



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**FACULTAD DE CIENCIAS
EXPERIMENTALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA Y ORGÁNICA**

**TESIS DOCTORAL
ELIMINACIÓN DE HERBICIDAS EN FASE
ACUOSA MEDIANTE PROCESOS
AVANZADOS DE OXIDACIÓN
FOTOQUÍMICOS USANDO RADIACIÓN
ULTRAVIOLETA Y SOLAR**

**PRESENTADA POR:
FRANCISCO ORELLANA GARCÍA**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ MERINO
DRA. DÑA. M^a VICTORIA LÓPEZ RAMÓN**

JAÉN, 23 DE JUNIO DE 2017

ISBN 978-84-9159-305-8



UNIVERSIDAD DE JAÉN

Facultad de Ciencias Experimentales
Química Inorgánica y Orgánica

TESIS DOCTORAL



**ELIMINACIÓN DE HERBICIDAS EN FASE
ACUOSA MEDIANTE PROCESOS
AVANZADOS DE OXIDACIÓN
FOTOQUÍMICOS USANDO RADIACIÓN
ULTRAVIOLETA Y SOLAR**

**PRESENTADA POR:
Francisco Orellana García**

**DIRIGIDA POR:
Miguel Ángel Álvarez Merino
M^a Victoria López Ramón
Manuel Sánchez Polo**

JAÉN, JUNIO 2017

ISBN

**Eliminación de herbicidas en fase acuosa mediante procesos
avanzados de oxidación fotoquímicos usando radiación
ultravioleta y solar**

Memoria presentada por Francisco Orellana García
para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad
de Jaén

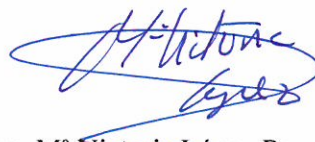


Fdo.: Francisco Orellana García

Los Directores de la Tesis:



Dr. Miguel Ángel Álvarez Merino
Prof. Titular de Química Inorgánica
Universidad de Jaén



Dra. Mª Victoria López Ramón
Catedrática de Química Inorgánica
Universidad de Jaén



Dr. Manuel Sánchez Polo
Catedrático de Química Inorgánica
Universidad de Granada

Miguel Ángel Álvarez Merino, Profesor Titular de Química Inorgánica, M^a Victoria López Ramón, Catedrática de Química Inorgánica y Manuel Sánchez Polo, Catedrático de Química Inorgánica,

CERTIFICAN QUE,

Francisco Orellana García, Ingeniero Químico, ha realizado la Tesis Doctoral **“Eliminación de herbicidas en fase acuosa mediante procesos avanzados de oxidación fotoquímicos usando radiación ultravioleta y solar”** en el Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Jaén para aspirar al Grado de Doctor en Química, reuniendo las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Jaén, a 11 de mayo del 2017.

Dr. Miguel Ángel Álvarez Merino
Prof. Titular de Química Inorgánica
Universidad de Jaén

Dra. M^a Victoria López Ramón
Catedrática de Química Inorgánica
Universidad de Jaén

Dr. Manuel Sánchez Polo
Catedrático de Química Inorgánica
Universidad de Granada

¡Adelante! Siempre tendrás tiempo para bajar el listón

M^a Carmen y Paco, mis padres

Aunque finalmente todas las etapas llegan a su fin, las personas que has conocido, el aprendizaje adquirido y las vivencias formarán parte de tu crecimiento personal y te acompañarán eternamente.

Me gustaría comenzar los agradecimientos por mis directores de Tesis, Miguel Ángel Álvarez Merino, M^a Victoria López Ramón y Manuel Sánchez Polo. Siempre estaré agradecido a la oportunidad que me brindasteis en 2012 de incorporarme a vuestro grupo de investigación, disponer de la primera oportunidad profesional y, sobre todo, seguir aprendiendo y adquirir nuevas habilidades que me ayudarán en el desarrollo de mi vida profesional. Francamente, la realización de esta Tesis no la hubiese conseguido sin vuestra ayuda. Esto ha sido un largo trabajo en equipo y sin vuestra organización, determinación y sentido común (en definitiva, dirección) esto no hubiese llegado a buen puerto.

A José Rivera quiero agradecerle los consejos y su inestimable ayuda para la consecución de este gran objetivo. He tenido la gran suerte de aprender de este gran profesional y mejor persona.

A todas las personas que he ido conociendo y que me han ayudado de una forma u otra, con sus consejos por tener más experiencia o conocimientos que yo, o por todos los buenos momentos vividos en los dos años y medio de trabajo tanto en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Jaén como en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. A los compañeros mexicanos, Raúl Ocampo, Jacob y Valente, a Mahmoud, Inma y Ana,

a María y Alfonso, el trabajo a vuestro lado se me ha hecho más ameno y pasajero.

A mi eterna “compañera” de viaje, Cristina, por escucharme, cuidarme y soportarme en estos años. Esta Tesis Doctoral es tan tuya como mía, gracias por estar a mi lado y formar parte de este logro. Sin tu ayuda, esto no hubiese sido posible.

A mi hermano, por su apoyo durante este largo camino.

A mis padres, Paco y M^a Carmen, por haber colocado los pilares básicos sobre los que se asienta este “edificio”, constancia, trabajo, responsabilidad y humildad. Gracias por vuestro apoyo y confianza.

A Cristina

A José María, mi hermano

A M^a Carmen y Paco, mis padres

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1. IMPORTANCIA DEL AGUA	3
2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA	5
2.1. Fuentes naturales	6
2.2. Fuentes antropogénicas	6
A) Contaminación de origen agrícola o ganadero	6
B) Contaminación de origen urbano	7
C) Contaminación de origen industrial	7
2.3 Contaminantes emergentes	9
3. PLAGUICIDAS	11
3.1. Herbicidas	15
3.1.1. Amitrol	17
3.1.2. Diurón	19
3.1.3. Clopiralida	20
3.1.4. Fluroxipir	22
3.2. Normativas	22
4. SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS	25
5. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	32
5.1. Fotólisis directa	37
5.2. Sistema UV/H ₂ O ₂	41
5.3. Sistema UV/K ₂ S ₂ O ₈	43
5.4. Sistema UV/Na ₂ CO ₃	44
5.5. Sistema Foto-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	45
5.6 Fotocatálisis heterogénea	47

5.6.1. El TiO ₂ como fotocatalizador	55
5.6.2 Geles orgánicos	58
5.6.3 Fotocatálisis solar	63
6. BIBLIOGRAFÍA	75

CAPÍTULO II. PLANTEAMIENTO, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

1. PLANTEAMIENTO	103
2. OBJETIVOS	104
3. ESTRUCTURA	106

CAPITULO III. FOTODEGRADACIÓN DE HERBICIDAS DE DIFERENTE NATURALEZA QUÍMICA EN DISOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA. EFECTOS DE LAS VARIABLES OPERACIONALES Y DE LA QUÍMICA DE LA DISOLUCIÓN

1. INTRODUCCIÓN	113
2. MATERIALES Y MÉTODOS	116
2.1. Reactivos	116
2.2. Dispositivo experimental de irradiacion UV	118
2.3. Métodos analíticos	119
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	120

3.1. Fotodegradación directa de herbicidas	120
3.2. Influencia de la concentración de herbicida	128
3.3. Influencia del pH	134
3.4. Influencia del tipo de agua	137
3.5. Determinación de los subproductos de degradación de los herbicidas	140
4. CONCLUSIONES	145
5. BIBLIOGRAFÍA	147

CAPITULO IV. EFECTO DE LOS RADICALES HO[•], SO₄^{•-} Y CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} EN LA FOTODEGRADACIÓN DEL HERBICIDA AMITROL MEDIANTE RADIACIÓN UV EN DISOLUCIÓN ACUOSA

1. INTRODUCCIÓN	157
2. MATERIALES Y MÉTODOS	161
2.1. Reactivos	161
2.2. Dispositivo experimental de irradiación UV	162
2.3. Fotodegradación del amitrol mediante los sistemas UV/H ₂ O ₂ , UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , UV/K ₂ S ₂ O ₈ y UV/Na ₂ CO ₃	162
2.4. Métodos analíticos	164
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	165
3.1. Fotodegradación del amitrol mediante los sistemas UV/H ₂ O ₂ , y UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	165
3.2. Fotodegradación del amitrol mediante el sistema UV/K ₂ S ₂ O ₈	177

3.3. Fotodegradación del amitrol mediante el sistema UV/Na ₂ CO ₃	183
3.4. Influencia del tipo de agua en la fotodegradación del amitrol	187
4. CONCLUSIONES	192
5. BIBLIOGRAFÍA	193

**CAPITULO V. FOTOACTIVIDAD DE XEROGELES Y AEROGELLES
ORGÁNICOS EN LA DEGRADACIÓN DE
HERBICIDAS DE LAS AGUAS**

1. INTRODUCCIÓN	205
2. MATERIALES Y MÉTODOS	208
2.1. Reactivos	208
2.2. Síntesis y caracterización de los geles orgánicos	208
2.3. Dispositivo experimental de irradiación UV	210
2.4. Métodos analíticos	211
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	212
3.1. Caracterización química y textural de los geles orgánicos de Fe(II), Co(II) y Ni(II)	212
3.2. Determinación de las propiedades eléctricas	219
3.3. Fotodegradación de amitrol mediante radiación UV en presencia de geles orgánicos	224
3.4. Determinación del mecanismo de reacción	232
4. CONCLUSIONES	239
5. BIBLIOGRAFÍA	240

CAPITULO VI. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AMITROL USANDO UN XEROGEL ORGÁNICO DE Ni BAJO RADIACIÓN UV

1. INTRODUCCIÓN	249
2. MATERIALES Y MÉTODOS	252
2.1. Reactivos	252
2.2. Materiales	253
2.3. Degradación fotocatalítica de amitrol en presencia de X-Ni y/o TiO ₂	253
2.4. Métodos analíticos	254
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	255
3.1. Influencia de la concentración de X-Ni	258
3.2. Influencia de la concentración de amitrol	262
3.3. Influencia del pH	264
3.4. Influencia de los aniones cloruro en el medio	266
3.5. Influencia de la presencia de materia orgánica natural en el medio	268
3.6. Influencia de la intensidad de la luz	270
3.7. Influencia de la presencia de TiO ₂	273
3.4. Influencia del tipo de agua	276
4. CONCLUSIONES	279
5. BIBLIOGRAFÍA	281

**CAPITULO VII. ELIMINACIÓN DE DIURÓN MEDIANTE PROCESOS
AVANZADOS DE OXIDACIÓN ASISTIDOS POR
RADIACIÓN SOLAR SIMULADA**

1. INTRODUCCIÓN	289
2. MATERIALES Y MÉTODOS	292
2.1. Reactivos	292
2.2. Materiales	293
2.3. Dispositivo de radiación solar	293
2.4. Métodos analíticos	295
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	295
3.1. Degradación directa de diurón	295
3.2. Influencia de la concentración inicial de diurón	298
3.3. Efecto del pH inicial de la disolución	301
3.4. Efecto de aniones presentes en el medio en la fotodegradación de diurón	303
3.5. Influencia de la composición química del agua natural en la fotodegradación de diurón	307
3.6. Efecto de la presencia de X-Ni como fotocatalizador en la degradación solar de diurón	309
4. CONCLUSIONES	314
5. BIBLIOGRAFÍA	316
ANEXO I	323
ANEXO II. PUBLICACIONES	331

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1. IMPORTANCIA DEL AGUA

El agua es el recurso natural más importante para la vida humana, siendo además imprescindible para la sostenibilidad del medio ambiente. Más del 70 % de la superficie de la Tierra se encuentra ocupada por agua, de cuya existencia depende la vida y la morfología de nuestro planeta, por lo que una reducción del agua disponible ya sea en cantidad, en calidad, o en ambos aspectos, provoca efectos negativos graves sobre los ecosistemas. El agua es el medio en el que se desarrolla la vida, sin ella, las células no pueden realizar los procesos vitales y cualquier organismo moriría en unos pocos días.

Se estima que el volumen de agua en el mundo es, aproximadamente, de 1400 millones de km^3 , de ella, el 97.5 % es agua salada que se encuentra en mares y océanos, el 2,5 % restante es agua dulce, y solo una pequeña proporción de este agua dulce es accesible debido a que aproximadamente el 70 % está almacenada como hielo en casquetes polares y glaciares y el 30 % restante representa el porcentaje que es aprovechable directamente por el hombre, correspondiendo al agua superficial y subterránea [1]. Este bajo porcentaje nos indica que el agua es un recurso natural muy escaso, que, por desgracia, se contamina con facilidad, ya sea por causas naturales o derivadas de la actividad humana, debido a la gran capacidad que posee como disolvente.

Casi toda el agua dulce, que no se encuentra congelada, se encuentra bajo la superficie en forma de agua subterránea. Las aguas subterráneas se están extrayendo principalmente para obtener agua potable y ayudar a la agricultura en

los climas áridos. Este recurso se considera renovable siempre que las aguas subterráneas no se extraigan a una velocidad que no permita que la naturaleza las renueve, pero en muchas regiones secas el agua subterránea no se renueva o lo hace muy lentamente.

Como consecuencia del rápido desarrollo demográfico e industrial de las últimas décadas el uso indiscriminado de este recurso natural se ha incrementado considerablemente y ha sufrido un alarmante deterioro. Durante este tiempo, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en agricultura, industria, medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en posibles consecuencias. Al problema de la contaminación hay que añadir el problema de la escasez, aspecto que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa del cambio climático y a la creciente desertización que está sufriendo el planeta.

Por otro lado, la crisis actual del agua también se debe a otros factores como son la distribución heterogénea de estos recursos hídricos y a la falta de infraestructuras o tecnologías adecuadas para la correcta gestión de los recursos hídricos. Todos estos factores justifican la creciente preocupación por la conservación del agua como un recurso natural esencial para la vida y el desarrollo.

En la edición del año 2015 del Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo, titulada “Agua para un mundo sostenible” [2], se muestra cómo los recursos hídricos y los servicios derivados de

éstos son esenciales para alcanzar la sostenibilidad global. Tres factores importantes, como son, la reducción de la pobreza, el crecimiento económico y la sostenibilidad ambiental se sustentan en los recursos hídricos y en la gama de servicios que proporcionan. Desde la alimentación y la seguridad energética hasta la salud humana y ambiental, el agua contribuye a mejorar el bienestar social y el crecimiento inclusivo, lo cual afecta a la subsistencia de miles de millones de seres humanos. El progreso para alcanzar la mayoría de los objetivos de desarrollo sostenible requiere una mejora significativa de la gestión de los recursos hídricos en todo el mundo, que integre la captación, el uso, la regeneración y la reutilización.

2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación del agua se define, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), como cualquier alteración física, química o biológica que dé como resultado una disminución de la calidad del agua provocando efectos adversos en los organismos vivos, o impidiendo su uso o disfrute.

La contaminación de las aguas puede proceder principalmente de dos fuentes, fuentes naturales y fuentes antropogénicas. Actualmente, podemos asegurar que la más importante es la causada por la actividad humana.

2.1. FUENTES NATURALES

Dependiendo del medio que atraviese el curso del agua puede contener componentes de origen natural, procedentes del contacto con la atmósfera y el suelo. Por ejemplo, el agua puede tener más o menos contenido en sales minerales, calcio, magnesio, hierro, etc. Aunque en algunos casos pueden ser nocivos para la salud, normalmente, este tipo de sustancias son fácilmente identificables y eliminables.

2.2. FUENTES ANTROPOGÉNICAS

Este tipo de contaminación aparece como consecuencia de la interacción del hombre con el medio ambiente y aumenta con la inadecuada aglomeración de las poblaciones. Las principales vías de entrada de contaminantes en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales y las de origen agrícola o ganadero. De acuerdo con esto, la contaminación del agua la podemos clasificar atendiendo al tipo de actividad humana que la produzca:

A) Contaminación de origen agrícola y ganadero

La contaminación del agua por la actividad agrícola deriva, en gran medida, del uso de herbicidas, pesticidas, fertilizantes y abonos, los cuáles son susceptibles de ser arrastrados por el agua de riego y contaminar acuíferos y reservas de aguas subterráneas, debido a la lixiviación. Es común, que nos encontremos aguas

contaminadas por compuestos nitrogenados, fósforo, azufre y trazas de compuestos tóxicos, como los organoclorados. Por el contrario, las aguas derivadas de la ganadería pueden arrastrar grandes cantidades de estiércol y orines, aportando una gran concentración de materia orgánica, nutrientes y microorganismos al agua. El gran contenido de nutrientes en estas aguas causa la eutrofización en aguas superficiales, e incluso la contaminación de aguas subterráneas.

B) Contaminación de origen urbano

Este tipo de contaminación se genera como consecuencia del uso del agua en la vivienda, actividades comerciales y de servicios. Las aguas residuales generadas en los núcleos poblacionales llevan sólidos en suspensión, nutrientes y en general materia orgánica fácilmente biodegradable. Sin embargo, en muchas ocasiones contienen lejías, surfactantes, fármacos o cosméticos que pueden dificultar los tratamientos biológicos secundarios convencionales.

C) Contaminación de origen industrial

Este tipo de contaminación es la que va a producir mayor impacto medioambiental y de salud pública, por la gran cantidad de contaminantes que se pueden generar en los distintos tipos de actividades industriales que existen actualmente. Las aguas residuales de origen industrial son objeto de amplias restricciones legales, debido a que contienen tanto compuestos orgánicos como inorgánicos en elevadas concentraciones, y dada su elevada toxicidad puede

ocasionar grandes dificultades en los tratamientos secundarios de las aguas residuales.

La tendencia en Europa, y por tanto, en España, especialmente tras la promulgación de la Ley 5/2013 mediante la que se modificó la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrado de la Contaminación, es reducir el vertido de algunos contaminantes específicos y emplear sistemas avanzados de tratamiento de aguas residuales “in situ”. Durante mucho tiempo, la comunidad científica ha centrado gran parte de sus esfuerzos en el estudio y análisis de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones, contaminantes que son, en su mayoría, apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables, como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs), los policlorobifenilos (PCBs) o las dioxinas. Sin embargo, en los últimos años, el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como “contaminantes emergentes” [3].

Los efectos que la contaminación química del agua produce son múltiples, entre los más importantes caben destacar: acción tóxica y cancerígena, incidencia sobre la producción de alimentos, limitación del uso de agua con fines recreativos, reducción de las posibilidades de su uso industrial y agropecuario, etc...

2.3. CONTAMINANTES EMERGENTES

El término contaminante emergente, generalmente, es utilizado para referirse a contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución o concentración, por lo que pueden pasar inadvertidos; sin embargo, son muy perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana, ya que pueden causar diferentes problemas, como son toxicidad crónica, disrupción endocrina y bioacumulación [4]. Otra particularidad de estos compuestos, es que debido a su elevada producción y consumo y a la consecuente continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos [5]. Este tipo de contaminantes aún no se encuentran regulados o están siendo sometidos al proceso de regulación por parte de las autoridades [3].

Actualmente, de entre las clases de contaminantes emergentes que demandan una mayor y más urgente atención se encuentran: los retardantes de llama bromados, las parafinas cloradas, los pesticidas polares, los compuestos perfluorados, los fármacos y productos de higiene personal, las drogas de abuso y los metabolitos y/o productos de degradación de las sustancias anteriores [3,4]. La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas. Algunos de ellos, a raíz de las intensas investigaciones llevadas a cabo en los últimos años ya han sido incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el agua (Directiva 2013/39/UE); y otros compuestos, como los pesticidas, ya estaban sujetos a la

legislación en el agua, pero el descubrimiento de productos de degradación tóxicos, ha renovado el interés por los mismos.

Actualmente, muchos científicos están trabajando intensamente en la investigación de algunos de estos contaminantes emergentes, y gracias a ello se ha conseguido poner a punto métodos analíticos, con límites de detección más bajos, para su determinación en distintas matrices ambientales, fundamentalmente aguas superficiales, residuales y sedimentos [6-10]. Dichos avances han permitido detectar concentraciones muy bajas (del orden de $\mu\text{g/L}$ a ng/L) de algunos de estos compuestos (fármacos, productos de higiene y cuidado personal, tensioactivos, etc.) que hasta hace relativamente poco tiempo no se analizaban.

Uno de los grandes problemas de este tipo de contaminantes radica en que las actuales plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) no consiguen eliminarlos completamente, éstas se encuentran diseñadas para eliminar materia orgánica y nutrientes en concentraciones mucho mayores (g/L). Por ello, los contaminantes emergentes están presentes en la mayoría de los efluentes de las EDARs, ya que no son degradables por los tratamientos biológicos convencionales y, debido a esto, estos contaminantes se acumulan peligrosamente en aguas superficiales, aguas subterráneas y de consumo humano. Por otra parte, la degradación primaria de algunos de estos compuestos en las plantas de tratamiento o en el propio ambiente, genera compuestos aún más persistentes y de mayor peligrosidad, produciéndose incluso efectos sinérgicos si comparten el mismo mecanismo de acción [11].

3. PLAGUICIDAS

El Código Internacional de Conducta Sobre la Distribución y Uso de Plaguicidas de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) [12,13] define el concepto plaguicida como “la sustancia o mezcla de ellas, destinada a prevenir, destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedad humana o ambiental; las especies no deseadas de plantas o animales que causan un daño duradero u otras que interfieren con la producción, procesamiento, almacenamiento, transporte y comercialización de alimentos; los artículos agrícolas de consumo, la madera y sus productos, el forraje para los animales o los productos que pueden administrárseles para el control de insectos, arácnidos u otras plagas corporales”. Podemos asegurar, por tanto, que la finalidad de los plaguicidas o pesticidas es destruir ciertos organismos vivos, constituyéndose así como un grupo particular de los biocidas que puede alcanzar una capacidad letal amplia [14].

Los plaguicidas sintéticos surgen entre 1930 y 1940, como resultado de una serie de investigaciones enfocadas al desarrollo de armas químicas. Uno de los primeros compuestos que se obtuvieron fue el dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), que fue el primer plaguicida utilizado y que se presentó como una solución para todas las plagas sin efectos nocivos para el hombre, e hizo a su descubridor merecedor del Premio Nobel. El crecimiento industrial, los intereses económicos y la necesidad de controlar químicamente las plagas, favorecieron la fabricación de los plaguicidas y el consumo a escala global [15]. Resulta innegable que los pesticidas han beneficiado la producción agrícola mundial y la

lucha contra enfermedades humanas y animales. Sin embargo, con el paso de los años, y a pesar de que se han efectuado grandes esfuerzos para encontrar compuestos menos perjudiciales, los efectos indeseables de los plaguicidas sobre el ser humano y el medio ambiente se han hecho evidentes.

Los plaguicidas se clasifican en función de algunas de sus características principales, como son la toxicidad aguda, la vida media, la estructura química y su uso [16]. Dependiendo de su estructura química, los plaguicidas se clasifican en varias familias (Tabla I.1):

Tabla I.1. Clasificación de los plaguicidas, según la familia química

Familia química	Ejemplos
Organoclorados	DDT, aldrín, endrín, clopiralida, diurón
Organofosforados	Bromofos, paratión, malatión, fluroxipir
Carbamatos	Carbaril, metomilo, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Aletrina, fenvalerato, permetrina
Derivados bupiridilos	Cloromequat, diquat, paraquat
Derivados fenoxiacéticos	Dicloroprop, piclram, silvex
Derivados cloronitrofenólicos	DNOC, dinoterb, dinocap
Derivados triazinas	Atrazina, ametrina, simazina, amitrol
Compuestos orgánicos del estaño	Cihetaxina, plictrán
Compuestos inorgánicos	Óxido de arsénico, fosfito de magnesio, bromuro de metilo, antimonio, mercurio, fósforo blanco
Compuestos de origen botánico	Rotenona, nicotina, aceite de canola

Aunque los plaguicidas han sido diseñados para ofrecer una alta especificidad de acción, su uso genera innumerables efectos indeseados como la generación de organismos resistentes, la persistencia ambiental de residuos tóxicos y la contaminación de recursos hídricos. Al aparecer resistencia a la especie a combatir se requiere un incremento de las cantidades necesarias de pesticida para lograr controles efectivos. Los plaguicidas organoclorados, los más

ampliamente utilizados, son un ejemplo de persistencia ambiental. Su estructura química corresponde a la de los hidrocarburos clorados, lo que les confiere una alta estabilidad física y química, haciéndoles insolubles en agua y no volátiles. Estas características favorecen su persistencia ambiental y su baja biodegradabilidad, de manera que pueden permanecer en el suelo hasta 30 años después de ser aplicados. A causa de su alta lipofilidad tienden a acumularse principalmente en el tejido celular subcutáneo, en el componente graso de la leche materna y de la sangre [13].

De acuerdo con su uso, los plaguicidas se pueden clasificar en:

- a) Acaricidas: Combaten diferentes tipos de ácaros, araña roja, etc.
- b) Algicidas: Son empleados para el control de las algas en los lagos, canales, piscinas y depósitos de agua.
- c) Repelentes: Alejan los insectos.
- d) Atrayentes: Son sustancias que tiene la propiedad de atraer a insectos o roedores hacia una trampa.
- e) Desinfectantes de suelos: Se emplean para el control de organismos productores de enfermedades.
- f) Fungicidas: Actúan contra los hongos parásitos causantes de enfermedades en diversos cultivos.
- g) Herbicidas: Son empleados para el control de malas hierbas, de un modo general o selectivo.
- h) Insecticidas: Combaten los insectos
- i) Molusquicidas: Son los encargados de exterminar caracoles y babosas.

- j) Nematicidas: Se utilizan contra nematodos que se alimentan de las raíces de las plantas.
- k) Rodenticidas: Utilizados para el control de roedores.
- l) Antibióticos de uso agrícola: Combaten las bacteriosis propias de todos los cultivos.

El uso dado a los plaguicidas ha sido múltiple y variado. La agricultura es la actividad que más emplea este tipo de compuestos, consumiendo el 85% de la producción mundial [16], con el fin de controlar químicamente las diversas plagas que reducen la cantidad y calidad de las cosechas. El 15% restante se utiliza en actividades de salud pública para el control de enfermedades (malaria, dengue...), para el control de roedores, para el control de plagas en grandes superficies (edificios, centros comerciales...), etc.

3.1 HERBICIDAS

Los herbicidas son compuestos destinados a destruir malas hierbas, de un modo general o selectivo. Desde su implantación en los sistemas de cultivo moderno, los herbicidas han llegado a convertirse en la principal herramienta en todos los programas de manejo de malas hierbas de la agricultura avanzada, y ello principalmente debido a su fácil manejo, a que son eficaces, económicamente rentables y agronómicamente versátiles [17].

Existen diversos criterios para la clasificación de los herbicidas, entre los más utilizados podemos destacar los siguientes:

- a) Época de aplicación (presembrado, preemergencia, postemergencia,...)
- b) Modo de acción (de contacto, sistémicos, subterráneos)
- c) Selectividad (selectivos y no selectivos)
- d) Familia química (según analogía en la estructura química)
- e) Uso según cultivos
- f) Comportamiento en el suelo (persistencia, lixiviación,..)
- g) Efecto observado (quemaduras, clorosis,..)

Actualmente, el uso de herbicidas está totalmente aceptado y extendido en la agricultura en los países desarrollados. En España, por ejemplo, están registrados unas 130 sustancias activas (herbicidas simples) y más de 750 herbicidas comerciales (combinaciones y formulaciones de herbicidas simples). Sus características varían bastante en función del compuesto del que se trate.

El empleo de herbicidas en los últimos decenios ha llevado a un gran incremento de riesgos para la salud humana y para el medio ambiente. Los motivos principales de la aparición de herbicidas en las aguas, cercanas a zonas agrícolas, son debidos al uso indiscriminado de herbicidas y a la lenta degradación de los mismos. Así, en cultivos extensivos, como por ejemplo el olivar, el uso generalizado de herbicidas acaba contaminando pozos, aguas subterráneas y embalses. Muchos de los herbicidas usados no son biodegradables, lo que supone que posean una alta tendencia a incorporarse a las cadenas alimentarias del hombre y de los animales, creando graves distorsiones del sistema endocrino y produciendo efectos graves en nuestro sistema inmunitario, nervioso y reproductor [18].

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la eliminación de las aguas de varios herbicidas de uso frecuente en agricultura, como son: Amitrol (AMT), Diurón (DRN), Clopiralida (CLP) y Fluroxipir (FLX). El uso indiscriminado de estos herbicidas, hace que estos compuestos se encuentren presentes como contaminantes en el agua.

El 23 de junio de 2016, El Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente publicó la última actualización de la “Lista comunitaria de sustancias activas aprobadas, excluidas y en evaluación comunitaria, sustancias de bajo riesgo y lista de sustancias básicas”. Dentro de esta lista el Diurón, Clopiralida y Fluroxipir se encuentran dentro del grupo A de sustancias activas convencionales y de bajo riesgo incluidas en el anexo del Reglamento (CE) N° 1107/2009; sin embargo, el amitrol aparece recogido en el grupo D de sustancias activas excluidas del anexo I de la Directiva 91/414/CEE.

3.1.1. AMITROL

El amitrol (3-amino-1,2,4-triazol), antes conocido como aminotriazol, pertenece a la familia de los triazoles, y es un herbicida de los clasificados de post-emergencia y traslocación. Se trata de un herbicida sistémico y no selectivo que es absorbido fácilmente por las hojas y traslocado a toda la planta.

El AMT ha sido utilizado, principalmente, para el control de malas hierbas perennes y anuales, en áreas que deben mantenerse libres de vegetación como son carreteras, vías férreas, zonas públicas, y alrededor de zonas industriales como

estaciones eléctricas, torres de transmisión eléctrica y otras, con el fin de aumentar la visibilidad, seguridad personal y prevención de incendios. También se ha empleado en cultivos de vid, olivo, frutales de pepita, cítricos y avellanos, además de en terrenos de barbecho evitando siempre el contacto directo con los productos alimentarios. Usado también en pantanos y zanjas de drenaje que deben mantenerse libres de hierbas acuáticas [19]. En España están comercializadas diferentes formulaciones con AMT. La mayoría de los preparados son mezcla de AMT con tiocianato amónico y/o con otros herbicidas residuales como el diurón, MCPA, la simazina, la N-(fosfonometil)glicina y el glifosato, tanto para mejorar su acción como para conseguir un efecto residual que el AMT por sí solo no posee [20].

De acuerdo con el informe de evaluación del AMT realizado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) [21], este herbicida se clasifica de ligero a moderadamente persistente en el suelo y establece que su vida media, bajo condiciones aeróbicas, es de 22-26 días en suelos y de 57 días en sedimentos, aumentando este valor con el aumento de la temperatura. Bajo condiciones anaeróbicas, la vida media del herbicida es mayor de un año. Debido a su elevada solubilidad y estabilidad en el medio acuoso, el AMT es considerado un contaminante potencial de las aguas, ya que puede transportarse por lixiviación desde el suelo hasta las aguas subterráneas y superficiales, contaminándolas y consecuentemente contaminar el agua potable.

En 1996, la EPA clasificó al AMT con toxicidad de categoría III-IV (ligeramente tóxico-prácticamente no tóxico) para exposiciones dérmicas y orales

intensas, y como grupo B2-probable carcinógeno humano basándose en tumores observados en ratas y ratones [22]. Muy recientemente, y una vez confirmadas las evidencias científicas de que este herbicida puede ser causante de cáncer, problemas reproductivos y malformaciones fetales, la Comisión Europea en su “Reglamento de Ejecución (UE) 2016/871” tomó la decisión de no renovar la sustancia activa amitrol, de manera que todos los Estados miembros deberán retirar todas las autorizaciones de los productos fitosanitarios que contengan amitrol, con un periodo de gracia que expirará el 30/09/2017.

3.1.2. DIURÓN

El diurón (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) es un herbicida perteneciente a la familia de las fenilureas y está clasificado de pre-emergencia temprana y residual. Se trata de un herbicida no selectivo cuyo mecanismo de acción es la inhibición del proceso de fotosíntesis.

El DRN es ampliamente utilizado para la combatir las malas hierbas en época de cosecha en los cultivos de caña de azúcar, olivo, algodón, alfalfa, trigo, frutales e incluso en zonas no agrícolas como las vías férreas.

El DRN presenta baja solubilidad en agua y gran estabilidad química a temperatura ambiente, aunque a temperaturas elevadas se descompone. El principal producto derivado de su descomposición, la 3,4-dicloroanilina, es más tóxico que el propio diurón. A pesar de su baja solubilidad en agua, el DRN se puede disolver lentamente en ésta y puede penetrar a través del suelo

contaminando tanto aguas superficiales como subterráneas. Debido a su persistencia, vida media de más de 370 días, el DRN constituye un problema medioambiental en un gran número de países [23-25]. La Unión Europea lo considera un compuesto muy contaminante y que hay que eliminar del medio [26], de hecho su uso se encuentra parcialmente prohibido en Europa donde en 2005 se inició el estudio y la supervisión de su uso. En España su uso está actualmente permitido pero con la condición de que sólo podrá ser utilizado como herbicida en cantidades no superiores a 0.5 Kg/ha (BOE nº 78 de 31 de marzo de 2009).

La EPA clasifica al diurón como un carcinógeno “conocido/probable” y está catalogado como ligeramente peligroso (toxicidad de categoría III). Asimismo, está catalogado como levemente tóxico para mamíferos y como tóxico para organismos acuáticos [27].

3.1.3. CLOPIRALIDA

La clopiralida (ácido 3,6-dicloro-piridincarboxílico) (CLP) es un herbicida derivado del ácido piridin-carboxílico y está clasificado como un herbicida selectivo de postemergencia. Su modo de acción es sistémico, se absorbe por raíces y hojas con traslocación y acumulación en meristemas, reaccionando como auxina.

Recomendado por su selectividad para el control de post-emergencia de muchas malezas de hoja ancha anuales y perennes en pastos, cereales. remolacha,

caña de azúcar, etc. [28]. Se puede usar solo o en combinación con otros herbicidas.

Es un herbicida que se disocia a la forma de anión rápidamente, llegando a ser extremadamente soluble en agua, y perdiendo su capacidad de adsorción en el suelo [29]. Por lo tanto, la CLP presenta una baja persistencia en el suelo, pudiendo filtrarse fácilmente hasta una profundidad de 180 cm en los 20 días posteriores a su aplicación, y es degradado principalmente por actividad microbiana [30]. La estabilidad química de la CLP y su movilidad le permiten penetrar a través del suelo con facilidad, causando contaminación a largo plazo de las aguas superficiales y subterráneas [31,32]. Así por ejemplo, la CLP se ha detectado en agua potable a niveles bastante elevados, 0.23 µg/L, valores muy superiores al Valor Permitido de Concentración individual para los herbicidas de 0.1 µg/L (Directiva UE 98/83/CE) [31]. Además, concentraciones de hasta 1.05 µg/L han llegado a detectarse en aguas superficiales procedentes del deshielo de los casquetes polares o de escorrentía producida por la lluvia [33].

La EPA considera este herbicida como “carcinógeno no probable para humanos” y lo clasifica como ligeramente peligroso (toxicidad de categoría III) [34]. Estudios con animales [35,36] han mostrado que exposiciones prolongadas producen irritación ocular, sensibilización dérmica, problemas reproductivos y de desarrollo.

3.1.4. FLUROXIPIR

El fluroxipir (ácido (4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridinil) oxiacético) es un herbicida derivado del ácido piridín-carboxílico y está clasificado de post-emergencia y traslocación. Su modo de acción es sistémico, se absorbe rápidamente por las hojas y actúa como disruptor de las células de crecimiento de las plantas en forma similar a las auxinas sintéticas.

Se trata de un herbicida ampliamente utilizado en la agricultura, empleándose para combatir una amplia gama de malezas de hoja ancha en los campos de caña de azúcar, cereales, maíz dulce y olivares [37-40]. Habitualmente, se comercializa como un éster llamado estarano (fluroxipir-1-metilheptil éster) el cuál es degradado rápidamente al ácido fluroxipir.

Está clasificado por la EPA con toxicidad de Categoría II (moderadamente tóxico y moderadamente irritante) y como un compuesto carcinógeno humano “poco probable”. Sin embargo, los ensayos de toxicidad llevados a cabo en ratas han mostrado nefrotoxicidad, aumento de peso del riñón, lesiones histopatológicas y disminución de la función renal [37].

3.2 NORMATIVAS

En la “Ley de las Aguas” de 1985 ya se ponía de manifiesto que “el agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida y para el ejercicio de la inmensa mayoría de actividades económicas: es irremplazable, no ampliable por

la mera voluntad del hombre, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y en el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos” [41].

Desde la publicación de la Ley de Aguas y como consecuencia del aumento de la demanda de agua, de la contaminación de ésta y de la ineficiencia de las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas convencionales para eliminar los contaminantes emergentes, han sido muchas las medidas legislativas que, con distinto rango normativo, se han ido adoptando progresivamente con la finalidad de proteger y regular los recursos hídricos existentes y de armonizar nuestra legislación con la europea. El marco legal comunitario marca las pautas de la política en materia de aguas de los países miembros de la Unión Europea, estableciendo restricciones a la contaminación y poniendo de relieve los requisitos de la calidad de las aguas.

La aprobación de la Directiva 2000/60/EC [42], también denominada Directiva Marco del Agua, supuso un gran avance en política europea del agua. Esta directiva sustituye a muchas de las ya existentes, y establece un marco comunitario de actuación para la protección de todo tipo de aguas (incluidas las aguas superficiales y subterráneas), para prevenir o reducir su contaminación, promover su uso sostenible, proteger el medio ambiente, mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos y atenuar el efecto de las inundaciones y sequías. En esta directiva se especifican las medidas a tomar para conseguir la protección integral del agua y la calidad química y ecológica de ésta, mediante la reducción progresiva de la contaminación existente y, en el caso de las denominadas sustancias peligrosas prioritarias, mediante el cese o la progresiva eliminación de

vertidos, emisiones y fugas. Las sustancias/grupo de sustancias que esta directiva establece como de alto riesgo y que deben priorizarse (33 en total) se encuentran recogidas en una lista dinámica que ha sido posteriormente revisada y actualizada por otras Directivas (Directiva 2008 y Directiva 2013) [43-44].

El concepto de calidad de agua para el consumo humano ha experimentado una notable evolución en España, a medida que se han ido sucediendo distintas reglamentaciones. Así, como complemento a la Directiva Marco del Agua, también se ha adoptado a nivel nacional el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, en el cual se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. En este RD se fijan los parámetros a cumplir para el agua de consumo humano, valores que se basan principalmente en las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud. De entre los parámetros químicos regulados en este RD (apartado B.1 del Anexo I) se encuentran los plaguicidas, con un nivel máximo permitido para plaguicidas individuales de 0.1 µg/L y de 0.5 µg/L para el total de plaguicidas en la muestra de agua.

Posteriormente, y como complemento a la Directiva 2000/60/CE, se adoptó la Directiva 2006/118/CE [45] relativa a la protección de aguas subterráneas, en la que se recogen las normas de calidad de estas aguas; así, en su Anexo I se indica como contaminantes las sustancias activas de los plaguicidas, incluidos los metabolitos y los productos de degradación y de reacción, con un nivel máximo permitido de 0.1 µg/L para los plaguicidas individuales y de 0.5 µg/L para la suma total de los plaguicidas detectados.

4. SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS

Las tecnologías actuales de tratamiento de aguas deben cumplir dos objetivos fundamentales: 1) adecuar el abastecimiento para que su consumo no suponga un riesgo para la salud humana y 2) disminuir el impacto ambiental de las descargas de residuos líquidos procedentes de la agricultura, la industria y la población, y generar residuos finales que cumplan con los requisitos establecidos en la legislación vigente.

Las aguas residuales se pueden definir como la combinación de líquidos que transportan residuos procedentes de zonas de vivienda y servicios (generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas), de centros comerciales e industriales, a las que eventualmente se pueden añadir aguas subterráneas, superficiales y pluviales. Actualmente, las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDARs) tratan prácticamente la totalidad de los vertidos líquidos urbanos en los países europeos. La directiva europea de aguas residuales urbanas 91/271/CEE marca los niveles de tratamiento a alcanzar para obtener la mínima perturbación del ecosistema en que se engloban.

El tratamiento de aguas residuales en una EDAR convencional consta de un conjunto de operaciones físicas, químicas y biológicas, que persiguen eliminar la mayor cantidad posible de contaminantes antes de su vertido, de forma que los niveles de contaminación que queden en los efluentes tratados cumplan los límites legales existentes y puedan ser asimilados de forma natural por los cauces receptores. El diseño de cada una de estas operaciones depende del tipo de agua a

tratar, de sus características, del volumen y de la calidad del efluente deseado; sin embargo, las EDARs son instalaciones bastante estandarizadas, diferenciándose unas de otras más en el tamaño que en las operaciones que realizan.

En una planta de tratamiento de aguas residuales convencional se distinguen dos líneas de tratamiento:

- Línea de agua: incluye los procesos o tratamientos que permiten reducir los contaminantes presentes en las aguas residuales.
- Línea de lodos: en ella se tratan la mayor parte de los subproductos que se generan en la línea de agua.

En la Figura I.1 se muestra un esquema de los distintos tratamientos englobados en la línea de agua, el objeto de estos tratamientos y la naturaleza de los procesos que en ellos tienen lugar.

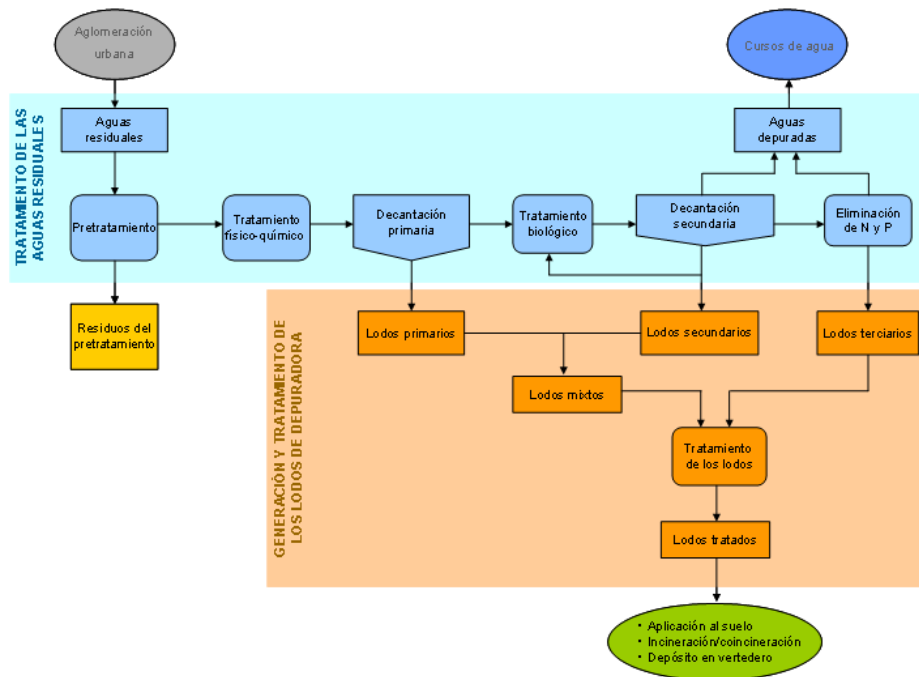


Figura I.1. Esquema general de una EDAR convencional.

Fuente: Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente

Las aguas residuales antes de su tratamiento, propiamente dicho, se someten a un **pretratamiento** que comprende una serie de operaciones físicas y mecánicas, que tienen por objetivo separar del agua residual la mayor cantidad posible de materiales, que, por su naturaleza o tamaño, pueden dar lugar a problemas en las etapas posteriores del tratamiento. Dentro de las operaciones de pretratamiento se incluyen las de separación de grandes sólidos, desbaste mediante rejillas (eliminación de sólidos de tamaño mediano y pequeño), tamizado (reducción del contenido de sólidos en suspensión) y desarenado-desengrase (eliminación combinada de arenas y grasas).

La etapa posterior es el **tratamiento primario**, definido por el Real Decreto-Ley 11/95 como el “tratamiento de aguas residuales mediante proceso físico o fisicoquímico que incluya la sedimentación de sólidos en suspensión, u otros procesos en los que la DBO de las aguas residuales que entren, se reduzca, por lo menos en un 20 % antes del vertido, y el total de sólidos en suspensión en las aguas residuales de entrada se reduzca, por lo menos, en un 50 %”. Por tanto, el principal objetivo de los tratamientos primarios se centra en la eliminación de sólidos en suspensión, consiguiéndose además una cierta reducción de la contaminación biodegradable, dado que una parte de los sólidos que se eliminan está constituida por materia orgánica. Los tratamientos primarios más habituales son la decantación primaria y los tratamientos fisicoquímicos:

a) Decantación primaria: su objetivo es la eliminación de la mayor parte posible de los sólidos sedimentables, bajo la acción exclusiva de la gravedad.

b) Tratamientos fisicoquímicos: En este tipo de tratamiento, mediante la adición de reactivos químicos, se consigue incrementar la reducción de los sólidos en suspensión, así como sólidos coloidales mediante procesos de coagulación-floculación. Este último tratamiento es de obligada práctica cuando el agua a tratar contiene metales o algún compuesto tóxico que puedan inhibir los procesos biológicos de depuración que le suceden.

Los sólidos separados (fangos o lodos primarios) se envían a la línea de fangos para su tratamiento, mientras que el agua llega a la que se considera la etapa más importante del proceso de depuración y que se denomina **tratamiento secundario**.

El Real Decreto-Ley 11/95 define tratamiento secundario como “el tratamiento de aguas residuales urbanas mediante un proceso que incluya tratamiento biológico con sedimentación secundaria u otro proceso en el que se consiga la eliminación de materia orgánica”. El tratamiento biológico se realiza con la ayuda de microorganismos (fundamentalmente bacterias) que en condiciones aerobias actúan sobre la materia orgánica presente en las aguas residuales. En el proceso más habitual, sistema de fangos activados en sus diferentes configuraciones, este proceso se lleva a cabo en unos bioreactores fuertemente aireados (reactores biológicos o cubas de aireación) manteniendo la biomasa en suspensión.

Para la separación de los lodos o fangos, el contenido de los reactores biológicos (licor de mezcla) se conduce a una etapa posterior de sedimentación (decantación o clarificación secundaria), donde se consigue la separación por acción de la gravedad del agua tratada y de la biomasa responsable de la degradación de los contaminantes. De los lodos decantados, una fracción se purga como lodos en exceso y se somete a tratamiento en la línea de lodos, mientras que otra porción se recircula al bioreactor para mantener en él una concentración determinada de microorganismos.

El proceso descrito se conoce como “lodos activos”, fue desarrollado en 1914 en Inglaterra por Arden y Lockett y, hoy en día, esta tecnología en sus distintas modalidades (convencional, contacto-estabilización, aireación prolongada, etc.) es la más ampliamente aplicada a nivel mundial para el tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Sin embargo, los sistemas de tratamiento de aguas descritos (primario y secundario) resultan inadecuados para eliminar por completo una gran cantidad de microcontaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales. Por lo tanto, actualmente, y con objeto de reducir el impacto ambiental y potencial de los efluentes y cumplir con la legislación vigente cada vez más estricta, son requeridas nuevas tecnologías destinadas tanto al tratamiento de aguas residuales industriales y/o municipales, como las aguas destinadas a consumo. Por esta razón, para llevar a cabo una depuración eficaz del agua es necesario someterla, además, a tratamientos terciarios.

Los **tratamientos terciarios** o avanzados permiten obtener efluentes finales de mejor calidad para que puedan ser vertidos en zonas donde los requisitos son más exigentes o puedan ser reutilizados. Actualmente, los tratamientos terciarios más importantes son:

- a) Sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno. El ion amonio puede ser transformado en nitrato utilizando bacterias nitrificantes en medio aeróbico; el nitrato puede eliminarse en una etapa posterior, bajo condiciones anaeróbicas, donde bacterias desnitrificantes lo transforman en nitrógeno molecular.
- b) Intercambio iónico para la eliminación de iones. Muy efectivo para eliminar cationes o aniones presentes en la fase acuosa, pero traslada el problema a la fase sólida, al concentrar el contaminante en el medio adsorbente.

- c) Adsorción sobre carbón activado para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas. El carbón activado presenta una gran afinidad por las sustancias orgánicas e inorgánicas, lo que es debido a su elevada área superficial, distribución de tamaño de poros y naturaleza química superficial. La adsorción sobre carbón activado ha sido reconocido por la EPA (U.S. Environmental Protection Agency) como una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas. Entre los factores que influyen en el proceso de adsorción se encuentran: las características del adsorbente y del adsorbato, la química de la disolución y la temperatura de adsorción [46]. Una de sus ventajas es que se lleva a cabo en condiciones suaves de temperatura y presión. El principal inconveniente, al igual que en el caso del intercambio iónico, es que se traslada el problema al adsorbente, por lo que la clave de la economía de este proceso está en la posibilidad de su regeneración y reutilización.
- d) Precipitación química para la eliminación de fósforo. Se utilizan diferentes agentes químicos ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3) para precipitar el fósforo.
- e) Destilación para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. Se usa en aquellos casos donde el contaminante se encuentra en alta concentración y su recuperación tiene interés económico.
- f) Extracción líquido-líquido. Se basa en la distinta solubilidad del contaminante en diferentes disolventes. Al igual que en el caso anterior,

esta operación se lleva a cabo cuando se desea recuperar el contaminante.

- g) Procesos avanzados de oxidación para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, fundamentalmente, aquellos que son biorefractarios. Se basa en la generación de radicales, fundamentalmente el radical HO[•], de gran poder oxidante.

La presente tesis doctoral se ha centrado en el estudio de la eliminación de herbicidas mediante procesos avanzados de oxidación basados en la radiación ultravioleta y la radiación solar, procesos que se describen a continuación.

5. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)

La creciente preocupación de la sociedad por la descontaminación de aguas de diversos orígenes, materializada en regularizaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la nueva década, el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento de aguas. La elección del método de tratamiento de un agua contaminada depende de factores como la naturaleza de los contaminantes, toxicidad y volumen del efluente a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas con tratamientos biológicos, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido

por ley o por el uso posterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más en aumento, en los países industrializados se está recurriendo al uso de los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).

Los PAOs son capaces de degradar los contaminantes orgánicos de forma no selectiva y pueden usarse como pre- o post-tratamiento de un proceso biológico [47]. Como pretratamiento, el objetivo es obtener un efluente más biodegradable capaz de ser tratado por un proceso biológico convencional. Los PAOs se utilizan como post-tratamiento para eliminar los microcontaminantes y sus subproductos, si el objetivo es la descarga directa en el curso de las aguas naturales [48].

El concepto de Procesos Avanzados de Oxidación fue inicialmente establecido por Glaze y col. [49-51]. Este tipo de procesos se fundamenta en la generación de especies radicalarias altamente oxidantes (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet) en cantidades suficientes como para interaccionar con los compuestos orgánicos y oxidarlos, transformándolos en estructuras más simples o bien logrando su completa mineralización.

Los procesos avanzados de oxidación se producen en dos etapas: 1) la formación de un potente oxidante, generalmente radicales HO^\bullet , y 2) reacción de ese oxidante con los contaminantes orgánicos del agua. Al principio, se entendía por PAOs aquellos procesos en los que intervenían O_3 , H_2O_2 y/o luz ultravioleta; sin embargo, esa denominación se ha ido ampliando a procesos en los que intervienen la catálisis con TiO_2 , la irradiación con haz de electrones de alta

energía, las reacciones Fenton, etc. En todos estos procesos se producen radicales HO[•] que reaccionan y destruyen a un amplio abanico de contaminantes orgánicos.

El radical hidroxilo es una especie altamente reactiva y el radical más relevante en estos procesos gracias a su elevado potencial redox (2.80 V) mayor que el de muchos oxidantes convencionalmente empleados en diversos tratamientos, como es el caso del ozono (2.07 V) o del peróxido de hidrógeno (1.78 V) [52]. Además de su elevado potencial de oxidación, presenta otras ventajas como es su baja selectividad, lo que permite que sea capaz de oxidar a casi cualquier especie orgánica obteniéndose como productos finales H₂O, CO₂ e iones inorgánicos [53]. Así por ejemplo, si se compara la constante de velocidad de reacción del radical HO[•] para el fenol ($k = 10^9$ - $10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) es muy superior a la del ozono ($k = 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) [54].

Los radicales HO[•] son altamente inestables como consecuencia de su alta reactividad, por lo que es necesario generarlos *in situ* a través de reacciones químicas de oxidación/reducción [55] o por métodos fotoquímicos [56], aunque también pueden generarse mediante ultrasonidos, radiólisis, oxidación electroquímica o irradiando con haces de electrones [57]. De esta manera, los PAOs se pueden clasificar en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. En la Tabla I.2 se recogen las tecnologías basadas en PAOs utilizadas en el tratamiento de aguas.

Tabla I.2. Tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación usadas para el tratamiento de aguas

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Oxidación en agua sub/supercrítica	Fotólisis directa (UV o Solar)
Oxidación electroquímica	UV de vacío (UVV)
Reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ H_2O_2
Radiólisis	UV/ O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Ultrasonidos	UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Ozonización:	UV/ $\text{HCO}_3^{\bullet}/\text{CO}_3^{\bullet-}$
- en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotocatálisis heterogénea
- en presencia de peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	
- catalítica	
Oxidación húmeda catalítica (CWAO):	
- en fase homogénea	
- en fase heterogénea	

La radiación puede ser obtenida de forma natural, mediante la energía solar, o de forma artificial, utilizando lámparas de radiación UV, tanto de media como de baja presión. La mayoría de los procesos de oxidación avanzada son llevados a cabo a temperatura y presión ambiente, por lo que es necesario involucrar algún agente oxidante, como el H_2O_2 o el O_3 , catalizadores y radiación UV o solar, de

este modo se generarán radicales HO[•] en una concentración suficiente y efectiva para degradar al contaminante [50].

Entre las ventajas de los PAOs frente a los tratamientos convencionales de aguas se encuentran las siguientes:

- ✓ Transforman químicamente la sustancia contaminante.
- ✓ Generalmente se puede conseguir una mineralización completa del contaminante.
- ✓ No suelen generar desechos que requieran de un proceso de tratamiento alternativo.
- ✓ Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- ✓ Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración, ppm o ppb.
- ✓ Se forma menor cantidad de subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- ✓ Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección con cloro.
- ✓ Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- ✓ En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos de tratamiento.
- ✓ Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- ✓ Eliminan los efectos que sobre la salud pueden tener otro tipo de desinfectantes como el cloro.

En general, la utilización de todas estas técnicas de oxidación no producen elevados costes [56] si los valores de carbono orgánico total (COT) del agua residual a tratar son inferiores a 0.5 g/L [58], ya que a concentraciones más elevadas sería necesario utilizar mayor cantidad de agente oxidante y de energía. En el caso de que se quiera tratar aguas con elevado contenido en materia orgánica, se puede recurrir a la combinación de varios PAOs, de este modo se consigue mineralizar de forma total los contaminantes a un coste mucho más asequible. Se han propuesto tratamientos integrados donde se plantean PAOs fotoquímicos en combinación con procesos biológicos [59], como el descrito por Shannon y col. [60] en dos etapas, en la primera el efluente acuoso es tratado en un reactor biológico de membrana para posteriormente, en una segunda etapa, eliminar los patógenos y las moléculas de contaminante de menor peso molecular mediante fotocátalisis heterogénea.

A continuación se describen los fundamentos químicos de las diferentes tecnologías aplicadas en la presente Tesis Doctoral para estudiar la eliminación/degradación de los herbicidas seleccionados en disolución acuosa.

5.1 FOTOLISIS DIRECTA

El uso de radiación ultravioleta es un método comúnmente establecido para el tratamiento de aguas potables y residuales. Esto se debe a su poder germicida y a su alta eficiencia en la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en las aguas [61-64].

Este proceso se basa en la interacción de la luz con las moléculas orgánicas del contaminante para provocar su disociación en fragmentos, los cuales, a su vez también pueden absorber esta luz y transformarse en CO₂ y H₂O. La rotura de la molécula del contaminante por la absorción directa de la luz se denomina reacción fotolítica directa y en el caso de que los responsables de su degradación sean especies radicalarias, recibe el nombre de fotólisis indirecta.

En la naturaleza es común encontrar compuestos que pueden descomponerse mediante reacciones fotoquímicas por aplicación de luz UV o solar. Esta degradación depende de la longitud de onda de la radiación (λ), de la capacidad de absorción molar del compuesto (ϵ_λ) y de su rendimiento cuántico (ϕ_λ) [65]. Estos parámetros están relacionados con la siguiente ecuación:

$$\phi_\lambda = k_\lambda / 2.303 \cdot E_\lambda \cdot \epsilon_\lambda \quad (\text{I.1})$$

donde k_λ es la constante cinética de degradación a una determinada longitud de onda, E_λ la energía emitida por la fuente, ϵ_λ el coeficiente de absorción del compuesto a la longitud de onda considerada y ϕ_λ el rendimiento cuántico a la longitud de onda considerada.

Para analizar la efectividad de un determinado proceso fotoquímico se deben considerar tres aspectos fundamentales [66]:

- Capacidad para absorber la radiación correspondiente a la longitud de onda incidente por parte de los compuestos a degradar.

- Rendimiento cuántico de estos compuestos.
- Estabilidad y simplicidad de los productos de degradación.

La radiación más eficiente para la fotólisis es aquella con una λ comprendida entre 200 y 400 nm, es decir, aquella que pertenece al espectro ultravioleta. En la siguiente figura (Figura I.2) se recogen las distintas regiones del espectro electromagnético:

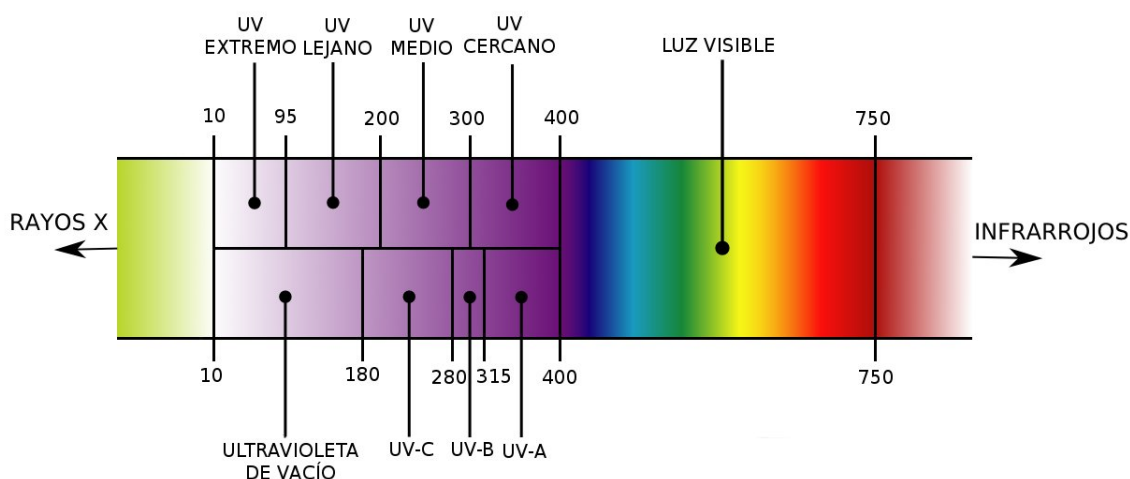


Figura I.2. Espectro electromagnético

La zona ultravioleta del espectro se divide en cuatro partes: UV-A, UV-B, UV-C y VUV. La región UV-A, también denominada ultravioleta de onda larga, con una longitud de onda comprendida entre 325 y 390 nm, es una zona poco útil en el tratamiento de aguas [67]. A continuación se encuentra la región UV-B o de onda media ultravioleta con una longitud de onda comprendida entre 295 y 325 nm. La región UV-C, denominada germicida o ultravioleta de onda corta, de

longitud de onda comprendida entre 200 y 295 nm, es la más utilizada en el tratamiento de aguas. La región VUV denominada ultravioleta de vacío, con longitudes de onda comprendidas entre 40 y 200 nm y se denomina así porque el nitrógeno atmosférico absorbe este tipo de radiación, por lo que se debe efectuar el vacío para poder excluir la absorbancia de este gas de la absorbancia del compuesto objeto de estudio.

Para este tipo de tratamiento se utilizan principalmente dos tipos de lámparas de mercurio, las de media (MO) y de baja presión (BP), en función de la longitud de onda de emisión. El espectro de emisión de las lámparas de MP incluye las regiones UV, visible e infrarrojo del espectro, pero la intensidad relativa de emisión no es igual en todas las longitudes de onda, siendo este un aspecto que resulta de gran relevancia para su aplicación en la eliminación/tratamiento de contaminantes y en procesos de desinfección. Por otro lado, las lámparas LP emiten un haz de luz de 254 nm con un 100% de efectividad relativa, este hecho hace que las lámparas de LP sean las más utilizadas en la desinfección de las aguas pues la radiación UV emitida se encuentra próxima a la zona de máxima eficiencia en la destrucción de la estructura genética de los microorganismos que se logra a 260 nm, impidiendo así su capacidad de replicación [68].

Hasta la fecha existen numerosos estudios sobre procesos de degradación directa de herbicidas en presencia de radiación UV o solar [69-77]. Sin embargo, no son muchos los estudios llevados a cabo hasta la fecha sobre la fotólisis

directa, mediante radiación UV o solar, de los herbicidas seleccionados en la presente Tesis Doctoral, y de ellos el más estudiado ha sido el diurón [78-80].

La fotólisis directa, por sí sola, no constituye un PAO pero sí lo es si se combina con un agente oxidante, de hecho la eliminación de contaminantes orgánicos del agua se vuelve más eficiente si la radiación ultravioleta se combina con un agente oxidante como por ejemplo peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de potasio, carbonato, ozono, etc. [81]. La velocidad de reacción resulta ser mayor de lo que se espera si se considera la suma de los tratamientos por separado, ya que se produce un efecto sinérgico que provoca que el resultado sea superior al efecto aditivo. La magnitud de la sinergia puede ser muy variable, ya que el sistema puede tener interferencias importantes debidas a los intermedios de reacción y demás sustancias que puedan estar presentes en el agua [82]. La luz absorbida, en estos procesos, por las especies precursoras da lugar a que éstas se transformen en especies radicalarias muy reactivas.

5.2. SISTEMA UV/H₂O₂

En el sistema UV/H₂O₂, la ruptura de la molécula de H₂O₂ mediante el uso de fotones tiene un gran rendimiento cuántico ($\phi = 0.98$), produciéndose, prácticamente, dos radicales hidroxilo por cada molécula de H₂O₂ [50]:



Un inconveniente a tener en cuenta es el bajo coeficiente de absorción molar del H_2O_2 a 254 nm ($\epsilon = 18.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), lo que hace necesario establecer condiciones de flujo turbulento para evitar que zonas de la disolución queden sin tratar. Además, la eficiencia del proceso disminuye drásticamente con el aumento de la concentración de contaminantes o de la absorbancia UV de los contaminantes. Para efluentes fuertemente contaminados, se requieren altas dosis de radiación UV y/o altas concentraciones de H_2O_2 , lo que reduce la viabilidad de este proceso para la aplicación práctica. Así, por ejemplo, el bajo coeficiente de absorción molar del H_2O_2 podría compensarse aumentando la cantidad de reactivo; sin embargo, los radicales HO^\bullet generados también pueden reaccionar con el H_2O_2 , sobre todo si éste se encuentra en altas concentraciones (Reacciones I.2-I.5). Por lo tanto, un exceso de H_2O_2 hace que éste actúe como atrapador de radicales y como consecuencia se inhiba el proceso eliminación de los contaminantes en disolución [50].



El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO_2^-) tiene un coeficiente de absorción mayor que el H_2O_2 ($\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

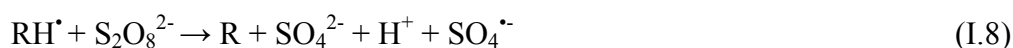
El uso del sistema UV/H₂O₂ ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es una fuente efectiva de HO[•], es térmicamente estable y puede almacenarse fácilmente. Por otro lado, al ser totalmente soluble en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como ocurre en el caso del ozono. Sin embargo, este proceso presenta el inconveniente de que, dada la baja sección eficaz de absorción de H₂O₂ a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por los radicales HO[•], y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a $\lambda < 300$ nm.

Hay que tener en cuenta que la fotólisis del H₂O₂ puede verse afectada por la presencia de otras sustancias como partículas en suspensión u otras sustancias absorbentes. La presencia de otras especies reactivas en el agua, como carbonatos y bicarbonatos, sustancias húmicas o iones fosfato, pueden afectar al grado de degradación de los contaminantes orgánicos por el consumo de radicales hidroxilo [83].

5.3. SISTEMA UV/K₂S₂O₈

El sistema UV/K₂S₂O₈ es otro tipo de fotólisis indirecta, ya que el peroxodisulfato de potasio (K₂S₂O₈) también puede ser utilizado como sustancia precursora de radicales. Por sí mismo, el anión peroxodisulfato (S₂O₈²⁻) es un oxidante fuerte ($E^0 = 2.05$ V), pero debido a las bajas velocidades de reacción que presenta el S₂O₈²⁻ a temperatura ambiente, resulta necesario el uso de sistemas que incrementen la velocidad del proceso. En este proceso, la radiación ultravioleta es

la encargada de acelerar la descomposición fotoquímica del $S_2O_8^{2-}$ (Reacción I.6) [84-86]. Durante este proceso, se forman radicales altamente oxidantes cuya naturaleza es función de las especies presentes en la matriz acuosa, siendo uno de los más importantes el radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) (Reacciones I.6-I.9):



A diferencia del radical hidroxilo, el radical sulfato es una especie transitoria selectiva frente a compuestos orgánicos con alto potencial de oxidación ($E^0 = 2.60 \text{ V}$).

5.4. SISTEMA UV/ Na_2CO_3

El radical carbonato ($CO_3^{\bullet-}$) es un oxidante selectivo ($E^0 = 1.78 \text{ V}$ a pH 7) que puede reaccionar con una gran cantidad de compuestos orgánicos. Los radicales carbonato pueden reaccionar por transferencia electrónica (aminas aromáticas, metales, aniones inorgánicos) o por transferencia de hidrógeno (alcoholes, fenoles, aminas primarias). Así, por ejemplo, los radicales carbonato reaccionan rápidamente con pesticidas orgánicos mediante transferencia electrónica con unas constantes de velocidad de reacción de segundo orden que varían entre 10^3 y $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [87,88].

La generación de los radicales $\text{CO}_3^{\cdot-}$ se puede llevar a cabo mediante diferentes métodos. Cope y col. [89] usaron la reacción de foto-descomposición de un complejo de carbonatoamina de cobalto (III) para generar estos radicales, mostrando que la irradiación de este complejo conduce a una reacción de foto-redox intramolecular que produce Co (II) y $\text{CO}_3^{\cdot-}$ con un rendimiento cuántico de 0.06 a 254 nm. Sin embargo, estos radicales se forman normalmente por reacción del anión carbonato/bicarbonato con los radicales HO^{\cdot} , $\text{SO}_4^{\cdot-}$ o con cetonas aromáticas [88-91]. El radical carbonato presenta una alta selectividad, mayor que la de los radicales hidroxilo y sulfato [92]

La concentración relativamente alta, en estado estacionario, de radicales carbonato en aguas naturales, hace que sea probable que el radical carbonato pueda desempeñar un papel tan importante como el radical hidroxilo en la fotólisis indirecta de muchos contaminantes, como es el caso de los pesticidas [88-90].

5.5 SISTEMA FOTO-FENTON (UV/ Fe^{2+} / H_2O_2)

El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, quien descubrió que el H_2O_2 podía activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico. El proceso Fenton emplea sales de hierro como catalizadores que reaccionan en medio ácido con H_2O_2 , la sustancia oxidante, generando radicales HO^{\cdot} a presión atmosférica y temperatura ambiente [83,93]. La combinación de H_2O_2 y sales de hierro se denomina reactivo Fenton (Reacciones I.10 y I.11) [94].



Además de formarse radicales HO^\bullet , se generan radicales perhidroxilo (HO_2^\bullet), los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable. Sin embargo, los radicales HO_2^\bullet presentan menor poder de oxidación que los HO^\bullet [54]. Los principales mecanismos de reacción que se llevan a cabo con estos últimos son abstracción de hidrógeno, adición a la estructura del contaminante o transferencia de carga (Reacciones I.12, I.13 y I.14, respectivamente).



El proceso Fenton presenta muchas ventajas, como son una alta eficiencia, reactivos relativamente baratos, ninguna necesidad de energía para activar el H_2O_2 y una operación sencilla y de fácil aplicación. Sin embargo, presenta algunas desventajas como son la generación de un residuo secundario (lodos) y un rango de pH óptimo muy estrecho (2.5-3.0). El proceso Fenton foto-asistido o foto-Fenton puede ser más eficiente que el proceso Fenton solo, debido principalmente a la más rápida regeneración de los iones Fe^{2+} [95].

El proceso avanzado de oxidación foto-Fenton se utiliza normalmente cuando se requiere una alta reducción de la demanda química de oxígeno. En este

proceso la sal de Fe(II) se oxida a Fe(III), descomponiendo el H₂O₂ en radicales hidroxilo (Reacción I.10), y a continuación el empleo de la radiación ultravioleta incrementa el poder de oxidación por la foto-reducción del Fe(III) al Fe(II) con la consecuente generación de más radicales hidroxilo (Reacción I.15) [83]; de esta manera se establece un ciclo en el reactivo Fenton y se producen los radicales hidroxilo necesarios para la eliminación/degradación de los compuestos orgánicos (Reacción I.16):



El proceso foto-Fenton se usa cada vez con más frecuencia, ya que se trata de un proceso muy eficiente debido principalmente a la formación, a pH ácido, de complejos acuosos de Fe³⁺ (Fe(OH)²⁺), los cuales son capaces de absorber radiación UV y visible [96,97], sufriendo fotoreducción y produciendo HO[•] [93]. Una alternativa al uso de radiación UV en este tratamiento (foto-Fenton UV) es usar radiación solar (foto-Fenton solar), lo que reduce el coste del proceso [98].

5.6. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es otro proceso fotoquímico que ha sido ampliamente investigado para los sistemas de tratamientos de aguas y se trata de una de las tecnologías más importantes en el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos que persisten tras la aplicación de los tratamientos convencionales.

La fotocatalisis se define como la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético [99]. Así, en los sistemas de tratamiento basados en la fotocatalisis heterogénea, la radiación incidente, que pertenece a la región visible-ultravioleta del espectro electromagnético, provoca la activación electrónica del fotocatalizador. El material que se utiliza como catalizador es un semiconductor, el cual se caracteriza por poseer una estructura electrónica de bandas adecuada que, tras su irradiación con luz de una longitud de onda adecuada, generará pares electrón/hueco los cuales son los responsables de la formación de especies radicalarias altamente reactivas que participarán en la degradación del contaminante. Estos radicales (hidroxilo, superóxido,..) procederán tanto de reacciones de reducción como de oxidación, en función de que sean promovidas por el electrón o por el hueco positivo fotogenerado (Figura I.3) [100].

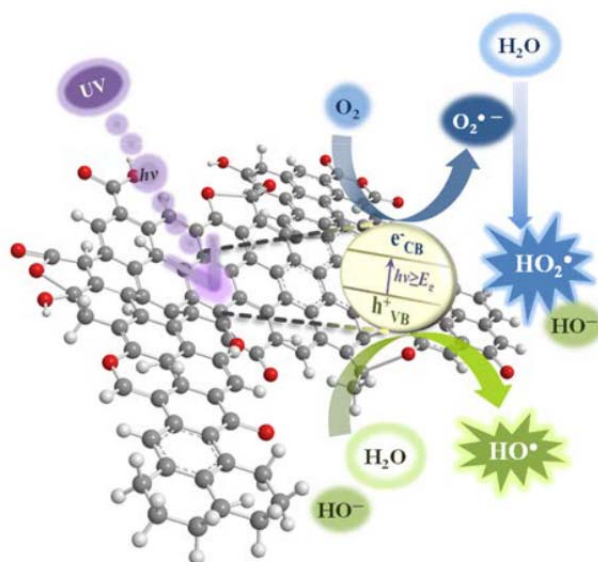


Figura I.3. Mecanismo propuesto para la actuación de un material fotocatalizador en presencia de luz ultravioleta [100].

Las reacciones químicas que constituyen el proceso se desarrollan en la interface fotocatalizador-disolución. El semiconductor se puede excitar por dos vías, por absorción directa de los fotones de la fuente luminosa (reacción fotocatalizada) o en forma indirecta, a través de un sensibilizador (reacción fotosensibilizada). En este segundo caso, la radiación es absorbida por especies químicas que se encuentran unidas a la superficie del sólido, generalmente colorantes, y que una vez que se han excitado, le transfieren dicho estado al catalizador aportándole electrones. La excitación directa es la más estudiada hasta la fecha. Cuando sobre un semiconductor se produce la absorción de un fotón de energía igual o mayor que la separación energética entre la banda de valencia y la de conducción (band-gap, de 1 a 4 eV para semiconductores), un electrón (e^-) de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, generando una carga

formal positiva o hueco (h^+) en la banda de valencia [54]. Esta separación de cargas induce un potencial redox en el material, ya que los huecos tienen capacidad oxidante, mientras que los electrones pueden participar en reacciones de reducción (Figura I.3).

De esta manera, al irradiar al fotocatalizador con luz de contenido energético apropiado, se crean pares electrón-hueco e^-/h^+ (Reacción I.17), que pueden migrar a la superficie del catalizador, quedando atrapadas en sitios superficiales y reaccionar con las especies adsorbidas.



Los huecos fotogenerados en la banda de valencia del sólido, reaccionan con especies donantes de electrones, normalmente con moléculas de agua o iones hidroxilo presentes en la superficie del catalizador, generando radicales hidroxilo (HO^\bullet), principales responsables de la degradación de la materia orgánica (Reacciones I.18 y I.19):



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción pueden reaccionar con una especie aceptora, siendo la más habitual el oxígeno molecular, dando lugar a radicales superóxido (Reacción I.20):



Mediante procesos de recombinación química pueden formarse, a su vez, especies oxidantes de similar o mayor vida media, como es el caso del radical hidroperóxido y del peróxido de hidrógeno (Reacciones I.21-I.23):



En el caso de los contaminantes de naturaleza orgánica, los radicales generados pueden provocar, incluso, su completa mineralización (Reacción 24):



El mecanismo de la reacción suele implicar la intervención de especies intermedias procedentes de la transformación del compuesto contaminante, cuya complejidad y número depende del tipo de molécula a degradar.

El principio que gobierna la eficiencia final de la degradación fotocatalítica es la minimización de la recombinación de los pares e^-/h^+ y la potenciación de la separación de los mismos a través de la interface sólido-líquido, siendo su fuerza impulsora la diferencia entre el potencial redox de las especies adsorbidas y el correspondiente a los niveles energéticos en los que se sitúan dichos pares generados en el semiconductor.

Las reacciones de naturaleza fotocatalítica dependen de factores que afectan a la actividad del fotocatalizador y a la velocidad del proceso de degradación. En general, la actividad del fotocatalizador depende fundamentalmente del band-gap de material, de la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados y de la naturaleza de las reacciones químicas superficiales que tienen lugar durante la iluminación del material

Existen otros parámetros importantes que influyen, tanto cualitativa como cuantitativamente, en el proceso de degradación fotocatalítica, y que consecuentemente resultan determinantes en la eficiencia global del proceso [101-103]. A continuación se presentan algunos de los más importantes:

Longitud de onda e intensidad de la luz

Gran cantidad de materiales semiconductores absorben radiación a longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar pares electrón-hueco en el semiconductor. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de semiconductor es más corta cuanto menor es la longitud de onda, ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzcan, en la superficie de la partícula, las

Introducción

reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada [104-105]. Además, y teniendo en cuenta que la recombinación e^-/h^+ es un proceso exotérmico, flujos radiantes excesivamente intensos pueden dar lugar a un aumento de la temperatura del fotocatalizador. Por ello, es importante evitar el uso de lámparas demasiado energéticas, sobre todo cuando se trabaja con fotoreactores pequeños [102].

Catalizador

Las características intrínsecas del catalizador desempeñan un papel importante sobre la eficiencia del proceso fotocatalítico. Así, un área superficial elevada, una distribución de tamaño de partícula uniforme y forma esférica son, generalmente, características ventajosas para un catalizador. Las propiedades cristalinas del catalizador (grado de cristalinidad, tamaño de los cristales,...) también influyen, principalmente, sobre la generación de los pares e^-/h^+ y su disponibilidad para las reacciones redox superficiales.

Generalmente, cuanto mayor sea la concentración del catalizador mayor será la degradación fotocatalítica obtenida. Sin embargo, a partir de cierta concentración esta dependencia es cada vez menos acusada, ya que el exceso de catalizador provoca la dispersión y apantallamiento de la radiación, debido a las partículas en suspensión (turbidez), que dificultan la completa iluminación del sólido. De hecho, las concentraciones elevadas de catalizador pueden dar lugar a

una disminución de la velocidad de reacción, e incluso pueden favorecerse ciertas reacciones de desactivación [106].

Temperatura y pH

La temperatura es un parámetro que no afecta significativamente a la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, debido a que la activación del fotocatalizador tiene lugar por absorción de energía radiante. Por el contrario, el pH es un parámetro que influye de manera significativa tanto en la forma química del compuesto a degradar como en las propiedades superficiales del catalizador. Así, dependiendo del pH del medio de reacción, el catalizador presentará un determinado estado superficial (pH_{PCC}) que condicionará el contacto con las especies presentes en la reacción. Asimismo, los contaminantes a degradar pueden presentarse en distintas formas químicas dependiendo del pH de la disolución [107-110]

Concentración inicial del contaminante

Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen, generalmente, el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (Ecuación I.2), donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato [111].

$$r = -\frac{dC}{dt} = -k\theta = -\frac{kKC}{1+KC} \quad (I.2)$$

donde (dC/dt) es la velocidad de mineralización, k es la constante cinética, K la constante de adsorción y C la concentración de contaminante. Esta ecuación describe un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta.

Diseño del reactor

En el rendimiento final del proceso fotocatalítico van a influir factores relacionados con el diseño y tipo de reactor, tales como geometría, la óptica, la distribución de la luz y el tipo de flujo [110]. Los dos principales factores que se deben optimizar en estos reactores fotocatalíticos son el aprovechamiento energético y la disposición del catalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños con los que se obtienen mejores resultados son aquellos que sitúan la fuente de energía en el centro de un reactor anular. En lo que se refiere a la disposición del fotocatalizador en el reactor, este puede encontrarse en suspensión o inmovilizado sobre un soporte inerte [112].

5.6.1. EL TiO_2 COMO FOTOCATALIZADOR

Existen una gran cantidad de materiales que pueden actuar como fotocatalizadores, y entre ellos caben destacar: ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 , CdO , $GaAs$, SnO_2 , ZnS , CdS , WO_3 , etc. [113-115]. Sin embargo, de todos ellos, el más ampliamente usado como fotocatalizador, en aplicaciones medioambientales, ha sido el TiO_2 , tanto por sí solo como en combinación con otros materiales que actúan como agentes dopantes y/o soportes [111, 116-117]. Las ventajas del uso

del TiO₂ como catalizador, se basa en que cumple requisitos tan importantes como que presenta un coste bajo/moderado, una actividad catalítica relativamente alta, estabilidad frente a la foto-corrosión (fotoestable), es inerte químicamente y su toxicidad es baja.

En 1972, Honda y Fujishima descubrieron que el dióxido de titanio expuesto al sol podía producir la disociación fotocatalítica del agua [117]. La banda de energía prohibida de este material es de 3.2 eV, que se corresponde con radiación de longitud de onda inferior a 387 nm, por lo que la energía a la que dan lugar los fotones UV es suficiente para generar el par e^-/h^+ y desencadenar la reacción redox [110].

De las tres fases cristalinas que existen en la naturaleza del TiO₂: anatasa, rutilo y brookita, sólo las dos primeras presentan actividad fotocatalítica, aunque con la anatasa se suelen obtener mayores rendimientos. Las diferencias en su red cristalina hacen que presenten distintas densidades y estructuras de las bandas electrónicas, por ello los band-gap de ambos polimorfos son distintos, 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo [118].

Sin embargo, el uso del TiO₂ como fotocatalizador para la eliminación de los contaminantes presentes en el agua también presenta una serie de desventajas, como son: su escasa fotoactividad bajo radiación solar, una elevada tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ , su complicada retirada del medio de reacción debido a su pequeño tamaño de partícula y la imposibilidad de su reutilización.

Con objeto de aumentar la eficiencia de estos materiales como fotocatalizadores es fundamental reducir la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ . A este respecto, en los últimos años se están llevando a cabo numerosas investigaciones que emplean diferentes técnicas, entre las que cabe destacar el dopaje del material con sólidos metálicos sobre la superficie del semiconductor, de manera que se creen nuevas interfaces del tipo metal-semiconductor que altera sus propiedades eléctricas y disminuye/dificulta el efecto de recombinación. Además, y teniendo en cuenta que la velocidad de degradación del contaminante está directamente relacionada con el contacto superficial entre el contaminante y los centros activos del fotocatalizador, la investigación en este campo también se ha centrado en: i) la obtención de semiconductores con elevada área superficial específica, y ii) en la inmovilización del fotocatalizador sobre materiales porosos, tales como materiales carbonosos, obteniéndose en ambos casos mejores resultados, ya que se además de mejorar el contacto fotocatalizador/contaminante también se consigue incrementar la superficie irradiada [116, 120-128].

La gran variedad de propiedades físico-químicas, texturales y estructurales que presentan los materiales de carbón, ha hecho que muchos de ellos (carbones activados, nanotubos, nanofibras de carbono, espumas de carbono, etc..) hayan sido utilizados en la síntesis de fotocatalizadores híbridos semiconductor-carbono [120] Así, el carbón activado ha sido el más utilizado, por su elevada área superficial, para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , incremento que ha sido atribuido a un efecto sinérgico entre la interface de las partículas del TiO_2 y carbón activado [129].

5.6.2. GELES ORGÁNICOS

Un gel es un material sólido gelatinoso cuyas propiedades pueden variar desde un aspecto suave y blando hasta un aspecto duro y rígido. También se define como un sistema coloidal que no presenta fluidez en estado estacionario. Se comporta como un sólido debido a su red tridimensional, que contiene el líquido en su interior y es lo que determina la estructura del gel. Dicho de otra forma, un gel es una dispersión de moléculas de un líquido dentro de un sólido, en la que el sólido es la fase continua y el líquido la fase dispersa.

Los aerogeles y xerogeles de carbón son materiales carbonosos sintéticos y constituyen un grupo de gran importancia dentro de los materiales avanzados de carbón. Estos geles de carbono poseen una serie de propiedades especiales que les hacen ser materiales de gran potencial y versatilidad, y, por tanto, con un elevado número de aplicaciones. Entre sus propiedades destacan que son materiales de elevada pureza con una estructura nanoporosa, cuyas propiedades texturales y químicas se pueden diseñar a medida de cada aplicación, mediante el control de las distintas condiciones de síntesis, y se pueden obtener con diferentes formas, lo que facilita su aplicabilidad (monolitos, esferas, polvo, etc.) [130-131]. Además, presentan una alta porosidad, superficie específica y volumen de poros, buenas propiedades térmicas y mecánicas. Estas propiedades hacen que estos materiales se puedan emplear como adsorbentes [132-133], catalizadores y soportes de catalizadores [134-136], como material de electrodo para condensadores de doble capa o supercondensadores [137-141] y para el almacenamiento de hidrógeno [142].

Un área de investigación con gran interés, a la hora de usar estos materiales como catalizadores, es la incorporación de especies metálicas dentro de la estructura del gel y así conseguir un material catalítico con un elevado número de centros activos por gramo de material [143,144].

