

Estudio y análisis de la degradación un herbicida triazinico por procesos de oxidación avanzada en sistemas acuosos

Rosy Feria-Reyes^{a*}, Alicia Soledad Martínez-Silva^b, Aldo Eleazar Pérez-Ramos^a, Luis Humberto Robledo-Taboada^a, Héctor Ramón Azcaray Rivera^a, Eric Mario Silva Cruz^a

^aTecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Oaxaca, Calz. Tecnológico No. 125, Oaxaca, Oax., C.P. 68030, México.

*rossy.feria@itoaxaca.edu.mx

Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigaciones en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Legaria 694. Colonia Irrigación, C. P. 11500 CDMX.

Rosy Feria Reyes <https://orcid.org/0000-0002-0858-2725>

Alicia soledad Martínez Silva

Aldo Eleazar Pérez Ramos <https://orcid.org/0000-0002-2350-3802>

Luis Humberto Robledo Taboada <https://orcid.org/0000-0003-0760-9508>

Hector Ramón Azcaray Rivera <https://orcid.org/0000-0001-9285-9653>

Eric Mario Silva Cruz <https://orcid.org/0000-0002-0496-9682>

Recibido 30 de septiembre 2024, Aceptado 15 de octubre 2024

Resumen.

Se utilizaron nanopartículas de Fe³⁺/Fe²⁺ para el análisis de la degradación de atrazina empleando POAs acoplado a electrocatálisis, el tamaño de las nanopartículas es de alrededor de 10 hasta 50 nm. Para los estudios de la cinética de degradación de la atrazina grado analítico obteniendo para el proceso fenton (6 mg L⁻¹), fotofenton (9 mg L⁻¹), electrofenton (18 mg L⁻¹) y electrofotofenton (78 mg L⁻¹) de degradación respectivamente. Además de que se desarrolló un método analítico para la cuantificación de los productos de degradación por cromatografía de líquidos.

Palabras clave: Catálisis, Electrofenton, Herbicida, Electrofotofenton.

Abstract

Fe³⁺/Fe²⁺ nanoparticles were used for the analysis of atrazine degradation using POAs coupled to electrocatalysis, the size of the nanoparticles are around 10 to 50 nm. For the studies of the degradation kinetics of analytical grade atrazine obtaining for the Fenton (6 mg L⁻¹), photofenton (9 mg L⁻¹), electrofenton (18 mg L⁻¹) and electrophotofenton (78 mg L⁻¹) degradation processes respectively. In addition, an analytical method was developed for the quantification of the degradation products by liquid chromatography.

Keywords: Catalysis, Electrofenton, Herbicide, Electrophotofenton

1. Introducción

Los compuestos triazinicos son compuestos orgánicos aromáticos que tienen un anillo de seis miembros con tres átomos de nitrógeno y tres átomos de carbono como se muestra en la figura 1 [1-2]. Los herbicidas a base de compuestos triazinicos se utilizan en una variedad de cultivos, incluidos el maíz, el sorgo, la caña de azúcar, los huertos frutales y los cultivos perennes. Estos compuestos son absorbidos por las raíces de las plantas y los tejidos de la xilema e inhiben la fotosíntesis en las hojas [3-5].

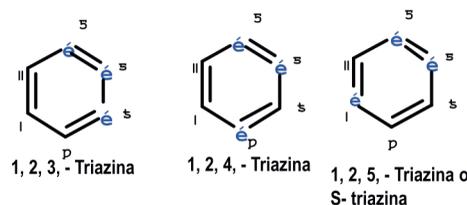


Figura 1. Isómeros de triazinas.

