

UNIVERSIDAD DEL MAR

Campus Puerto Ángel



**“EVALUACIÓN DE LOS PRINCIPALES PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE LA METAMITRONA”**

TESIS

Que para obtener el título de

INGENIERA AMBIENTAL

presenta:

Dalia Verónica Sánchez Rodríguez

Directora de tesis: Dra. María del Rosario Enríquez Rosado

Puerto Ángel, Oax., 2013

RESUMEN

La metamitrona (4-amino-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona) es un herbicida de la familia de las triazinas asimétricas, debido a la posición que tienen los átomos de nitrógeno del anillo triazínico. En la agricultura el uso intensivo de este compuesto provoca contaminación en los mantos acuíferos debido a su alta solubilidad en agua (1700 mgL^{-1}). En la actualidad existen métodos de tratamiento para el agua contaminada con compuestos orgánicos que han adquirido relevancia; dichos métodos son conocidos como Procesos de Oxidación Avanzada (POA) y su principal característica es la oxidación de los compuestos orgánicos producida por la acción de los radicales $\cdot\text{OH}$. En el presente trabajo se estudió la degradación de la metamitrona mediante la Fotocatálisis Heterogénea, uno de los POA más utilizados en los últimos años. La degradación se realizó utilizando disoluciones acuosas de metamitrona a diferentes concentraciones iniciales (10 , 50 y 200 mgL^{-1}) y dióxido de titanio (TiO_2 , Degussa P25) irradiadas con luz ultra-violeta (UV). Tanto la cinética de la degradación como la formación de algunos productos de degradación se evaluaron mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución con detección UV (HPLC-UV). La identificación de los productos intermedarios se realizó mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS), donde a los 300 min de degradación de la metamitrona a una concentración inicial de 200 mgL^{-1} se identificaron al 3-metil-6-fenil-4H-[1,2,4]-Triazin-5-ona (deaminometamitrona), al ácido benzoico 2-acetilhidrazida, la hidrazida del ácido benzoico, la hidroquinona y el ácido benzoico como posibles productos intermedarios. Asimismo, se propusieron dos rutas de degradación, la primera exclusivamente por proceso fotocatalítico y la segunda presentando de manera simultánea los procesos tanto fotocatalítico como fotolítico.

Contenido

i. ÍNDICE DE FIGURAS	i
ii. ÍNDICE DE TABLAS.....	iii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
II.1. Objetivo general.....	3
II.2. Objetivos particulares	3
III. HIPÓTESIS	3
IV. JUSTIFICACIÓN.....	4
V. MARCO TEORICO	5
V.1. Plaguicidas.....	5
V.2. Procesos de Oxidación Avanzada.....	7
V.3. Fotocatálisis Heterogénea.....	8
V.4. Componentes Principales de la Fotocatálisis Heterogénea	10
V.5. Mecanismo de Acción	11
V.6. Productos Intermediarios de Degradación en Fotocatálisis Heterogénea.....	15
V.7. Caso de estudio: Metamitrona	16
V.8. Técnicas Analíticas en el Estudio de Compuestos Orgánicos.....	19
VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
VI.1. Materiales	23
VI.2. Procedimiento.....	23
VI.2.1. Degradación Fotocatalítica.....	23
VI.2.2. Análisis por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.....	24
VI.2.3. Preparación y Preconcentración de la Muestra	24
VI.2.4. Identificación de los Productos de Degradación	25

VII. RESULTADOS.....	26
VII.1. Degradación de la Metamitrona.....	26
VII.2. Análisis e Identificación de los Productos de Degradación.....	37
VIII. DISCUSIÓN.....	46
IX. CONCLUSIONES.....	52
X. BIBLIOGRAFIA.....	54
XI. ANEXOS.....	58

i. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA).....	8
Figura 2.- Producción de artículos de investigación sobre FH aplicada al tratamiento de agua en el periodo 1973-2011.	9
Figura 3.- Mecanismo de Fotocatálisis Heterogénea.....	11
Figura 4.- Degradación por FH-TiO ₂ de la atrazina.....	16
Figura 5.- Estructura de las triazinas. a) simétricas y b) asimétricas.....	16
Figura 6.- Estructura de la Metamitrona.....	17
Figura 7.- Reacciones propuestas de la fotodegradación de la Metamitrona.	18
Figura 8.- Esquema del procedimiento general para el análisis de contaminantes.	20
Figura 9.- Diagrama de flujo de la metodología seguida en el presente trabajo.	22
Figura 10.- Sistema fotocatalítico. (a) Recipiente de vidrio, (b) agitador magnético, (c) fotoreactor y (d) lámpara de xenón.....	23
Figura 11.- Esquema del procedimiento para la extracción en fase sólida (SPE).....	24
Figura 12.- Rampa de temperatura en el horno del GC-MS.....	25
Figura 13.- Comparación de la degradación de la metamitrona por fotólisis y fotocatalisis. Fotocatálisis con [TiO ₂] = 1gL ⁻¹	26
Figura 14.- Cromatogramas de la degradación fotolítica de la metamitrona a distintos tiempos de reacción. [Metamitrona] = 50 mgL ⁻¹	27
Figura 15.- Evolución por HPLC de los productos de degradación fotolítica de la metamitrona. [Metamitrona] = 50 mgL ⁻¹	28
Figura 16.- Cromatogramas de la degradación fotocatalítica de la metamitrona a distintos tiempo de reacción. [Metamitrona] = 50 mgL ⁻¹ , fase móvil MeOH:H ₂ O (45:55).....	29
Figura 17.- Evolución por HPLC de los productos de degradación fotocatalítica de la metamitrona. [Metamitrona] = 50 mgL ⁻¹	30
Figura 18.- Porcentaje de degradación de la metamitrona por FH-TiO ₂ a diferentes concentraciones.	31
Figura 19.- Cromatogramas de las soluciones degradadas de metamitrona variando la concentración inicial. Tiempo de reacción 45 min.....	32

Figura 20.- Cromatogramas de las soluciones degradadas de metamitrona variando la composición en la fase móvil. a) MeOH:H ₂ O (45:55), b) MeOH:H ₂ O (30:70).....	33
Figura 21.- Cromatogramas de la degradación fotocatalítica de la metamitrona. [Metamitrona] = 200 mgL ⁻¹ , fase móvil MeOH/H ₂ O (30:70).....	33
Figura 22.- Evolución por HPLC de los productos de degradación fotocatalítica de la metamitrona. [Metamitrona] = 200 mgL ⁻¹	34
Figura 23.- Soluciones de la metamitrona degradada a los 300 y 480 min de reacción.....	35
Figura 24.- Extracción en fase sólida. a) Adición de la muestra, b) fracciones obtenidas...	35
Figura 25.- Cromatogramas de las fracciones obtenidas por SPE. a) 300 min de reacción b) 480 min de reacción.....	36
Figura 26.- Cromatograma de la fracción orgánica analizada con la columna HP5-MS y la rampa de temperatura N° 3. Ver tabla 5.	38
Figura 27.- Cromatograma obtenido por GC-MS de la fracción orgánica (300 min de degradación).	39
Figura 28.- Cromatograma de la fracción acuosa (300 min de degradación).....	41
Figura 29.- Cromatograma de la fracción acuosa (480 min de degradación).....	43
Figura 30.- Esquema propuesto del mecanismo de degradación fotocatalítica de la metamitrona. En el cuadro punteado (compuestos descartados), flecha azul (proceso fotocatalítico) y flecha roja (proceso fotolítico).	48
Figura 31.- Mecanismo de degradación de la benzamida propuesto por Piscopo y col. (2001).....	49
Figura 32.- Mecanismo de conversión de benzamida a ácido benzoico por hidrólisis ^[39] ...	50
Figura 33.- Esquema de la degradación fotocatalítica del ácido benzoico propuesto por Theodora y col. (2008).	50

ii. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Clasificación de Plaguicidas ^[1]	5
Tabla 2.- Propiedades físico-químicas de los plaguicidas ^[1]	6
Tabla 3.- Procesos de transporte y transformación de los plaguicidas en el ambiente ^[5]	6
Tabla 4.- Trabajos realizados relativos a la degradación de la metamitrona.....	17
Tabla 5.- Condiciones de análisis para GC.....	37
Tabla 6.- Compuestos identificados por GC-MS de la degradación de metamitrona en la fracción orgánica	40
Tabla 7.- Compuestos identificados por GC-MS en la fracción acuosa de la degradación de metamitrona a 300 min de reacción.....	42
Tabla 8.- Compuestos identificados por GC-MS en la fracción acuosa de la degradación de metamitrona a 480 min de reacción.....	44
Tabla 9.- Productos de degradación de la Metamitrona.	46