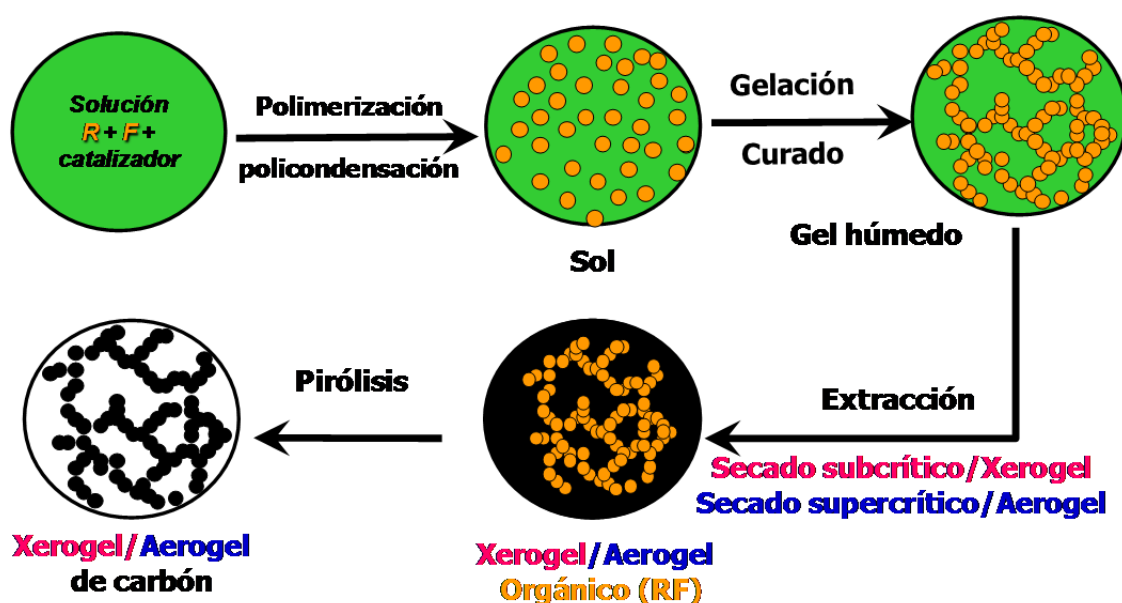


Figura I.4. Esquema de las etapas de síntesis de los geles de carbón

Los geles de carbón son materiales producidos por la reacción de policondensación entre un benceno hidroxilado (resorcinol, fenol...) y un aldehído (formaldehído, furfural...) en un disolvente (agua, metanol, acetona, etanol...). Entre los diferentes precursores y métodos desarrollados, durante los últimos años, para la síntesis de estos materiales, la polimerización de resorcinol (R) y formaldehído (F) es la más utilizada [145]. Este proceso (Figura I.4) se efectúa en

tres etapas fundamentales que son: (i) la reacción sol-gel, donde el polímero se entrecruza y se forma el gel y tienen lugar los procesos de gelación y curado, (ii) el secado del gel saturado de disolvente y, finalmente, (iii) la carbonización del gel orgánico seco para formar el gel de carbono.

La textura porosa, propiedades de estos materiales y, consecuentemente, sus aplicaciones van a depender de las condiciones experimentales de cada una de las etapas del proceso de síntesis: el tipo de precursor y de disolvente utilizado, el pH de la disolución, el tiempo y la temperatura de la gelación y curado, el tipo de secado utilizado (supercrítico, criogénico y subcrítico) y la temperatura de carbonización (Figura I.4). Los geles de carbono también pueden ser sometidos a un proceso de activación después de la carbonización, con objeto de aumentar el área superficial obtenida durante la síntesis y abrir la porosidad que se ha podido cerrar durante los procesos de secado y carbonización.

El procedimiento habitual para sintetizar los geles de carbono consiste en mezclar resorcinol y formaldehído con una relación molar adecuada en presencia de un catalizador (C), se suelen usar carbonatos, y en medio normalmente acuoso (W). Los principales parámetros que afectan a la polimerización de R-F son las relaciones molares R/F, R/W, R/C, el pH y la temperatura [146-147]. Una vez mezclados los reactivos, se introducen en un recipiente sellado y se someten a calentamiento hasta obtener un gel totalmente entrecruzado y estable. En esta etapa tienen lugar los procesos denominados de gelación y curación. Cuando el gel se forma, la disolución pierde fluidez y el tiempo transcurrido se denomina tiempo de gelación. El curado del gel es el proceso en el cual se favorecen los

entrecruzamientos en la estructura del gel orgánico y el polímero formado se estabiliza.

Una vez que se ha completado la etapa de gelación y curado (Figura I.4), es necesario eliminar el disolvente utilizado como medio de reacción y dejar vacíos los espacios inter e intraparticulares que darán lugar a la micro, meso y macroporosidad. Por tanto, el secado del gel es una etapa muy importante en el proceso de producción de los geles de carbono debido a que las condiciones de secado permiten obtener geles con diferentes propiedades texturales [131]. Los métodos de secado que actualmente se utilizan son el secado en condiciones subcríticas, el secado en condiciones supercríticas y el secado criogénico.

Cuando el secado se realiza en condiciones subcríticas, es decir, por simple evaporación del disolvente a presión por debajo de la crítica, al gel orgánico obtenido se le llama **xerogel**. Este secado se debe realizar cuando el material tiene una resistencia mecánica suficiente para soportar las tensiones que se van a generar en el interior de los poros por el menisco formado en la interface líquido-vapor. En caso contrario, las tensiones pueden provocar un colapso de la estructura porosa del xerogel, colapso que afecta principalmente a la porosidad más estrecha [146].

Cuando la eliminación del disolvente se realiza a una alta temperatura y presión, es decir, en condiciones supercríticas, al gel de carbono producido se le denomina **aerogel**, de modo que desaparece el menisco del disolvente en el interior de los poros, minimizando las tensiones y manteniendo intacta la

estructura porosa del gel. El método más usado es el secado con CO₂ supercrítico [148]. Cuando el secado del gel obtenido se realiza en condiciones criogénicas, es decir, cuando el disolvente se congela y se elimina por sublimación, evitando la aparición de la interface vapor-líquido, el material obtenido se conoce como **criogel**.

El secado en condiciones subcríticas, es una tecnología sencilla, rápida y económica. A pesar de sus ventajas, esta tecnología es la menos utilizada debido al ya mencionado problema de posibilidad de colapso en la estructura del xerogel. Por otra parte, los métodos de secado supercrítico y criogénico permiten obtener geles con una alta porosidad; sin embargo, su aplicación a escala industrial es difícil debido a que se utilizan equipos sofisticados y caros, son laboriosos y se requiere de varios días para el secado del gel orgánico.

Una vez eliminado el disolvente, el gel orgánico (xerogel, aerogel o criogel) se somete a un proceso de carbonización en atmósfera inerte y a una temperatura determinada. La carbonización del gel orgánico seco constituye otra etapa muy importante del proceso de obtención de geles de carbono debido a que durante dicho proceso se modifica la textura porosa del gel orgánico, al desprenderse su materia volátil, y el gel de carbono desarrolla, fundamentalmente, su microporosidad [131,146,149,150].

En la etapa de carbonización o pirólisis, las partículas de gel orgánico se calientan, a una velocidad determinada, desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 600-1050°C, aunque también se han utilizado temperaturas más

altas, en presencia de un flujo de gas inerte (N_2 , Ar, He). Las partículas de gel se mantienen a la temperatura de carbonización durante un tiempo determinado, hasta que se completa el proceso y se obtiene el gel de carbono. La temperatura de carbonización ejerce una influencia significativa sobre las propiedades químicas y texturales del gel de carbono obtenido así como sobre su rendimiento [131, 149-152].

Una vez carbonizado, como cualquier otro material de carbón, el gel puede ser activado con diferentes oxidantes y a distintos grados de activación. El tipo de porosidad desarrollado y el grado de activación dependerán tanto de las condiciones experimentales, temperatura y agente activante (CO_2 o vapor de agua), como de las características de los geles de carbón de partida, presencia de metales activos en la gasificación, etc. [153,154].

5.6.3 FOTOCATÁLISIS SOLAR

Como ya se ha comentado, el proceso heterogéneo de oxidación fotocatalítica, que emplea un catalizador y luz UV, se basa principalmente en la generación in situ de radicales hidroxilo en condiciones ambientales que son capaces de convertir un amplio espectro de compuestos orgánicos tóxicos, incluyendo los no biodegradables, en productos finales relativamente inocuos tales como CO_2 y H_2O .

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea y de la fotólisis directa es la posibilidad que estos procesos puedan ser impulsados por luz

solar UV y visible. Esto sugiere el uso de la luz solar como una fuente de luz económica y ecológicamente sensible. Sin embargo, a diferencia de la luz artificial, la intensidad de la radiación solar no es constante pues está directamente afectada por factores atmosféricos, varía diaria y estacionalmente y depende de la localización geográfica.

La radiación solar total que llega a la superficie terrestre modifica su naturaleza y componente direccional como consecuencia de la posición del Sol y de las interacciones que sufre esta radiación con las partículas y componentes atmosféricos. De este modo, se pueden distinguir tres componentes: radiación directa, difusa y reflejada. La radiación solar directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica, la radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la de la directa, debido a los procesos de absorción y dispersión que sufre a su paso por la atmósfera, y la radiación reflejada es la que llega a una determinada superficie tras su reflexión solar previa en el suelo. Los dos componentes direccionales de la radiación solar que tienen mayor importancia para su uso en fotólisis o fotocátalisis son la radiación directa y difusa [96].

De toda la radiación solar incidente, energía radiante que proviene del Sol, la densidad superficial de energía se distribuye en un 7.8 % de ultravioleta, un 47.3 % de visible y un 44.9 % de infrarrojo cercano [155]. El máximo de intensidad del espectro solar cae en el centro del espectro visible (Figura I.2) que se extiende aproximadamente de 390 a 740 nm. En este sentido, hay que tener en cuenta que la energía solar aprovechable (región UV) en fotocátalisis heterogénea

es pequeña, de aproximadamente un 5 %, lo cual limita la aplicación de muchos fotocatalizadores en el tratamiento de aguas mediante energía solar. Así por ejemplo, cuando se utiliza el TiO_2 , en forma de anatasa, como semiconductor con un band-gap de 3.2 eV, la absorción se produce a longitudes de onda ≤ 387 nm, de manera el TiO_2 sólo puede excitarse con luz UV y, por tanto, al emplear semiconductores con un band-gap de este tipo en el tratamiento de aguas con radiación solar, la eficiencia solar global es del orden del 0.05 %. Los esfuerzos actuales de investigación en este campo se centran en el desarrollo de materiales fotocatalíticos activos de luz visible estable, que pueden utilizar el espectro solar de manera más eficaz [156].

Además, la intensidad de la radiación UV está sometida a variaciones por las condiciones climáticas cambiantes, sobre todo por la presencia de nubes, vapor de agua y partículas en suspensión que dispersan los fotones UV, haciendo que la irradiación UV presente una elevada proporción de componente difusa si se compara con la visible [157]. Todo ello implica que cuando se trabaja con radiación solar, el flujo de dicha radiación deba ser continuamente medido/controlado a la hora de presentar los resultados de la actividad fotocatalítica. Para ello, durante el tiempo que dura el experimento, se registran los datos espectrales de la radiación recibida empleando un radiómetro UV y obteniendo así la acumulación de energía UV incidente en la superficie del sistema.

El empleo de reactores solares se hace necesario para trabajar en fotocátalisis solar. En general, los reactores a pequeña escala (simuladores

solares) son empleados en estudios de carácter fundamental (estudios comparativos de degradación de contaminantes, de empleo de distintos tipos de catalizadores, mecanismos de reacción, etc.). Existen bastantes estudios en los que se emplea la radiación solar indirecta para degradar contaminantes, como por ejemplo herbicidas [158-165]; sin embargo, los estudios en los que se emplea radiación solar directa son muy escasos [166, 167].

Existe una amplia bibliografía sobre los procesos avanzados de oxidación empleados para degradar/eliminar herbicidas de aguas contaminadas. La Tabla I.3 recoge las publicaciones más relevantes sobre el empleo de diferentes procesos avanzados de oxidación para la eliminación de herbicidas de disoluciones acuosas.

Tabla I.3. Publicaciones más relevantes sobre la degradación de herbicidas mediante PAOs

Herbicida	Tratamiento	Condiciones	Comentarios	Referencia
Bentazona	UV/TiO ₂	Intensidad de la luz= 17.5 W/m ² . [Bentazona]=15 mg/L [TiO ₂]=200 mg/L, t=90 min	Creación de un nuevo método de síntesis de polvo de TiO ₂ . Análisis de parámetros operacionales. % Degradación = 99 %.	[168]
Quinclorac	UV/TiO ₂	Intensidad de la luz=700 W/m ² . t=130 min [TiO ₂]=200 mg/L	Análisis del proceso de fotocatalisis en presencia de UV y TiO ₂ . Determinación de los subproductos de degradación. %Degradación = 98 %. Los pasos clave del mecanismo de degradación fueron la hidroxilación del anillo de piridina en el C-9 y la dechloración oxidativa.	[169]
Sulfonilureas (clorsulfurón, flazasulfurón, nicosulfurón, sulfosulfurón, y triasulfurón)	Luz natural solar en presencia de ZnO, WO ₃ , SnO ₂	t = 120 min Catalizador más eficiente: ZnO [ZnO] = 200 mg/L	Análisis del proceso de fotocatalisis en presencia de cinco catalizadores diferentes y radiación solar. Después de 120 min de tratamiento todos los herbicidas fueron totalmente mineralizados a excepción del clorsulfuron, quedando una concentración final de 0.2 µg/L.	[165]
Mesotriona y sulcotriona	Ozonización, barrido con descarga dieléctrica, fotocatalisis con TiO ₂ y Fenton	[Herbicida]=200 mg/L [Fe ²⁺]=1.5 mM [H ₂ O ₂]=30 mM O ₃ =1g/h TiO ₂ =1000 mg/L	Estudio de la degradación de herbicidas triketonas usando procesos avanzados de oxidación. 27 % de degradación con el proceso fotocatalítico, 15 % en presencia de ozono y 25 % con descarga dieléctrica	[170]

Tabla I.3. Publicaciones más relevantes sobre la degradación de herbicidas mediante PAOs (continuación)

Herbicida	Tratamiento	Condiciones	Comentarios	Referencia
Alaclor, atrazina y diurón	Fenton, oxidación biológica	40-60 % de la cantidad estequiométrica de H ₂ O ₂	Estudio de la eliminación de herbicidas nitroclorinados mediante acoplamiento de oxidación biológica y proceso Fenton. Trabajando al 60 % de la dosis estequiométrica de H ₂ O ₂ se consiguieron efluentes altamente biodegradables para el caso del alaclor y la atrazina. Esta dosis se redujo al 40 % para el caso del diurón. La introducción del tratamiento biológico por etapas mineralizó un 80% la mezcla de herbicidas.	[171]
Diurón	Oxidación electroquímica	[Diurón] = 0.185 mM, pH=3, t=360 min	Análisis de la degradación electroquímica del diurón. %COT=93 %	[172]
Clorotolurón Diurón Fluometurón Isoproturón Linurón	Fotocatálisis en presencia de radiación solar y diferentes catalizadores (ZnO, TiO ₂ , WO ₃ , SnO ₂ , ZnS)	[Catalizador]=200 mg/L Eficiencia: ZnO>TiO ₂ >SnO ₂ =WO ₃ >ZnS t=120 min	Comparación de la eficiencia de diferentes fotocatalizadores en la eliminación de 5 herbicidas en presencia de radiación solar. %Degradación = 100 % en todos los casos	[158]
Isoproturón	Fotocatálisis en presencia de TiO ₂	Esferas de cemento recubiertas por TiO ₂ . Intensidad de la radiación=25 W/m ² , t = 180 min T ^a de calcinación= 400 °C	Síntesis de esferas de cemento recubiertas por TiO ₂ . Evaluación de diferentes parámetros operacionales. %COT = 90%	[173]

Tabla I.3. Publicaciones más relevantes sobre la degradación de herbicidas mediante PAOs (continuación)

Herbicida	Tratamiento	Condiciones	Comentarios	Referencia
Clopiralida	Fotocatálisis TiO ₂ /UV	[Clopiralida]=0.10 mol/m ³ [TiO ₂] = 2 mg/cm ³ t=250 min	Estudio del proceso de fotodegradación de la clopiralida en presencia de radiación UV y TiO ₂ . %Degradación = 90 %	[174]
2,4-D Atrazina	Foto-Fenton solar	[Atrazina]=90 mg/L [2,4-D]=50 mg/L [Fe ²⁺]=10 mg/L [H ₂ O ₂] = 15 mM	Estudio del proceso de foto-Fenton solar para la eliminación de una mezcla de dos herbicidas. Para las condiciones experimentales indicadas, la degradación de la atrazina fue del 100 % a los 30-45 min, mientras que el 2,4-D fue totalmente degradado en torno a los 6-8 min.	[175]
Amitrol	Fenton heterogéneo y homogéneo	Proceso más efectivo: Fenton homogéneo usando FeSO ₄ en presencia de tela de carbón. [Tela]=0.5 g/L, [AMT]=1.07 mM, Fe/H ₂ O ₂ = 0.04, pH = 3.	Comparación de los procesos de Fenton heterogéneo y homogéneo. Se utilizó tela de carbón activado como soporte para sintetizar catalizadores a partir de diferentes sales de hierro. %AMT = 90 %, %COT = 60 %	[176]
Mecoprop	Foto- electroFenton con UV y radiación solar	[Mecoprop]=0.64 g/L, 0.5 mM Fe ²⁺ , pH = 3, 0.05 M Na ₂ SO ₄	Estudio de la mineralización del herbicida mecoprop por el proceso foto-electroFenton en presencia de radiación UV y solar. Proceso más efectivo: Foto-electroFenton/UV %COT = 96 % a las 9 h de tratamiento.	[177]
Diurón Linurón	Foto-Fenton solar acoplado con tratamiento biológico	[Diurón]=42 mg/L, [Linuron]=75 mg/L [Fe ²⁺]=5 mg/L, [H ₂ O ₂]=20 mg/L [Reactor biológico]=0.2 g/L	Acoplamiento del proceso foto-Fenton y el tratamiento biológico para eliminar diurón y linurón en una planta piloto utilizando radiación solar. %COT=87 %	[59]

Tabla I.3. Publicaciones más relevantes sobre la degradación de herbicidas mediante PAOs (continuación)

Herbicida	Tratamiento	Condiciones	Comentarios	Referencia
Fluroxipir	Fotocatálisis TiO ₂ Degussa P-25 en presencia de radiación UV	[Fluroxipir]=40 ppm, Lámpara media presión 125 W, 50 mg de TiO ₂ en 200 mL	Estudio del proceso de fotocátalisis del fluroxipir en presencia de TiO ₂ . Tras 90 min de tratamiento se consiguió un 98 % de degradación. El proceso de degradación implica la hidroxilación no selectiva del anillo aromático (siendo los átomos de Cl y F sustituidos por OH) y mineralización de parte de la cadena.	[178]
Clopiralida	Fotocatálisis heterogénea en presencia de TiO ₂ y radiación UV. UV/H ₂ O ₂ O ₃	[CLP]=0.078 mM Potencia = 160 W pH = 5 [TiO ₂] = 2 g/L	En este trabajo se comparan diferentes PAOs (fotocatálisis heterogénea en presencia de TiO ₂ , sistema UV/H ₂ O ₂ y O ₃) en el proceso de degradación de CLP. Proceso más efectivo UV/TiO ₂ , a los 90 min de tratamiento la degradación fue del 100 %.	[31]
Atrazina, isoproturón, diurón	Fotólisis UV TiO ₂ /UV H ₂ O ₂ /UV	Lámpara: 1500 mJ/cm ² [Herbicida] = 1 mg/L [H ₂ O ₂] = 40 mg/L TiO ₂ = 2.5 mg/L	Eliminación de herbicidas de las aguas mediante diferentes PAOs. %Atrazina = 98 %, %DRN = 99 %, Isoproturón = 70 %, método más efectivo TiO ₂ /UV.	[80]

Tabla I.3. Publicaciones más relevantes sobre la degradación de herbicidas mediante PAOs (continuación)

Herbicida	Tratamiento	Condiciones	Comentarios	Referencia
Amitrol	Foto-excitación de acuocomplejos de Fe(III)	[Fe(III)]= 0.0005 M [AMT]=0.0001 M pH=3.5 $\lambda=350$ nm	Bajo las condiciones del estudio se obtuvo la degradación total del AMT tras 10 h de irradiación. La mineralización total se alcanzó a las 160 h	[179]
Mecoprop MCPA Clopiralida	UV/TiO ₂ dopado con N	λ superior a 350 nm Potencia = 50 W [Catalizador]=2000 mg/L t=20 h	Degradación fotocatalítica de herbicidas en presencia de titanio dopado y radiación UV. %MCP = 60 %, %MCPA = 30 %, %CLP =30 %	[180]
Diurón	Foto-Fenton Electro-Fenton	[DRN]=0.17 mM [Fe(III)]=1 mM [H ₂ O ₂]=10 mM Lámpara de baja presión: 40 W	Estudio del proceso de foto-Fenton y electro-Fenton en la degradación del DRN. Los resultados revelaron que el proceso más eficiente es el foto-Fenton, obteniendo una mineralización del 97.8 % a las 3 h.	[181]
Atrazina	Fotólisis UV	Lámpara de baja presión: 8 W $\lambda=254$ nm [ATR] = 10 mg/L pH=5.8	Estudio de la fotólisis directa de la atrazina en presencia de radiación UV. %ATR = 100 % a los 90 min. El estudio del mecanismo de reacción demostró que la apertura del anillo se produce por el enlace C-Cl y por el grupo alquilamino.	[182]
Linurón Clorotolurón Diurón Isoproturón	Fotólisis UV	Lámpara de baja presión: 15 W $\lambda=254$ nm [Herbicida] = 25 ppm	Degradación de 4 fenil-ureas en presencia de radiación UV. Se determina el efecto del pH y de la temperatura en el proceso. El mayor porcentaje degradado se observa a 40 °C y a pH 2, siendo el linurón el de mayor porcentaje %LNR=100% a los 20 min.	[183]

Tabla I.3. Publicaciones más relevantes sobre la degradación de herbicidas mediante PAOs (continuación)

Herbicida	Tratamiento	Condiciones	Comentarios	Referencia
Diurón	Fotocatálisis TiO ₂ dopado con Pt y radiación UV	Lámpara de Xe (990 W) 320-410 nm [DRN]=10 mg/L dosis TiO ₂ = 25 mg Pt = 0.2 % en peso	Estudio del proceso de fotocátalisis del diurón en presencia de TiO ₂ dopado con Pt. Bajo las condiciones experimentales propuestas, se obtuvo la degradación completa del DRN a los 20 min de tratamiento, tras 8 h de irradiación UV se alcanza un porcentaje de mineralización del 97 %.	[184]
Diurón	Fe(III)/UV Ferrioxalato/UV Fe(III)/H ₂ O ₂ /UV Ferrioxalato/H ₂ O ₂ /UV Fe(III)/H ₂ O ₂	pH=2.3 Lámpara de baja presión de Hg (253.7 nm) [H ₂ O ₂]=10 ⁻³ M [DRN]=5 × 10 ⁻⁵ M [Fe(III)]=10 ⁻³ M	Comparación del proceso de degradación del DRN en presencia de radiación UV directa y PAOs basados en el uso de Fe(III). Proceso más efectivo: Fe(III)/H ₂ O ₂ /UV %DRN = 100 % a los 10 min	[78]
Diurón Atrazina Isoproturón Alaclor	TiO ₂ /UV + Nanofiltración	[TiO ₂]=50 mg/L [DRN]=12.5 µg/L [ATR]=5 µg/L [ISO]=20 µg/L [ALA]=50 µg/L Lámpara de baja presión de Hg: 254 nm	Evaluación de la degradación del DRN mediante un proceso acoplado de fotocátalisis y nanofiltración. Transcurridas 6 h, los porcentajes de eliminación fueron los siguientes: ATR (100 %), ISO (95 %), DRN (97.4 %), ALA (100 %).	[185]
Amitrol	Oxidación anódica y electroFenton	[AMT]=350 mg/L 100 mA Q=6 A × h × l ⁻¹ [H ₂ O ₂]=106 mmol/L [Fe(II)]=1 mmol/L	Estudio del proceso de oxidación anódica y electro-Fenton para la eliminación de AMT. Bajo estas condiciones, se consiguió una reducción del COT del 80 % en 6 h.	[186]

Tabla I.3. Publicaciones más relevantes sobre la degradación de herbicidas mediante PAOs (continuación)

Herbicida	Tratamiento	Condiciones	Comentarios	Referencia
Amitrol	Fotocatálisis NF-TiO ₂ /radiación solar y uso de oxidantes	Lámpara de Xe – 47.1 mW/cm ² [AMT]= 8 mg/L [Oxidante]= 10 mM Película de TiO ₂	Ni el ozono ni el peroxodisulfato producen degradación del AMT bajo luz solar simulada, así mismo no se produce ningún incremento en la degradación del AMT frente a la atrazina (ATR) cuando se utiliza en combinación con NF-Titanio. Los autores concluyen que el tratamiento con este radical SO ₄ ^{•-} puede ser inefectivo para eliminar el AMT de las aguas. Utilizando 7 láminas de NF-TiO ₂ se consigue la degradación del 95 % en 5 h.	[187]
Amitrol Diurón	Oxidación electrocatalítica con dendrimeros formados por nanotubos de carbono dopados	Voltametría cíclica 100 mV/s durante 30 ciclos. pH=4 0.1 mM de AMT 0.1 M de DRN	Eliminación mediante oxidación electrocatalítica de DRN y AMT utilizando un electrodo formado por dendrimeros de nanotubos de carbono dopados. Las constantes de velocidad obtenidas fueron $4.55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $1.79 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el AMT y el DRN respectivamente.	[188]
Amitrol	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	[AMT]=0.10 mM [DRN]=0.10 mM Lámpara de Hg 75 W, 2 mW/cm ² [TiO ₂]=2 g/L	Estudio de la degradación del AMT y del DRN en presencia de radiación UV, TiO ₂ y H ₂ O ₂ . Tras 24 h de irradiación, se produjo una reducción del COT de 70 %.	[189]

Tabla I.3. Publicaciones más relevantes sobre la degradación de herbicidas mediante PAOs (continuación)

Herbicida	Tratamiento	Condiciones	Comentarios	Referencia
Diurón	Oxidación de diurón en presencia de persulfato activado por calor	[DRN]=0.0125 mM [Na ₂ S ₂ O ₈]=0.125 mM Lámpara Hg 12 W	Eliminación del DRN en presencia de persulfato sódico y radiación UV. En las condiciones experimentales descritas, a los 180 min se degradó un 80% del herbicida.	[190]
Diurón	UV/Na ₂ S ₂ O ₈	[DRN]=20 mg/L [Na ₂ S ₂ O ₈]=500-735 mg/L Cantidad de Fe ²⁺ =5-86 mg	Degradación del DRN en presencia de persulfato sódico y radiación UV. Se evalúa el efecto de Fe(II). Usando la cantidad estequiométrica de persulfato y de Fe ²⁺ para que se produzca la reacción, se produce la degradación total del DRN y la mineralización de los subproductos en un 64%.	[191]

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Orozco Barrenetxea, A. Pérez Serrano, M.N. González Delgado, F.J. Rodríguez Vida, J.M. Alfayate Blanco. Contaminación ambiental. Una visión desde la química, Thomson, Madrid (2002).
- [2] “Water for a sustainable world“. The United Nations World Water Development Report 2015, UNESCO 2015. <http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002318/231823E.pdf>.
- [3] L. D. Barceló, M. J. López de Alda. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Fundación Nueva Cultura del Agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona). <http://www.fnca.eu/panel-cientifico-de-seguimiento-de-la-politica-del-aguas> (11/11/2016).
- [4] J. Virkutyte, R. S. Varma, V. Jegatheesan. Treatment of micropollutants in water and wastewater, IWA Publishing, London (2010).
- [5] M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barcelo, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, TRAC-Trends Anal. Chem. 22 (2003) 685.
- [6] H. Yingtian, X. Wang, Application of surrogate parameters in characteristic UV-vis absorption bands for rapid analysis of water contaminants, Sens. and Act. B: Chem. 239 (2017) 718-726.
- [7] N. de la Cruz, J. Giménez, S. Esplugas, D. Grandjean, L. F. de Alencastro, C. Pulgarín, Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral

- photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, *Wat. Res.* 46 (2012) 1947-1957.
- [8] C. García-Jares, J. Regueiro, R. Barro, T. Dagnac, M. Llompert, Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides, *J. Chromat. A* 1216 (2009) 567-597.
- [9] M. Biziuk, A. Pryjazny, J. Czerwinski, M. Wiergowski, Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters, *J. Chromat. A* 754 (1-2) (1996) 103-123.
- [10] R. Naidu, V. A. Arias Espana, Y. Liu, J. Jit, Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management, *Chemos.* 154 (2016) 350-357.
- [11] W. Giger, P. H. Brunner, C. Schaffner, 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from non-ionic surfactants, *Sci.* 225 (1984) 623-625.
- [12] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). International Code of Conduct on the Distribution and Use of pesticides. Roma 28 (1986).
- [13] I. Al-Saleh, Pesticides: a review article, *J. Environ. Pathol Toxicol Oncol.* 13 (1994) 151-161.
- [14] S. A. Briggs, R. Carson Council. Basic guide to pesticides. Their characteristics and hazards. Taylor & Francis publishers, Washington (1992).
- [15] Organización Mundial de la Salud (OMS), Organización Panamericana de la Salud (OPS), División Salud y Ambiente. Plaguicidas y salud en las Américas, Washington: OMS/OPS, 1993.

- [16] J. A. Ramírez, M. Lacasaña, Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición, *Arch. Prev. Riesgos Labor.* 4 (2001) 67-75.
- [17] H.D. Coble, Weed management tools and their impact on the agroecosystem, *Proceeding of the 2nd International Weed Control Congress* (1996) 1143-1146.
- [18] E. Corsini, J. Liesivuori, T. Vergieva, H. Van Loveren, C. Colosio, Effects of pesticide exposure on the human immune system, *Hum. Exp. Toxicol.* 27 (2008) 671-680.
- [19] J. I. Yagüe González, A. Yagüe Martínez de Tejada. *Guía Práctica de Productos Fitosanitarios 2006*, Gowan Española Fitosanitarios S. L., Barcelona (2005).
- [20] C. Barberá. *Pesticidas agrícolas*, OMEGA S.A., 4ª ed., Barcelona (1989).
- [21] <https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/html/status.html> (15/11/2016).
- [22] <https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/0095fact.pdf> (20/11/2016).
- [23] J. King, F. Alexander, J. Brodie, Regulation of pesticides in Australia: the great barrier reef as a case study for evaluating effectiveness, *Agric. Ecosyst. Environ.* 180 (2013) 54-67.
- [24] J.M. Dabrowski, J.M. Shadung, V. Wepener, Prioritizing agricultural pesticides used in South Africa based on their environmental mobility and potential human health effects, *Environ. Int.* 62 (2014) 31-40.
- [25] L.W. Hall, R.D. Anderson, Temporal trends analysis of 2004 to 2012 toxicity and pesticide data for California's Central Valley water quality coalitions, *J. Environ. Sci. Health, Part A* 49 (2014) 313-326.

- [26] M.I. Maldonado Rubio, W. Gernjak, I. Oller Alberola, J. Blanco Galvez, P. Fernandez-Ibanez, S. Malato Rodriguez, Photo-Fenton degradation of alachlor, atrazine, chlorfenvinphos, diuron, isoproturon and pentachlorophenol at solar pilot plant, *Int. J. Environ. Pollut.* 27 (2006) 135-146.
- [27] https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/diuron_red-2.pdf (23/11/2016).
- [28] C. D. Tomlin. *The pesticide manual: a world compendium*, British Crop Production Council, London (2009).
- [29] I. Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, Adsorption of acidic pesticides 2, 4-D, clopyralid and picloram on calcined hydrotalcite, *Appl. Clay Sci.* 30 (2005) 125-133.
- [30] J.A. Elliott, A.J. Cessna, K.B. Best, W. Nicholaichuk, L.C. Tollefson, Leaching and preferential flow of clopyralid under irrigation: field observations and simulation modeling, *J. Environ. Qual.* 27 (1998) 124-131.
- [31] C. Tizaoui, K. Mezughi, R. Bickley, Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques, *Desal.* 273 (2011) 197-204.
- [32] E. Papadopoulou-Mourkidou, D.G. Karpouzas, J. Patsias, A. Kotopoulou, A. Milothridou, K. Kintzikoglou, P. Vlachou, The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin. Part II. Monitoring study in the south part of the basin, *Sci. Total. Environ.* 321 (2004) 147–164.

- [33] D.B. Donald, A.J. Cessna, E. Sverko, N.E. Glozier, Pesticides in surface drinking water supplies of the Northern Great Plains, *Environ. Health Persp.* 115 (2007) 1183-1191.
- [34] U.S. EPA. 2002. *Clopyralid; Pesticide Tolerance*. 40 CFR Part 180. Office of Pesticide Programs. Washington DC.
- [35] Cox, C. 1998. *Clopyralid - Herbicide Fact Sheet*. *Journal of Pesticide Reform*. 18(4).
- [36] WSDOT. 2006. *Clopyralid- Roadside Vegetation Management Herbicide Fact Sheet*. Oregon State University and Intertox.
- [37] Pesticide Fact Sheet.
https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-128959_30-Sep-98.pdf.
- [38] K. Domaradzki, The influence of weeds growth stage and climate conditions on optimizing dose of herbicides, *J. Plant Protec. Res.* 43 (2003) 247.
- [39] K.J. Kirkland, E.N. Johnson, F.C. Stevenson, Control of Wild Oat (*Avena fatua*) in Wheat with MKH 6562, *Weed Technol.* 15 (2001) 48-55.
- [40] N.N.Vettakkorumakankav, S. Deshpande, T.A.Walsh, J.C. Hall, Physiological effect of clopyralid on corn as determined by bioassay and light-scattering spectroscopy, *Weed Sci.* 50 (2002) 713-720.
- [41] Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. BOE núm. 189 de 8 de agosto de 1985.
- [42] Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

- [43] Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
- [44] Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.
- [45] Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
- [46] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker, Vol. 27, p. 227-405, New York (2001).
- [47] J. Hoigné, Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 1-8.
- [48] M.O. Barbosa, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Res.* 94 (2016) 257-279.
- [49] W.H. Glaze, Drinking water treatment with ozone, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 224-230.

- [50] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. & Technol.* 9 (1987) 335-352.
- [51] W.H. Glaze, F.J. Beltrán, T. Tuhkanen, J.W. Kang, Chemical models of advanced oxidation processes, *Water Poll. Res. J. Canada* 27 (1992) 23-42.
- [52] F. J. Beltrán, J. F. García-Araya, P. Álvarez, Impact of chemical oxidation on biological treatment of a primary municipal wastewater. 2. Effects of ozonation on kinetics of biological oxidation, *Ozone Sci. and Eng.* 19 (1997) 513-526.
- [53] N. H. Ince, I. G. Apikyan, Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide, *Water Res.* 34 (2000) 4169-4176.
- [54] X. Domenech, W. F. Jardim, M. I. Litter. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea. Documentos CIEMAT (2004).
- [55] O.R. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.
- [56] S. Esplugas, J. Jiménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation, *Water Res.* 36 (2002) 1034-1042.
- [57] O. Makogon, R. Fliount, K.D. Asmus, Formation and degradation of halogenated organic acids. Radiation vs photocatalytically processes, *J. Adv. Oxi. Technol.* 3 (1998) 11-21.

- [58] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Appl. Cat. B: Environ.* 39 (2002) 97-113.
- [59] M. J. Farre, M. I. Maldonado, W. Gernjak, I. Oller, S. Malato, X. Domenech, J. Peral, Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale, *Chemos.* 72 (2008) 622-629.
- [60] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Marinñas, A. M. Mayes, Science and technology for water purification in the coming decades, *Nature* 452 (2008) 301-310.
- [61] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, *Water Res.* 42 (1-2) (2008) 121-128.
- [62] F. Yuan, Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂, *Water Res.* 43(6) (2009) 1766-1774.
- [63] R. F. Dantas, Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 158 (2) (2010) 143-147.
- [64] D. Fatta-Kassinos, M. I. Vasquez, K. Kümmerer, Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency, *Chemos.* 85 (5) (2011) 693-709.
- [65] F. G. Kari, S. Hilger, S. Canonica, Determination of the reaction quantum yield for the photochemical degradation of Fe(III) – EDTA: Implications

- for the environmental fate of EDTA in surface waters, *Environ. Sci. and Technol.* 29 (1995) 1008-1017.
- [66] J. Lemaire, I. Campbell, H. Hulpke, An assessment of test methods for photodegradation of chemicals in the environment, *Chemos.* 11 (1982) 119-164.
- [67] Otto Eco España SADT. Nuevos conceptos en la desinfección de aguas mediante luz ultravioleta: lámparas de media presión Multi Banda en sistemas IN LINE. *Tecnología del agua* (1999) 60-65.
- [68] W. A. M. Hijnen, E.F. Beerendonk, G.J. Medema, Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review, *Water Res.* 40(1) (2006) 3-22.
- [69] A. Trivella, M. Stawinoga, F. E. Dayan, C. L. Cantrell, P. Mazeiller, C. Richard, Photolysis of natural β -triketonic herbicides in water, *Water Res.* 78 (2015) 28-36.
- [70] M. V. Pinna, A. Pussino, Direct and indirect photolysis of cyhalofop in aqueous systems, *Chemos.* 82 (2011) 817-821.
- [71] B. Sevilla-Morán, C. López-Goti, J. L. Alonso-Prados, P. Sandín-España, Aqueous photodegradation of sethoxydim herbicide: Qtof elucidation of its by-products, mechanism and degradation pathway, *Sci. of the Total Environ.* 472 (2014) 842-850.
- [72] S. Halladja, A. Amine-Kodhja, A. Halle, A. Boulkamh, C. Richard, Photolysis of fluometuron in the presence of natural water constituents, *Chemos.* 69 (2007) 1647-1654.

- [73] M. V. Pinna, A. Pusino, Direct and indirect photolysis of two quinolinecarboxylic herbicides in aqueous systems, *Chemos.* 86 (2012) 655-658.
- [74] O. S. Furman, M. Yu, A. L. Teel, R. J. Watts, Water quality parameters controlling the photodegradation of two herbicides in surface waters of the Columbia Basin, Washington, *Chemos.* 93 (2013) 1734-1741.
- [75] D. Fabbri, M. Minella, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, A model assessment of the importance of direct photolysis in the photo-fate of cephalosporins in surface waters: Possible formation of toxic intermediates, *Chemos.* 134 (2015) 452-458.
- [76] E. Donner, T. Kosjek, S. Qualmann, K. O. Kusk, E. Heath, D. M. Revitt, A. Ledin, H. R. Andersen, Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products, *Sci. of the Total Environ.* 443 (2013) 870-876.
- [77] C. Calvayrac, N. Bontemps, A. Nougua-Bissoué, S. Romdhane, C. Coste, J.F. Cooper, Photolysis of tembotrione and its main by-products under extreme artificial conditions: Comparison with another β -triketone herbicide, *Sci. of the Total Environ.* 452–453 (2013) 227-232.
- [78] K. E. Djebbar, A. Zertal, N. Debbache, T. Sehili, Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes, *J. Environ. Manag.* 88 (2008) 1505-1512.
- [79] T. Alapi, G. Simon, G. Vereb, K. Kovacs, E. Arany, K. Schrantz, A. Dombi, K. Hernadi, Toxicology aspect of the decomposition of diuron by advanced oxidation processes, *Hung. J. of Ind. and Chem.* 43 (2015) 25-32.

- [80] S. Sanches, M. T. Barreto, V. J. Pereira, Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water Res.* 44 (2010) 1809-1818.
- [81] E. J. Rosenfeldt, K. G. Linden, S. Canonica, U. von Gunten, Comparison of the efficiency of $\cdot\text{OH}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, *Water Res.* 40 (2006) 3695-704.
- [82] S. Guittonneau, J. De Laat, M. Dore, J. P. Duguet, C. Bonnel, Comparative study of the photodegradation of aromatic compounds in water by UV and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environ. Technol. Let.* 9 (1988) 1115-28.
- [83] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Critical Rev. in Environ. Sci. and Tech.* 36 (2006) 1-84.
- [84] R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 581-588.
- [85] A.R. Khataee, O. Mirzajani, UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: modelling of key factors by artificial neural network, *Desal.* 251 (2010) 64-69.
- [86] T.W. Chan, N.J.D. Graham, W. Chu, Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate, *J. Haz. Mat.* 181 (2010) 508-513.

- [87] P. Neta, R. E. Huie, A. B. Ross, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 1027-1284.
- [88] S. Canonica, T. Kohn, M. Mac, F. J. Real, J. Wirz, U. von Gunten, Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9182-9188.
- [89] V. W. Cope, S-N Chen, M. Z. Hoffman, Intermediates in the photochemistry of carbonato-amine complexes of cobalt (III). CO₃ radicals and the aquocarbonato complex, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3116-3121.
- [90] P. Mazellier, C. Busset, A. Delmont, J. De Laat, A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution, *Water Res.* 41 (2007) 4585-4594.
- [91] C. Wu, K. G. Linden, Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: roles of hydroxyl and carbonate radicals, *Water Res.* 44 (2010) 3585-3594.
- [92] R. Zhang, P. Sun, T. H. Boyer, L. Zhao, C.-H. Huang, Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 3056-3066.
- [93] P. Bautista, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *J. Haz. Mat.* 143 (2007) 128-134.
- [94] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Haz. Mat.* 98 (2003) 33-50.

- [95] L.M. Pastrana-Martínez, N. Pereira, R. Lima, J.L. Faria, H.T. Gomez, A.M.T. Silva, Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst, *Chem. Eng. J.* 261 (2015) 45-52.
- [96] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catal.Today.* 147 (2009) 1-59.
- [97] V. Kavitha, K. Palanivelu, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemos.* 55 (2004)1235-1243.
- [98] Q. Chen, P. Wu, Y. Li, N. Zhu, Z. Dang, Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation, *J. Haz. Mat.* 168 (2009) 901-908.
- [99] S. E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 293-465.
- [100] I. Velo-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase, *Appl. Catal. B: Environ.* 142 (2013) 694-704.
- [101] J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of pollutants, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
- [102] J. M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Ap. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 461-468.

- [103] M. A. Blesa, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Red temática Cytel VIII-G, Buenos Aires (2001).
- [104] D. Curcó, J. Giménez, A. Addrdark, S. Cervera-March, S. Esplugas, Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants, *Catal. Today* 76 (2002) 177-188.
- [105] M. Qamar, M. Munner, D. Bahneman, Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Environ. Manage.* 80 (2006) 99-106.
- [106] J. M. Doña, C. Garriga, J. Araña, J. Pérez, G. Colón, M. Macías, J. A. Navio, The effect of dosage on the photocatalytic degradation of organic pollutants, *Res. on Chem. Interm.* 33 (2007) 351-358.
- [107] M. M. Hanque, M. Muneer, Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Haz. Mat.* 145 (2007) 51-57.
- [108] J. Sun, X. Wang, J. Sun, R. Sun, S. Sun, L. Qiao, Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst, *J. Mol. Catal. A.* 260 (2006) 241-246.
- [109] L. Wei, C. Shifu, Z. Wei, Z. Sujuan, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase, *J. Haz. Mat.* 164 (2009) 154-160.
- [110] M.A. Blesa, B. Sánchez. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. CIEMAT, Madrid (2004).
- [111] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brownb, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic

- contaminants in wastewater: A short review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 311-330.
- [112] R.L. Pozzo, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, Supported titanium oxide as photocatalytic in water decontamination: State of the art, *Catal. Today* 39 (1997) 219-231.
- [113] Q. Li, P. Wu, J. Ku Shang. Chapter 2: Nanostructured visible-light photocatalysts for water purification, in *nanotechnology applications for clean water*. S. Nora et al. Editors, William Andrew Publishing: Boston (2009).
- [114] N. Serpone, R.F. Khairutdinov, Application of nanoparticles in the photocatalytic degradation of water pollutants in *Studies in Surface Science and Catalysis*. V.K. Prashant and M. Dan Editors, Elsevier (1997).
- [115] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *J. Photoch. and Photobiol. C: Photoch. Reviews* 9 (2008) 1-12.
- [116] C. M. Teh, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. of Alloys and Comp.* 509 (2011) 1648-1660.
- [117] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Ap. Catal. A: General* 389 (2010) 1-8.
- [118] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nat.* 238 (1972) 37-38.

- [119] A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-738.
- [120] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon* 49 (2011) 741-772.
- [121] X. Z. Li, F. B. Li, Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysis toward visible photooxidation for water and wastewater treatment, *Environ. Sci. & Technol.* 35 (2001) 2381-2387.
- [122] C. Chen, P. Lei, H. Ji, W. Ma, J. Zhao, Photocatalysis by titanium dioxide and polyoxometalate/TiO₂ cocatalysts. Intermediates and mechanistic study, *Environ. Sci. & Technol.* 38 (2004) 329-337.
- [123] K. Kogo, H. Yoneyama., H.J. Tamura, Photocatalytic oxidation of cyanide on platinized titanium dioxide, *Phys. Chem.* 84 (1980) 1705-1710.
- [124] H. Dinga, H. Suna, Y.J. Shan, Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized TiO₂ photocatalyst, *Photochem. Photobiol. A*, 169 (2005) 101-107.
- [125] M. R. Mohammadi, M.C. Cordero-Cabrera, D.J. Fray, M. Ghorbani, Preparation of high surface area titania (TiO₂) films and powders using particulate sol-gel route aided by polymeric fugitive agents, *Sens.Actuat. B* 120 (2006) 86-95.
- [126] M.H. Baek, W. C. Jung, J. W. Yoon, J. S. Hong, Y. S. Lee, J. K. Suh, Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro- and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon, *J. Indust. and Eng. Chem.*, 19 (2013) 469-477.

- [127] A.E. Eliyas, L. Ljutzkanov, I. D. Stambolova, V. N. Blaskov, S. V. Vassilev, E. N. Razkazova-Velkova, D. R. Mehandjiev, Visible light photocatalytic activity of TiO₂ deposited on activated carbon. *Central Europ. J. of Chem.* 11 (2013) 464-470.
- [128] R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine, *Ap. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 177-184.
- [129] J. Matos, J. Laine, J. M. Herrmann, Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon, *Ap. Catal. B: Environ.*, 18 (1998) 281-291.
- [130] A. H. Moreno, A. Arenillas, E. G. Calvo, E.G., N. Rey-Raap, J. M. Bermúdez, J. A. Menéndez, Xerogels de carbono competitivos diseñados para aplicaciones específicas, *Avan. en Cien. e Ing.* 4(1) (2013) 109-120.
- [131] E. C. Calvo, J. A. Menéndez, A. Arenillas, Designing nanostructured carbon xerogels (2011). In P. M. Rahman (Ed.), *Nanomat.* (87-234): InTech.
- [132] F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, Reversible toluene adsorption on monolithic carbon aerogels, *J. Haz. Mat.* 148 (2007) 548-552.
- [133] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajogopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multicomponent system using carbon aerogel as adsorbent, *J. Haz. Mat.* 153 (2008) 502-507.
- [134] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hodar, Carbon aerogels for catalysis applications: An overview, *Carbon* 43 (2005) 455-465.

- [135] M.N. Padilla-Serrano, F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt catalysts, *Ap. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 253-258.
- [136] N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard, Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode, *En. Convers. and Manag.*, 49 (2008) 2461-2470.
- [137] E.G. Calvo, C.O. Ania, L. Zubizarreta, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Exploring new routes in the synthesis of carbon xerogels for their application in electric double-layer capacitors, *Ener. and Fuels* 24 (2010) 3334-3339.
- [138] Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitance of KOH-activated carbon aerogels and their O- and N- doped derivatives, *J. Pow. Sourc.* 219 (2012) 80-88.
- [139] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 39 (2001) 937-950.
- [140] Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, Electrochemical performance of Cu- and Ag-doped carbon aerogels, *Mat. Chem. and Phys.* 138 (2013) 870-876.
- [141] C. Moreno-Castilla, M. B. Dawidziuk, F. Carrasco-Marín, E. Morallón, Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics, *Carbon* 50 (2012) 3324-3332.
- [142] L. Zubizarreta, J.A. Menéndez, N. Job, J.P. Marco-Lozar, J.P. Pirard, J.J. Pis, Ni-doped carbon xerogels for H₂ storage, *Carbon*, 48 (2010) 2722-2733.

- [143] E. Bailón-García, F. Carrasco-Marín, A. F. Pérez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hódar, Selective hydrogenation of citral by noble metals supported on carbon xerogel: Catalytic performance and stability, *Appl. Catal. A: General* 512 (2016) 63-73.
- [144] J. J. Salazar-Rábago, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Pérez, F. Carrasco-Marín, Organic xerogels doped with Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) as hydroxyl radical promoters: Synthesis, characterization, and photoactivity, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 289-297.
- [145] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mat. Sci.* 24 (1989) 3221-3227.
- [146] S. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Adv. Mat.* 15 (2003) 101-104.
- [147] R. Zhang, W. Li, K. Li, C. Lu, L. Zhan, L. Ling, Effect of concentration of reactants on porosity of hydrogels, organic and carbon aerogels, *Microp. and Mesop. Mat.* 72 (2004) 167-173.
- [148] C. Liang, G. Sha, S. Guo, Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying, *J. Non-Crystal. Sol.* 271 (2000) 167-170.
- [149] A. H. Moreno, E. G. Calvo, A. Arenillas, J. A. Menéndez. Influencia de la temperatura y velocidad de calentamiento en la carbonización de xerogeles de carbono sobre el desarrollo de su microporosidad. Paper presented at the XI Reunión del Grupo Español del Carbón, Badajoz, España (2011).
- [150] C. Lin, J.A. Ritter, Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels, *Carbon* 38 (2000) 849-861.

- [151] S. S. Hulsey, C. T. Alviso, F. M. Kong, R. W. Pekala. The effect of pyrolysis temperature and formulation on pore size distribution and surface area of carbon aerogels. Paper presented at the Materials Research Society 1992 Spring Meeting, San Francisco, CA (1992).
- [152] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J. P. Pirard, Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process, *Carbon* 42 (2004) 619-628.
- [153] F. L. Conceicao, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, New carbon materials with high porosity in the 1-7 nm range obtained by chemical activation with phosphoric acid of resorcinol-formaldehyde aerogels, *Carbon* 47 (2009) 1874-1877.
- [154] N. Mahata, M.F.R. Pereira, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, J.L. Figueiredo, Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels, *J. Col. and Int. Sci.* 324 (2008) 150-155.
- [155] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- [156] J. A. Byrne, P. Fernández-Ibáñez. Solar photocatalytic treatment of wastewater, in “Wastewater treatment: Advanced processes and technologies”, Edited by: D. G. Rao, R. Senthilkumar, J. Anthony Byrne, S. Feroz, IWA Publishing (2012) 37-60.
- [157] J. Blanco, S. Malato. Solar detoxification, Unesco Publishing, Renewable energies series (2003).
- [158] J. Fenoll, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, N. Vela, S. Navarro, Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous

- semiconductor suspensions exposed to solar energy, *Chemos.* 91 (2013) 571-578.
- [159] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, S. Navarro, Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: Intermediates and degradation pathways, *J. Haz. Mat.* 244-245 (2013) 370-379.
- [160] J. Zeng, H. Yang, J. Deng, H. Liu, X. Yi, L. Yang, B. Yi, Common characteristic assessments of transformation mechanism for substituted phenylurea herbicides by reactive oxygen species (ROs) during photocatalytic process, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 519-526.
- [161] M. G. Alalm, A. Tawfik, S. Okawara, Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs, *J. Water Proc. Eng.* 8 (2015) 55-63.
- [162] C. Karunakaran, S. Senthilvelan, Photooxidation of aniline on alumina with sunlight and artificial UV light, *Catal. Comm.* 6 (2005) 159-165.
- [163] E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, M.J. Hernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Pérez-Peña, Solar photocatalytic removal of herbicides from real water by using sol-gel synthesized nanocrystalline TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies, *Solar Ener.* 87 (2013) 150-157.
- [164] S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, Sunlight responsive WO₃/ZnO nanorods for photocatalytic degradation and mineralization of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in water, *J. Col. and Interf. Sci.* 450 (2015) 34-44.

- [165] J. Fenoll, P. Hellín, P. Flores, C. M. Martínez, S. Navarro, Photocatalytic degradation of five sulfonylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions under natural sunlight, *Chemos.* 87 (2012) 954-961.
- [166] A.M.S. Polo, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, I. Velo-Gala, J.J. Salazar-Rábago, Oxidation of diatrizoate in aqueous phase by advanced oxidation processes based on solar radiation, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 319-320 (2016) 87-95.
- [167] A. E. Kinkennon, D. B. Green, B. Hutchinson, The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of basagran, diquat and diuron, *Chemos.* 31 (1995) 3663-3671.
- [168] R. Pourata, A. R. Khataee, S. Aber, N. Daneshvar, Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light, *Desal.* 249 (2009) 301-307.
- [169] L. Pareja, A. Pérez-Parada, A. Agüera, V. Cesio, H. Heinzen, A. R. Fernández-Alba, Photolytic and photocatalytic degradation of quinclorac in ultrapure and paddy field water: Identification of transformation products and pathways, *Chemos.* 87 (2012) 838-844.
- [170] M. Jovic, D. Manojlovic, D. Stankovic, B. Dojcinovic, B. Obradovic, U. Gasic, G. Roglic, Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes, *J. Haz. Mat.* 260 (2013) 1092-1099.

- [171] S. Sanchis, A.M. Polo, M. Tobajas, J.J. Rodríguez, A.F. Mohedano, Coupling Fenton and biological oxidation for the removal of nitrochlorinated herbicides from water, *Water Res.* 49 (2014) 197-206.
- [172] A. R.F. Pipi, I. Sirés, A. R. De Andrade, E. Brillas, Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron, *Chemos.* 109 (2014) 49-55.
- [173] A. Verma, N.T. Prakash, A.P. Toor, An efficient TiO₂ coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies, *Chemos.* 109 (2014) 7-13.
- [174] B.F. Abramović, V.B. Anderluh, D.V. Šojić, F.F. Gaál, Photocatalytic removal of the herbicide clopyralid from water, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1477-1486.
- [175] M. Jiménez, I. Ollera, M.I. Maldonado, S. Malato, A. Hernández-Ramírez, A. Zapata, J.M. Peralta-Hernández, Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water, *Catal. Today* 161 (2011) 214-220.
- [176] M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, Heterogeneous and homogeneous Fenton processes using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water, *Ap. Catal. B: Environ.* 101 (2011) 425-430.
- [177] C. Flox, J. Antonio Garrido, R. M. Rodríguez, P. L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, E. Brillas, Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light, *Catal. Today* 129 (2007) 29-36.

- [178] M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano, Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO₂, *Catal. Today* 101 (2005) 187-193.
- [179] C. Catastini, S. Rafqah, G. Mailhot, M. Sarakha, Degradation of amitrole by excitation of Fe(III) aquocomplexes in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. A.* 162 (2004) 97-103.
- [180] D.V. Šojić, V.N. Despotović, N. D. Abazović, M. I. Čomorb, B.F. Abramović, Photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 49-56.
- [181] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahi, F.I. Podvorica, K. El Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 127-135.
- [182] C. Chen, S. Yang, Y. Gao, C. Sun, C. Gu, B. Xu, Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 675-684.
- [183] F.J. Benítez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicide in waters, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 278-287.
- [184] H. Katsumata, M. Sada, Y. Nakaoka, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1081-1087.
- [185] S. Sanches, A. Penetra, A. Rodrigues, V.V. Cardoso, E. Ferreira, M.J. Benoliel, M. T. Barreto-Crespo, J.G. Crespo, V.J. Pereira, Removal of

- pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 115 (2013) 73-82.
- [186] A. Da Pozzo, C. Merli, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 7-11.
- [187] J. Andersen, M. Pelaez, L. Guay, Z. Zhang, K. O'Shea, D.D. Dionysiou, NF-TiO₂ photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 569-575.
- [188] T. Mugadza, T. Nyokong, Electrocatalytic oxidation of amitrole and diuron on iron(II) tetraaminophthalocyanine-single walled carbon nanotube dendrimer, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2606-2613.
- [189] N. Watanabe, S. Horikoshi, A. Kawasaki, H. Hidaka, Formation of refractory ring-expanded triazine intermediates during the photocatalyzed mineralization of the endocrine disruptor amitrole and related triazole derivatives at UV-irradiated TiO₂/H₂O interfaces, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2320-2326.
- [190] Ch. Tan, N. Gao, Y. Deng, N. An, J. Deng, Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 294-300.
- [191] F. Vicente, A. Santos, A. Romero, S. Rodriguez, Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 127-135.

Capítulo II

PLANTEAMIENTO, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

1. PLANTEAMIENTO

Las razones por las cuales se ha considerado pertinente plantear esta investigación han sido las siguientes:

- Los sistemas convencionales de tratamiento de efluentes urbanos y de los residuos derivados de la actividad agrícola no son muy efectivos en la eliminación de los contaminantes y no consiguen la degradación completa de éstos. Por tanto, es necesario buscar alternativas, tecnológicamente viables y económicamente factibles, que permitan tratar los efluentes antes de ser descargados a las aguas superficiales, de modo que se reduzcan, de forma satisfactoria, sus efectos nocivos.
- El uso abusivo e indiscriminado de herbicidas en agricultura acaba contaminando pozos, aguas subterráneas y embalses, lo cual conlleva un gran incremento de riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Muchos de los herbicidas usados no son biodegradables, lo que supone que posean una alta tendencia a incorporarse a las cadenas alimentarias del hombre y de los animales.
- En la presente Tesis Doctoral se propone abordar el uso de procesos avanzados de oxidación para la eliminación de herbicidas de diferentes tipos de agua. La presencia de materiales semiconductores en estos procesos incrementa la eficacia depurativa, potenciando la generación de radicales

altamente reactivos en el medio y favoreciendo una alta mineralización de los contaminantes seleccionados.

- Se hará uso de una fuente renovable de energía, como es la radiación solar, para la fotodegradación de los herbicidas, disminuyendo significativamente de esta forma los costes energéticos del procedimiento depurativo.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es estudiar la eliminación de herbicidas del agua mediante procesos avanzados de oxidación (PAOs) basados en la utilización de radiación UV y radiación solar simulada, así como procesos fotocatalíticos heterogéneos. Asimismo, se pretenden establecer estrategias de tratamiento óptimas en cuanto a eficacia/coste y poder plantear posibles vías de reutilización de las aguas. Esto daría lugar a un importante ahorro en el consumo de agua que, junto con la eliminación de los contaminantes, sería muy beneficioso desde el punto de vista de la protección del medioambiente y de la calidad de las aguas. Para conseguir este objetivo final, los objetivos específicos que se pretenden alcanzar son los siguientes:

- 1) Selección de herbicidas de diferente naturaleza química, teniendo en cuenta su utilización y dificultad de eliminación de las aguas. Caracterización físico-química de los contaminantes seleccionados. Los herbicidas seleccionados para este estudio han sido: amitrol (AMT), diurón (DRN), clopiralida (CLP) y fluroxipir (FLX).

- 2) Obtención de geles orgánicos (xerogeles y aerogeles) para ser usados como catalizadores en los procesos de fotodegradación de los herbicidas. Caracterización química y textural de los mismos.
- 3) Estudiar la fotooxidación de los contaminantes mediante radiación UV. Determinar la eficacia de procesos avanzados de oxidación basados en la utilización de radiación UV (UV/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈, UV/Na₂CO₃ y UV/Fe²⁺/H₂O₂) en la degradación de los herbicidas seleccionados; evaluándose la velocidad de degradación, evolución de carbono orgánico total, así como la determinación de los subproductos de reacción generados
- 4) Estudiar el papel que desempeñan los materiales empleados como catalizadores en los procesos basados en el uso simultáneo de gel orgánico y radiación ultravioleta para la eliminación de los herbicidas de las aguas.
- 5) Estudiar la fotooxidación de los herbicidas mediante el uso simultáneo de radiación solar simulada y los geles obtenidos.
- 6) Estudiar la influencia de diferentes variables operacionales (concentración de contaminante, pH, dosis de catalizador, composición de la matriz química del agua) en la eficiencia del proceso fotocatalítico de degradación de los herbicidas, evaluándose la velocidad de degradación, evolución de carbono orgánico total, así como la determinación de los subproductos de reacción generados.

- 7) Comparar la eficiencia de los diferentes procesos de tratamiento estudiados en la eliminación de herbicidas de aguas naturales (aguas superficiales, aguas subterráneas y aguas urbanas tratadas).

3. ESTRUCTURA

Los resultados experimentales obtenidos de esta Tesis y la discusión de los mismos se presentan en esta Memoria divididos en siete capítulos:

El **Capítulo I** está dedicado a la introducción del trabajo realizado en esta Tesis Doctoral, recogiendo en primer lugar la importancia del agua y los diferentes tipos de contaminación, centrándonos, a continuación, en la contaminación del agua por herbicidas y en los tratamientos de aguas basados en el uso de Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).

El presente capítulo (**Capítulo II**) se expone el planteamiento, los objetivos y la estructura de la presente Tesis Doctoral.

En el **Capítulo III** se estudia la eficacia de la radiación UV en la fotodegradación directa de cuatro herbicidas (AMT, CLP, FLX y DRN) con diferentes propiedades químicas y ampliamente utilizados para el control de las malas hierbas en una gran variedad de cultivos. En este estudio se compara su comportamiento fotoactivo en base a su naturaleza química y propiedades físicas y químicas de sus moléculas. Además, se analiza la influencia de distintas variables operacionales (concentración inicial de herbicida y pH del medio), así

como la evolución del carbono orgánico total (COT) durante la fotodegradación de los herbicidas y los subproductos de degradación. Un aspecto importante de este estudio es el análisis de la influencia del tipo de agua (agua ultrapura, agua del grifo y agua residual urbana tratada) en estos procesos de fotodegradación.

El **Capítulo IV** abarca el estudio de la fotodegradación y mineralización del herbicida amitrol en disolución acuosa mediante procesos avanzados de oxidación basados en el uso de la radiación UV (UV, UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈ y UV/Na₂CO₃) y analiza la influencia de distintas variables operacionales (concentración inicial de generadores de radicales, pH de la disolución y composición química del agua), la evolución de la concentración del COT durante la degradación del AMT y, por último, se estudiaron los subproductos de degradación obtenidos.

El **Capítulo V** se centra en el análisis de la influencia de la presencia de aerogeles y xerogeles orgánicos en la degradación y mineralización del herbicida amitrol en disolución acuosa mediante radiación UV. Para ello, se prepararon y caracterizaron diferentes geles orgánicos dopados con Fe, Co y Ni, analizando su fotoactividad para la degradación del AMT. También se estudió la influencia del catalizador metálico, usado en la polimerización de los geles, en las propiedades químicas y texturales de estos materiales, así como en su capacidad fotocatalítica. Por último, se estudia el mecanismo de actuación de estos geles en la degradación del herbicida.

En el **Capítulo VI** se estudia la influencia de distintas variables operacionales en el proceso de fotodegradación, incluyendo la concentración inicial de herbicida y concentración de catalizador, pH del medio, fuerza iónica, materia orgánica natural, intensidad de la luz y presencia de TiO₂. Se analiza la evolución del COT y la toxicidad del medio durante la fotodegradación del AMT usando un xerogel de níquel como fotocatalizador. Por último, otro objetivo de este estudio ha sido analizar la influencia de la naturaleza química del agua (ultrapura, grifo y agua residual urbana tratada) en dicho proceso de fotodegradación.

Finalmente, en el **Capítulo VII** se analiza la eficacia de la radiación solar en la fotodegradación directa de DRN y en su degradación fotocatalítica, utilizándose un xerogel de níquel como material fotoactivo. Se estudia la influencia de distintas variables operacionales (concentración inicial de herbicida, pH del medio y presencia de sustancias interferentes), así como la evolución de la concentración del COT durante el proceso de fotodegradación. Por último, también se analiza la influencia de diferentes tipos de agua (ultrapura, grifo y agua residual urbana tratada) en la fotodegradación del herbicida.

Como resultado del trabajo de investigación realizado durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, hasta la fecha, se han publicado los siguientes artículos:

- [1] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A.J. Mota, Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of

operational variables and solution chemistry, Chem. Eng. J. 255 (2014) 307-315.

- [2] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Effect of HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^\bullet$ radicals on the photodegradation of the herbicide amitrole by UV radiation in aqueous solution, Chem. Eng. J. 267 (2015) 182-190.
- [3] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.A. Fontecha-Cámara, Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters, Appl. Catal. B: Environ. 181 (2016) 94-102.
- [4] M. A. Álvarez, F. Orellana-García, M. V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Influence of operational parameters on photocatalytic amitrole degradation using nickel organic xerogel under UV irradiation, Arab. J. Chem. (2017). doi: 10.1016/j.arabjc.2016.10.005. En prensa.

Los resultados más relevantes de esta Tesis se han presentado en los siguientes congresos nacionales e internacionales:

- XXXIX Reunión Ibérica de Adsorción (XXXIX-RIA). Baeza, Septiembre de 2014.
- Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, Julio de 2015.

- XIII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). Alicante, Septiembre de 2015.
- International Meeting of New Strategies in Bioremediation Processes (BioRemid2017). Granada, Marzo de 2017.

Capítulo III

FOTODEGRADACIÓN DE HERBICIDAS DE DIFERENTE NATURALEZA QUÍMICA EN DISOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA. EFECTOS DE LAS VARIABLES OPERACIONALES Y DE LA QUÍMICA DE LA DISOLUCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, y con objeto de conseguir un máximo rendimiento en los cultivos, el empleo de herbicidas ha dado lugar a un uso generalizado de los mismos. Las principales fuentes de contaminación del agua por herbicidas provienen de las prácticas agrícolas, del lavado de envases y equipos de aplicación de herbicidas, y de las aguas residuales procedentes de industrias agrícolas y plantas de fabricación de herbicidas. Los herbicidas constituyen un grave problema medioambiental debido a su toxicidad y persistencia [1-6].

Debido a las restricciones medioambientales cada vez más estrictas respecto a la presencia de estos contaminantes en efluentes y en sistemas naturales, surge la necesidad de contar con tecnologías de tratamiento que permitan minimizar los riesgos ambientales a costes razonables. Los procesos y tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas disminuyen de forma significativa los niveles de contaminación de las aguas pero no lo suficiente como para cumplir con los niveles permitidos, cada vez más estrictos, por las normativas vigentes. Además, los tratamientos basados en la adsorción, floculación e intercambio iónico no resultan totalmente efectivos ya que no destruyen el contaminante sino que los transfieren a una fase sólida, requiriendo por tanto otro tratamiento posterior [7,8]. Por otra parte, los tratamientos biológicos resultan a menudo ineficaces debido al carácter refractario de los contaminantes, los cuales pueden ser tóxicos para los microorganismos usados en dichos tratamientos [9,10].

La resistencia de algunos compuestos a los tratamientos convencionales de depuración ha incentivado la investigación de métodos alternativos, tales como la fotodegradación. En esta técnica se aplica energía radiante al sistema, produciendo moléculas electrónicamente excitadas en diferentes estados que pueden sufrir homólisis, heterólisis o fotoionización. Además, la absorción de luz en el rango de la radiación visible y/o ultravioleta (UV), puede modificar la energía interna de las moléculas, produciendo transiciones electrónicas entre ellas [11].

La radiación UV ha sido propuesta como un método efectivo para eliminar herbicidas del agua [2,12]. La mayoría de los herbicidas son fotoactivos, lo cual es debido a que, en general, estos compuestos contienen anillos aromáticos, heteroátomos y otros grupos funcionales en sus estructuras, que los hacen susceptibles de absorber radiación UV-vis (fotólisis directa) o de reaccionar con especies fotosensibilizadoras capaces de inducir la fotodegradación de los herbicidas en agua (fotólisis indirecta) [13].

Hasta la fecha existen varios estudios sobre la degradación/eliminación de herbicidas del agua mediante fotólisis UV, tanto directa como indirecta. Los herbicidas más estudiados por estos dos métodos han sido principalmente los del tipo fenilurea, y de este grupo destacan el diurón (DRN) y la atrazina [2,10,12,14-21]. Sin embargo, hasta la fecha son muy pocos los estudios llevados a cabo sobre el uso de estos métodos para la eliminación de las aguas de otros pesticidas que son ampliamente usados en agricultura, como por ejemplo: amitrol (AMT), fluroxipir (FLX) o clopiralida (CLP), [5,22-26], a pesar de haber sido detectados

en varias ocasiones en distintos tipos de aguas (subterráneas, superficiales e incluso en agua del grifo). Catasnini et al. [23] estudiaron la degradación fotoquímica del AMT por excitación de acuocomplejos de Fe (III); bajo las condiciones experimentales empleadas, la degradación total se obtuvo después de 10 h de irradiación, mientras que la mineralización de la disolución se alcanzaba a las 160 horas. Aramendia et al. [24] estudiaron la fotodegradación del FLX con y sin catalizador (TiO₂). Bajo las condiciones de estudio, la mineralización completa del herbicida se alcanzó en presencia de catalizador después de 240 min de radiación UV; sin embargo, en ausencia de catalizador (fotólisis directa) este herbicida prácticamente no se eliminaba. Los estudios llevados a cabo sobre la degradación de CLP [5,22,25,26] han mostrado que la degradación fotocatalítica es mucho más efectiva que la fotólisis directa, siendo la velocidad de descomposición de la CLP por fotólisis directa considerablemente más lenta (aproximadamente 5 veces menor). Otro aspecto muy poco estudiado hasta la fecha ha sido la influencia del tipo de agua en los procesos de fotodegradación; de hecho, sólo ha sido estudiado en los herbicidas tipo fenil-urea [2,17].

De acuerdo con lo expuesto, el objetivo del presente capítulo es analizar la eficacia de la radiación UV en la fotodegradación directa de cuatro herbicidas (AMT, CLP, FLX y DRN) con diferentes características químicas y ampliamente utilizados para el control de las malas hierbas en una amplia variedad de cultivos [14,15,23,24,27,28], y comparar su comportamiento fotoactivo en base a su naturaleza química y propiedades físicas y químicas de sus moléculas. Además, se analizará la influencia de distintas variables operacionales (concentración inicial de herbicida y pH del medio), así como la evolución del carbono orgánico total

(COT) durante la fotodegradación de los herbicidas y los subproductos de fotodegradación. Un aspecto importante de este estudio será el análisis de la influencia del tipo de agua (agua ultrapura, agua del grifo y agua residual urbana tratada) en estos procesos de fotodegradación, dado que los pesticidas seleccionados han sido detectados en varias ocasiones en el suministro de agua potable y en aguas subterráneas [5,29,30].

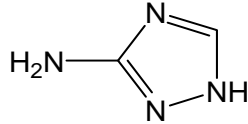
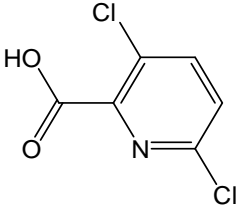
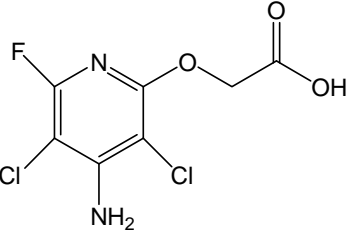
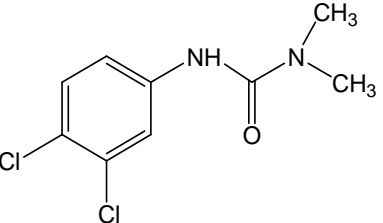
2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. REACTIVOS

Todos los productos químicos utilizados (ácido fosfórico, fosfato sódico monobásico, fosfato sódico dibásico, nitrito sódico, hidróxido sódico y acetonitrilo) fueron suministrados por Sigma-Aldrich con una pureza de grado analítico. Las disoluciones empleadas fueron preparadas con agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q (18.2 M Ω .cm).

Los herbicidas seleccionados (AMT, CLP, FLX y DRN) fueron suministrados por Sigma-Aldrich con grado de reactivo analítico. En la Tabla III.1 se recogen algunas de las propiedades químicas de estos herbicidas. Todos los herbicidas fueron caracterizados mediante valoración potenciométrica [31,32], con objeto de determinar sus diagramas de distribución de especies en función del pH de la disolución.

Tabla III.1. Propiedades químicas de los herbicidas.

Herbicida	Estructura	Fórmula molecular	Peso molecular g/mol	Solubilidad en agua mg/L	pK ₁	pK ₂
AMT		C ₂ H ₄ N ₄	84.1	28 × 10 ⁴	4.3	10.4
CLP		C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂	192.0	10 × 10 ²	2.3	---
FLX		C ₇ H ₅ Cl ₂ FN ₂ O ₃	255.0	91	3.5	10.9
DRN		C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.1	42	3.7	---

2.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE IRRADIACION UV

En los experimentos de fotodegradación se utilizó un reactor de laboratorio UV System 3 (UV Consulting Peschl). El reactor usado estaba formado por un contactor cilíndrico de vidrio de 1000 mL de capacidad provisto de una lámpara de mercurio de baja presión (TNN 15/32, potencia nominal de 15 W), que emite radiación monocromática a 254 nm. El reactor se llenó con aproximadamente 700 mL de una disolución del herbicida. En cada experimento, después de estabilizar la lámpara y controlar la temperatura (25 °C), se puso en marcha el fotoreactor y se extrajeron alícuotas de la disolución a diferentes intervalos de tiempo, con objeto de evaluar la concentración del herbicida y el carbono orgánico total (COT).

Los experimentos de fotodegradación se llevaron a cabo para determinar la influencia de la variación de las concentraciones iniciales de los herbicidas y de los valores de pH inicial de la disolución en el proceso de eliminación de estos contaminantes a partir de las disoluciones acuosas.

La influencia de la composición química del agua en la fotodegradación del herbicida fue estudiada utilizando agua ultrapura, agua del grifo y agua residual urbana tratada de la ciudad de Jaén. Después de llevar a cabo la caracterización de las aguas, estas se filtraron y almacenaron en el frigorífico hasta su uso. En la Tabla III.2 se muestran las características químico-físicas de los distintos tipos de agua empleados en este estudio.

Tabla III.2. Características químico-físicas de los distintos tipos de agua empleados.

Agua	pH	TOC	T*	[HCO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[NO ₃ ⁻]	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]
				mg/L	%	mg/L		
Ultrapura	6.1	0.0	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Grifo	8.0	0.0	99.1	245.0	10.2	12.5	86.1	11.2
Residual urbana tratada	8.1	14.2	68.9	290.6	97.6	25.3	119.9	11.2

* Transmitancia (%) a 254 nm

2.3. METODOS ANALITICOS

Las concentraciones de AMT, CLP, FLX y DRN fueron determinadas usando un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) de la casa Thermo-Fisher, equipado con un detector de fotodiodo UV8000. La columna cromatográfica utilizada fue una columna Hypersil GOLD 250 × 4.6 mm. La fase móvil utilizada estaba formada por una mezcla de acetonitrilo y agua ultrapura (35:65 v/v para AMT; 30:70 v/v para CLP; 50:50 v/v para FLX y 65:35 v/v para DRN); el agua ultrapura se acidificó hasta obtener una disolución de ácido fosfórico al 0.1 %. El flujo utilizado fue de 1 mL/min y el volumen de inyección fue de 20 µL en todos los casos. Las longitudes de onda del detector se fijaron a 202, 220, 210 y 248 nm para AMT, CLP, FLX y DRN respectivamente.

La atrazina se usó como actinómetro para determinar la energía radiante de la lámpara [24]. La concentración de atrazina se determinó mediante HPLC usando el mismo equipo de HPLC empleado en la determinación de los herbicidas. El análisis cromatográfico se llevó a cabo en modo isocrático utilizando una fase móvil formada por una mezcla de acetonitrilo y agua ultrapura (50:50 v/v), con un flujo de 1 mL/min.

La mineralización de los herbicidas se determinó mediante la medida del COT. Para ello se utilizó un analizador Shimadzu V-CSH con un automuestreador ASI-V, de este modo se calculó el COT presente en las muestras de agua restando el carbono inorgánico del valor del carbono total.

La detección de los subproductos de degradación de los herbicidas en las aguas se realizó usando un sistema de HPLC acoplado a microOTOF (Bruker Daltonics, Bremen, Alemania) y a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo acelerado-ortogonal (oaTOF-MS), equipado con un sistema de ionización por electrospray (ESI).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. FOTODEGRADACION DIRECTA DE LOS HERBICIDAS

Antes de llevar a cabo los experimentos de fotodegradación de los herbicidas con radiación UV, se comprobó que su degradación con la luz solar fue

despreciable durante el tiempo que duraron los experimentos en presencia de radiación UV.

En la Figura III.1 se muestran las cinéticas de fotodegradación de cada uno de los herbicidas empleados. En ella se puede observar que la velocidad de degradación de los herbicidas sigue el orden $DRN > FLX > CLP \gg AMT$, alcanzándose un porcentaje de degradación del 98-100% a los 15 min de tratamiento para DRN y FLX y a los 30 min en el caso de CLP. Sin embargo, en el caso de AMT, el porcentaje de degradación obtenido no supera el 80 %, incluso después de 120 min de irradiación.

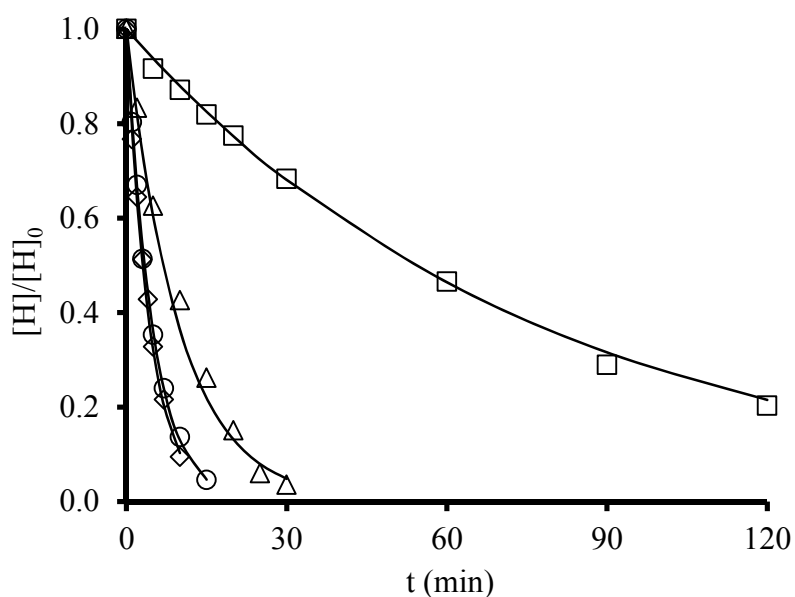


Figura III.1. Cinéticas de eliminación de los herbicidas mediante fotodegradación UV. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Herbicida}]_0 = 25\text{ mg/L}$; (\square) AMT, (\triangle) CLP, (\circ) FLX y (\diamond) DRN.

Las cinéticas de fotodegradación obtenidas se ajustaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden y, por aplicación de este modelo, se determinó la constante velocidad de fotodegradación de los herbicidas (Tabla III.3). La Ecuación (III.1) se empleó para determinar el rendimiento cuántico (ϕ) para cada herbicida estudiado [34]:

$$k_{\lambda} = 2.303 \cdot E_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda} \cdot \phi_{\lambda} \quad (\text{III.1})$$

donde k_{λ} es la constante de velocidad de fotodegradación (s^{-1}), E_{λ} es la tasa de energía emitida, la cual corresponde al flujo de fotones emitido por la lámpara ($\text{Einstein} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$), ε_{λ} es el coeficiente de absorción molar a la longitud de onda considerada ($m^2 \cdot mol^{-1}$) y ϕ_{λ} es el rendimiento cuántico ($mol \cdot \text{Einstein}^{-1}$). La tasa de energía emitida por la lámpara se determinó por actinometría, utilizando una disolución de atrazina $5 \mu\text{M}$ como actinómetro [33] y obteniéndose una energía de $1.28 \times 10^{-4} \text{ Einstein} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ para la lámpara utilizada. Para ello, se tomó un valor de $0.046 \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$ como rendimiento cuántico de la atrazina y un coeficiente de absorción molar de $386 \text{ m}^2 \cdot mol^{-1}$ a la longitud de onda de 254 nm [16].

En la Tabla III.3 se muestran los datos de los parámetros descritos anteriormente, a diferentes tiempos de irradiación para cada herbicida. Se observa que el rendimiento cuántico obtenido está comprendido entre $1.27 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$ para DRN y $6.77 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$ para CLP. Así, el herbicida que presenta el menor rendimiento cuántico fue el DRN, con un valor similar al encontrado por otros autores [2,35].

Tabla III.3. Parámetros obtenidos de la fotodegradación de los herbicidas (H) a partir de irradiación UV directa.

Herbicida	H _{degradado} 10 min %	k min ⁻¹	ϵ m ² ·mol ⁻¹	ϕ mol·Einstein ⁻¹	k' _E m ² ·Einstein ⁻¹	R ₂₅₄ %
AMT	12.8	0.013	15.1	4.78×10^{-2}	1.67	0.18
CLP	57.4	0.101	84.5	6.77×10^{-2}	13.17	1.39
FLX	86.3	0.205	214.2	5.39×10^{-2}	26.61	2.79
DRN	90.5	0.220	983.7	1.27×10^{-2}	28.68	3.00

Con el objeto de establecer de forma teórica algún tipo de correlación entre la estructura molecular de los herbicidas y sus rendimientos cuánticos, se calcularon los estados fundamentales de estas sustancias, así como los correspondientes tripletes. Todos los cálculos teóricos se llevaron a cabo a nivel de la teoría del funcional de la densidad (TFD) utilizando el funcional de intercambio-correlación híbrido B3LYP [36-38], tal y como se aplica en el programa Gaussian 09 [39]. El conjunto base 6-311+G(d,p) fue usado para todos los átomos. Los cálculos fueron llevados a cabo con el confórmero más estable. Las energías, las coordenadas cartesianas para los confórmeros más estables de los compuestos estudiados y las superficies orbitales HOMO/LUMO aparecen recogidas en el Anexo I. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.4.

Tabla III.4. Energías HOMO y LUMO (en Hartrees), diferencia energética HOMO-LUMO (en Kcal·mol⁻¹) para el estado basal singlete y el primer estado triplete.

Herbicida	Singlete ^{a)}			Triplete		
	E _{LUMO}	E _{HOMO}	ΔE _{LUMO-HOMO}	E _{LUMO}	E _{HOMO}	ΔE _{LUMO-HOMO}
AMT	-0.00234	-0.22168	+137.6	-0.00626	-0.10515	+62.1
CLP	-0.10274	-0.28866	+116.7	-0.19942	-0.28009	+50.6
FLX	-0.03694	-0.25200	+135.0	-0.17514	-0.26186	+54.4
DRN	-0.03665	-0.23137	+122.2	-0.26400	-0.14443	+75.0

^{a)}Para el conformero más estable

Cuando se relacionan los datos de la Tabla III.4 con los rendimientos cuánticos (Tabla III.3), se observa que estos rendimientos aumentan a medida que disminuye la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO de los estados triplete, sugiriendo que la especie activa en la fotodegradación de estos herbicidas sea un estado excitado de mayor energía.