Algunos herbicidas a base de triazina, como la atrazina, han sido prohibidos en algunos países debido a sus posibles riesgos para la salud y su impacto ambiental porque son altamente persistentes y pueden contaminar el agua y representar una amenaza para la vida acuática y los seres humanos. Además, pueden ser peligrosos por inhalación, absorción cutánea o ingestión. En México, la COFEPRIS considera de uso restringido los compuestos a

base de triazinas, con categoría toxicológica IV (clasificación anterior) y nivel 4 dentro de la clasificación actual; aunque existen algunas formulaciones con categoría 5 (COFEPRIS, 2021) [6], la contaminación de fuentes no puntuales de los recursos hídricos por herbicidas de triazina fue un problema importante de calidad del agua en la década de 1990. La presencia de herbicidas de triazina en el agua puede provocar cambios en la calidad del agua y sus posibles usos [7-8]. Se han detectado herbicidas de triazina en el agua potable en altas concentraciones. Algunas técnicas que se han evaluado para degradar herbicidas de triazina incluyen: Descomposición fotocatalítica empleando materiales semiconductores, procesos de oxidación avanzada (POA)[10-11], fotocatalisis heterogénea que se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen multiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 , Reacciones fotosensibilizadas y Fotólisis por radiación UV de alta energía [10-14]. Entre los procesos de oxidación avanzada tenemos los procesos: Fenton, Foto-Fenton, Electro-Fenton, así como Electrocatálisis y Electrofotocatálisis, entre otros.

Uno de los materiales catalíticos más utilizados por su versatilidad y su bajo costo son las nanopartículas de óxidos de hierro (Fe_2O_3) y con propiedades magnéticas, razón por la cual presenta intereses especiales en diferentes campos, como la remoción de As(V) y As(III) bacterias, virus, metales pesados, herbicidas entre otros. En este trabajo, se reportan resultados obtenidos en el análisis y degradación de atrazina en sistemas acuosos mediante los procesos Fenton, Fotofenton, electrofenton y electrofotofenton.

2. Parte experimental

2.1 Materiales y Métodos

Todos los reactivos utilizados son de alta pureza, atrazina (Sigma Aldrich al 99%), metanol (J. T Baker 99.9%), acetonitrilo (Caledón 99%), ácido fosfórico (Sigma Aldrich 98%), Acetato de sodio monobásico anhidro (Karal 98%) y ácido acético glacial (J. T. Baker99%). Se preparó una solución estándar de 1200 mg L^{-1} en acetonitrilo grado HPLC y se almacena a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ en la oscuridad. Antes de ser utilizada la solución patrón se deja a temperatura ambiente durante 1 hora.

2.2 Análisis por voltamperometría cíclica de la Atrazina.

El análisis óxido-reducción de la atrazina se realizó mediante voltamperometría cíclica en un medio de buffer de acetato 0.1 Molar a pH 4.5 en presencia de N_2 como electrodos de trabajo utilizó carbón vítreo, electrodo de referencia de Ag/AgCl y alambre de platino como contraelectrodo, con un barrido de potencial de 1.0 a -0.1 Volts. El análisis voltamperométrico se realizó en una concentración de 40 mg L^{-1} de atrazina.

2.3 Cinéticas de degradación de la atrazina.

Se realizaron cinéticas de degradación con 100 mg L^{-1} de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en un medio de metanol – agua 1:1 y 40 mg L^{-1} de atrazina en 250 mL de solución empleando un reactor fotoquímico SEVQ200 y una lámpara de UV de Hg de 250 watts para los procesos, Fenton, fotofenton, electrocatálisis y electrofotocatálisis.

2.4 Método de detección y cuantificación de la atrazina por Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

Para la cuantificación de la degradación realizó una curva de calibración de la atrazina en concentraciones que van de 0.5 hasta 40 mg L^{-1} . La separación cromatográfica se realizó usando una fase móvil compuesta por CH_3OH : $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ pH 3.2: CH_3CN (55:30:15), con un flujo de 0.4 mL min^{-1} en una columna Agilent Eclipse C₁₈ PAH de fase inversa ($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ $3 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula). La detección espectrofotométrica se realizó a una longitud de onda de 260 nm empleando un cromatógrafo de líquidos de alta presión Agilent 1000/1200 con detector UV. De cada estudio cinético de degradación se tomaron alícuotas de $500 \mu\text{L}$, y se centrifugan a 11000 r. p. m. durante 15 minutos. Para separar las nanopartículas suspendidas en el sobrenadante de las muestras, se utilizan filtros de $0.2 \mu\text{m}$ Iso- DiscTM Filtres N-25-2 Nylon $25 \text{ mm} \times 0.2 \mu\text{m}$ SUPELCO; posteriormente se realiza la detección inyectando $25 \mu\text{L}$ de cada muestra en la columna de separación cromatográfica.

