,10,15,20-tetrakis[4-(3-N,N-dimethylaminopropoxy)phenyl]porphyrin and its tetracationic derivative in different media. *J. of Photochem. and Photob. A: Chem.* **270**, 75-84 (2013)

¹⁶¹ Ruzo L. O. Photooxidation reactions of pyrethroids insecticides. *Natural Products*. 201-206 (1986)

¹⁶² Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 557–572 (2014).

¹⁶³ Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W. P., & Ross A.B, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^{\bullet-}$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513–886 (1988).

¹⁶⁴ Neyens E. & Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazar. Mat.*, **98**, 33–50 (2003).

¹⁶⁵ Pignatello J., Oliveros E. & Mackay A., Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Env. Science and Technology*, **36**, 1–84 (2006).

¹⁶⁶ Morales, M. G. 'degradación de colorantes por técnicas fotoquímicas'. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. (UNRC, 2018).

¹⁶⁷ Getoff N., Schworerer F., Markovic V.M., Sehested K. & Nielsen S.O. Pulse radiolysis of oxalic acid and oxalates. *J. Phys. Chem.* **75**, 749 -755 (1971)

¹⁶⁸ Lindsey, M. E., Xu, G., Lu, J. & Tarr, M. A. Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins. *Sci. Total Environ.* **307**, 215–229 (2003).

¹⁶⁹ Yu J., Yu H., Cheng B., Zhao X., Yu C. J. & Ho K. The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13871-13879 (2003).

¹⁷⁰ Agrios A. G. & Pichat P. Recombination rate of photogenerated charges versus surface area: Opposing effects of TiO_2 sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole, and pyridine in water. *J. of Photochem. and Photobiology A*. **180**, 130-135 (2006).

¹⁷¹ Gaya U. I. & Abdullaha A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **9**, 1-12 (2008).

¹⁷² Hadjiivanov K. I., Klissurski D. G. & Davydov A. Study of Phosphate-Modified TiO_2 (Anatase), *J. Catalysis*, **116**, 498-505 (1989).

¹⁷³ Connor P. & McQuillan A. J. Phosphate Adsorption onto TiO_2 from Aqueous Solutions: An in Situ Internal Reflection Infrared Spectroscopic Study, *Langmuir* **15**, 2916-2921 (1999).

¹⁷⁴ Ju S. & Papadimitrakopoulos F. Synthesis and Redox Behavior of Flavin Mononucleotide-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 655-664 (2008).

¹⁷⁵ Abe R., Sayama K. & Arakawa H. Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I^- solution under visible light irradiation; *J. of Photochem. and Photobiology A*, **166**, 115–122 (2004).

¹⁷⁶ Bae E. & Choi W. Effect of the Anchoring Group (Carboxylate vs Phosphonate) in Ru-Complex-Sensitized TiO_2 on Hydrogen Production under Visible Light; *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14792-14799 (2006).

-
- ¹⁷⁷ Lachheb H., Puzenat E. & Herrmann J. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Ap Catalysis B*, **39**, 75–90 (2002).
- ¹⁷⁸ Zhua H., Xiao L. & Jianga R. Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation, *J. of Haz. Mat.* **169**, 933–940 (2009).
- ¹⁷⁹ Zhou Y., Gu X., Zhang R. & Lu J. Influences of Various Cyclodextrins on the Photodegradation of Phenol and Bisphenol A under UV Light. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 426–433 (2015).
- ¹⁸⁰ Grabowska E., Reszczyńska J. & Zaleska A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review, *Water Research* **46**, 5453-5471 (2012).
- ¹⁸¹ Sobczynski A., Duczmal L. & Zmudzinski W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism, *J. of Molec. Cat. A: Chemical*, **213**, 225–230 (2004).
- ¹⁸² Ferrari V., Natera J., Montaña M. P., Muñoz V., Gutiérrez E. L., Massad W. A., Miskoski S. & N. A. García, Scavenging of photogenerated ROS by Oxicams. Possible biological and environmental implications, *J. Photochem. Photobiol. B*, **153**, 233–239 (2015).