Los datos recogidos en la Tabla III.3 indican que AMT es el herbicida que presenta, con diferencia, la constante de velocidad de fotodegradación más baja, 0.013 min⁻¹, por el contrario el DRN presenta la constante más alta, con un valor de 0.220 min⁻¹. Puesto que DRN tiene el menor rendimiento cuántico de los cuatro herbicidas, su mayor constante de velocidad de fotodegradación es debida a su elevado valor del coeficiente de absorción molar (983.7 m²·mol⁻¹). Como también se muestra en la Tabla III.3, el porcentaje de degradación, transcurridos

10 min de irradiación, fue de 90.5 % para el DRN frente a un 12.8 % para el caso del AMT.

La estructura y las características químicas de las moléculas de los herbicidas juegan un papel determinante en su proceso de fotodegradación. Así, una vez iniciado el proceso de degradación, etapa estrechamente relacionada con el rendimiento cuántico del herbicida, la velocidad del proceso de degradación dependerá de la labilidad de las moléculas frente al ataque de los radicales formados, la cual es función de la composición molecular de cada herbicida que determina el carácter electrón donante o electrón aceptor de los diferentes sustituyentes y el anillo aromático/pirimidínico del herbicida (Tabla III.1).

Otro aspecto importante en las reacciones radicalarias es la compactación de la molécula; así, el orden en la velocidad de degradación de los cuatro herbicidas (DRN > FLX > CLP >> AMT) (Tabla III.3) puede estar relacionado con la longitud de la cadena de sus moléculas, que disminuye en el mismo orden, y con su compactación, que aumenta en el mismo sentido. Estas tendencias vienen justificadas por el hecho de que, en general, a medida que aumenta la compactación de la molécula, ésta será menos atacada por los radicales inicialmente formados.

Desde un punto de vista comparativo, es frecuente utilizar la constante de velocidad de fotodegradación aparente normalizada por la energía de la lámpara, k'_E ($\text{m}^2 \cdot \text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$), $k'_E = k_\lambda / E_\lambda$, ya que esta constante es independiente de las fluctuaciones en la energía irradiada por la lámpara y permite comparar

directamente las constantes de velocidad obtenidas con diferentes fotoreactores [40]. Los valores de k'_E están comprendidos entre 1.67 y 28.68 $\text{m}^2 \cdot \text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ correspondientes a AMT y DRN, respectivamente (Tabla III.3).

El porcentaje de eliminación de los herbicidas para una dosis de irradiación de $400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ (R_{254}) determina la aplicabilidad de la radiación UV en la fotodegradación de los herbicidas en las condiciones reales de una planta de tratamiento. Para ello, se ha tomado como referencia el valor de $400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ para la dosis irradiada, valor mínimo recomendado por diferentes organismos europeos para la desinfección de aguas [41-44]. En nuestro caso, con la lámpara utilizada, el tiempo necesario para alcanzar la citada dosis de irradiación es de 8.3 segundos, siendo la energía radiante equivalente de $1.06 \times 10^{-3} \text{ Einstein} \cdot \text{m}^{-2}$ para la longitud de onda de 254 nm.

Los valores de R_{254} (Tabla III.3) varían en el orden $\text{DRN} > \text{FLX} > \text{CLP} \gg \text{AMT}$, siendo el valor muy bajo en el caso del AMT, lo que indica que la dosis usada habitualmente para la desinfección de aguas no es suficiente para la eliminación de este herbicida y sugiere la necesidad de mayores dosis de irradiación UV o mayores tiempos de exposición mediante fotólisis directa.

La Figura III.2 muestra la evolución del COT durante el proceso de fotodegradación de los cuatro herbicidas hasta un tiempo de irradiación de 120 min. Como se puede observar, para el caso del AMT, el porcentaje de COT mineralizado es inferior al porcentaje de AMT eliminado (Figura III.1), indicando la formación de productos intermedios durante la fotodegradación del AMT y que,

por tanto, no se produce una mineralización completa de los mismos después de 120 min de tratamiento.

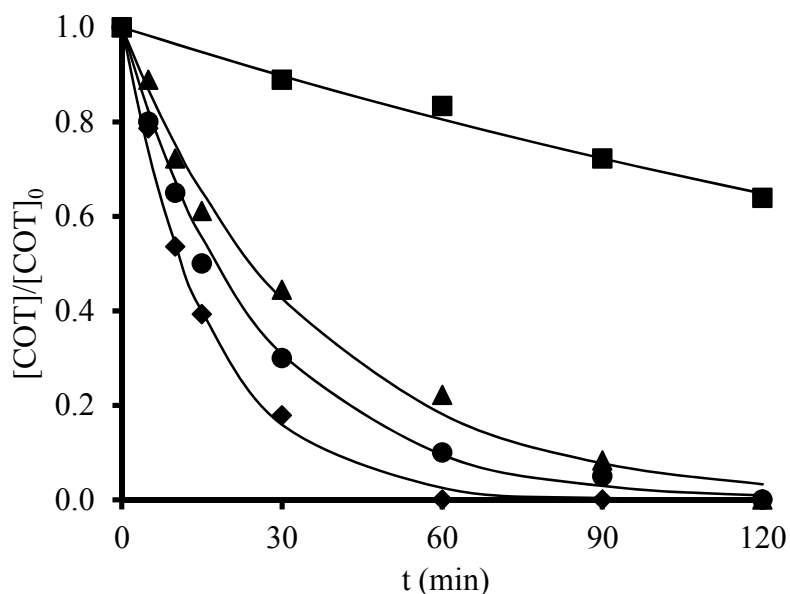


Figura III.2. Evolución de la concentración relativa de COT durante la fotodegradación del herbicida. $[\text{Herbicida}]_0 = 25 \text{ mg/L}$; (■) AMT, (▲) CLP, (●) FLX y (◆) DRN.

Para el resto de los herbicidas, el porcentaje de eliminación (Figura III.1) es mayor que el porcentaje de COT eliminado (Figura III.2) para un mismo tiempo de irradiación, pero al aumentar el tiempo de irradiación se consigue una mineralización completa del herbicida, 60 min para DRN y 120 min para CLP y FLX. Estos resultados indican que los cuatro herbicidas son inicialmente degradados a subproductos de menor peso molecular que, posteriormente, continúan degradándose hasta CO_2 en presencia de radiación UV. Estos resultados

son de gran interés puesto que ponen de manifiesto que los herbicidas pueden degradarse completamente a CO₂ y, por lo tanto, eliminar por completo su efecto contaminante.

3.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE HERBICIDA

Para estudiar el efecto de la concentración inicial de herbicida en el proceso de fotólisis se han empleado, dependiendo de la solubilidad de cada herbicida, diferentes rangos de concentraciones iniciales: 5-90 mg/L para AMT, 15-90 mg/L para CLP, 15-50 mg/L para FLX y 15-35 mg/L para DRN. Las cinéticas de fotodegradación de los cuatro herbicidas en función de su concentración inicial se recogen en la Figura III.3. En la Tabla III.5 se muestran, a título de ejemplo, los valores de los parámetros cinéticos de la fotodegradación de CLP para diferentes concentraciones iniciales de CLP.

Tabla III.5. Influencia de la concentración inicial de CLP en sus parámetros cinéticos de fotodegradación. Tiempo de irradiación 30 min.

C ₀ mg/L	k min ⁻¹	t _{1/2} min	CLP ₃₀ %	COT ₃₀ %	R ₂₅₄ %
15	0.147	5.2	98.7	75.0	2.02
25	0.101	8.2	96.4	56.5	1.39
35	0.058	12.3	86.7	42.4	0.81
50	0.025	26.0	58.2	37.0	0.35
90	0.009	---	23.8	14.1	0.12

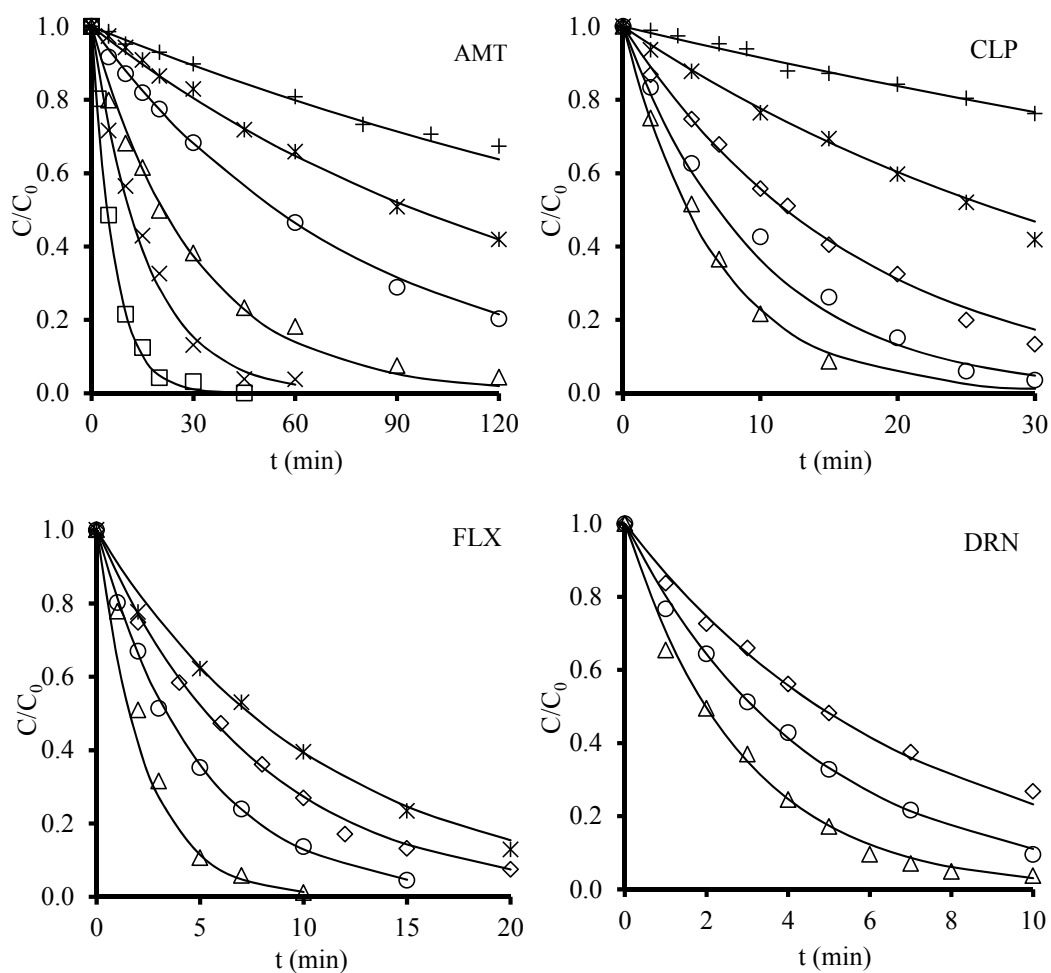


Figura III.3. Cinéticas de degradación de los herbicidas en función de la concentración inicial. (\square) 5 mg/L; (\times) 10 mg/L; (\triangle) 15mg/L; (\circ) 25 mg/L; (\diamond) 35 mg/L; ($*$) 50 mg/L; ($+$) 90 mg/L.

Un incremento de la concentración inicial de CLP produce una disminución de la constante de velocidad de degradación, lo cual está relacionado con la energía absorbida por cada molécula de CLP. Así, puesto que la energía de

radiación depositada en el medio por unidad de volumen es constante, las moléculas de CLP podrán aceptar más energía radiante a medida que su concentración es menor. El mismo comportamiento se observa en los valores de porcentaje de COT eliminado y en los de porcentaje de CLP degradado (Tabla III.5). Además, existe un aumento considerable en el tiempo requerido para degradar el 50 % de la concentración inicial de CLP ($t_{1/2}$). Los resultados obtenidos para el resto de los herbicidas estudiados (Tablas III.6-III.8) son similares a los obtenidos para CLP.

Tabla III.6. Influencia de la concentración inicial de AMT en sus parámetros cinéticos de fotodegradación. Tiempo de irradiación 120 min.

C_0 mg/L	k min^{-1}	$t_{1/2}$ min	AMT ₁₂₀ %	COT ₁₂₀ %	R ₂₅₄ %
5	0.151	4.9	100	66.7	2.07
10	0.063	12.4	100	50.0	0.86
15	0.033	19.9	95.6	46.2	0.45
25	0.013	55.2	79.7	36.8	0.18
50	0.007	92.9	58.1	18.4	0.10
90	0.004	---	32.6	2.9	0.05

Tabla III.7. Influencia de la concentración inicial de FLX en sus parámetros cinéticos de fotodegradación. Tiempo de irradiación 15 min.

C_0 mg/L	k min^{-1}	$t_{1/2}$ min	FLX ₁₅ %	COT ₁₅ %	R ₂₅₄ %
15	0.434	2.0	100	63.6	5.82
25	0.205	3.2	95.4	54.5	2.79
35	0.130	5.5	86.9	46.4	1.78
50	0.093	7.7	76.6	41.5	1.28

Tabla III.8. Influencia de la concentración inicial de DRN en sus parámetros cinéticos de fotodegradación. Tiempo de irradiación 15 min.

C_0 mg/L	k min^{-1}	$t_{1/2}$ min	DRN ₁₀ %	COT ₁₀ %	R ₂₅₄ %
15	0.350	2.0	96.3	42.1	4.72
25	0.220	3.1	90.5	48.4	3.00
35	0.146	4.8	73.2	48.8	2.00

En la Figura III.4 se muestra, a título de ejemplo, la variación del porcentaje de CLP eliminado y la reducción del COT inicial después de 30 min de tratamiento, para las diferentes concentraciones iniciales de CLP empleadas.

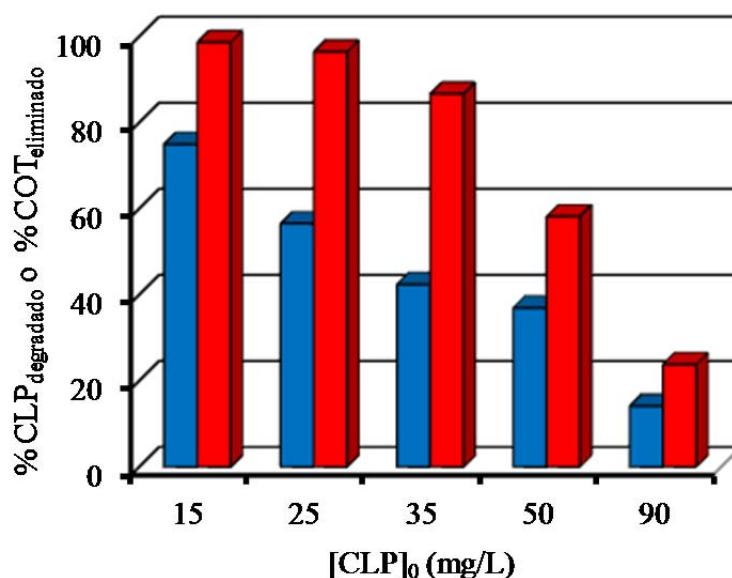


Figura III.4. Porcentaje de CLP degradado en función de la concentración inicial para un tiempo de tratamiento de 30 min (■). Porcentaje de reducción del COT inicial (■).

Los resultados obtenidos indican que el porcentaje de mineralización disminuye al aumentar la concentración inicial de CLP, pasando de un 75 % a un 14.1 % al aumentar la concentración inicial de 15 a 90 mg/L. Sin embargo, aunque durante el tiempo de radiación (30 min) la concentración de CLP disminuye considerablemente, no se produce la mineralización de los subproductos en la extensión deseada, obteniéndose subproductos de menor peso molecular que la CLP, lo cuales permanecen en el medio durante el tratamiento. Los resultados obtenidos para los otros tres herbicidas (Figura III.5) son similares a los expuestos para la CLP.

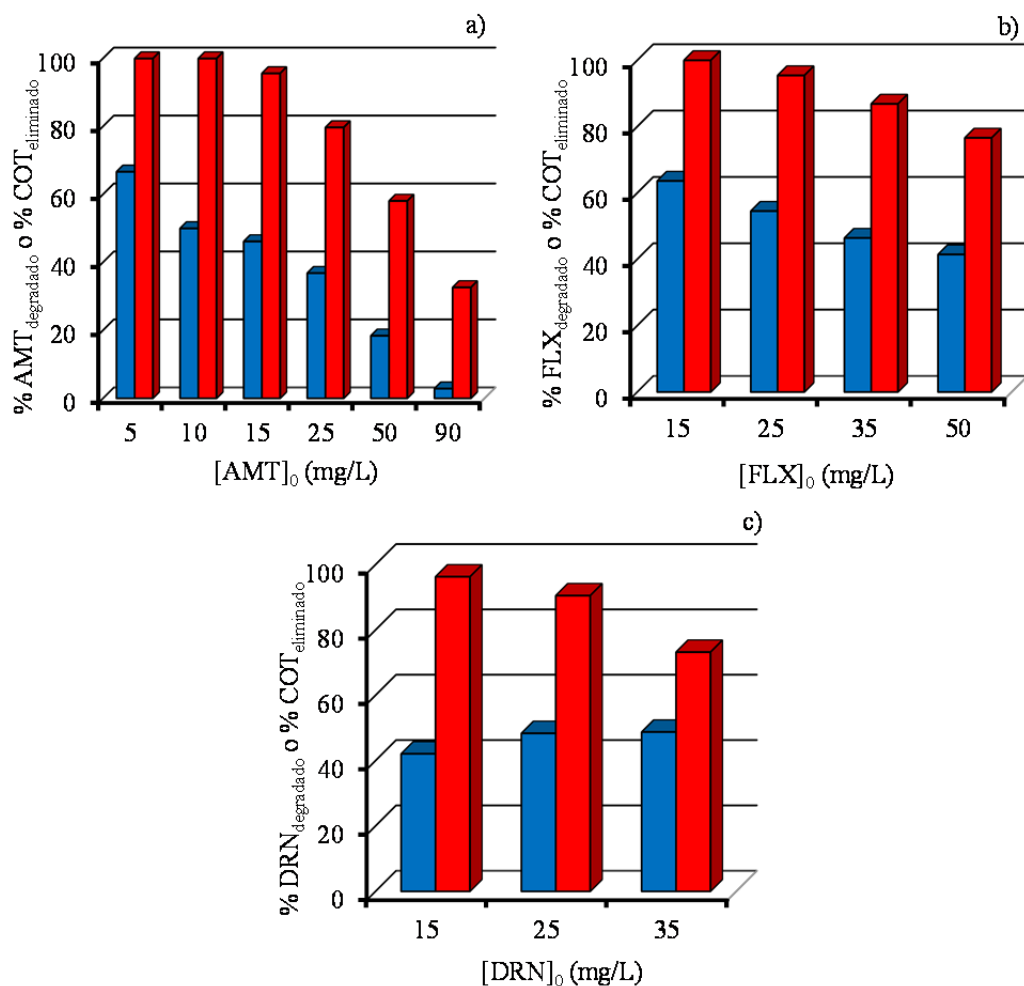


Figura III.5. Porcentaje de herbicida degradado en función de la concentración inicial (■). Porcentaje de reducción en el COT inicial (■). a) AMT, b) FLX y c) DRN.

3.3. INFLUENCIA DEL pH

Para analizar la influencia del pH del medio en la fotodegradación de los herbicidas seleccionados, se realizaron experimentos en un rango de pH comprendido entre 2 y 12. Los valores de pH se seleccionaron atendiendo al pK_a y al diagrama de distribución de especies de cada herbicida (Figura III.6). Las cinéticas de degradación de los cuatro herbicidas en función del pH del medio se muestran en la Figura III.7.

Las constantes de velocidad de degradación obtenidas (Figura III.6), indican que el proceso de fotodegradación presenta una elevada dependencia del pH, estando generalmente favorecido a valores de pH en los cuales los herbicidas se encuentran en forma iónica. De esta manera, en el caso del AMT, DRN y CLP se produce una disminución de la constante de velocidad de fotodegradación cuando se encuentran en forma neutra, es decir, a pH 7. Por el contrario, cuando la molécula se encuentra cargada, positivamente a pH 2 o negativamente a pH 12, la constante de velocidad de fotodegradación es mayor. Estos resultados ponen de manifiesto la gran sensibilidad de las reacciones radicalarias, que tienen lugar en la degradación de los herbicidas, tanto a las especies moleculares del herbicida presente como a la química de la disolución.

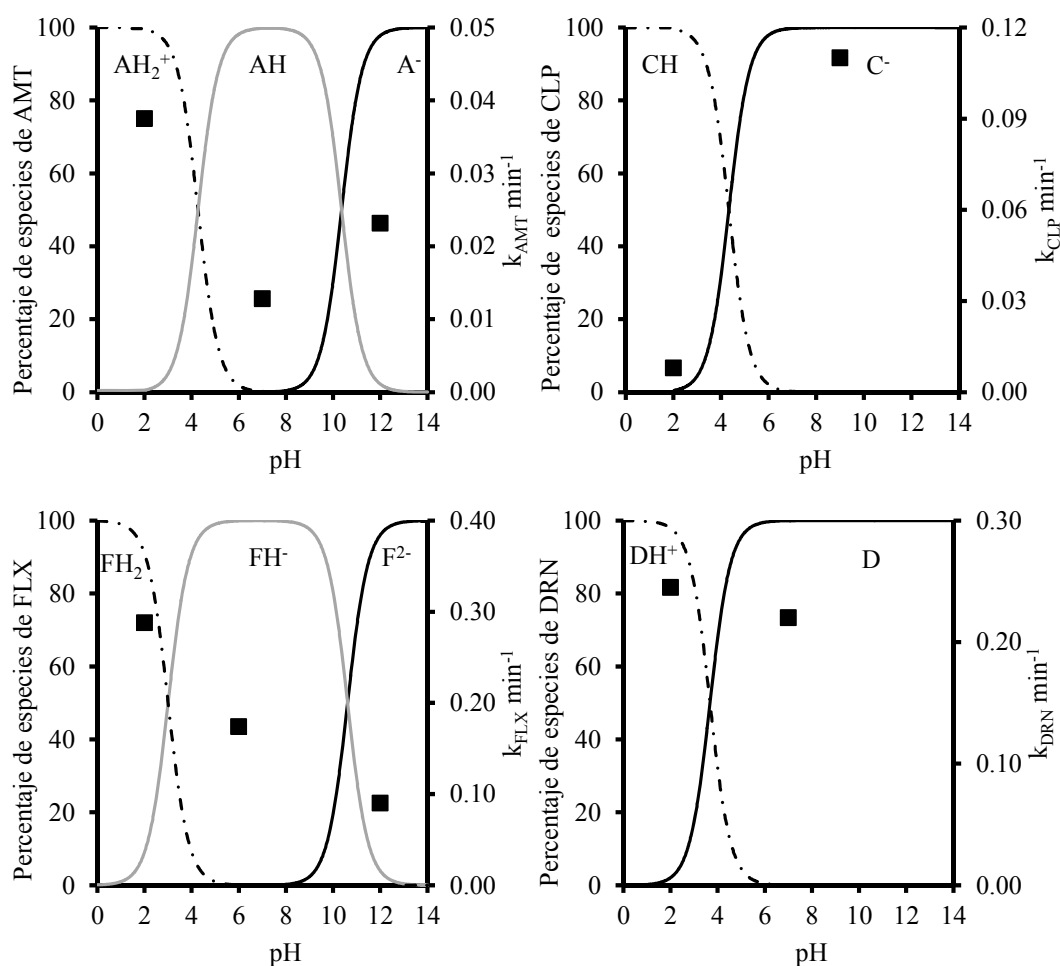


Figura III.6. Diagramas de distribución de especies de los herbicidas e influencia del pH de la disolución en la fotodegradación de los herbicidas mediante radiación UV. $[\text{Herbicida}]_0 = 25 \text{ mg/L}$.

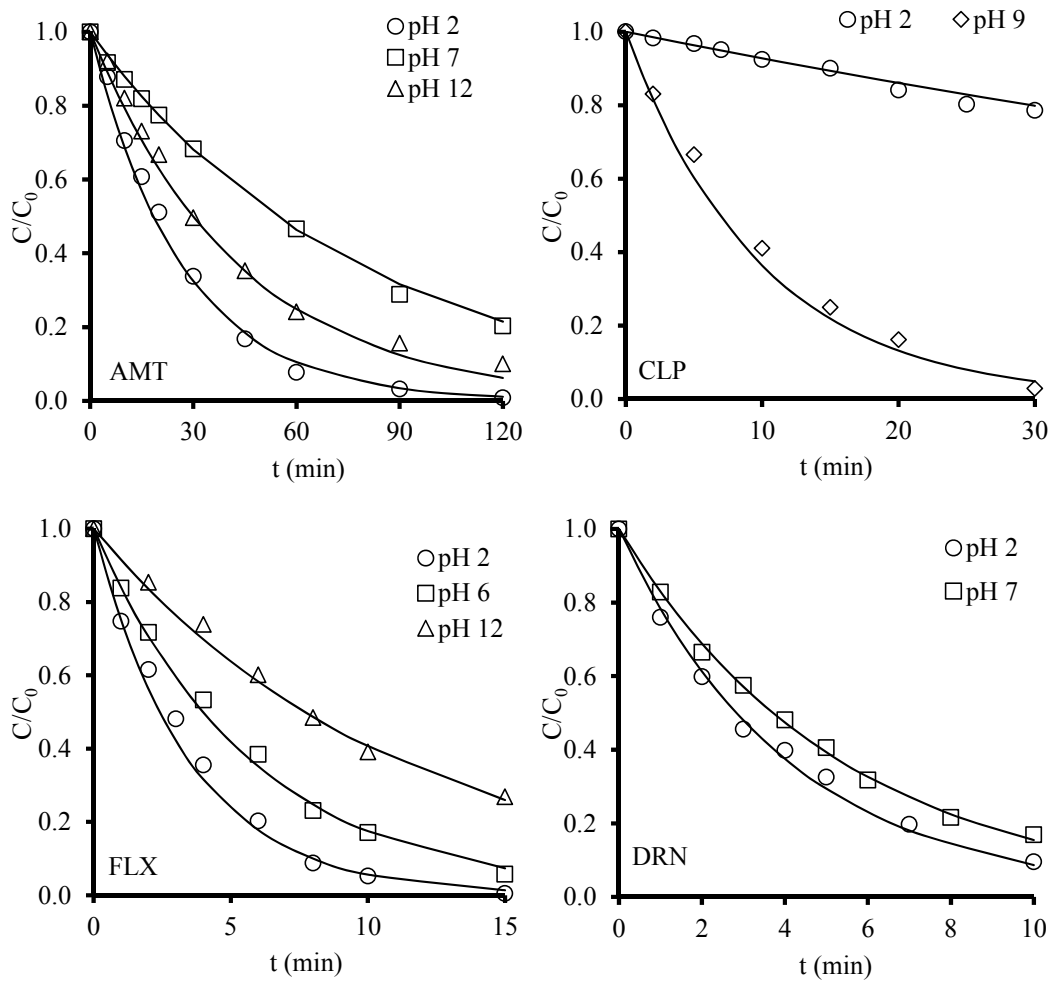


Figura III.7. Influencia del pH de la disolución en las cinéticas de fotodegradación de los herbicidas. $[\text{Herbicida}]_0 = 25 \text{ mg/L}$.

3.4. INFLUENCIA DEL TIPO DE AGUA

Para estudiar la aplicabilidad del uso de la radiación UV en la eliminación de herbicidas de los distintos tipos de aguas en las que se pueden encontrar, se ha analizado la influencia de la composición química de estas aguas durante la fotodegradación de los herbicidas. Para ello, se han realizado experimentos usando aguas de diferente composición química: agua ultrapura, agua del grifo y agua residual urbana tratada. Los resultados del análisis de la composición química de estas aguas se recogen en la Tabla III.2. En la Figura III.8 se representan las cinéticas de fotodegradación de los cuatro herbicidas en dichas aguas.

En la Tabla III.9 se recogen las constantes de velocidad, porcentajes de degradación y mineralización de los cuatro herbicidas en las aguas consideradas. Como se observa en la Tabla III.2, los valores de transmitancia varían en función del tipo de agua, siendo de un 100 % en el caso del agua ultrapura y de un 68.9 % para el agua residual urbana tratada. Los resultados recogidos en la Tabla III.9 indican que, en general, la degradación es más rápida en agua ultrapura, seguida por el agua del grifo y el agua residual urbana tratada, tal y como se deduce a partir de los valores de las constante de velocidad de fotodegradación, presentando, por ejemplo, para el caso del DRN, valores de 0.220 min^{-1} , 0.194 min^{-1} y 0.114 min^{-1} cuando se emplea agua ultrapura, del grifo y residual urbana tratada, respectivamente. Este comportamiento puede ser debido, principalmente, a la ausencia en el agua ultrapura de compuestos orgánicos e inorgánicos que

puedan consumir radiación UV. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores para el caso de DRN y otros herbicidas [17,45].

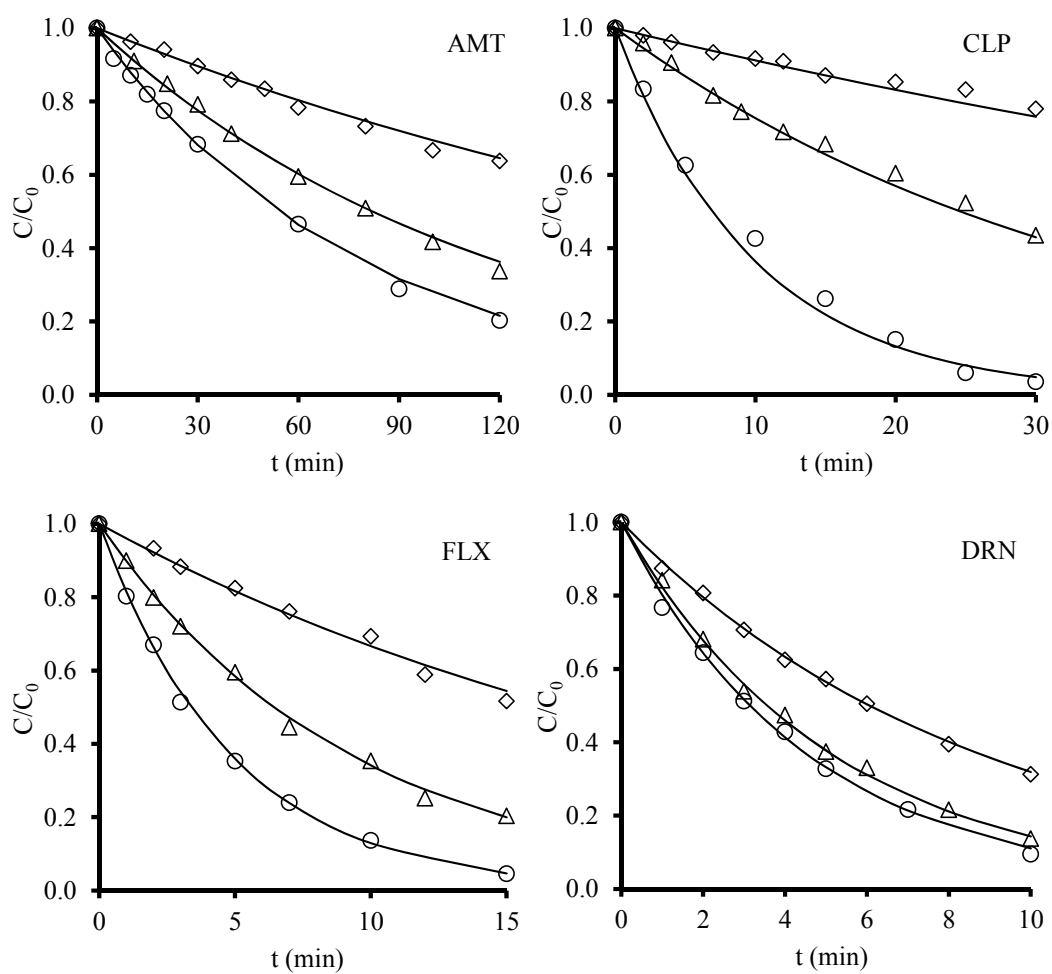


Figura III.8. Influencia del tipo de agua en la fotodegradación de los herbicidas en presencia de radiación UV. $[\text{Herbicida}]_0 = 25 \text{ mg/L}$. (□) agua residual urbana tratada, (△) agua del grifo y (○) agua ultrapura.

Tabla III.9. Influencia del tipo de agua en la fotodegradación de los herbicidas. $[\text{Herbicida}]_0 = 25\text{mg/L}$. Tiempos de irradiación: 120 min para AMT, 30 min para CLP, 15 min para FLX and 10 min para DRN.

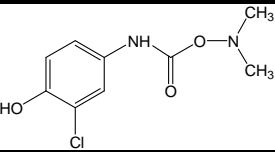
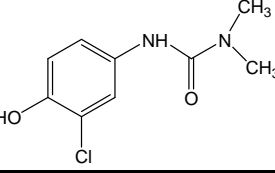
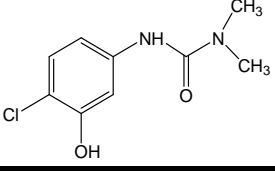
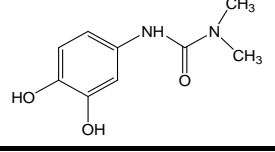
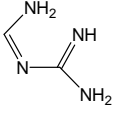
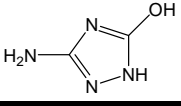
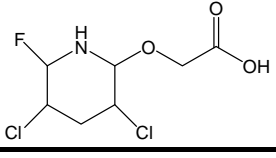
Tipo de agua	AMT			CLP			FLX			DRN		
	k	AMT ₁₂₀	COT ₁₂₀	k	CLP ₃₀	COT ₃₀	k	FLX ₁₅	COT ₁₅	k	DRN ₁₀	COT ₁₀
	min ⁻¹	%	%	min ⁻¹	%	%	min ⁻¹	%	%	min ⁻¹	%	%
Ultrapura	0.013	79.7	36.8	0.101	96.4	56.5	0.205	95.4	54.5	0.220	90.5	48.4
Grifo	0.007	56.5	42.1	0.028	56.5	36.4	0.107	79.6	50.0	0.194	90.0	39.3
Residual urbana tratada	0.004	42.5	21.1	0.009	22.0	10.0	0.041	48.3	25.0	0.114	68.8	26.7

El estudio de la fotodegradación de los cuatro herbicidas disueltos en los distintos tipos de aguas muestra que el porcentaje de herbicida eliminado es siempre mayor que el porcentaje de COT eliminado para el mismo tiempo de tratamiento, lo que indica que no toda la cantidad de herbicida degradado se mineraliza durante el proceso de fotodegradación en ninguno de los tipos de aguas estudiado. El COT residual que permanece en el medio se debe a la presencia de subproductos de degradación que no se han transformado en CO₂. También en el agua residual urbana tratada es donde, en general, los porcentajes de mineralización de los subproductos de fotodegradación son menores. Así, en el caso del herbicida CLP, los porcentajes de COT eliminado con respecto al CLP degradado son: 58.6, 64.4 y 45.4 para el agua ultrapura, del grifo y residual urbana tratada, respectivamente. Es interesante destacar que, en general, el mayor valor de este parámetro se obtiene cuando el proceso se lleva a cabo en agua del grifo, lo cual puede ser debido a la presencia de especies cloradas de gran poder oxidante que contribuyen a la mineralización de los subproductos de los herbicidas.

3.5. DETERMINACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS DE FOTODEGRADACIÓN DE LOS HERBICIDAS

La identificación de los subproductos de degradación orgánicos de los herbicidas por radiación UV se realizó a partir del análisis de los espectros de masas obtenidos mediante electrospay ion-negativo. En la Tabla III.10 se recogen los subproductos identificados con sus correspondientes fórmulas moleculares y estructuras.

Tabla III.10. Subproductos identificados durante la fotodegradación de los herbicidas.

Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Estructura molecular	Subproducto
DRN			
$C_9H_{11}N_2O_3Cl$	230.5		SP1-DRN 2-cloro-4-({[(dimetilamino)oxi]carbonil}amino)fenol
$C_9H_{11}N_2O_2Cl$	214.5		SP2-DRN 3-(3-cloro-4-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea
$C_9H_{11}N_2O_2Cl$	214.5		SP3-DRN 3-(4-cloro-3-hidroxifenil)-1,1-dimetilurea
$C_9H_{12}N_2O_3$	196.0		SP4-DRN 3-(3,4-dihidroxifenil)-1,1-dimetilurea
AMT			
$C_2H_6N_4$	86.0		SP1-AMT 1-[(Z)-aminometilideno]guanidina
$C_2H_4N_4O$	100.0		SP2-AMT 3-amino-1H-1,2,4-triazol-5-ol
FLX			
$C_7H_{10}NO_3Cl_2F$	212.5		Ácido [(3,5-dicloro-6-fluoropiperidina-2-il)oxi]acético

En el caso del DRN, dos de los subproductos identificados (SP2-DRN y SP3-DRN) ya habían sido detectados previamente por otros autores [1,46-49], al igual que el subproducto SP4-DRN [10,49]. Mestankova et al. [1] encontraron que los principales productos de la fotodegradación directa del DRN fueron SP2-DRN y SP3-DRN, los cuales se forman por la sustitución de un átomo de cloro por un grupo hidroxilo. Las fracciones de los dos isómeros con los sustituyentes hidroxilo en posiciones meta y para dependen de la longitud de onda de la radiación UV. Estos subproductos se generan por la simultánea deshalogenación aromática e hidroxilación de la molécula [1,10,46].

En la fotodegradación del AMT se han identificado dos subproductos. El mecanismo de degradación implica el ataque de un radical HO[•] a la estructura del anillo produciendo el subproducto SP2-AMT, el cual también ha sido observado por otros autores como subproducto precursor del urazol [23,50,51]. El otro subproducto (SP1-AMT) es generado por ruptura del enlace N1-N2 del AMT después de la irradiación [52].

En el caso del FLX sólo se ha identificado un subproducto de degradación ([(3,5-dicloro-6-fluoropiperidina-2-il)oxi]acético) y en el caso de CLP no se ha detectado ningún subproducto orgánico en las condiciones experimentales usadas.

En la degradación de herbicidas por los diferentes procesos, la mineralización conduce a la formación de CO₂, así como a otros iones inorgánicos que provienen del N y Cl de la molécula de herbicida de partida [10,46]. La concentración de iones inorgánicos (NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻), procedentes de la

degradación de los herbicidas, se determinó a los tiempos finales de irradiación, tiempos a los que se ha llevado a cabo la fotólisis de los diferentes herbicidas.

En la Tabla III.11 se muestran los valores de concentración y porcentajes de herbicidas y COT eliminados; así como, las cantidades y porcentajes de las especies inorgánicas detectadas. El nitrógeno mineralizado es la suma del correspondiente a los iones NO_3^- y NH_4^+ detectados en el medio. Como se puede observar en esta Tabla, el porcentaje de Cl eliminado es similar al porcentaje de COT eliminado para todos los herbicidas que contienen Cl. Por otra parte, también se observa que se libera más porcentaje de Cl que de N, esto sugiere que el mecanismo de degradación puede ser principalmente por la sustitución de Cl del anillo aromático por radicales HO^\bullet y por la formación de subproductos que contienen OH en el anillo (Tabla III.10), ya que la apertura del anillo tiene lugar más tarde [24,26,46,47].

Tabla III.11. Fotodegradación de los herbicidas (H) y determinación de las especies inorgánicas. [Herbicida]₀ = 25 mg/L.

Tiempos de irradiación: 120 min para AMT, 30 min para CLP, 15 min para FLX y 10 min para DRN.

	[H] ₀	[H] _f	[H] _{degradado}	COT	[Nitrógeno] _T ¹	[Nitrógeno] _{exp} ²	N _{mineral} ³	[Cl] _T ⁴	[Cl] _{exp} ⁵	Cl _{mineral} ⁶
	mM	mM	%	%	mM	mM	%	mM	mM	%
AM	0.304	0.062	79.7	36.8	1.214	0.324	26.6	---	---	---
CLP	0.134	0.005	96.5	56.5	0.134	0.053	39.7	0.260	0.143	54.9
FLX	0.099	0.005	95.4	54.5	0.198	0.071	35.9	0.196	0.104	53.2
DRN	0.106	0.010	90.5	48.4	0.213	0.087	40.9	0.215	0.111	52.1

¹Concentración teórica de nitrógeno

²Concentración experimental de nitrógeno

³Porcentaje de nitrógeno mineralizado

⁴Concentración teórica de cloro

⁵Concentración experimental de cloro

⁶Porcentaje de cloro mineralizado

La mineralización del nitrógeno se ha determinado mediante las medidas de las concentraciones de los iones NO_3^- y NH_4^+ (Tabla III.11). En esta Tabla aparece recogido el porcentaje total de nitrógeno eliminado (mineralizado), suma de los iones NO_3^- y NH_4^+ , teniendo en cuenta el contenido teórico de nitrógeno de cada herbicida. En el transcurso de la fotodegradación de los herbicidas, el N orgánico es transformado principalmente en iones NH_4^+ y NO_3^- y, en menor medida, en N_2 [10,46-48]; así, se ha encontrado que durante el tiempo de irradiación se forma mayoritariamente NH_4^+ , y la oxidación del NH_4^+ a NO_3^- tiene lugar más tarde [53]. Nuestros resultados ponen de manifiesto que el porcentaje de nitratos es superior al de iones amonio para el caso de AMT y FLX e inferior para CLP y DRN.

4. CONCLUSIONES

El rendimiento cuántico de los herbicidas aumenta en el siguiente orden: DRN < AMT < FLX < CLP, lo cual está relacionado con la disminución en la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO de los estados triplete de las moléculas de los herbicidas.

La velocidad de fotodegradación de los herbicidas sigue el orden: DRN > FLX > CLP >> AMT, alcanzándose un porcentaje de degradación del 98-100% a los 15 min de tratamiento para DRN y FLX, y a los 30 min en el caso de CLP. Sin embargo, para AMT el porcentaje de degradación obtenido es aproximadamente del 80 %, incluso después de 120 min de irradiación. La estructura y las

características moleculares juegan un papel decisivo en la velocidad de estos procesos de fotodegradación.

Las constantes de velocidad obtenidas indican que los procesos de fotodegradación de estos herbicidas presentan una alta dependencia del pH, estando favorecidos, en general, a valores de pH en los cuales los herbicidas se encuentran en forma iónica.

La fotodegradación de los herbicidas es más rápida en agua ultrapura, seguida por el agua del grifo y el agua residual urbana tratada. Este comportamiento es debido, principalmente, a la ausencia, en el agua ultrapura, de compuestos orgánicos e inorgánicos que puedan absorber radiación UV. Sólo una fracción del herbicida degradado se mineraliza durante el proceso de fotodegradación del mismo; esta fracción es menor cuando la fotodegradación del herbicida se lleva a cabo en agua residual urbana tratada.

El análisis de los subproductos de degradación pone de manifiesto que el mecanismo inicial de degradación se basa, fundamentalmente, en la sustitución de Cl del anillo aromático por radicales HO[•] y en la formación de subproductos que contienen OH en dicho anillo. En el transcurso de la fotodegradación de los herbicidas, el N orgánico es transformado principalmente en iones NH₄⁺ y NO₃⁻. El porcentaje de nitratos es superior al de iones amonio en el caso de AMT y FLX e inferior para CLP y DRN.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Mestankova, B. Eschera, K. Schirmera, U. Guntena, S. Canonica, Evolution of algal toxicity during (photo)oxidative degradation of diuron, *Aquat. Toxicol.* 101 (2011) 466-473.
- [2] S. Sanches, M.T. Barreto-Crespo, V. J. Pereira, Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water Res.* 44 (2010) 1809-1818.
- [3] M.J. Farré, X. Doménech, J. Peral, Combined photo-Fenton and biological treatment for diuron and linuron removal from water containing humic acid, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 167-174.
- [4] D. Pimentel, Green revolution agriculture and chemical hazards, *Sci. Total Environ.* 188 (1996) S86-S98.
- [5] C. Tizaoui, K. Mezughi, R. Bickley, Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques, *Desalination* 273 (2011) 197-204.
- [6] H.D. Burrows, M. Canle, J.A. Santaballa, S. Steenken, Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides, *J. Photochem. Photobiol. A* 67 (2002) 71-108.
- [7] P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, F.J. Masa y J.P. Pocostales. A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone-regeneration processes for wastewater treatment. *Appl. Catal. B: Environ.* 92 (2009) 393-400.

- [8] F.J. Beltrán, I. Giráldez, J.F. García-Araya, Inés Giráldez. Gallic acid water ozonation using activated carbon. *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 249-259.
- [9] Ch. Tan, N. Gao, Y. Deng, N. An, J. Deng, Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 294-300.
- [10] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahe, F.I. Podvorica, K. El Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 127-135.
- [11] X. Doménech, *Química Ambiental, El impacto ambiental de los residuos*, Miraguano Ediciones, Madrid, 2000.
- [12] C. Chen, S. Yang, Y. Gao, C. Sun, C. Gu, B. Xu, Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 675-684.
- [13] G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-García, Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation, *Water Res.* 45 (2011) 393-403.
- [14] J.M. Rosas, F. Vicente, E.G. Saguillo, A. Santos, A. Romero, Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: kinetic model of diuron degradation, *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 252-260.
- [15] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, S. Navarro. Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: intermediates and degradation pathways, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 370-379.

- [16] D.P. Hessler, V. Gorenflo, F.H. Frimmel, Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solutions by UV and UV/H₂O₂-Influence of pH and herbicide concentration, *Acta Hydroch Hydrob* 21 (1993) 209-214.
- [17] F.J. Benítez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicide in waters, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 278-287.
- [18] H. Katsumata, M. Sada, Y. Nakaoka, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1081-1087.
- [19] J. Jirkovský, V. Faure, P. Boule, Photolysis of diuron, *Pestic. Sci.* 50 (1997) 42-52.
- [20] K.E. Djebbar, A. Zertal, N. Debbache, T. Sehili, Comparison of diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 88 (2008) 1505-1512.
- [21] S. Sanches, A. Penetra, A. Rodrigues, V.V. Cardoso, E. Ferreira, M.J. Benoliel, M. T. Barreto-Crespo, J.G. Crespo, V.J. Pereira, Removal of pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 115 (2013) 73-82.
- [22] B.F. Abramović, V.B. Anderluh, D.V. Šojić, F.F. Gaál, Photocatalytic removal of the herbicide clopyralid from water, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1477-1486.
- [23] C. Catastini, S. Rafqah, G. Mailhot, M. Sarakha, Degradation of amitrole by excitation of Fe(III) aquocomplexes in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. A.* 162 (2004) 97-103.

- [24] M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano, Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO₂, *Catal. Today* 101 (2005) 187-193.
- [25] D.V. Šojić, V.N. Despotović, N. D. Abazović, M. I. Čomorb, B.F. Abramović, Photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 49-56.
- [26] D.V. Šojić, V.B. Anderluh, D.Z. Orčić, B.F. Abramović, Photodegradation of clopyralid in TiO₂ suspensions: identification of intermediates and reaction pathways, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 94-101.
- [27] A. Da Pozzo, C. Merli, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 7-11.
- [28] D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, N. Todorova, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, Photocatalytic degradation of mecoprop and clopyralid in aqueous suspensions of nanostructured N-doped TiO₂, *Molecules* 15 (2010) 1994-3009.
- [29] J. Andersen, M. Pelaez, L. Guay, Z. Zhang, K. O'Shea, D.D. Dionysiou, NF-TiO₂ photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 569-575.
- [30] J. Fenoll, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, N. Vela, S. Navarro, Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy, *Chemosphere* 91 (2013) 571-578.

- [31] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber, *Langmuir* 23 (2007) 1242-1247.
- [32] L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 2-7.
- [33] S. Canonica, U. Jans, K. Stemmler, J. Hoigné, Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1822-1831.
- [34] C.M. Sharpless, K.G. Linden, Experimental and model comparisons of low- and medium-pressure Hg lamps for the direct and H₂O₂ assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1933-1940.
- [35] B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.* 46 (2012) 2815-2827.
- [36] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.
- [37] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [38] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.

- [39] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, R. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, in *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
- [40] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res.* 42 (2008) 121-128.
- [41] ÖNORM M 5873-1, Austrian national standard: Plants for disinfection of water using ultraviolet radiation: Requirements and testing, Austrian Standards Institute, Vienna, Austria, 2001.
- [42] DVGW UV devices for disinfection in drinking water supply-Requirements, testing and calibration, German Technical and Scientific Association for Gas and Water (DVGW), Bonn, 2006.

- [43] USEPA. Ultraviolet disinfection guidance manual for the final long term 2 enhanced surface water treatment rule, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 2006.
- [44] A. Cabaj, R. Sommer, D. Schoenen, *Biosimetry: model calculations for UV water disinfection devices with regard to dose distributions*, *Water Res.* 30 (1996) 1003-1009.
- [45] F.J. Benítez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, *Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions*, *Water Res.* 41 (2007) 4073-4084.
- [46] M.A. Oturan, M.C. Edelahe, N. Oturan, K. El Kacemi, J.J. Aaron, *Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process*, *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 82-89.
- [47] M. Carrier, Ch. Guillard, M. Besson, C. Bordes, H. Chermette, *Photocatalytic degradation of diuron: Experimental analyses and simulation of HO· radical attacks by density functional theory calculations*, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 6365-6374.
- [48] S. Malato, J. Cáceres, A.R. Fernández-Alba, L. Piedra, M.D. Hernando, A. Agüera, J. Vidal, *Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity*. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2516-2524.
- [49] M. C. Edelahe, N. Oturan, M.A. Oturan, Y. Padellec, A. Bermond, K. El Kacemi, *Degradation of diuron by the electro-Fenton process*, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2004) 233-236.

- [50] C. Moreno-Castilla, M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Activated carbon cloth as adsorbent and oxidation catalyst for the removal of amitrole from aqueous solution, *Adsorption* 17 (2011) 413-419.
- [51] M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, Heterogeneous and homogeneous Fenton process using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2011) 425-430.
- [52] N. Watanabe, S. Horikoshi, A. Kawasaki, H. Hidaka, Formation of refractory ring-expanded triazine intermediates during the photocatalyzed mineralization of the endocrine disruptor amitrole and related triazole derivatives at UV-irradiated TiO₂/H₂O interfaces, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2320-2326.
- [53] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M.I. Maldonado, J. Cáceres, W. Gernjak, Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, *Solar Energy* 75 (2003) 329-336.

Capítulo IV

EFFECTO DE LOS RADICALES HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ Y $\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^\bullet$ EN LA FOTODEGRADACIÓN DEL HERBICIDA AMITROL MEDIANTE RADIACIÓN UV EN DISOLUCIÓN ACUOSA

1. INTRODUCCIÓN

Los herbicidas se incluyen dentro de una amplia gama de microcontaminantes orgánicos con impacto ecológico. Las distintas categorías de contaminantes producen diferentes efectos en los organismos vivos, hecho que dificulta su generalización. Aunque los herbicidas tienen un impacto sobre el suelo, la contaminación del agua producida por la escorrentía de los herbicidas es la principal vía que causa los efectos ecológicos. Los herbicidas, cuyo uso se ha convertido en un denominador común para maximizar el rendimiento de los cultivos, producen múltiples efectos ecológicos que a menudo se encuentran relacionados entre sí. El uso generalizado de los herbicidas ha sido objeto de escrutinio en los últimos años [1-5].

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) pueden ser más apropiados que los procesos de adsorción para eliminar contaminantes que presentan una baja capacidad de adsorción, como es el caso de los herbicidas [1,2,6-8]. Un grupo de PAOs de gran interés son los basados en el uso de radiación UV. La radiación UV es, en ocasiones, usada para el tratamiento de aguas potables y residuales debido a su poder germicida y su alta eficiencia en la eliminación de herbicidas presentes en las aguas [8-15]. La velocidad de reacción de la fotólisis directa de los herbicidas está relacionada con las propiedades químicas específicas (rendimiento cuántico y coeficiente de absorción molar), y puede ser poco efectiva debido a los bajos rendimientos cuánticos de muchos herbicidas. Por otra parte, la fotólisis indirecta de estos contaminantes, basada en el uso de radiación UV y oxidantes, está principalmente controlada por las constantes de velocidad de reacción de los

pesticidas con especies oxidantes (peróxido de hidrógeno, ozono, peroxodisulfato, etc), siendo un proceso más efectivo para eliminar este tipo de contaminantes de las aguas [1,4,5,16-21].

Estos procesos de oxidación generalmente se caracterizan por la generación de poderosas especies oxidantes tales como los radicales hidroxilo (HO^\bullet), obtenidos, por ejemplo, por la combinación de radiación UV y peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2). Los radicales HO^\bullet ($E^0 = 2.80 \text{ V}$) son no selectivos y lo suficientemente fuertes para oxidar y mineralizar casi todos los compuestos orgánicos presentes en el agua, produciendo CO_2 y otros compuestos orgánicos. Varios estudios han demostrado que una amplia gama de herbicidas y pesticidas se pueden eliminar, en menor o mayor medida, con PAOs basados en Fenton [2], ozonización [4,17,22], fotocátalisis [1,17,19-21] y UV/ H_2O_2 [9,11,13,15,18].

El anión peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) es otro generador de radicales usado con radiación UV [23-28]. El anión $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es un oxidante ($E^0 = 2.05 \text{ V}$) que puede reaccionar con los contaminantes a través de reacciones muy lentas a temperatura ambiente [23,24]; por lo tanto, se han propuesto otros métodos para activar o acelerar la degradación de moléculas orgánicas por este anión [28]. El método más ampliamente utilizado para generar radicales sulfato, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, es por descomposición del anión $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ mediante procesos fotoquímicos, térmicos o químicos [26-28]. Los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ poseen un potencial redox ($E^0 = 2.60 \text{ V}$) similar al de los radicales HO^\bullet y son más estables en agua [26], con la ventaja de que el anión SO_4^{2-} generado no se considera como un contaminante del agua.

A diferencia de los radicales hidroxilo, el radical carbonato (CO₃^{•-}) es una especie transitoria selectiva frente a compuestos orgánicos con un potencial de oxidación relativamente alto ($E^0 = 1.78$ V, pH 7). Normalmente, se forman por reacción entre los aniones bicarbonato o carbonato y los radicales HO[•] o por “quenching” del estado triplete excitado de las cetonas aromáticas. Un estudio previo [29] analizó el uso de radiación UV en presencia de CO₃²⁻/HCO₃⁻ para generar radicales CO₃^{•-}/HCO₃^{•-}. Los radicales CO₃^{•-} reaccionan rápidamente con los pesticidas orgánicos por transferencia electrónica con constantes de velocidad de reacción comprendidas entre 10^3 y 10^9 M⁻¹·s⁻¹ [16,30,31].

El amitrol (AMT) es un herbicida no selectivo que, en numerosas ocasiones, se utiliza en lugar de otros herbicidas que están prohibidos y se emplea ampliamente para el control de las malas hierbas en la agricultura, a lo largo de las carreteras y en las líneas de ferrocarril [32-34]. Debido a su alta solubilidad, se pueden encontrar niveles relativamente altos de AMT en las aguas superficiales y contribuye a la contaminación del agua subterránea a través de la lixiviación. El AMT ha sido declarado como un disruptor endocrino y posible carcinógeno [1,34-36].

Se han investigado diferentes métodos para la eliminación de AMT, tales como electro-Fenton y carbón activado [3,6,34], pero éstos presentan diferentes inconvenientes, entre ellos una alta dependencia del pH, una baja eliminación por adsorción debido a la elevada solubilidad del AMT en agua y una baja mineralización. Se han publicado pocos estudios sobre la degradación del AMT, concluyendo que la mineralización representa la principal vía de degradación en

condiciones aerobias [32]. El contenido de AMT en el agua potable ha sido objeto de seguimiento, fijándose el valor máximo en $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en los países europeos [34]. Se requieren grandes esfuerzos para desarrollar métodos de oxidación potentes para eliminar por completo este herbicida de las aguas, evitando que se acumule peligrosamente. Por lo tanto, existe un gran interés en la eliminación no convencional de este contaminante en los tratamientos de agua potable. Los métodos fotocatalíticos para eliminar el AMT han sido poco estudiados [36]. Catastini y col. han descrito la eliminación completa del AMT a partir de soluciones acuosas a pH 3.4, utilizando acuocomplejos de hierro (III), excitados por la radiación solar y UV para generar radicales HO^\bullet como oxidantes [33]. Andersen y col. [1] encontraron que ni el ozono ni el peroxodisulfato producen degradación del AMT bajo luz solar simulada y que no se produce ningún incremento en la degradación del AMT frente a la atrazina (ATR) cuando se utiliza en combinación con NF-Titanio. Los autores concluyeron que el tratamiento con este radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ puede ser inefectivo para eliminar el AMT de las aguas.

Un estudio previo [10] de la fotodegradación directa del AMT con radiación UV mostró que tan sólo el 31.7 % del AMT presente fue degradado a los 30 min de tratamiento. La constante de velocidad de fotodegradación directa del AMT fue 0.013 min^{-1} y el rendimiento cuántico, Φ , fue de $4.78 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{Einstein}^{-1}$, mostrando un bajo coeficiente molar de absorción ($15.1 \text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) y demostrando la baja efectividad de la radiación directa en la fotodegradación del AMT.

De acuerdo con lo expuesto, y teniendo en cuenta los resultados recogidos en el Capítulo anterior, que indican que el AMT es el herbicida que presenta la menor velocidad de fotodegradación directa con radiación UV en comparación con los otros tres herbicidas estudiados (clopiralida, fluroxipir y diurón), el objetivo del presente Capítulo es analizar y comparar el comportamiento de procesos avanzados de oxidación basados en el uso de la radiación UV (UV, UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈ y UV/Na₂CO₃) en la degradación y mineralización del AMT en disolución acuosa. Además, se analizará la influencia de distintas variables operacionales (concentración inicial de H₂O₂, K₂S₂O₈ y Na₂CO₃, pH de la disolución, composición química del agua), la evolución del carbono orgánico total (COT) durante la degradación del AMT y los subproductos obtenidos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. REACTIVOS

Todos los productos químicos utilizados (amitrol, atrazina, peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato potásico, carbonato sódico, sulfato ferroso, ácido fosfórico, fosfato sódico monobásico, fosfato sódico dibásico, nitrito sódico, hidróxido sódico y acetonitrilo) fueron suministrados por Sigma-Aldrich con una pureza de grado analítico. Las disoluciones se prepararon tal y como se ha descrito previamente en el apartado 2.1 del Capítulo III.

En la Tabla III.1 se muestran algunas características químicas del AMT. El diagrama de distribución de especies del AMT en función del pH, recogido en la Figura III.6 del Capítulo III, indica que el AMT puede existir en forma protonada, neutra o desprotonada dependiendo del pH de la disolución, de este modo, se encuentra prácticamente en forma protonada a $\text{pH} \leq 3$, neutra a $\text{pH} 6-9$ y completamente desprotonada a $\text{pH} \geq 12$, con unos valores de pK_a de 4.3 y 10.4 (Tabla III.1 del Capítulo III).

2.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE IRRADIACIÓN UV

El dispositivo experimental es el mismo que el descrito en el apartado 2.2 del Capítulo III.

2.3. FOTODEGRADACIÓN DEL AMITROL MEDIANTE LOS SISTEMAS UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈ y UV/Na₂CO₃

Los experimentos de fotodegradación se llevaron a cabo empleando 700 mL de disolución de herbicida 0.30×10^{-3} mol/L en un reactor de 1000 mL de capacidad, equipado con una lámpara de baja presión de mercurio (TNN 15/32, 15 W). En cada experimento, después de estabilizar la lámpara y controlar la temperatura (25 °C), se puso en marcha el fotoreactor y se extrajeron alícuotas de la disolución a diferentes tiempos, calculando la concentración del herbicida y el carbono orgánico total (COT). El pH de la disolución fue ajustado al valor deseado por adición de pequeñas cantidades de disoluciones 0.1 mol/L de NaOH o de HCl, midiendo el pH con un pH-metro Crison GLP 212.

Las constantes de velocidad de reacción del AMT con los radicales HO[•], SO₄^{•-} y CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} se determinaron mediante experimentos de cinética competitiva, utilizando como compuesto de referencia la atrazina (ATR). Las constantes de velocidad de reacción de la atrazina con los radicales HO[•] fueron $2.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $8.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a pHs de 3, 7 y 12, respectivamente [37,39,40], y con los otros radicales fueron $k_{(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{ATR})} = 1.40 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [41] y $k_{(\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^{\bullet-}/\text{ATR})} = 1.60 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [42]. Para estos experimentos se utilizó una concentración inicial de AMT de 0.15 o $0.30 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ en presencia de 0.06 o $0.12 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de ATR y $735 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ de H₂O₂, K₂S₂O₈ o Na₂CO₃. Las concentraciones de AMT y ATR se obtuvieron después de diferentes intervalos de tiempo de tratamiento, y las constantes de velocidad de degradación de AMT con los diferentes radicales, $k_{(\text{HO}^{\bullet}/\text{AMT})}$, $k_{(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{AMT})}$ y $k_{(\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^{\bullet-}/\text{ATR})}$, se calcularon usando los anteriores valores de la constante de velocidad de degradación de la ATR y la siguiente Ecuación [29]:

$$k_{\text{rad AMT}} = k_{\text{rad ATR}} \times [\text{Ln}(\text{AMT}/\text{AMT}_0) / \text{Ln}(\text{ATR}/\text{ATR}_0)] \quad (\text{IV.1})$$

Los experimentos de fotodegradación con el sistema UV/Fe²⁺/H₂O₂ se llevaron a cabo disolviendo diferentes cantidades de FeSO₄·7H₂O (0.02 - $0.18 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de Fe²⁺) en una disolución $0.30 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de AMT, seguido por el ajuste a pH 3 y la adición de H₂O₂.

La influencia de la composición química del agua en la fotodegradación del herbicida fue estudiada utilizando agua ultrapura, agua del grifo y agua residual

urbana tratada de la ciudad de Jaén. Las características químico-físicas de los distintos tipos de agua se recogen en la Tabla III.2 del Capítulo III.

2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

Las concentraciones de AMT y ATR se determinaron usando un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) de la casa Thermo-Fisher, equipado con un detector de fotodiodo UV8000. La columna cromatográfica utilizada fue una columna Hypersil GOLD 250 × 4.6 mm. La fase móvil para el AMT fue agua ultrapura (pH = 6, usando un tampón de fosfato) en modo isocrático, con un flujo de 1 mL/min. El volumen de inyección fue 20 µL en todas las muestras. En el caso de la ATR, la fase móvil fue una mezcla de acetonitrilo y agua ultrapura (50:50 en volumen) en modo isocrático y un flujo de 1 mL/min. Las longitudes de onda del detector se fijaron a 202 nm para AMT y 226 nm para ATR.

La mineralización del AMT se determinó mediante la medida del COT. Para ello se utilizó un analizador Shimadzu V-CSH con un automuestreador ASI-V, de este modo se calculó el COT presente en las muestras de agua restando el carbono inorgánico del valor del carbono total.

Los subproductos de degradación del AMT se determinaron a los 60 min de tratamiento con los sistemas UV/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈ y UV/Na₂CO₃, empleando una concentración inicial de AMT de 0.30×10^{-3} mol/L a 25 °C. Las medidas se realizaron con un HPLC (Agilent 1100) acoplado a un espectrómetro de masas

Bruker (modelo Esquire 6000), equipado con un sistema de ionización por electrospray (ESI).

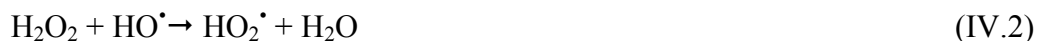
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. FOTODEGRADACION DEL AMITROL MEDIANTE LOS SISTEMAS UV/H₂O₂ y UV/Fe²⁺/H₂O₂

El uso combinado de la radiación UV y H₂O₂ provoca la ruptura de la molécula H₂O₂ mediante la radiación UV, produciendo dos radicales HO[•] por cada molécula de H₂O₂ [29,43] (Reacción IV.1):



Teóricamente se producen dos radicales, pero en la práctica la fotólisis de un mol de peróxido de hidrógeno produce menos de dos moles de radicales hidroxilo debido a que el rendimiento cuántico es menor que uno, $\Phi (+\text{HO}^\bullet) = 0.98$. Estos radicales HO[•] pueden reaccionar con diferentes especies presentes en el medio, dando lugar a una serie de reacciones [43-45] (Reacciones IV.2-IV.6):



La determinación de la constante de velocidad de degradación de AMT con los radicales HO[•], $k_{(HO^{\bullet}/AMT)}$, es especialmente importante para el diseño de un sistema de tratamiento adecuado basado en el uso combinado de radiación UV y H₂O₂. Las constantes de velocidad de reacción se determinaron mediante la aplicación de la Ecuación IV.1 a valores de pH del medio de 3, 7 y 12, obteniendo los valores de $k_{(HO^{\bullet}/AMT)} = 3.62 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $5.85 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $3.80 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Los elevados valores de estas constantes indican que el AMT presenta una gran reactividad con los radicales HO[•] en el rango de pH estudiado. Estos valores son del mismo orden que los obtenidos para otros herbicidas [46,47].

Los valores de $k_{(HO^{\bullet}/AMT)}$ obtenidos ponen de manifiesto que la velocidad de reacción de AMT con los radicales HO[•] se ve potenciada a pH 7 (cuando la molécula de AMT está neutra), disminuyendo a pH 3 y 12 (cuando la molécula de herbicida está cargada), lo cual es atribuible a la dependencia del pH de las reacciones radicalarias que tienen lugar en el medio. Así, a pH básico tendrían lugar las Reacciones IV.7 y IV.8 [43,48] cuando la base conjugada de H₂O₂ (HO₂⁻) puede actuar como atrapador de radicales HO[•] (Reacción IV.8).



Sin embargo, debido a que el valor de $k_{(HO^{\bullet}/AMT)}$ a pH 12 ($3.80 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) es menor que las constantes de velocidad de las Reacciones IV.7 y IV.8 ($2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente), la reacción del AMT con los

radicales HO[•] (Reacción IV.6) estará ligeramente menos favorecida. Además, a pH = 12 puede ocurrir la desprotonación del HO[•] (HO[•] + OH⁻ ↔ O⁻ + H₂O) debido a que su pK_a es 11.9. Así, a este pH de la disolución el 50.5 % de los radicales hidroxilo generados son convertidos en O⁻.

El descenso del valor de k_(HO[•]/AMT) a pH 3 (3.62 × 10⁸ M⁻¹·s⁻¹) puede estar influenciado por la presencia de iones H⁺ y Cl⁻, procedentes del HCl adicionado para conseguir pH 3, los cuales pueden actuar como atrapadores de radicales HO[•] de acuerdo con las Reacciones IV.9 y IV.10:



Las constantes de velocidad de las Reacciones IV.9 y IV.10 son 7.0 × 10⁹ M⁻¹·s⁻¹ y 8.9 × 10⁷ - 4.3 × 10⁹ M⁻¹·s⁻¹, respectivamente [26,49]; por lo tanto, estas reacciones están ligeramente favorecidas frente a la degradación de AMT por los radicales HO[•] y reducen, por tanto, la concentración de radicales HO[•] disponibles para oxidar el AMT.

La eficacia del sistema UV/H₂O₂ se ha evaluado estudiando la influencia de algunos parámetros operacionales (concentración inicial de H₂O₂, pH, presencia de Fe²⁺, y composición química del agua) sobre la cinética de degradación del AMT. La Tabla IV.1 muestra las condiciones experimentales para los tres primeros parámetros del estudio.

Tabla IV.1. Resultados experimentales obtenidos de la fotodegradación del AMT y porcentajes de degradación y mineralización con el sistema UV/H₂O₂. [AMT]₀= 0.30×10⁻³ mol/L.

[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	pH	t _{1/2} ^a	t _{90%} ^b	k ^c	AMT ₃₀ ^d	TOC ₃₀ ^e
× 10 ⁻³ mol/L			min	min	min ⁻¹	%	%
0.00	0	7	-	-	0.013	31.7	10.5
0.15	0	7	18.6	61.7	0.037	67.9	27.8
0.29	0	7	12.9	42.8	0.054	78.3	38.9
0.73	0	7	8.3	27.6	0.084	92.4	47.1
1.47	0	7	4.7	15.6	0.147	100	72.2
3.47	0	7	2.2	7.5	0.309	100	86.8
0.73	0	3	10.4	34.6	0.067	86.3	38.3
0.73	0	12	9.8	37.5	0.071	79.1	40.0
0.73	0.02	3	4.5	16.2	0.143	96.6	84.2
0.73	0.04	3	4.2	14.0	0.165	98.8	88.9
0.73	0.09	3	1.9	6.5	0.355	100	94.1
0.73	0.18	3	1.0	3.3	0.708	100	98.6
3.47	0.04	3	1.6	5.4	0.430	100	99.0

^aTiempo requerido para reducir la concentración inicial de AMT a la mitad

^bTiempo requerido para degradar el 90 % de la concentración inicial de AMT

^cConstante de velocidad de degradación

^dPorcentaje de degradación después de 30 min

^ePorcentaje de mineralización después de 30 min

El efecto de la adición de H₂O₂ al medio se evaluó llevando a cabo experimentos a una concentración inicial de AMT de 0.30×10⁻³ mol/L y usando

Efecto de los radicales HO^\bullet , $SO_4^{\bullet-}$ y $CO_3^{\bullet-}/HCO_3^{\bullet-}$...

diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 ($0.15 - 3.47 \times 10^{-3}$ mol/L). Los resultados obtenidos se recogen en la Figura IV.1a, donde se representa la variación de la concentración relativa del AMT en función del tiempo de irradiación a diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 . En esta Figura se observa que la adición de concentraciones crecientes de H_2O_2 produce un incremento del porcentaje de degradación del AMT, que es del 100 % transcurridos 15 min de tratamiento cuando se emplea una concentración de H_2O_2 de 3.47×10^{-3} mol/L.

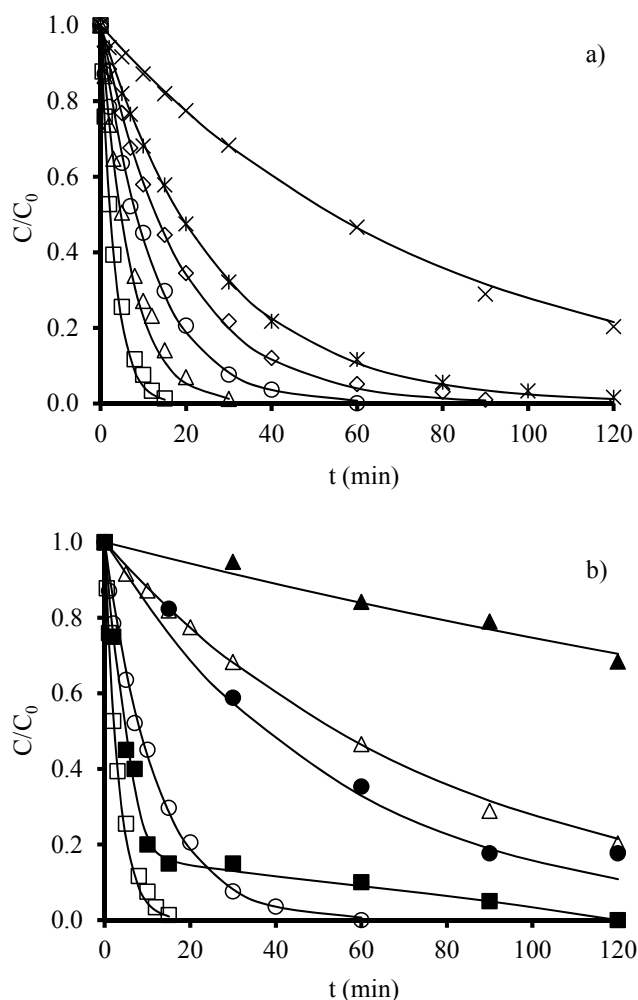


Figura IV.1. a) Efecto de la concentración inicial de H_2O_2 en la degradación del AMT con el sistema UV/ H_2O_2 en función del tiempo de tratamiento. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C. (x) 0 mol/L; (*) 0.15 $\times 10^{-3}$ mol/L; (\diamond) 0.29 $\times 10^{-3}$ mol/L; (O) 0.73 $\times 10^{-3}$ mol/L; (\triangle) 1.47 $\times 10^{-3}$ mol/L; (\square) 3.47 $\times 10^{-3}$ mol/L. b) Cinéticas de degradación del AMT (símbolos abiertos) y COT (símbolos cerrados) a 25 °C con el sistema UV/ H_2O_2 en función del tiempo de tratamiento. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C. (\triangle) 0 mol/L H_2O_2 ; (O) 0.73 $\times 10^{-3}$ mol/L, H_2O_2 ; (\square) 3.47 $\times 10^{-3}$ mol/L H_2O_2 .

Las constantes de velocidad recogidas en la Tabla IV.1 se obtuvieron mediante la aplicación de un modelo cinético de primer orden a las cinéticas de degradación del AMT. La adición de H₂O₂ al medio produce un aumento de la constante de velocidad de fotodegradación del AMT; así, por ejemplo, la adición de 3.47×10^{-3} mol/L de H₂O₂ produce un incremento de alrededor de 25 veces en el valor de la constante de velocidad, k, desde 0.013 hasta 0.309 min⁻¹. Asimismo, se produce un aumento en la degradación del AMT del 31.7 % al 100 % a los 30 min de irradiación. La constante de velocidad aumenta linealmente con el aumento de la concentración inicial de H₂O₂ de acuerdo con la ecuación $k = 8.3 \times 10^{-2} [\text{H}_2\text{O}_2] + 2.3 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0.999$), lo cual es debido a que al aumentar la dosis de H₂O₂ aumenta la velocidad de formación de radicales HO[•], incrementándose la degradación del AMT. Por otra parte, también se reduce considerablemente el tiempo necesario para degradar el 90 % del AMT inicial presente en el medio (Tabla IV.1).

Un aspecto clave de la eficacia del sistema UV/H₂O₂ es el grado de mineralización del contaminante presente en el medio, que se evaluó midiendo la variación de la concentración de COT con el tiempo de irradiación (Figura IV.1b). Como se observa, el porcentaje de COT mineralizado es inferior al porcentaje de AMT degradado, para un mismo tiempo de irradiación, indicando la formación de compuestos intermedios, que son producidos durante la fotodegradación del AMT y que no son completamente mineralizados. Cuando se aumenta el tiempo de irradiación, se consigue un mayor porcentaje de mineralización del herbicida, siendo prácticamente del 100 % transcurridos 120 min de irradiación, en presencia de una dosis de 3.47×10^{-3} mol/L de H₂O₂, frente a un 36 % en ausencia de H₂O₂.

En la Tabla IV.1 se recoge el porcentaje de reducción del COT después de 30 min de tratamiento, mostrando un incremento en el porcentaje de COT eliminado al aumentar la concentración de H_2O_2 , alcanzándose un 86.8 % al usar 3.47×10^{-3} mol/L de H_2O_2 .

El efecto del pH de la disolución en la degradación del AMT se llevó a cabo realizando experimentos a pH 3, 7 y 12. Como se observa en la Tabla IV.1, la máxima velocidad de degradación del AMT fue obtenida a pH 7 ($k = 0.084 \text{ min}^{-1}$), disminuyendo el valor a 0.067 min^{-1} y 0.071 min^{-1} a pHs de 3 y 12, respectivamente. Estos resultados están en concordancia con los valores obtenidos para la constante $k_{(\text{HO}^\bullet/\text{ATR})}$, que siguen el mismo orden. Asimismo, el porcentaje de AMT degradado y COT eliminado son mayores a pH 7 que a pH 3 o 12. El menor rendimiento de este sistema de tratamiento a pH ácido puede ser atribuido al carácter inhibitor de los iones cloruro presentes en el sistema debido a la acidificación del medio. De acuerdo con la Reacción IV.10, estos iones pueden reaccionar con los radicales HO^\bullet y reducir la concentración disponible para la degradación del AMT.

El radical formado en la Reacción IV.10 tiene una reactividad más baja que la del radical HO^\bullet , lo cual explica la disminución de la velocidad de degradación. Además, los radicales HO^\bullet pueden recombinarse a pH ácido, Reacciones IV.2 y IV.11, reduciendo su eficacia en la oxidación del AMT. Por otra parte, de acuerdo con la Reacción IV.9, la mayoría de reacciones de oxidación de compuestos orgánicos con HO^\bullet en fase acuosa están en desventaja a pH ácido debido a la presencia de H^+ [43].



Sin embargo, a pH básico se favorece la descomposición del H₂O₂ en H₂O y oxígeno molecular más que en radicales HO[•], y genera la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO₂⁻), que actúa como un atrapador de radicales HO[•] (Reacciones IV.7 y IV.8).

En la Figura IV.2 se recoge el efecto de la adición de Fe²⁺ al sistema UV/H₂O₂. Como se puede observar, al aumentar la dosis de Fe²⁺ se produce un aumento de la velocidad de degradación y del porcentaje de AMT degradado a los 10 min de irradiación (del 77 % al 100 % con un incremento de la concentración de Fe²⁺ de 0.02 a 0.18 × 10⁻³ mol/L).

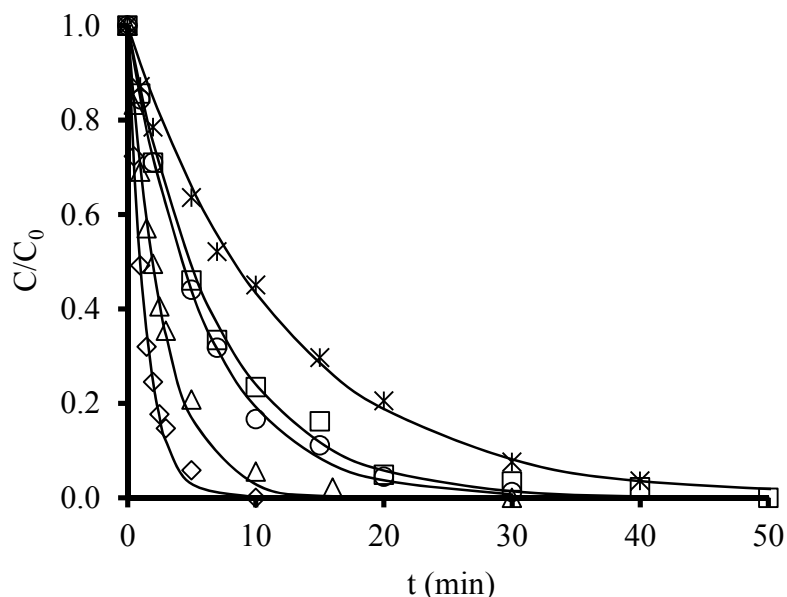


Figura IV.2. Efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} en la degradación de AMT con el sistema UV/ H_2O_2 en función del tiempo de tratamiento. $[\text{AMT}]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.73 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C. (*) 0 mol/L; (□) 0.02×10^{-3} mol/L; (○) 0.04×10^{-3} mol/L; (△) 0.09×10^{-3} mol/L; (◇) 0.18×10^{-3} mol/L.

Este efecto también se refleja en los valores de la constante de velocidad de degradación del AMT que pasan de 0.143 a 0.708 min^{-1} al aumentar la concentración de Fe^{2+} de 0.02 a 0.18×10^{-3} mol/L (Tabla IV.1). Estos resultados sugieren que el Fe^{2+} aumenta la generación de radicales HO^\bullet en el medio. Así, el efecto positivo de la presencia de Fe^{2+} en la velocidad de fotooxidación del AMT con el sistema UV/ H_2O_2 puede implicar una fuente adicional de generación de radicales HO^\bullet (Reacciones IV.12-IV.14).



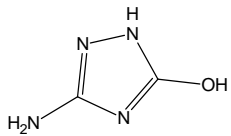
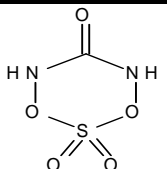
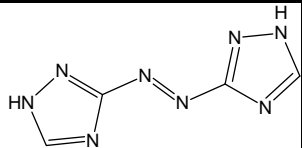
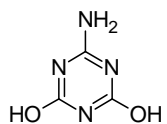
Finalmente, cabe destacar que cuando se mantiene la concentración de Fe²⁺ a 0.04 × 10⁻³ mol/L y se aumenta la dosis de H₂O₂ de 0.73 a 3.47 × 10⁻³ mol/L se produce un incremento de la constante de velocidad de degradación de AMT, pasando de 0.165 min⁻¹ a 0.430 min⁻¹, y una disminución en t_{1/2} y t_{90%} (Tabla IV.1), debido a una mayor generación de radicales HO[•] al aumentar la concentración de H₂O₂.

Otro aspecto muy importante con vista a la aplicabilidad de este sistema, es el drástico aumento en la reducción del porcentaje de COT al adicionar Fe²⁺ al sistema, pasando de 38.3 % a 84.2 % con la adición de sólo 0.02 × 10⁻³ mol/L, y alcanzándose un 98.6 % con la adición de 0.18 × 10⁻³ mol/L de Fe²⁺. Todos estos resultados ponen de manifiesto las grandes ventajas que presenta la adición de pequeñas cantidades de sal ferrosa en el sistema UV/H₂O₂ cuando el tratamiento se lleva a cabo en medio ácido. Sin embargo, en este caso (foto-Fenton) existe el inconveniente de la formación de lodos de hierro, lo que añadiría una nueva etapa al tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, será necesario establecer un balance coste-eficiencia del tratamiento.

En la fotodegradación del AMT, mediante el sistema de UV/H₂O₂ y después de 60 min de tratamiento, sólo se ha identificado un subproducto de degradación, el 3-amino-1*H*-1,2,4-triazol-5-ol (Tabla IV.2). El mecanismo de degradación

implica el ataque de un radical HO[•] en la estructura de anillo de AMT, generando el subproducto como un precursor de urazol, que también fue detectado por otros autores usando radiación UV en tratamientos de agua [10, 33].

Tabla IV.2. Subproductos identificados durante la fotodegradación del AMT mediante diferentes sistemas

Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Estructura molecular	Subproducto
UV/H ₂ O ₂			
C ₂ H ₄ N ₄ O	100		3-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-ol
UV/S ₂ O ₈ ²⁻			
CH ₂ N ₂ O ₅ S	154		1,3,2,4,6-dioxatiadiazinan-5-ona 2,2-dioxido
UV/CO ₃ ²⁻			
C ₄ H ₄ N ₈	164		3-[(<i>E</i>)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-ildiazenil]-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol
C ₃ H ₄ N ₄ O ₂	128		6-amino-1,3,5-triazina-2,4-diol

3.2. FOTODEGRADACION DEL AMITROL MEDIANTE EL SISTEMA UV/K₂S₂O₈

El peroxodisulfato es uno de los oxidantes de compuestos orgánicos menos estudiado en presencia de radiación UV. Éste es normalmente activado para producir radicales sulfato (SO₄^{•-}), muy reactivos y capaces de degradar el contaminante de una forma rápida y eficiente [26-28]. Teóricamente, cada molécula de peroxodisulfato genera dos radicales sulfato en presencia de radiación UV de acuerdo con la Reacción (IV.15), en la práctica Φ (+SO₄^{•-}) = 0.56:



Estos radicales SO₄^{•-} generados pueden participar en diferentes reacciones radicalarias, entre las que destacan las siguientes [28, 31,50]:



La constante de velocidad de la reacción del AMT con radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se determinó, para valores de pH de la disolución de 3, 7 y 12, mediante experimentos de cinética competitiva usando ATR como compuesto de referencia.

Los valores de $k_{(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{AMT})}$ obtenidos son $2.58 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $3.77 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, y $2.92 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para pH 3, 7 y 12, respectivamente. Estos valores son similares a los encontrados para otros compuestos orgánicos aromáticos o alifáticos [29,31,51,52]. Sin embargo, son ligeramente inferiores a los obtenidos para los radicales HO^{\bullet} , descritos en el apartado anterior, indicando que la reacción entre el AMT y los radicales HO^{\bullet} es más rápida que entre el AMT y los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en el rango de pH estudiado. El valor de $k_{(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{AMT})}$ más alto se obtuvo a pH neutro, disminuyendo tanto a pH ácido como básico, debido a las diferentes reacciones de las especies radicalarias presentes en función del pH del medio, como se verá más adelante.