2.5 Análisis y caracterización de las nanopartículas de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ por Microscopía Electrónica de Barrido y Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDX).

Para este análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido Phenom Pro-X de Thermo fisher scientific en los cuales de utilizaron pines de aluminio de 10 mm de diámetro, en el pin se colocó una cita conductiva doble cara de cobre, una vez colocada la cita conductiva se colocaron las muestras de las nanopartículas. Este equipo tiene un cañón de emisión de campo de 10 kV a esta emisión de campo se permite la caracterización química y/o análisis elemental de materiales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de la atrazina por voltamperometría cíclica .

Para conocer el proceso de oxido-reducción de la atrazina, y establecer el potencial de trabajo por debajo del potencial de oxidación, con la finalidad no aplicar un exceso de potencial y hacer más eficiente el proceso se realizó un análisis de la atrazina por voltamperometría cíclica. La Figura 2 muestra la voltamperometría cíclica para la identificación de la atrazina a una concentración de 40 mg L^{-1} en buffer de acetato 0.1 M a pH 4.5 en el cual se burbujea N_2 para eliminar el oxígeno presente en el medio acuso.

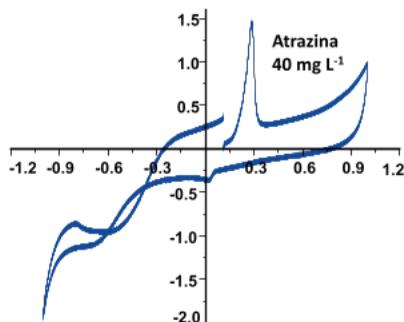


Figura 2, Voltamperometría cíclica de la electro-oxidación de la atrazina a 40 mg L⁻¹ de atrazina en un medio electrolítico de buffer de acetato a pH=4.5.

La figura 2 muestra el voltamperograma de 40 mg L⁻¹ de la atrazina con una intensidad de pico de 1.5 volts y el potencial de oxidación del herbicida se observa en 0.29 Volts en donde se observa que el proceso es irreversible.

Curva de calibración de la atrazina por cromatografía de líquidos de alta resolución.

La figura 3 presenta los cromatogramas correspondientes a la curva de calibración de la atrazina con un tiempo de elución de 3.1 minutos en concentraciones de 0.5 hasta 40 mg L⁻¹ de atrazina con una correlación lineal de 0.99.

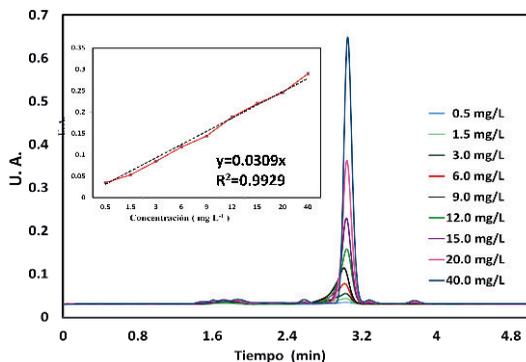


Figura 3. a) cromatogramas de la curva de calibración de atrazina, b) correlación lineal. Fase móvil de CH₃OH: 1 mmol L⁻¹ NaH₂PO₄ pH 3.2:CH₃CN (55:30:15), con un flujo de 0.4 mL min⁻¹ en una columna Agilent Eclipse C₁₈ PAH de fase inversa (250 mm × 4.6 mm 3.0 μm de tamaño de partícula).

Se puede observar en los cromatogramas que la señal está limpia y bien definida el cual presenta una correlación lineal de 0.99 con un rango de concentración de 0.5 hasta 100 mg L⁻¹ de atrazina.

Se analizó el efecto de absorbtividad de la atrazina sobre las nanopartículas de Fe³⁺/Fe²⁺ y la cinética de degradación por procesos Fenton, fotofenton, electrofenton y fotoelectrofenton se muestra en la figura 4.

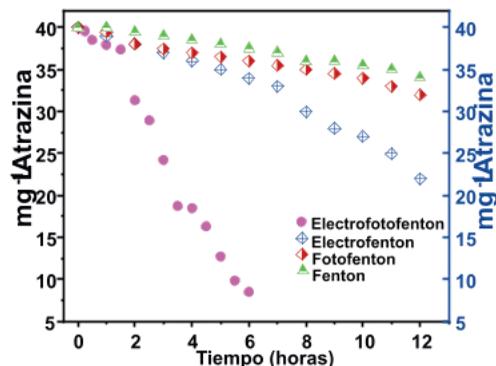
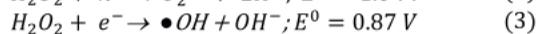
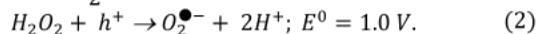
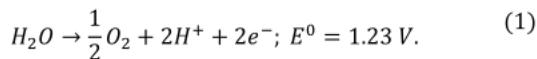


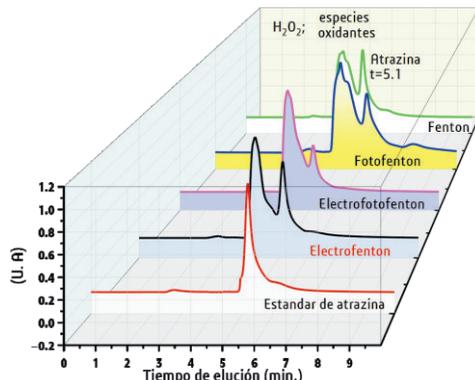
Figura 4. Cinética de degradación de la atrazina por Fenton, Fotofenton, electrofenton, electrofotofenton 100 mgL⁻¹ de nanopartículas de Fe³⁺, 0.4 % de H₂O₂ y 40 mgL⁻¹ de atrazina.

En el estudio del proceso fenton se observa que la degradación de atrazina es de 6 mg L⁻¹ para un tiempo de 12 horas. Sin embargo, se observó que existe un efecto de absorbtividad de 1.5 mg L⁻¹ de atrazina sobre las nanopartículas de Fe³⁺. En el proceso fotofenton la degradación de atrazina fue de 9.0 mg L⁻¹ para un tiempo de 12 horas. Para el proceso electrofenton en la degradación de atrazina se alcanza a degradar 18 mg L⁻¹ aplicando un voltaje de 0.5 Volts al sistema. Sin embargo, para el proceso electrofotofenton, con el mismo voltaje en el sistema en un tiempo de 3 horas que corresponde al 45% de la degradación del herbicida triazinico, obteniendo el mayor porcentaje de degradación a tiempos de 6 horas con un 78% y 32 mg L⁻¹ de atrazina degradada. En principio se pensaría que un catalizador tiende a incrementar la velocidad de reacción y no son capaces de provocar o de iniciar esa reacción. Sin embargo, aunque se tiene mayor concentración de especies reactivas en el medio acuoso la degradación ocurre lentamente para poder romper el anillo bencénico de la atrazina porque algunos mecanismos de reacción que ocurren en el medio son para la formación de especies reactivas son presentan potenciales oxido reducción más elevados como:

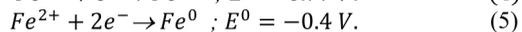
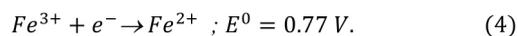


después de la formación de las especies reactivas •OH, O₂^{•-} y H₂O₂, tienen lugar las reacciones H₂O₂/UV, H₂O₂/ Fe²⁺ (Fenton), H₂O₂/ Fe³⁺ (Fenton-like), H₂O₂/ Fe³⁺/UV (Photo-Fenton)

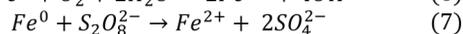
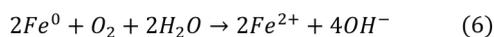
para poder analizar y cuantificar los subproductos de la degradación de la triazina por los diversos métodos, se utilizó la cromatografía de líquidos de alta resolución los cuales se muestran en la figura 5.