Con objeto de explicar y comparar la efectividad del sistema $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y el sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ en la degradación del AMT, se emplearon concentraciones de peroxodisulfato idénticas a las usadas en el sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($0.15 - 3.47 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$). La Figura IV.3 se muestran los resultados obtenidos en la fotodegradación del AMT variando las concentraciones de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Como se puede observar, se produce un incremento en la velocidad de degradación al aumentar la concentración de peroxodisulfato, como consecuencia de una mayor formación de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

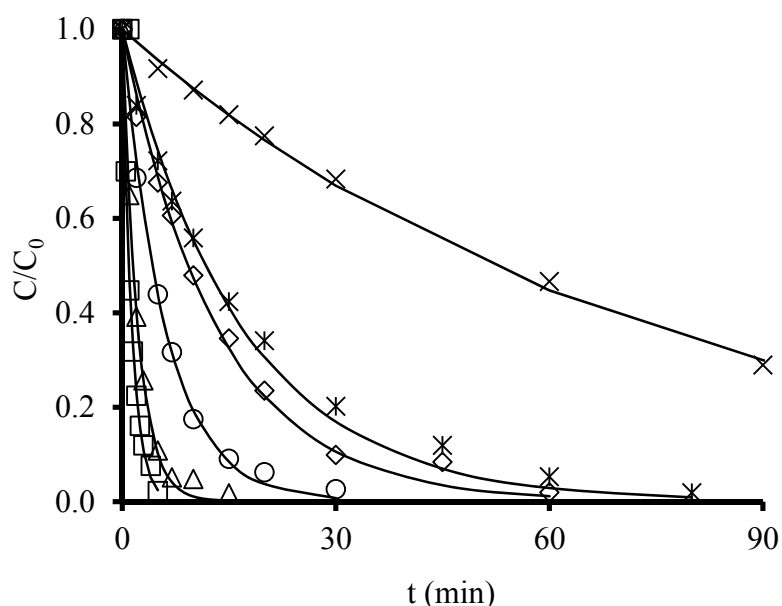


Figura IV.3. Efecto de la concentración inicial de $K_2S_2O_8$ en la degradación de AMT con el sistema UV/ $S_2O_8^{2-}$ en función del tiempo de tratamiento. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C. (x) 0×10^{-3} mol/L; (*) 0.15×10^{-3} mol/L; (◇) 0.29×10^{-3} mol/L; (O) 0.73×10^{-3} mol/L; (△) 1.47×10^{-3} mol/L; (□) 3.47×10^{-3} mol/L.

En la Tabla IV.3 se recogen las constantes de velocidad obtenidas, usando un modelo cinético de primer orden, para las diferentes concentraciones de $K_2S_2O_8$ añadidas durante la irradiación del AMT, junto con los porcentajes de AMT degradado y COT eliminado transcurridos 30 min de irradiación. Cuando la concentración de $S_2O_8^{2-}$ aumenta, se produce un incremento de la constante de velocidad de degradación, así como una disminución del tiempo necesario para degradar el 90 % de AMT, $t_{90\%}$, el cual se redujo de 38.8 min a 3.1 min con un

aumento en la concentración de $S_2O_8^{2-}$ de 0.15 a 3.47×10^{-3} mol/L. Del mismo modo, la adición de 3.47×10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ produce un aumento de 58 veces en la constante de velocidad en comparación con el valor en ausencia de peroxodisulfato, pasando de 0.013 a 0.748 min^{-1} . Existe un incremento lineal en la constante de velocidad con el aumento de la concentración inicial de $S_2O_8^{2-}$.

Tabla IV.3. Resultados experimentales obtenidos de la fotodegradación de AMT y porcentajes de degradación y mineralización de AMT con el sistema UV/ $K_2S_2O_8$. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L.

$[S_2O_8^{2-}]$ $\times 10^{-3}$ mol/L	pH	$t_{1/2}$ min	$t_{90\%}$ min	k min^{-1}	AMT ₃₀ %	TOC ₃₀ %
0	7	-	-	0.013	31.7	10.5
0.15	7	11.7	38.8	0.059	79.9	31.6
0.29	7	9.2	30.7	0.075	90.2	50.0
0.73	7	4.2	14.0	0.165	97.4	75.0
1.47	7	1.5	5.0	0.457	100	89.5
3.47	7	0.9	3.1	0.748	100	90.0
0.73	3	7.4	24.4	0.094	94.2	59.1
0.73	12	5.5	18.2	0.126	96.2	65.0

*Parámetros descritos en la Tabla IV.1.

Si se comparan los resultados obtenidos con los sistemas UV/ $S_2O_8^{2-}$ (Figura IV.3 y Tabla IV.3) con los del sistema UV/ H_2O_2 (Figura IV.1a y Tabla IV.1) se observa que la velocidad de fotodegradación de AMT es mayor cuando se usa peroxodisulfato como oxidante, a pesar de que, como se dijo anteriormente, la

constante de velocidad del AMT con los radicales SO₄•- es menor que con los radicales HO•. Este comportamiento es atribuible a que la velocidad de recombinación es casi 10 veces más lenta de los radicales de SO₄•- ($k_{SO_4^{\bullet-}} = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) en comparación con los radicales HO• ($k_{HO^{\bullet}} = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) y a la mayor selectividad de los radicales SO₄•- para degradar los compuestos orgánicos [48,52].

El efecto del pH en la degradación del AMT mediante el sistema UV/S₂O₈²⁻ se llevó a cabo realizando experimentos a pH 3, 7 y 12. Los resultados obtenidos (Tabla IV.3) indican que la velocidad de degradación del AMT depende del pH del medio. La máxima velocidad de degradación del AMT se obtiene a pH 7 (0.165 min⁻¹ para K₂S₂O₈) y el porcentaje de AMT degradado es ligeramente superior a pH 7 comparado con el pH 3 o 12. Estos resultados pueden explicarse por la dependencia del pH de las especies generadas en el sistema debido a la presencia de S₂O₈²⁻ (Reacciones IV.16-IV.21). Así, a valores de pH básicos los radicales SO₄•- y HO• pueden reaccionar mediante las siguientes reacciones [29,43]:



Las constantes de velocidad de las Reacciones IV.22 y IV.23 son $6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $1-10 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente [53]. La velocidad de degradación de AMT es menor a pH 12 que a pH 7, debido a que la constante de velocidad de reacción del radical sulfato con AMT es inferior a la constante de velocidad de la

reacción del radical sulfato con el radical HO[•] generado a estos valores de pH (Reacción IV.23).

El descenso en la constante de velocidad a pH 3 con respecto a pH 7 puede ser debido a varios factores: i) el consumo de S₂O₈²⁻ por la formación de especies inorgánicas ácidas tales como H₂SO₅, H₂SO₄, HS₂O₈⁻ y HSO₄⁻, algunos de los cuales no generan radicales SO₄^{•-} ni radicales HO[•] en las condiciones experimentales presentes [27,50,54], y ii) la inhibición de los radicales HO[•] por las Reacciones IV.9 y IV.10.

Los valores de COT obtenidos (Tabla IV.3) indican que, para el sistema UV/S₂O₈²⁻, el grado de mineralización se incrementa pasando de aproximadamente un 30 % a un 90 %, al aumentar la concentración de S₂O₈²⁻ en el medio de 0.15 a 3.47×10⁻³ mol/L. Este incremento en los valores del COT se atribuye a un aumento en la cantidad de radicales sulfato generados. Por otra parte, el sistema UV/S₂O₈²⁻ es más efectivo para mineralizar el AMT presente en el medio que el sistema UV/H₂O₂ (Tabla IV.1).

Como subproducto de la fotodegradación de AMT con el sistema UV/S₂O₈²⁻ sólo se detectó 1,3,2,4,6-dioxatiadiazinan-5-ona 2,2-dióxido, transcurridos 60 min de irradiación (Tabla IV.2), que puede ser formado por la reacción de subproductos AMT con radicales SO₄^{•-}. El mecanismo de degradación implica la reacción de urea, como un subproducto, con radicales sulfato.

3.3. FOTODEGRADACION DEL AMITROL MEDIANTE EL SISTEMA UV/Na₂CO₃

La constante de velocidad de reacción del AMT con los radicales CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} se determinó también mediante experimentos de cinética competitiva, usando ATR como compuesto de referencia. El valor de la constante de velocidad obtenido fue $k_{(CO_3^{\bullet-}/HCO_3^{\bullet-}/AMT)} = 1.37 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, similar al encontrado para otros compuestos orgánicos aromáticos [29,31] y pesticidas [5,16,55].

En la Tabla IV.4 se recogen las constantes de velocidad de la fotodegradación del AMT a diferentes concentraciones añadidas de Na₂CO₃ (0.15 - 3.47×10^{-3} mol/L) y pH 10, junto con los porcentajes de AMT degradado y COT eliminado transcurridos 30 min de irradiación. Se observa que la adición de 3.47×10^{-3} mol/L de Na₂CO₃ al sistema produce un incremento de alrededor de tres veces en el valor de la constante de velocidad con respecto al valor obtenido en ausencia de carbonato, pasando de 0.013 a 0.043 min⁻¹. Estos resultados pueden explicarse por la formación de radicales CO₃^{•-} y radicales bicarbonato (HCO₃^{•-}) en presencia de carbonato por las siguientes reacciones:

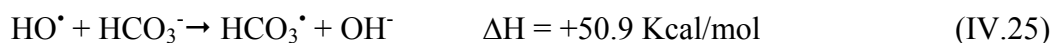
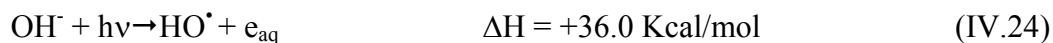


Tabla IV.4. Resultados experimentales obtenidos de la fotodegradación de AMT y porcentajes de degradación y mineralización de AMT con el sistema UV/Na₂CO₃. [AMT]₀ = 0.30 × 10⁻³ mol/L; pH = 10

[CO ₃ ²⁻] × 10 ⁻³ mol/L	t _{1/2} min	t _{90%} min	k min ⁻¹	AMT ₃₀ %	TOC ₃₀ %
0.15	29.3	97.3	0.024	51.0	27.8
0.29	27.3	90.8	0.025	53.3	34.8
0.73	24.0	79.9	0.026	58.8	39.3
1.47	21.2	70.5	0.033	62.5	43.8
3.47	16.3	54.0	0.043	69.8	52.4

*Parámetros definidos en la Tabla IV.1

Este mecanismo fue corroborado en un estudio previo [29] en el que se utiliza el programa Gaussian09 (CCSD/aug-cc-pVTZ) para obtener las entalpías de reacción correspondientes. En teoría, la energía del sistema UV era suficiente para producir las reacciones anteriores. El pH de la solución inicial de los experimentos anteriores fue de 10, y bajo esas condiciones experimentales, los aniones carbonato están en equilibrio con los aniones carbonato de hidrógeno (pK_a = 10.25). Por lo tanto, la solución contiene alrededor de 50 % de bicarbonato.

La constante de velocidad de la Reacción IV.25 es 8.5 × 10⁶ M⁻¹·s⁻¹ [43] y para los radicales HO· con AMT es 3.62 - 5.9 × 10⁸ M⁻¹·s⁻¹, de acuerdo con estos valores, no es posible que exista una competición entre el AMT y HCO₃⁻ con los radicales HO·.

En la Figura IV.4 se muestran los resultados obtenidos de la fotodegradación del AMT cuando la concentración de Na₂CO₃ aumenta de 0.15 a 3.47×10⁻³ mol/L, indicando que a mayores concentraciones de Na₂CO₃ se produce un incremento en la oxidación del AMT. Cuando la concentración de carbonatos aumenta (Tabla IV.4), se produce un incremento de la constante de velocidad de degradación, así como una disminución del tiempo necesario para degradar el 90 % de AMT, t_{90%}, pasando de 97.3 a 54.0 min al aumentar la concentración de carbonato de 0.15 a 3.47×10⁻³ mol/L. La reducción del COT es también mayor con el aumento de la concentración de carbonatos, pasando de 27.8 a 52.4 %. Este aumento en la efectividad del sistema UV/Na₂CO₃ con el incremento de la concentración del carbonato está estrechamente relacionado con el aumento de la generación de radicales CO₃^{•-} y HCO₃^{•-}.

Si se compara el sistema UV/CO₃²⁻ con los sistemas anteriormente estudiados se observa que este sistema es menos reactivo y eficiente para degradar AMT, lo cual está relacionado con la menor reactividad de los radicales CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} en comparación con los radicales SO₄^{•-} y HO[•], tal y como se deduce a partir de los valores de la constante de velocidad para la reacción del AMT con los diferentes radicales, que sigue el orden k_{(CO₃^{•-}/HCO₃^{•-}/AMT) < k_{(SO₄^{•-}/AMT) < k_(HO[•]/AMT). Este hecho también ha sido observado por otros autores en el estudio de diferentes pesticidas [16,55].}}

Los subproductos obtenidos con el sistema UV/CO₃²⁻ en la fotodegradación del AMT transcurridos 60 min de tratamiento se recogen en la Tabla IV.2: 3-[(E)-1H-1,2,4-triazol-3-ildiazetil]-1H-1,2,4-triazol, el cual es un dímero del AMT, y 6-

amino-1,3,5-triazina-2,4-diol, que es un subproducto que aparece en la etapa previa a la formación del ácido cianúrico y que también ha sido identificado por otros autores [36].

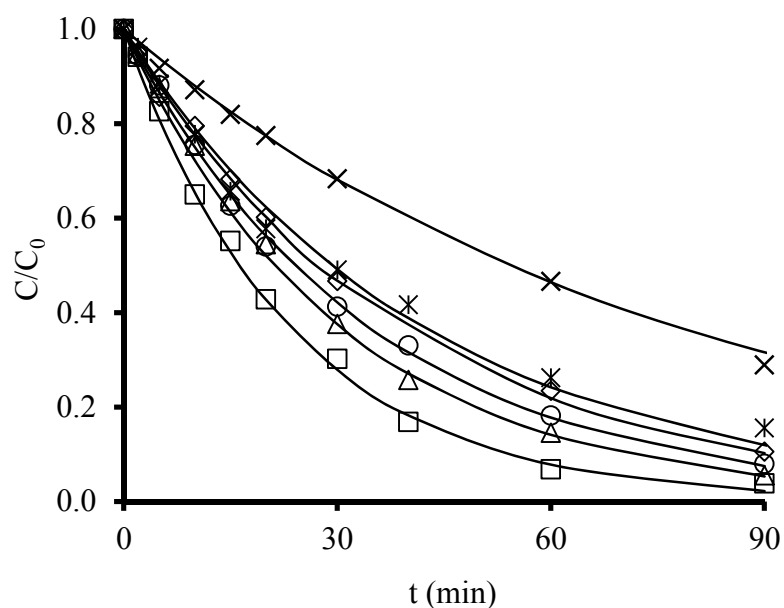


Figura IV.4. Efecto de la concentración inicial de Na_2CO_3 en la degradación de AMT con el sistema $\text{UV}/\text{CO}_3^{2-}$ en función de tiempo de tratamiento. $[\text{AMT}]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C. (×) 0×10^{-3} mol/L; (*) 0.15×10^{-3} mol/L; (◇) 0.29×10^{-3} mol/L; (○) 0.73×10^{-3} mol/L; (△) 1.47×10^{-3} mol/L; (□) 3.47×10^{-3} mol/L.

3.4. INFLUENCIA DEL TIPO DE AGUA EN LA FOTODEGRADACIÓN DEL AMITROL

La aplicabilidad de los sistemas UV/oxidante en la eliminación de AMT de las aguas se ha examinado analizando la influencia de la composición química del agua en el proceso de fotodegradación del AMT. Para ello, se han realizado experiencias con aguas de diferente composición química: agua ultrapura, agua del grifo y agua residual urbana tratada, cuyas características químicas se recogen en la Tabla III.2 del Capítulo III. Las aguas residuales urbanas tratadas son las que presentan un mayor contenido de COT y de electrolitos, así como un menor valor de transmitancia. En la Tabla IV.5 se muestran las constantes de velocidad de reacción obtenidas y los porcentajes de degradación y mineralización para la degradación del AMT en las diferentes aguas estudiadas.

En todos los casos, la degradación del AMT es mucho más efectiva con el sistema UV/S₂O₈²⁻ seguido por el sistema UV/H₂O₂ y en último lugar el UV/Na₂CO₃. El sistema UV/Na₂CO₃ presenta la menor constante de velocidad de degradación del AMT debido a que los radicales CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} presentan la menor constante de velocidad, y $k_{(CO_3^{\bullet-}/HCO_3^{\bullet-}/AMT)} = 1.37 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y poder oxidante ($E^0 = 1.78 \text{ V}$) en comparación con los radicales SO₄^{•-} ($E^0 = 2.60 \text{ V}$) y HO[•] ($E^0 = 2.80 \text{ V}$). Aunque los radicales SO₄^{•-} son menos oxidantes que los radicales HO[•], la efectividad del sistema UV/S₂O₈²⁻ es mayor debido a que los radicales SO₄^{•-} son más selectivos en su reacción con los compuestos orgánicos y, además, como se comentó anteriormente, al usar este sistema se generan ambos radicales [30,50].

Tabla IV.5. Constantes de velocidad de reacción para la fotodegradación de AMT, velocidad de inhibición de los radicales, y porcentaje de degradación de AMT para diferentes tiempos de tratamiento en los tres tipos de agua. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $[H_2O_2]_0 = [K_2S_2O_8] = [Na_2CO_3]_0 = 0.73 \times 10^{-3}$ mol/L, T = 25 °C

Tipo de agua	Oxidante	t _{90%} Min	k min ⁻¹	r _{radicales} min ⁻¹	AMT ₁₅ %	AMT ₃₀ %
Ultrapura	H ₂ O ₂	27.6	0.084	3.34×10^5	70.3	92.4
	K ₂ S ₂ O ₈	14.0	0.165	-	91.0	97.4
	Na ₂ CO ₃	79.9	0.026	-	37.4	58.8
Grifo	H ₂ O ₂	39.4	0.058	2.05×10^6	57.5	81.2
	K ₂ S ₂ O ₈	16.2	0.142	3.90×10^5	89.0	98.4
	Na ₂ CO ₃	-	0.015	1.81×10^6	22.6	36.7
Residual urbana tratada	H ₂ O ₂	44.7	0.051	1.42×10^{10}	55.0	76.9
	K ₂ S ₂ O ₈	22.4	0.103	1.38×10^{11}	78.4	92.1
	Na ₂ CO ₃	-	0.013	7.10×10^{10}	18.7	32.3

$k_{H^+} = 7 \times 10^9$ M⁻¹·s⁻¹, $k_{CO_3^{2-}} = 2 \times 10^8$ M_c⁻¹·s⁻¹ y $k_{HCO_3^-} = 8.5 \times 10^6$ M⁻¹·s⁻¹ para HO[•] [43,57-59]. $k_{CO_3^{2-}} = 1.95 \times 10^9$ M_c⁻¹·s⁻¹ y $k_{HCO_3^-} = 1.60 \times 10^6$ M⁻¹·s⁻¹ para SO₄^{•-} [60,61]. $k_{CO_3^{2-}} = 1.0 \times 10^9$ M_c⁻¹·s⁻¹ y $k_{HCO_3^-} = 7.50 \times 10^6$ M⁻¹·s⁻¹ para CO₃^{•-} [30,62].

Con los sistemas empleados, la constante de velocidad de degradación del AMT varía dependiendo del tipo de agua, en el siguiente orden: ultrapura > grifo > residual urbana tratada. El mismo orden siguen los valores de porcentaje de fotodegradación del AMT, así para el sistema UV/H₂O₂, estos valores fueron 92.4, 81.2 y 76.9 %, transcurridos 30 min de irradiación, cuando se emplea agua

ultrapura, del grifo y residual urbana tratada, respectivamente. Estas diferencias se explican debido a la presencia en el agua del grifo y residual urbana tratada de bicarbonatos, nitratos, cloruros y materia inorgánica que reaccionan con los radicales generados [16,56]. Esto reduce la concentración de especies radicalarias oxidantes disponibles para interaccionar con el AMT y, por tanto, se obtiene un menor porcentaje de degradación.

Con el fin de corroborar la hipótesis anterior, las velocidades de inhibición de los radicales HO[•], SO₄^{•-}, and CO₃^{•-} por las especies presentes en el medio se determinaron utilizando la Ecuación general IV.2 [29].

$$r_{\text{radicales}} = k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{TOC}}[\text{COT}] + k_{\text{HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-] \quad (\text{IV.2})$$

donde $r_{\text{radicales}}$ es la velocidad de inhibición de los radicales HO[•], SO₄^{•-}, o CO₃^{•-} en s⁻¹; [H⁺], [COT] y [HCO₃⁻] son las concentraciones iniciales de cada especie presentes en el agua; M_c es la molaridad de la materia orgánica natural, basada en los moles de carbono, suponiendo 12 g /mol.

La Tabla IV.5 recoge los valores de la velocidad de inhibición de los radicales obtenidos ($r_{\text{radicales}}$), mostrando que: i) el agua residual urbana tratada tiene la mayor capacidad de inhibición de radicales, reduciendo la concentración de los principales radicales (HO[•], SO₄^{•-}, o CO₃^{•-}) disponibles para reaccionar con el AMT; y ii) el agua residual urbana tratada tiene la transmitancia de luz más baja (Tabla III.2), absorbiendo la radiación UV y reduciendo considerablemente el número de fotones que alcanzan a los generadores de radicales. Estos resultados

confirman que la materia orgánica en el agua residual urbana tratada actúa como filtro de la luz UV, reduciendo la eficacia del tratamiento para eliminar el AMT del medio. Los menores valores de k del agua del grifo en comparación con el agua ultrapura se deben principalmente a las capacidades de inhibición de los radicales de las especies que lo contienen (Tabla IV.5).

La Figura IV.5 recoge los valores de porcentaje de eliminación del COT en función del tiempo de irradiación en los diferentes tipos de aguas para los distintos sistemas utilizados. Para todos los sistemas, la mineralización del AMT disminuye en el orden: agua ultrapura > del grifo > residual urbana tratada. Además, se observa que la efectividad de los sistemas para mineralizar el AMT aumenta en el orden: $UV/Na_2CO_3 < UV/H_2O_2 < UV/S_2O_8^{2-}$, lo cual está en concordancia con lo discutido anteriormente.

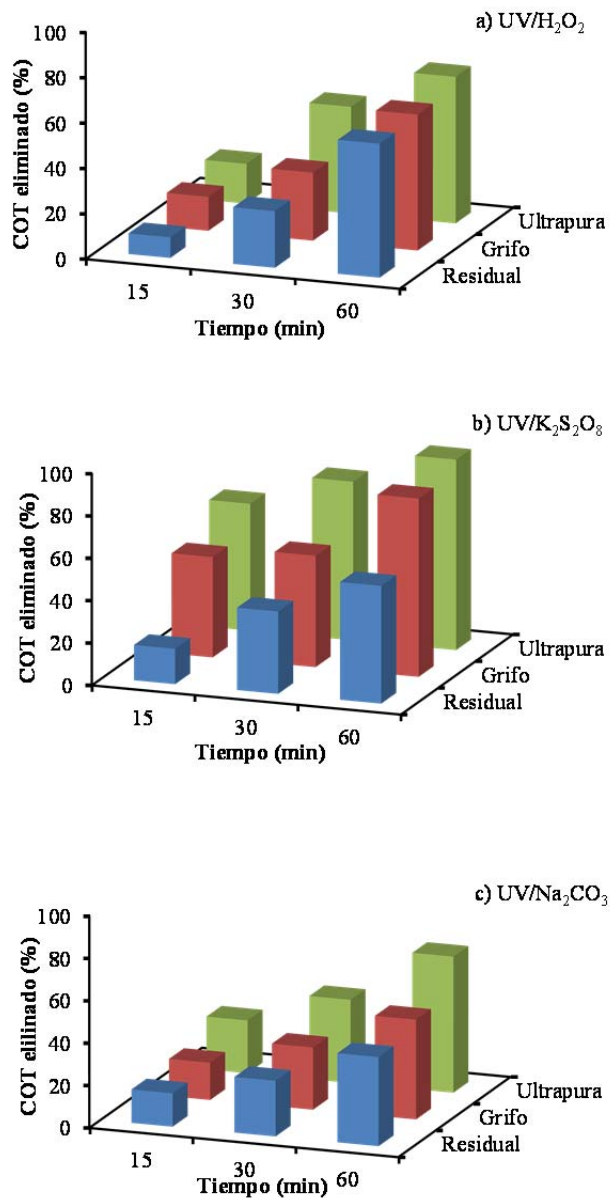


Figura IV.5. Evolución del porcentaje de COT eliminado con los tres sistemas en los diferentes tipos de agua con el tiempo de tratamiento.

4. CONCLUSIONES

Las constantes de velocidad de fotodegradación del AMT disminuyen en el orden $k(\text{HO}^\bullet/\text{AMT}) > k(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{AMT}) > k(\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^\bullet/\text{AMT})$, con valores del orden de: 10^8 (HO^\bullet), 10^8 ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) y 10^6 ($\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^\bullet$). Estos valores varían con el pH del medio aunque se mantienen en el mismo orden de magnitud.

La velocidad de fotodegradación y mineralización del AMT varía en función del sistema usado, disminuyendo en el orden $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-} > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. La gran efectividad del sistema $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es debida a la generación conjunta de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y HO^\bullet en el medio, la lenta velocidad de la recombinación de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en comparación con los radicales HO^\bullet , y la mayor selectividad del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en su reacción con el AMT.

Estos sistemas de tratamiento de aguas son más efectivos a pH neutro, debido a que algunos de los radicales generados se consumen en reacciones secundarias con especies presentes en el medio a pH ácido o básico, reduciendo su concentración y, por lo tanto, su efectividad para reaccionar con AMT.

La adición de pequeñas cantidades de Fe^{2+} al sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ provoca la generación adicional de radicales HO^\bullet y, con ello, un aumento del rendimiento del proceso, aumentando tanto la cantidad de AMT degradada como su mineralización, alcanzando valores del COT eliminado próximos al 100 %.

La eficacia de los tres PAOs estudiados para degradar y mineralizar AMT depende del tipo de agua. Esta eficacia disminuye siguiendo el orden: agua ultrapura > agua del grifo > agua residual urbana tratada, debido a que la capacidad inhibidora de radicales aumenta en este orden debido a la presencia de electrolitos.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Andersen, M. Pelaez, L. Guay, Z. Zhang, K.N O'Shea, D.D. Dionysiou, NF-TiO₂ photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 569-575.
- [2] M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, Heterogeneous and homogeneous Fenton process using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2011) 425-430.
- [3] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, C. Moreno-Castilla, Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 472-477.
- [4] F.J. Benítez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions, *Water Res.* 41 (2007) 4073-4084.

- [5] B.A.Wols, C.H.M. Hofman-Caris, Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.* 46 (2012) 2815-2827.
- [6] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber, *Langmuir* 23 (2007) 1242-1247.
- [7] S.V. Mayani, V.J. Mayani, S.W Kim, Catalytic oxidation of phenol analogues in aqueous medium over Fe/SBA-15, *B. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 3009-3015.
- [8] F.J. Benítez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicide in waters, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 278-287.
- [9] S. Sanches, M.T. Barreto-Crespo, V.J. Pereira, Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water Res.* 44 (2010) 1809-1818.
- [10] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A.J. Mota, Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of operational variables and solution chemistry, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 307-315.
- [11] K.E. Djebbar, A. Zertal, N. Debbache, T. Sehili, Comparison of diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 88 (2008) 1505-1512.

- [12] C. Chen, S. Yang, Y. Gao, C. Sun, C. Gu, B. Xu, Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 675-684.
- [13] D.P. Hessler, V. Gorenflo, F.H. Frimmel, Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solutions by UV and UV/H₂O₂-Influence of pH and herbicide concentration, *Acta Hydroch. Hydrob.* 21 (1993) 209-214.
- [14] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res.* 42 (2008) 121-128.
- [15] H. Mestankova, B. Eschera, K. Schirmer, U. Gunten, S. Canonica, Evolution of algal toxicity during (photo)oxidative degradation of diuron, *Aquat. Toxicol.* 101 (2011) 466-473.
- [16] C. Wu, K.G. Linden, Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: roles of hydroxyl and carbonate radicals, *Water Res.* 44 (2010) 3585-3594.
- [17] C. Tizaoui, K. Mezughi, R. Bickley, Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques, *Desalination* 273 (2011) 197-204.
- [18] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahe, F.I. Podvorica, K. El Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 127-135.
- [19] D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, N. Todorova, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, Photocatalytic degradation of mecoprop and clopyralid in

- aqueous suspensions of nanostructured N-doped TiO₂, *Molecules* 15 (2010) 2994-3009.
- [20] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, S. Navarro, Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: intermediates and degradation pathways, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 370-379.
- [21] M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano, Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO₂, *Catal. Today* 101 (2005) 187-193.
- [22] F.J. Benítez, J. Beltran-Heredia, T. Gonzalez, Degradation by ozone and UV-radiation of the herbicide cyanazine, *Ozone-Sci. Eng.* 16 (1994) 213-234.
- [23] F. Vicente, A. Santos, A. Romero, S. Rodriguez, Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 127-135.
- [24] J. Criquet, N.K.V. Leitner, Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere* 77 (2009) 194-200.
- [25] M.G. Antoniou, A.A. de la Cruz, D.D. Dionysiou, Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms, *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 290-298.
- [26] R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced

- oxidation processes based on ultraviolet radiation, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 581-588.
- [27] Ch. Tan, N. Gao, Y. Deng, N. An, J. Deng, Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 294-300.
- [28] A.R. Khataee, O. Mirzajani, UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: modelling of key factors by artificial neural network, *Desalination* 251 (2010) 64-69.
- [29] M. Sánchez-Polo, M.M. Abdel daïem, R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, A.J. Mota, Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO[•], SO₄^{•-} and CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} radicals in aqueous phase, *Sci. Total Environ.* 463-464 (2013) 423-431.
- [30] S. Canonica, T. Kohn, M. Mac, F.J. Real, J. Wirz, U. Von Gunten, Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9182-9188.
- [31] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 1027-1229.
- [32] T. Oesterreich, U. Klaus, M. Volk, B. Neidhart, M. Spiteller, Environmental fate of amitrole: Influence of dissolved organic matter, *Chemosphere* 38 (1999) 379-392.
- [33] C. Catastini, S. Rafqah, G. Mailhot, M. Sarakha, Degradation of amitrole by excitation of Fe(III) aquocomplexes in aqueous solutions, *J. Photoch. Photobio. A* 162 (2004) 97-103.

- [34] A. Da Pozzo, C. Merli, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 7-11.
- [35] T. Mugadza, T. Nyokong, Electrocatalytic oxidation of amitrole and diuron on iron(II) tetraaminophthalocyanine-single walled carbon nanotube dendrimer, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2606-2613.
- [36] N. Watanabe, S. Horikoshi, A. Kawasaki, H. Hidaka, Formation of refractory ring-expanded triazine intermediates during the photocatalyzed mineralization of the endocrine disruptor amitrole and related triazole derivatives at UV-irradiated TiO₂/H₂O interfaces, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2320-2326.
- [37] H. Gallard, J.De Laat, Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound, *Water Res.* 34 (2000) 3107-3112.
- [38] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M.T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry* 3rd edition, CRC Press, Boca Ratón FL, 2006.
- [39] J. De Laat, M. Doré, H. Suty, Oxidation of s-triazines by advances oxidation processes. By-products and kinetic rate constants, *Rev. Sci. Eau* 8 (1995) 23-42.
- [40] S.A. Mabury, D.G. Crosby, Pesticides reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence, *J. Agr. Food Chem.* 44 (1996) 1920-1924.
- [41] M.E.D.G. Azenha, H.D. Burrows, L.M. Canle, R. Coimbra, M.I. Fernández, M.V. García, On the kinetics and energetics of one-electron oxidation of 1,3,5-triazines, *Chem. Commun.* 1 (2003) 112–113.

- [42] J. Huang, S.A. Mabury, A new method for measuring carbonate radical reactivity toward pesticides, *Environ. Toxicol. Chem.* 19 (2000) 1501-1507.
- [43] B.R. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O^{•-}) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-886.
- [44] M. Chang, C. Chung, J. Chern, T. Chen, Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 135-140.
- [45] H.J. Bielski, H.J. Benon, D.E. Cabelli, L.A. Ravindra, A.B. Alberta, Reactivity of perhydroxyl/superoxide radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 1041-1100.
- [46] W.R. Haag, C.C.D. Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005-1013.
- [47] P.S. Rao, M. Simic, E. Hayon, Pulse radiolysis study of imidazole and histidine in water, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1260-1263.
- [48] J.R. Torres-Luna, R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, I. Velo-Gala, L.A. Bernal-Jacome, Role of HO[•] and SO₄^{•-} radicals on the photodegradation of remazol red in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 223 (2013) 155-163.
- [49] Farhataziz, A.B. Ross, Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution. III. Hydroxyl radical and perhydroxyl

- radical and their radical ions, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) 59 (1977) 1-122.
- [50] T.K. Lau, W. Chu, N.J.D. Graham, The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻ study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 613-619.
- [51] K.P. Manoj, Prasanthkumar, V.M. Manjo, U.K. Aravind, T.K. Manojkumar, C.T. Aravindakumar, Oxidation of substituted triazines by sulphate radical anion (SO₄^{•-}) in aqueous medium: a laser flash photolysis and steady state radiolysis study, J. Phys. Org. Chem. 20 (2007) 122-129.
- [52] J. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, S. Canonica, U. von Gunten, Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals, Chem. Eng. J. 163 (2010) 300-306.
- [53] T.W. Chan, N.J.D. Graham, W. Chu, Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate, J. Hazard. Mater. 181 (2010) 508-513.
- [54] D. Salari, A. Niaei, S. Aber, M.H. Rasoulifard, The photooxidative destruction of C.I. Basic Yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in a rectangular continuous photoreactor, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 61-66.
- [55] P. Mazellier, C. Busset, A. Delmont, J. De Laat, A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution, Water Res. 41 (2007) 4585-4594.
- [56] J. De Laat, G.T. Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂

- and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere* 55 (2004) 715-723.
- [57] A.A. Basfar, K.A. Mohamed, A.J. Al-Abduly, A.A. Al-Shahrani, Radiolytic degradation of atrazine aqueous solution containing humic substances, *Ecotox. Environ. Safe.* 72 (2009) 948-953.
- [58] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non-dissociating organic compounds, *Water Res.* 17 (1983) 173-183.
- [59] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociating organic compounds. *Water Res.* 17 (1983) 185-194.
- [60] G.P.M. David, G.N. Bosio, M.C. González, N. Russo, M.C. Michelini, R.P. Díez, D.O. Mártire, A combined theoretical and experimental study on the oxidation of fluvic acid by the sulphate radical anion, *Photoch. Photobio. Sci.* 8 (2009) 992-997.
- [61] R.L. Siegrist, M. Crimi, T.J. Simpkin, *In situ chemical oxidation for ground water remediation*, New York Heidelberg Dordrecht London: Springer; 2011.
- [62] K.S. Haygarth, T.W. Marin, I. Janik, K. Kanjana, C.M. Stanisky, D.M. Bartels, Carbonate radical formation in radiolysis of sodium carbonate and bicarbonate solutions up to 250 °C and the mechanism of its second order decay, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 2142-2150

Capítulo V

FOTOACTIVIDAD DE XEROGELES Y AEROGELAS ORGÁNICOS EN LA DEGRADACIÓN DE HERBICIDAS DE LAS AGUAS

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos fotocatalíticos constituyen un grupo importante dentro de los procesos avanzados de oxidación (PAOs). En estos procesos la radiación luminosa produce la activación electrónica del material semiconductor que constituye el catalizador. Tras su irradiación a una longitud de onda adecuada, este material genera pares electrón/hueco, que son responsables de la formación de especies radicalarias que intervendrán en la degradación del contaminante. Estos radicales procederán tanto de reacciones de reducción como de oxidación en función de que sean promovidas por el electrón o por el hueco positivo generado [1,2].

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los materiales más ampliamente utilizado como fotocatalizador en la descontaminación de aguas, tanto solo como en combinación con otros materiales que actúan como agentes dopantes y/o soportes [3-6]. Sin embargo, existen desventajas en la utilización de estos materiales, como son: su complicada retirada del efluente tratado, su necesaria recuperación y reutilización; el reducido porcentaje de absorción de radiación solar y el alto nivel de recombinación de los pares electrón/hueco. Por todo ello, los estudios recientes se han centrado en procesos fotocatalíticos que reduzcan dichas desventajas. Una línea de investigación de interés especial en el campo de la fotocatalisis ha sido la preparación de semiconductores con elevada área superficial, o su deposición sobre materiales de carbón porosos [1, 7-13].

Los aerogeles y xerogeles de carbón constituyen un grupo de gran importancia dentro de los materiales de carbón [14,15]. Estos materiales presentan un elevado número de aplicaciones debido a sus propiedades texturales y químicas, y fácil preparación [16-18]. Los geles de carbón se obtienen mediante reacciones de policondensación entre bencenos hidroxilicos (resorcinol, fenol, catecol, etc.) y aldehídos (formaldehído, furfural, etc.) en un disolvente determinado (agua, metanol, acetona, etc.) seguida por una etapa de secado y posterior carbonización [17]. Una característica potencialmente importante de estos materiales es que el aerogel dopado con metal se puede preparar fácilmente mediante la adición de una sal metálica soluble a la mezcla inicial de resorcinol/formaldehído [14-16]. Después de la gelación, la sal metálica se queda atrapada dentro de la estructura del gel y los óxidos metálicos formados normalmente pueden ser quelados por los grupos funcionales de la matriz polimérica. Estas propiedades hacen que los aerogeles de carbón sean materiales muy prometedores para mejorar los procesos de fotooxidación de contaminantes orgánicos, ya que permiten el desarrollo de materiales con una gran área superficial y altas concentraciones de óxidos metálicos de actividad catalítica contrastada para la fotodegradación de compuestos orgánicos en su superficie [19].

El amitrol (AMT) es un herbicida no selectivo que, en numerosas ocasiones, se utiliza en lugar de otros herbicidas que están prohibidos y se emplea ampliamente para el control de las malas hierbas en la agricultura, a lo largo de las carreteras y en las líneas de ferrocarril [20-22]. Debido a su alta solubilidad, se

pueden encontrar niveles relativamente altos de AMT en las aguas superficiales y contribuye a la contaminación de las aguas subterráneas mediante lixiviación [23].

Hasta la fecha, son muy pocos los estudios llevados a cabo sobre métodos fotocatalíticos para eliminar el AMT [24,25]. Catastini y col. [21] describieron la eliminación completa de AMT en disoluciones acuosas a pH 3.4, utilizando acuocomplejos de hierro (III) excitados por la radiación solar y UV para generar radicales HO[•] como oxidantes. Andersen y col. [26] encontraron que ni el ozono ni el peroxodisulfato producen la degradación del AMT bajo luz solar simulada y no se produce un aumento en la degradación del AMT frente a la atrazina (ATR) cuando se utiliza en combinación con NF-titania. Estos autores llegaron a la conclusión de que el tratamiento con el radical SO₄^{•-} puede ser inefectivo para eliminar el AMT de las aguas. En un estudio previo [27] hemos analizado la eficacia de tres sistemas diferentes (UV/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈ y UV/Na₂CO₃) para la fotodegradación del AMT en diferentes tipos de agua, verificando su alta eficacia, en especial la del sistema UV/K₂S₂O₈.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el objetivo principal de este Capítulo es determinar la eficacia de aerogeles y xerogeles orgánicos dopados con Fe, Co y Ni en la degradación y mineralización del AMT en disolución acuosa. Para ello, se prepararon y caracterizaron diferentes geles orgánicos dopados con Fe, Co y Ni, analizando su fotoactividad para la degradación del AMT. Se estudió la influencia del catalizador metálico, usado en la polimerización de los geles, en las propiedades texturales y químicas de estos materiales, así como en su

capacidad fotocatalítica. El mecanismo de actuación de estos geles en la degradación del AMT también fue motivo de estudio en este Capítulo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. REACTIVOS

Todos los productos químicos utilizados (amitrol, resorcinol, formaldehído, carbonato sódico, acetato de níquel, acetato de hierro, acetato de cobalto, fosfato sódico monobásico, fosfato sódico dibásico, hidróxido sódico y ácido fosfórico) fueron suministrados por Sigma-Aldrich con una pureza de grado analítico. Las disoluciones empleadas fueron preparadas con agua ultrapura obtenida mediante un equipo Milli-Q (18.2 M Ω ·cm).

2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS GELES ORGÁNICOS

Los geles orgánicos acuosos fueron sintetizados a partir de la policondensación de resorcinol (R) y formaldehído (F) en agua (W), usando acetato de Fe, Ni o Co como precursores catalíticos [14-16]. Las relaciones molares R/F y R/W fueron 0.5 y 0.07, respectivamente. La cantidad de acetato añadida fue del 1 % en peso del metal en la disolución inicial. Otro gel orgánico se preparó de la misma manera, pero utilizando carbonato de sodio como catalizador para ser utilizado como blanco. Las mezclas se agitaron para obtener disoluciones homogéneas y se vertieron en moldes cilíndricos de vidrio (25 cm de longitud \times 0.5 cm de diámetro interno) que se sellaron para evitar la evaporación.

Esas disoluciones se sometieron a un proceso de curado durante un cierto periodo de tiempo (3 días a 25 °C). Posteriormente, los geles obtenidos se extrajeron de los moldes y se cortaron en pellets de aproximadamente 5 mm de longitud y se introdujeron en acetona para eliminar el agua del interior de los poros. Una fracción de esta muestra se secó en CO₂ supercrítico para formar los correspondientes aerogeles orgánicos. Las muestras restantes se secaron directamente a temperatura ambiente y presión atmosférica, produciendo xerogeles orgánicos. Los materiales se denominarán como A o X, indicando el carácter de aerogel o xerogel, respectivamente, seguido del metal presente (Fe, Co o Ni). Finalmente, todas las muestras fueron carbonizadas a 900 °C durante 5 horas en flujo de N₂ de 150 cm³/min y a una velocidad de calentamiento de 1.5 °C/min. Los aerogeles de carbón se designarán en el texto añadiendo la letra C al nombre del aerogel o xerogel correspondiente.

Todas las muestras se caracterizaron mediante adsorción física de gases, determinación del pH del punto cero de carga (pH_{PCC}), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) [28].

Las muestras de xerogel y aerogel se caracterizaron texturalmente mediante adsorción de N₂ a -196 °C (Autosorb 1 de Quantachrome). A partir de las isothermas de adsorción se determinó el área superficial de BET, S_{BET}. Las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich (DR) y Stoeckli se aplicaron para determinar el volumen de microporos, W₀, y la anchura media de los microporos, L₀. El volumen de mesoporos se obtuvo como diferencia entre la cantidad de N₂ adsorbido a una presión relativa de 0.95 y W₀.

El contenido total de oxígeno de las muestras se obtuvo con un analizador CHNS-O Flask (1112 Series) de Thermo Finigan. El pH_{PCC} de las muestra se determinó mediante valoración potenciométrica, como se ha descrito previamente [29].

Los experimentos de DRX en polvo se llevaron a cabo en un difractómetro PAN analytical X'Pert PRO usando la radiación $\text{CuK}\alpha$. El análisis de los difractogramas se realizó con la ayuda de las fichas del International Centre for Diffraction Data (JCPDS). Los patrones de difracción se registraron entre 2° y 70° (2θ) durante 30 min.

Los experimentos de espectroscopía de fotoemisión de rayos X se llevaron a cabo con un equipo ESCA 5701 de Physical Electronics equipado con una fuente de rayos X $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) y un analizador hemiesférico de electrones. Dependiendo de la muestra se registraron los espectros de las regiones C_{1s} , O_{1s} y Fe_{2p} , o Co_{2p} , o Ni_{2p} .

2.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE IRRADIACIÓN UV

El dispositivo experimental empleado para la degradación del AMT es el mismo que el descrito previamente en el apartado 2.2 del Capítulo III.

Los radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) generados se determinaron por reacción con tetranitrometano (TNM), evaluando la formación de aniones nitroformo ($\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$) [31]. A la disolución irradiada en presencia de 250 mg/L de gel se le

adicionó la cantidad necesario de TNM para obtener una concentración inicial de éste de 10^{-4} moles/L, esperando 20 min para permitir que tuviese lugar la reacción del TNM y los radicales $O_2^{\bullet-}$, y se determinó finalmente la cantidad de $C(NO_2)_3^-$ generado.

La influencia de de los huecos positivos (h_{VB}^+) en el mecanismo de actuación de los xerogeles fue determinada llevando a cabo experimentos en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), que actúa como atrapador de huecos positivos. Por lo tanto, la cinética de fotodegradación de AMT se estudió en presencia de gel y de EDTA, usando concentraciones iniciales en el reactor de 0.30×10^{-3} mol/L de AMT, 250 mg/L de gel y 3×10^{-3} mol/L de EDTA.

2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

La concentración de AMT se determinó según lo descrito previamente en el apartado 2.4 del Capítulo IV.

La concentración de los aniones nitroformo, $C(NO_2)_3^-$, se determinó mediante un espectrofotómetro CECIL CE 7200 a una longitud de onda de 350 nm. El oxígeno disuelto se determinó con un medidor portátil de oxígeno disuelto DO 6+.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y TEXTURAL DE LOS GELES ORGÁNICOS DE Fe (II), Co (II) y Ni (II).

Las características texturales de los xerogeles y aerogeles orgánicos dopados con metales de transición se recogen en la Tabla V.1.

Tabla V.1. Características texturales de los xerogeles y aerogeles orgánicos.

Muestra	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ m ² /g	W_0^{b} cm ³ /g	V_{m}^{c} cm ³ /g	E_0^{d} kJ/mol	L_0^{e} nm
X-Na	2	0.002	0.030	6.7	3.60
X-Co	68	0.031	0.194	10.3	2.34
X-Fe	27	0.012	0.089	8.8	2.73
X-Ni	103	0.040	0.295	12.1	1.99
A-Fe	388	0.173	0.678	9.8	2.44
A-Ni	407	0.185	0.717	12.4	1.93
XC-Fe	338	0.134	0.225	21.5	1.07
XC-Ni	382	0.144	0.230	20.7	1.16
AC-Fe	568	0.221	0.396	21.1	1.11
AC-Ni	637	0.249	0.371	23.5	0.89

^aÁrea superficial determinada mediante isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C

^bVolumen de microporos obtenido mediante la aplicación de la ecuación de DR a las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C

^cVolumen de mesoporos obtenido a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C

^dEnergía característica de adsorción obtenida mediante la aplicación de la ecuación DR a las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C

^eAnchura media de los microporos obtenida mediante la aplicación de la ecuación DR a las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C

Como se puede observar en la Tabla V.1, los xerogeles orgánicos son mayoritariamente mesoporosos. La presencia de metales produce un incremento de la porosidad del xerogel con respecto al blanco (X-Na). El X-Ni es el que presenta los mayores valores de S_{BET} ($103 \text{ m}^2/\text{g}$), W_0 ($0.040 \text{ cm}^3/\text{g}$) y V_m ($0.295 \text{ cm}^3/\text{g}$). Estos resultados sugieren que la textura porosa de los xerogeles depende de la naturaleza de la sal metálica, la cual afecta a la velocidad de polimerización que conduce a la formación del gel [32]. El pH de la mezcla inicial que da lugar a las muestras de X-Ni, X-Co y X-Fe fue de 6.2, 6.1 y 4.3, respectivamente. Las diferencias en el pH de las muestras iniciales pueden explicar las diferencias en las características texturales de los xerogeles obtenidos. Estos resultados indican que los acetatos de Ni y Co son mejores catalizadores de polimerización [32,33].

Los cationes de los acetatos usados, disueltos en agua, forman los correspondientes hexacuocomplejos. El radio iónico del catión hidratado es de 2.43 \AA para $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$, 2.12 \AA para $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 2.08 \AA para $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, y 2.05 \AA para $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Al aumentar el tamaño del catión se produce un aumento del tiempo de gelificación, debido a que se establecen interacciones más débiles entre las partículas de polímero que se va formando y los cationes. El aumento del tiempo de gelificación y de la movilidad, favorece el solapamiento de partículas primarias de hidrogel y la formación de clusters de partículas. Al aumentar el grado de solapamiento, aumenta también el volumen y tamaño de los espacios entre dichas partículas, dando lugar a un aumento del tamaño del poro [34]. Los resultados recogidos en la Tabla V.1 muestran que el tamaño medio de los microporos, (L_0), determinado con N_2 , aumenta en el mismo orden que el radio iónico del catión hidratado: $\text{X-Ni} < \text{X-Co} < \text{X-Fe} < \text{X-Na}$. Sin embargo, las

muestras tienen un mayor número de microporos y mesoporos cuando disminuye el radio del catión; por lo tanto, el volumen de microporos y mesoporos aumenta, y en consecuencia, su área superficial aumenta en el orden: X-Na < X-Fe < X-Co < X-Ni (Tabla V.1). Se han obtenido resultados similares utilizando diferentes sales de Cr, Mo y W como catalizadores de polimerización en la síntesis de aerogeles [16].

Como se muestra en la Tabla V.1 los xerogeles de Fe y Ni son menos porosos que los correspondientes aerogeles con la misma composición de partida, tal y como ha sido observado por otros autores [35]. Estos resultados indican que el método de secado tiene una influencia decisiva en las redes poliméricas secas [36]. Los aerogeles orgánicos presentan valores de W_0 y V_m de 0.173 y 0.678 cm^3/g , respectivamente, para el A-Fe y de 0.185 y 0.717 cm^3/g para el A-Ni. Estos valores son muy superiores a los que presentan los xerogeles orgánicos, lo cual está relacionado con el diferente proceso de secado empleado. Así, el secado supercrítico con CO_2 produce geles orgánicos con mayor área superficial y mayor volumen de micro y mesoporos, porque se minimiza la tensión superficial sobre los poros durante la eliminación del disolvente, reduciéndose así el colapso de los mismos y preservando la textura porosa creada durante la síntesis del gel.

Las muestras de xerogel y aerogel de Ni y Fe se sometieron a un proceso de carbonización en atmósfera de nitrógeno a 900 °C durante 5 horas. Como se observa en la Tabla V.1, el proceso de carbonización produce un incremento de la microporosidad de las muestras produciendo un aumento de su área superficial.

Sin embargo, en el caso de los aerogeles la carbonización reduce considerablemente su mesoporosidad.

Tabla V.2. Caracterización del gel, pH_{PCC} , E_g , contenido de cenizas y análisis elemental.

Muestra	pH_{PCC}	E_g eV	Cenizas %	Análisis elemental (%)		
				C	H	O
X-Na	3.6	3.81	0.1	59.2	3.3	37.4
X-Co	3.6	3.78	0.7	58.4	3.3	37.6
X-Fe	3.5	3.74	1.1	57.6	3.2	38.1
X-Ni	3.4	3.66	1.0	63.5	3.5	32.0
XC-Fe	7.3	4.35	2.1	93.8	0.2	3.9
XC-Ni	7.0	4.16	2.0	89.6	0.5	7.9
A-Fe	3.1	3.75	0.5	59.8	3.3	36.4
A-Ni	3.6	3.69	0.5	61.6	4.0	33.9
AC-Fe	7.1	4.47	0.8	89.1	0.4	9.7
AC-Ni	6.9	4.44	1.7	89.5	0.3	8.5

Como se muestra en la Tabla V.2, el valor de pH_{PCC} oscila entre 3.1 y 3.6 para ambos xerogeles y aerogeles, demostrando su naturaleza ácida. La basicidad superficial de las muestras aumenta notablemente después de la carbonización, con un valor de pH_{PCC} en torno a 7. Esto es debido, principalmente, a la eliminación de los grupos superficiales oxigenados por las altas temperaturas usadas durante la carbonización [19,37], como se demuestra también a partir de

los bajos valores de los porcentajes de oxígeno para las muestras carbonizadas (Tabla V.2).

En la Tabla V.2 se recogen también los resultados del análisis elemental de los geles preparados, presentando valores elevados del porcentaje de oxígeno en los xerogeles y aerogeles. Estos resultados indican una elevada concentración de grupos oxigenados en estos materiales, que son eliminados en su mayoría durante la carbonización, como se comentó anteriormente. Por otra parte, es de destacar que estos materiales presentan un bajo contenido en cenizas (Tabla V.2).

La Figura V.1a muestra los difractogramas de rayos X de los xerogeles orgánicos. Como se observa no aparece ningún pico de difracción correspondiente al metal presente, lo que nos indica una alta dispersión en la superficie del xerogel.

En la Figura V.1 también se muestran los difractogramas de rayos X de los geles que contienen hierro (Figura V.1b) y níquel (Figura V.1c). Como se observa en la Figura V.1b, únicamente en las muestras carbonizadas aparecen picos de difracción. En el caso de las muestras carbonizadas XC-Fe y AC-Fe aparecen picos de difracción a 35.6° y 43.3° , respectivamente, que son asignados a Fe_3O_4 (JCPDS 88-0866) y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346). El pico centrado a 44.7° (XC-Fe) es característico del Fe metálico (JCPDS 306-0696). Los geles A-Fe y X-Fe no muestran picos de difracción correspondientes a óxidos de hierro.

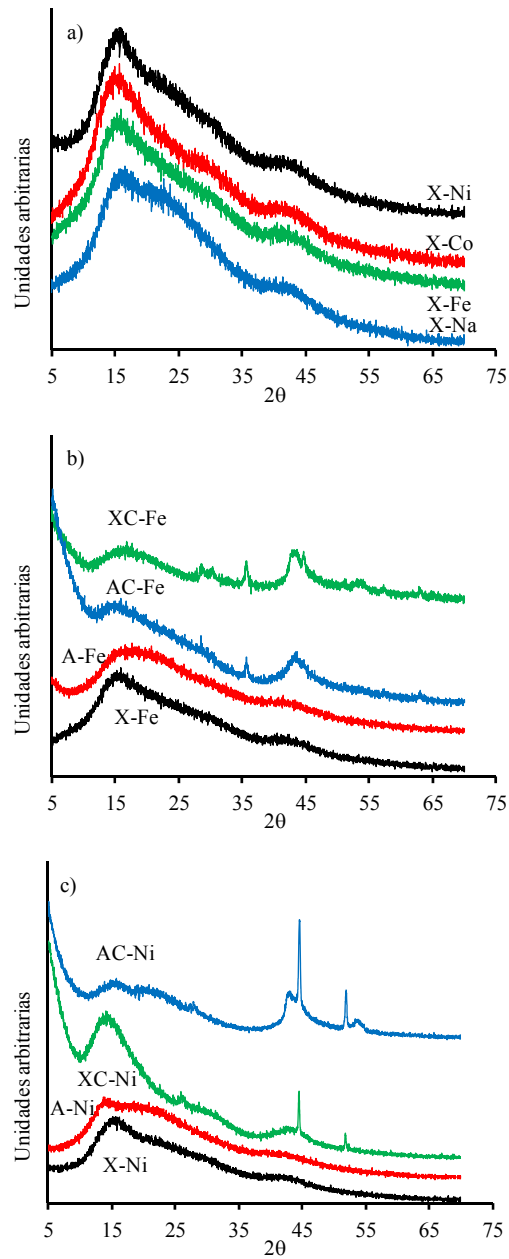


Figura V.1. a) Difractogramas de los xerogeles orgánicos. Difractogramas de los geles orgánicos dopados con metales y sus derivados carbonizados. b) Fe y c) Ni.

En la Figura V.1c se representan los difractogramas de rayos X de los geles que contienen níquel. Como en el caso de los geles de hierro, los picos de difracción correspondientes a las especies de níquel sólo se detectaron en las muestras carbonizadas. Así, para las muestras de AC-Ni y XC-Ni aparecen picos de difracción a 44.6° y 51.9°, indicando la presencia de Ni metálico (JCPDS 04-0850).

Tabla V.3. Resultados obtenidos de la deconvolución de la región del O_{1s} de los espectros obtenidos para los geles orgánicos y carbonizados (%).

Muestra	-C=O/-OH 532.2±0.2 eV	-C-O-C- 533.1±0.2 eV	H ₂ O 535.1±0.4 eV
X-Na	16.6	65.3	18.1
X-Co	18.0	66.2	15.8
X-Fe	20.4	60.1	19.5
X-Ni	24.2 (28.4 ^a ,29.6 ^b)	51.2(49.2 ^a ,51.9 ^b)	24.6(22.4 ^a ,18.5 ^b)
XC-Fe	7.9	38.0	54.1
XC-Ni	9.6	36.6	53.8
A-Fe	19.9	51.1	29.0
A-Ni	22.6	46.4	31.0
AC-Fe	10.3	30.8	58.9
AC-Ni	11.7	33.7	54.6

^a Irradiación a los 45 min

^b Irradiación a los 90 min

La naturaleza de los grupos superficiales de oxígeno, se determinó mediante la deconvolución de los perfiles de XPS de la región del O_{1s} para cada muestra (Tabla V.3). El oxígeno superficial está distribuido principalmente como -C=O/-OH (oxígeno del grupo carbonilo presente en lactonas, anhídridos y átomo de oxígeno de grupos hidroxilo) y -C-O-C- (átomo de oxígeno en lactonas y anhídrido). En todas las muestras la proporción de grupos -C-O-C- es superior a los grupos -C=O/-OH. La muestra X-Ni es la que presenta el mayor porcentaje de grupos -C=O/-OH (24.2 %) de todas las muestras estudiadas.

3.2. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Las propiedades eléctricas de los materiales estudiados se analizaron mediante la obtención de los espectros de reflectancia difusa (DRS), a partir de los cuáles se puede determinar el band-gap o energía de banda prohibida [38-40]. El análisis se basó en la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de manera que la radiación reflejada puede definirse en función de las constantes de absorción (k) y dispersión (S), tal y como se muestra en la Ecuación V.1:

$$F(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{S} \quad (\text{V.1})$$

donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk que corresponde a la absorbancia, R_{∞} es la reflectancia de una muestra con un espesor infinito con respecto a un estándar (sulfato de bario) para cada longitud de onda medida, k es el coeficiente

de absorción y S es el coeficiente de dispersión. Suponiendo que la dispersión del material es constante para el rango de longitud de onda estudiado, la Ecuación V.1 sólo depende del coeficiente de absorción, convirtiéndose la Ecuación V.1 en la Ecuación V.2:

$$F(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \alpha \quad (\text{V. 2})$$

Para diferentes mecanismos de transición, se ha demostrado que, en el proceso de absorción, la energía de los fotones incidentes y el band-gap (E_g) del material guardan la siguiente relación (Ecuación V.3):

$$\alpha \times hv = C(hv - E_g)^n \quad (\text{V. 3})$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, h es la constante de Planck ($4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$), C es la constante de ajuste del modelo, hv es la energía del fotón (eV), E_g es la energía de la banda prohibida (eV), y n es la constante que determina el tipo de transición óptica, con valores de $n=2$ para transiciones indirectas permitidas, $n=3$ para transiciones indirectas prohibidas, $n=1/2$ para transiciones directas permitidas, $n=3/2$ para transiciones directas prohibidas. La Ecuación V.4 se obtiene sustituyendo la Ecuación V.2 en la V.3:

$$(F(R) \times hv)^{1/n} = C(hv - E_g) \quad (\text{V. 4})$$

A partir de la Ecuación V.4 es posible determinar el valor de E_g , representando $(F(R) \times hv)^{1/n}$ vs hv , considerando $n=1/2$ para transiciones directas permitidas, tal y como sugieren otros autores [41]. Además, para minimizar el error de ajuste, se realizó un doble ajuste lineal y se obtuvo el valor de E_g como el punto de corte de ambas rectas [42]. A modo de ejemplo, en la Figura V.2 se representa la determinación de E_g para el aerogel de níquel (A-Ni).

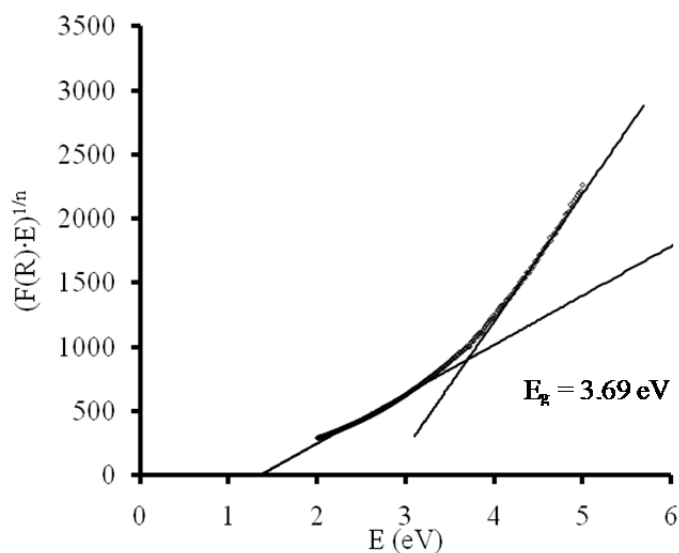


Figura V.2. Determinación de la energía de banda prohibida (band-gap) para la muestra A-Ni.

En la Tabla V.2 se muestran los valores de E_g obtenidos para todas las muestras estudiadas. De acuerdo con los valores de E_g obtenidos, que fueron inferiores a 4 eV en todos los casos, los geles orgánicos (xerogeles y aerogeles) se comportan como materiales semiconductores y, por tanto, como materiales

fotoactivos en presencia de radiación ultravioleta. Además, es interesante destacar que en el caso de los aerogeles el valor de band-gap es muy próximo al valor del correspondiente xerogel. En el caso de los xerogeles, el band-gap varía entre 3.66 eV para el X-Ni y 3.81 eV para el X-Na. Los valores de band-gap disminuyen en el orden X-Na > X-Co > X-Fe > X-Ni y dependen de las propiedades superficiales y estructurales de los semiconductores. No se encontró ninguna relación entre los valores del band-gap y las características texturales de los xerogeles (Tabla V.1). Sin embargo, los valores de band-gap están relacionados con sus propiedades químicas, como se observa en la Tabla V.3. El contenido en grupos -C=O/-OH sigue el orden inverso que los valores de band-gap, siendo el X-Ni el que posee un mayor contenido (24.2 %). Milowska y col. [43] sugirieron que la presencia de grupos -COOH y -OH pueden alterar las propiedades eléctricas de los materiales, introduciendo unas bandas de “impureza” en el nivel de Fermi y reduciendo la energía entre los orbitales LUMO y HOMO. La presencia de átomos de oxígeno también facilita la promoción de un gran número de electrones a la banda de conducción a través de la formación de enlaces carbono-oxígeno y de nuevos orbitales moleculares en el sistema [2,44].

La cristalinidad de un material desempeña un importante papel en la actividad fotocatalítica, además de su área superficial específica. Sifontes y col. [45] evaluaron el efecto de la temperatura de carbonización en el valor del band-gap de varias muestras sintetizadas de CeO₂, encontrando que el incremento de temperatura de 350 °C a 960 °C aumentaba el valor de band-gap desde 3.02 eV a 3.41 eV, aumentando el tamaño cristalino.

La presencia de metales de transición 3d (Fe, Co y Ni) en los xerogeles orgánicos disminuye el valor de band-gap con respecto al xerogel X-Na, como se muestra en la Tabla V.2. Esto es debido a la existencia de estados deslocalizados en los metales de transición que contribuyen a la formación de nuevas bandas de energía por hibridación con los estados 2p del oxígeno. Estas bandas de energía constituyen nuevos niveles energéticos en el band-gap o forman estados híbridos con la capa de valencia o la de conducción, contribuyendo a la reducción del band-gap y favoreciendo la formación de pares de electrón-hueco fotogenerados y la fotocatalisis [46]. Aunque se forman nuevos estados energéticos entre la banda de valencia y la de conducción en los tres metales estudiados, en el caso del Ni, además, se producen estados híbridos en la capa de valencia, aumentando la densidad electrónica, disminuyendo el band-gap del material y favoreciendo la promoción de electrones a niveles energéticos superiores [47].

Como se observa en la Tabla V.2, el band-gap de los geles aumenta notablemente después de la carbonización, alcanzando valores superiores a los correspondientes a un material semiconductor (> 4 eV). Este aumento de la banda de energía prohibida es debido a la eliminación de grupos oxigenados de los geles por el proceso de carbonización (Tabla V.2), lo cual reduce el número de orbitales moleculares y, por lo tanto, aumenta la diferencia de energía entre los orbitales LUMO y HOMO.

3.3. FOTODEGRADACIÓN DE AMITROL MEDIANTE RADIACIÓN UV EN PRESENCIA DE GELES ORGÁNICOS

En la Figura V.3 se recogen las cinéticas de fotodegradación del AMT mediante radiación UV y uso simultáneo de radiación UV y xerogeles orgánicos.

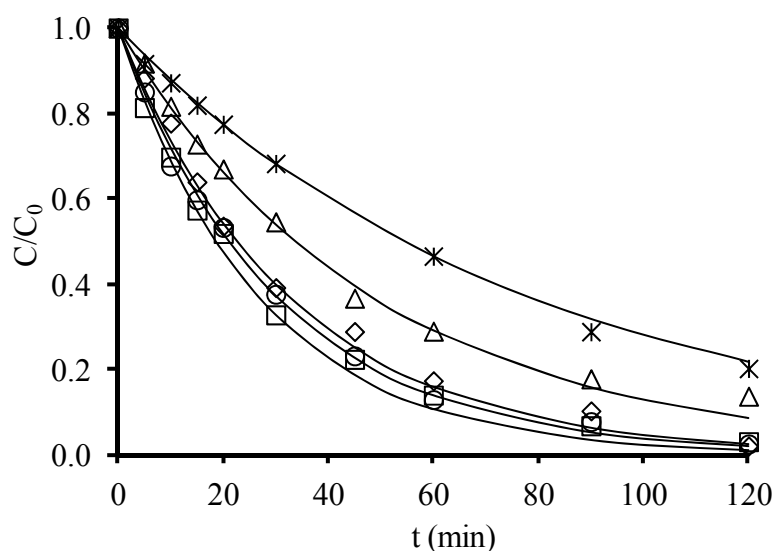


Figura V.3. Cinéticas de eliminación del AMT a 25 °C con el sistema UV/xerogel orgánico en función del tiempo de tratamiento. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C. (*) Fotólisis directa; (Δ) X-Na; (◇) X-Co; (○) X-Fe; (□) X-Ni.

Como se puede observar, cuando el proceso se llevó a cabo en presencia de xerogeles orgánicos dopados con metales de transición, se produjo un marcado incremento de la velocidad de eliminación del AMT. A partir de las cinéticas de fotodegradación obtenidas, se calcularon las constantes de velocidad de

eliminación total del AMT ($k_{UV/GEL}$) (Tabla V.4). Esta constante se determinó mediante un modelo cinético de primer orden. El tiempo para degradar el 90 % del AMT disminuyó con el uso de xerogeles dopados con metales de transición, obteniéndose el menor tiempo con la muestra X-Ni (62.1 min). Los valores de la constante de velocidad total de eliminación del AMT confirman el incremento de la velocidad de fotodegradación del AMT en presencia de xerogeles (Figura V.3).

Tabla V.4. Contantes de velocidad de reacción y contribución sinérgica a la degradación de AMT mediante el sistema UV/geles orgánicos y carbonizados. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $[Catalizador] = 250$ mg/L, pH= 7.

Muestra	$t_{90\%}$ min	$k_{UV/GEL} \cdot 10^{-3}$ min^{-1}	$k_{ADS} \cdot 10^{-3}$ min^{-1}	$k_{SE} \cdot 10^{-3}$ min^{-1}	R	$D_{UV/GEL}$ %,45 min	A_{GEL} %,45 min	$SE_{UV/GEL}$ %,45 min
X-Na	111.7	20.6	1.8	6.0	1.4	63.3	7.8	15.0
X-Fe	70.0	32.9	6.0	14.1	1.8	76.8	16.3	20.0
X-Co	75.4	30.6	5.9	11.9	1.6	71.1	13.6	17.1
X-Ni	62.1	37.1	5.6	18.7	2.0	77.6	12.7	24.4
A-Fe	86.7	26.3	8.7	4.8	1.2	69.1	16.2	12.4
A-Ni	75.0	30.7	8.0	9.9	1.5	75.2	12.3	22.5
XC-Ni	77.4	29.7	13.2	3.7	1.1	70.7	26.2	4.1
AC-Ni	99.4	23.2	13.4	-	0.9	64.3	24.0	-
XC-Fe	97.2	24.0	11.1	-	1.0	69.5	27.6	1.4
AC-Fe	106.2	21.7	12.7	-	0.9	61.2	19.8	0.9

$$k_{UV} = 12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$D_{UV} = 40.5 \% (45 \text{ min})$$

La fotooxidación de AMT mediante el uso simultáneo de radiación UV y geles orgánicos es un proceso complejo. El AMT es degradado no sólo por los radicales hidroxilo y superóxido generados en la interacción de la radiación UV con gel orgánico, sino también por fotólisis directa del AMT y adsorción en el gel orgánico presente en el medio. Por lo tanto, la reducción de la concentración del AMT se puede describir como la suma de tres procesos: a) el proceso de fotólisis directa; b) el proceso de adsorción y c) el efecto sinérgico producido por la presencia del gel. Este efecto sinérgico puede tener signo positivo si favorece la degradación del AMT, igual a cero si no afecta al proceso, y signo negativo si inhibe la degradación del AMT. Por lo tanto, la eliminación del AMT en presencia del gel se puede describir de forma matemática mediante la siguiente ecuación:

$$-V_{UV/GEL} = -\frac{[dAMT]}{dt} = -(V_{UV} + V_{ADS} + V_{SE}) = -(k_{UV} + k_{ADS} + k_{SE}) \times [AMT] \quad (V.5)$$

donde k_{UV} es la constante de velocidad de eliminación del AMT debida al proceso de fotólisis directa, k_{ADS} es la constante de velocidad del proceso de adsorción y k_{SE} expresa la influencia que tiene la presencia del gel en el medio en la $k_{UV/GEL}$ (efecto sinérgico). Por tanto, para calcular el valor de k_{SE} y su signo es necesario determinar previamente la contribución del proceso de fotólisis directa y del proceso de adsorción al proceso global de eliminación del AMT.

Por otra parte, también se determinó el porcentaje de eliminación debido al efecto sinérgico de los geles. Este valor se calculó restando las contribuciones

adsortiva y fotolítica al porcentaje total de eliminación en el sistema UV/GEL (Ecuación V.6). Los resultados obtenidos a los 45 min del tratamiento, se muestran en la Tabla V.4.

$$\% SE_{UV/GEL} = \% D_{UV/GEL} - \% D_{UV} - \% A_{GEL} \quad (V.6)$$

donde $\% SE_{UV/GEL}$ es el porcentaje de AMT eliminado debido al efecto sinérgico producido por la presencia de gel durante la exposición a la radiación UV, $\% D_{UV/GEL}$ es el porcentaje de degradación total del AMT debido al proceso fotocatalítico UV/GEL, $\% D_{UV}$ es el porcentaje de degradación del AMT por fotólisis directa y $\% A_{GEL}$ es el porcentaje de AMT eliminado por adsorción sobre el gel orgánico.

Los resultados presentados en la Tabla V.4 indican que $k_{UV/GEL}$ disminuye en el siguiente orden: X-Ni > X-Fe > X-Co > X-Na, pasando de $37.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (X-Ni) a $20.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (X-Na). El porcentaje degradado también disminuye siguiendo el mismo orden, alcanzando un 77.6% para el xerogel de Ni y un 63.3 % para el xerogel de Na a los 45 min (Tabla V.4).

Como se puede deducir de los resultados de la Tabla V.4, el orden de variación de la constante de velocidad, k_{SE} , es el mismo que el de la constante $k_{UV/GEL}$. Asimismo, el X-Ni presenta un mayor porcentaje de eliminación debido al efecto sinérgico (24.4 % transcurridos 45 min) y menor contribución adsortiva al proceso de eliminación del AMT. El xerogel X-Na es el que presenta un menor porcentaje de eliminación y menores contribuciones adsortiva y sinérgica.

El efecto sinérgico también se puede cuantificar mediante el cálculo del denominado factor sinérgico R [48,49], que consiste en el cociente entre la constante cinética de fotodegradación en presencia del gel y la suma de las constantes de fotólisis y adsorción de acuerdo con la Ecuación V.7:

$$R = \frac{k_{UV/gel}}{k_{UV} + k_{ads}} \quad (V.7)$$

Si $R > 1$ indica la existencia de un efecto sinérgico, mientras que para valores menores de la unidad indican la inhibición de la fotodegradación del contaminante en presencia del material.

De todos los xerogeles orgánicos estudiados, el mayor valor del factor sinérgico corresponde al X-Ni (2.0). En los aerogeles de Ni y Fe se produce una disminución de este factor sinérgico. En el caso de las muestras carbonizadas el efecto sinérgico prácticamente desaparece, obteniéndose valores del factor sinérgico ≤ 1.0 (Tabla V.4).

En la Figura V.4 se presenta la evolución de la contribución sinérgica al proceso global de eliminación de AMT en función del tiempo de irradiación. Como se observa, la contribución sinérgica de los xerogeles aumenta hasta alcanzar un máximo transcurridos 45 min de irradiación y a partir de ahí disminuye hasta prácticamente cero transcurridos 120 min.

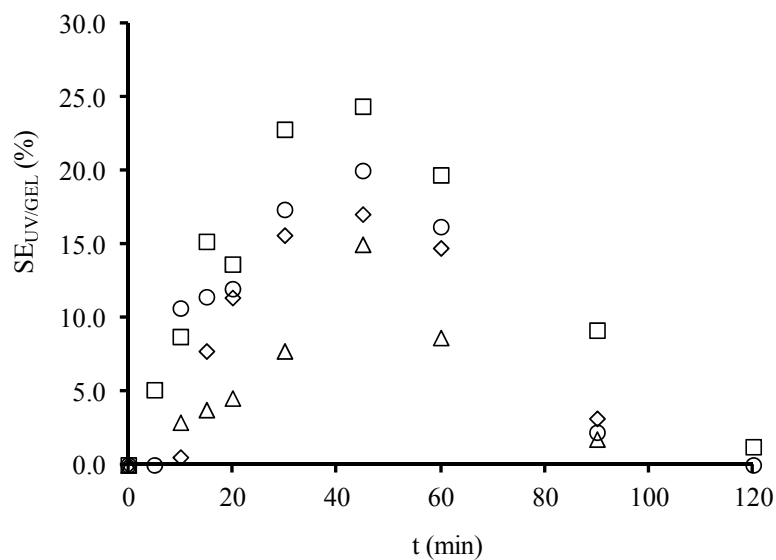


Figura V.4. Porcentaje de eliminación del AMT debido al efecto sinérgico producido por la presencia de gel durante la exposición a la radiación UV en función del tiempo de tratamiento. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C. (Δ) X-Na; (\diamond) X-Co; (\circ) X-Fe; (\square) X-Ni.

Con objeto de evaluar el efecto sinérgico en ausencia del proceso de adsorción, se llevaron a cabo experimentos en los que el xerogel orgánico se saturó con AMT (Figura V.5).

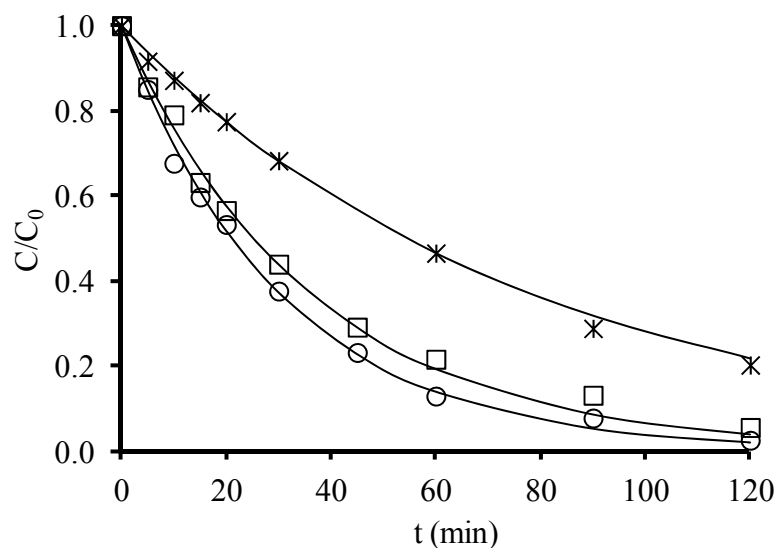


Figura V.5. Cinéticas de eliminación de AMT a 25 °C con el sistema UV/X-Fe en función del tiempo de tratamiento. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C. (*) Fotólisis directa; (○) X-Fe; (□) X-Fe saturado.

El xerogel de Fe presenta un valor de k_{SE} de $14.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, indicando que el efecto sinérgico se mantiene en el xerogel saturado. El porcentaje de degradación total del AMT fue de un 70.8 % en el proceso fotocatalítico UV/GEL ($D_{UV/GEL}$) a los 45 min del tratamiento, con el 30.3 % debido al efecto sinérgico producido por la presencia de gel durante la exposición a la radiación UV (% $SE_{UV/GEL}$). Es interesante destacar que cuando se utilizan aerogeles se produce una disminución considerable en todas las variables mencionadas anteriormente. Como se muestra en la Tabla V.4 y Figura V.6, cuando se utilizan los aerogeles (A-Ni o A-Fe) en lugar de los correspondientes xerogeles, se produce una

reducción de $6.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ en la constante de velocidad total de degradación, y una disminución en los valores del efecto sinérgico. El porcentaje de degradación también disminuye (Tabla V.4), lo que nos indica que el tipo de secado en el proceso de síntesis influye sobre la actividad fotocatalítica del material [36].

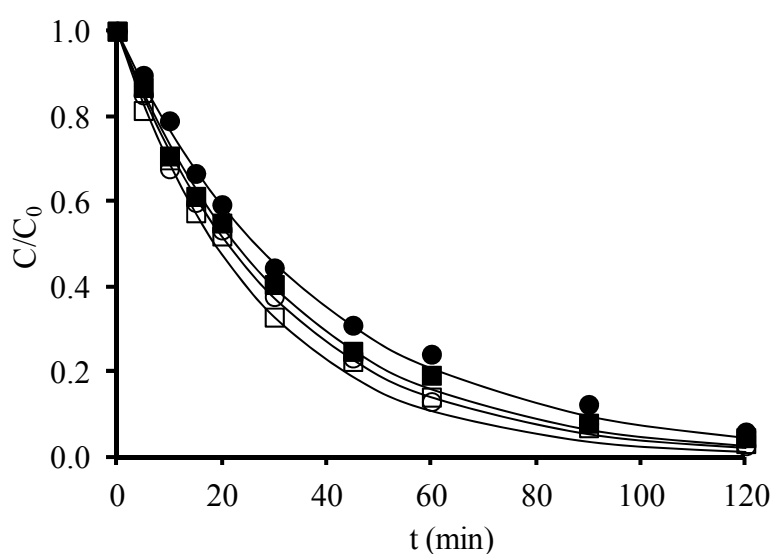


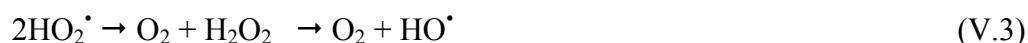
Figura V.6. Cinéticas de eliminación de AMT a 25 °C con el sistema UV/gel en función del tiempo de tratamiento. $[\text{AMT}]_0 = 0.30 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 25 \text{ °C}$. (○) X-Fe; (□) X-Ni; (●) A-Fe; (■) A-Ni.

Como se observa en la Tabla V.2, los valores de band-gap para los geles sin carbonizar son menores de 4 eV, por lo que se comportan como materiales fotoactivos en presencia de radiación UV. Los menores valores de E_g se corresponden con los mayores valores de $k_{\text{UV/GEL}}$ y k_{SE} (Tabla V.4). El X-Ni

presenta el menor valor de E_g (3.66 eV) y los mayores valores de velocidad de degradación sinérgica ($18.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) y porcentaje degradado sinérgico (24.4 %). En el caso de los geles carbonizados, estos presentan un valor de $E_g > 4 \text{ eV}$, por lo que estos materiales no son fotoactivos y la componente sinérgica es prácticamente nula en el proceso de fotodegradación del AMT (Tabla V.4).

3.4. DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN

Velo-García y col. [2] propusieron un mecanismo para explicar la fotoactividad de los carbones activados. Los fotones procedentes de la luz UV inciden sobre los materiales y generan pares electrón-hueco al ser irradiados con una cantidad suficiente de energía como para que los electrones se promuevan desde la banda de valencia a la banda de conducción. Los electrones fotogenerados pueden propagarse a través de las capas grafénicas y alcanzar tanto moléculas del compuesto absorbido como moléculas de oxígeno. En este último caso, estos electrones pueden reducir el O_2 adsorbido para formar el radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$), el cual puede reaccionar con la molécula de agua, desencadenando la formación de más especies radicalarias oxidantes [50] que interaccionarán con el compuesto, contribuyendo a su degradación (Reacciones V.1-V.3).



Los huecos positivos (h^+_{VB}) son los responsables directos de la generación de radicales hidroxilo mediante la captura de la molécula de agua (Reacción V.4).



Para estudiar el mecanismo de reacción, en primer lugar se determinó la influencia de los huecos positivos realizándose experiencias de fotodegradación del AMT en ausencia y presencia de EDTA como donador de electrones. Se analizaron las cinéticas de fotodegradación y se evaluó la eficacia de los fotocatalizadores a partir de la reducción de AMT a diferentes tiempos de irradiación. Los resultados obtenidos para los sistemas UV/X-Na y UV/X-Ni se muestran en la Figura V.7. Como se observa, en ambos casos, la adición de EDTA al sistema UV/xerogel produce una disminución de la velocidad de fotodegradación del AMT. En el caso del X-Ni, la constante de velocidad total de eliminación disminuye de $37.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a $14.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, un valor similar al obtenido con la fotólisis directa, $12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Estos resultados confirman que los xerogeles actúan como materiales fotoactivos y que la eliminación de los huecos positivos inhibe totalmente su papel fotocatalítico en la degradación de AMT.

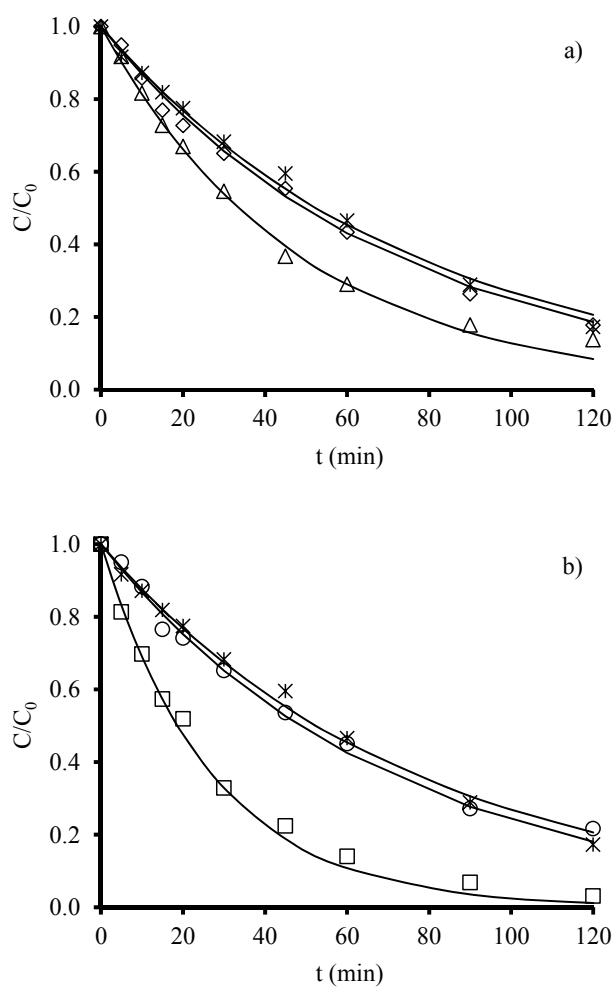


Figura V.7. Cinéticas de eliminación de AMT a 25 °C con el sistema UV/xerogel orgánico en función del tiempo de tratamiento en presencia y ausencia de EDTA. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $[Gel] = 250$ mg/L, $[EDTA] = 3 \times 10^{-3}$ mol/L, $T = 25$ °C. a) (*) Fitolisis directa; (Δ) X-Na; (\diamond) X-Na+EDTA. b) (\square) X-Ni; (\circ) X-Ni+EDTA.