La figura 5 muestra los cromatogramas de la atrazina al final de cada uno de los procesos de degradación en donde se puede observar que en el proceso fenton se muestra un incremento de las especies reactivas de oxígeno en $t=4.1$ minutos, sin embargo la concentración de la atrazina en $t=5.1$ minutos es alta después de las 12 horas de tratamiento, para el proceso fotofenton se tiene una alta concentración de 32 mg L^{-1} de atrazina, en el proceso electrofenton se alcanza una degradación de 18 mg L^{-1} de atrazina para 12 horas de tratamiento, en cada uno de los procesos se puede observar que la degradación del proceso es directa sin la formación de subproductos de degradación. El en proceso electrofotofenton la cinética de degradación ocurre rápidamente y a las 6 horas de tratamiento se tiene el 72 % de degradación en donde la degradación es directa sin la generación de subproductos. Esto es debido a que la combinación del campo eléctrico en donde la radiación de luz ultravioleta acelera las reacciones oxido-reducción que están involucradas en el medio acuoso, así como las reacciones de los iones metálicos $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ presentes en el medio acuoso se utiliza para activar las especies reactivas como:



Los iones Fe^{2+} se producen cuando el hierro de valencia cero se corroe por el oxígeno disuelto. Se han logrado mejores eficiencias de eliminación de contaminantes utilizando persulfato activado por hierro de valencia cero que por Fe^{2+} como se muestran en las ecuaciones 6 y 7 [17]. El radical sulfato se puede producir solo por un tiempo muy corto (half-life $3 \text{ a } 4 \times 10^{-5}$) cuando el persulfato es activado por la transición de un ion metálico como el Fe^{2+} , los radicales sulfatos producidos serán eliminados por el exceso de iones metálicos.



Debido a estos mecanismos de reacción de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ en la formación de especies reactivas presentes en los diferentes medios estudiado para la degradación del colorante tipo azo, compuestos organofosforados y organoclorados entre otros.

Así, la electrofotocatálisis aprovecha el proceso fotocatalítico heterogéneo al aplicar un potencial polarizado sobre un fotoelectrodo en el que se encuentra soportado el catalizador. Esta configuración permite una mayor efectividad en la separación de cargas fotogeneradas debido a la irradiación de luz con energía mayor en comparación con la energía de la banda prohibida del semiconductor, lo que conduce a un aumento en la vida útil de los pares electrón-hueco.

4. Conclusiones

Se logró la degradación de la atrazina mediante procesos acoplados por procesos electrofotocatalíticos en donde se puede observar que la degradación de del 78% de atrazina ocurre en 6 horas y que la degradación es directa sin productos intermediarios de degradación. De esta manera, el uso de la fotoelectrocatalisis como un proceso híbrido aumenta la eficiencia de degradación de la atrazina y puede ser aplicado a diversos contaminantes persistentes en el medio ambiente.