En la Figura V.8 se representan los resultados obtenidos en presencia de tetranitrometano (TNM), observándose que la presencia de los dos xerogeles orgánicos durante la fotodegradación aumenta la concentración de radicales superóxido. La concentración de radicales superóxido generados es mayor con el X-Ni que con el X-Na. La máxima generación de radicales $O_2^{\bullet-}$ se alcanzó a los 45 min de irradiación, que es cuando se observó la máxima actividad fotocatalítica (Figura V.4). Este hecho evidencia que la generación de radicales superóxido contribuye positivamente a la fotodegradación del AMT. Esto fue confirmado llevando a cabo experimentos para determinar la evolución del oxígeno disuelto en la disolución. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura V.9, mostrándose que, independientemente de la muestra considerada, al aumentar el tiempo de irradiación la concentración de oxígeno disminuye progresivamente con el tiempo, corroborando de este modo, el mecanismo de reacción por el cual se forman radicales superóxido.

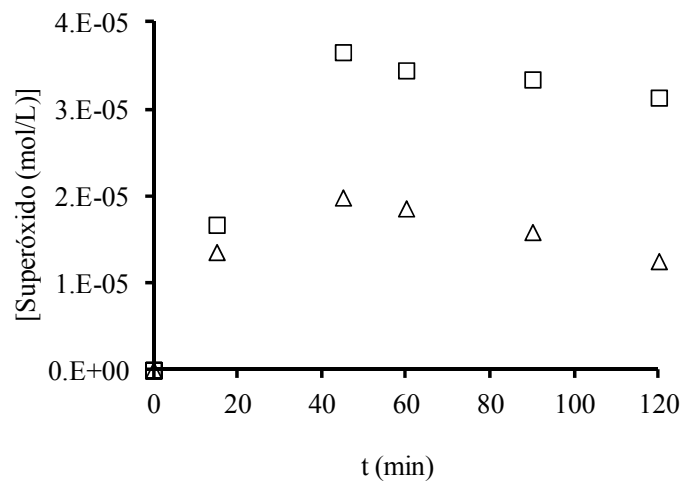


Figura V.8. Formación de radicales superóxido. (Δ) X-Na; (\square) X-Ni.

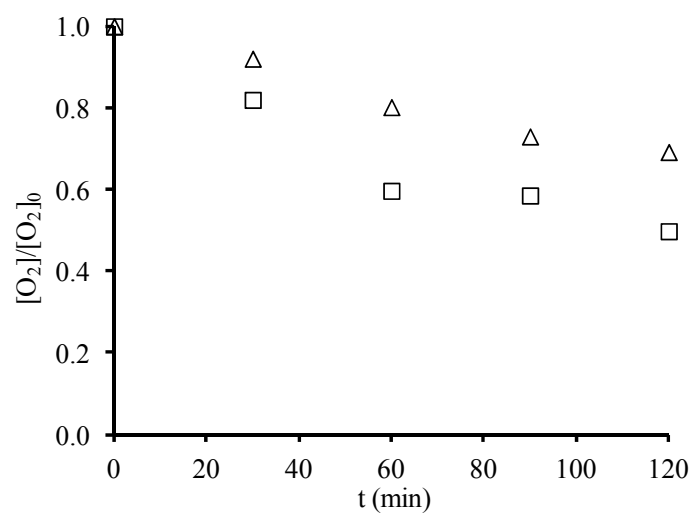


Figura V.9. Evolución del oxígeno disuelto en el sistema UV/Xerogel. (Δ) X-Na; (\square) X-Ni.

Con objeto de determinar la transformación de la química superficial de los xerogeles durante la irradiación, se realizaron análisis de XPS a las muestras de xerogel a diferentes tiempos de radiación (Tabla V.3). Se puede destacar que una pequeña fracción de grupos oxigenados presentes en la superficie del xerogel se transforma en otros grupos durante la irradiación. Como se observa en la Tabla V.3, en el caso del X-Ni se produce un ligero incremento en el porcentaje de oxígeno que forma parte de los grupos $-C=O/-OH$ después de 45 min de irradiación, pasando de un 24.2 a un 28.4 %, un descenso del 2 % en el porcentaje de oxígeno que forma los grupos $-C-O-C-$, y una reducción entorno al 2 % en el oxígeno que forma parte de la molécula de H_2O . A medida que aumentamos el tiempo de irradiación hasta los 90 min, el porcentaje de oxígeno que forma parte de los grupos $-C=O/-OH$ continúa aumentando y el correspondiente a las moléculas de agua continúa disminuyendo. Estas variaciones en el porcentaje de oxígeno de los geles indican ligeros cambios en su superficie con la irradiación. Estas modificaciones pueden ser debidas a la oxidación de los grupos oxigenados por los huecos positivos o su reducción por los electrones generados (Figura V.10).

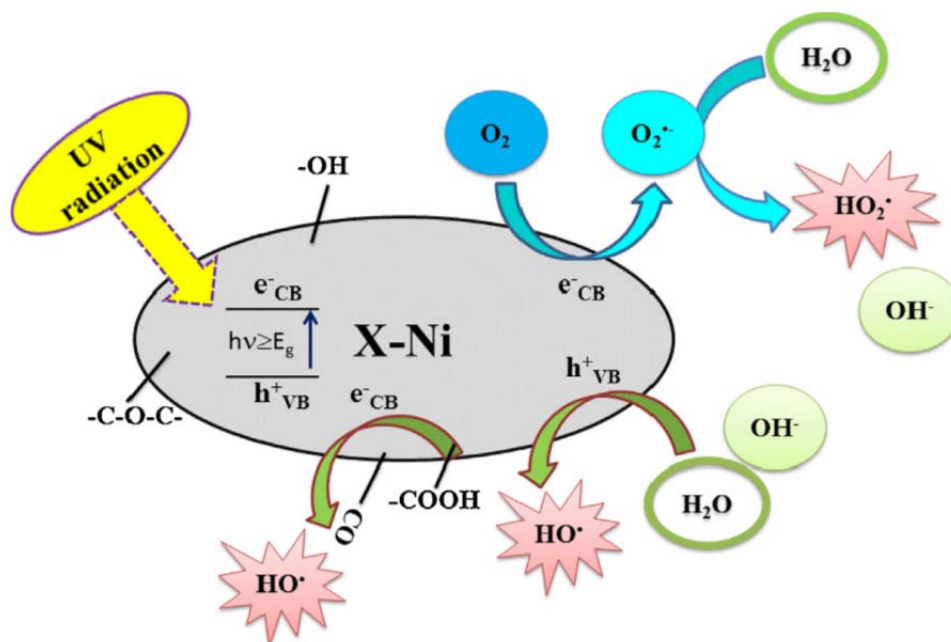


Figura V.10. Mecanismo propuesto para la actuación de los geles orgánicos como fotocatalizadores.

El hecho de que el balance global de los grupos oxigenados permanezca constante durante el proceso de irradiación sugiere que la matriz carbonosa de los xerogeles no fue atacada por las especies oxidantes oxigenadas, principalmente los radicales hidroxilo, que se formaron durante la irradiación (Figura V.10).

4. CONCLUSIONES

La textura porosa de los xerogeles depende de la naturaleza de la sal metálica, que afecta a la velocidad de polimerización que conduce a la formación del gel, siendo los acetatos de Ni y de Co los mejores catalizadores de polimerización.

El tamaño medio de los microporos de los xerogeles aumenta en el mismo orden que el radio iónico del catión hidratado: X-Ni < X-Co < X Fe < X Na. Sin embargo, el número de microporos y mesoporos aumenta con la reducción del radio de los cationes. Por lo tanto, el volumen de microporos y mesoporos, y en consecuencia, el área superficial aumentan en el orden: X-Na < X Fe < X-Co < X-Ni. La carbonización aumenta la microporosidad de las muestras, aumentando su área superficial.

En los geles sin carbonizar, el band-gap varía entre 3.66 eV para el X-Ni y 3.81 eV para el X-Na, lo que está relacionado con las propiedades químicas de estos materiales. Al aumentar la concentración de grupos -C=O/-OH, aumenta el número de bandas en el nivel de Fermi, lo que reduce la energía LUMO-HOMO y disminuye la energía de band-gap. El proceso de carbonización aumenta el band-gap del material por encima de 4 eV, debido a la eliminación de numerosos grupos oxigenados superficiales.

La disminución de la concentración de AMT durante la irradiación es debido a la combinación del proceso de adsorción, proceso de fotólisis directa y

efecto sinérgico producido por la presencia del gel. La constante de velocidad sinérgica disminuye en el orden: X-Ni > X-Fe > X-Co > X-Na. Estos resultados están relacionados con las diferencias en la energía de band-gap, la cual aumenta en orden inverso.

La presencia de xerogeles durante la fotodegradación del AMT promueve la generación de radicales superóxido e hidroxilo a través de la fotogeneración de pares hueco positivo-electrón. Estos pares también pueden oxidar y reducir parte de los grupos oxigenados presentes en la superficie de los xerogeles.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.M. Abdel daiem, R. Ocampo-Pérez, Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system, *App. Catal. B: Environ.* 126 (2012) 100-107.
- [2] I. Velo-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase, *Appl. Catal. B: Environ.* 142 (2013) 694-704
- [3] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 311-330.
- [4] C.M. Teh, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants

- (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) 1648-1660.
- [5] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Appl. Catal. A: Gen.* 389 (2010) 1-8.
- [6] C.A. Leon, L.R. Radovic, Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces, *Chemistry and Physics of Carbon* 24 (1994) 213-310.
- [7] T.T. Lim, P.S. Yap, M. Srinivasan, A.G. Fane, TiO₂/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: Present challenges and further developments for water treatment and reclamation, *Critical Reviews in Environment Science and Technology* 41 (2011) 1173-1230.
- [8] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 209-219.
- [9] T. Cordero, C. Duchamp, J.M. Chovelon, C. Ferronato, J. Matos, Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol photodegradation, *J. Photochem. Photobiol. A* 191 (2007) 122-131.
- [10] M.H. Baek, W.C. Jung, J.W. Yoon, J.S. Hong, Y.S. Lee, J.K. Suh, Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro- and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 469-477.
- [11] B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 427-433.

- [12] M. Toyoda, Y. Nanbu, T. Kito, M. Hirano, M. Inagaki, Preparation and performance of anatase-loaded porous carbons for water purification, *Desalination* 159 (2003) 273-282.
- [13] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon* 49 (2011) 741-772.
- [14] R. W. Pekala, Organic aerogels from polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221-3227.
- [15] R.W Pekala, C.T. Alviso, J.D. Lemey, Organic aerogels-microstructural dependence of mechanical properties in compression, *J. Non-Crist. Solids* 125 (1990) 37-75.
- [16] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, E Rodríguez-Castellón, Group 6 metal oxide carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene, *Appl. Catal. A: Gen.* 183 (1999) 345-356.
- [17] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, Carbon aerogels for catalysis applications: An overview, *Carbon* 43 (2005) 455-465.
- [18] H. Rotter, V. Landau, M. Carrera, D. Goldfarb, M. Herskowitz, High surface area chromia aerogel efficient catalyst and catalyst support for ethylacetate combustion, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 111-126.
- [19] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Photooxidation of naphthalenesulphonic acids in presence of transition metal-doped carbon aerogels, *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2006) 93-100.
- [20] T. Oesterreich, U. Klaus, M. Volk, B. Neidhart, M. Spiteller, Environmental fate of amitrole: Influence of dissolved organic matter, *Chemosphere* 38 (1999) 379-392.

- [21] C. Catastini, S. Rafqah, G. Mailhot, M. Sarakha, Degradation of amitrole by excitation of Fe(III) aquocomplexes in aqueous solutions, *J. Photoch. Photobiol. A* 162 (2004) 97-103.
- [22] A. Da Pozzo, C. Merli, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 7-11.
- [23] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, C. Moreno-Castilla, Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 472-477.
- [24] T. Mugadza, T. Nyokong, Electrocatalytic oxidation of amitrole and diuron on iron(II) tetraaminophthalocyanine-single walled carbon nanotube dendrimer, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2606-2613.
- [25] N. Watanabe, S. Horikoshi, A. Kawasaki, H. Hidaka, Formation of refractory ring-expanded triazine intermediates during the photocatalyzed mineralization of the endocrine disruptor amitrole and related triazole derivatives at UV-irradiated TiO₂/H₂O interfaces, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2320-2326.
- [26] J. Andersen, M. Pelaez, L. Guay, Z. Zhang, K.N O'Shea, D.D. Dionysiou, NF-TiO₂ photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 569-575.
- [27] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Effect of HO[•], SO₄^{•-} y CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} radicals on the

- amitrole photodegradation by UV radiation in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 267 (2015) 182-190.
- [28] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Ozonation of naphthalenesulphonic acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons, *Langmuir* 20 (2004) 9217-9222.
- [29] C. Moreno-Castilla, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, Cadmium ion adsorption on different carbon adsorbents from aqueous solutions. Effect of surface chemistry, pore texture, ionic strength and dissolved natural organic matter, *Langmuir* 20 (2004) 8142-8148.
- [30] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res.* 42 (2008) 121-128.
- [31] J. Rabani, W. A. Mulac, M. S. Matheson, The pulse radiolysis of aqueous tetranitromethane. Rate constants and the extinction coefficient of e_{aq}^- . Oxygenated solutions, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 53-70.
- [32] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, Physicochemical surface properties of Fe, Co, Ni, and Cu-doped monolithic organic aerogels, *Langmuir* 19 (2003) 5650-5655.
- [33] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard, Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilisation of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution, *Carbon* 42 (2004) 3217-3227.
- [34] S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, Textural and mechanical characteristics of carbon aerogels synthesized by polymerization of resorcinol and formaldehyde

- using alkali carbonates as basification agents, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10365-10372.
- [35] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Béguin, J. P. Pirard, Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials, *Carbon* 43 (2005) 2481-2494.
- [36] O Czakkel, K Marthi, E Geissler, K László, Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels, *Microp. Mesop. Mat.* 86 (2005) 124-133.
- [37] U. Zielke, J. Huttinger, W.P. Hoffman, Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry, *Carbon* 34 (1996) 983-998.
- [38] P. Kubelka, New contributions to the optics of intensely light-scattering materials, *J. Opt. Soc. Am.*, 38 (1948) 448-457.
- [39] P. Kubelka, F. Munk, Ein beitrag zur optik der farbanstriche, *Z. Tech. Phys. (Leipzig)* 12 (1931) 593-601.
- [40] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1-7.
- [41] T.S. Chen, S.E. Chiou, S.T. Shiue, The effect of different radio-frequency powers on characteristics of amorphous boron carbon thin film alloys prepared by reactive radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 528 (2013) 86-92.
- [42] G.H. Chan, B. Deng, M. Bertoni, J.R. Ireland, M.C. Hersan, T. O. Mason, R.P. Van Duyne, J.A. Ibers, Syntheses, structures, physical properties and

- theoretical studies of CeM_xOS ($M=Cu, Ag; x\approx 0.8$) and $CeAgOs$, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8264-8272.
- [43] K.Z. Milowska, J.A. Majewski, Functionalization of carbon nanotubes with $-CH_n$, $-NH_n$ fragments, $-COOH$ and $-OH$ groups, *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013) 194704 - 194714.
- [44] H. Tamon, M. Okazaki, Desorption characteristics of aromatic compounds in aqueous solution on solid adsorbents, *Journal of Colloid And Interface Sci.*, 179 (1996) 181-187.
- [45] A. B. Sifontes, M. Rosales, F.J. Méndez, O. Oviedo, T. Zoltan, Effect of calcinations temperature on structural properties and photocatalytic activity of ceria nanoparticles synthesized employing chitosan as template, *J. of Nanomaterials*, 2013 (2013) 1-9
- [46] Y. Wang, R. Zhang, J. Li, L. Li, S. Lin, First-principles study on transition metal-doped anatase TiO_2 , *Nanoscale Research Letters* 9 46 (2014) 1-8.
- [47] D. Singh, N. Singh, S. D. Sharma, C. Kant, C. P. Sharma, R. R. Pandey, K. K. Saini, Bandgap modification of TiO_2 sol-gel films by Fe and Ni doping, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 58 (2011) 269-276.
- [48] J. Matos, M. Hofman, R. Pietrzak, Synergy effect in the photocatalytic degradation of methylene blue on a suspended mixture of TiO_2 and N-containing carbons, *Carbon* 54 (2013) 460-471.
- [49] L. Gu, Z. Chen. C. Sun, B. Wei, X. Yu, Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol using granular activated carbon supported TiO_2 , *Desalination* 263 (2010) 107-112.
- [50] H-P. Boehm, Free radicals and graphite, *Carbon*, 50 (2012) 3154-3157.

Capítulo VI

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AMITROL USANDO UN XEROGEL ORGÁNICO DE Ni BAJO RADIACIÓN UV

1. INTRODUCCIÓN

El amitrol (AMT) es un herbicida no selectivo y, como se ha comentado anteriormente, con un espectro muy amplio de actividad frente a hierbas de hoja ancha, perennes y anuales. En algunas ocasiones, se utiliza en lugar de otros herbicidas que están prohibidos y se emplea ampliamente para el control de las malas hierbas en la agricultura, a lo largo de las carreteras y en las líneas de ferrocarril [1-3]. Debido a su alta solubilidad, se pueden encontrar niveles relativamente altos de AMT en las aguas superficiales y contribuir a la contaminación de las aguas subterráneas mediante lixiviación. El AMT ha sido declarado como un disruptor endocrino y posible carcinógeno [1,4-6]. Debido al aumento de las restricciones medioambientales, cada vez más estrictas, respecto a la presencia de estos compuestos en efluentes y en sistemas naturales, se requiere de tecnologías de tratamiento que minimicen los riesgos medioambientales a costes razonables.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se presentan como tecnologías prometedoras para la eliminación de compuestos orgánicos resistentes a los tratamientos biológicos convencionales. Dentro de estos PAOs se encuentran los procesos fotocatalíticos en los cuales es necesario el uso de radiación luminosa capaz de provocar la activación electrónica del catalizador; el contenido energético de esta radiación debe estar en la región del visible o ultravioleta (UV). Además, el fotocatalizador debe ser un material semiconductor con una estructura electrónica capaz de generar pares electrón/hueco, tras ser irradiado con una longitud de onda determinada. Los pares electrón/hueco promueven la formación

de especies radicalarias muy reactivas que intervendrán en la degradación del contaminante. Estos radicales procederán tanto de reacciones de reducción como de oxidación, si son promovidas por el electrón o por el hueco positivo generado, respectivamente [7-9].

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los fotocatalizadores más ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas tanto por sí solo como en combinación con otros que actúan como agentes dopantes y/o soportes materiales [8,10-12]. Sin embargo, existen ciertas desventajas en la utilización de estos materiales, como son: i) su complicada retirada del efluente tratado, ii) su necesaria recuperación y reutilización, iii) su reducido porcentaje de absorción del espectro solar y iv) su alto nivel de recombinación electrón/hueco. Por todo ello, los estudios recientes se han centrado en procesos de fotocatalisis que reduzcan dichas desventajas, incluyendo la preparación de semiconductores de elevada área superficial, o bien depositarlos sobre materiales de carbón porosos [7, 13-18]. Las propiedades texturales y químicas de los carbones activados mejoran los resultados del proceso fotocatalítico cuando se usan como soportes de fotocatalizador, lo que se atribuye en gran medida a un aumento de la superficie de contacto entre el fotocatalizador y el contaminante [19-22]. Por tanto, en estos casos, el carbón desempeña una mera función de soporte; sin embargo, como se ha demostrado recientemente en una serie de trabajos [23-25], los carbones activados pueden actuar como fotocatalizadores bajo la acción de la luz UV, lo que constituye un nuevo y prometedor enfoque para el tratamiento de contaminantes. García-Cruz y col. [26] estudiaron la inmovilización de níquel sobre varios soportes de carbón y su aplicación como electrocatalizador para la

oxidación de alcohol de propargilo en medio alcalino. Los resultados obtenidos revelaron la importancia de la fase en la que se encuentra el metal dentro de la estructura de carbón, de esta manera obtuvieron los rendimientos más altos con nanopartículas de Ni. El efecto combinado de la radiación UV y el carbón ha sido ampliamente estudiado por Velo-Gala y col. [9]. En este estudio se evaluó la eficiencia de cuatro carbones comerciales para la eliminación del diatrizoato sódico en presencia de radiación UV. Los resultados demostraron que la contribución catalítica superaba el 53 % transcurrido 1 min de tratamiento. Esta actividad catalítica mejora en las muestras con mayores porcentajes de oxígeno superficial, principalmente, cuando éste se encuentra formando grupos éster/anhídrido y átomos de carbono con hibridación sp^2 .

Hasta la fecha, existen pocos estudios sobre la degradación/eliminación de herbicidas del agua mediante procesos fotocatalíticos [3-6]. En un trabajo previo, Orellana y col. [27] estudiaron la degradación fotocatalítica de AMT en disolución acuosa en presencia de aerogeles y xerogeles orgánicos dopados con diferentes metales de transición. Los resultados obtenidos sugieren que los huecos positivos generados en la banda de valencia y los electrones que promocionan a la banda de conducción desempeñan un papel fundamental en el mecanismo por el cual los xerogeles potencian la fotodegradación del AMT. Los valores de energía de band-gap están íntimamente relacionados con la presencia de grupos $-C=O/-OH$ en la estructura de los geles. Así, el xerogel de Ni (X-Ni) tiene el mayor contenido en grupos $-C=O/-OH$ y mayor actividad fotocatalítica (Capítulo V).

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los objetivos del presente Capítulo son los siguientes: 1) determinar la influencia de distintas variables operacionales en el proceso de fotodegradación, incluyendo la concentración inicial de herbicida y concentración de catalizador, pH del medio, fuerza iónica, materia orgánica natural (MON), intensidad de la luz y presencia de TiO_2 ; 2) analizar la evolución del carbono orgánico total (COT) y la toxicidad del medio durante la fotodegradación del AMT usando un xerogel de Ni; y 3) analizar la influencia de la naturaleza del agua (ultrapura, grifo y agua residual urbana tratada) en dicho proceso de fotodegradación. El conocimiento de todos estos parámetros es esencial para el correcto diseño de aplicaciones tecnológicas de este proceso fotocatalítico.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. REACTIVOS

Todos los productos químicos utilizados (AMT, ácido clorhídrico, fosfato sódico monobásico, fosfato sódico dibásico, hidróxido sódico y ácido fosfórico) fueron proporcionados por Sigma-Aldrich con pureza de grado analítico. Todas las disoluciones empleadas fueron preparadas con agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q (18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). En la Tabla III.1 (Capítulo III) se recogen algunas de las propiedades químicas del AMT. El diagrama de distribución de especies del AMT en función del pH de la disolución (Figura III.6 del Capítulo III) muestra que el AMT puede existir en forma protonada, neutra o desprotonada dependiendo del pH de la disolución (prácticamente en forma protonada a $\text{pH} \leq 3$, neutra a pH

6-9 y completamente desprotonada a $\text{pH} \geq 12$) y los valores de pK_a obtenidos fueron 4.3 y 10.4 [28].

2.2. MATERIALES

En este estudio se ha utilizado un xerogel de níquel (X-Ni), cuya preparación se describe en el apartado 2.2 del Capítulo V. El xerogel orgánico se caracterizó por adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (Autosorb 1 de Quantachrome). El área superficial BET obtenida fue de $103\text{ m}^2/\text{g}$. El volumen de microporos, con una anchura media de poros de 1.99 nm , obtenidos a partir de las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Stoeckli, fue de $0.040\text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen de mesoporos, obtenido de la diferencia entre la cantidad de N_2 adsorbida a una presión relativa de 0.95 y el volumen de microporos, fue de $0.295\text{ cm}^3/\text{g}$. El pH del punto cero de carga (pH_{PCC}) del X-Ni fue de 3.4 y se obtuvo por valoración potenciométrica [27].

2.3. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AMITROL EN PRESENCIA DE X-Ni Y/O TiO_2

La fotoactividad del X-Ni bajo radiación UV fue evaluada analizando la degradación del AMT en agua. El dispositivo experimental empleado en la degradación del AMT es el mismo que el descrito previamente en el apartado 2.2 del Capítulo III. Los experimentos de oxidación se llevaron a cabo empleando 0.7 L de una disolución $0.30 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ de AMT en presencia de 250 mg/L de X-Ni. El pH de la disolución fue ajustado al valor deseado adicionando disoluciones 0.1

mol/L de HCl o NaOH. En cada experimento, después de estabilizar la lámpara (lámpara de mercurio de baja presión, BP) y controlar la temperatura (25°C), se puso en marcha el fotoreactor y se extrajeron alícuotas de la disolución a diferentes intervalos de tiempo con objeto de determinar la concentración de herbicida y el COT. Las muestras eran filtradas, inmediatamente después de cada experimento, con filtros de disco Millipore para retirar el xerogel orgánico. Los experimentos también se llevaron a cabo empleando en un reactor de laboratorio UV System 2 (UV Consulting Peschl) provisto de una lámpara de mercurio de media presión, MP, (TQ 150, potencia nominal de 150 W).

2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

La concentración de AMT en disolución y su mineralización se determinó según lo descrito en el apartado 2.4 del Capítulo IV.

Los radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$) generados se determinaron por reacción con tetranitrometano (TNM), evaluando la formación de aniones nitroformo ($C(NO_2)_3^-$), los cuales se determinaron a 350 nm [29].

La concentración de radicales HO^{\bullet} se determinó siguiendo su reacción con dimetilsulfóxido para formar cuantitativamente formaldehído, el cuál reacciona con el 2,4-dinitrofenilhidrazina dando lugar a la correspondiente hidrazona, que se determinó mediante HPLC-UV [30].

La toxicidad de los productos de degradación se cuantificó empleando el biotest normalizado (UNE/EN/ISO 11348-2) que relaciona la toxicidad de la muestra con la inhibición de la intensidad luminosa de la bacteria *Vibrio* (NRRL B-11177), utilizando un equipo LUMISTOX 300 (Dr. Lange GmbH), con una incubadora LUMIStherm. La toxicidad se definió como el porcentaje de inhibición tras 15 min de exposición. En todos los casos, el porcentaje de inhibición se determinó comparando la respuesta dada por una disolución salina de control con la correspondiente a la muestra a evaluar.

La influencia de la composición química del agua en la fotodegradación del herbicida fue estudiada utilizando agua ultrapura, agua del grifo y agua residual urbana tratada de la ciudad de Jaén. Después de llevar a cabo la caracterización de las aguas, estas se filtraron y almacenaron a 4°C hasta su uso. Las características químico-físicas de los distintos tipos de aguas se recogen en la Tabla III.2 del Capítulo III.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados expuestos en el capítulo anterior, la reducción de la concentración del AMT mediante fotodegradación en presencia de xerogel de Ni se puede describir como la suma de tres procesos: a) el proceso de fotólisis directa, b) el proceso de adsorción y c) el efecto sinérgico que produce la presencia del xerogel. Por tanto, la eliminación del AMT en presencia del X-Ni se puede describir de forma matemática mediante la Ecuación 5 (Capítulo V).

Los valores de las constantes de velocidad para las diferentes condiciones experimentales utilizadas en este trabajo se recogen en la Tabla VI.1, donde también se incluye el porcentaje de eliminación por efecto sinérgico del X-Ni a los 45 min de irradiación. Este valor fue calculado restando las contribuciones adsorptiva y fotolítica al porcentaje total de eliminación en el sistema UV/X-Ni (Ecuación 6 del Capítulo V).

Tabla VI.1. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos de la eliminación del AMT en presencia del xerogel de Ni.

Exp n°	[X-Ni] mg/L	pH	[AMT] ×10 ⁻³ mol/L	[NaCl] ×10 ⁻³ mol/L	[GA]	^a k _{UV/G} ·10 ³ min ⁻¹	^b k _{UV} ·10 ³ min ⁻¹	^c k _{ADS} ·10 ³ min ⁻¹	^d k _{SE} ·10 ³ min ⁻¹	^e AMT _{UV/G} %	^f SE _{UV/G} %	^g COTAMT _{UV/G} %	^h COTSE _{UV/G} %
1	100	7	0.30	0		24.2	12.8	2.0	9.4	66.8	21.0	33.3	14.1
2	250	7	0.30	0		37.1	12.8	5.6	18.7	77.6	24.4	42.9	16.3
3	500	7	0.30	0		35.9	12.8	8.5	14.6	74.4	8.4	43.8	4.3
4	250	7	0.12	0		64.8	62.6	6.7	-	92.0	-	50.0	-
5	250	7	0.59	0		24.4	7.3	2.3	14.8	61.6	21.6	31.8	14.8
6	250	7	1.07	0		8.9	3.7	0.5	4.7	33.9	20.0	10.8	7.8
7	250	3	0.30	0		25.6	18.2	4.9	2.5	69.6	2.9	37.0	15.0
8	250	12	0.30	0		73.7	22.2	7.1	44.4	96.9	25.1	66.7	24.9
9	250	7	0.30	1		31.6	14.6	5.3	11.7	75.9	13.8	42.8	3.9
10	250	7	0.30	10		25.1	15.9	3.9	5.3	66.9	5.3	35.7	-
11	250	7	0.30	0	0.03	30.2	16.1	4.7	9.4	72.9	9.4	26.7	-
12	250	7	0.30	0	0.09	20.3	17.8	2.8	-	57.3	-	23.5	-
13	250	7	0.30	0	0.18	5.2	10.9	1.5	-	18.8	-	5.0	-

a Constante de velocidad de degradación total; b Constante de velocidad de degradación debida a la fotólisis directa; c Constante de velocidad de degradación debida al proceso de adsorción; d Constante de velocidad de degradación debida a la influencia del gel en el medio; e Porcentaje de AMT eliminado debido al efecto sinérgico; f Porcentaje de AMT eliminado debido a la presencia del gel; g Porcentaje de AMT mineralizado total; h Porcentaje de AMT mineralizado debido a la presencia del gel.

*Todos los porcentajes degradados y mineralizados se han obtenido a los 45 min de radiación.

3.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE X-Ni

En los procesos fotocatalíticos la cantidad de fotocatalizador es un parámetro importante que puede afectar a la velocidad de fotodegradación de los herbicidas. El efecto de la concentración inicial de fotocatalizador en la cinética de eliminación de AMT fue analizado llevando a cabo experimentos a diferentes concentraciones del X-Ni (100-500 mg/L). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VI.1. Las cinéticas de fotodegradación del AMT (Figura VI.1) se ajustaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden, obteniéndose la constante de degradación fotocatalítica, $k_{UV/G}$.

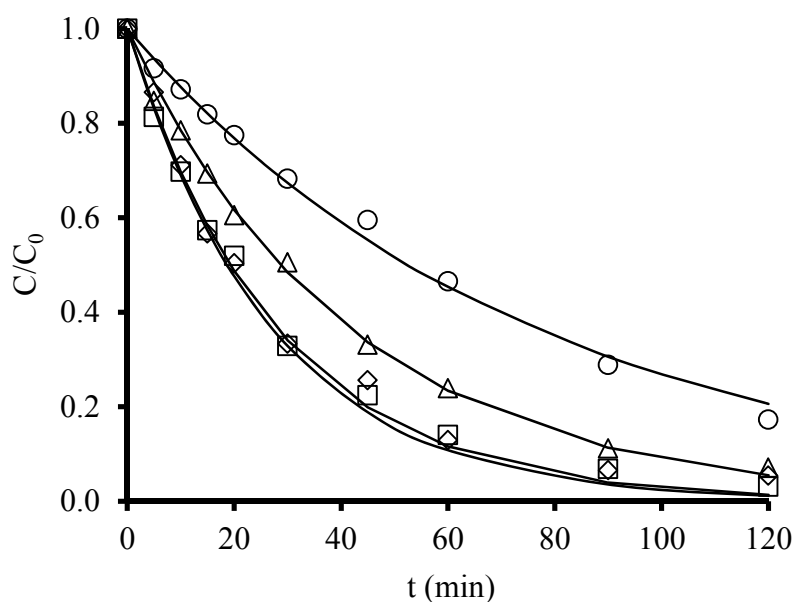


Figura VI.1. Fotodegradación del AMT en función del tiempo de irradiación a diferentes concentraciones iniciales de catalizador (X-Ni). pH = 7, [AMT] = 0.30×10^{-3} mol/L. (○) Fotólisis directa; (△) 100 mg/L; (□) 250 mg/L; (◇) 500 mg/L.

En la Tabla VI.1 (Experimentos 1-3) se recogen los valores de los parámetros cinéticos de la fotodegradación del AMT en función de la concentración inicial de X-Ni. Así, se puede observar que $k_{UV/G}$ es directamente proporcional a la concentración inicial del X-Ni hasta alcanzar un máximo y después disminuye ligeramente, indicando una progresiva saturación de la absorción fotónica por el catalizador a un flujo de radiación incidente dado. Los resultados obtenidos muestran que para concentraciones próximas a 250 mg/L de X-Ni, la velocidad de fotodegradación del AMT no se ve afectada por un incremento adicional de la concentración inicial del X-Ni (Figura VI.2). Esto puede ser debido a: (i) la agregación de partículas del X-Ni a altas concentraciones, disminuyendo el número de sitios activos disponibles para la absorción de luz y, por tanto, reduciendo la velocidad de fotodegradación [31], y (ii) aumento de la dispersión de la luz y consecuente reducción de la penetración de la misma a través de la disolución, debido a la excesiva concentración de partículas en suspensión [31,32]. Por otra parte, un incremento de la dosis de catalizador aumenta el número de sitios activos para la adsorción, siendo el porcentaje de AMT adsorbido, a los 45 min de irradiación, de un 5 y 26 % al aumentar la dosis de catalizador de 100 a 500 mg/L; en este sentido, también aumenta la constante de velocidad de adsorción de 2.0×10^{-3} a $8.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Tabla VI.1). El balance entre estos dos fenómenos opuestos resulta en una dosis de catalizador óptima para la reacción fotocatalítica [33], en nuestro caso es alrededor de 250 mg/L la dosis de catalizador con la que se consiguen los mayores valores de $k_{UV/G}$, k_{SE} , y porcentajes de $AMT_{UV/G}$, $SE_{UV/G}$ y $COTSE_{UV/G}$ (Tabla VI.1).

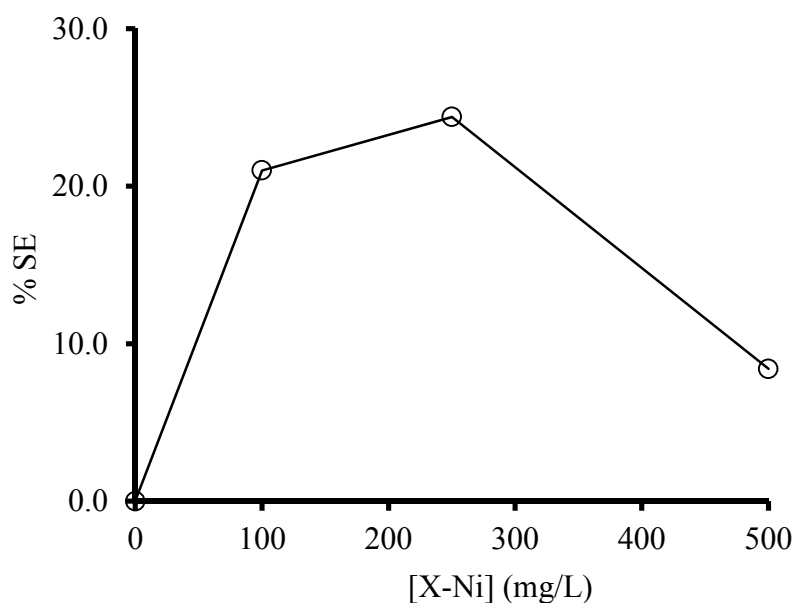


Figura VI.2. Variación del efecto sinérgico en función de la concentración inicial de X-Ni a los 45 min de irradiación. pH = 7, [AMT] = 0.30×10^{-3} mol/L.

El mecanismo propuesto para explicar la fotoactividad del X-Ni fue descrito previamente en el Capítulo 5. En resumen, la presencia de xerogeles durante la fotodegradación del AMT promueve la generación de radicales $O_2^{\cdot-}$ y HO^{\cdot} a través de la fotogeneración de pares de electrón-hueco positivo. En la Figura VI.3 se representa la evolución de los radicales HO^{\cdot} y $O_2^{\cdot-}$ en función de la dosis de catalizador añadida. Se puede observar que a medida que aumenta la dosis de catalizador adicionado se produce un incremento en la concentración de ambos radicales. Además, es interesante destacar el elevado consumo de oxígeno, eliminándose por completo el oxígeno disuelto (independientemente de la masa de catalizador utilizada) después de 45 min de tratamiento.

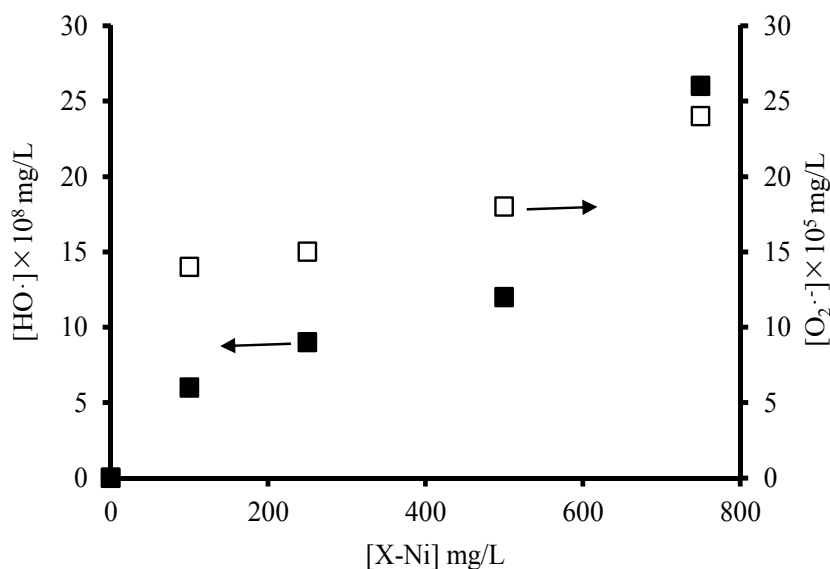


Figura VI.3. Determinación de los radicales bajo las mismas condiciones que en la Tabla VI.1. pH 7 y en ausencia de AMT.

El estudio de la reutilización y estabilidad del catalizador es muy importante para evaluar su aplicabilidad en el tratamiento de aguas residuales. La Figura VI.4 muestra la evolución de la eliminación del AMT en función del tiempo para cuatro ciclos fotocatalíticos consecutivos, realizados con la misma muestra de catalizador, recuperada por filtración y lavada a fondo con agua después de cada ciclo. Como se puede observar en esta figura, solo se aprecian ligeras diferencias después de los cuatro ciclos de tratamiento y el porcentaje degradado de AMT disminuye ligeramente, de un 96.9 % a un 93.1 %, en el cuarto ciclo consecutivo, reduciéndose la actividad catalítica menos del 4 %. Estos resultados indican que el catalizador X-Ni muestra una alta eficiencia bajo ciclos consecutivos.

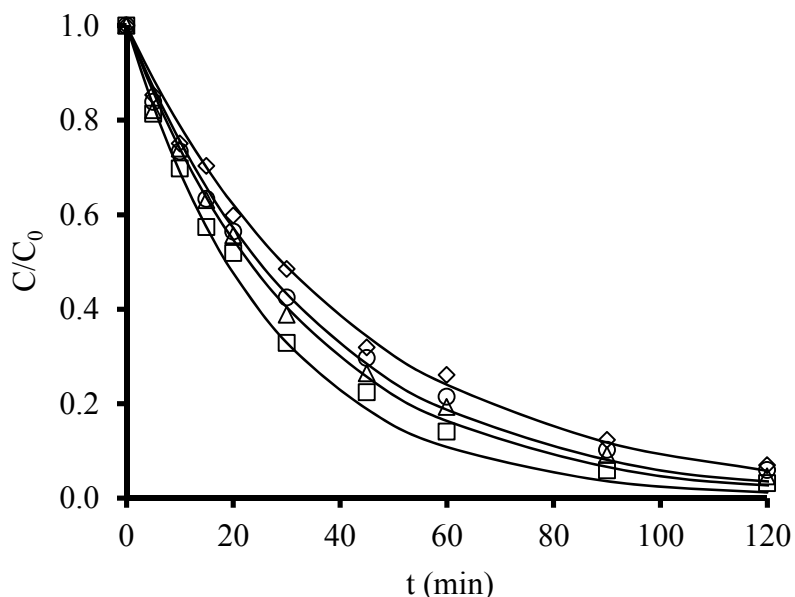


Figura VI.4. Evolución de la concentración relativa de AMT con el tiempo de irradiación correspondiente a cuatro ciclos de fotodegradación consecutivos con la misma muestra de X-Ni. pH = 7, [AMT] = 0.30×10^{-3} mol /L, [X-Ni] = 250 mg/L. (□) 1^{er} ciclo; (△) 2º ciclo; (○) 3^{er} ciclo; (◇) 4º ciclo.

3.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE AMITROL

El efecto de la concentración inicial de AMT en el proceso de fotodegradación se analizó usando concentraciones iniciales que variaron entre 0.12 y 1.07×10^{-3} mol/L. La Figura VI.5 muestra las cinéticas de fotodegradación del AMT en función de su concentración inicial. Los parámetros cinéticos se muestran en la Tabla VI.1 (Experimentos 2, 4-6). Como se puede observar, al aumentar la concentración inicial de AMT se produce una disminución en los

valores de $k_{UV/G}$; así, el valor de $k_{UV/G}$ disminuye de 64.8×10^{-3} a $8.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ cuando la concentración inicial aumenta de 0.12 a $1.07 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

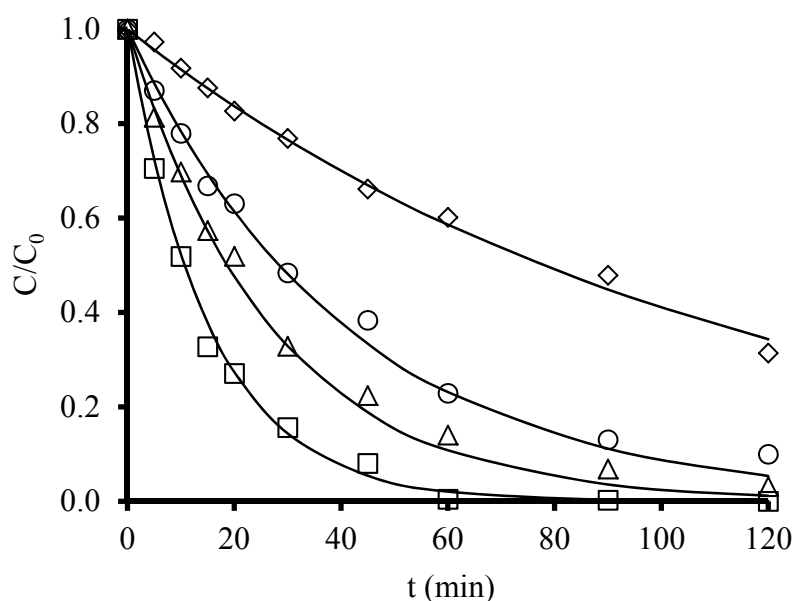


Figura VI.5. Efecto de la concentración inicial de AMT en el proceso de fotodegradación. pH= 7, [X-Ni] = 250 mg/L. (□) $0.12 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; (△) $0.30 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; (○) $0.59 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; (◇) $1.07 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Los resultados obtenidos indican que a medida que aumenta la concentración de herbicida, se produce un incremento del número de moléculas de herbicida adsorbidas en la superficie del fotocatalizador; sin embargo, la velocidad de degradación del AMT disminuye. Este hecho puede ser debido a lo siguiente: (i) la generación de compuestos intermedios que pueden ser adsorbidos sobre la superficie del catalizador, desactivando los sitios activos de fotocatalizador [34] y (ii) las mayores concentraciones de compuestos de

degradación generados, produciendo un mayor consumo de especies oxidantes en el proceso de fotodegradación catalítica [8].

Los resultados obtenidos indican que el porcentaje de degradación, a los 45 min de irradiación, también se reduce al aumentar la concentración inicial de AMT, disminuyendo del 92% al 33.9 % al variar la concentración inicial de 0.12 a 1.07×10^{-3} mol/L. Además, el porcentaje de mineralización también disminuye, pasando del 50.0 % al 10.8 %, al aumentar la concentración inicial de AMT en dicho intervalo. Estos resultados indican que no se produce la mineralización de los subproductos en la extensión deseada, obteniéndose subproductos de menor peso molecular que el AMT que permanecen en el medio durante el tratamiento. Es interesante destacar que el orden de variación de la constante de velocidad, k_{SE} es el mismo que el de la constante $k_{UV/G}$. De acuerdo con los presentes resultados, para que se produzca un efecto sinérgico apreciable es necesario una concentración mínima de contaminante de 0.59×10^{-3} mol/L, mientras que el AMT sólo se elimina por fotólisis y por adsorción a bajas concentraciones.

3.3. INFLUENCIA DEL pH

La influencia del pH de la disolución en la fotodegradación de AMT se analizó llevando a cabo experimentos en un rango de pH comprendido entre 3 y 12. Estos valores se seleccionaron de acuerdo con los valores de pK_a (Tabla III.1 del Capítulo III) y el diagrama de distribución de especies del AMT (Figura III.6 del Capítulo III). La Figura VI.6 muestra las cinéticas de degradación del AMT a

diferentes valores de pH y los correspondientes parámetros cinéticos se recogen en la Tabla VI.1 (Experimentos 2, 7 y 8).

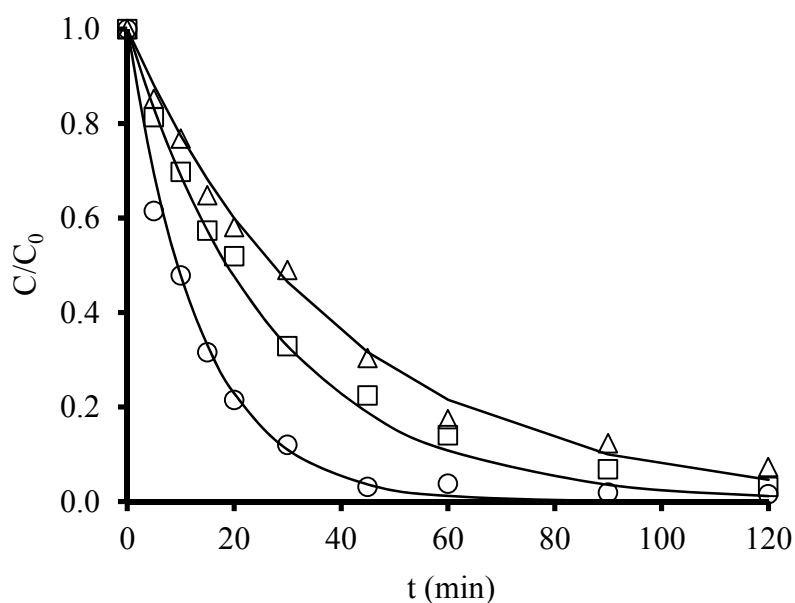


Figura VI.6. Efecto del pH en la fotodegradación del AMT. $[AMT] = 0.30 \times 10^{-3}$ mol/L, $[X-Ni] = 250$ mg/L; (Δ) pH 3; (\square) pH 7; (\circ) pH 12.

Los resultados indican que el proceso de fotólisis del AMT es altamente dependiente del pH y está generalmente favorecido a pHs en los que el AMT está en forma iónica. Así, a pH 7 se obtiene un valor de k_{UV} de $12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ mientras que a pH 3 y 12 los valores son $18.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $22.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, la constante de fotodegradación, k_{OB} , aumenta de $25.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a $73.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, al aumentar el pH de 3 a 12. Por otra parte, a pH 12 se obtiene un mayor porcentaje de degradación y mineralización, 96.9 y 66.7%, respectivamente. Esta misma tendencia se observa para los valores de

$SE_{UV/G}$ y $COTSE_{UV/G}$ a pH 3 y 12; de esta forma, estos valores son 2.9 y 15 %, respectivamente, a pH 3, y 25.1 y 24.9 %, respectivamente, para pH 12. También, hay que indicar que a los 45 min de reacción las cantidades adsorbidas aumentan desde 2.9 mg/L a pH 3, a 3.2 mg/L a pH 7 y a 3.4 mg/L a pH 12.

El incremento de la velocidad de degradación del AMT en condiciones alcalinas puede ser atribuido a la mayor generación de radicales HO^\bullet debido a la presencia de más iones HO^- en la superficie del catalizador. A pH 12, el fotocatalizador X-Ni se encuentra cargado negativamente ($pH_{PCC} = 3.4$) y existe una gran cantidad de HO^- en el medio. Las elevadas concentraciones de HO^- incrementan la captura de los huecos positivos fotogenerados y por tanto el aumento de la formación de especies altamente oxidantes (HO^\bullet), de acuerdo con la Reacción 1[35]:



Por el contrario, a pH= 3 la superficie del catalizador está cargada positivamente y la reacción de degradación se produce principalmente a partir de los huecos fotogenerados, cuya capacidad oxidante es algo menor que la de las especies HO^\bullet [35,36].

3.4. INFLUENCIA DE LOS ANIONES CLORURO EN EL MEDIO

Las aguas naturales son matrices complejas que contienen aniones tales como los cloruros, lo cuales pueden interferir en la degradación fotocatalítica del

AMT, debido a que pueden reaccionar con las especies radicalarias formadas durante el proceso fotocatalítico. Con objeto de analizar este efecto, se adicionaron cantidades crecientes de NaCl ($1-10 \times 10^{-3}$ mol/L) a disoluciones 0.30×10^{-3} mol/L de AMT. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla VI.1 (Experimentos 2, 9 y 10) y en la Figura VI.7. Los resultados experimentales muestran que al aumentar la concentración de NaCl se produce un efecto inhibitorio, disminuyendo la constante de velocidad de fotodegradación ($k_{UV/G}$) de $37.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a $25.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ en ausencia y presencia de 10×10^{-3} mol/L de NaCl, respectivamente. Este efecto inhibitorio se observa también en los valores de $SE_{UV/G}$ y COT. Este efecto del anión cloruro puede ser explicado por la reacción de los huecos positivos y radicales hidroxilo con los aniones cloruro, que se comportan como atrapadores de h^+ y radicales HO^\bullet , de acuerdo con las Reacciones 2 y 3, lo que conduce a una disminución de la mineralización fotocatalítica del AMT [36,37].



La reactividad de los átomos de cloro generados es inferior a la de los huecos positivos y radicales HO^\bullet [37,38].

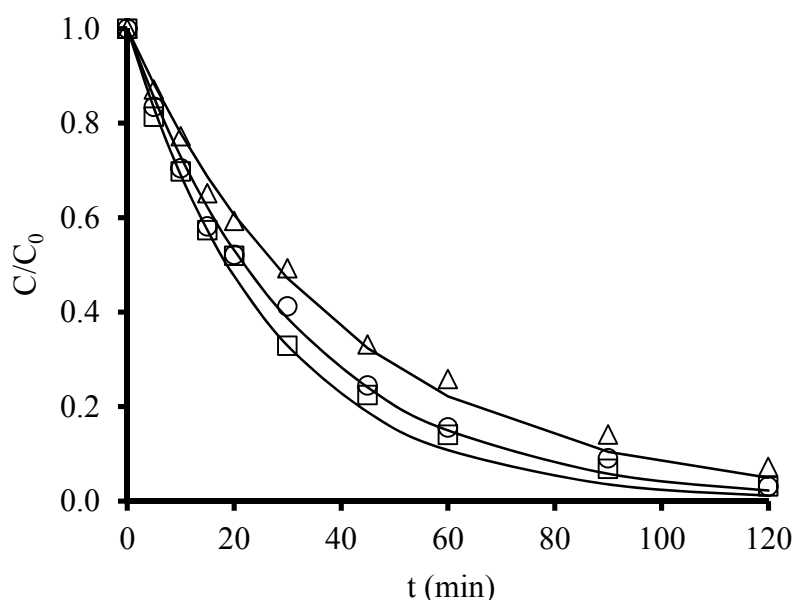


Figura VI.7. Fotodegradación del AMT en función del tiempo de irradiación a diferentes concentraciones de NaCl. pH= 7, [AMT] = 0.30×10^{-3} mol/L, [X-Ni]= 250 mg/L. (\square) 0 mol/L; (\circ) 1×10^{-3} mol/L; (\triangle) 10×10^{-3} mol/L.

3.5. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE MATERIA ORGÁNICA NATURAL EN EL MEDIO

La materia orgánica natural (MON) está generalmente presente en las aguas naturales y su efecto en la degradación de AMT se analizó utilizando ácido gálico (AG) como sustancia de referencia, el cual constituye la unidad estructural de la MON. Para ello, se adicionaron cantidades crecientes de AG ($0.03 - 0.18 \times 10^{-3}$ mol/L) a disoluciones 0.30×10^{-3} mol/L de AMT. Las cinéticas de

fotodegradación del AMT, en presencia y ausencia de AG, se recogen en la Figura VI.8.

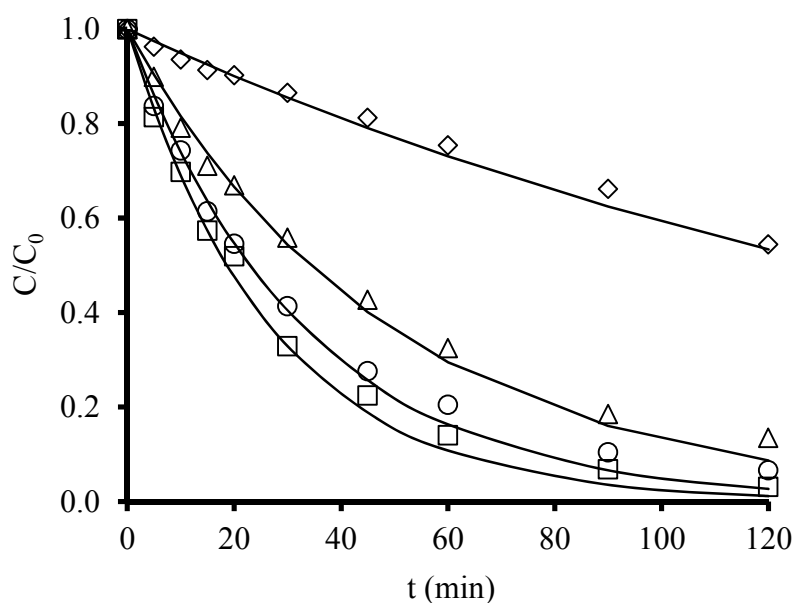


Figura VI.8. Fotodegradación del AMT en función del tiempo de irradiación a diferentes concentraciones de AG. pH = 7, [AMT] = 0.30×10^{-3} mol/L, [X-Ni] = 250 mg/L. (□) 0 mol/L; (○) 0.03×10^{-3} mol/L; (△) 0.09×10^{-3} mol/L; (◇) 0.18×10^{-3} mol/L.

En la Tabla VI.1 (Experimentos 2, 11-13) se muestran los valores de los parámetros cinéticos de la fotodegradación del AMT para diferentes concentraciones iniciales de AG. La constante de velocidad de fotodegradación (k_{OB}) disminuye al aumentar la concentración inicial de AG, y la adición de cantidades elevadas de AG al medio produce la desaparición del efecto sinérgico.

Estos resultados se explican por lo siguiente: (i) Una reducción en la transmisión de la luz y, por tanto, en la velocidad de degradación fotocatalítica al aumentar la concentración de AG y ii) competición entre el AG y AMT por los radicales altamente oxidantes generados en la disolución durante la fotodegradación [39] y por los centros de adsorción de la superficie del xerogel durante la adsorción.

3.6. INFLUENCIA DE LA INTENSIDAD DE LUZ

La intensidad de la luz determina el grado de absorción de luz por el fotocatalizador a una longitud de onda determinada. La formación de pares electrón-hueco positivo en la reacción fotoquímica es fuertemente dependiente de esta intensidad [40].

La Figura VI.9 muestra las cinéticas de fotodegradación del AMT obtenidas usando lámparas de mercurio de baja presión (BP) y media presión (MP). Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla VI.2 (Experimentos 2 y 16). Como se observa, los valores de $k_{UV/G}$ aumentan de $37.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ usando una lámpara de baja presión ($\lambda = 254 \text{ nm}$) a $42.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ con una lámpara de media presión (150 W). La eficiencia de la degradación del AMT es ligeramente mayor bajo irradiación con una lámpara de media presión (81.2%) que con una lámpara de baja presión (77.6%). Un incremento de intensidad de luz irradiada sobre la disolución provoca que la velocidad de fotogeneración de pares electrón/hueco en la superficie del catalizador sea mayor, aumentando la capacidad de oxidación del sistema. Chen y col. [41] encontraron resultados similares para la degradación de dimetoato.

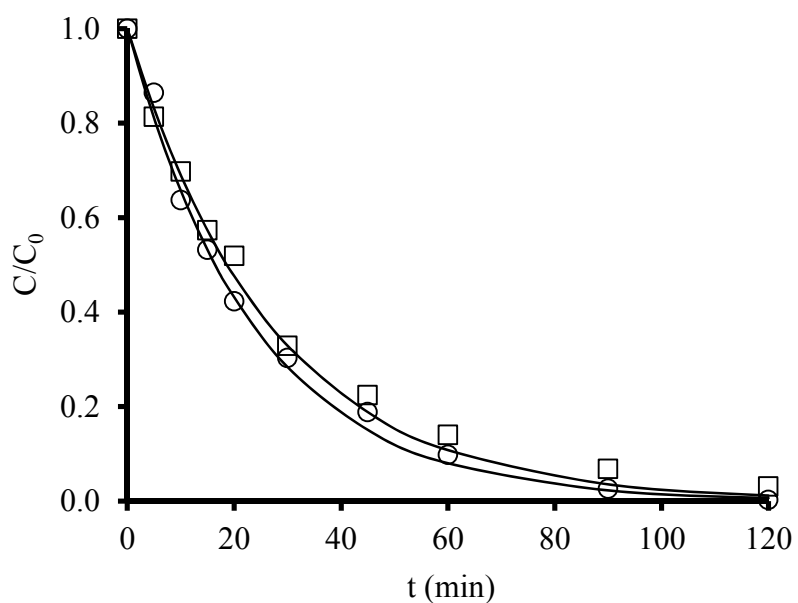


Figura VI.9. Influencia del tipo de lámpara en la fotodegradación del AMT. pH = 7, [AMT] = 0.30×10^{-3} mol/L, [X-Ni] = 250 mg/L. (□) Baja presión; (○) Media presión.

Tabla VI.2. Influencia del tipo de agua y del tipo de lámpara en la eliminación del AMT. [AMT] = 0.30×10^{-3} mol/L, [X-Ni] = 250 mg/L, pH = 7.

Exp n°	Tipo de agua	Lámpara	$k_{UV/G} \cdot 10^3$ min ⁻¹	$k_{UV} \cdot 10^3$ min ⁻¹	$k_{ADS} \cdot 10^3$ min ⁻¹	$k_{SE} \cdot 10^3$ min ⁻¹	AMT _{UV/G} %	SE _{UV/G} %	^a COTAMT _{UV/G} %	^a COTSE _{UV/G} %
2	Ultrapura	BP	37.1	12.8	5.6	18.7	77.6	24.4	42.9	16.3
14	Grifo	BP	19.0	6.6	3.0	9.4	54.1	23.0	27.8	12.8
15	Residual urbana tratada	BP	9.7	4.1	2.5	3.1	36.3	14.3	21.1	10.0
16	Ultrapura	MP	42.0	17.0	5.6	19.4	81.2	15.1	55.6	23.9

^a45 min de irradiación

3.7. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE TiO₂

La Figura VI.10 muestra las cinéticas de fotodegradación del AMT en presencia de X-Ni, TiO₂ y una mezcla de X-Ni/TiO₂ junto con los resultados de la fotólisis directa. La degradación es más rápida en presencia de X-Ni/TiO₂ que en presencia de X-Ni o TiO₂ por separado. El porcentaje de AMT adsorbido en el X-Ni, transcurridos 45 min, es del 12.7 %, comparado con el TiO₂ que no adsorbe nada y de 7.6 % cuando se usa X-Ni/TiO₂. La cantidad de catalizador usada fue de 250 mg/L en el sistema X-Ni, y 125 mg/L de X-Ni con 125 mg/L de TiO₂ en el sistema combinado X-Ni/TiO₂. Aunque con el sistema X-Ni/TiO₂ el porcentaje de adsorción es menor, el AMT se degrada más rápidamente (Tabla VI.3).

Tabla VI.3. Comparación del X-Ni con el TiO₂-P₂₅ y la mezcla X-Ni/TiO₂-P₂₅ en la eliminación de AMT. [AMT] = 0.30 × 10⁻³ mol/L, pH = 7.

Exp n°	Sistema	K _{UV/G} · 10 ³ min ⁻¹	k _{UV} · 10 ³ min ⁻¹	k _{ADS} · 10 ³ min ⁻¹	^a AMT _{UV/G} %	^a COTAMT _{UV/G} %
2	X-Ni	37.1	12.8	5.6	77.6	42.9
17	TiO ₂ -P ₂₅	28.9	12.8	0.0	70.4	32.1
18	X-Ni/TiO ₂	41.0	12.8	3.0	85.1	45.0

^a45 min de irradiación

Los parámetros cinéticos y porcentajes de degradación y mineralización, para los sistemas estudiados, se muestran en la Tabla VI.3. El porcentaje de eliminación de AMT en presencia de X-Ni, TiO₂ y X-Ni/TiO₂ fue de 77.6 %, 70.4

% y 85.1 % respectivamente. La eliminación del AMT por fotólisis directa fue del 40.5 % transcurridos 45 min de irradiación. Estos resultados indican que la eliminación del AMT es debida al efecto conjunto de adsorción y oxidación catalítica del AMT.

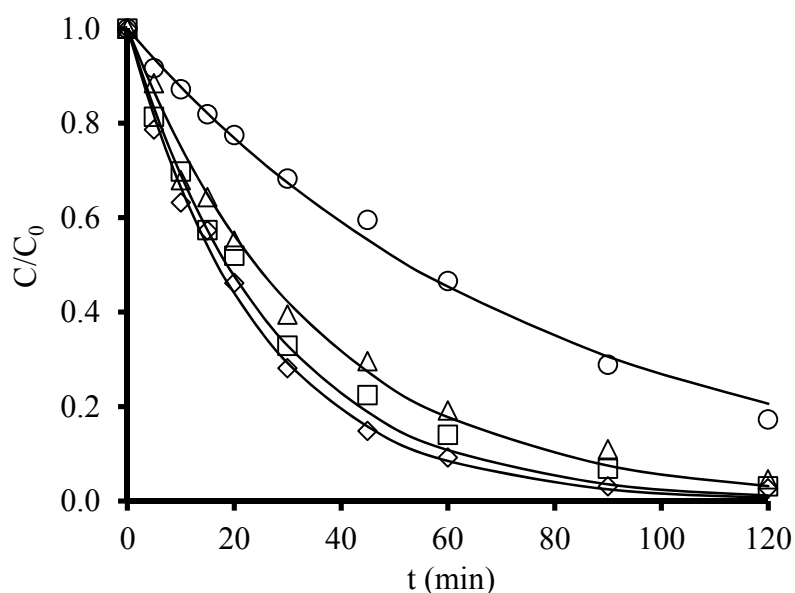


Figura VI.10. Comparación de la fotodegradación del AMT en presencia de diferentes fotocatalizadores. pH = 7, [AMT] = 0.30×10^{-3} mol/L, [Catalizador] = 250 mg/L. (○) Fotólisis directa; (△) TiO₂; (□) X-Ni; (◇) X-Ni/TiO₂.

Como se observa en la Tabla VI.3, la constante de velocidad, $k_{UV/G}$, es mayor cuando usamos el X-Ni ($37.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) que con TiO₂ ($28.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). El sistema X-Ni/TiO₂ presenta el mayor valor de $k_{UV/G}$ ($41.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) siendo, por tanto, el sistema más activo.

Este incremento de la fotoactividad del sistema X-Ni/TiO₂ es debido a un aumento del efecto sinérgico cuando se encuentran presentes ambos materiales. Para evaluar dicho efecto durante la reacción, se determinó el factor sinérgico R (Ecuación 1), a partir de la comparación de las constantes de velocidad de degradación del AMT ($k_{UV/G}$) por adsorción, fotólisis directa y fotocátalisis [42,43]:

$$R = \frac{k_{UV/G}}{k_{UV} + k_{ADS}} \quad (1)$$

Cuando se empleó el X-Ni se obtuvo un valor de R de 2.0, mostrando un significativo efecto sinérgico debido a la interacción de la radiación UV y las partículas de X-Ni. El valor de R para el sistema X-Ni/TiO₂ fue de 2.6, indicando un mayor efecto sinérgico.

La velocidad de eliminación de AMT con el sistema X-Ni/TiO₂ fue mucho mayor que con el sistema que contiene sólo X-Ni ó TiO₂. Esto puede ser debido a la presencia de grupos ácidos carboxílicos superficiales en el X-Ni, como se comprobó en un estudio previo usando un sistema UV/TiO₂/carbón activado [7]. De este modo, los grupos ácidos carboxílicos actúan como centros de reacción catalítica, capturando electrones disueltos de la fotoactivación del TiO₂. Esta reacción produce la reducción de los ácidos carboxílicos y cetonas, y genera H₂O₂, que se descompone en radicales HO[•] y, además, la cetona generada se transforma en un grupo superficial alcohólico, generando radicales HO[•] adicionales [7].

3.8. INFLUENCIA DEL TIPO DE AGUA

Con objeto de estudiar la influencia de la naturaleza de la matriz del agua en el proceso de fotodegradación del AMT en presencia del xerogel de níquel, se realizaron experimentos con aguas de diferente composición química (Tabla III.2 del Capítulo III). El agua residual urbana tratada presenta un mayor contenido de COT y de electrolitos, así como una menor transmitancia. La Figura VI.11 muestra las cinéticas de fotodegradación del AMT en función del tipo de agua. En la Tabla VI.2 (Experimentos 2, 14 y 15) se recogen las constantes de velocidad y los porcentajes de degradación y mineralización de las aguas estudiadas. Los valores de las constantes $k_{UV/G}$ y k_{SE} disminuyen en el siguiente orden: agua ultrapura > agua del grifo > agua residual urbana tratada. Cuando se emplea agua ultrapura se obtiene el mayor porcentaje de degradación (24.4%) y mineralización (16.3%) de AMT debido al efecto sinérgico.

Este comportamiento es debido principalmente a la presencia en el agua del grifo y residual urbana tratada de aniones inorgánicos y MON, que compiten por los radicales generados en el proceso de fotocátalisis [28]. Este hecho hace que se reduzca la disponibilidad de especies radicalarias oxidantes para interaccionar con el AMT, dando como resultado un menor porcentaje de degradación. Por otra parte, el agua residual urbana tratada presenta la transmitancia de luz más baja, absorbiendo la radiación UV y reduciendo considerablemente el número de fotones que llegan a la superficie del catalizador. Estos resultados confirman que la materia orgánica en las aguas residuales urbanas actúa como filtro de la luz UV, lo que reduce la eficacia del tratamiento para eliminar el AMT del medio.

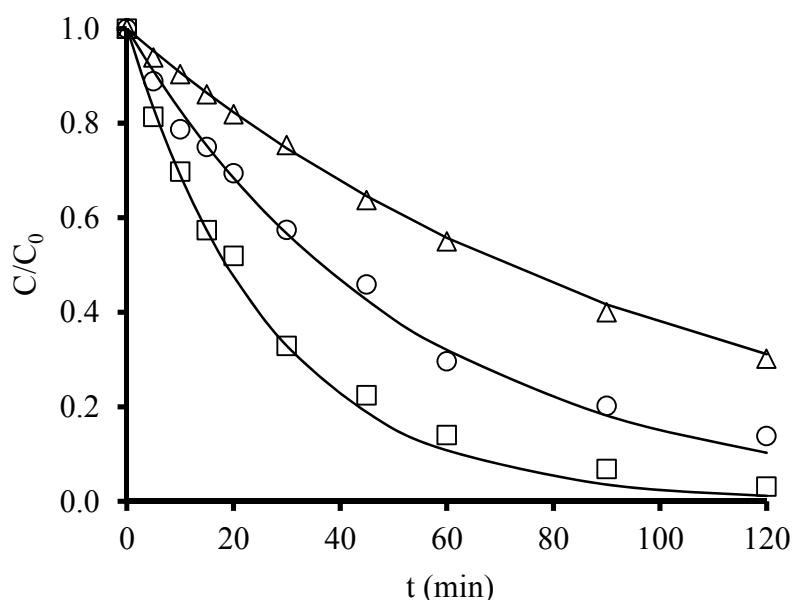


Figura VI.11. Influencia del tipo de agua en la fotodegradación del AMT. pH = 7, [AMT] = 0.30×10^{-3} mol/L, [X-Ni] = 250 mg/L. (□) agua ultrapura; (○) agua del grifo; (△) agua residual urbana tratada.

A los 45 min de irradiación, el porcentaje de degradación del AMT es siempre mayor que el porcentaje de COT eliminado, lo que indica que no todo el AMT degradado se mineraliza durante el proceso de degradación fotocatalítica en ninguno de los tipos de agua estudiados. El COT residual que permanece en el medio se debe a la presencia de subproductos de degradación que no se han transformado a CO_2 [28].

La toxicidad del AMT en los tipos de aguas estudiadas se recoge en la Figura VI.12, junto con los porcentajes de AMT degradado y COT eliminado. El

porcentaje inicial de inhibición para 0.30 mmol/L de AMT fue del 6.8 %, 8.1 % y 1.8% en agua ultrapura, del grifo y residual urbana tratada, respectivamente.

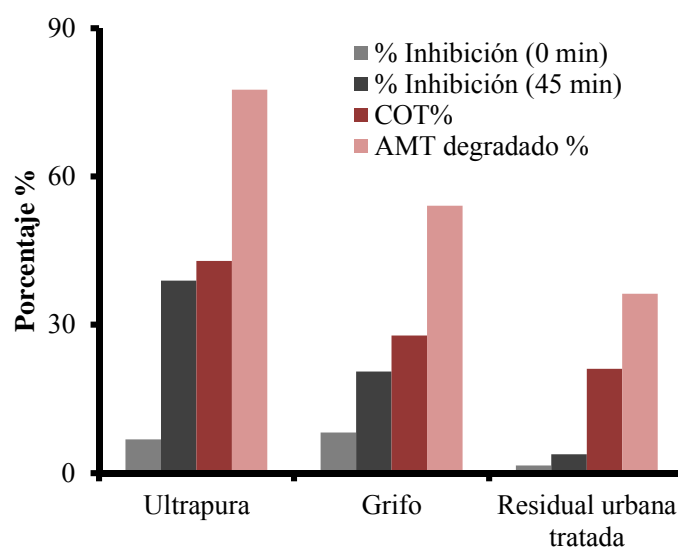


Figura VI.12. Toxicidad inicial y toxicidad después de 45 min de irradiación en los diferentes tipos de agua. $[AMT] = 0.30 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[X-Ni] = 250 \text{ mg/L}$.

Después de 45 min de tratamiento, en el agua ultrapura se degrada el 77.6 % de AMT y se mineraliza el 42.9 % de la concentración inicial de AMT, mientras que la toxicidad se incrementa del 6.8 % al 38.9 %. En el caso del agua residual urbana tratada, se degrada el 36.3 % y se mineraliza el 21.1 % de la concentración inicial de AMT, mientras que la toxicidad se incrementa del 1.8 % al 3.8 %. El hecho de que la toxicidad sea menor en agua residual urbana tratada que en agua ultrapura se debe a que el porcentaje degradado de AMT es menor y, por tanto, se generan menos subproductos. Como se puede observar en la Figura VI.12 la toxicidad aumenta con el tiempo de tratamiento en los tres tipos de agua, este

hecho indica la formación de subproductos de un tamaño más pequeño que el AMT que pueden penetrar en el interior de la célula con mayor facilidad, aumentando, por tanto, la toxicidad.

Con el análisis de los parámetros operacionales, anteriormente descritos, en el proceso de fotodegradación del AMT, podemos llegar a establecer cuáles son las mejores condiciones experimentales. En resumen, las variables que favorecen la velocidad de degradación del AMT son las siguientes: un incremento de la concentración inicial de X-Ni hasta un máximo de 250 mg/L, valores de pH en los que el AMT está en su forma iónica, un incremento de la intensidad de luz irradiada a la solución y la presencia de TiO₂. Por el contrario, el incremento de la concentración de contaminante, la presencia de cloruros o de materia orgánica en el medio produce una disminución de la velocidad de degradación.

4. CONCLUSIONES

La velocidad de degradación de AMT es directamente proporcional a la concentración inicial de X-Ni hasta alcanzar un máximo de aproximadamente 250 mg/L y después disminuye ligeramente, indicando una progresiva saturación de la absorción fotónica en el catalizador para un flujo de radiación incidente dado.

La estabilidad del catalizador utilizado se evaluó durante ciclos consecutivos mostrando la buena estabilidad relativa del X-Ni, ya que solo se observó una ligera disminución en la actividad catalítica.

El proceso de fotólisis del AMT es altamente dependiente del pH del medio y está generalmente favorecido a pH en el que el AMT está en forma iónica. El incremento de la velocidad de degradación del AMT en condiciones alcalinas se atribuye a la mayor generación de radicales HO[•] debido a la presencia de una elevada concentración de iones HO⁻ en la superficie del catalizador. La presencia de cloruros disminuye la velocidad de degradación del AMT, debido a que los aniones Cl⁻ se comportan como atrapadores de h⁺ y radicales HO[•]. La adición de materia orgánica también provoca la disminución de la velocidad de degradación, debido a que la MON actúa como filtro, y reduce la radiación que incide sobre el X-Ni. Además, el ácido gálico presente en el medio compite por los sitios activos de adsorción y por las especies radicalarias altamente oxidantes generadas durante el proceso de fotodegradación.

Las cinéticas de eliminación de COT durante la degradación del AMT en presencia de X-Ni muestran un comportamiento similar al observado para las cinéticas de degradación del AMT.

Finalmente, es interesante destacar que el proceso de fotodegradación de ATM es más eficiente en agua ultrapura que en residual urbana tratada o agua del grifo. En todos los sistemas, la concentración óptima de catalizador es de 250 mg/L. La toxicidad aumenta con el tiempo de tratamiento, indicando la formación de subproductos de un tamaño más pequeño que el AMT que pueden penetrar en el interior de la célula con mayor facilidad.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Da Pozzo, C. Merli, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 7-11.
- [2] T. Oesterreich, U. Klaus, M. Volk, B. Neidhart, M. Spiteller, Environmental fate of amitrole: Influence of dissolved organic matter, *Chemosphere* 38 (1999) 379-392.
- [3] C. Catastini, S. Rafqah, G. Mailhot, M. Sarakha, Degradation of amitrole by excitation of Fe(III) aquocomplexes in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 97-103.
- [4] J. Andersen, M. Pelaez, L. Guay, Z. Zhang, K.N O'Shea, D.D. Dionysiou, NF-TiO₂ photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 569-575.
- [5] T. Mugadza, T. Nyokong, Electrocatalytic oxidation of amitrole and diuron on iron(II) tetraaminophthalocyanine-single walled carbon nanotube dendrimer, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2606-2613.
- [6] N. Watanabe, S. Horikoshi, A. Kawasaki, H. Hidaka, Formation of refractory ring-expanded triazine intermediates during the photocatalyzed mineralization of the endocrine disruptor amitrole and related triazole derivatives at UV-irradiated TiO₂/H₂O interfaces, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2320-2326.

- [7] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.M. Abdel daiem, R. Ocampo-Pérez, Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system, *App. Catal. B: Environ.* 126 (2012) 100-107.
- [8] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 311-330.
- [9] I. Velo-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase, *Appl. Catal. B: Environ.* 142 (2013) 694-704.
- [10] C.M. Teh, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) 1648-1660.
- [11] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Appl. Catal. A: Gen.* 389 (2010) 1-8.
- [12] C.A. Leon, L.R. Radovic, Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces, *Chemistry and Physics of Carbon* 24 (1994) 213-310.
- [13] T.T. Lim, P.S. Yap, M. Srinivasan, A.G. Fane, TiO₂/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: Present challenges and further developments for water treatment and reclamation, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41 (2011) 1173-1230.

- [14] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *J. Hazard. Mat.* 157 (2008) 209-219.
- [15] T. Cordero, C. Duchamp, J.M. Chovelon, C. Ferronato, J. Matos, Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol photodegradation, *J. Photochem. Photobiol. A* 191 (2007) 122-131.
- [16] M.H. Baek, W.C. Jung, J.W. Yoon, J.S. Hong, Y.S. Lee, J.K. Suh, Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro- and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 469-477
- [17] B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 427-433.
- [18] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon* 49 (2011) 741-772.
- [19] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, The role of surface chemistry in catalysis with carbons, *Catal. Today* 150 (2010) 2-7.
- [20] W. Wang, C.G. Silva, J.L. Faria, Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 470-478.
- [21] F. Rodríguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36 (1998) 159-175.

- [22] J. Matos, A. García, T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Ferronato, Eco-friendly TiO₂-AC photocatalyst for the selective photooxidation of 4-chlorophenol. *Catal. Lett.* 130 (2009) 568-574.
- [23] M. Haro, L.F. Velasco, C.O. Ania, Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO₂, *Catal. Sci. Technol.* 11 (2012) 2264-2272.
- [24] L.F. Velasco, I.M. Fonseca, J.B. Parra, J.C. Lima, C.O. Ania, Photochemical behavior of activated carbons under UV irradiation, *Carbon* 50 (2012) 249-258.
- [25] L.F. Velasco, V. Maurino, E. Laurenti, I.M. Fonseca, J.C. Lima, C.O. Ania, Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study, *Appl. Catal. A: Gen.* 452 (2013) 1-8.
- [26] L. García-Cruz, A. Sáez, C.O. Ania, J. Solla-Gullón, T. Thiemann, J. Iniesta, V. Montiel, Electrocatalytic activity of Ni-doped nanoporous carbons in the electrooxidation of propargyl alcohol, *Carbon* 73 (2014) 291-302.
- [27] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of pesticides from waters, *Appl. Catal. B: Environ.* 181 (2016) 94-102.
- [28] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Effect of HO[•], SO₄^{•-} and CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} radicals on the photodegradation of the herbicide amitrole by UV radiation in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 267 (2015) 182-190.

- [29] J. Shao, N.E. Geacintov, V. Shafirovich, Oxidative modification of guanine bases initiated by oxyl radicals derived from photolysis of azo compounds, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 6685-6692.
- [30] C. Tai, J. F. Peng, J. F. Liu, G. B. Jiang, H. Zou, Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta* 527 (2004) 73-80.
- [31] S. Parra, S.E. Stanca, I. Guasaquillo, K. R. Thampi, Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 107-116.
- [32] J. Fenoll, P. Hellina, C. M. Martínez, P. Flores, S. Navarro, Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO₂ and ZnO as catalyst under natural sunlight, *J. Photochem. Photobiol. A* 238 (2012) 81-87.
- [33] A.A. Adesina, Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects. *Catal. Surv. Asia* 8 (2004) 265-273.
- [34] W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque, Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions, *Catal. Today* 124 (2007) 133-148.
- [35] L. Wei, C. Shifu, Z. Wei, Z. Sujuan, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase, *J. Hazard. Mat.* 164 (2009) 154-160.
- [36] R. Wu, C. Chena, M. Chen, C. Lu, Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: parameter study and reaction pathways. *J. Hazard. Mat.* 162 (2009) 945-953.

- [37] J.Q Chen, Z.J Hu, D. Wang, C.J Gao, R. Ji, Photocatalytic mineralization of dimethoate in aqueous solutions using TiO₂: parameters and by-products analysis. *Desalination* 258 (2010) 28-33.
- [38] N.M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, K. Gharanjig, Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania. *J. Hazard. Mat.* 145 (2007) 65-71.
- [39] C. Lin, K. Lin, Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO₂/UV: the effects of humic substances and organic mixtures. *Chemosphere* 66 (2007) 1872-1877.
- [40] A.E. Cassano, O.M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catal. Today* 58 (2000) 167-197.
- [41] J. Chen, D. Wang, M. Zhu, C. Gao, Photocatalytic degradation of dimethoate using nanosized TiO₂ powder. *Desalination* 207 (2007) 87-94.
- [42] L. Gu, Z. Chen. C. Sun, B. Wei, X. Yu, Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol using granular activated carbon supported TiO₂, *Desalination* 263 (2010) 107-112.
- [43] J. Matos, M. Hofman, R. Pietrzak, Synergy effect in the photocatalytic degradation of methylene blue on a suspended mixture of TiO₂ and N-containing carbons, *Carbon* 54 (2013) 460-471.

Capítulo VII

ELIMINACIÓN DE DIURÓN MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN ASISTIDOS POR RADIACIÓN SOLAR SIMULADA

1. INTRODUCCIÓN

El diurón (DRN) es un herbicida de la familia de las fenilureas que es utilizado para control de las malas hierbas en una amplia gama de cultivos [1,2]. El DRN es considerado como un herbicida tóxico y persistente, y cuando se aplica en dosis altas en el suelo su vida media es de aproximadamente 300 días [3]. Se estima en un 1% el porcentaje de herbicida que pasa a formar parte de la hierba que se quiere eliminar, el resto se dispersa en el medio acuático a través de las aguas de escorrentía o infiltraciones que se producen en las zonas agrícolas [4]. Se trata, por tanto, de un herbicida muy contaminante y de gran riesgo para la calidad del agua.

Aunque se han propuesto una gran cantidad de procesos físicos y biológicos para eliminar contaminantes de las aguas, la mayoría de los herbicidas no se eliminan completamente mediante dichos procesos [5-8]. Actualmente, existen una serie de procesos basados en reacciones catalíticas, electroquímicas y fotoquímicas que son capaces de degradar un gran número de contaminantes. Estos procesos son conocidos como procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales han sido propuestos como una opción en el tratamiento terciario de efluentes en las plantas de tratamiento de las aguas residuales urbanas, debido a que con ellos se puede conseguir la eliminación/transformación de una amplia variedad de contaminantes emergentes, y con frecuencia se consigue aumentar su biodegradabilidad y/o reducir su toxicidad [9-11]. El coste operativo de estos PAOs es aún elevado, pero puede reducirse considerablemente usando la radiación solar [12-15]. El uso de radiación para la eliminación de contaminantes

persistentes de las aguas presenta las siguientes ventajas: es posible utilizar procesos fotolíticos directos, sin necesidad de agregar reactivos; aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, haciendo los sistemas de tratamiento de aguas más compactos; se evitan cambios de pH drásticos, por ejemplo, el ozono sin luz necesita pHs altos; aumenta la flexibilidad del sistema, ya que permite el uso de un gran número de contaminantes y condiciones operacionales; y reduce costes operativos debido a un menor consumo de potencia para generar radicales HO[•].

Dentro de los PAOs, como se ha comentado en capítulos anteriores, se encuentran los procesos fotocatalíticos en los que se utiliza la radiación para provocar en un material semiconductor su activación electrónica. El catalizador generará pares electrón/hueco positivo que serán los que propician la formación de especies radicalarias muy reactivas, las cuáles intervendrán en la degradación del contaminante. Estos radicales procederán tanto de reacciones de reducción como de oxidación en función de que sean promovidas por el electrón o por el hueco positivo, respectivamente [16].

Existen varios estudios en los que se emplea la radiación solar indirecta para degradar herbicidas de tipo fenilureas [16-18], sin embargo, los estudios en los que se emplea radiación solar directa son muy escasos. Kinkennon y col. [19] evaluaron la degradación de DRN en ausencia y en presencia de TiO₂, empleando para ello un simulador solar y un colector de luz solar natural. En el caso del DRN, la degradación directa fue mayor con el simulador solar, alcanzándose en torno al 20 % de degradado a los 60 minutos. Este porcentaje aumentó

considerablemente cuando se empleó TiO_2 como fotocatalizador, alcanzándose la degradación completa a los 60 minutos de tratamiento. Fenoll y col. [16] estudiaron la degradación de herbicidas tipo fenilurea en disolución acuosa mediante radiación solar natural directa y en presencia de diferentes materiales semiconductores. Los resultados de porcentaje de degradación obtenidos por fotólisis directa fueron bajos, siendo el diurón el que más se degradó (13 %) y el fluometuron el menos degradado (2 %), a 240 minutos de tratamiento. En todos los casos, el porcentaje de degradación se incrementaba considerablemente cuando el proceso se llevaba a cabo en presencia catalizador ($\text{ZnO} > \text{TiO}_2$).

En un trabajo previo [20] se estudió la efectividad de la radiación UV en la fotodegradación de varios herbicidas, entre ellos el diurón. Los resultados mostraron que la velocidad de fotodegradación de los herbicidas seguía el orden $\text{DRN} > \text{FLX} > \text{CLP} \gg \text{AMT}$, alcanzándose un porcentaje de degradación del 98-100 % a los 15 minutos de tratamiento para DRN y FLX y a los 30 minutos para el caso de CLP. En este estudio, las características moleculares y estructurales de los herbicidas jugaron un papel decisivo en estas velocidades de degradación.

El comportamiento del TiO_2 como fotocatalizador es bien conocido y ha sido ampliamente estudiado [15]. Sin embargo, el efecto de otros semiconductores en el proceso de fotodegradación de herbicidas bajo radiación solar es menos conocido.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el objetivo del presente trabajo ha sido analizar la eficacia de la radiación solar en la fotodegradación directa de

DRN y en la degradación fotocatalítica del DRN en presencia de un xerogel de níquel (X-Ni). En este Capítulo se ha estudiado la influencia de distintas variables operacionales (concentración inicial de herbicida, pH del medio y presencia de sustancias interferentes), así como la evolución del carbono orgánico total (COT) durante el proceso de fotodegradación. Debido a que el herbicida seleccionado para este estudio ha sido detectado en varias ocasiones en el suministro de agua potable y aguas subterráneas, también se ha analizado la influencia de la naturaleza del agua (ultrapura, grifo y agua residual urbana tratada) en los procesos de fotodegradación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. REACTIVOS

Todos los productos químicos utilizados (DRN, HCl, NaOH, C₂H₃N, NaCl, NaHCO₃, NaNO₃ y NaNO₂) fueron suministrados por Sigma-Aldrich con una pureza de grado analítico. Las disoluciones empleadas fueron preparadas con agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q (18.2 MΩ.cm).

En la Tabla III.1. (Capítulo III) se muestran algunas de las características químicas del DRN. Este herbicida ha sido caracterizado por valoración potenciométrica, tal y como se ha descrito previamente [21], con objeto de determinar su diagrama de distribución de especies. El diagrama de distribución de especies de DRN (Figura III.6, Capítulo III) muestra que el DRN puede existir en forma protonada o neutra, dependiendo del pH de la disolución. De este modo,

para un pH por debajo de 2 todas las moléculas están protonadas, mientras que para pH por encima de 5 estarán en forma neutra. Para valores de pH comprendidos entre 2 y 5 coexistirán ambas formas, presentando un valor de pK_a de 3.7.

2.2. MATERIALES

Para este estudio se ha utilizado un xerogel orgánico de Ni, cuya preparación se ha descrito en el apartado 2.2 del Capítulo V. El xerogel fue caracterizado por adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ empleando un analizador Autosorb 1 de Quantachrome. El área superficial BET fue de $103\text{ m}^2/\text{g}$, y su volumen de microporos y la anchura media de los mismos, calculados a partir de las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Stoeckli, fueron de $0.040\text{ cm}^3/\text{g}$ y 1.99 nm , respectivamente. El volumen de mesoporos, obtenido mediante la diferencia entre la cantidad de N_2 adsorbida a una presión relativa de 0.95 y el volumen de microporos, fue de $0.295\text{ cm}^3/\text{g}$. El pH del punto cero de carga (pH_{PCC}), obtenido mediante valoración potenciométrica fue de 3.4 [22].

2.3. DISPOSITIVO DE RADIACIÓN SOLAR

Los experimentos de fotodegradación se realizaron en un simulador solar modelo SOLARBOX 1500 de la casa NEURTEK Instruments, equipado con una lámpara de xenón que emite radiación con una potencia de $450\text{ W}/\text{m}^2$ y que suministra energía radiante en un rango del espectro de 300 a 800 nm. Los experimentos de fotodegradación de DRN se llevaron a cabo colocando una

disolución del herbicida, de una determinada concentración, en un contenedor de vidrio de 300 mL de capacidad y bajo agitación constante. Dicha disolución se recirculó a través de una celda cilíndrica de cuarzo ($\phi_{\text{interior}} = 3 \text{ cm}$, $h = 10 \text{ cm}$) situada dentro del simulador solar. Entre la celda cilíndrica y el contenedor de vidrio se colocó un puerto para tomar alícuotas a diferentes tiempos de exposición, con objeto de determinar la correspondiente cinética de degradación del herbicida y el COT. Las muestras fueron inmediatamente filtradas para retirar el xerogel de la disolución.

En los experimentos de fotodegradación llevados a cabo para determinar la influencia de la concentración inicial de herbicida y el pH inicial de la solución en el proceso de eliminación del herbicida, se usaron concentraciones de herbicida comprendidas entre 0.021×10^{-3} y 0.150×10^{-3} mol/L. El pH de la disolución se ajustó adicionando gotas de una disolución 0.1 mol/L de NaOH o 0.1 mol/L de HCl, midiendo el pH con un pH-metro Crison GLP 212.

El efecto de la presencia de diferentes iones se evaluó poniendo en contacto una disolución de DRN con NaCl, NaHCO₃, NaNO₃ o NaNO₂. Para la realización de estos experimentos, la concentración inicial de DRN en el contenedor fue de 0.107×10^{-3} mol/L en presencia de 0.01 mol/L del correspondiente anión.

Los experimentos de fotocatalisis se realizaron utilizando concentraciones crecientes de X-Ni (100 mg/L, 250 mg/L y 500 mg/L), usando una concentración inicial de 0.107×10^{-3} mol/L de DRN, de esta forma se analizó el efecto de la concentración de fotocatalizador.

Para estudiar la influencia de la composición química del agua en el proceso de fotodegradación del herbicida se emplearon distintos tipos de aguas. Las características químico-físicas de los diferentes tipos de agua utilizados en este estudio se recogen en la Tabla III.2 del Capítulo III.

2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

El método para la determinación de la concentración de DRN en disolución y su mineralización (COT) se describe en el apartado 2.3 del Capítulo III.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. DEGRADACIÓN DIRECTA DE DIURÓN

Las cinéticas de fotodegradación directa de DRN con radiación solar simulada obtenidas se ajustaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden. Las constantes de velocidad de fotodegradación del DRN, obtenidas bajo diferentes condiciones experimentales, se presentan en la Tabla VII.1.

Los resultados obtenidos muestran la baja degradabilidad mediante luz solar de este compuesto, en comparación con otros compuestos aromáticos observados en bibliografía [23,24]. La baja aromaticidad de la molécula de DRN justifica este comportamiento. Los espectros de absorción de los herbicidas tipo fenilurea indican una absorción débil en el rango de 280-320 nm, que superpone el espectro de emisión de la luz solar [16]. A título de ejemplo, en la Figura VII.1

(Experimento n° 3) se muestra la evolución del porcentaje eliminado y mineralizado (COT) durante el proceso de fotodegradación del DRN, hasta un tiempo de irradiación de 240 min. Como se puede observar, el porcentaje de COT mineralizado es inferior al porcentaje de DRN degradado, indicando la formación de productos intermedios que son producidos durante la fotodegradación del herbicida y que no se produce la mineralización completa del herbicida a los 240 min de tratamiento.

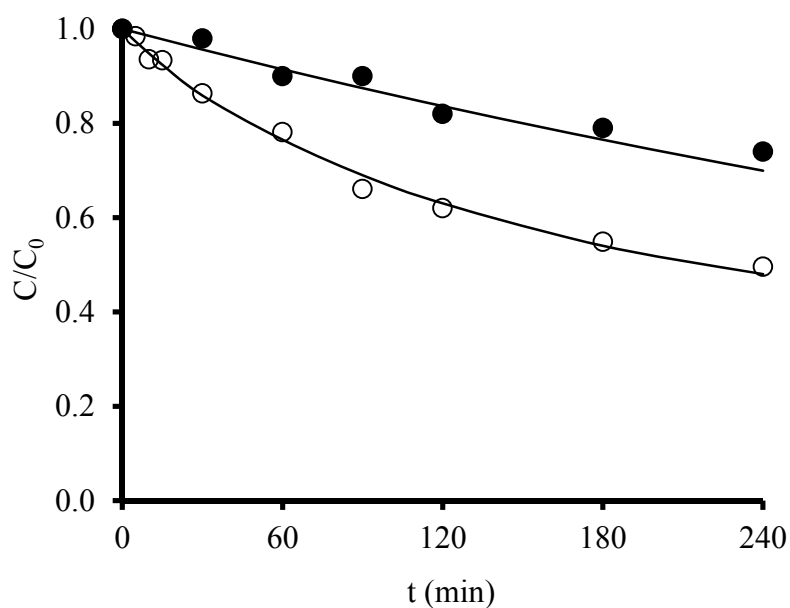


Figura VII.1. Cinética de degradación (○) y de mineralización (●) de DRN por fotodegradación solar. pH = 7, $[\text{DRN}]_0 = 0.107 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Tabla VII.1. Resultados obtenidos de las cinéticas de fotodegradación del DRN bajo diferentes condiciones experimentales

Exp. n°	Tipo de agua	[DRN] × 10 ⁻³ mol/L	pH	mol/L				^a t _{1/2} min	^b k · 10 ³ min ⁻¹	^c DRN ₂₄₀ %	^d TOC ₂₄₀ %
				[NO ₃ ⁻]	[NO ₂ ⁻]	[Cl ⁻]	[HCO ₃ ⁻]				
1	Ultrapura	0.021	7	-	-	-	-	61.5	11.3	79.0	30.0
2	Ultrapura	0.064	7	-	-	-	-	89.2	8.3	71.8	28.6
3	Ultrapura	0.107	7	-	-	-	-	235.1	4.2	50.4	26.0
4	Ultrapura	0.150	7	-	-	-	-	-	2.2	35.6	15.4
5	Ultrapura	0.107	2	-	-	-	-	72.4	10.0	78.6	37.8
6	Ultrapura	0.107	4	-	-	-	-	92.7	8.2	71.5	29.2
7	Ultrapura	0.107	-	0.01	-	-	-	80.7	9.0	73.7	35.6
8	Ultrapura	0.107	-	-	0.01	-	-	-	3.1	45.8	11.4
9	Ultrapura	0.107	-	-	-	0.01	-	-	3.2	46.5	18.2
10	Ultrapura	0.107	-	-	-	-	0.01	157.3	6.1	62.3	30.0
11	Residual	0.107	7	-	-	-	-	-	1.6	29.2	13.5
12	Grifo	0.107	7	-	-	-	-	-	2.5	39.3	15.4

^aTiempo requerido para reducir la concentración inicial de DRN a la mitad

^bConstante de velocidad de degradación

^cPorcentaje degradado a los 240 min de tratamiento

^dPorcentaje mineralizado a los 240 min de tratamiento

3.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE DIURÓN

El efecto de la concentración inicial de herbicida en el proceso de fotólisis fue estudiado utilizando diferentes concentraciones iniciales de DRN, en función de su baja solubilidad en agua (42 mg/L). Así, se han empleado concentraciones entre 5 y 35 mg/L (0.021×10^{-3} - 0.150×10^{-3} mol/L). En la Figura VII.2 se muestran las cinéticas de fotodegradación del DRN en función de la concentración inicial. En la Tabla VII.1 (Experimentos nº 1-4) se recogen los parámetros cinéticos obtenidos de la fotodegradación del DRN.

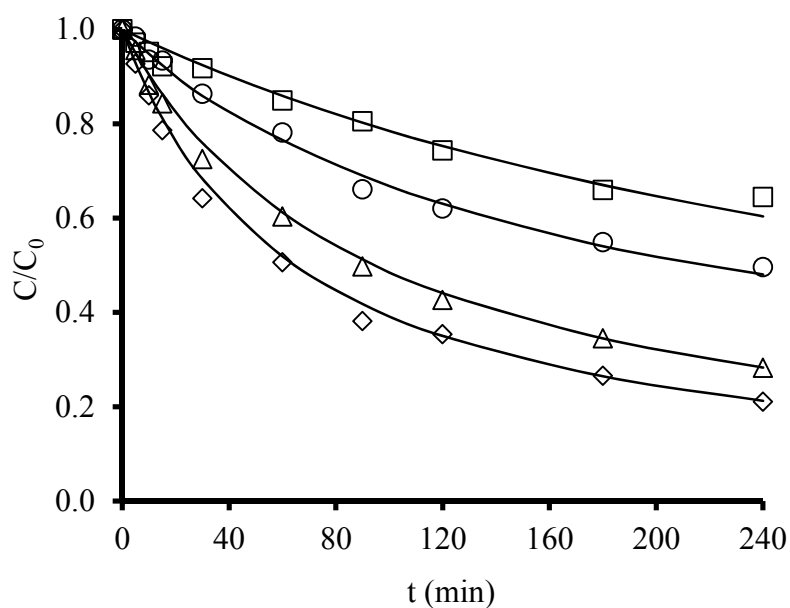


Figura VII.2. Cinéticas de degradación del DRN en función del tiempo de irradiación. pH = 7. (□) 0.150×10^{-3} mol/L, (○) 0.107×10^{-3} mol/L, (△) 0.064×10^{-3} mol/L, (◇) 0.021×10^{-3} mol/L.

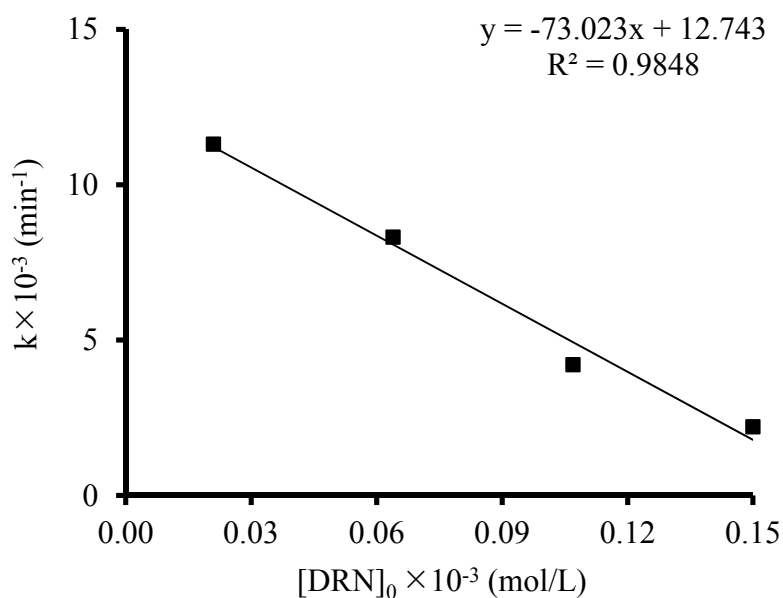


Figura VII.3. Relación entre la concentración inicial de DRN y la constante de velocidad de degradación.

Un incremento en la concentración inicial del herbicida, produce una reducción lineal ($R^2 = 0.9848$) en la constante de velocidad de degradación k (Figura VII.3), que está relacionado con la energía absorbida por cada molécula de DRN. De este modo, dado que la energía de la radiación por unidad de volumen depositada en el medio es constante, las moléculas del herbicida pueden aceptar más energía radiante cuando su concentración es inferior. Este mismo comportamiento se puede observar también tanto en el porcentaje de degradado como en el porcentaje de carbono orgánico total mineralizado (DRN_{240} y COT_{240} , respectivamente, Tabla VII.1). Además, se produce un aumento en el tiempo

necesario para degradar el 50% de herbicida ($t_{1/2}$, Tabla VII.1), al aumentar la concentración inicial de DRN.

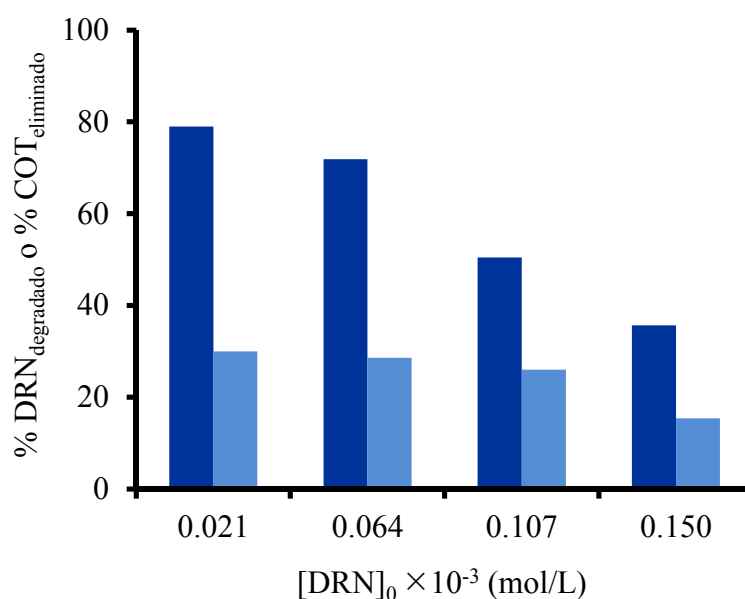


Figura VII.4. Porcentaje degradado de DRN (■) y porcentaje de reducción de COT (■) en función de la concentración inicial, a los 240 min de tratamiento.

En la Figura VII.4 se compara el porcentaje degradado de DRN y el porcentaje mineralizado de éste en función de la concentración inicial, para un tiempo de irradiación de 240 min. Los resultados obtenidos indican que el porcentaje mineralizado decrece al incrementar la concentración inicial de DRN, variando desde un 30.0 % a un 15.4 %, cuando se incrementa la concentración inicial de 0.021×10^{-3} a 0.150×10^{-3} mol/L. Sin embargo, aunque la concentración se llega a reducir considerablemente después de 240 min de radiación, la molécula

de DRN no se mineraliza totalmente, existiendo, por tanto, subproductos de degradación con un peso molecular inferior al del DRN que permanecen en el medio a lo largo del tratamiento.

3.3. EFECTO DEL pH INICIAL DE LA DISOLUCIÓN

La influencia del pH de la disolución en la fotodegradación del DRN ha sido analizada mediante experimentos llevados a cabo a pH inicial de 2, 4 y 7. Estos valores de pH fueron seleccionados de acuerdo con el valor de pK_a (Tabla III.1, Capítulo III) y el diagrama de distribución de especies del herbicida (Figura III.6, Capítulo III). En la Figura VII.5 se representan las cinéticas de degradación del DRN en función del pH de la disolución, y los correspondientes datos cinéticos obtenidos se recogen en la Tabla VII.1 (Experimentos nº 3, 5 y 6). Las constantes de velocidad de degradación obtenidas indican que el pH desempeña un papel muy importante en la eliminación del DRN de las aguas, siendo este proceso de fotodegradación altamente dependiente del pH y estando favorecido al valor de pH en el cuál el DRN está en forma iónica (pH = 2). Así, la constante de velocidad de degradación varía de $4.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para pH 7 a $8.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para pH 4 y 2, respectivamente.

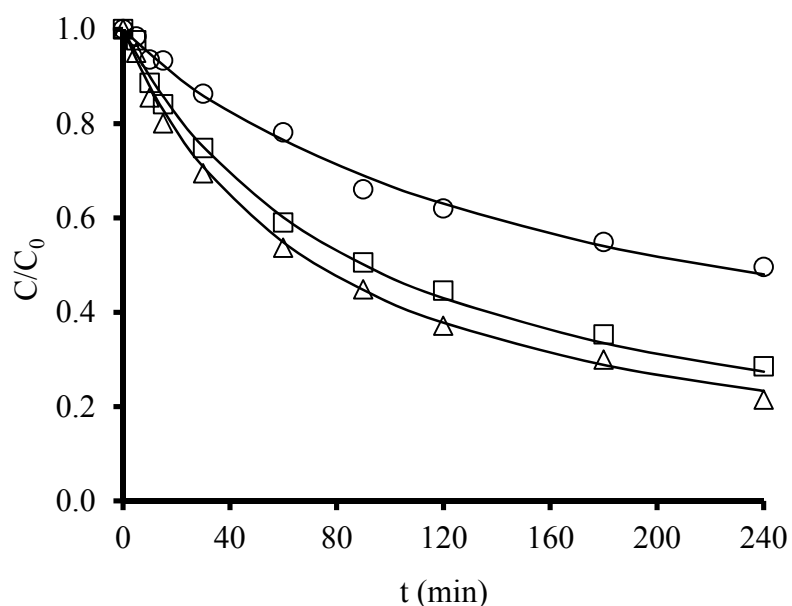


Figura VII.5. Influencia del pH de la disolución en la fotodegradación del DRN. $[\text{DRN}]_0 = 0.107 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. (\triangle) pH 2, (\square) pH 4, (\circ) pH 7.

El porcentaje mineralizado y degradado, así como el tiempo para reducir la concentración inicial al 50 %, también siguen la misma tendencia. Estos resultados demuestran la alta sensibilidad de las reacciones de los radicales que tienen lugar en el proceso de degradación, tanto a la especie molecular del herbicida como a la química de la disolución [20]. Los resultados observados se deberían a la mayor capacidad de absorción de radiación de este compuesto en medio ácido, potenciándose de esta forma la ruptura de la molécula, además, posiblemente la aparición de carga positiva en la molécula disminuya el punto crítico de los enlaces, facilitando la ruptura de los mismos.

3.4. EFECTO DE ANIONES PRESENTES EN EL MEDIO EN LA FOTODEGRADACIÓN DE DIURÓN

La existencia de diferentes iones en el medio puede tener un efecto significativo sobre la fotodegradación de las sustancias [25-27]. De este modo, para estudiar la aplicación práctica de la radiación solar para la eliminación de DRN en medios en los cuales existen sustancias interferentes, se llevó a cabo un estudio en el que se analizó la influencia de diferentes iones (NO_3^- , NO_2^- , Cl^- y HCO_3^-). En la Figura VII.6 se representan las cinéticas de degradación del DRN en presencia de cada uno de los aniones estudiados. El comportamiento de cada uno de los aniones en presencia de la radiación solar va a depender del espectro de absorción que posean (Figura VII.7). De los aniones estudiados, solo los aniones NO_3^- y NO_2^- absorben radiación en el rango comprendido entre 300 y 800 nm, que es el intervalo de longitudes de onda al que emite la lámpara utilizada.

La adición de Cl^- al medio produce un efecto prácticamente despreciable, produciendo una pequeña disminución de la constante de velocidad de fotodegradación con respecto a la obtenida en agua en ausencia de anión, pasando de 4.2×10^{-3} a $3.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Tabla VII.1, experimentos nº 3 y 9). Esto es debido a que el anión Cl^- no consume radiación a la longitud de onda a la que emite la lámpara (Figura VII.7), por lo que no actúa como interferente en el proceso de fotodegradación.

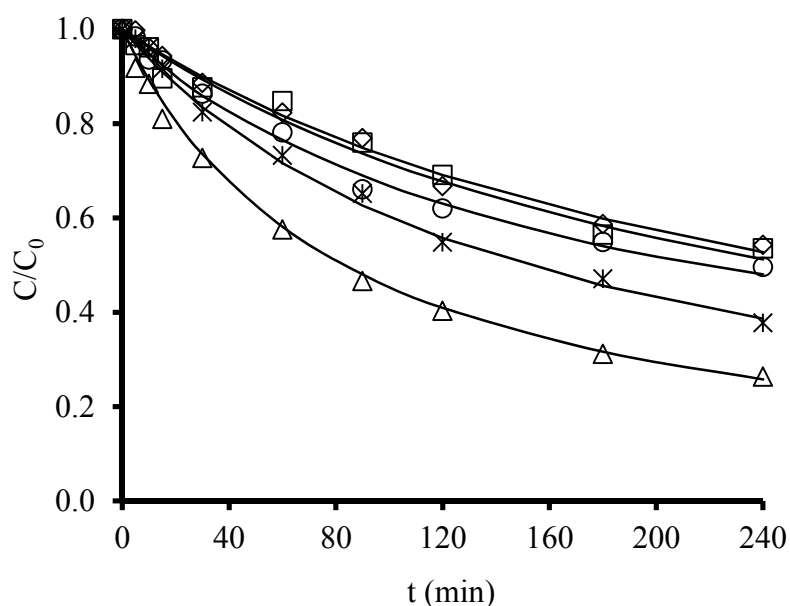


Figura VII.6. Influencia de la presencia en el medio de diferentes aniones en la fotodegradación del DRN. $[\text{DRN}]_0 = 0.107 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{Anión}]_0 = 0.01 \text{ mol/L}$. (○) Agua ultrapura, (△) NO_3^- , (◇) NO_2^- , (□) Cl^- , (*) HCO_3^-

La existencia de aniones NO_2^- y NO_3^- en el medio durante el tratamiento con radiación solar puede provocar la fotólisis de dichos aniones generando radicales HO^\bullet y especies nitrogenadas muy reactivas (NO^\bullet , NO_2^\bullet , N_2O_3 y N_2O_4) que serán susceptibles de atacar a las moléculas de DRN [28,29]:



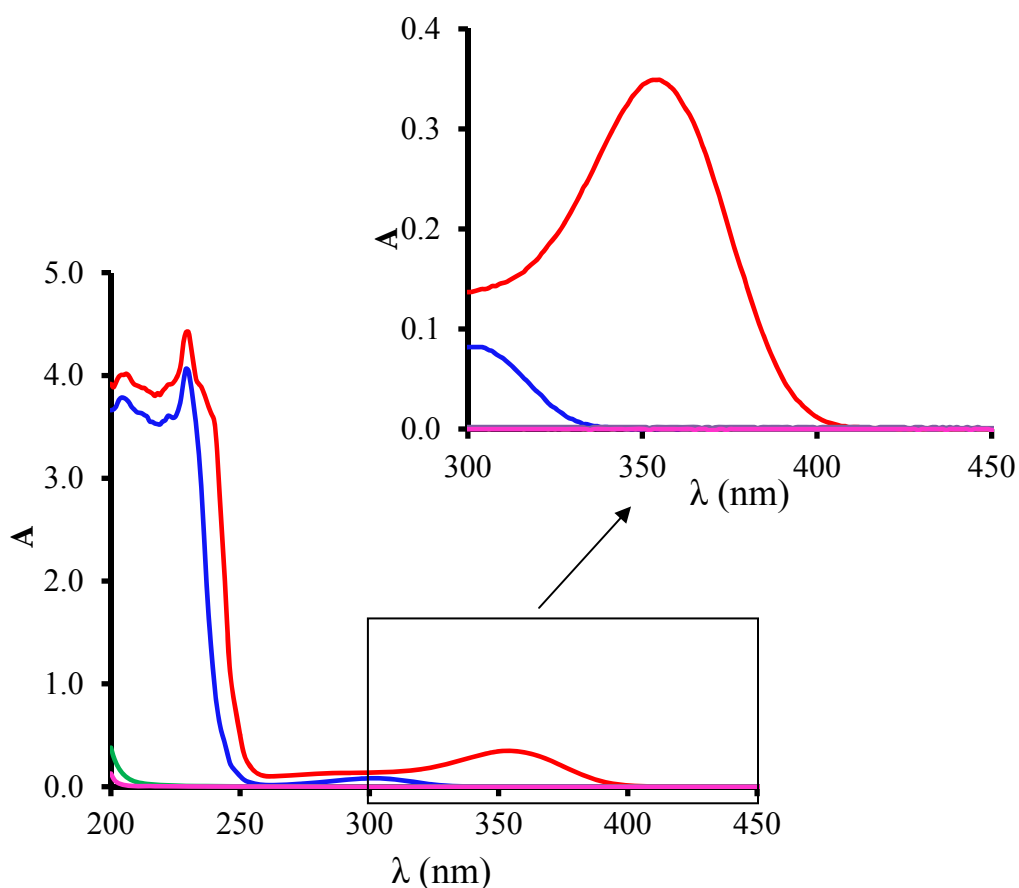


Figura VII.7. Espectro de absorción de los aniones empleados en el estudio. $[A^-] = 0.01 \text{ mol/L}$. (■) HCO_3^- , (■) Cl^- , (■) NO_2^- , (■) NO_3^- .

Como se puede observar en la Tabla VII.1 (Experimentos nº 3 y 7) la constante de velocidad de degradación aumenta considerablemente cuando se adiciona el anión NO_3^- , se produce un aumento de 2.1 veces, obteniéndose un valor de $9.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ frente a $4.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ en ausencia del anión. Los porcentajes de DRN degradado y mineralizado también aumentan, alcanzándose valores de 73.7 % y 35.6 % en presencia de NO_3^- , frente a 50.4 % y 26.0 % en

ausencia del anión. Este aumento en la fotodegradación del DRN en presencia de NO_3^- es debido a la generación de radicales HO^\bullet y especies nitrogenadas reactivas (Ecuaciones 1-3), las cuáles atacan a la molécula de DRN, aumentando así la efectividad de la radiación solar. Por el contrario, en presencia de NO_2^- la eficacia del proceso de fotodegradación disminuye ligeramente con respecto a la del proceso en ausencia de aniones (Tabla VII.1, experimentos nº 3 y 8). Esta disminución es debida a que los aniones NO_2^- actúan como atrapadores de radicales hidroxilo (Ecuación 4), disminuyendo la concentración de radicales que son susceptibles de atacar a la molécula de DRN. Resultados similares han sido obtenidos previamente por otros autores [30].

En la Tabla VII.1 (experimento nº 10) se recoge también la constante de velocidad del proceso de fotodegradación de DRN en presencia de HCO_3^- , junto con el porcentaje degradado de DRN y el COT mineralizado a los 240 min de tratamiento. Como se puede ver en esta Tabla, la adición de 0.01 mol/L de NaHCO_3 al sistema produjo un ligero incremento en el valor de la constante de velocidad con respecto a la obtenida en ausencia de carbonato, pasando de 4.2×10^{-3} a $6.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. La explicación de estos resultados se basa en la formación de radicales carbonato $\text{CO}_3^{\bullet-}$ y bicarbonato HCO_3^\bullet cuando el anión está presente, de acuerdo con las siguientes reacciones [25,31]:



Cuando se añade el anión bicarbonato, además del aumento en la constante de velocidad, se produce una considerable reducción del tiempo necesario para degradar el 50 % de DRN, $t_{50\%}$, pasando de 235.1 min a 157.3 min en ausencia y presencia del anión, respectivamente. Los porcentajes de DRN degradado y mineralizado aumentan en presencia de bicarbonatos alcanzando valores de 62.3 % y 30.0 %, respectivamente.

3.5. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA NATURAL EN LA FOTODEGRADACIÓN DE DIURÓN

La aplicabilidad de la radiación solar en la eliminación del DRN de diferentes tipos de agua se estudió mediante el análisis de la influencia de la composición química de las aguas en el proceso de fotodegradación. Los experimentos fueron llevados a cabo utilizando aguas de diferentes composiciones químicas: agua ultrapura, agua potable y agua residual urbana tratada. En la Figura VII.8 se representan las cinéticas de degradación del DRN obtenidas con los diferentes tipos de agua. Las constantes de velocidad de degradación, porcentaje de degradación y de COT se muestran en la Tabla VII.1 (Experimentos n° 3, 11 y 12).

Como podemos observar en la Tabla III.2 (Capítulo III), los valores de la transmitancia varían en función del tipo de agua empleada; así, para agua ultrapura obtenemos un valor de 100% de transmitancia, mientras que para agua potable y residual urbana tratada este valor disminuye hasta 99.1 % y 68.9 %, respectivamente. Como se deduce de los valores de la constante de velocidad de

degradación (Tabla VII.1), la velocidad de degradación de DRN es mayor cuando el proceso se lleva a cabo en agua ultrapura, seguida de agua del grifo y de agua residual. Para agua ultrapura se ha obtenido un valor de $4.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, mientras que para agua potable y residual se han obtenido valores de 2.5×10^{-3} y $1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Este comportamiento puede ser debido, principalmente, a la ausencia en agua ultrapura de compuestos orgánicos e inorgánicos que actúen como filtros apantallando la radiación solar [32,33].

El estudio de la fotodegradación del DRN en los diferentes tipos de agua pone de manifiesto que el porcentaje degradado es mayor que el porcentaje mineralizado, indicándonos que no todo el herbicida que se degrada se mineraliza. El COT residual que queda presente en el medio es atribuible a la generación de subproductos de menor peso molecular que no son transformados completamente en CO_2 . El porcentaje de mineralización es más bajo se obtuvo con las aguas residuales urbanas tratadas, el porcentaje mineralizado varía desde 13.5 % para el agua residual, 15.4 % para el agua del grifo y 26.0 % para el agua ultrapura (Tabla VII.1). Es interesante destacar que el mayor porcentaje de COT se obtuvo al emplear agua ultrapura, lo cual es debido a la existencia en el agua residual y en el agua del grifo de materia orgánica que consume radiación.

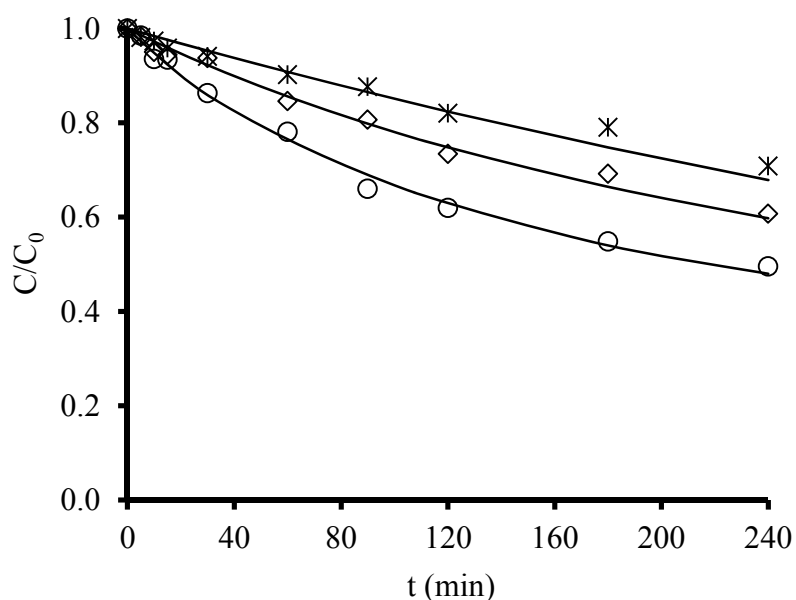


Figura VII.8. Influencia del tipo de agua en el proceso de fotodegradación del DRN mediante radiación solar. pH = 7, $[\text{DRN}]_0 = 0.107 \times 10^{-3}$ mol/L. (○) Agua ultrapura, (◇) Agua del grifo, (*) Agua residual urbana tratada.

3.6. EFECTO DE LA PRESENCIA DE X-Ni COMO FOTOCATALIZADOR EN LA DEGRADACIÓN SOLAR DE DIURÓN

En todos los procesos de fotocatalisis, la concentración de catalizador es un parámetro muy importante que puede afectar a la velocidad de fotodegradación de los herbicidas. Para estudiar el efecto de la concentración de catalizador en la cinética de eliminación del DRN, se llevaron a cabo experimentos empleando

diferentes concentraciones de X-Ni, variando de 100 a 5000 mg/L. Las cinéticas de fotodegradación del DRN se representan en la Figura VII.9. Las cinéticas se ajustaron a un modelo de pseudo primer orden, obteniéndose las constantes de velocidad de degradación fotocatalítica, $k_{\text{solar/GEL}}$.

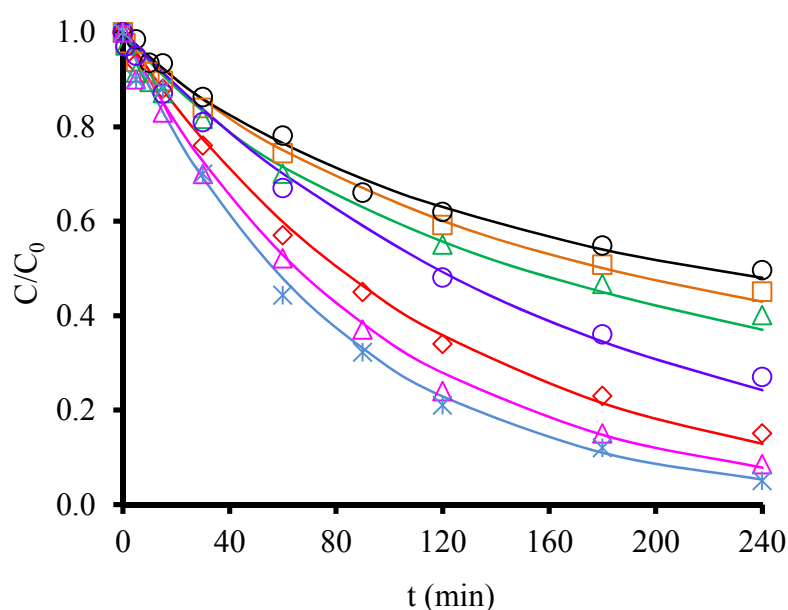


Figura VII.9. Influencia de la concentración de X-Ni en el proceso de fotodegradación del DRN. $[\text{DRN}]_0 = 0.107 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. (○) 0 mg/L; (□) 100 mg/L; (△) 250 mg/L; (◯) 500 mg/L, (◇) 2500 mg/L (△) 3333 mg/L, (*) 4167 mg/L.

En la Tabla VII.2 se muestran los valores de los parámetros cinéticos de la fotodegradación de DRN al variar la concentración inicial de X-Ni. Como se observa, la $k_{\text{solar/GEL}}$ es directamente proporcional a la concentración inicial del X-

Ni aumentando hasta alcanzar el valor máximo a los 4167 mg/L, de este modo varía desde 4.6×10^{-3} a $12.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Tabla VII.2. Efecto de la concentración de X-Ni en la fotodegradación del DRN.

[X-Ni] mg/L	$t_{1/2}$ min	$k_{\text{solar/GEL}} \cdot 10^3$ min^{-1}	DRN ₂₄₀ %	COT ₂₄₀ %
100	187.8	4.6	55.0	-
250	156.0	5.3	59.9	-
500	113.7	6.0	73.0	-
2500	77.5	8.6	85.0	-
3333	64.2	10.6	91.5	39
4167	53.3	12.3	95.0	49
5000	55.0	12.2	93.0	-

$[\text{DRN}]_0 = 0.107 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Este comportamiento se puede explicar si consideramos que conforme se incrementa la dosis de X-Ni se produce un incremento en el área superficial total, provocando un aumento en los sitios activos para la adsorción y la fotocatalisis [34,35]. Si continuamos aumentando la concentración de xerogel hasta los 5000 mg/L, se observa cómo la fotodegradación del DRN no aumenta, esto es debido a la agregación de partículas, la cual causa un descenso en el número de sitios activos disponibles y por tanto provoca el descenso en la fotodegradación. El porcentaje degradado y mineralizado de DRN también aumenta en el mismo orden, alcanzando valores de 95 % y 49 %, respectivamente, cuando se utiliza una

concentración de 4167 mg/L de X-Ni. Este hecho se debe a que a medida que aumenta la dosis de material adicionado se produce un incremento en la concentración de los radicales HO· y de los radicales O₂⁻, favoreciéndose las reacciones 8 a 11. Además, es interesante destacar que el consumo de oxígeno es elevado, eliminándose por completo el oxígeno disuelto (independientemente de la masa de catalizador utilizada) a lo largo del tratamiento. Más información acerca del mecanismo involucrado en el proceso de fotodegradación solar en presencia de aerogeles dopados con metales de transición puede ser encontrada en trabajos previos [36,37].



El pH del medio es un parámetro muy importante en las reacciones fotocatalíticas ya que influye en las propiedades de carga superficial del catalizador y por tanto en el comportamiento de adsorción del contaminante, afectando a los agregados que se forman. La influencia del pH de la disolución en la fotodegradación del DRN se estudió llevando a cabo experimentos a pH 2 y 7, de acuerdo con el valor de pK_a y con el diagrama de distribución de especies del herbicida (Figura III.6) [20]. En la Figura VII.10 se muestra la cinética de degradación del DRN a ambos pHs y los parámetros cinéticos obtenidos se recogen en la Tabla VII.3.

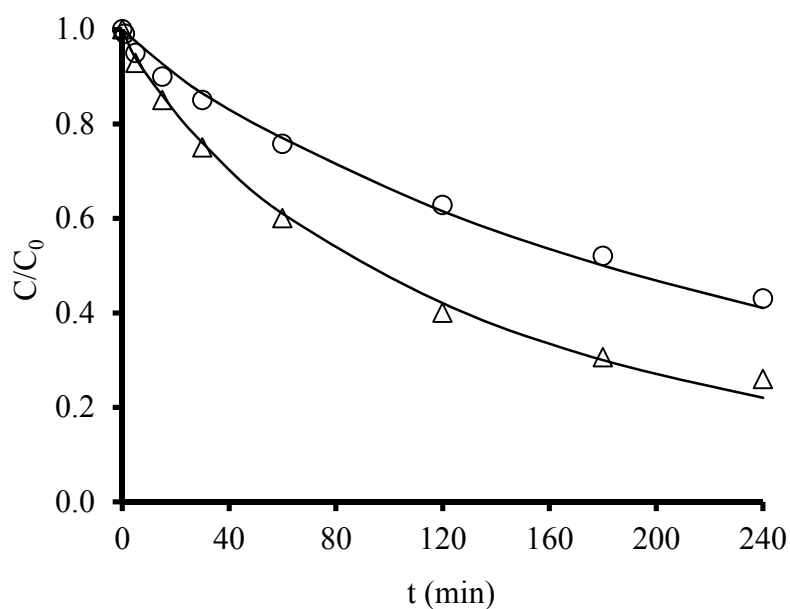


Figura VII.10. Influencia del pH de la disolución en el proceso de fotodegradación del DRN en presencia de X-Ni. $[\text{DRN}]_0 = 0.107 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{X-Ni}] = 250 \text{ mg/L}$. (○) pH 7; (△) pH 2.

Tabla VII.3. Efecto del pH de la disolución en la fotodegradación del DRN

pH	$t_{1/2}$ Min	$k_{\text{solar/GEL}} \cdot 10^3$ min^{-1}	DRN_{240} %
2	90.0	8.0	74.0
7	193.3	4.1	57.0

Los resultados indican que el proceso de fotocátalisis del DRN está favorecido a pHs en los que el DRN se encuentra cargado positivamente. De este modo, a pH 2 se obtiene un valor de $k_{\text{solar/GEL}}$ de $8.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, el cual es aproximadamente 2 veces superior al obtenido cuando el herbicida se encuentra en forma neutra (pH 7). El porcentaje degradado a pH 2 es 1.3 veces superior que a pH 7, obteniéndose un valor de 74.0 %. Este hecho se encuentra justificado, ya que el valor del pH de la disolución afecta a la formación de radicales hidroxilo por la reacción entre los iones hidroxilo y los huecos fotoinducidos en la superficie de fotocatalizador (Reacción 13). Los huecos positivos se consideran que determinan la etapa de oxidación a pH ácido, mientras que los radicales HO^\bullet se consideran como la especie predominante a pH neutro o alcalino [38-40].



4. CONCLUSIONES

El proceso de fotodegradación del DRN mediante radiación solar directa es poco eficiente, debido a la baja degradabilidad mediante luz solar de este compuesto. Este comportamiento se justifica por la baja aromaticidad de la molécula.

Un incremento en la concentración inicial de herbicida produce una reducción de la velocidad de degradación, lo cual está relacionado con la energía absorbida por cada molécula de DRN. Este mismo comportamiento se observa para los porcentajes de DRN degradado y mineralizado.

El pH juega un importante papel en el proceso de fotodegradación, estando favorecido a valores de pH en los cuales el herbicida se encuentra en forma iónica.

La existencia de iones en el medio puede afectar significativamente al proceso global de degradación. La presencia de iones NO_3^- y HCO_3^- en el medio hace que el proceso de fotodegradación se vea favorecido debido a la generación adicional de radicales HO^\bullet . Sin embargo, la presencia en el medio de iones Cl^- o NO_2^- produce un efecto prácticamente despreciable, produciendo incluso una ligera disminución de la velocidad de degradación.

La fotodegradación del DRN es más rápida en agua ultrapura, seguida por el agua del grifo y el agua residual urbana tratada. Este comportamiento es debido, principalmente, a la ausencia, en el agua ultrapura, de compuestos orgánicos e inorgánicos que actúen como filtros, apantallando la radiación solar.

La constante de velocidad de degradación fotocatalítica es directamente proporcional a la concentración de xerogel, debido a que un aumento de la dosis de catalizador produce un incremento en el área superficial total y, por lo tanto, un aumento en los sitios activos para la adsorción y la fotocatalisis del DRN, por lo que se produce un aumento en la eficiencia global del proceso. El pH juega un papel decisivo en el proceso de fotocatalisis, estando favorecido a pHs de la disolución en los cuales el pH está cargado positivamente.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.A. Field, R.L. Reed, T.E. Sawyer, M. Martinez, Diuron and its metabolites in surface water and ground water by solid phase extraction and in-vial elution, *J. Agric. Food Chem.* 45 (1997) 3897–3902.
- [2] D.C. Goody, P.J. Chilton, I. Harrison, A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil, *Sci. Total Environ.* 297 (2002) 67–83.
- [3] S. Malato, J. Caceres, A.R. Fernandez-Alba, L. Piedra, M.D. Hernando, A. Aguera, J. Vial, Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2516–2524.
- [4] M. Canle L., S. Rodríguez, L. F. Rodríguez Vázquez, J. A. Santaballa, S. Steenken, First stages of photodegradation of the urea herbicides Fenuron, Monuron and Diuron, *J. Molecular Structure* 565-566 (2001) 133-139.
- [5] P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, F.J. Masa, J.P. Pocostales, A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozonation regeneration processes for wastewater treatment, *Appl. Catal. B: Environ.* 92 (2009) 393-400.
- [6] F.J. Beltrán, I. Giráldez, J.F. García-Araya, Inés Giráldez, Gallic acid water ozonation using activated carbon, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 249-259.
- [7] Ch. Tan, N. Gao, Y. Deng, N. An, J. Deng, Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 294-300.

- [8] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahi, F.I. Podvorica, K. El Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 127-135.
- [9] M. Agulló-Barceló, M.I. Polo-López, F. Lucena, J. Jofre, P. Fernández-Ibáñez, Solar advanced oxidation processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation, *Appl. Catal. B: Environ.* 136 (2013) 341–350.
- [10] M. E. Borges, T. Hernández, P. Esparza, Photocatalysis as a potential tertiary treatment of urban wastewater: new photocatalytic materials, *Clean Technol. Environ. Policy* 16 (2014) 431-436.
- [11] D.B. Luiz, A.K. Genena, H.J. José, R.F. Moreira, H. F. Schröder, Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H₂O₂/UV, *Water Sci. Technol.* 60 (2009) 1869-1874.
- [12] A.M.S. Polo, J. J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, I. Velo-Gala, J. J. Salazar-Rábago, Oxidation of diatrizoate in aqueous phase by advanced oxidation processes based on solar radiation, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 319-320 (2016) 87-95.
- [13] M. Brienza, M. M. Ahmed, A. Escande, G. Plantard, L. Scrano, S. Chiron, S. A. Bufo, V. Goetz, Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity, *Chemosphere* 148 (2016) 473-480.
- [14] L. Prieto-Rodríguez, D. Spasiano, I. Oller, I. Fernández-Calderero, A. Aguera, S. Malato, Solar photo-Fenton optimization for the treatment of

- MWTP effluents containing emerging contaminants, *Catal. Today* 209 (2013) 188-194.
- [15] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today* 147 (2009) 1-59.
- [16] J. Fenoll, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, N. Vela, S. Navarro, Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy, *Chemosphere* 91 (2013) 571-578.
- [17] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, S. Navarro, Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: Intermediates and degradation pathways, *J. Hazard. Materials* 244-245 (2013) 370-379.
- [18] J. Zeng, H. Yang, J. Deng, H. Liu, X. Yi, L. Yang, B. Yi, Common characteristic assessments of transformation mechanism for substituted phenylurea herbicides by reactive oxygen species (ROs) during photocatalytic process, *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 519-526.
- [19] A. E. Kinkennon, D. B. Green, B. Hutchinson, The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of basagran, diquat and diuron, *Chemosphere* 31 (1995) 3663-3671.
- [20] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A. J. Mota, Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of

- operational variables and solution chemistry, *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 307-315.
- [21] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber, *Langmuir* 23 (2007) 1242-1247.
- [22] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of pesticides from waters, *Appl. Catal. B: Environ.* 181 (2016) 94-102.
- [23] E. Koumaki, D. Mamais, C. Noutsopoulos, M. C. Nika, A. A. Bletsou, N. S. Thomaidis, A. Eftaxias, G. Stratogianni, Degradation of emerging contaminants from water under natural sunlight: The effect of season, pH, humic acids and nitrate and identification of photodegradation by-products, *Chemosphere* 138 (2015) 675-681.
- [24] A.L de Castro Peixoto, A.C.S. Costa Teixeira, Degradation of amicarbazone herbicide by photochemical processes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 275 (2014) 54-64.
- [25] F. Orellana-García, M. A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Effect of HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and $\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^{\bullet-}$ radicals on the photodegradation of the herbicide amitrole by UV radiation in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 267 (2015) 182-190.
- [26] W. Sun, P. Zhang, B. Yang, J. Shu, Y. Wang, Y. Li, Products and mechanisms of heterogeneous reaction of three suspended herbicide

- particles with NO_3 radicals, *Science of The Total Environment* 514 (2015) 185-191.
- [27] J. A. Khan, N. S. Shah, H. M. Khan, Decomposition of atrazine by ionizing radiation: Kinetics, degradation pathways and influence of radical scavengers, *Separation and Purification Technology* 156 (2015) 140-147.
- [28] P. Warneck, C. Wurzinger, Product quantum yields for the 305-nm photodecomposition of NO_3^- in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6278-6283.
- [29] J. Mack, J. R. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobio. A* 128 (1999) 1-13.
- [30] M. V. Shankar, S. Nélieu, L. Kerhoas, J. Einhorn, Natural sunlight $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ -induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water, *Chemosphere* 71 (2008) 1461-1468.
- [31] M. Sánchez-Polo, M.M. Abdel daiem, R. Ocampo-Pérez , J. Rivera-Utrilla, A.J. Mota, Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and $\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^{\bullet-}$ radicals in aqueous phase, *Science of The Total Environ.* 463-464 (2013) 423-431.
- [32] F.J. Benítez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicide in waters, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 278-287.
- [33] F.J. Benítez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions, *Water Res.* 41 (2007) 4073-4084.

- [34] A.A. Adesina, Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects, *Catalysis Surveys from Asia* 8 (2004) 265-273.
- [35] H. L. Wang, W-Z Liang, W. F. Jiang, Solar photocatalytic of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol using $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerogel composite photocatalysts, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 1372-1379.
- [36] C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, Carbon aerogels for catalysis applications: An overview, *Carbon* 43 (2005) 455-465.
- [37] L. Andronic, L. Isac, S. Miralles-Cuevas, M. Visa, I. Oller, A. Duta, S. Malato, Pilot-plant evaluation of TiO_2 and TiO_2 -based hybrid photocatalysts for solar treatment of polluted water, *J. Hazardous Mat.* 320 (2016) 469-478.
- [38] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 311-330.
- [39] C. Shifu, C. Gengyu, Photocatalytic degradation of pesticides using floating photocatalyst $\text{TiO}_2.\text{SiO}_2$ beads by sunlight, *Solar Energy* 79 (2005) 1-9.
- [40] L. Wei, C. Shifu, Z. Wei, Z. Sujuan, Titanium dioxide mediated Photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase, *J. Hazard. Mat.* 164 (2009) 154-160.

ANEXO I

**Energías, coordenadas cartesianas, estructuras y superficies orbitales
HOMO/LUMO para los conformeros más estables de los compuestos
investigados**

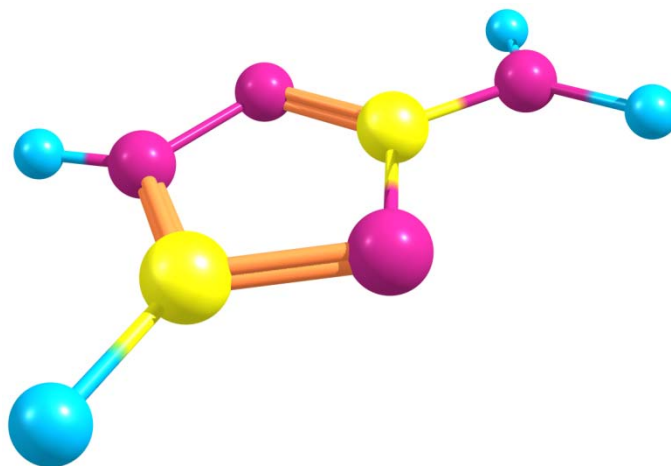
AMITROL

E = -297.7019124

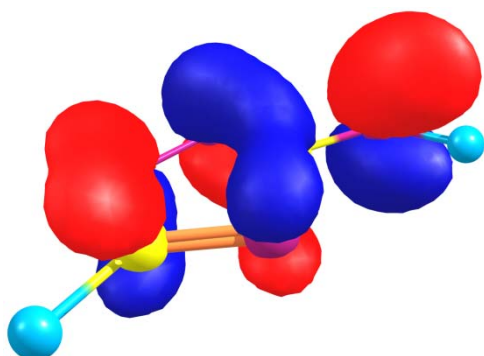
H = -297.620877

G = -297.654350

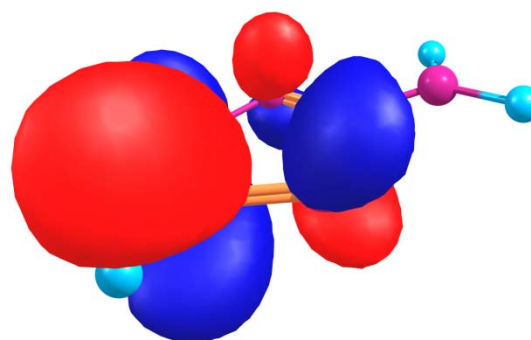
N	0.034914000	2.006675000	0.000000000
C	0.000000000	0.643484000	0.000000000
N	1.146531000	-0.104806000	0.000000000
C	0.687901000	-1.342226000	0.000000000
N	-0.655036000	-1.340727000	0.000000000
N	-1.128823000	-0.055984000	0.000000000
H	0.922180000	2.474344000	0.000000000
H	-0.816710000	2.536960000	0.000000000
H	1.284810000	-2.241650000	0.000000000
H	-1.300787000	-2.113308000	0.000000000



HOMO



LUMO



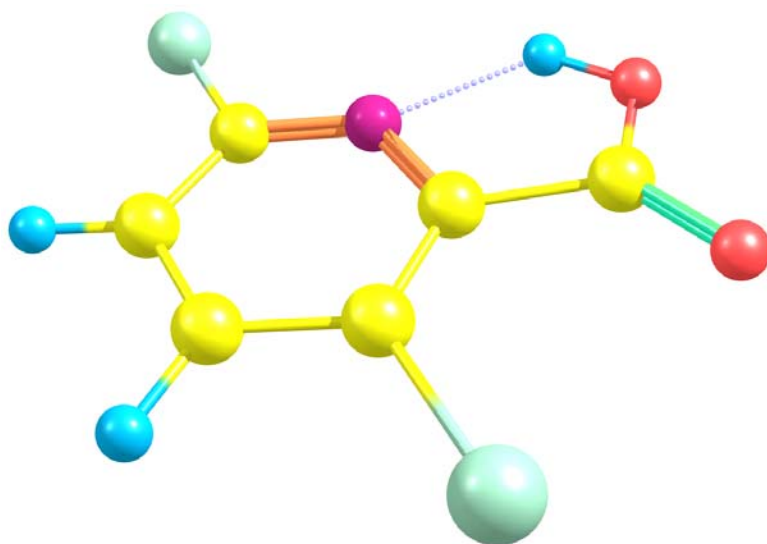
CLOPIRALIDA

E = -1356.2225359

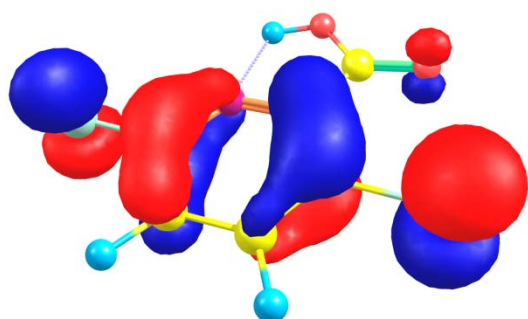
H = -1356.128408

G = -1356.174943

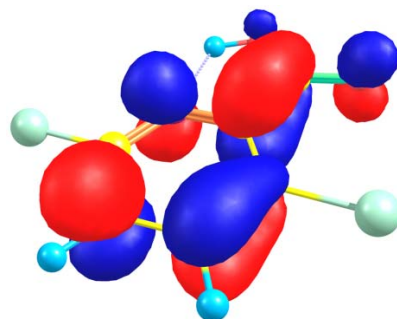
C	1.363517000	1.619759000	0.001314000
C	0.461292000	0.396674000	-0.000261000
C	0.895852000	-0.933144000	0.000366000
C	-0.070836000	-1.945724000	0.004221000
N	-0.851185000	0.692725000	-0.000754000
O	2.562680000	1.572887000	0.005974000
O	0.684751000	2.776155000	-0.001420000
H	0.245891000	-2.981166000	0.006438000
C	-1.748253000	-0.265275000	0.000985000
C	-1.415597000	-1.621679000	0.005112000
Cl	-3.432281000	0.212239000	-0.002280000
Cl	2.565654000	-1.408765000	-0.004410000
H	-0.267590000	2.560986000	-0.002854000
H	-2.182640000	-2.383954000	0.008551000



HOMO



LUMO



ANEXO I

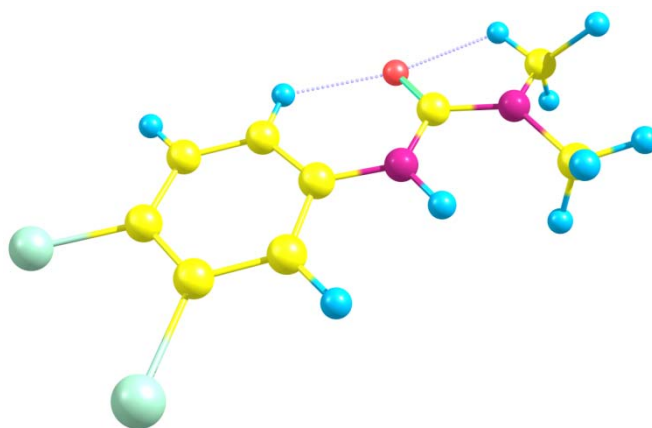
DIURÓN

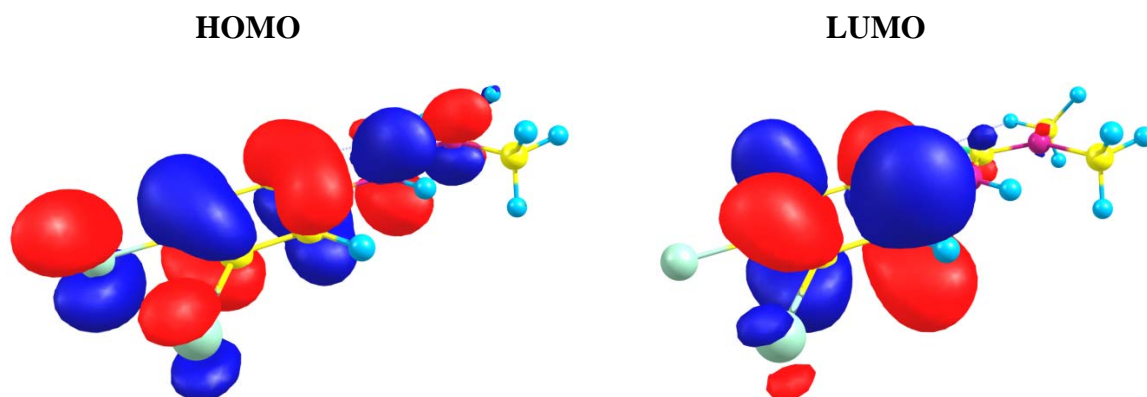
E = -1454.3201149

H = -1454.124226

G = -1454.183299

C	0.300872000	-0.048402000	-0.015298000
C	-0.668814000	0.962743000	-0.001475000
C	-2.023960000	0.655164000	0.004297000
C	-0.116515000	-1.386422000	-0.022842000
Cl	-3.173820000	1.974093000	0.021529000
C	-1.474458000	-1.680302000	-0.017248000
C	-2.440399000	-0.677367000	-0.003609000
Cl	-4.133551000	-1.115487000	0.003442000
N	1.645102000	0.363247000	-0.021135000
C	2.783852000	-0.438324000	-0.020606000
N	3.975188000	0.257998000	-0.078475000
C	5.215784000	-0.493947000	0.082171000
O	2.732566000	-1.659348000	0.017263000
C	4.067466000	1.710264000	-0.022177000
H	-0.374806000	2.006150000	0.004909000
H	0.616713000	-2.176756000	-0.030829000
H	-1.795986000	-2.714227000	-0.023054000
H	1.774959000	1.360915000	-0.020179000
H	5.940750000	-0.181068000	-0.674180000
H	5.651584000	-0.336043000	1.076208000
H	5.001104000	-1.551729000	-0.042410000
H	5.100592000	1.998856000	-0.213703000
H	3.460117000	2.185474000	-0.799223000
H	3.784751000	2.117757000	0.957836000



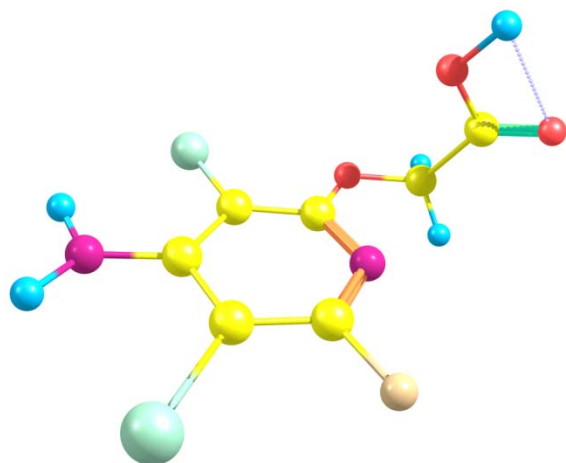
**FLUROXIPIR**

E = -1625.4429820

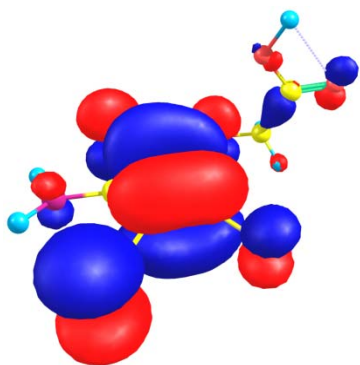
H = -1625.302128

G = -1625.360575

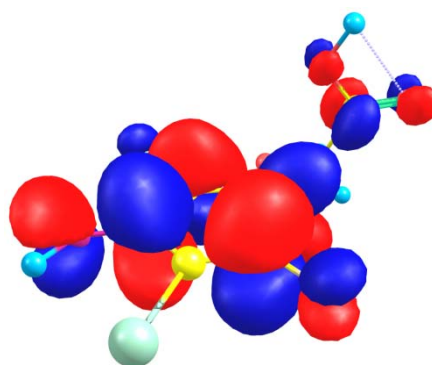
C	0.570767000	0.401921000	-0.415447000
C	-0.495250000	1.252741000	-0.124239000
C	-1.776484000	0.709634000	0.084872000
N	0.436347000	-0.915763000	-0.507748000
N	-2.852495000	1.491738000	0.346902000
C	-0.758029000	-1.425673000	-0.310981000
C	-1.893416000	-0.697199000	-0.015115000
Cl	-0.258393000	2.981239000	-0.015159000
Cl	-3.437367000	-1.474706000	0.236933000
F	-0.848728000	-2.757207000	-0.410101000
O	1.782515000	0.956337000	-0.617753000
C	2.877125000	0.087931000	-0.888406000
C	3.456533000	-0.630908000	0.320476000
O	4.344034000	-1.437469000	0.219748000
H	-2.719551000	2.472652000	0.528369000
H	-3.725817000	1.065018000	0.607012000
H	2.616712000	-0.669570000	-1.628211000
H	3.659310000	0.730246000	-1.294895000
O	2.912380000	-0.250805000	1.490339000
H	3.349941000	-0.761540000	2.188767000



HOMO



LUMO



ANEXO II

PUBLICACIONES



Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of operational variables and solution chemistry



Francisco Orellana-García^a, Miguel A. Álvarez^a, Victoria López-Ramón^{a,*}, José Rivera-Utrilla^b, Manuel Sánchez-Polo^b, Antonio J. Mota^b

^a Department of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of Experimental Science, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain
^b Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, 18071 Granada, Spain

HIGHLIGHTS

- Effectiveness of ultraviolet radiation on the degradation of herbicides was studied.
- Relationship between quantum yield and herbicide HOMO–LUMO energies was analyzed.
- The photodegradation of herbicides was highly dependent on the solution pH.
- Herbicide degradation rates decreased in the order ultrapure > tap > wastewater.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 April 2014
 Received in revised form 10 June 2014
 Accepted 11 June 2014
 Available online 21 June 2014

Keywords:

Herbicides
 Photodegradation
 Byproducts
 Mineralization

ABSTRACT

This study evaluated the effectiveness of ultraviolet (UV) radiation on the photodegradation of the herbicides amitrole (AMT), clopyralid (CLP), fluroxypyr (FLX), and diuron (DRN), investigating the influence of operational variables (initial herbicide concentration and pH) and chemical nature of water (ultrapure, tap, and wastewater) on these processes. We also followed the time course of total organic carbon (TOC) during photodegradation of the herbicides and their photodegradation byproducts. The quantum yield ranged between 1.27×10^{-2} mol Einstein⁻¹ (DRN) and 6.77×10^{-2} mol Einstein⁻¹ (CLP), rising with the decrease in HOMO–LUMO energy gap of the triplet states of the herbicide molecules. Photodegradation rate constants ranged between 0.013 min⁻¹ (AMT) and 0.220 min⁻¹ (DRN). Herbicide degradation rates followed the order DRN > FLX > CLP > AMT. Comparison of the time course of herbicide photodegradation with that of the corresponding TOC values showed that the four herbicides were initially degraded to lower molecular weight byproducts that then continued to mineralize, degrading to CO₂, in the presence of UV radiation. The photodegradation process is highly dependent on the medium pH, generally being favored at pH values at which herbicides are in ionic form. With regard to water type, the herbicide photodegradation rate decreased in the order ultrapure > tap > wastewater; thus, rate constants for DRN were 0.220 min⁻¹, 0.194 min⁻¹, and 0.114 min⁻¹, respectively. The organic and inorganic byproducts (NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻) generated by herbicide photodegradation were determined; the results indicate that the degradation mechanism involves substitution of Cl of the aromatic ring with HO[•] radicals and the formation of byproducts containing OH in the ring.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Herbicides are widely used to achieve maximum crop yields. The main sources of water pollution by herbicides are agricultural activities, the cleaning of herbicide containers and equipment, and

wastewaters from agricultural industries and herbicide manufacturing plants. The toxicity and persistence of herbicides means that they pose a severe environmental challenge [1–6].

Treatment technologies to minimize environmental hazards at reasonable costs have become necessary due to the increasingly strict environmental restrictions on the presence of pollutants in effluents and natural systems. Conventional water treatment processes and technologies significantly reduce pollution levels in

* Corresponding author. Tel.: +34 953212747; fax: +34 953211876.
 E-mail address: mvlro@ujaen.es (V. López-Ramón).

waters but not to the degree required by current regulations. Furthermore, approaches based on adsorption, flocculation, and ion exchange are not completely effective because they do not destroy the pollutant but rather transfer it to a solid phase that requires subsequent treatment [7,8]. For their part, biological treatments are often ineffective due to the refractory character of pollutants, which can be toxic for the microorganisms used [9,10].

The resistance of some compounds to conventional treatments has led to the application of alternative methods, such as photooxidation. This applies radiant energy to the system, producing electronically excited molecules in different states that can undergo homolysis, heterolysis, or photoionization. In addition, light absorption in the range of visible and/or ultraviolet (UV) radiation can modify the internal energy of molecules, producing electronic transitions among them [11].

UV radiation has been proposed as an effective method to remove herbicides from water [2,12]. Most herbicides are photoactive, because their structure generally includes aromatic rings, heteroatoms, and other functional groups that make them susceptible to absorption of UV–vis radiation (direct photolysis) or to reaction with photosensitive species capable of inducing the photodegradation of herbicides in water (indirect photolysis) [13].

There have been various studies on the use of direct and indirect UV photolysis to remove herbicides from water, especially phenylurea-type herbicides such as diuron (DRN) and atrazine [2,10,12,14–21]. However, there has been little research on the use of these methods to treat other pesticides widely used in agriculture, e.g., amitrole (AMT), fluroxypyr (FLX), or clopyralid (CLP) [5,22–26], despite their frequent detection in ground, surface, and even tap waters. Catastini et al. [23] studied the photochemical degradation of AMT by excitation of Fe(III) aquo complexes; under the experimental conditions used, degradation was achieved at 10 h of irradiation and mineralization at 160 h. Aramendia et al. [24] studied the photooxidation of FLX with and without catalyst (TiO₂). Under their study conditions, complete herbicide mineralization was reached after 240 min of UV radiation in the presence of

the catalyst but there was virtually no herbicide removal without the catalyst (direct photolysis). Studies of CLP degradation [5,22,25,26] have demonstrated that photocatalytic degradation is much more effective than direct photolysis, which achieves a considerably (almost 5-fold) slower CLP degradation rate. There has also been little research on the influence of water type on the photodegradation process, which has only been studied in phenylurea-type herbicides [2,17].

With this background, the objectives of this study were to analyze the effectiveness of UV radiation on the direct photodegradation of four herbicides (AMT, CLP, FLX, and DRN) with different chemical characteristics that are extensively used for weed control in a wide variety of crops [14,15,23,24,27,28] and to compare their photoactive behavior as a function of their chemical nature and physical and chemical properties of their molecules. The influence of different operational variables (initial herbicide concentration and medium pH) as well as the evolution of total organic carbon (TOC) during photodegradation of the herbicides were analyzed. The influence of water type (ultrapure, tap, and wastewater) on these photodegradation processes was also investigated, given that these pesticides have often been detected in drinking waters and ground waters [5,29,30].

2. Materials and methods

2.1. Reagents

All reagents used (phosphoric acid, monobasic sodium phosphate, dibasic sodium phosphate, sodium nitrite, sodium hydroxide, acetonitrile) were of high purity analytical grade and supplied by Sigma–Aldrich. All solutions were prepared with ultrapure water obtained with Milli-Q equipment (18.2 MΩ cm).

Selected herbicides (AMT, CLP, FLX, and DRN) were analytical reagent grade and supplied by Sigma–Aldrich. Table 1 shows some chemical properties of these herbicides. All herbicides were

Table 1
Chemical properties of the herbicides.

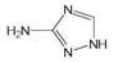
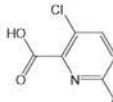
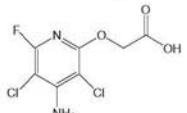
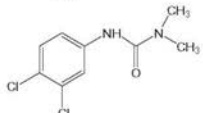
Herbicide	Structure	Molecular formula	Molecular weight (g/mol)	Solubility in water (mg/L)	pK ₁	pK ₂
AMT		C ₂ H ₄ N ₄	84.1	28 × 10 ⁴	4.3	10.4
CLP		C ₈ H ₃ Cl ₂ NO ₂	192.0	10 × 10 ³	2.3	–
FLX		C ₇ H ₂ Cl ₂ FN ₂ O ₃	255.0	91	3.5	10.9
DRN		C ₈ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.1	42	3.7	–

Table 2
Physicochemical characteristics of water samples.

Water	pH	TOC (mg/L)	T ^a (%)	[HCO ₃] ⁻ (mg/L)	[SO ₄ ²⁻] (mg/L)	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	[Ca ²⁺] (mg/L)	[Mg ²⁺] (mg/L)
Ultrapure	6.1	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Tap	8.0	0.0	99.1	245.0	10.2	12.5	86.1	11.2
Wastewater	8.1	14.2	68.9	290.6	97.6	25.3	119.9	11.2

^a Transmittance (%) at 254 nm.

characterized by potentiometric titration, as described elsewhere [31,32], in order to determine their speciation diagrams as a function of pH.

2.2. UV irradiation experimental device

In the UV degradation experiments, a UV laboratory reactor system 3 (UV Consulting Peshl) was used. The reactor was a 1000 mL cylindrical glass contactor provided with a low-pressure mercury vapor lamp (TNN 15/32, nominal power 15 W), which emitted monochromatic radiation at 254 nm. Around 700 mL of herbicide solution was poured into the reactor. In each experiment, after stabilizing the lamp and controlling the temperature (25 °C), the photoreactor was turned on, and aliquots were drawn from the reactor at different time intervals in order to assess the herbicide concentration and TOC.

Photodegradation experiments were conducted to determine the influence of varying initial herbicide concentrations and initial solution pH values on the removal of these pollutants from aqueous solutions.

The influence of the chemical composition of the water on herbicide photodegradation was studied in ultrapure water, tap water, and wastewater from the city of Jaen (Andalusia region, Southern Spain). After characterization of the waters, they were filtered and refrigerated until use. Table 2 displays the characteristics of the water samples.

2.3. Analytical methods

AMT, CLP, FLX, and DRN concentrations were determined by using a high-performance liquid chromatograph (HPLC) (Thermo-Fisher) equipped with UV8000 photodiode detector. The chromatographic column used was a Hypersil GOLD 250 × 4.6 mm. The mobile phase was a mixture of acetonitrile and ultrapure water (35:65 v/v for AMT; 30:70 v/v for CLP; 50:50 v/v for FLX and 65:35 v/v for DRN); the ultrapure water was acidified to obtain 0.1% phosphoric acid solution. The elution flow rate was 1 mL/min, and the injection volume was 20 µL in all samples. The respective detector wavelengths were 202 (AMT), 220 (CLP), 210 (FLX), and 248 (DRN) nm.

Atrazine was used as actinometer to determine the radiant energy of the lamp [24]. The atrazine concentration was determined by HPLC using a chromatographic column with the same characteristics as in the herbicide determination. The mobile phase was an acetonitrile–ultrapure water mixture (50:50 v/v) in isocratic mode at 1 mL/min flow.

Herbicide mineralization was followed by TOC measurement using a Shimadzu V-CSH analyzer with ASI-V autosampler, calculating the TOC present in the water samples by subtracting the inorganic carbon value from the total carbon value. Herbicide degradation byproducts were detected in waters using an HPLC system coupled to a micrOTOF (Bruker Daltonics, Bremen, Germany) and an orthogonal-accelerated time-of-flight mass spectrometer (oaTOF-MS), equipped with electrospray ionization system (ESI).

3. Results and discussion

3.1. Direct photodegradation of the herbicides

Before conducting the herbicide photodegradation experiments with UV radiation, we verified that there was no appreciable degradation with sunlight during the duration of the experiments in the presence of UV radiation.

Fig. 1 depicts the photodegradation kinetics of each herbicide. The herbicide degradation rate follows the order DRN > FLX > CLP >> AMT, reaching 98–100% degradation at 15 min of treatment with DRN or FLX and at 30 min with CLP. With AMT, however, the percentage degradation is about 80% after 120 min irradiation.

The photodegradation kinetics obtained were fitted to a pseudo-first-order kinetic model, yielding the photodegradation rate constant of the herbicides (Table 3). Eq. (1) was used to determine the quantum yield (ϕ) for each herbicide [34]:

$$k_d = 2.303 \cdot E_0 \cdot \epsilon_\lambda \cdot \phi_\lambda \quad (1)$$

where k_d is the photodegradation rate constant (s^{-1}), E_0 is the energy emission rate, corresponding to the flow of photons emitted by the lamp ($Einstein\ s^{-1}\ m^{-2}$), ϵ_λ is the molar absorption coefficient at the wavelength considered ($m^2\ mol^{-1}$), and ϕ_λ is the quantum yield ($mol\ Einstein^{-1}$). The rate of energy emitted by the lamp was determined by actinometry, using 5 µM atrazine solution as actinometer [33] and obtaining an energy of 1.28×10^{-4} Einstein $s^{-1}\ m^{-2}$. For this purpose, an atrazine quantum yield of $0.046\ mol\ Einstein^{-1}$ and molar absorption coefficient of $386\ m^2\ mol^{-1}$ at a wavelength of 254 nm were considered [16].

Table 3 lists the values of the above-mentioned parameters at different irradiation times for each herbicide. The quantum yield obtained ranges between $1.27 \times 10^{-2}\ mol\ Einstein^{-1}$ (DRN) and $6.77 \times 10^{-2}\ mol\ Einstein^{-1}$ (CLP). Hence, DRN shows the lowest quantum yield, with a similar value to that reported by other authors [2,35]. In order to theoretically establish a correlation between the molecular structure of herbicides and their quantum yields, the fundamental states of these substances and the corresponding triplets were calculated. All theoretical calculations were carried out at density functional theory (DFT) level using the

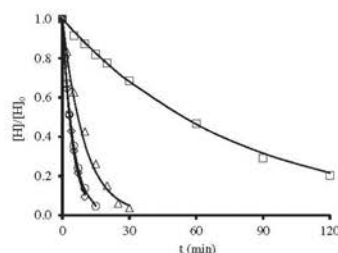


Fig. 1. Removal kinetics of herbicides by UV photodegradation. $T = 25\ ^\circ C$, [Herbicide]₀ = 25 mg/L; (□) AMT, (△) CLP, (○) FLX and (◇) DRN.

Table 3
Herbicides photodegradation parameters obtained from direct UV irradiation.

Herbicide	Herbicide _{degrade} , 10 min (%)	k (min ⁻¹)	ϵ (m ² mol ⁻¹)	ϕ (mol Einstein ⁻¹)	K_E (m ² Einstein ⁻¹)	R_{254} (%)
AMT	12.8	0.013	15.1	4.78×10^{-2}	1.67	0.18
CLP	57.4	0.101	84.5	6.77×10^{-2}	13.17	1.39
FLX	86.3	0.205	214.2	5.39×10^{-2}	26.61	2.79
DRN	90.5	0.220	983.7	1.27×10^{-2}	28.68	3.00

Table 4
HOMO and LUMO energies (in Hartrees), and HOMO–LUMO energy gaps (in kcal mol⁻¹) for the singlet ground state and the first triplet.

Herbicide	Singlet ^a			Triplet		
	E_{LUMO}	E_{HOMO}	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$	E_{LUMO}	E_{HOMO}	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$
AMT	-0.00234	-0.22168	+137.6	-0.00626	-0.10515	+62.1
CLP	-0.10274	-0.28866	+116.7	-0.19942	-0.28009	+50.6
FLX	-0.03694	-0.23200	+135.0	-0.17514	-0.26186	+54.4
DRN	-0.03665	-0.23137	+122.2	-0.26400	-0.14443	+75.0

^a For the most stable conformer.

hybrid B3LYP exchange–correlation functional [36–38], as implemented in the Gaussian 09 program [39]. The 6-311+G(d,p) basis set was used for all atoms. Calculations were performed with the most stable conformer (Energies, Cartesian coordinates for the most stable conformers of the studied compounds, and HOMO/LUMO orbital surfaces are included in the [Supplementary material](#) (pages 9–12)). Table 4 exhibits the results obtained; when these data are related to the quantum yields (Table 3), it can be observed that these yields increase with a decrease in the HOMO–LUMO energy gap of the triplet states, suggesting that the active species in the photodegradation of these herbicides are in an excited state with higher energy.

The data in Table 3 indicate that AMT has by far the lowest photodegradation rate constant, 0.013 min⁻¹ and that DRN has the highest constant, 0.220 min⁻¹. Given that DRN has the lowest quantum yield of the four herbicides, its higher photodegradation rate constant is attributable to its elevated molar absorption coefficient value (983.7 m² mol⁻¹). The percentage degradation at 10 min of irradiation was 90.5% for DRN versus 12.8% for AMT (Table 3).

The structure and chemical characteristics of the molecules of herbicides play a determinant role in their photodegradation. Hence, after initiation of the degradation process (a stage that is closely related to the herbicide quantum yield), the degradation rate depends on the lability of molecules faced by the attack of the radicals that are formed. This is a function of the molecular composition of each herbicide, which determines the electron character (donor or acceptor) of the different substituents and aromatic/pyrimidine ring of the herbicide (Table 1). Another key factor in radical reactions is the molecular compaction; thus, the degradation rate order for the four herbicides (DRN > FLX > CLP > AMT) (Table 3) can be related to the molecular chain length, which decreases in the same order, and to their compaction, which increases in the same order. This trend can be attributed to a decrease in attacks by the initially-formed radicals with an increase in molecule compaction.

Frequent use is made in comparative studies of the apparent photodegradation rate constant normalized by the energy of the lamp (k'_E [m² Einstein⁻¹], $k'_E = k_s/E_s$), because this constant is independent of fluctuations in the energy irradiated by the lamp and permits direct comparison among the rate constants obtained with different photoreactors [40]. The k'_E values range between 1.67 (AMT) and 28.68 (DRN) m² Einstein⁻¹ (Table 3).

The percentage herbicide removal at a radiation dose of 400 J m⁻² (R_{254}) indicates the applicability of UV radiation in the

photodegradation of herbicides in the real-life conditions of a treatment plant. A dose of 400 J m⁻² was selected as reference value because it is minimum value recommended by different European organisms for water disinfection [41–44]. The time required to reach the mentioned dose with the lamp used in our study is 8.3 s, with an equivalent radiant energy of 1.06×10^{-3} Einstein m⁻² for a wavelength of 254 nm.

R_{254} values (Table 3) vary in the order DRN > FLX > CLP > AMT, with a very low value for AMT, showing that the dose used habitually for water disinfection is not sufficient to remove this herbicide and demonstrating the need for higher UV irradiation doses or longer exposure times for direct photolysis.