5. Referencias.

- [1] Viegas, C.A.; Silva, V.P.; Varela, V.M.; Correia, V.; Ribeiro, R.; Moreira-Santos, M. (2019). Evaluating formulation and storage of *Arthrobacter aureus* strain TC1 as a bioremediation tool for terbuthylazine contaminated soils: Efficacy on abatement of aquatic ecotoxicity. *Sci. Total Environ.* 668, 714–722.
- [2] Patel, D., Toliwal, S.D., Patel, J.V., Jadav, K., Gupte, A., Patel, Y. (2011). Studies on microwave assisted synthesis of triazines from byproducts of oil processing industries. *J. Appl. Chem. Res.* 16, 53–60.
- [3] Schulz, R.; Bub, S.; Petschick, L.L.; Stehle, S.; Wolfram, J. (2021). Applied pesticide toxicity shifts toward plants and invertebrates, even in GM crops. *Science*, 372, 81–84.
- [4] Douglas, M. R. & Tooker, J. F. (2015). Large-scale deployment of seed treatments has driven rapid increase in use of neonicotinoid insecticides and preemptive pest management in US field crops. *Environmental Science & Technology* 49, 5088–5097.
- [5] Stenoien, C. et al. Monarchs in decline: a collateral landscape-level effect of modern agriculture. (2018). *Insect Science* 25, 528–541, <https://doi.org/10.1111/1744-7917.12404>.
- [6] Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (2021). Consulta de Registros Sanitarios de Plaguicidas, Nutrientes Vegetales y LMR. México. <http://siipris03.cofepris.gob.mx/Resoluciones/Consultas/ConWebRegPlaguicida.asp>
- [7] Gibbs, K. E., Mackey, R. L. & Currie, D. J. (2009). Human land use, agriculture, pesticides and losses of imperiled species. *Diversity and Distributions* 15, 242–253.
- [8] Huseth, A. S., Chappell, T. M., Chitturi, A., Jacobson, A. L. & Kennedy, G. G. (2018). Insecticide resistance signals negative consequences of widespread neonicotinoid use on

- multiple field crops in the US cotton belt. *Environmental Science & Technology*. 52, 2314–2322.
- [9] Malakootian, M., Shahesmaeili, A., Faraji, M., Amiri, H., & Silva Martinez, S. (2019). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis. *Process Safety and Environmental Protection*. doi:10.1016/j.psep.2019.12.004
- [10] Amiri, H., Nabizadeh, R., Silva Martinez, S., Jamaledin Shahtaheri, S., Yaghmaeian, K., Badiei, A., Nazmara, S., Naddafi, K., (2018). Response surface methodology modeling to improve degradation of Chlorpyrifos in agriculture runoff using TiO₂ solarphotocatalytic in a raceway pond reactor. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147, 919–925.
- [10] Mirmasoomi, S.R., Mehdipour Ghazi, M., Galedari, M., (2017). Photocatalytic degradation of diazinon under visible light using TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposites synthesized by ultrasonic-assisted impregnation method. *Sep. Purif. Technol.* 175, 418–427.
- [11] Rani, M., Shanker, U., (2018). Effective adsorption and enhanced degradation of various pesticides from aqueous solution by Prussian blue nanorods. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 1512–1521.
- [12] Li, W., Liu, Y., Duan, J., van Leeuwen, J., Saint, C.P., (2015). UV and UV/H₂O₂ treatment of diazinon and its influence on disinfection byproduct formation following chlorination. *Chem. Eng. J.* 274, 39–49.
- [13] Rajendran, S., Palani, G., Shanmugam, V., Trilaksanna, H., Kannan, K., Nykiel, M., ... & Marimuthu, U. (2023). A review of synthesis and applications of Al₂O₃ for organic dye degradation/adsorption. *Molecules*, 28(23), 7922.
- [14] Abbasi, S. (2023). Magnetic photocatalysts based on graphene oxide: synthesis, characterization, application in advanced oxidation processes and response surface analysis. *Applied Water Science*, 13(6), 128.
- [15] Hiep, H., Tuan Anh, P., Dao, V. D., & Viet Quang, D. (2023). Greener method for the application of TiO₂ nanoparticles to remove herbicide in water. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2023(1), 3806240.
- [16] Surendra, B., Guduru, N., Joshua, M. S., Kiran, B. R., & Vangalapati, M. (2023). Influence of chemically synthesized TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of herbicide atrazine. *Materials Today: Proceedings*.
- [17] Kim, C., Ahn, J., Kim, T., Hwang, I. (2019). Mechanisms of electro-assisted persulfate/nano-Fe⁰ oxidation process: Roles of redox mediation by dissolved Fe. *Journal of Hazardous Materials*, 121739. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121739