Fig. 2 depicts the time course of TOC values during photodegradation of the four herbicides up to an irradiation time of 120 min. For AMT, the percentage mineralized TOC is lower than the percentage AMT removed (Fig. 1), indicating the formation of intermediate products during AMT photodegradation that are not completely mineralized at 120 min of treatment. For the other three herbicides, the percentage removal (Fig. 1) is higher than the percentage TOC removal (Fig. 2) at the same irradiation time, but complete mineralization is obtained at longer irradiation times, 60 min for DRN and 120 min for CLP and FLX. These results indicate that the four herbicides are initially degraded to byproducts with lower molecular weight that subsequently continue degrading to CO₂ in the presence of UV radiation. These results are of major interest because they demonstrate that herbicides can be fully degraded to CO₂, thereby completely eradicating their polluting effect.

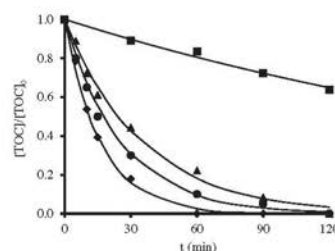


Fig. 2. Time course of relative TOC concentration during herbicide photodegradation [Herbicide]₀ = 25 mg/L; (■) AMT, (▲) CLP, (●) FLX and (◆) DRN.

3.2. Influence of herbicide concentration

The effect of the initial herbicide concentration on the photolysis process was studied by using different initial concentration ranges according to the solubility of each herbicide: 5–90 mg/L for AMT, 15–90 mg/L for CLP, 15–50 mg/L for FLX, and 15–35 mg/L for DRN. Fig. SM-1 of Supplementary material shows the photodegradation kinetics of the four herbicides as a function of their initial concentration. As an example, Table 5 exhibits the values of CLP photodegradation kinetic parameters at different initial CLP concentrations. An increase in the initial CLP concentration reduces the degradation rate constant, which is related to the energy absorbed by each CLP molecule. Hence, given that the radiation energy deposited in the medium per volume unit is constant, CLP molecules can accept more radiant energy when their concentration is lower. The same behavior is observed for the percentage TOC removal and percentage CLP degradation (Table 5). There is also a considerable increase in the time required for halving the initial concentration of CLP ($t_{1/2}$). Similar results were obtained for the remaining study herbicides (Tables SM 1–3).

As an example, Fig. 3 depicts the variation in percentage CLP removal and initial TOC reduction at 30 min of treatment with the different initial CLP concentrations used. Results indicate that the percentage mineralization decreases with increases in the initial CLP concentration, reducing from 75% to 14.1% with an increase in the initial concentration from 15 to 90 mg/L. However, although the CLP concentration is considerably reduced after 30 min of radiation, the byproducts are not mineralized to the desired extent, obtaining byproducts with a lower molecular weight than that of CLP which remain in the medium during the treatment. Similar results were obtained for the other three herbicides (Fig. SM-2).

3.3. Influence of pH

The influence of the solution pH on the photodegradation of the herbicides was analyzed by conducting experiments in a pH range

Table 5
Influence of initial concentration of CLP on its photodegradation kinetic parameters. Irradiation time of 30 min.

C_0 (mg/L)	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	CLP ₃₀ (%)	TOC ₃₀ (%)	R_{254} (%)
15	0.147	5.2	98.7	75.0	2.02
25	0.101	8.2	96.4	56.5	1.39
35	0.058	12.3	86.7	42.4	0.81
50	0.025	26.0	58.2	37.0	0.35
90	0.009	–	23.8	14.1	0.12

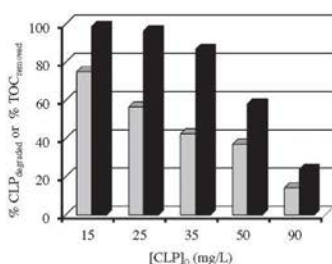


Fig. 3. Percentage of CLP degraded as a function of the initial concentration for a treatment time of 30 min (■). Percentage reduction of the initial TOC (▨).

between 2 and 12, selecting these values according to the pK_a and the species distribution diagram of each herbicide (Fig. 4). Fig. SM-3 depicts the degradation kinetics of the four herbicides as a function of the solution pH, while Fig. 4 shows the degradation rate constants, which indicate that the photodegradation process is highly dependent on pH and is generally favored at the pH values at which herbicides are in ionic form. Thus, in the case of AMT, DRN and CLP, the photodegradation rate constants are reduced when they are in neutral form (pH 7) but higher when the molecules are positively (pH 2) or negatively (pH 12) charged. These results demonstrate the high sensitivity of the radical reactions that take place in herbicide degradation to both the molecular species of the herbicide and the solution chemistry.

3.4. Influence of water type

The applicability of UV radiation in herbicide removal from different types of water was studied by analyzing the influence of the chemical composition of waters on the herbicide photodegradation. Experiments were conducted using waters with different chemical compositions: ultrapure water, tap water, and wastewater. Table 2 displays the results of the chemical composition analysis of these waters. As an example, Fig. 5 depicts the photodegradation kinetics of CLP in these waters, and Table 6 lists the corresponding rate constants and percentage degradation and mineralization values for the four herbicides in the studied waters. The photodegradation kinetics of the other three herbicides (AMT, FLX, and DRN) are shown in Fig. SM-4.

As observed in Table 2, the transmittance values vary as a function of the water type, being 100% for ultrapure water and 68.9% for wastewater. Table 6 shows that the degradation is generally faster in ultrapure water, followed by tap water, and wastewater, as deduced from the photodegradation rate constants; e.g., constants for DRN of 0.220 min^{-1} (ultrapure water), 0.194 min^{-1} (tap water), and 0.114 min^{-1} (wastewater). This behavior may be mainly due to the absence in ultrapure water of organic and inorganic compounds that can consume UV radiation. Similar results have been obtained by other authors for DRN and other herbicides [17,45].

The photodegradation study of the four herbicides in the different water types shows that the percentage herbicide removal is always higher than the removed TOC percentage for the same treatment time, indicating that not all the degraded herbicide is mineralized during the photodegradation process in any of these water types. The residual TOC in the medium is attributable to the presence of degradation byproducts that have not been transformed into CO_2 . The mineralization of photodegradation byproducts is generally lower in wastewater. Thus, in the case of CLP, the percentage TOC removal with respect to the degraded CLP is 58.6 for ultrapure water, 64.4 for tap water, and 45.4 for wastewater; we highlight that the highest value is generally obtained when the process is conducted in tap water, which may be due to the presence of chlorinated species with high oxidizing power that contribute to mineralization of herbicide byproducts.

3.5. Determination of the photodegradation byproducts of the herbicides

Herbicide organic byproducts of degradation by UV radiation were identified from the mass spectra obtained with negative-ion electrospray. Table 7 lists the byproducts identified with their corresponding molecular formulas and structures.

In the case of DRN, two of the byproducts identified (SP2-DRN and SP3-DRN) have already been detected by other authors [1,46–49], e.g., byproduct SP4-DRN [10,49]. Mestankova et al. [1] found that the main products of DRN direct photodegradation were

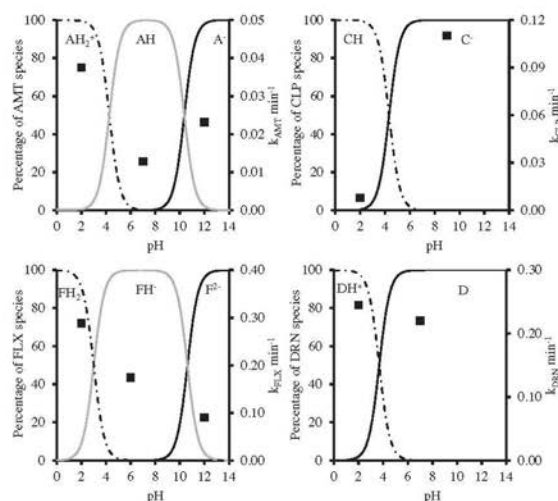


Fig. 4. Herbicide species diagrams and influence of the solution pH on the photodegradation of herbicides by UV radiation. [Herbicide]₀ = 25 mg/L.

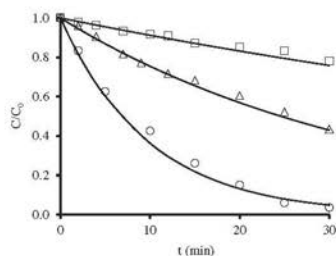


Fig. 5. Influence of the type of water on the photodegradation of CLP by UV radiation. [CLP]₀ = 25 mg/L. (□) wastewater, (△) tap water and (○) ultrapure water.

SP2-DRN and SP3-DRN, formed by the substitution of a chlorine atom by a hydroxyl group. The fractions of the two isomers, which have hydroxyl substituents in meta- and para-positions, depend on the UV radiation wavelength. These byproducts are generated by the simultaneous aromatic dehalogenation and hydroxylation of the molecule [1,10,46].

Two byproducts have been identified in AMT photodegradation. The degradation mechanism involves the attack of an HO[•] radical

on the ring structure, generating the byproduct SP2-AMT, which has also been reported by other authors as a precursor byproduct of urazole [23,50,51]. The other byproduct (SP1-AMT) is generated by rupture of the N1-N2 bond of AMT after irradiation [52].

Only one degradation byproduct has been identified for FLX ([3,5-dichloro-6-fluoropiperidin-2-yl)oxyl]acetic acid, Table 7), while no organic byproduct has been detected for CLP under these experimental conditions.

The mineralization produced in the degradation of herbicides by different processes leads to the formation of CO₂ and other inorganic ions from the N and Cl of the baseline herbicide molecule [10,46]. We determined the concentration of inorganic ions (NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻) resulting from degradation of the herbicides at the final irradiation times at which photolysis of the herbicides was performed.

Table 8 reports the concentrations and percentages of herbicides and TOC removed and the amounts and percentages of the inorganic species detected. The mineralized N is the sum of the NO₃⁻ and NH₄⁺ ions detected in the medium. The table shows that the percentage Cl removal is similar to the percentage TOC removal for all of the herbicides that contain Cl. It can also be observed that a higher percentage of Cl than of N is released, suggesting that the main degradation mechanism may be substitution of the Cl of the aromatic ring by HO[•] radicals and the formation of byproducts that contain OH in the ring (Table 7), because the ring opening takes place later [24,26,46,47].

Table 6
Influence of the type of water on the photodegradation of herbicides. [Herbicide]₀ = 25 mg/L. Irradiation times: 120 min for AMT, 30 min for CLP, 15 min for FLX, and 10 min for DRN.

Water	AMT			CLP			FLX			DRN		
	k (min ⁻¹)	AMT ₁₂₀ (%)	TOC ₁₂₀ (%)	k (min ⁻¹)	CLP ₃₀ (%)	TOC ₃₀ (%)	k (min ⁻¹)	FLX ₁₅ (%)	TOC ₁₅ (%)	k (min ⁻¹)	DRN ₁₀ (%)	TOC ₁₀ (%)
Ultrapure	0.013	79.7	36.8	0.101	96.4	56.5	0.205	95.4	54.5	0.220	90.5	48.4
Tap	0.007	56.5	42.1	0.028	56.5	36.4	0.107	79.6	50.0	0.194	90.0	39.3
Waste	0.004	42.5	21.1	0.009	22.0	10.0	0.041	48.3	25.0	0.114	68.8	26.7

Table 7
Byproducts identified during the herbicide photodegradation process.

Molecular formula	Molecular weight (g/mol)	Molecular structure	By-product
<i>DRN</i> $C_9H_{11}N_2O_3Cl$	230.5		SP1-DRN 2-chloro-4-((dimethylamino)oxy)carbonylphenol
$C_9H_{11}N_2O_3Cl$	214.5		SP2-DRN 3-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)-1,1-dimethylurea
$C_9H_{11}N_2O_3Cl$	214.5		SP3-DRN 3-(4-chloro-3-hydroxyphenyl)-1,1-dimethylurea
$C_9H_{12}N_2O_3$	196		SP4-DRN 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-1,1-dimethylurea
<i>AMT</i> $C_2H_4N_4$	86		SP1-AMT 1-[(Z)-aminomethylidene]guanidine
$C_2H_4N_4O$	100		SP2-AMT 3-amino-1H-1,2,4-triazol-5-ol
<i>FLX</i> $C_7H_{10}NO_3Cl_2F$	212.5		[(3,5-dichloro-6-fluoropiperidin-2-yl)oxy]acetic acid

Table 8
Photodegradation of herbicides and determination of inorganic species. [Herbicide]₀ = 25 mg/L. Irradiation times: 120 min for AMT, 30 min for CLP, 15 min for FLX, and 10 min for DRN.

	[Herbicide] ₀ (mM)	[Herbicide] _t (mM)	Herbicide _{degraded} (%)	TOC (%)	[Nitrogen] _t (mM)	[Nitrogen] _{exp} (mM)	N _{mineralized} (%)	[Cl] _t (mM)	[Cl] _{exp} (mM)	Cl _{mineralized} (%)
AMT	0.304	0.062	79.7	36.8	1.214	0.324	26.6	–	–	–
CLP	0.134	0.005	96.5	56.5	0.134	0.053	39.7	0.260	0.143	54.9
FLX	0.099	0.005	95.4	54.5	0.198	0.071	35.9	0.196	0.104	53.2
DRN	0.106	0.010	90.5	48.4	0.213	0.087	40.9	0.215	0.111	52.1

N mineralization was determined by measuring the concentrations of NO_3^- and NH_4^+ ions (Table 8). This table exhibits the total N removed (mineralized), i.e., the sum of NO_3^- and NH_4^+ ions, considering the theoretical N content of each herbicide. During herbicide

photodegradation, organic N is mainly transformed into NH_4^+ and NO_3^- ions and, to a lesser extent into N_2 [10,46–48]; hence, mainly NH_4^+ is formed during the radiation, and the oxidation of NH_4^+ to NO_3^- is a later process [53]. Our results demonstrate that the per-

content of nitrate is higher than the percentage of ammonium ions for AMT and FLX but lower for CLP and DRN.

4. Conclusions

The quantum yield of herbicides increases in the order DRN < AMT < FLX < CLP, which is related to the decrease in the HOMO–LUMO energy gap of the triplet states of the herbicide molecules.

The herbicide photodegradation rate follows the order DRN > FLX > CLP >> AMT, reaching 98–100% degradation at 15 min of treatment for DRN and FLX and at 30 min for CLP. However, AMT degradation is about 80%, after 120 min of irradiation. Structural and molecular characteristics play a decisive role in these photodegradation rates.

The rate constants obtained indicate that the photodegradation of these herbicides is highly pH-dependent and is generally favored at pH values at which herbicides are in ionic form.

Herbicide photodegradation is faster in ultrapure water, followed by tap water and wastewater. This is largely attributable to the absence in ultrapure water of organic and inorganic compounds that can absorb UV radiation. Only a fraction of the degraded herbicide is mineralized during the photodegradation process, and this fraction is lower when herbicides are photodegraded in wastewater.

Analysis of the degradation byproducts demonstrates that the initial degradation mechanism is mainly based on the substitution of the Cl of the aromatic ring by HO• radicals and the formation of byproducts that contain OH in this ring. During herbicide photodegradation, organic N is largely transformed into NH₄⁺ and NO₃⁻ ions. The percentage of nitrates is higher than that of ammonium ions for AMT and FLX and lower for CLP and DRN.

Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support provided by Ministerio de Ciencia e Innovación and FEDER (CTQ2011-29035-C02-01 and CTQ2011-29035-C02-02).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.047>.

References

- [1] H. Mestankova, B. Eschera, K. Schirmer, U. Gunten, S. Canonica, Evolution of algal toxicity during (photo)oxidative degradation of diuron, *Aquat. Toxicol.* 101 (2011) 466–473.
- [2] S. Sanches, M.T. Barreto-Crespo, V.J. Pereira, Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water Res.* 44 (2010) 1809–1818.
- [3] M.J. Farré, X. Doménech, J. Peral, Combined photo-Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal from water containing humic acid, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 167–174.
- [4] D. Pimentel, Green revolution agriculture and chemical hazards, *Sci. Total Environ.* 188 (1996) S86–S98.
- [5] C. Tizaoui, K. Mezoughi, R. Bickley, Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques, *Desalination* 273 (2011) 197–204.
- [6] H.D. Burrows, M. Canle, J.A. Santaballa, S. Steenken, Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides, *J. Photochem. Photobiol. A* 67 (2002) 71–108.
- [7] P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, F.J. Masá, J.P. Pocostales, A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone-regeneration processes for wastewater treatment, *Appl. Catal. B* 92 (2009) 393–400.
- [8] F.J. Beltrán, I. Giraldez, J.F. García-Araya, I. Giraldez, Gallic acid water ozonation using activated carbon, *Appl. Catal. B* 63 (2006) 249–259.
- [9] Ch. Tan, N. Gao, Y. Deng, N. An, J. Deng, Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 294–300.
- [10] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahi, F.I. Podvorica, K. El Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 127–135.
- [11] X. Doménech, *Química Ambiental. El impacto ambiental de los residuos*, Miraguano Ediciones, Madrid, 2000.
- [12] C. Chen, S. Yang, Y. Gao, C. Sun, C. Gu, B. Xu, Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 675–684.
- [13] G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-García, Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation, *Water Res.* 45 (2011) 393–403.
- [14] J.M. Rosas, F. Vicente, E.G. Sagulillo, A. Santos, A. Romero, Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: kinetic model of diuron degradation, *Appl. Catal. B* 144 (2014) 252–260.
- [15] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, S. Navarro, Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: intermediates and degradation pathways, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 370–379.
- [16] D.P. Hessler, V. Gorenflo, F.H. Frimmel, Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solutions by UV and UV/H₂O₂ – influence of pH and herbicide concentration, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 21 (1993) 209–214.
- [17] F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicide in waters, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 278–287.
- [18] H. Katsumata, M. Sada, Y. Nakaoka, S. Kaneko, T. Suzuki, K. Ohta, Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinum TiO₂, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1081–1087.
- [19] J. Jirkovský, V. Faure, P. Boule, Photolysis of diuron, *Pestic. Sci.* 50 (1997) 42–52.
- [20] K.E. Djebbar, A. Zertal, N. Debbache, T. Sehilli, Comparison of diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 88 (2008) 1505–1512.
- [21] S. Sanches, A. Feneira, A. Rodrigues, V.V. Cardoso, E. Ferreira, M.J. Benoliel, M.T. Barreto-Crespo, J.G. Crespo, V.J. Pereira, Removal of pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 115 (2013) 73–82.
- [22] B.F. Abramović, V.B. Anderluh, D.V. Šojić, F.F. Gašl, Photocatalytic removal of the herbicide clopyralid from water, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1477–1486.
- [23] C. Catastini, S. Rafiqah, G. Mailhot, M. Sarakha, Degradation of amitrole by excitation of Fe(III) aquo-complexes in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 97–103.
- [24] M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano, Photocatalytic degradation of herbicide fluoxypyr in aqueous suspension of TiO₂, *Catal. Today* 101 (2005) 187–193.
- [25] D.V. Šojić, V.N. Despotović, N.D. Abazović, M.I. Comorb, B.F. Abramović, Photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 49–56.
- [26] D.V. Šojić, V.B. Anderluh, D.Z. Orčić, B.F. Abramović, Photodegradation of clopyralid in TiO₂ suspensions: identification of intermediates and reaction pathways, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 94–101.
- [27] A. Da Pozzo, C. Merli, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 7–11.
- [28] D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, N. Todorova, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, Photocatalytic degradation of mecoprop and clopyralid in aqueous suspensions of nanostructured N-doped TiO₂, *Molecules* 15 (2010) 1994–3009.
- [29] J. Andersen, M. Pelaez, L. Guay, Z. Zhang, K. O'Shea, D.D. Dionysiou, NF-TiO₂ photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 569–575.
- [30] J. Fenoll, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, N. Vela, S. Navarro, Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy, *Chemosphere* 91 (2013) 571–578.
- [31] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber, *Langmuir* 23 (2007) 1242–1247.
- [32] L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluoxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 2–7.
- [33] S. Canonica, U. Jans, K. Stemmler, J. Hoigné, Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1822–1831.
- [34] C.M. Sharpless, K.G. Linden, Experimental and model comparisons of low- and medium-pressure Hg lamps for the direct and H₂O₂ assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1933–1940.
- [35] B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.* 46 (2012) 2815–2827.
- [36] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.

- [37] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [38] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [39] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, R. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C02, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.
- [40] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, *Water Res.* 42 (2008) 121–128.
- [41] ONORM M 5873-1, Austrian National Standard: Plants for Disinfection of Water Using Ultraviolet Radiation: Requirements and Testing, Austrian Standards Institute, Vienna, Austria, 2001.
- [42] DVGW, UV Devices for Disinfection in Drinking Water Supply – Requirements, Testing and Calibration, German Technical and Scientific Association for Gas and Water (DVGW), Bonn, 2006.
- [43] USEPA, Ultraviolet disinfection guidance manual for the final long term 2 enhanced surface water treatment rule, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2006.
- [44] A. Cabaj, R. Sommer, D. Schoenen, Biodosimetry: model calculations for UV water disinfection devices with regard to dose distributions, *Water Res.* 30 (1996) 1003–1009.
- [45] F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: rate constants and model predictions, *Water Res.* 41 (2007) 4073–4084.
- [46] M.A. Oturan, M.C. Edelah, N. Oturan, K. El Kacemi, J.J. Aaron, Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process, *Appl. Catal. B* 97 (2010) 82–89.
- [47] M. Carrier, Ch. Guillard, M. Besson, C. Bordes, H. Chermette, Photocatalytic degradation of diuron: experimental analyses and simulation of HO[•] radical attacks by density functional theory calculations, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 6365–6374.
- [48] S. Malato, J. Cáceres, A.R. Fernández-Alba, L. Piedra, M.D. Hernandez, A. Agüera, J. Vidal, Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2516–2524.
- [49] M.C. Edelah, N. Oturan, M.A. Oturan, Y. Padellet, A. Bermond, K. El Kacemi, Degradation of diuron by the electro-Fenton process, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2004) 233–236.
- [50] C. Moreno-Castilla, M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Activated carbon cloth as adsorbent and oxidation catalyst for the removal of amitrole from aqueous solution, *Adsorption* 17 (2011) 413–419.
- [51] M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, Heterogeneous and homogeneous Fenton process using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water, *Appl. Catal. B* 101 (2011) 425–430.
- [52] N. Watanabe, S. Horikoshi, A. Kawasaki, H. Hidaka, Formation of refractory ring-expanded triazine intermediates during the photocatalyzed mineralization of the endocrine disruptor amitrole and related triazole derivatives at UV-irradiated TiO₂/H₂O interfaces, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2320–2326.
- [53] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M.I. Maldonado, J. Cáceres, W. Gernjak, Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, *Sol. Energy* 75 (2003) 329–336.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cejChemical
Engineering
Journal

Effect of HO[•], SO₄^{-•} and CO₃^{-•}/HCO₃^{-•} radicals on the photodegradation of the herbicide amitrole by UV radiation in aqueous solution

Francisco Orellana-García^a, Miguel A. Álvarez^a, M. Victoria López-Ramón^{a,*}, José Rivera-Utrilla^b, Manuel Sánchez-Polo^b

^aDepartment of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of Experimental Science, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

^bDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, 18071 Granada, Spain

HIGHLIGHTS

- The effectiveness of UV/H₂O₂, S₂O₈²⁻ or Na₂CO₃ for amitrole degradation was studied.
- Amitrole photodegradation and mineralization rates depended on the system used.
- The UV/S₂O₈²⁻ system was the most effective for the herbicide photodegradation.
- Addition of small amounts of Fe²⁺ to the UV/H₂O₂ system increased TOC removal.
- The effectiveness of these water treatments depended on the type of water used.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 June 2014

Received in revised form 16 December 2014

Accepted 4 January 2015

Available online 13 January 2015

Keywords:

Herbicide

Amitrole

Photodegradation

Advanced oxidation processes

ABSTRACT

This study analyzed the photodegradation of the herbicide amitrole (AMT) in water by advanced oxidation processes (AOPs) based on ultraviolet (UV) radiation (UV, UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈, and UV/Na₂CO₃) and examined the influence of the initial concentration of radical generators, the solution pH, and the chemical composition of the water. The values of AMT reaction rate constants with HO[•], SO₄^{-•} and CO₃^{-•}/HCO₃^{-•} radicals obtained at pH 7 were $5.85 \pm 0.25 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3.77 \pm 0.17 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $1.37 \pm 0.12 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. The AMT degradation rate constant in the absence of radical generators ($0.013 \pm 0.001 \text{ min}^{-1}$) was considerably increased by their addition, yielding values of 0.037 ± 0.005 , 0.059 ± 0.009 , or $0.024 \pm 0.002 \text{ min}^{-1}$ with only $0.15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ H₂O₂, K₂S₂O₈, or Na₂CO₃, respectively. In all cases, these constants increased with greater amounts of reagent, reaching values of 0.309 ± 0.032 , 0.748 ± 0.091 , and $0.043 \pm 0.004 \text{ min}^{-1}$, respectively, with the addition of $3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of the corresponding radical generator. The percentage of total organic carbon removal showed the same trend as the AMT degradation rate, reaching 86.8% with the addition of $3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ H₂O₂ and increasing to 99.0% when $0.04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Fe²⁺ was added to the system. We analyzed the effectiveness of three systems (UV/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈, and UV/Na₂CO₃) for AMT photodegradation in different types of water (ultrapure, tap, and treated urban wastewaters), verifying their high effectiveness, especially UV/K₂S₂O₈. The high efficacy of these systems is related to the generation of both SO₄^{-•} and HO[•] radicals and the greater selectivity of SO₄^{-•} radical in its reaction with AMT.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Herbicides are included in a broad range of organic micro-pollutants with ecological impact. Distinct herbicide categories have different types of effects on living organisms, hampering generalization. Although herbicides have a soil impact, water pollution from herbicide runoff is the main pathway causing ecological

effects. Herbicides, whose use has become common place to maximize crop yields, have multiple ecological effects that are often inter-related. The widespread use of herbicides has come under scrutiny in recent years [1–5].

Advanced oxidation processes (AOPs) may be more appropriate than adsorption for the removal of pollutants with low adsorbability, as in the case of some herbicides [1,2,6–8]. AOPs based on the use of ultraviolet (UV) radiation are of major interest. UV radiation is sometimes used to treat drinking and wastewaters because of its germicide power and high effectiveness to remove herbicides from

* Corresponding author. Tel.: +34 953212747; fax: +34 953211876.

E-mail address: mvlro@ujaen.es (M.V. López-Ramón).

waters [8–15]. The reaction rate of the direct photolysis of herbicides is related to their specific chemical properties (quantum yield and molar absorption coefficient), and can show poor effectiveness due to the low quantum yields of many herbicides. However, the indirect photolysis of these pollutants, based on the use of UV radiation and oxidants, is mainly controlled by the reaction rate constants of the pesticides with oxidant species (hydrogen peroxide, ozone, peroxodisulfate, etc), and is a more effective process to remove this type of pollutant from waters [1,4,5,16–21].

These oxidation processes are generally characterized by the generation of powerful oxidizing species such as hydroxyl radicals (HO^\bullet), obtained by, for example, the combination of UV and hydrogen peroxide (UV/ H_2O_2). HO^\bullet radicals ($E^0 = 2.80 \text{ V}$) are unselective and sufficiently powerful to oxidize and mineralize almost all organic compounds in water, yielding CO_2 and other inorganic compounds. Several studies have shown that a range of herbicides and pesticides can be effectively removed, to a greater or lesser extent, by AOPs based on Fenton [2], ozonation [4,17,22], photocatalysis [1,17,19–21] and UV/ H_2O_2 [9,11,13,15,18].

Peroxodisulfate anion ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) is another radical generator used with UV radiation [23–28]. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is an oxidant ($E^0 = 2.05 \text{ V}$) that can react with pollutants via very slow reactions at ambient temperature [23,24]; therefore, other methods have been proposed to activate or accelerate the degradation of organic molecules by this peroxodisulfate [28]. The most widely applied method is to generate sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) by photochemical, thermal, or chemical decomposition of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [26–28]. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals have a redox potential ($E^0 = 2.60 \text{ V}$) close to that of HO^\bullet radicals and are more stable in water [26], with the advantage that $\text{SO}_4^{\bullet-}$ is not considered to be a water pollutant.

Unlike the HO^\bullet radical, the carbonate radical ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) is a selective transient species against organic compounds with a relatively high oxidation potential ($E^0 = 1.78 \text{ V}$, pH 7). It is mainly formed by reaction between bicarbonate ions and HO^\bullet radicals or by quenching of the aromatic ketone triplet excited state. A previous study [29] analyzed the use of UV radiation in the presence of $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ to generate $\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^{\bullet}$ radicals. $\text{CO}_3^{\bullet-}$ radicals rapidly react with organic pesticides via electron transfer with rate constants ranging between 10^3 and $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [16,30,31].

Amitrole (AMT) is a non-selective herbicide that is sometimes used instead of prohibited herbicides and is extensively employed for weed control in agriculture and along roadsides and railways [32–34]. Due to its high solubility, relatively high AMT levels can be found in surface water and contribute to ground-water contamination via leaching. AMT has been reported to be an endocrine disruptor and possible carcinogen [1,34–36].

Several approaches to AMT removal have been explored, such as electro-Fenton and activated carbon [3,6,34], but these have various drawbacks, including a high pH dependence, reduced removal by adsorption due to AMT water solubility, and a lack of mineralization. Few studies have been published on AMT degradation, including findings that mineralization represents the main degradation pathway under aerobic conditions [32]. AMT content in drinking water has been monitored at a regulatory level of $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ in European countries [34]. Research efforts are needed to develop powerful oxidation methods to completely remove this herbicide from waters, preventing its hazardous accumulation. Hence, there is great interest in the non-conventional removal of this pollutant in drinking water treatments. Photocatalytic methods to remove AMT have been little studied [36]. Catastini et al. described the complete removal of AMT from aqueous solutions at pH 3.4, using iron(III) aqua complexes excited by solar and UV radiation to generate HO^\bullet radicals as oxidants [33]. Andersen et al. [1] found that neither ozone nor peroxodisulfate produced any AMT degradation under simulated solar light when used alone and that no increase in AMT versus atrazine (ATR) degradation was

obtained when used in combination with NF-titania. The authors concluded that this $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radical-based treatment may be ineffective for the removal of AMT from waters.

A previous study [10] on the direct photodegradation of AMT with UV radiation showed that only 31.7% of the AMT present was degraded at 30 min of treatment. The direct photodegradation rate constant of AMT was $0.013 \pm 0.001 \text{ min}^{-1}$ and the quantum yield, Φ , was $4.78 \times 10^{-2} \text{ mol Einstein}^{-1}$, showing a low molar absorption coefficient ($15.1 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) and demonstrating the low effectiveness of direct AMT photodegradation.

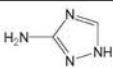
With this background and based on our previous finding [10] that AMT had a markedly lower direct photodegradation rate with UV radiation in comparison to three other herbicides studied (clopyralid, fluroxypyr, and diuron), the objective of this study was to analyze and compare the behavior of AOPs based on the use of UV radiation (UV, UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, and UV/ Na_2CO_3) in AMT degradation and mineralization in aqueous solution. The influence of different operational variables (initial concentration of H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, and Na_2CO_3 , solution pH, chemical composition of water) was analyzed and the time course of total organic carbon during AMT degradation and the byproducts obtained were examined.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

All chemical reagents used in this study (amitrole, atrazine, hydrogen peroxide, potassium peroxodisulfate, sodium carbonate, ferrous sulfate, phosphoric acid, monobasic sodium phosphate, dibasic sodium phosphate, sodium nitrite, sodium hydroxide, and acetonitrile) were high-purity analytical grade and supplied by Sigma-Aldrich. All solutions were prepared using ultrapure water obtained with Milli-Q equipment (18.2 M Ω cm). Table 1 exhibits some chemical properties of AMT. The speciation diagram of AMT as a function of solution pH (Fig. 1) and its pK_a values were previously determined by potentiometric titration [6]. Thus, AMT can exist in protonated, neutral, or deprotonated state depending

Table 1
Chemical properties of amitrole.

Structure	Molecular formula	Molecular weight (g/mol)	Solubility in water (mg/L)	pK_1	pK_2
	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$	84.1	28×10^4	4.3	10.4

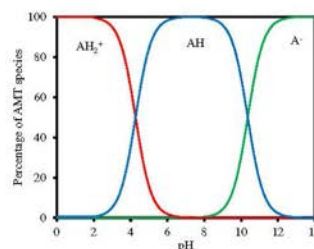


Fig. 1. Speciation diagram of AMT as a function of solution pH.

on the solution pH, i.e., virtually protonated at pH ≤ 3, neutral at pH 6–9, and completely deprotonated at pH ≥ 12 (Fig. 1), and its pK_a values are 4.3 and 10.4 [6] (Table 1).

2.2. Experimental system

AMT degradation experiments were conducted in a UV laboratory reactor system 3 (UV Consulting Pechl). The reactor used was a 1000 mL cylindrical glass contactor (700 mL useful capacity) provided with a low-pressure mercury vapor lamp (TNN 15/32, nominal power 15 W) that emitted monochromatic radiation at 254 nm. The lamp is placed in a cylindrical quartz tube inside the reactor and in contact with the solution. The rate of energy irradiated by the lamp was determined by actinometry, using a solution of 5 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ ATR as actinometer [14,37,38] and obtaining an energy of 1.28 × 10⁻⁴ Einstein s⁻¹ m⁻².

2.3. AMT photodegradation by UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈, and UV/Na₂CO₃ systems

Solutions containing 700 mL of 0.30 × 10⁻³ mol L⁻¹ AMT were poured into the reactor. In each experiment, the photoreactor was activated after stabilizing the lamp and controlling the temperature (25 °C), and aliquots were subsequently withdrawn from the reactor at different time points to assess the herbicide concentration and total organic carbon (TOC). The solution pH was adjusted to the desired value by adding 0.1 mol L⁻¹ NaOH or 0.1 mol L⁻¹ HCl solutions, measuring the pH with a Crison GLP 212 pH-meter.

The reaction rate constants of AMT with HO[•], SO₄^{•-}, and CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} radicals were determined by competitive kinetic experiments using atrazine (ATR) as reference compound. The reaction rate constants of ATR with HO[•] radicals are 2.9 × 10⁹, 2.7 × 10⁹, and 8.2 × 10⁸ M⁻¹ s⁻¹ at pH of 3, 7, and 12, respectively [37,39,40], and with the other radicals are k(SO₄^{•-}/ATR) = 1.40 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ [41] and k(CO₃^{•-}-HCO₃^{•-}/ATR) = 1.60 × 10⁷ M⁻¹ s⁻¹ [42]. For these experiments, the initial concentration of AMT in the reactor was 0.15 or 0.30 × 10⁻³ mol L⁻¹ in the presence of 0.06 or 0.12 × 10⁻³ mol L⁻¹ ATR and 735 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ H₂O₂, K₂S₂O₈, or Na₂CO₃. AMT and ATR concentrations were obtained after different treatment time intervals, and the degradation rate constants of AMT with the different radicals, k_(HO[•]/AMT), k_(SO₄^{•-}/AMT), and k_(CO₃^{•-}-HCO₃^{•-}/AMT), were calculated using the above ATR degradation rate constant values and the following equation [29]:

$$k_{\text{rad}} \text{AMT} = k_{\text{rad}} \text{ATR} \times [\ln(\text{AMT}/\text{AMT}_0)/\ln(\text{ATR}/\text{ATR}_0)] \quad (1)$$

Photodegradation experiments with the UV/Fe²⁺/H₂O₂ system were conducted by dissolving different amounts of FeSO₄·7H₂O (0.02–0.18 × 10⁻³ mol L⁻¹ Fe²⁺) in a 0.30 × 10⁻³ mol L⁻¹ AMT solution, then adjusting to pH 3 and adding hydrogen peroxide.

The influence of the chemical composition of water on AMT photodegradation was studied by using ultrapure water, tap water and treated urban wastewater from Jaén (Southern Spain). After characterizing the three water samples, they were filtered and refrigerated until use; characteristics of the samples are given in Table 2.

Table 2
Physicochemical characteristics of water samples.

Water	pH	TOC (mg/L)	T ^s (%)	[HCO ₃] ⁻ (mg/L)	[SO ₄ ²⁻] (mg/L)	[NO ₃] ⁻ (mg/L)	[Ca ²⁺] (mg/L)	[Mg ²⁺] (mg/L)
Ultrapure	6.1	0.0	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Tap	8.0	0.0	99.1	245.0	10.2	12.5	86.1	11.2
Treated urban wastewater	8.1	14.2	68.9	290.6	97.6	25.3	119.9	11.2

^s Transmittance (%) at 254 nm.

2.4. Analytical methods

AMT and ATR concentrations were determined by using a Thermo-Fisher high-performance liquid chromatograph (HPLC) equipped with a UV8000 photodiode detector, employing a Hyper-sil GOLD chromatographic column (250 × 4.6 mm). The mobile phase for AMT was water (pH = 6, using phosphate buffer) in isocratic mode, with an elution flow rate of 1 mL/min; the injection volume was 20 μL in all samples. For ATR determinations, a mixture of acetonitrile–ultrapure water (50:50 in volume) in isocratic mode at a flow of 1 mL/min was used. Detector wavelengths were 202 nm for AMT and 226 nm for ATR.

AMT mineralization was followed by measuring the TOC, using a Shimadzu V-CSH analyzer with ASI-V autosampler and subtracting the inorganic carbon value in each sample from the total carbon value.

Herbicide byproducts were determined after 60 min of treatment with the UV/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/Na₂CO₃ systems, using an initial AMT concentration of 0.30 × 10⁻³ mol L⁻¹ at 25 °C. For this purpose, we employed an HPLC (Agilent 1100) coupled to a mass spectrometer Bruker (model Esquire 6000), equipped with an electrospray ionization system (ESI). Details of these experiments are given in Table SM-1 (Supplementary Material).

3. Results and discussion

3.1. AMT photodegradation by UV/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems

The combined use of UV radiation and H₂O₂ breaks the H₂O₂ molecule by UV radiation, producing two HO[•] radicals for each H₂O₂ molecule [29,43]:



Two radicals theoretically occur although in practice the photolysis of one mol hydrogen peroxide produces less than two mols of hydroxyl radicals, because the quantum yield is less than one, Φ(+HO[•]) = 0.98.

These HO[•] radicals can react with different species present in the medium, yielding a series of reactions, notably [43–45]:



Determination of AMT degradation rate constant with HO[•] radicals, k_(HO[•]/AMT), is especially important for the design of an adequate treatment based on the combined use of UV radiation and H₂O₂. The reaction rate constants were determined by applying Eq. (1) at medium pH values of 3, 7, and 12, obtaining k_(HO[•]/AMT) = 3.62 ± 0.22 × 10⁸ M⁻¹ s⁻¹, 5.85 ± 0.25 × 10⁸ M⁻¹ s⁻¹, and 3.80 ± 0.19 × 10⁸ M⁻¹ s⁻¹, respectively. The high values of

these constants indicate the high reactivity of AMT with HO[•] radicals in the pH range studied. These values are in the same order as those obtained for other herbicides [46,47].

The $k_{(\text{HO}^\bullet/\text{AMT})}$ values obtained demonstrate that the AMT reaction rate with HO[•] radicals is enhanced at pH 7 (when the AMT is neutral) and decreased at pH 3 and 12 (when the herbicide molecule is charged), which is attributable to the pH dependence of the radical reactions in the medium. For example, Reactions (8) and (9) take place at basic pH [43,48] when the conjugated base of H₂O₂ (HO₂⁻) can act as HO[•] radical scavenger (Reaction (9))



However, given that the value of $k_{(\text{HO}^\bullet/\text{AMT})}$ at pH 12 ($3.80 \pm 0.19 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is lower than the rate constants of Reactions (8) and (9) ($2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively), the reaction of AMT with HO[•] radicals (Reaction (7)) is slightly less favored. Moreover, at pH 12 the deprotonation of HO[•] ($\text{HO}^\bullet + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$) can occur because its $\text{p}K_a$ is 11.9. Thus, at this solution pH, 50.5% of the generated hydroxyl radicals are converted to O^{-•}.

The decrease in $k_{(\text{HO}^\bullet/\text{AMT})}$ at pH 3 ($3.62 \pm 0.22 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) may be influenced by the presence of H⁺ and Cl⁻ ions (from the HCl added to achieve pH 3), which can act as HO[•] radical scavengers according to Reactions (10) and (11):



the rate constants of Reactions (10) and (11) are $7.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $8.9 \times 10^7 - 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively [26,49]; therefore, these reactions are slightly favored in comparison to AMT degradation by HO[•] and reduce the concentration of HO[•] radicals available to oxidize AMT.

The effectiveness of the UV/H₂O₂ system was assessed by studying the influence of some operational parameters (initial concentration of H₂O₂, pH, presence of Fe²⁺, and water chemical composition) on AMT degradation kinetics. Table 3 displays the experimental conditions for the first three study parameters.

The effect of adding H₂O₂ to the medium was evaluated by conducting experiments at an initial AMT concentration of $0.30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and using different initial H₂O₂ concentrations ($0.15-3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Fig. 2a depicts the results obtained,

showing variations in the relative concentration of AMT as a function of the irradiation time at different initial H₂O₂ concentrations. These findings demonstrate that the addition of increasing concentrations of H₂O₂ enhances the percentage AMT degradation, which is 100% at 15 min of treatment when an H₂O₂ concentration of $3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ is added.

The rate constants in Table 3 were obtained by applying a first-order kinetic model to the AMT degradation kinetics. H₂O₂ addition to the medium raises the AMT photodegradation rate constant, with the addition of $3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ H₂O₂ producing an increase of around 25-fold in the value of rate constant, k , from 0.013 ± 0.001 to $0.309 \pm 0.032 \text{ min}^{-1}$. Likewise, there is a rise in AMT degradation from 31.7% to 100% at 30 min of irradiation. The rate constant increases linearly with higher initial H₂O₂ concentration, according to the equation $k = 8.3 \times 10^{-2} [\text{H}_2\text{O}_2] + 2.3 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0.999$), because the rise in H₂O₂ dose increases the rate of HO[•] radical formation, enhancing AMT degradation. There is also a considerable reduction in the time required to degrade 90% of the AMT initially present in the medium (Table 3).

A key aspect of the effectiveness of the UV/H₂O₂ system is the degree of mineralization of the pollutant present in the medium, which was assessed by measuring the variation in TOC concentration as a function of irradiation time (Fig. 2b). As observed, the percentage TOC mineralization is lower than the percentage AMT degradation for the same irradiation times, indicating the formation of intermediate compounds during AMT photodegradation that are not completely mineralized. Longer irradiation times yield a higher herbicide mineralization percentage, which is virtually 100% at 120 min of irradiation in the presence of $3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ H₂O₂ versus 36% in the absence of H₂O₂. Table 3 exhibits the percentage TOC reduction at 30 min of treatment, showing a rise in percentage TOC removal with higher H₂O₂ concentrations, reaching 86.8% with $3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ H₂O₂.

The effect of solution pH on AMT degradation was evaluated in experiments at pH 3, 7, and 12. As observed in Table 3, the maximum AMT degradation rate was obtained at pH 7 ($k = 0.084 \pm 0.007 \text{ min}^{-1}$), with reduced values of $0.067 \pm 0.003 \text{ min}^{-1}$ and $0.071 \pm 0.009 \text{ min}^{-1}$ at pHs 3 and 12, respectively. These results are consistent with the $k_{(\text{HO}^\bullet/\text{ATX})}$ values, which follow the same order. Likewise, percentage AMT degradation and TOC removal are higher at pH 7 than at pH 3 or 12. The lower yield of this treatment system at acidic pH can be attributed to the inhibiting character of chloride ions in the system due to the

Table 3
Experimental results obtained for AMT photodegradation and percentage AMT degradation and mineralization with the UV/H₂O₂ system. $[\text{AMT}]_0 = 0.30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})$	$[\text{Fe}^{2+}] \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})$	pH	$t_{1/2}^a$ (min)	$t_{90\%}^b$ (min)	k^c (min^{-1})	AMT_{30}^d (%)	TOC_{30}^e (%)
0.00	0	7	-	-	0.013 ± 0.001	31.7	10.5
0.15	0	7	18.6	61.7	0.037 ± 0.005	67.9	27.8
0.29	0	7	12.9	42.8	0.054 ± 0.005	78.3	38.9
0.73	0	7	8.3	27.6	0.084 ± 0.007	92.4	47.1
1.47	0	7	4.7	15.6	0.147 ± 0.020	100	72.2
3.47	0	7	2.2	7.5	0.309 ± 0.032	100	86.8
0.73	0	3	10.4	34.6	0.067 ± 0.003	86.3	38.3
0.73	0	12	9.8	37.5	0.071 ± 0.009	79.1	40.0
0.73	0.02	3	4.5	16.2	0.143 ± 0.018	96.6	84.2
0.73	0.04	3	4.2	14.0	0.165 ± 0.016	98.8	88.9
0.73	0.09	3	1.9	6.5	0.355 ± 0.035	100	94.1
0.73	0.18	3	1.0	3.3	0.708 ± 0.053	100	98.6
3.47	0.04	3	1.6	5.4	0.430 ± 0.054	100	99.0

^a Time required to reduce the initial concentration of AMT by half.

^b Time required to degrade 90% of the initial concentration of AMT.

^c Degradation rate constant.

^d Percentage degradation after 30 min.

^e Percentage mineralization after 30 min.

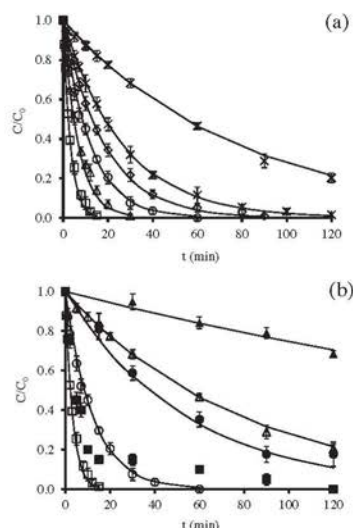


Fig. 2. (a) Effect of initial concentration of H_2O_2 on AMT degradation with the UV/ H_2O_2 system as a function of treatment time. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$. (x) 0 mol L^{-1} ; (•) $0.15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (◊) $0.29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (◻) $0.73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (△) $1.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (◻) $3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (b) Removal kinetics of AMT (open symbols) and TOC (closed symbols) at 25°C with the UV/ H_2O_2 system as a function of treatment time. $[AMT]_0 = 0.30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$. (△) $0 \text{ mol L}^{-1} H_2O_2$; (◊) $0.73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} H_2O_2$; (◻) $3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} H_2O_2$.

acidification of the medium. In accordance with equation (11), these ions can react with HO^\bullet radicals and reduce the concentration available for AMT degradation.

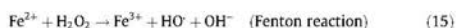
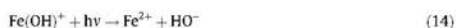
The radical formed in equation (11) has a lower reactivity than the HO^\bullet radical explaining the decrease in degradation rate. Moreover, HO^\bullet radicals can recombine at acidic pH, Reactions (3) and (12), reducing their effectiveness in AMT oxidation. Furthermore, according to Reaction (10), most oxidation reactions of organic compounds with HO^\bullet in aqueous phase are disadvantaged at acidic pH due to the presence of H^+ [43]



However, basic pH favors the decomposition of H_2O_2 into H_2O and molecular oxygen rather than into HO^\bullet radicals and generates the conjugated base of hydrogen peroxide (HO_2^-), which acts as HO^\bullet radical scavenger (Reactions (8) and (9)).

Figure SM-1, in Supplementary Material, depicts the effect of adding Fe^{2+} to the UV/ H_2O_2 system, showing that a higher Fe^{2+} dose increases the degradation rate and percentage AMT degradation at 10 min of irradiation (from 77% to 100% with an increase of Fe^{2+} from 0.02 to $0.18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). This effect is also reflected in the AMT degradation rate constants, which rise from 0.143 ± 0.018 to $0.708 \pm 0.053 \text{ min}^{-1}$ with an increase in Fe^{2+} concentration from 0.02 to $0.18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Table 3). These findings suggest that Fe^{2+} enhances the generation of HO^\bullet radicals in the medium. Thus, the positive effect of the presence of Fe^{2+} on the AMT photooxidation rate with the UV/ H_2O_2 system may

involve an additional source of HO^\bullet radical generation (Reactions 13–15)



Finally, we highlight that when the Fe^{2+} concentration is maintained at $0.04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and the H_2O_2 dose is increased from 0.73 to $3.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, there is a rise in the AMT degradation rate constant (from $0.165 \pm 0.016 \text{ min}^{-1}$ to $0.430 \pm 0.054 \text{ min}^{-1}$) and a decrease in $t_{1/2}$ and $t_{90\%}$ (Table 3), due to the greater generation of HO^\bullet radicals at higher H_2O_2 concentrations.

Another highly important aspect for the applicability of this system is the drastic increase in percentage TOC reduction when Fe^{2+} is added to the system, rising from 38.3% to 84.2% with the addition of only $0.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and reaching 98.6% with the addition of $0.18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} Fe^{2+}$. These results demonstrate the major advantages of adding small amounts of ferrous salt in the UV/ H_2O_2 system when the treatment is performed in acidic media. However, in this case (photo-Fenton) there is the drawback of the formation of iron sludge, which would add a new step to the wastewater treatment. Therefore, it will be necessary to establish a cost-efficiency balance of the treatment.

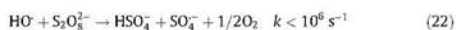
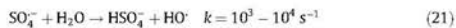
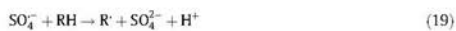
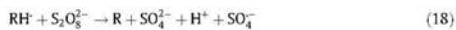
According to the molecular weights indicated in the mass spectra, the compound 3-amino-1H-1,2,4-triazol-5-ol (Table SM-1) would be the only by-product detecting by using UV/ H_2O_2 system after 60 min of treatment. The degradation mechanism involves the attack of an HO^\bullet radical on the ring structure of AMT, generating the byproduct as a precursor of urazole, which was also detected by other authors using UV radiation in water treatments [10,33].

3.2. AMT photodegradation by the UV/ $K_2S_2O_8$ system

Peroxodisulfate is one of the oxidants of organic compound that has been least studied in the presence of UV radiation and is normally activated to produce $SO_4^{\bullet-}$ radicals, which are highly reactive and capable of rapidly and efficiently degrading pollutants [26–28]. Theoretically each peroxodisulfate molecule generates two $SO_4^{\bullet-}$ radicals in the presence of UV radiation, according to Reaction (16), in practice $\Phi(+SO_4^{\bullet-}) = 0.56$:



The $SO_4^{\bullet-}$ radicals generated can participate in various radical reactions, highlighting [28,31,50]:



The reaction rate constant of AMT with $SO_4^{\bullet-}$ radicals was determined for solution pH values of 3, 7, and 12 by means of competitive kinetics experiments using ATR as reference compound. The $k_{(SO_4^{\bullet-}/AMT)}$ values obtained are: $2.58 \pm 0.28 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3.77 \pm 0.17 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $2.92 \pm 0.13 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for pH 3,

7, and 12, respectively. These values are similar to those found for other aromatic or aliphatic compounds [29,31,51,52]. However, they are slightly lower than those obtained for HO[•] radicals, reported in the previous section, indicating that the reaction is faster between AMT and HO[•] radicals than between AMT and SO₄^{•-} radicals in the pH range studied. The $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{AMT}}$ value is highest at neutral pH and reduced at both acid and basic pH values due to the different reactions of the radical species present as a function of the medium pH (see below).

In order to explain and compare the effectiveness of UV/S₂O₈²⁻ and UV/H₂O₂ systems in AMT degradation, we used the same peroxodisulfate concentrations as in the UV/H₂O₂ system (0.15–3.47 × 10⁻³ mol L⁻¹). Figure SM-2 depicts the results obtained in AMT photodegradation by varying K₂S₂O₈ concentrations, showing that degradation rate increases with higher peroxodisulfate concentrations due to the greater formation of SO₄^{•-} radicals.

Table 4 displays the rate constants obtained using a first-order kinetic model for the different doses of K₂S₂O₈ added during AMT irradiation and reports the percentage AMT degradation and percentage TOC removal at 30 min of irradiation. Higher S₂O₈²⁻ concentrations increase the degradation rate constant and shorten the time required to degrade 90% AMT, $t_{90\%}$, which was reduced from 38.8 min to 3.1 min with an increase in S₂O₈²⁻ concentration from 0.15 to 3.47 × 10⁻³ mol L⁻¹. Likewise, addition of 3.47 × 10⁻³ mol L⁻¹ S₂O₈²⁻ produces a 58-fold increase in the rate constant in comparison to the value in the absence of peroxodisulfate, rising from 0.013 ± 0.001 to 0.748 ± 0.091 min⁻¹. There is a linear increase in the rate constant with higher initial S₂O₈²⁻ concentration.

Comparison between the results obtained with UV/S₂O₈²⁻ system (Figure SM-2 and Table 4) and with the UV/H₂O₂ system (Fig. 2a and Table 3) show that the AMT photodegradation rate is higher when peroxodisulfate is used, although, as reported above, the rate constant of the reaction of AMT is lower with SO₄^{•-} radicals than with HO[•] radicals. This behavior is attributable to both the almost 10-fold slower recombination rate of SO₄^{•-} radicals ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in comparison to HO[•] radicals ($k_{\text{HO}^{\bullet}} = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and the greater selectivity of SO₄^{•-} radicals to degrade the organic compounds [48,52].

The effect of pH on AMT degradation by the UV/S₂O₈²⁻ system was analyzed by conducting experiments at pH 3, 7, and 12. The results obtained (Table 4) indicate that the AMT degradation rate depends on the medium pH. The maximum AMT degradation rate is obtained at pH 7 (0.165 ± 0.029 min⁻¹ for K₂S₂O₈), and the percentage AMT degradation is slightly higher at pH 7 in comparison to pH 3 or 12. These results can be explained by the pH-dependency of the species generated in the system by the presence of S₂O₈²⁻ (Reactions 17–22). Thus, at basic pH values, SO₄^{•-} and HO[•] radicals can react by the following reactions [29,43]:



The rate constants of Reactions (23) and (24) are 6 × 10⁷ M⁻¹ s⁻¹ and 1–10 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹, respectively [53]. The AMT degradation rate is lower at pH 12 than at pH 7 due to the reaction rate constant of the sulfate radical with AMT is lower than the rate constant of the reaction of sulfate radical with HO[•] radical generated at these pH values (Reaction (24)).

The reduced rate constant at pH 3 versus pH 7 can be attributed to: (i) S₂O₈²⁻ consumption by the formation of acid inorganic compounds, such as H₂SO₅, H₂SO₄, HS₂O₈⁻, and HSO₄⁻, some of these acids do not generate SO₄^{•-} or HO[•] radicals under the present experimental conditions [27,50,54]; and (ii) inhibition of HO[•] radicals by Reactions (10) and (11).

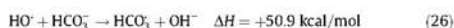
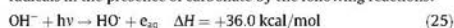
The TOC values obtained (Table 4) indicate that with the UV/S₂O₈²⁻ system, the degree of mineralization rises from around 30.0% to 90.0% with increases in S₂O₈²⁻ concentration in the medium from 0.15 to 3.47 × 10⁻³ mol L⁻¹. This rise in TOC removal is attributable to an increase in the amount of sulfate radicals generated. In addition, the AMT present in the medium is more effectively mineralized with the UV/S₂O₈²⁻ system than with the UV/H₂O₂ system (Table 3).

From the molecular weight of the mass spectra, the byproducts from the AMT photodegradation for 60 min with the UV/S₂O₈²⁻ system would be only 1,3,2,4,6-dioxathiadiazinan-5-one 2,2-dioxide (Table SM-1), which could be formed by reaction of AMT byproducts with SO₄^{•-} radicals. The degradation mechanism involves the reaction of urea, as a byproduct, with sulfate radicals.

3.3. AMT photodegradation by the UV/Na₂CO₃ system

The reaction rate constant for AMT with CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} radicals was also determined by competitive kinetics experiments, using ATR as reference compound. The rate constant value obtained is $k_{\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^{\bullet-}/\text{AMT}} = 1.37 \pm 0.12 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, similar to that found for other aromatic organic compounds [29,31] and pesticides [5,16,55].

Table 5 lists the rate constants of AMT photodegradation for the different Na₂CO₃ concentrations added (0.15–3.47 × 10⁻³ mol L⁻¹) at pH 10 during, along with the percentage AMT degradation and TOC removal at 30 min of irradiation. The addition of 3.47 × 10⁻³ mol L⁻¹ Na₂CO₃ to the system produces a ≈3-fold increase in the rate constant value with respect to the value obtained with no carbonate addition (from 0.013 ± 0.001 to 0.043 ± 0.004 min⁻¹). These results can be explained by the formation of CO₃^{•-} and bicarbonate (HCO₃^{•-}) radicals in the presence of carbonate by the following reactions:



This mechanism was corroborated in a previous study [29] that used the Gaussian09 program (CCSD/aug-cc-pVTZ) to obtain the corresponding reaction enthalpies. In theory, the energy of the

Table 4
Experimental results obtained for AMT photodegradation and percentage AMT degradation and mineralization values with the UV/K₂S₂O₈ system. [AMT]₀ = 0.30 × 10⁻³ mol L⁻¹.

[S ₂ O ₈ ²⁻] × 10 ⁻³ mol L ⁻¹	pH	$t_{1/2}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	k (min ⁻¹)	AMT ₃₀ (%)	TOC ₃₀ (%)
0	7	–	–	0.013 ± 0.001	31.7	10.5
0.15	7	11.7	38.8	0.059 ± 0.009	79.9	31.6
0.29	7	9.2	30.7	0.075 ± 0.007	90.2	50.0
0.73	7	4.2	14.0	0.165 ± 0.029	97.4	75.0
1.47	7	1.5	5.0	0.457 ± 0.058	100	89.5
3.47	7	0.9	3.1	0.748 ± 0.091	100	90.0
0.73	3	7.4	24.4	0.094 ± 0.015	94.2	59.1
0.73	12	5.5	18.2	0.126 ± 0.023	96.2	65.0

Parameter denominations as in Table 3.

Table 5

Experimental results obtained for AMT photodegradation and percentage AMT degradation and mineralization values with the UV/Na₂CO₃ system. [AMT]₀ = 0.30 × 10⁻³ mol L⁻¹; pH = 10.

[CO ₃ ²⁻] × 10 ⁻³ mol L ⁻¹	t ₁₀ (min)	t ₉₀ (min)	k (min ⁻¹)	AMT ₃₀ (%)	TOC ₃₀ (%)
0.15	29.3	97.3	0.024 ± 0.002	51.0	27.8
0.29	27.3	90.8	0.025 ± 0.003	53.3	34.8
0.73	24.0	79.9	0.026 ± 0.003	58.8	39.3
1.47	21.2	70.5	0.033 ± 0.001	62.5	43.8
3.47	16.3	54.0	0.043 ± 0.004	69.8	52.4

Parameter denominations as in Table 3.

Table 6

Reaction rate constants for AMT photodegradation, radical inhibition rates, and percentage AMT degradation for different treatment times in the three water types. [AMT]₀ = 0.30 × 10⁻³ mol L⁻¹, [H₂O₂]₀ = [K₂S₂O₈]₀ = [Na₂CO₃]₀ = 0.73 × 10⁻³ mol L⁻¹, T = 25 °C.

Water type	Oxidant	t ₉₀ (min)	k (min ⁻¹)	r _{radicals} (min ⁻¹)	AMT ₁₅ (%)	AMT ₃₀ (%)
Ultrapure Water	H ₂ O ₂	27.6	0.084 ± 0.007	3.34 × 10 ⁵	70.3	92.4
	K ₂ S ₂ O ₈	14.0	0.165 ± 0.029	–	91.0	97.4
	Na ₂ CO ₃	79.9	0.026 ± 0.003	–	37.4	58.8
Tap water	H ₂ O ₂	39.4	0.058 ± 0.005	2.05 × 10 ⁶	57.5	81.2
	K ₂ S ₂ O ₈	16.2	0.142 ± 0.020	3.90 × 10 ⁵	89.0	98.4
	Na ₂ CO ₃	–	0.015 ± 0.001	1.81 × 10 ⁶	22.6	36.7
Treated Urban wastewater	H ₂ O ₂	44.7	0.051 ± 0.005	1.42 × 10 ¹⁰	55.0	76.9
	K ₂ S ₂ O ₈	22.4	0.103 ± 0.020	1.38 × 10 ¹¹	78.4	92.1
	Na ₂ CO ₃	–	0.013 ± 0.001	7.10 × 10 ¹⁰	18.7	32.3

k_{H₂O₂} = 7 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹, k_{K₂S₂O₈} = 2 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹, and k_{Na₂CO₃} = 8.5 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ for HO[•] [43,57–59], k_{TOC} = 1.95 × 10⁹ M_c⁻¹ s⁻¹ and k_{H₂CO₃} = 1.60 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ for SO₄^{•-} [60,61]. k_{TOC} = 1.0 × 10⁹ M_c⁻¹ s⁻¹ and k_{H₂CO₃} = 7.50 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ for CO₃^{•-} [30,62].

UV system was sufficient for the above reactions to occur. The initial solution pH of the above experiments was 10, and under these experimental conditions, carbonate anions are in equilibrium with hydrogen carbonate anions (pK_a = 10.25). Therefore, the solution contains around 50% bicarbonate.

The rate constant for reaction (26) is 8.5 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ [43] and for HO[•] with AMT is 3.62–5.9 × 10⁸ M⁻¹ s⁻¹, according to these values, it is not possible to have a competition between AMT and HCO₃^{•-} radical with HO[•] radical.

Figure SM-3 depicts the AMT photodegradation results obtained with increases in Na₂CO₃ concentration from 0.15 to 3.47 × 10⁻³ mol L⁻¹, evidencing greater AMT oxidation at higher concentrations. At higher carbonate concentrations (Table 5), the degradation rate constant increases, and the time required to degrade 90% AMT (t₉₀) decreases, with a reduction from 97.3 min to 54.0 min with an increase in carbonate concentration from 0.15 to 3.47 × 10⁻³ mol L⁻¹. TOC reduction is also greater with higher carbonate concentration, rising from 27.8 to 52.4%. The higher effectiveness of the UV/Na₂CO₃ system with increased carbonate concentration is closely related to the enhancement of CO₃^{•-} and HCO₃^{•-} radical generation.

Comparison of the UV/CO₃^{•-} system with the others shows it to be less reactive and less effective to degrade AMT, related to the lower reactivity of CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} versus SO₄^{•-} and HO[•] radicals, as shown by the reaction rate constants of AMT with the different radicals, which follow the order k_{(CO₃^{•-}/HCO₃^{•-}/AMT) < k_{(SO₄^{•-}/AMT) < k_(HO[•]/AMT). This has also been reported in other studies of different pesticides [16,55].}}

From the corresponding mass spectra, AMT photodegradation for 60 min with the UV/CO₃^{•-} system could yield two reaction byproducts (Table SM-1): 3-[(E)-1H-1,2,4-triazol-3-ylidiazonyl]-1H-1,2,4-triazole, an AMT dimer; and 6-amino-1,3,5-triazine-2,4-diol, which is a byproduct of the expanded ring that appears in the stage before the formation of cyanuric acid and has also been identified by other authors [36].

3.4. Influence of water type on AMT photodegradation

The applicability of UV/oxidant systems for AMT removal from waters was examined by analyzing the influence of the chemical

composition of the water on AMT photodegradation in experiments using ultrapure water, tap water, and treated urban wastewater, whose chemical characteristics are exhibited in Table 2. The highest TOC and electrolyte content and lowest transmittance values were recorded in treated urban wastewaters. Table 6 lists the reaction rate constants obtained and the percentage AMT degradation and mineralization values in the different waters.

In all cases, AMT degradation is much more effective with UV/S₂O₈^{•-}, followed by UV/H₂O₂ and then UV/Na₂CO₃. The UV/Na₂CO₃ system shows the lowest AMT degradation rate constant, because CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} radicals have a lower reaction rate constant, k_{(CO₃^{•-}/HCO₃^{•-}/AMT) = 1.37 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ and oxidant power (E⁰ = 1.78 V) in comparison to SO₄^{•-} (E⁰ = 2.60 V) and HO[•] (E⁰ = 2.80 V) radicals. Although SO₄^{•-} radicals are less oxidant than HO[•] radicals, the effectiveness of the UV/S₂O₈^{•-} system is greater because SO₄^{•-} radicals are more selective in their reaction with organic compounds and, as commented above, both radicals are formed when this system is utilized [30,50].}

With all systems studied, the AMT degradation rate constants depend on the type of water, in the order ultrapure > tap > treated urban wastewaters, and the same order is observed for the percentage AMT photodegradation values. Thus, for the UV/H₂O₂ system, these values are 92.4% for ultrapure water, 81.2% for tap water, and 76.9% for treated urban wastewater at 30 min of irradiation. These differences are explained by the presence in tap water and treated urban wastewater of bicarbonates, nitrates, chlorides, and inorganic matter, which react with the radicals generated [16,56]. This reduces the concentration of oxidant radical species available to interact with AMT, resulting in a lesser percentage degradation.

In order to verify the above proposition, the rates of HO[•], SO₄^{•-}, and CO₃^{•-} radical inhibition by the species in the medium were determined by using general equation (28) [29]

$$r_{\text{radicals}} = k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{TOC}}[\text{TOC}] + k_{\text{HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-] \quad (28)$$

where r_{radicals} is the inhibition rate of HO[•], SO₄^{•-}, or CO₃^{•-} radicals in s⁻¹; [H⁺], [TOC] and [HCO₃⁻] are initial concentrations of each species present in the water; M_c is the molarity of natural organic matter, based on the moles of carbon, assuming 12 g/mol.

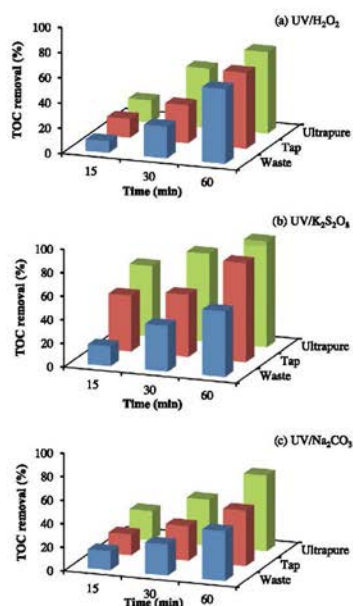


Fig. 3. Evolution of the percentage TOC removal with the three systems in different types of water with treatment time.

Table 6 lists the k_{radicals} values obtained, showing that: (i) treated urban wastewater has the greatest radical inhibition capacity, reducing the concentration of the main radicals (HO^\cdot , $\text{SO}_4^{\cdot-}$, or $\text{CO}_3^{\cdot-}$) available to react with AMT; and (ii) treated urban wastewater has the lowest light transmittance (Table 2), absorbing the UV radiation and considerably reducing the number of photons reaching the radical generators. These findings confirm that the organic matter in treated urban wastewater acts as a filter of UV light, reducing the effectiveness of the treatment to remove AMT from the medium. The reduced k values of tap water in comparison to ultrapure water are largely due to the radical inhibition capacities of the species that it contains (see Table 2).

Fig. 3 depicts the percentage TOC removal as a function of irradiation time in the different types of water for the four systems used. For all systems, AMT mineralization decreases in the order: ultrapure water > tap water > treated urban wastewater, and their effectiveness to mineralize AMT increases in the order: $\text{UV}/\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, which are in accordance with the above discussion.

4. Conclusions

AMT photodegradation rate constants decrease in the order $k_{(\text{HO}^\cdot/\text{AMT})} > k_{(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{AMT})} > k_{(\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{HCO}_3^-/\text{AMT})}$, with values of the order of magnitude 10^8 (HO^\cdot), 10^8 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and 10^6 ($\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{HCO}_3^-$). These values vary with changes in the medium pH but remain in the same order of magnitude.

AMT photodegradation and mineralization rates vary as a function of the system used, decreasing in the order $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-} > \text{UV}/$

$\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. The high effectiveness of the $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system is due to the combined generation of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and HO^\cdot radicals in the medium, the slower recombination rate of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals in comparison to HO^\cdot radicals, and the higher selectivity of the $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radical in its reaction with AMT.

These water treatment systems are most effective at neutral pH, because some of the radicals generated are consumed in secondary reactions with species present in the medium at acidic or basic pH, reducing their concentration and therefore effectiveness to react with AMT.

The addition of small amounts of Fe^{2+} to the $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ system generates additional HO^\cdot radicals and enhances the treatment, increasing the amount of degraded AMT and its mineralization, reaching TOC removal values close to 100%.

The effectiveness of the three studied AOPs to degrade and mineralize AMT depends on the type of water. It decreases in the order ultrapure water > tap water > treated urban wastewater, because the radical inhibitory capacity increases in this order due to the presence of electrolytes.

Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support provided by the Ministerio de Ciencia e Innovación (Spain) and FEDER (Projects CTQ-2011-29035-C02-01 and CTQ-2011-29035-C02-02).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.019>.

References

- [1] J. Andersen, M. Pelaez, L. Guay, Z. Zhang, K.N. O'Shea, D.D. Dionysiou, NF-TiO₂ photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 569–575.
- [2] M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, Heterogeneous and homogeneous Fenton process using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water, *Appl. Catal., B* 101 (2011) 425–430.
- [3] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, C. Moreno-Castilla, Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 472–477.
- [4] F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: rate constants and model predictions, *Water Res.* 41 (2007) 4073–4084.
- [5] B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.* 46 (2012) 2815–2827.
- [6] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber, *Langmuir* 23 (2007) 1242–1247.
- [7] S.V. Mayani, V.J. Mayani, S.W. Kim, Catalytic oxidation of phenol analogues in aqueous medium over Fe/SBA-15, *B. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 3009–3015.
- [8] F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicide in waters, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 278–287.
- [9] S. Sánchez, M.T. Barreto-Crespo, V.J. Pereira, Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water Res.* 44 (2010) 1809–1818.
- [10] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A.J. Mota, Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of operational variables and solution chemistry, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 307–315.
- [11] K.E. Djebbar, A. Zertal, N. Debbache, T. Sehilli, Comparison of diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 88 (2008) 1505–1512.
- [12] C. Chen, S. Yang, Y. Gao, C. Sun, C. Gu, B. Xu, Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 675–684.
- [13] D.P. Hessler, V. Gorenflo, F.H. Frimmel, Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solutions by UV and UV/H₂O₂-influence of pH and herbicide concentration, *Acta Hydroch. Hydrob.* 21 (1993) 209–214.

- [14] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, *Water Res.* 42 (2008) 121–128.
- [15] H. Mestankova, B. Eschera, K. Schirmer, U. Gunten, S. Canonica, Evolution of algal toxicity during (photo)oxidative degradation of diuron, *Aquat. Toxicol.* 101 (2011) 466–473.
- [16] C. Wu, K.G. Linden, Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: roles of hydroxyl and carbonate radicals, *Water Res.* 44 (2010) 3585–3594.
- [17] C. Tzouzi, K. Mezoughi, R. Bickley, Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques, *Desalination* 273 (2011) 197–204.
- [18] M.A. Oturan, M. Oturan, M.C. Edelahi, F.I. Podvorica, K. El Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 127–135.
- [19] D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, N. Todorova, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, Photocatalytic degradation of mecoprop and clopyralid in aqueous suspensions of nanostructured N-doped TiO₂, *Molecules* 15 (2010) 2994–3009.
- [20] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, S. Navarro, Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: intermediates and degradation pathways, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 370–379.
- [21] M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, F.J. Urbano, Photocatalytic degradation of herbicide fluoxypyr in aqueous suspension of TiO₂, *Catal. Today* 101 (2005) 187–193.
- [22] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, T. Gonzalez, Degradation by ozone and UV-radiation of the herbicide cyanazine, *Ozone-Sci. Eng.* 16 (1994) 213–234.
- [23] F. Vicente, A. Santos, A. Romero, S. Rodriguez, Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulfate: effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 127–135.
- [24] J. Criquet, N.K.V. Leitner, Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere* 77 (2009) 194–200.
- [25] M.G. Antoniou, A.A. de la Cruz, D.D. Dionysiou, Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms, *Appl. Catal., B* 96 (2010) 290–298.
- [26] R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 581–588.
- [27] Ch. Tan, N. Gao, Y. Deng, N. An, J. Deng, Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 294–300.
- [28] A.R. Khaeae, O. Mirzajani, UV/persulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: modelling of key factors by artificial neural network, *Desalination* 251 (2010) 64–69.
- [29] M. Sánchez-Polo, M.M. Abdel daiem, R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, A.J. Mota, Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO₂, SO₄ and CO₃/HCO₃ radicals in aqueous phase, *Sci. Total Environ.* 463–464 (2013) 423–431.
- [30] S. Canonica, T. Kohn, M. Mac, F.J. Real, J. Wirz, U. Von Gunten, Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9182–9188.
- [31] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 1027–1229.
- [32] T. Oesterreich, U. Klaus, M. Volk, B. Neidhart, M. Spitzler, Environmental fate of amitrole: influence of dissolved organic matter, *Chemosphere* 38 (1999) 379–392.
- [33] C. Caiastini, S. Rafiqah, G. Mailhot, M. Sarakha, Degradation of amitrole by excitation of Fe(III) aqueous complexes in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. A* 152 (2004) 97–103.
- [34] A. Da Pozzo, C. Merli, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, E. Brillax, Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 7–11.
- [35] T. Mugadza, T. Nyokong, Electrochemical oxidation of amitrole and diuron on iron(II) tetraaminophthalocyanine-single walled carbon nanotube dendrimer, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2606–2613.
- [36] N. Watanabe, S. Horikoshi, A. Kawasaki, H. Hidaka, Formation of refractory ring-expanded triazine intermediates during the photocatalyzed mineralization of the endocrine disruptor amitrole and related triazole derivatives at UV-irradiated TiO₂/H₂O interfaces, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2320–2326.
- [37] H. Gallard, J. De Laat, Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound, *Water Res.* 34 (2000) 3107–3112.
- [38] M. Montali, A. Credi, L. Prodi, M.T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, third ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.
- [39] J. De Laat, M. Doré, H. Suty, Oxidation of s-triazines by advances oxidation processes. Byproducts and kinetic rate constants, *Rev. Sci. Eau* 8 (1995) 23–42.
- [40] S.A. Mabury, D.G. Crosby, Pesticides reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence, *J. Agr. Food Chem.* 44 (1996) 1920–1924.
- [41] M.E.D.G. Azenha, H.D. Burrows, L.M. Canle, R. Coimbra, M.I. Fernández, M.V. Garcia, On the kinetics and energetics of one-electron oxidation of 1,3,5-triazines, *Chem. Commun.* 1 (2003) 112–113.
- [42] J. Huang, S.A. Mabury, A new method for measuring carbonate radical reactivity toward pesticides, *Environ. Toxicol. Chem.* 19 (2000) 1501–1507.
- [43] B.R. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O₂•) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513–886.
- [44] M. Chang, C. Chung, J. Chern, T. Chen, Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 135–140.
- [45] H.J. Bielski, H.J. Benon, D.E. Cabelli, L.A. Ravindra, A.B. Albera, Reactivity of perhydroxyl/superoxide radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 1041–1100.
- [46] W.R. Haag, C.C.D. Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005–1013.
- [47] P.S. Rao, M. Simic, E. Hayon, Pulse radiolysis study of imidazole and histidine in water, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1260–1263.
- [48] J.R. Torres-Luna, R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, I. Veloz-Gala, L.A. Bernal-Jacome, Role of HO• and SO₄• radicals on the photodegradation of remazol red in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 223 (2013) 155–163.
- [49] Farhatziz, A.B. Ross, Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution. III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.)* 59 (1977) 1–122.
- [50] T.K. Lau, W. Chu, N.J.D. Graham, The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻ study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 613–619.
- [51] K.P. Manoj, V.M. Prasanthkumar, U.K. Manjo, T.K. Aravind, C.T. Manojkumar, Aravindkumar, Oxidation of substituted triazines by sulphate radical anion (SO₄•) in aqueous medium: a laser flash photolysis and steady state radiolysis study, *J. Phys. Org. Chem.* 20 (2007) 122–129.
- [52] J. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, S. Canonica, U. von Gunten, Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 300–306.
- [53] T.W. Chan, N.J.D. Graham, W. Chu, Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 508–513.
- [54] D. Salari, A. Naei, S. Aber, M.H. Rasoulfard, The photooxidative destruction of C.I. Basic Yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in a rectangular continuous photoreactor, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 61–66.
- [55] P. Mazellier, C. Busset, A. Delmont, J. De Laat, A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution, *Water Res.* 41 (2007) 4585–4594.
- [56] J. De Laat, G.T. Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere* 55 (2004) 715–723.
- [57] A.A. Basfar, K.A. Mohamed, A.J. Al-Abdul, A.A. Al-Shahrani, Radiolytic degradation of atrazine aqueous solution containing humic substances, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72 (2009) 948–953.
- [58] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non-dissociating organic compounds, *Water Res.* 17 (1983) 173–183.
- [59] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociating organic compounds, *Water Res.* 17 (1983) 185–194.
- [60] G.P.M. David, G.N. Bosio, M.C. González, N. Russo, M.C. Michelini, R.P. Diez, D.O. Martínez, A combined theoretical and experimental study on the oxidation of fluvic acid by the sulphate radical anion, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 992–997.
- [61] R.L. Siegrist, M. Crimi, T.J. Simpkin, In situ Chemical Oxidation for Ground Water Remediation, Springer, New York, Heidelberg, Dordrecht, London, 2011.
- [62] K.S. Haygarth, T.W. Marin, I. Janik, K. Karjana, C.M. Stanisky, D.M. Barrels, Carbonate radical formation in radiolysis of sodium carbonate and bicarbonate solutions up to 250 °C and the mechanism of its second order decay, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 2142–2150.



Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters



Francisco Orellana-García^a, Miguel A. Álvarez^a, M.V. López-Ramón^{a,*},
José Rivera-Utrilla^b, Manuel Sánchez-Polo^b, M. Ángeles Fontecha-Cámara^a

^a Department of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of Experimental Science, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

^b Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 May 2015

Received in revised form 17 July 2015

Accepted 24 July 2015

Available online 26 July 2015

Keywords:

Organic xerogel

Photoactivity

Band-gap

Herbicide

Aqueous phase

ABSTRACT

The objective of this study was to analyze the influence of the presence of organic xerogels and aerogels on the degradation of herbicide amitrole (AMT) by UV radiation. Organic gels were prepared by polycondensation of resorcinol and formaldehyde in water, using Fe, Ni, and Co acetates as catalytic precursors. Materials were characterized by N₂ adsorption at -196 °C, pH at the point of zero charge (pH_{ZPC}), X-ray diffraction, and X-ray photoemission spectroscopy. The band-gap of these materials was calculated by diffuse reflectance spectra, applying the Kubelka–Munk theory. Results show that the porous texture of gels depends on the salt used, which affects the polymerization rate. Thus, nickel xerogel (X-Ni) has the highest surface area and mesopore volume values. The surface area of Ni aerogel (A-Ni) is four-fold higher than that of its corresponding xerogel, indicating that the drying process also plays a very important role in the textural properties of the material. According to the band-gap values obtained, the gels behave as semiconductor materials, because these values are < 4 eV, ranging between 3.81 eV for X-Na and 3.66 eV for X-Ni. Band-gap values are closely related to the presence of -C=O/-OH groups in the structure of the gels. X-Ni gel has the highest content of -C=O/-OH groups (24.2%). These groups introduce energy bands in the Fermi level, reducing the energy of LUMO-HOMO orbitals. Given the photoactivity of the study materials, AMT removal in the presence of organic xerogels can be attributed to the combination of three factors: direct photolysis, adsorption, and synergic effects. The synergic degradation rate constant (k_{SD}) was found to decrease in the order X-Ni > X-Fe > X-Co > X-Na, passing from $18.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for X-Ni to $6.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for X-Na. Results obtained indicate that the positive holes generated in the valence band and electrons, which promote the conduction band, play an essential role in the mechanism by which xerogels enhance AMT photodegradation.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

An important group in advance oxidation processes (AOPs) is represented by photocatalytic processes in which luminous radiation produces the electronic activation of the semiconductor material that constitutes the catalyst. After irradiation at an appropriate wavelength, this material generates electron/hole pairs that are responsible for the formation of radical species that intervene in the pollutant degradation. These radicals derive both from reduction and oxidation reactions according to their promotion by the electron or by the positive hole generated [1,2].

TiO₂ is one of the materials most widely applied as photocatalysts in water decontamination, both alone and in combination with other materials acting as doping agents and/or material supports [3–6]. Drawbacks in the use of these materials include: their complicated removal from the treated effluent, necessary for their recovery and reutilization; the reduced percentage absorption of solar radiation and the high level of recombination of electron/positive hole pairs. Accordingly, recent studies have centered on photocatalysis processes that reduce these disadvantages. A research line of particular interest in this field has been the preparation of semiconductors with large surface area or their deposition on porous carbon materials [1,7–13].

Carbon xerogels and aerogels are a highly important group of carbon materials [14,15] whose textural and chemical properties and easy preparation have led to numerous applications [16–18]. Carbon gels are obtained by polycondensation reactions

* Corresponding author. Fax: +34 953211876.

E-mail address: mvlr@ujaen.es (M.V. López-Ramón).

between hydroxyl-benzenes (resorcinol, phenol, catechol, etc.) and aldehydes (formaldehyde, furfural, etc.) in a given solvent (water, methanol, acetone, etc.), followed by a drying stage and subsequent carbonization [17]. A potentially important feature of these materials is that metal-doped aerogel can be readily prepared by adding a soluble metal salt to the initial resorcinol/formaldehyde mixture [14–16]. After gelation, the metal salt is trapped within the gel structure and the metal oxides formed can normally be chelated by functional groups of the polymer matrix. These properties make carbon aerogels very promising materials for enhancing organic pollutant photooxidation processes, because they allow the development of materials with a large surface area and high concentrations of metal oxides of contrasted catalytic activity for the photodegradation of organic compounds on their surface [19].

Amitrole (AMT) is a non-selective herbicide that is sometimes used instead of prohibited herbicides and is extensively employed for weed control in agriculture and along roadsides and railways [20–22]. Due to its high solubility, relatively high AMT levels can be found in surface water and contribute to ground-water contamination via leaching [23].

There have been few studies on photocatalytic methods to remove AMT [24,25]. Catastini et al. [21] described the complete removal of AMT from aqueous solutions at pH 3.4, using iron(III) aquo complexes excited by solar and UV radiation to generate HO[•] radicals as oxidants. Andersen et al. [26] found that neither ozone nor peroxydisulfate produced any AMT degradation under simulated solar light when used alone and that no increase in AMT versus atrazine (ATR) degradation was obtained when used in combination with NF-titania. The authors concluded that this SO₄²⁻ radical-based treatment may be ineffective for the removal of AMT from waters. In a previous study [27] we analyzed the effectiveness of three different systems (UV/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/Na₂CO₃) for AMT photodegradation in different types of water, verifying their high effectiveness, especially that of UV/K₂S₂O₈.

With this background, the main objective of this study was to determine the effectiveness of organic aerogels and xerogels doped with Fe, Co, and Ni in the degradation and removal of AMT in aqueous solution. For this purpose, we prepared and characterized different organic gels doped with Fe, Co, and Ni and analyzed their photoactivity for AMT degradation. We studied the influence of the metal catalyst used in gel polymerization on the textural and chemical properties of these materials and on their photocatalytic capacity. We also analyzed the action mechanism of these gels in AMT photodegradation.

2. Experimental

2.1. Reagents

All chemical reagents used in the present study (amitrole, resorcinol, formaldehyde, sodium carbonate, nickel acetate, iron acetate, cobalt acetate, monobasic sodium phosphate, dibasic sodium phosphate, sodium hydroxide and phosphoric acid) were of high purity analytical grade and supplied by Sigma–Aldrich. All solutions were prepared using ultrapure water obtained with Milli-Q equipment (18.2 MΩ cm).

2.2. Synthesis of organic gels and characterization

Organic aqueous gels were produced from the polycondensation of resorcinol (R) and formaldehyde (F) in water (W), using Fe, Co, or Ni acetates as catalyst precursors [14–16]. The stoichiometric R/F and R/W molar ratios were 0.5 and 0.07, respectively. The amount of acetate added was 1 wt% of the metal in the initial solution. Another organic gel was prepared in the same way

but using carbonate sodium as catalyst. The mixtures were stirred to obtain homogeneous solutions that were cast into glass molds (25 cm length × 0.5 cm internal diameter) and cured for a given time period. The gel rods were then cut into 5-mm pellets and immersed in acetone to remove the water inside the pores. A fraction of this acetone-exchanged sample was dried in supercritical CO₂ to form the corresponding organic aerogels. The remaining samples were directly dried at ambient temperature and atmospheric pressure, yielding organic xerogels. Materials are referred to as A or X, denoting the aerogel or xerogel character, respectively, followed by the metal present (Fe, Co, or Ni).

All samples were finally carbonized at 900 °C in a 150 cm³ min⁻¹ N₂ flow with a soak time of 5 h and heating rate of 1.5 °C min⁻¹. Carbon aerogels are referred to in the text by adding the letter C to the name of the corresponding aerogel and xerogel.

Samples were characterized by gas adsorption, determination of the pH of the point of zero charge (pH_{PZC}), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron emission spectroscopy (XPS). These techniques have been described in detail elsewhere [28].

Aerogel and xerogel samples were texturally characterized using N₂ adsorption at -196 °C (Autosorb 1 from Quantachrome). Isotherms were used to determine the BET surface area, S_{BET}. Dubinin–Radushkevich and Stoeckli equations were applied to obtain the micropore volume, W₀, and mean micropore width, L₀. The mesopore volume was obtained as the difference between the amount of N₂ adsorbed at a relative pressure of 0.95 and the W₀.

The total oxygen content of samples was obtained with an elemental CHNS-O Analyzer Flask (1112 Series) from Thermo Finigan. The pH_{PZC} of samples was determined from potentiometric titrations, as previously reported [29].

XRD patterns were recorded with a PAN analytical X'Pert PRO diffractometer using CuKα₁ radiation. JCPDS files were searched to assign the different diffraction lines observed. Diffraction patterns were recorded between 2° and 70° (2θ) for 30 min.

XPS measurements were performed with an ESCA 5701 from Physical Electronics equipped with MgKα X-ray source (hν = 1253.6 eV) and hemispherical electron analyzer. Survey and multi-region spectra were recorded at C_{1s}, O_{1s} and Fe_{2p}, or Co_{2p}, or Ni_{2p}, photoelectron peaks.

2.3. Experimental system

AMT degradation experiments were conducted in a UV laboratory reactor system 3 (UV Consulting Peschl). The reactor used was a 1000 mL cylindrical glass contactor equipped with a low-pressure mercury vapor lamp (TNN 15/32, nominal power 15W) that emitted monochromatic radiation at 254 nm. The rate of energy irradiated by the lamp was determined by actinometry, using a solution of 5 μM ATR as actinometer [30] and obtaining an energy of 1.28 × 10⁻⁴ Einsteins⁻¹ m⁻² for the lamp.

The superoxide radicals (O₂^{•-}) generated were determined by reaction with tetranitromethane (TNM), evaluating the formation of nitroform anions (C(NO₂)₃⁻) [31]. The appropriate amount of TNM was added to the solution irradiated in the presence of 250 mg L⁻¹ of gel at an initial concentration of 10⁻⁴ M, waiting for 20 min to allow the reaction of TNM and O₂^{•-} radicals to take place and then determining the amount of (C(NO₂)₃⁻) generated.

The influence of positive holes (h_{VB}⁺) on the action mechanism of xerogels was determined by conducting experiments in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), which acts as g⁺ scavenger. Thus, AMT photodegradation kinetics were studied in the presence of gel and EDTA, using initial concentrations in the reactor of 0.30 × 10⁻³ mol L⁻¹ AMT, 250 mg L⁻¹ gel, and 3 × 10⁻³ mol L⁻¹ EDTA.

2.4. Analytical methods

AMT concentrations in solution were determined by reverse-phase high-performance liquid chromatography (HPLC) using a chromatograph (Thermo-Fischer) equipped with UV8000 photodiode detector. The chromatographic column used was a Hypersil GOLD 250 × 4.6 mm. The mobile phase was water (pH 6, using phosphate buffer) in isocratic mode and an elution flow rate of 1 mL min⁻¹. The injection volume was 20 μL in all samples. The detector wavelength was 202 nm.

The concentration of the nitroform anions C(NO₂)₃⁻ was determined with a CECIL CE 7200 spectrophotometer at a wavelength of 350 nm. Dissolved oxygen was measured with a DO 6+ portable dissolved oxygen meter.

3. Results and discussion

3.1. Chemical and textural characterization of Fe(II), Co(II), and Ni(II) organic gels

Table 1 lists the textural characteristics of the organic xerogels and aerogels doped with transition metals. The organic xerogels were mainly mesoporous. The presence of metals increased the porosity of the xerogel with respect to the blank (X-Na). X-Ni had the highest S_{BET} (103 m² g⁻¹), W_0 (0.040 cm³ g⁻¹), and V_m (0.295 cm³ g⁻¹) values. These results suggest that the porous texture of xerogels depends on the nature of the metal salt, which affects the rate of polymerization that leads to the gel formation [32]. The pH of the initial mixture that gave rise to samples X-Ni, X-Co, and X-Fe was 6.2, 6.1, and 4.3, respectively. The differences in pH among the initial samples may explain the varied textural characteristics of the xerogels obtained. These results indicate that Ni and Co acetates are superior polymerization catalysts [32,33]. The cations of the acetates used, dissolved in water, formed the corresponding hexa-aquo complexes. The ionic radius of the hydrated cation was 2.43 Å for Na(H₂O)₆⁺, 2.12 Å for Fe(H₂O)₆²⁺, 2.08 Å for Co(H₂O)₆²⁺, and 2.05 Å for Ni(H₂O)₆²⁺. The larger size of the cation increased the gelation time, because weaker interactions were established between the particles of the polymer formed and the cations. Longer gelation and mobility time favors the overlapping of primary hydrogel particles and the formation of particle clusters. A greater overlapping also produces a larger volume and size of the holes between the particles, resulting in an increased pore size [34]. The results in Table 1 show that mean micropore size, (L_0), determined with N₂ augmented in the same order as the ionic radius of the hydrated cation: X-Ni < X-Co < X-Fe < X-Na. However, the samples had a larger number of micropores and mesopores with lower cation radius; hence, their micro- and mesopore volumes and consequently their surface area increased in the order X-Na < X-Fe < X-Co < X-Ni (Table 1). Similar results were previously obtained using different Cr, Mo, and W salts as polymerization catalysts in aerogel synthesis [16]. As shown in Table 1, Fe and Ni xerogels were less porous than the corresponding aerogels with the same baseline composition, as reported by other authors [35]. These results indicate that the drying method has a decisive influence on the dried polymer networks [36]. The organic aerogels had W_0 and V_m values, respectively, of 0.173 and 0.678 cm³ g⁻¹ for A-Fe and of 0.185 and 0.717 cm³ g⁻¹ for A-Ni. These values were much higher than those of their respective organic xerogels, which is related to the different drying procedure used. Thus, drying with supercritical CO₂ yields organic gels with larger surface area and micro- and mesopore volumes because it minimizes surface tension on the pores during solvent removal, reducing their collapse and preserving the porous texture created during gel synthesis.

Fe and Ni xerogel and aerogel samples underwent a process of carbonization in nitrogen atmosphere at 900 °C for 5 h. Table 1 shows that the carbonization process increased the microporosity of samples, augmenting their surface area. However, in the case of the aerogels, carbonization considerably reduced their mesoporosity.

As shown in Table 2, the pH_{PZC} value ranged between 3.1 and 3.6 for both xerogels and aerogels, demonstrating their acid nature. The surface basicity of the samples markedly increased after carbonization, with a pH_{PZC} value of around 7. This was mainly due to the removal of oxygenated surface groups at the high temperatures used during carbonization [19,37], as indicated by the low percentage oxygen values for the carbonized samples (Table 2).

Table 2 also displays the results of the elemental analysis of the prepared gels, showing the elevated percentage oxygen values of both xerogels and aerogels. These findings indicate the high concentration in these materials of oxygenated groups; which were mostly eliminated during the carbonization, as noted above. We highlight the low ash content of these materials (Table 2). Fig. 1a depicts the X-ray diffractograms of the organic xerogels. As observed, there was no diffraction peak corresponding to the metal present, indicating its wide dispersion on the xerogel surface. Fig. 1 also depicts the X-ray diffractograms of the gels containing iron (Fig. 1b) and nickel (Fig. 1c). As observed in Fig. 1b, only carbonized samples showed diffraction peaks. In the case of carbonized samples XC-Fe and AC-Fe, diffraction peaks were observed at 35.6° and 43.3°, respectively, and assigned to Fe₃O₄ (JCPDS 88-0866) and γ-Fe₂O₃ (JCPDS 39-1346). The peak centered at 44.7° (XC-Fe) is characteristic of metallic Fe (JCPDS 306-0696). Gels A-Fe and X-Fe showed no diffraction peaks corresponding to iron oxides.

Fig. 1c depicts the diffractograms of gels containing nickel. As in the case of the iron gels, diffraction peaks corresponding to Ni species were only detected in the carbonized samples. Thus, samples AC-Ni and XC-Ni showed diffraction peaks at 44.6° and 51.9°, respectively, indicating the presence of metallic Ni (JCPDS 04-0850).

The nature of the surface oxygen groups was determined by deconvolution of the XPS spectra of O_{1s} for each sample (Table 3). The surface oxygen was mainly distributed as -C=O)-OH (oxygen of the carbonyl group present in lactones, anhydrides, and oxygen atoms of hydroxyl groups) and -C-O-C- (oxygen atom in lactones and anhydride). The proportion of -C-O-C- groups was higher than that of -C=O)-OH groups in all samples. The X-Ni sample showed the highest percentage of -C=O)-OH groups (24.2%) among all study samples.

3.2. Determination of electrical properties

The electrical properties of the studied materials were analyzed by obtaining the diffuse reflectance spectra (DRS), allowing determination of the band-gap or forbidden band energy [38–40]. The analysis was based on the Kubelka-Munk theory, which assumes that the radiation reaching a dispersing medium simultaneously undergoes processes of absorption and dispersion. Hence, the reflected radiation can be defined as a function of absorption (k) and dispersion (s) constants, as shown in Eq. (1):

$$F(R) = \frac{[1 - R_{\infty}]}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (1)$$

where $F(R)$ is the Kubelka-Munk function, corresponding to the absorbance, R_{∞} is the absorbance of a sample with infinite width with respect to a standard (barium sulfate) for each measured wavelength, k is the absorption coefficient, and s is the dispersion coefficient. Assuming a constant material dispersion in the studied

Table 1
Textural characteristics of organic xerogels and aerogels.

Sample	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	W_p^b ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_m^c ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	E_p^d (kJ mol^{-1})	L_p^e (nm)
X-Na	2	0.002	0.030	6.7	3.60
X-Co	68	0.031	0.194	10.3	2.34
X-Fe	27	0.012	0.089	8.8	2.73
X-Ni	103	0.040	0.295	12.1	1.99
A-Fe	388	0.173	0.678	9.8	2.44
A-Ni	407	0.185	0.717	12.4	1.93
XC-Fe	338	0.134	0.225	21.5	1.07
XC-Ni	382	0.144	0.230	20.7	1.16
AC-Fe	568	0.221	0.396	21.1	1.11
AC-Ni	637	0.249	0.371	23.5	0.89

^a Surface area determined by N_2 adsorption isotherms at -196°C .^b Micropore volume from DR equation applied to N_2 adsorption isotherms at -196°C .^c Mesopore volume from N_2 adsorption isotherms at -196°C .^d Characteristic adsorption energy from DR equation applied to N_2 adsorption isotherms at -196°C .^e Mean micropore width from DR equation applied to N_2 adsorption isotherms at -196°C .**Table 2**
Gel characterization, pH_{ZPC} , E_g , ash content, and elemental analysis.

Sample	pH_{ZPC}	E_g (eV)	Ash (%)	Elemental analysis (%)		
				C	H	O
X-Na	3.6	3.81	0.1	59.2	3.3	37.4
X-Co	3.6	3.78	0.7	58.4	3.3	37.6
X-Fe	3.5	3.74	1.1	57.6	3.2	38.1
X-Ni	3.4	3.66	1.0	63.5	3.5	32.0
XC-Fe	7.3	4.35	2.1	93.8	0.2	3.9
XC-Ni	7.0	4.16	2.0	89.6	0.5	7.9
A-Fe	3.1	3.75	0.5	59.8	3.3	36.4
A-Ni	3.6	3.69	0.5	61.6	4.0	33.9
AC-Fe	7.1	4.47	0.8	89.1	0.4	9.7
AC-Ni	6.9	4.44	1.7	89.5	0.3	8.5

wavelength range, Eq. (1) depends on the absorption coefficient alone, transforming Eq. (1) into Eq. (2):

$$F(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \alpha \quad (2)$$

It has been demonstrated in different transition mechanisms that the energy of incident photons and the band-gap (E_g) of the material are related in the absorption process as follows (Eq. (3)):

$$\alpha \times h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

where α is the linear absorption coefficient of the material, h is Planck's constant ($4.136 \times 10^{-15} \text{ eV s}^{-1}$), C is the model adjustment constant, $h\nu$ is the photon energy (eV), E_g is the band-gap energy (eV), and n is the constant for the type of optical transition, with values of $n=2$ for permitted indirect transitions, $n=3$ for forbidden indirect transitions, $n=1/2$ for permitted direct transitions, and $n=3/2$ for forbidden direct transitions. Eq. (4) is then obtained by substituting Eq. (2) in Eq. (3):

$$(F(R) \times h\nu)^{\frac{1}{n}} = C(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Based on Eq. (4), it was possible to represent $(F(R) \times h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ and the E_g value could be obtained. A value of $n=1/2$ was considered for permitted direct transitions, as suggested by other authors [41]. The adjustment error was minimized by conducting double linear fitting and obtaining the E_g value as the cutoff point of both lines [42]. As an example, Fig. SM 1 depicts the determination of E_g for nickel aerogel (A-Ni).

Table 2 exhibits the results obtained for the study samples. According to the E_g values obtained, which were $<4 \text{ eV}$ in all cases, the organic gels (xerogels and aerogels) behaved as semiconductor materials and therefore as photoactive materials in the presence of UV radiation. Interestingly, the band-gap value of each aerogel was very close to that of the corresponding xerogel. In xerogels,

the band-gap ranged between 3.66 eV for X-Ni and 3.81 eV for X-Na. Band-gap values decreased in the order X-Na>X-Co>X-Fe>X-Ni and depended on the surface and structural properties of the semiconductors. No relationship was found between the band-gap values and textural characteristics of the xerogels (Table 1). However, their band-gap values were found to be related to their chemical properties: as observed in Table 3, the order of their content of $-\text{C}=\text{O}/-\text{OH}$ groups was the opposite of the order of their band-gap values, with X-Ni having the highest content (24.2 %). Milowska et al. [43] reported that the presence of $-\text{COOH}$ and $-\text{OH}$ groups can alter the electrical properties of materials, introducing "impurity" bands around Fermi level and reducing the energy between LUMO and HOMO orbitals. The presence of oxygen atoms also facilitates the promotion of a larger number of electrons to the conduction band through the formation of carbon-oxygen bonds and of new molecular orbitals in the system [2,44].

The crystallinity of a material plays an important role in its photocatalytic activity, besides its specific surface area. Sifontes et al. [45] evaluated the effect of carbonization temperature on the band-gap of various synthesized CeO_2 samples, finding that an increase in temperature from 350 to 960°C increased the band-gap from 3.02 to 3.41 eV, augmenting the crystal size.

The presence of 3d transition metals (Fe, Co, and Ni) in organic xerogels reduced the band-gap with respect to X-Na xerogel, as shown in Table 2. This is due to delocalized states in transition metals, which contribute to the formation of new energy bands by hybridization with 2p states of oxygen. These energy bands constitute new energy levels in the band-gap or form hybrid states with the valence or conduction layer, contributing to band-gap reduction and favoring the formation of photogenerated electron-positive hole pairs and photocatalysis [46]. Although new energy states are formed between valence and conduction bands in all three studied metals, hybrid states also arise in the valence layer in the case of

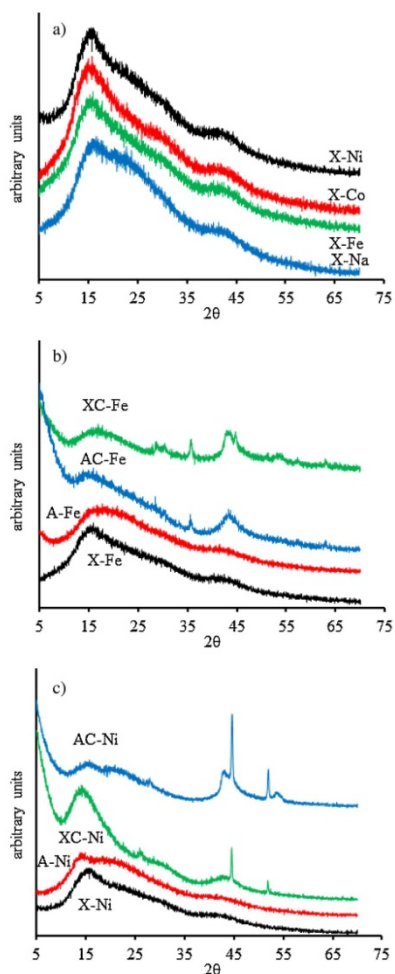


Fig. 1. (a) XRD patterns of organic xerogels. XRD patterns of metal-doped organic gels and their carbonized derivatives. (b) Fe; (c) Ni.

Ni, increasing the electron density, decreasing the band-gap of the material, and favoring the promotion of electrons to higher energy bands [47].

As observed in Table 2, the band-gap of gels markedly increases after carbonization, reaching values superior to those corresponding to a semiconductor material (>4 eV). This rise in the forbidden energy band is due to the removal of oxygenated groups from gels by carbonization (Table 2), which reduces the number of molecular orbitals and therefore augments the energy difference between LUMO and HOMO orbitals.

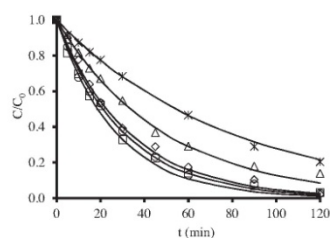


Fig. 2. Removal kinetics of AMT at 25 °C with the UV/organic xerogel system as a function of treatment time. [AMT]₀ = 0.30 mM, T = 25 °C. (*) Direct photolysis; (Δ) X-Na; (○) X-Co; (□) X-Fe; (◇) X-Ni.

Table 3
Deconvolution of O1s XPS spectra of the organic and carbon gel samples (%).

Sample	—C=O)—OH 532.2 ± 0.2 eV	—C—O—C— 533.1 ± 0.2 eV	H ₂ O 535.1 ± 0.4 eV
X-Na	16.6	65.3	18.1
X-Co	18.0	66.2	15.8
X-Fe	20.4	60.1	19.5
X-Ni	24.2 (28.4 ^a , 29.6 ^b)	51.2 (49.2 ^a , 51.9 ^b)	24.6 (22.4 ^a , 18.5 ^b)
XC-Fe	7.9	38.0	54.1
XC-Ni	9.6	36.6	53.8
A-Fe	19.9	51.1	29.0
A-Ni	22.6	46.4	31.0
AC-Fe	10.3	30.8	58.9
AC-Ni	11.7	33.7	54.6

^a At 45 min irradiation.

^b At 90 min irradiation.

3.3. AMT photodegradation by UV radiation in the presence of organic gels

Fig. 2 depicts AMT photodegradation kinetics by UV radiation and by the simultaneous use of UV radiation and organic xerogels. There was a marked increase in the removal rate when the process was conducted in the presence of organic xerogels doped with transition metals. Based on the photodegradation kinetics obtained, we calculated the total removal rate constants of AMT removal ($k_{UV/GEL}$) (Table 4). The rate constant $k_{UV/GEL}$ was obtained by using first order kinetics. The time to degrade 90% AMT decreased with the use of transition metal-doped xerogels, obtaining the shortest time, 62.1 min, with the X-Ni sample. The total removal rate constant of AMT confirmed the increased AMT photodegradation rate in the presence of xerogels (Fig. 2).

AMT photooxidation by the simultaneous use of UV radiation and organic gels is a complex process. AMT is degraded not only by the hydroxyl and superoxide radicals generated in the interaction of UV radiation with organic gel but also by direct AMT photolysis and adsorption on the organic gel in the medium. The reduction in AMT concentration can therefore be described as the result of three processes in combination: (a) direct photolysis; (b) adsorption, and (c) the synergic effect produced by the presence of the gel. This synergic effect has a positive sign if it favors AMT degradation, is equal to zero if it does not affect the process, and has a negative sign if it inhibits AMT degradation. Accordingly, AMT removal in the presence of gel can be mathematically described by the following equation:

$$\begin{aligned}
 -V_{UV/GEL} &= -\frac{d[AMT]}{dt} = -(V_{UV} + V_{ADS} + V_{SE}) \\
 &= -(k_{UV} + k_{ADS} + k_{SE}) \times [AMT]
 \end{aligned}
 \quad (5)$$

where k_{UV} is the AMT removal rate constant due to direct photolysis, k_{ADS} is the rate constant of the adsorption process, and k_{SE} expresses the influence on $k_{UV/GEL}$ of the presence of gel in the medium (synergic effect). Calculation of the k_{SE} value and its sign therefore requires separate determinations of the contribution of direct photolysis and adsorption to the global removal process.

The percentage removal due to the synergic effect of the gels was calculated by subtracting adsorptive and photolytic contributions from the total percentage removal in the UV/GEL system (Eq. (6)). Table 4 shows the results obtained at 45 min of treatment.

$$\%SE_{UV/GEL} = \%D_{UV/GEL} - \%A_{GEL} \quad (6)$$

where $\%SE_{UV/GEL}$ is the percentage AMT removal due to the synergic effect produced by the presence of the gel during exposure to UV radiation, $\%D_{UV/GEL}$ is the total AMT degradation in the UV/GEL photocatalytic process, $\%D_{UV}$ is the percentage AMT degradation by direct photolysis, and $\%A_{GEL}$ is the percentage AMT removed by adsorption on organic gel.

The results in Table 4 indicate that $k_{UV/GEL}$ decreased in the order: X-Ni > X-Fe > X-Co > X-Na, passing from $37.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (X-Ni) to $20.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (X-Na). The percentage removal also decreased in the same order, reaching 77.6% for Ni xerogel and 63.3% for Na xerogel at 45 min (Table 4).

As observed, the order of variation of the k_{SE} rate constant was the same as that of the $k_{UV/GEL}$ constant. Likewise, the percentage removal of X-Ni was higher, given the synergic effect (24.4% at 45 min) and the lower adsorptive contribution to the AMT removal process. The lowest percentage removal and smallest adsorptive and synergic contributions were obtained with xerogel X-Na.

This synergic effect can also be quantified by calculating synergic factor R [48,49], i.e., the ratio between the photodegradation kinetics constant in the presence of the gel and the sum of photolysis and adsorption constants according to Eq. (7):

$$R = \frac{k_{UV/gel}}{k_{UV} + k_{ads}} \quad (7)$$

$R > 1$ indicates a synergic effect, while $R < 1$ indicates an inhibition of pollutant photodegradation in the presence of the material.

Among the organic xerogels studied, the synergic factor was higher with X-Ni (2.0) than with Ni and Fe aerogels. The synergic effect virtually disappeared in carbonized samples, which had synergic factor values ≤ 1.0 (Table 4).

Fig. 3 depicts the time course of the synergic contribution to global AMT removal as a function of irradiation time. As observed, the synergic contribution for xerogels increased up to a maximum at 45 min irradiation and then decreased to virtually zero at 120 min. The synergic effect was evaluated in the absence of the adsorption process by conducting experiments in which the organic xerogel was saturated with AMT (Fig. SM 2). The Fe xerogel showed $k_{SE} = 14.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, indicating that the synergic effect

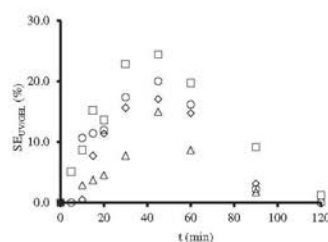


Fig. 3. Percentage AMT removal by the synergic effect produced by the presence of gel during exposure to UV radiation as a function of treatment time. $[AMT]_0 = 0.30 \text{ mM}$, $T = 25^\circ \text{C}$. (Δ) X-Na; (\circ) X-Co; (\square) X-Fe; (\diamond) X-Ni.

was maintained in the saturated xerogel. The global percentage AMT degradation was 70.8% in the UV/GEL photocatalytic process ($D_{UV/GEL}$) at 45 min of treatment, with 30.3% being due to the synergic effect produced by the presence of gel during UV radiation exposure ($\%SE_{UV/GEL}$).

The above variables were all markedly reduced with the use of aerogels rather than xerogels. As shown in Table 4 and Fig. SM 3, the use of aerogels (A-Ni or A-Fe) instead of the corresponding xerogels produced a mean reduction of $6.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ in the total degradation rate constant and a decrease in synergic effect values. The percentage degradation was also lower (Table 4), indicating that the drying time in the synthesis process affects the photocatalytic activity of the material [36].

As observed in Table 2, band-gap values for non-carbonized gels were $< 4 \text{ eV}$; therefore, they behaved as photoactive materials in the presence of UV radiation. Lower E_g values corresponded to higher $k_{UV/GEL}$ and k_{SE} values (Table 4). X-Ni showed the lowest E_g (3.66 eV) and the highest synergic rate ($18.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) and synergic percentage degradation (24.4%). The E_g values of carbonized gels were $> 4 \text{ eV}$; therefore, these materials were not photoactive and the synergic component was virtually null in the AMT photodegradation process (Table 4).

3.4. Determination of the reaction mechanism

Velo-García et al. [2] proposed a mechanism to explain the photoactivity of activated carbons. The photons from UV light reach the materials and generate electron-positive hole pairs through their irradiation with sufficient energy to promote electrons from the valence band to the conduction band. The photogenerated electrons can spread through graphene layers and reach molecules of the adsorbed compound and oxygen molecules. In the latter case, these electrons can reduce the adsorbed O_2 to form the superoxide

Table 4
Reaction rate constants and synergic contribution to AMT degradation by UV/organic gels and carbonized gels system. $[AMT]_0 = 0.30 \text{ mM}$, $[Catalyst] = 250 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$.

Sample	$t_{90\%}$ min	$k_{UV/GEL} 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k_{ADS} 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k_{SE} 10^3 \text{ min}^{-1}$	R	$D_{UV/GEL}$ (% 45 min)	A_{GEL} (% 45 min)	$SE_{UV/GEL}$ (% 45 min)
X-Na	111.7	20.6	1.8	6.0	1.4	63.3	7.8	15.0
X-Co	75.4	30.6	5.9	11.9	1.6	71.1	13.6	17.1
X-Fe	70.0	32.9	6.0	14.1	1.8	76.8	16.3	20.0
X-Ni	62.1	37.1	5.6	18.7	2.0	77.6	12.7	24.4
A-Fe	86.7	26.3	8.7	4.8	1.2	69.1	16.2	12.4
A-Ni	75.0	30.7	8.0	9.9	1.5	75.2	12.3	22.5
XC-Ni	77.4	29.7	13.2	3.7	1.1	70.7	26.2	4.1
AC-Ni	99.4	23.2	13.4	-	0.9	64.3	24.0	-
XC-Fe	97.2	24.0	11.1	-	1.0	69.5	27.6	1.4
AC-Fe	106.2	21.7	12.7	-	0.9	61.2	19.8	0.9

$k_{UV} = 12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,
 $D_{UV} = 40.5$ (% 45 min).

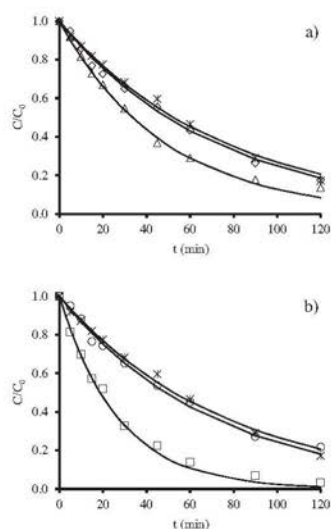
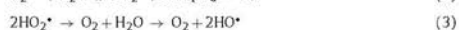
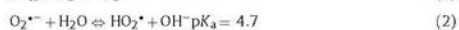


Fig. 4. AMT removal kinetics at 25 °C with the UV/organic xerogel system as a function of treatment time in presence and absence of EDTA. $[AMT]_0 = 0.30$ mM, $T = 25$ °C. (a) (x) Direct photolysis; (Δ) X-Na; (\circ) X-Na+EDTA. b) (\square) X-Ni; (\circ) X-Ni+EDTA.

radical (O_2^-), which may react with the water molecule, triggering the formation of more oxidizing radical species [50] that will interact with the compound, contributing to its degradation (Reactions (1)–(3)).



The positive holes (h^+_{VB}) are directly responsible for the generation of hydroxyl radicals by capturing the water molecule (Reaction (4)).



The reaction mechanism was first investigated by determining the influence of positive holes using AMT photodegradation experiments in the absence and presence of EDTA. Photodegradation kinetics were analyzed and the effectiveness of photocatalysts was evaluated according to the levels of AMT removal at different irradiation times. Fig. 4 depicts, as an example, the results obtained for UV/X-Na and UV/X-Ni systems. As observed in both cases, addition of EDTA to the UV/xerogel system reduced the AMT photodegradation rate. In the case of X-Ni, the total removal rate constant decreased from $37.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ to $14.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, a similar value to that obtained with direct photolysis, $12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. These results corroborate that the xerogels act as photoactive materials and that the suppression of positive holes totally inhibits their photocatalytic role in AMT degradation.

Fig. 5 depicts the results obtained in the presence of tetranitromethane (TNM), showing that the presence of the two organic xerogels during photodegradation increased the concentration of superoxide radicals, the concentration of superoxide radicals generated was superior with X-Ni than with X-Na. The maximum O_2^-

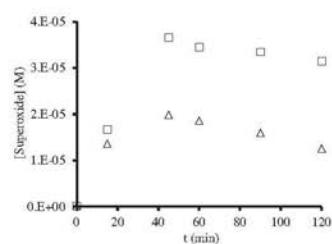


Fig. 5. Formation of superoxide radicals. (Δ) X-Na; (\square) X-Ni.

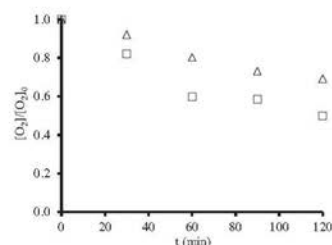


Fig. 6. Time course of dissolved oxygen in the UV/xerogel system. (Δ) X-Na; (\square) X-Ni.

generation was reached at 45 min of irradiation, when the maximum photocatalytic activity was observed (Fig. 3), evidencing that the generation of superoxide radicals positively contributed to AMT photodegradation. This was confirmed by conducting experiments to determine the time course of dissolved oxygen in the solution. Fig. 6 depicts the results obtained, showing that longer irradiation times, regardless of the sample considered, progressively reduced the oxygen concentration, corroborating the reaction mechanism by which superoxide radicals are formed (Fig. 7).

In order to determine the surface chemistry transformation of xerogels during irradiation, XPS analyses were conducted on xerogel samples subjected to UV radiation for different times (Table 3). We highlight that a small fraction of oxygenated groups present on the xerogel surface transformed into other groups during irradiation. For example, the results for X-Ni in Table 3 show a slight increase in the percentage of oxygen that forms part of the $-C=O-OH$ groups at 45 min irradiation, passing from 24.2 to 28.4%, a decrease of 2% in the percentage of oxygen that forms $-C-O-C-$ groups; and $\approx 2\%$ reduction in the percentage that forms the H_2O molecule. At the longer irradiation time of 90 min, the percentage of the oxygen that forms part of the $-C=O-OH$ groups continued rising and that corresponding to the water molecules continued decreasing. These variations in the percentage oxygen of the gels indicate slight changes on their surface with irradiation. These modifications may be due to the oxidation of these oxygenated groups by the positive holes or their reduction by the electrons generated (Fig. 7). The fact that the global balance of oxygenated groups remained constant during irradiation suggests that the carbon matrix of xerogels was not attacked by the oxidizing oxygenated species, mainly hydroxyl radicals, which were formed during irradiation (Fig. 7).

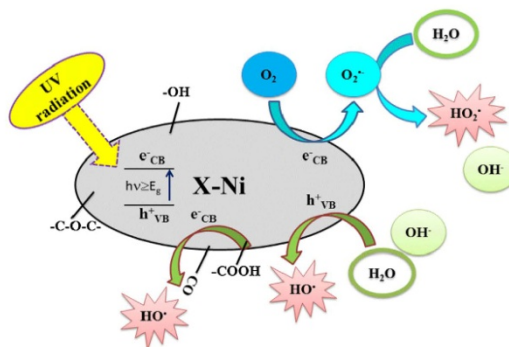


Fig. 7. Mechanism proposed for the action of organic gels as photocatalysts.

5. Conclusions

The porous texture of xerogels depends on the nature of the metal salt, which affects the polymerization rate that leads to the gel formation, with Ni and Co acetates being the best polymerization catalysts.

The mean micropore size of xerogels increases in the same order as the ion radius of the hydrated cation: X-Ni < X-Co < X-Fe < X-Na; however, the number of micropores and mesopores increases with the reduction in cation radius. Hence, their micro- and mesopore volumes and, consequently, their surface area, increase in the order X-Na < X-Fe < X-Co < X-Ni. Carbonization increases the microporosity of samples, augmenting their surface area.

In non-carbonized gels, the band-gap ranges between 3.66 eV for X-Ni and 3.81 eV for X-Na and is related to the chemical properties of these materials. Higher concentrations of C=O/OH groups increases the number of bands at Fermi level, which reduces LUMO–HOMO energy and decreases the band-gap energy. Carbonization augments the band-gap of the material to >4 eV through the removal of numerous surface oxygen groups.

The reduction in AMT concentration during irradiation is attributable to the combination of adsorption, direct photolysis, and gel-induced synergic effect. The synergic rate constant decreases in the order: X-Ni > X-Fe > X-Co > X-Na. These results are related to the differences in band-gap energy, which increase in the reverse order.

The presence of xerogels during AMT photodegradation promotes the generation of superoxide and hydroxyl radicals through the photogeneration of electron–positive hole pairs. These pairs can also oxidize and reduce part of the oxygenated groups present on the surface of the xerogels.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by the *Ministerio de Ciencia e Innovación* (Spain) and FEDER (Projects CTQ2011-29035-C02-01 and CTQ2011-29035-C02-02).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.044>

References

- [1] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.M. Abdel daiem, R. Ocampo-Pérez, *Appl. Catal. B Environ.* 126 (2012) 100–107.
- [2] I. Vello-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, *Appl. Catal. B Environ.* 142 (2013) 694–704.
- [3] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 311–330.
- [4] C.M. Teh, A.R. Mohamed, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 1648–1660.
- [5] A.Y. Shan, T.L.M. Ghazi, S.A. Rashid, *Appl. Catal. A Gen.* 389 (2010) 1–8.
- [6] C.A. Leon, L.R. Radovic, in: P.A. Throver (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, 24, Marcel Dekker, New York, 1994, pp. 213–310.
- [7] T.T. Lim, P.S. Yap, M. Srinivasan, A.G. Fane, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 41 (2011) 1173–1230.
- [8] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 209–219.
- [9] T. Cordero, C. Duchamp, J.M. Chovelon, C. Ferronato, J. Matos, *J. Photochem. Photobiol. A* 191 (2007) 122–131.
- [10] M.H. Baek, W.C. Jung, J.W. Yoon, J.S. Hong, Y.S. Lee, J.K. Suh, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 469–477.
- [11] B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, *Appl. Catal. B Environ.* 41 (2003) 427–433.
- [12] M. Toyoda, Y. Nanbu, T. Kito, M. Hirano, M. Inagaki, *Desalination* 159 (2003) 273–282.
- [13] R. Leary, A. Westwood, *Carbon* 49 (2011) 741–772.
- [14] R.W. Pekala, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221–3227.
- [15] R.W. Pekala, C.T. Alvino, J.D. Lemey, *J. Non-Cryst. Solids* 125 (1990) 37–75.
- [16] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodríguez-Castellón, *Appl. Catal. A Gen.* 183 (1999) 345–356.
- [17] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, *Carbon* 43 (2005) 455–465.
- [18] H. Rotter, V. Landau, M. Carrera, D. Goldfarb, M. Herskowitz, *Appl. Catal. B Environ.* 47 (2004) 111–126.
- [19] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, *Appl. Catal. B Environ.* 69 (2006) 93–100.
- [20] T. Oesterreich, U. Klaus, M. Volk, B. Neidhart, M. Spitteller, *Chemosphere* 38 (1999) 379–392.
- [21] C. Castaldi, S. Rafiqah, G. Mailhot, M. Sarakha, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 97–103.
- [22] A. Da Pozzo, C. Merli, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillias, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 7–11.
- [23] M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, C. Moreno-Castilla, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 472–477.
- [24] T. Mugadza, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2606–2613.
- [25] N. Watanabe, S. Horikoshi, A. Kawasaki, H. Hidaka, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2320–2326.
- [26] J. Andersen, M. Pelaez, L. Guay, Z. Zhang, K.N. O'shea, D.D. Dionysiou, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 569–575.
- [27] F. Orellana-García, M.A. Álvarez, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *Chem. Eng. J.* 267 (2015) 182–190.
- [28] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *Langmuir* 20 (2004) 9217–9222.
- [29] C. Moreno-Castilla, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* 20 (2004) 8142–8148.
- [30] S. Canonica, I. Meunier, U. von Gunten, *Water Res.* 42 (2008) 121–128.
- [31] J. Rabani, W.A. Molac, M.S. Matheson, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 53–70.
- [32] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, *Langmuir* 19 (2003) 5650–5655.
- [33] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard, *Carbon* 42 (2004) 3217–3227.

- [34] S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10365–10372.
- [35] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Béguin, J.P. Pirard, *Carbon* 43 (2005) 2481–2494.
- [36] O. Czakkel, K. Marthi, E. Geissler, K. László, *Micropor. Mesopor. Mater.* 86 (2005) 124–133.
- [37] U. Zielke, J. Hutterer, W.P. Hoffman, *Carbon* 34 (1996) 983–998.
- [38] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948) 448–457.
- [39] P. Kubelka, F. Munk, *Einbeitrag zur Optik der farbanstriche*, *Z. Tech. Phys. (Leipzig)* 12 (1931) 593–601.
- [40] R. López, R. Gómez, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1–7.
- [41] T.S. Chen, S.E. Chiou, S.T. Shue, *Thin Solid Films* 528 (2013) 86–92.
- [42] G.H. Chan, B. Deng, M. Bertoni, J.R. Ireland, M.C. Hersan, T.O. Mason, R.P. Van Duyne, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8264–8272.
- [43] K.Z. Milowska, J.A. Majewski, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 194704–194714.
- [44] H. Tamon, M. Okazaki, *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 181–187.
- [45] A.B. Sifontes, M. Rosales, F.J. Méndez, O. Oviedo, T. Zoltan, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1–9.
- [46] Y. Wang, R. Zhang, J. Li, L. S. Lin, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (46) (2014) 1–8.
- [47] D. Singh, N. Singh, S.D. Sharma, C. Kant, C.P. Sharma, R.R. Pandey, K.K. Saini, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 58 (2011) 269–276.
- [48] J. Matos, M. Hofman, R. Pietrzak, *Carbon* 54 (2013) 460–471.
- [49] L. Gu, Z. Chen, C. Sun, B. Wei, X. Yu, *Desalination* 263 (2010) 107–112.
- [50] H.P. Boehm, *Carbon* 50 (2012) 3154–3157.



King Saud University
Arabian Journal of Chemistry

www.ksu.edu.sa
www.sciencedirect.com



ORIGINAL ARTICLE

Influence of operational parameters on photocatalytic amitrole degradation using nickel organic xerogel under UV irradiation

Miguel A. Álvarez^a, Francisco Orellana-García^a, M. Victoria López-Ramón^{a,*}, José Rivera-Utrilla^b, Manuel Sánchez-Polo^b

^a Department of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of Experimental Science, University of Jaen, 23071 Jaen, Spain

^b Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, 18071 Granada, Spain

Received 16 June 2016; accepted 11 October 2016

KEYWORDS

Ni xerogel;
Amitrole;
Photodegradation;
Catalysis

Abstract The objectives of this study were to analyze the influence of different operational variables and to determine the time course of total organic carbon (TOC) and medium toxicity during amitrole (AMT) photodegradation in the presence of Ni xerogel (X-Ni) as photocatalyst. A further study objective was to analyze the influence of the type of water on the photodegradation process. Results show that the degradation rate is directly proportional to the initial X-Ni concentration up to a maximum of 250 mg/L with a slight decrease thereafter, indicating progressive photon absorption saturation of the catalyst for a given incident radiation flow. At concentrations close to 250 mg/L X-Ni, the AMT photodegradation rate is not affected by further increases in X-Ni concentration. In addition, AMT photolysis is highly pH-dependent and is generally favored at pH values at which AMT is in its ionic form. The increase observed in AMT degradation rate under alkaline conditions can be attributed to the higher generation of HO[•] radicals. The presence of chloride reduces the AMT degradation rate, because Cl⁻ anions behave as h⁺ and HO[•] radical scavengers. The degradation rate is also decreased by addition to the medium of organic matter, which acts as a filter. The behavior of TOC removal kinetics during AMT degradation in the presence of X-Ni is similar to that observed for AMT degradation kinetics. Finally, we highlight that photocatalysis is more effective in ultrapure water than in wastewater or tap water. In all systems, the optimal catalyst concen-

Abbreviations: AMT, amitrole; AOPs, Advanced Oxidation Processes; BET, Brunauer-Emmett-Teller; DR, Dubinin-Radushkevich; HPLC, high performance liquid chromatography; LP, low-pressure; MP, medium-pressure; NOM, natural organic matter; pH_{PZC}, pH of the point zero charge; TNM, tetranitromethane; TOC, total organic carbon; UV, ultraviolet; X-Ni, nickel xerogel.

* Corresponding author. Fax: +34 953211876.

E-mail address: mvlro@ujaen.es (M.V. López-Ramón).

Peer review under responsibility of King Saud University.



Production and hosting by Elsevier

<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.005>

1878-5352 © 2016 The Authors. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University.
This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Please cite this article in press as: Álvarez, M.A. et al., Influence of operational parameters on photocatalytic amitrole degradation using nickel organic xerogel under UV irradiation. Arabian Journal of Chemistry (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.005>

tration is 250 mg/L. The medium toxicity increases with longer treatment time, indicating the formation of by-products that are smaller than AMT and can more readily penetrate the cell.

© 2016 The Authors. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

Amitrole (AMT) is a non-selective herbicide with a very wide spectrum of activity against annual and perennial broad leaf and grass type weeds. It is sometimes used instead of prohibited herbicides and is extensively employed for weed control in agriculture and along roadsides and railways (Catastini et al., 2004; Da Pozzo et al., 2005; Oesterreich et al., 1999). Due to its high solubility, relatively high AMT levels can be found in surface water and contribute to ground-water contamination *via* leaching. AMT has been reported to be an endocrine disruptor and possible carcinogen (Andersen et al., 2013; Da Pozzo et al., 2005; Mugadza and Nyokong, 2010; Watanabe et al., 2005). Increasingly strict environmental restrictions in the presence of these compounds in effluents and natural systems require treatment technologies that minimize environmental risks at a reasonable cost.

Advanced Oxidation Processes (AOPs) are promising technologies for the removal of organic compounds resistant to biological treatments. They include photocatalytic processes that involve the use of luminous radiation capable of electronically activating the catalyst; the energy content of this radiation must be in the visible or ultraviolet (UV) region. Moreover, the photocatalyst should be made of a semiconductor material with an electron structure capable of generating electron/hole pairs after irradiation at a given wavelength. The electron/hole pairs promote the formation of highly reactive radical species that participate in the pollutant degradation. These radicals result from reduction and oxidation reactions when promoted by the electron and by the positive hole generated, respectively (Ahmed et al., 2011; Rivera-Utrilla et al., 2012; Velo-Gala et al., 2013).

TiO₂ is one of the most widely used photocatalysts in water treatments, either alone or in combination with others that act as dopers and/or material supports (Ahmed et al., 2011; Leon and Radovic, 1994; Shan et al., 2010; Teh and Mohamed, 2011). However, there are drawbacks to the use of these materials, including the following: (i) their difficult removal from the treated effluent, (ii) the need for their recovery and reutilization, (iii) their reduced percentage solar spectrum radiation absorption, and (iv) their high electron/hole recombination level. Recent studies have centered on photocatalysis processes that reduce these shortcomings, including the preparation of semiconductors that have a large surface area or are placed on porous carbon materials (Baek et al., 2013; Cordero et al., 2007; Leary and Westwood, 2011; Li Puma et al., 2008; Lim et al., 2011; Rivera-Utrilla et al., 2012; Tryba et al., 2003). The textural and chemical properties of activated carbons improve the performance of photocatalytic processes when used as photocatalyst supports, largely attributable to the increased contact surface between photocatalyst and pollutant (Figueiredo and Pereira, 2010; Matos et al., 2009; Rodriguez-

Reinoso, 1998; Wang et al., 2007). In these cases, carbon plays a mere support function, although it was recently demonstrated (Haro et al., 2012; Velasco et al., 2012; Velasco et al., 2013) that activated carbons may act as photocatalysts under the action of UV light, which constitutes a new and promising approach to pollutant treatment. Garcia-Cruz et al. (2014) studied the immobilization of nickel (Ni) on various carbon supports and its application as electrocatalyst to oxidize propargyl alcohol in alkaline medium. The results revealed the importance of the phase of the metal within the carbon structure, with nanoparticles Ni yielding the highest performances. The combined effect of UV radiation and carbon has been widely studied by Velo-Gala et al. (2013), who analyzed the effectiveness of four commercial carbons to remove sodium diatrizoate in the presence of UV radiation. The results demonstrated that the catalytic contribution exceeds 53% after 1 min of treatment. This catalytic activity is increased in samples with higher percentage surface oxygen, mainly when this is formed by ester/anhydride groups and carbon atoms with sp² hybridization.

There have been few studies on herbicide removal from water by photocatalysis (Andersen et al., 2013; Catastini et al., 2004; Mugadza and Nyokong, 2010; Watanabe et al., 2005). Orellana et al. (2016) analyzed AMT photocatalytic degradation in aqueous solution in the presence of organic aerogels and xerogels doped with different transition metals. The results suggest that the positive holes generated in the valence band and the electrons that promote the conduction band play an essential role in the mechanism by which xerogels promote AMT photodegradation. Band-gap energy values are closely related to the presence of —C—O—OH groups in the structure of the gels. Thus, Ni xerogel (X-Ni) has the highest —C—O—OH group content and photocatalytic activity.

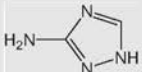
With this background, the objectives of the present study were as follows: to determine the influence of different operational variables on the photodegradation process, including the initial herbicide and catalyst concentrations, medium pH, ionic strength, natural organic matter (NOM), light intensity, and the presence of TiO₂; to analyze the time course of total organic carbon (TOC) and medium toxicity during AMT photodegradation with Ni xerogel; and to establish the influence of the type of water (ultrapure, tap, and wastewater). Determination of these parameters is essential for the correct design of technological applications of this photocatalytic process.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

All chemical reagents used in this study (amitrole, hydrochloric acid, monobasic sodium phosphate, dibasic sodium phos-

Table 1 Chemical properties of amitrole.

Structure	Molecular formula	Molecular weight g/mol	Solubility in water mg/L	pK ₁	pK ₂
	C ₂ H ₄ N ₄	84.1	28 × 10 ⁴	4.3	10.4

phate, sodium hydroxide, and phosphoric acid) were of high purity analytical grade and supplied by Sigma-Aldrich. All solutions were prepared with ultrapure water obtained with Milli-Q equipment (18.2 M Ω cm). Table 1 exhibits some chemical properties of AMT. The speciation diagram of AMT as a function of solution pH and its pK_a values was previously determined by potentiometric titration (Orellana et al., 2015). Thus, AMT can exist in protonated, neutral, or deprotonated state depending on the solution pH (virtually protonated at pH \leq 3, neutral at pH 6–9, and completely deprotonated at pH \geq 12), and its pK_a values are 4.3 and 10.4 (Orellana et al., 2015) (Table 1).

2.2. Materials

A nickel organic xerogel (X-Ni) was used for this study. The procedure for the preparation of X-Ni has been described elsewhere (Orellana et al., 2016). The organic gel was characterized by N₂ adsorption at –196 °C using an Autosorb 1 analyzer from Quantachrome. The BET surface area was 103 m²/g, and its micropore volume was 0.040 cm³/g with mean micropore width of 1.99 nm from DR and Stoeckli equations. The mesopore volume, obtained from the difference between the amount of N₂ adsorbed at a relative pressure of 0.95 and the micropore volume, was 0.295 cm³/g. The pH of the point of zero charge (pH_{PZC}) of X-Ni was 3.4, obtained from potentiometric titrations (Orellana et al., 2016).

2.3. Photocatalytic degradation of AMT in the presence of X-Ni and/or TiO₂

The photoactivity of X-Ni under UV light was evaluated for AMT degradation in water. Experimental details have been reported elsewhere (Orellana-García et al., 2015, 2016). Briefly, the oxidation experiments were carried out using 0.7 L of a 0.30 mmol/L AMT solution in the presence of 250 mg/L of X-Ni. Solution pH was adjusted to the desired value by adding 0.1 mol/L NaOH or 0.1 mol/L HCl solutions. In each experiment, after stabilizing the lamp (a low-pressure [LP] mercury lamp) and controlling the temperature (25 °C), the photoreactor was turned on, and aliquots were withdrawn from the reactor at different time intervals in order to assess the herbicide concentration and TOC. Samples were immediately filtered with Millipore disk filters (0.45 μ m) to remove the organic xerogel. Experiments were also carried out using a UV reactor system 2 (UV Consulting Peschl) provided with a medium-pressure (MP) mercury vapor lamp (TQ 150, nominal power 150 W).

2.4. Analytical methods

AMT concentrations in solution were determined by reversed-phase high performance liquid chromatography (HPLC) using a chromatograph (Thermo-Fischer) equipped with UV8000 photodiode detector. The chromatographic column was a Hypersil GOLD 250 \times 4.6 mm. The mobile phase for AMT was water (pH = 6, using phosphate buffer) in isocratic mode at an elution flow rate of 1 mL/min. Injection volume was 20 μ L in all samples. Detector wavelength was 202 nm.

AMT mineralization was followed by measurement of the medium TOC using a Shimadzu V-CSH analyzer with ASI-V autosampler and subtracting the inorganic carbon value in each sample from the total carbon value.

The superoxide radicals (O₂^{•-}) generated were determined by reaction with tetranitromethane (TNM), evaluating the formation of nitroform anions (C(NO₂)₃⁻), which were determined at 350 nm (Shao et al., 2010).

HO[•] radical concentrations were measured by following their reaction with dimethyl sulfoxide to quantitatively form formaldehyde, which reacts with 2,4-dinitrophenylhydrazine, giving rise to the corresponding hydrazone, determined by HPLC-UV (Tai et al., 2004).

The toxicity of degradation products was assessed by means of the normalized biotest (UNE/EN/ISO 11348-2) of luminescent inhibition of *Vibrio* bacteria (NRRL B-11177) using the LUMISTox 300 system (Dr. Lange GmbH) with LUMIS:therm incubator. The toxicity was defined as the percentage inhibition at 15 min of exposure. In all cases, the percentage inhibition was determined by comparing the response of an established control saline solution with that of the study sample.

The influence of the chemical composition of the water on herbicide photodegradation was studied in ultrapure water, tap water, and urban wastewater from the city of Jaen (Andalusia, Southern Spain). After characterization of these waters, they were filtered and refrigerated until use. Table 2 displays the characteristics of the water samples.

3. Results and discussion

According to the results obtained in a previous study (Orellana-García et al., 2016), the reduction in AMT concentration by photodegradation in the presence of Ni xerogel is attributable to three processes: (a) direct photolysis, (b) adsorption, and (c) synergic effect produced by the presence of the xerogel. Hence, AMT removal in the presence of X-Ni can be mathematically described by the following equation:

Table 2 Physicochemical characteristics of water samples.

Water	pH	TOC mg/L	T ^a (%)	[HCO ₃ ⁻] mg/L	[SO ₄ ²⁻] mg/L	[NO ₃ ⁻] mg/L	[Ca ²⁺] mg/L	[Mg ²⁺] mg/L
Ultrapure	6.1	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Tap	8.0	0.0	99.1	245.0	10.2	12.5	86.1	11.2
Wastewater	8.1	14.2	68.9	290.6	97.6	25.3	119.9	11.2

^a Transmittance (%) at 254 nm.

Table 3 Experimental conditions and kinetic parameters for AMT removal in the presence of Ni xerogel.

Exp. No.	[X-Ni] mg/L	pH	[AMT] mmol/L	[NaCl]	[GA]	$k_{OB} \cdot 10^3$ min ⁻¹	$k_{UV} \cdot 10^3$ min ⁻¹	$k_{ADS} \cdot 10^3$ min ⁻¹	$k_{SE} \cdot 10^3$ min ⁻¹	%AMT _{UV/GEL}	%SE _{UV/GEL}	%TOCAMT _{UV/GEL}	%TOCSE _{UV/GEL}
1	100	7	0.30	0	24.2	12.8	2.0	9.4	66.8	21.0	33.3	14.1	
2	250	7	0.30	0	37.1	12.8	5.6	18.7	77.6	24.4	42.9	16.3	
3	500	7	0.30	0	35.9	12.8	8.5	14.6	74.4	8.4	43.8	4.3	
4	250	7	0.12	0	64.8	62.6	6.7	-	92.0	-	50.0	-	
5	250	7	0.39	0	24.4	7.3	2.3	14.8	61.6	21.6	31.8	14.8	
6	250	7	1.07	0	8.9	3.7	0.5	4.7	33.9	20.0	10.8	7.8	
7	250	3	0.30	0	25.6	18.2	4.9	2.5	69.6	2.9	37.0	15.0	
8	250	12	0.30	0	73.7	22.2	7.1	44.4	96.9	25.1	66.7	24.9	
9	250	7	0.30	1	31.6	14.6	5.3	11.7	75.9	13.8	42.8	3.9	
10	250	7	0.30	10	25.1	15.9	3.9	5.3	66.9	5.3	35.7	-	
11	250	7	0.30	0	0.03	30.2	16.1	4.7	72.9	9.4	26.7	-	
12	250	7	0.30	0	0.09	20.3	17.8	2.8	57.3	-	23.5	-	
13	250	7	0.30	0	0.18	10.9	1.5	-	18.8	-	5.0	-	

^a 45 min of irradiation.

$$-V_{OB} = -\frac{d[AMT]}{dt} = -(V_{UV} + V_{ADS} + V_{SE})$$

$$= -(k_{UV} + k_{ADS} + k_{SE}) \cdot [AMT] \quad (1)$$

where k_{UV} is the AMT removal constant due to direct photolysis, k_{ADS} is the adsorption rate constant, and k_{SE} is the influence of the xerogel present in the medium on k_{OB} (synergic effect). Therefore, the calculation of k_{SE} requires separate determinations of the contributions of direct photolysis and adsorption.

The rate constant values for the different experimental conditions are listed in Table 3, which also include the percentage removal by synergic effect of X-Ni at 45 min irradiation. This value was calculated by subtracting the adsorptive and photolytic contributions from the total percentage removal in the UV/X-Ni system (Eq. (2)).

$$\%SE_{UV/GEL} = \%AMT_{UV/GEL} - \%AMT_{UV} - \%A_{GEL} \quad (2)$$

where %SE_{UV/GEL} is the percentage AMT removal due to the synergic effect produced by the presence of xerogel during exposure to UV radiation, %AMT_{UV/GEL} is the percentage total AMT degradation in the UV/X-Ni photocatalytic process, %AMT_{UV} is the percentage AMT degradation by direct photolysis, and %A_{GEL} is the percentage AMT degradation by adsorption on X-Ni. We discuss below the influence of the different experimental variables on AMT removal.

3.1. Influence of X-Ni concentration

In photocatalytic processes, the amount of photocatalyst is a key parameter that can affect the herbicide photodegradation rate. The effect of the baseline photocatalyst concentration on AMT removal kinetics was analyzed by conducting experiments at different X-Ni concentrations from 100 to 500 mg/L. Fig. 1 depicts the results obtained. AMT photodegradation kinetics (Fig. 1) were adjusted to a pseudo-first order kinetic model, obtaining the photocatalytic degradation constant, k_{OB} . Table 3 (Exp. Nos. 1–3) lists the values of kinetic parameters of AMT photodegradation as a function of the initial X-Ni concentration. Thus, it can be observed that k_{OB} is directly proportional to the baseline X-Ni concentration up to a maximum with a slight decrease thereafter, indicating progressive catalyst saturation of photon absorption at a given incident radiation flow. The results show that at concentrations close to 250 mg/L X-Ni, the AMT photodegradation rate is not affected by an additional increase in the initial X-Ni concentration (Fig. 2). This may be attributable to (i) aggregation of X-Ni particles at high concentrations, decreasing the number of active sites available for light absorption and thereby reducing the photodegradation rate (Parra et al., 2004), and (ii) increase in light dispersion and consequent reduction in its penetration through the solution, given the excess concentration of particles in suspension (Parra et al., 2004; Fenoll et al., 2012). A rise in the catalyst dose increases the number of active adsorption sites, with a percentage AMT of 5% at 45 min of irradiation with a catalyst dose of 100 mg/l and 26% with a dose of 500 mg/L; likewise, the adsorption rate constant also rises from 2.0×10^{-3} to $8.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Table 3). The balance between these opposed phenomena results in an optimal catalyst dose for the photocatalytic reaction (Adesina, 2004), in the present case one of around 250 mg/L, which yields the highest k_{OB} and k_{SE} values and per-

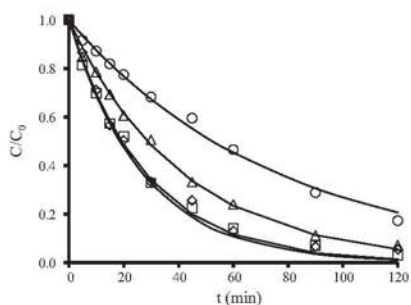


Figure 1 AMT photodegradation as a function of irradiation time at different initial catalyst (X-Ni) concentrations. pH = 7, [AMT] = 0.30 mmol/L. (○) Direct photolysis; (△) 100 mg/L; (□) 250 mg/L; (◇) 500 mg/L.

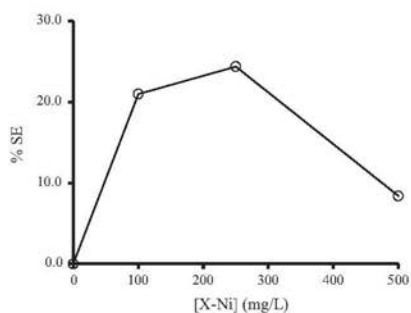


Figure 2 Variation of synergic effect as a function of initial X-Ni concentration at 45 min of irradiation. pH = 7, [AMT] = 0.30 mmol/L.

centage $AMT_{UV/GEL}$, $SE_{UV/GEL}$, and $TOCSE_{UV/GEL}$ degradation (Table 3).

The proposed mechanism to explain the photoactivity of nickel organic xerogel was previously described (Orellana-García et al., 2016). In brief, the presence of xerogels during AMT photodegradation promotes the generation of superoxide and hydroxyl radicals through the photogeneration of electron-positive gap pairs. Figure SM 1 depicts the time course of HO^\bullet and O_2^\bullet radicals as a function of the catalyst dose added. It can be observed that the concentration of both radicals increases with higher doses of added matter. We also highlight the elevated oxygen consumption, with complete dissolved oxygen removal (regardless of the catalyst mass) at 45 min of treatment.

Investigation of catalyst reuse and stability is very important for evaluating its applicability for industrial and real wastewater treatment. Figure SM 2 shows the evolution of

AMT removal with time for four consecutive photocatalytic runs performed with the same catalyst sample, recovered by filtration and thoroughly washed with water, after each cycle. As can be seen in this figure, only few differences are observed among the four cycles, and AMT removal slightly dropped from 96.9% to 93.1% in the fourth consecutive cycle, less than 4% loss of catalyst activity. These results indicate that the X-Ni catalyst exhibits a high efficiency under consecutive runs.

3.2. Influence of AMT concentration

The effect of the initial AMT concentration on photodegradation was analyzed by using initial concentrations ranging between 0.12 and 1.07 mmol/L. Figure SM 3 in Supplementary Material shows AMT photodegradation kinetics as a function of initial concentration. Table 3 exhibits the kinetic parameters (Exp. Nos. 2, 4–6), showing that k_{OB} values decrease from 64.8×10^{-3} to $8.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ when the initial AMT concentration increases from 0.12 to 1.07 mmol/L. Results obtained indicate that increasing numbers of herbicide molecules are adsorbed on the photocatalyst surface with the rise in herbicide concentration but the AMT degradation rate decreases. This may be due to the following: (i) the generation of intermediate compounds that can be adsorbed on the catalyst surface, deactivating the active photocatalyst sites (Bahemann et al., 2007) and (ii) the higher concentrations of degradation compounds generated, producing a greater consumption of oxidizing species in the catalytic photodegradation process (Ahmed et al., 2011).

Results indicate that the percentage degradation at 45 min irradiation is also reduced at higher AMT initial concentrations, decreasing from 92% to 33.9% with a rise in the initial concentration from 0.12 to 1.07 mmol/L, which is also accompanied by a reduction in the percentage mineralization from 50.0% to 10.8%. These results indicate that by-products are not mineralized to the desired extent, with by-products that have a lower molecular weight than AMT remaining in the medium during the treatment. Interestingly, the order of variation of the rate constant, k_{SE} , is the same as that of k_{OB} .

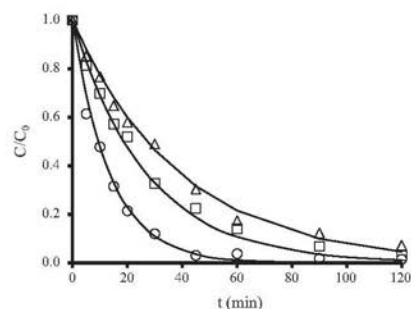


Figure 3 Effect of pH on AMT photodegradation. [AMT] = 0.30 mmol/L, [X-Ni] = 250 mg/L. (△) pH 3; (□) pH 7; (○) pH 12.

According to the present findings, an appreciable synergic effect requires a minimum pollutant concentration of 0.59 mmol/L, whereas AMT is removed by photolysis and adsorption alone at lower concentrations.

3.3. Influence of pH

The influence of solution pH on AMT photodegradation was analyzed by conducting experiments with pH values between 3 and 12, selected according to the pK_a values (Table 1) and AMT species distribution diagram (Orellana-García et al., 2015). Fig. 3 depicts AMT degradation kinetics at different pH values, and Table 3 exhibits the corresponding kinetic parameters (Exp. Nos. 2, 7, and 8). Results indicate that AMT photolysis is highly pH-dependent and is generally favored at pHs in which AMT is in ionic form. Thus, $k_{UV} = 12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ at pH 7, $18.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ at pH 3, and $22.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ at pH 12. However, the photodegradation constant, k_{OB} , increases from $25.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ at pH 3 to $73.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ at pH 12. There is also higher degradation (96.9%) and mineralization (66.7%) at pH 12. The same trend is observed for $SE_{UV/GEL}$ and $TOCSE_{UV/GEL}$ values, with $SE_{UV/GEL}$ of 2.9% and $TOCSE_{UV/GEL}$ of 15% at pH 3 versus $SE_{UV/GEL}$ of 25.1% and $TOCSE_{UV/GEL}$ of 24.9% at pH 12. It should also be noted that at 45 min of reaction, the amounts adsorbed increase from 2.9 mg/L at pH 3 to 3.2 mg/L at pH 7 and 3.4 mg/L at pH 12.

The increased AMT degradation rate in alkaline conditions can be attributed to a higher HO^\bullet radical generation due to the presence of more OH^- ions on the catalyst surface. At pH 12, X-Ni is negatively charged ($pH_{PZC} = 3.4$), and there is a large amount of OH^- in the medium. Elevated OH^- concentrations would increase the scavenging of photogenerated holes and yield highly oxidative HO^\bullet species through Eq. (3) (Wei et al., 2009).



In contrast, the catalyst surface is positively charged at pH 3, and the degradation reaction mainly results from photogenerated holes, whose oxidizing capacity is somewhat lower than that of HO^\bullet species (Wei et al., 2009; Wu et al., 2009).

3.4. Influence of chloride anions in the medium

Natural waters are complex matrices containing anions such as chlorides, which can interfere with photocatalytic AMT degradation by reacting with the radical species formed during photocatalysis. This effect was analyzed by adding increasing amounts of NaCl (1–10 mmol/L) to 0.30 mmol/L AMT solutions. Results are displayed in Table 3 (Exp. Nos. 2, 9, and 10) and Figure SM 4 in Supplementary Material. Experimental

results demonstrate that an increased NaCl concentration has an inhibitory effect, reducing the photodegradation rate constant (k_{OB}) from $37.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ to $25.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ in the absence and presence of 10 mmol/L NaCl, respectively. This inhibitory effect is also observed for $SE_{UV/GEL}$ and TOC. This effect of the chloride anion can be explained by the reaction of positive holes and HO^\bullet radicals with the chloride anions, which behave as scavengers of h^+ and HO^\bullet radicals in agreement with reactions (4) and (5), reducing photocatalytic AMT mineralization (Chen et al., 2010; Wu et al., 2009).



The chloride atoms generated have a lower reactivity in comparison with the positive holes and HO^\bullet radicals (Chen et al., 2010; Mahmoodi et al., 2007).

3.5. Influence of the presence of NOM in the medium

NOM is generally present in natural waters, and its effect on AMT degradation was analyzed by using gallic acid (GA), structural unit of NOM, as reference substance. Increasing amounts of GA, ranging from 0.03 to 0.18 mmol/L, were added to solutions of 0.30 mmol/L AMT. Figure SM 5 in Supplementary Material depicts the photodegradation kinetics of AMT in the presence and absence of GA. Table 3 (Exp. Nos. 2, 11–13) exhibits the values of AMT photodegradation

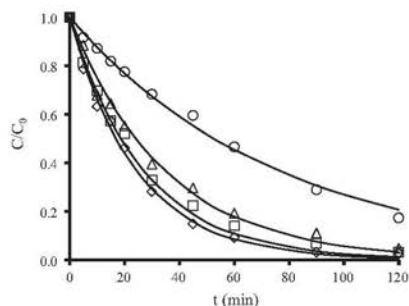


Figure 4 Comparison of AMT photodegradation in the presence of different photocatalysts. pH = 7, [AMT] = 0.30 mmol/L, [Catalyst] = 250 mg/L. (○) Direct photolysis; (△) TiO_2 ; (□) X-Ni; (◇) X-Ni/ TiO_2 .

Table 4 Influence of the water matrix and type of lamp on AMT removal. [AMT] = 0.30 mmol/L, [X-Ni] = 250 mg/L, pH = 7.

Exp. No.	Water matrix	Lamp	$k_{OB} \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k_{UV} \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k_{ADS} \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k_{SE} \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$	AMT _{UV/GEL} %	SE _{UV/GEL} %	^a TOCAMT _{UV/GEL} %	^a TOCSE _{UV/GEL} %
2	Ultrapure	LP	37.1	12.8	5.6	18.7	77.6	24.4	42.9	16.3
14	Tap	LP	19.0	6.6	3.0	9.4	54.1	23.0	27.8	12.8
15	Waste	LP	9.7	4.1	2.5	3.1	36.3	14.3	21.1	10.0
16	Ultrapure	MP	42.0	17.0	5.6	19.4	81.2	15.1	55.6	23.9

^a 45 min of irradiation.

kinetic parameters at different baseline GA concentrations. The photodegradation rate constant (k_{OB}) decreases at higher GA concentrations, and the addition of large amounts of GA to the medium eliminates the synergic effect. These results are explained by the following: (i) a reduction in light transmission and therefore in photocatalytic degradation rate with increased GA concentrations, and (ii) competition between GA and AMT both for the highly oxidizing radicals generated in the solution in photodegradation (Lin and Lin, 2007) and for the adsorption centers on the xerogel surface in adsorption.

3.6. Influence of light intensity

Light intensity determines the degree of light adsorption by the photocatalyst at a given wavelength. The formation of electron-positive hole pairs in the photochemical reaction is highly dependent on this intensity (Cassano and Alfano, 2000).

Figure SM 6 in Supplementary Material depicts the AMT photodegradation kinetics obtained with the LP and MP mercury lamps. Table 4 exhibits the kinetic parameters (Exp. Nos. 2 and 16). As observed, k_{OB} values increase from 37.1×10^{-3} with LP lamp ($\lambda = 254$ nm) to $42.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ with MP lamp (150 W). AMT degradation effectiveness is slightly higher under irradiation with MP lamp (81.2%) versus LP lamp (77.6%). Increased irradiated light intensity on the solution produces a higher electron/hole pair photogeneration rate on the catalyst surface, increasing the oxidation capacity of the system. Chen et al. (2007) reported similar results for dimethoate degradation.

3.7. Influence of the presence of TiO₂

Fig. 4 depicts AMT photodegradation kinetics in the presence of X-Ni, TiO₂, and X-Ni/TiO₂ combined, alongside the direct photolysis results. Degradation is faster in the presence of X-Ni/TiO₂ than in the presence of X-Ni or TiO₂ alone. The percentage AMT adsorption on X-Ni at 45 min is 12.7%, compared with no adsorption in the case of TiO₂ and 7.6% using X-Ni/TiO₂. The amounts of catalyst were 250 mg/L in the X-Ni system and 125 mg/L X-Ni with 125 mg/L TiO₂ in the X-Ni/TiO₂ system. Although the percentage adsorption is lower with the X-Ni/TiO₂ system, the AMT degradation is faster (Table 5).

Table 5 exhibits the kinetic parameters and the percentage degradation and mineralization values for the studied systems. Percentage AMT removal is 77.6, 70.4, and 85.1% in the presence of X-Ni, TiO₂, and X-Ni/TiO₂, respectively. AMT removal by direct photolysis is 40.5% at 45 min of irradiation. According to these results, AMT removal is due to the combined effects of adsorption and catalytic oxidation.

Table 5 shows that rate constant, k_{OB} , is higher with X-Ni ($37.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) than with TiO₂ ($28.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) and is highest with the X-Ni/TiO₂ combination ($41.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), which is therefore the most active system. This increased photoactivity is due to the increased synergic effect of the presence of both materials. This effect was evaluated during the reaction by determining synergic factor R (Eq. (6)), based on the comparison among AMT degradation rate constants (k_{OB}) by adsorption, direct photolysis, and photocatalysis (Gu et al., 2010; Matos et al., 2013):

$$R = \frac{k_{OB}}{k_{UV} + k_{ADS}} \quad (6)$$

The R value for X-Ni is 2.0, evidencing a significant synergic effect due to interaction between UV radiation and X-Ni particles. The R value for the X-Ni/TiO₂ system is 2.6, indicating a higher synergic effect.

The AMT removal rate is much higher with the X-Ni/TiO₂ combination than with the X-Ni or TiO₂ system alone. This may be attributable to the presence of surface carboxylic acid groups on X-Ni, as confirmed in a previous study using a UV/TiO₂/activated carbon system (Rivera-Utrilla et al., 2012). Accordingly, carboxylic acid groups act as catalytic reaction centers, capturing dissolved electrons from the photoactivation of TiO₂. This reaction reduces carboxylic acid and ketone and generates H₂O₂, which is decomposed into HO• radicals, while the ketone generated is subsequently transformed into a surface alcohol group, giving rise to additional HO• radicals (Rivera-Utrilla et al., 2012).

3.8. Influence of the water matrix

The influence of the water matrix on AMT photodegradation in the presence of X-Ni was analyzed by conducting experiments with waters of different chemical compositions (Table 2). Wastewaters have higher TOC and electrolyte content and lower transmittance. Fig. 5 depicts the AMT photodegradation kinetics as a function of water type. Table 4 (Exp. Nos. 2, 14, and 15) lists the rate constants and percentage degradation and mineralization values obtained in the studied waters. k_{OB} and k_{SE} values decrease in the order ultrapure water > tap water > urban wastewater. The highest percentage AMT degradation (24.4%) and mineralization (16.3%) due to the synergic effect are obtained in ultrapure water.

These findings are largely explained by the presence in tap and wastewater of inorganic anions and NOM, which compete for the radicals generated in photocatalysis (Orellana-Garcia et al., 2015). This reduces the availability of oxidizing radical species to interact with AMT, giving rise to lower percentage degradation. Wastewater has the lowest light transmittance,

Table 5 Comparison of X-Ni with TiO₂-P₂₅ and X-Ni/TiO₂-P₂₅ mixture for AMT removal. [AMT] = 0.30 mmol/L, pH = 7.

Exp. No.	Materials	$k_{OB} \cdot 10^3$ min^{-1}	$k_{UV} \cdot 10^3$ min^{-1}	$k_{ADS} \cdot 10^3$ min^{-1}	^a AMT _{UV/GEL} %	^b TOCAMT _{UV/GEL} %
2	X-Ni	37.1	12.8	5.6	77.6	42.9
17	TiO ₂ -P ₂₅	28.9	12.8	0.0	70.4	32.1
18	X-Ni/TiO ₂	41.0	12.8	3.0	85.1	45.0

^a 45 min of irradiation.

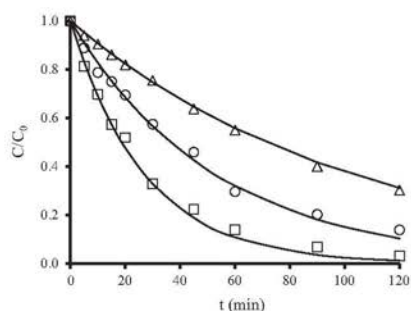


Figure 5 Influence of the type of water on AMT photodegradation. pH = 7, [AMT] = 0.30 mmol/L, [X-Ni] = 250 mg/L. (□) Ultrapure; (○) tap water; (△) wastewater.

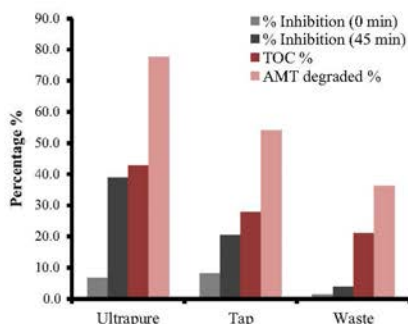


Figure 6 Initial toxicity and toxicity after 45 min of irradiation in different types of water. [AMT] = 0.30 mmol/L, [X-Ni] = 250 mg/L.

absorbing UV radiation and considerably reducing the number of photons that reach the catalyst surface. These results confirm that organic matter in wastewaters acts as UV light filter, reducing the effectiveness of the treatment for AMT removal from the medium.

At 45 min of irradiation, the percentage AMT degradation is always higher than the percentage TOC removal, indicating that not all of the degraded AMT is mineralized during photocatalytic degradation in any of the studied waters. The residual TOC that remains in the medium is due to the presence of degradation by-products that have not transformed into CO₂ (Orellana-García et al., 2015).

Fig. 6 depicts the AMT toxicity in all study waters alongside the percentage AMT degradation and TOC removal. Baseline percentage inhibition for 0.30 mmol/L AMT is 6.8% in ultrapure water, 8.1% in tap water, and 1.8% in wastewater. At 45 min of treatment in ultrapure water,

77.6% AMT is degraded and 42.9% of the initial AMT concentration is mineralized, while the toxicity increases from 6.8% to 38.9%. In wastewater, 36.3% AMT is degraded and 21.1% of the initial AMT concentration is mineralized, while the toxicity rises from 1.8% to 3.8%. The lower toxicity in wastewater than in ultrapure water is due to the lower percentage AMT degradation, which generates fewer by-products. As observed in Fig. 6, the toxicity increases with longer treatment time in all three types of water, indicating the formation of by-products that are smaller than AMT and can more readily penetrate the cell.

With the analysis of the above operational parameters on the AMT photodegradation process, the best experimental conditions can be established. In brief, the variables that favor the AMT degradation rate are as follows: an increase in the initial X-Ni concentration up to a maximum of 250 mg/L, pH values at which AMT is in its ionic form, an increase in the irradiated light intensity on the solution and the presence of TiO₂. Conversely, increased pollutant concentration, the presence of chloride or organic matter in the medium causes a decrease in the degradation rate.

4. Conclusions

The AMT degradation rate is directly proportional to the initial X-Ni concentration up to a maximum of around 250 mg/L with a slight decrease thereafter, indicating the progressive saturation of photon absorption on the catalyst for a given incident radiation flow.

The stability of the catalyst used was evaluated during consecutive cycles proving the relatively good stability of the X-Ni since only a slight decrease in catalytic activity was observed.

AMT photolysis is highly pH-dependent and is generally favored by a pH at which AMT is in its ionic form. The increased AMT degradation rate in alkaline conditions is attributable to a greater generation of HO[•] radicals due to the high concentration of OH⁻ ions on the catalyst surface. The presence of chlorides reduces the AMT degradation rate, because Cl⁻ anions behave as h⁺ and HO[•] radical scavengers. The degradation rate is also decreased by the addition of organic matter, which acts as a filter and reduces the radiation reaching the X-Ni. In addition, GA in the medium competes for active adsorption sites and for the highly oxidizing radical species generated during photodegradation.

TOC removal kinetics during AMT degradation in the presence of X-Ni are similar to the AMT degradation kinetics.

Finally, we highlight that AMT photodegradation is more effective in ultrapure water than in wastewater or tap water. In all systems, the optimal catalyst concentration is 250 mg/L. The toxicity increases with longer treatment time, indicating the formation of by-products that are smaller than AMT and can more readily penetrate the cell.

Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support provided by the *Ministerio de Ciencia e Innovación* (Spain) and FEDER (Projects CTQ-2011-29035-C02-01 and CTQ-2011-29035-C02-02), and by the University of Jaén (Project UJA 2015/06/01).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.005>.

References

- Adesina, A.A., 2004. *Catal. Surv. Asia* 8, 265-273.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A., 2011. *J. Environ. Manage.* 92, 311-330.
- Andersen, J., Pelaez, M., Guay, L., Zhang, Z., O'Shea, K.N., Dionysiou, D.D., 2013. *J. Hazard. Mater.* 260, 569-575.
- Baek, M.H., Jung, W.C., Yoon, J.W., Hong, J.S., Lee, Y.S., Suh, J.K., 2013. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 469-477.
- Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M.M., 2007. *Catal. Today* 124, 133-148.
- Cassano, A.E., Alfano, O.M., 2000. *Catal. Today* 58, 167-197.
- Catástini, C., Raḡah, S., Mailhot, G., Sarakha, M., 2004. *J. Photochem. Photobiol. A* 162, 97-103.
- Chen, J., Wang, D., Zhu, M., Gao, C., 2007. *Desalination* 207, 87-94.
- Chen, J.Q., Hu, Z.J., Wang, D., Gao, C.J., Ji, R., 2010. *Desalination* 258, 28-33.
- Cordero, T., Duchamp, C., Chovelon, J.M., Ferronato, C., Matos, J., 2007. *J. Photochem. Photobiol. A* 191, 122-131.
- Da Pozzo, A., Merli, C., Sirs, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Brillas, E., 2005. *Environ. Chem. Lett.* 3, 7-11.
- Fenoll, J., Hellina, P., Martínez, C.M., Flores, P., Navarro, S., 2012. *J. Photochem. Photobiol. A* 238, 81-87.
- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., 2010. *Catal. Today* 150, 2-7.
- García-Cruz, L., Sáez, A., Ania, C.O., Solla-Gullón, J., Thiemann, T., Iniesta, J., Montiel, V., 2014. *Carbon* 73, 291-302.
- Gu, L., Chen, Z., Sun, C., Wei, B., Yu, X., 2010. *Desalination* 263, 107-112.
- Haro, M., Velasco, L.F., Ania, C.O., 2012. *Catal. Sci. Technol.* 11, 2264-2272.
- Leary, R., Westwood, A., 2011. *Carbon* 49, 741-772.
- Leon, C.A., Radović, L.R., 1994. *Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces*. In: Thrower, P.A. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon* 24. Marcel Dekker, New York, pp. 213-310.
- Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J.G., 2008. *J. Hazard. Mater.* 157, 209-219.
- Lim, T.T., Yap, P.S., Srinivasan, M., Fane, A.G., 2011. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 1173-1230.
- Lin, C., Lin, K., 2007. *Chemosphere* 66, 1872-1877.
- Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., Gharanjig, K., 2007. *J. Hazard. Mater.* 145, 65-71.
- Matos, J., García, A., Cordero, T., Chovelon, J.M., Ferronato, C., 2009. *Catal. Lett.* 130, 568-574.
- Matos, J., Hofman, M., Pietrzak, R., 2013. *Carbon* 54, 460-471.
- Mugadzā, T., Nyokong, T., 2010. *Electrochim. Acta* 55, 2606-2613.
- Oesterreich, T., Klaus, U., Volk, M., Neidhart, B., Spittler, M., 1999. *Chemosphere* 38, 379-392.
- Orellana-García, F., Álvarez, M.A., López-Ramón, M.V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2015. *Chem. Eng. J.* 267, 182-190.
- Orellana-García, F., Álvarez, M.A., López-Ramón, M.V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2016. *Appl. Catal. B: Environ.* 181, 94-102.
- Parra, S., Stanca, S.E., Guasaquillo, I., Thampi, K.R., 2004. *Appl. Catal. B: Environ.* 51, 107-116.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Abdel daiem, M.M., Ocampo-Pérez, R., 2012. *Appl. Catal. B: Environ.* 126, 100-107.
- Rodríguez-Reinoso, R., 1998. *Carbon* 36, 159-175.
- Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M., Rashid, S.A., 2010. *Appl. Catal. A: Gen.* 389, 1-8.
- Shao, J., Geacintov, N.E., Shafirovich, V., 2010. *J. Phys. Chem. B* 114, 6685-6692.
- Tai, C., Peng, J.F., Liu, J.F., Jiang, G.B., Zou, H., 2004. *Anal. Chim. Acta* 527, 73-80.
- Teh, C.M., Mohamed, A.R., 2011. *J. Alloys Compd.* 509, 1648-1660.
- Tryba, B., Morawski, A.W., Inagaki, M., 2003. *Appl. Catal. B: Environ.* 41, 427-433.
- Velasco, L.F., Fonseca, I.M., Parra, J.B., Lima, J.C., Ania, C.O., 2012. *Carbon* 50, 249-258.
- Velasco, L.F., Maurino, V., Laurenti, E., Fonseca, I.M., Lima, J.C., Ania, C.O., 2013. *Appl. Catal. A: Gen.* 452, 1-8.
- Velo-Gala, I., López-Peñalver, J.J., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., 2013. *Appl. Catal. B: Environ.* 142, 694-704.
- Wang, W., Silva, C.G., Faria, J.L., 2007. *Appl. Catal. B: Environ.* 70, 470-478.
- Watanabe, N., Horikoshi, S., Kawasaki, A., Hidaka, H., 2005. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2320-2326.
- Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., Sujuan, Z., 2009. *J. Hazard. Mater.* 164, 154-160.
- Wu, R., Chena, C., Chen, M., Lu, C., 2009. *J. Hazard. Mater.* 162, 945-953.

