

# ESTUDI DE LA FOTODESCOMPOSICIÓ DE L'ÀCID 4-CLORO-2-METILFENOXIACÈTIC (MCPA)

per

*PERE CLAPÉS I SABORIT*

Departament de Química Tècnica. Facultat de Química  
Universitat de Barcelona

## SUMMARY

Photodegradation of MCPA in aqueous solutions has been studied using U.V. radiation and simulated sunlight with sensitizers. The main photoproducts have been characterized and a possible sequence of photodecomposition has been postulated. The kinetic study has been carried out in both processes for initial reaction times. It has been proved that the riboflavine, contained in husk rice is one of the most effective sensitizers to degrade MCPA.

## INTRODUCCIÓ

Un dels problemes més greus en què es troba la depuració d'aigües residuals procedents de regatges, és l'elevada concentració de productes altament refractaris als tractaments convencionals, com poden ésser herbicides, insecticides, etc.

Aquest productes presenten en general una velocitat de biodegradació molt lenta, i com a conseqüència, qualsevol tractament convencional, fangs actius llacunes de ventilació, etc., resulta ineficaç.

Una via alternativa per a la degradació d'aquests compostos és un tractament fotoquímic. Tenint en compte l'àmbit on s'hauria de dur a terme, la utilització de llum solar en combinació amb sensibilitzadors és el mètode fotoquímic que presenta millors perspectives.

En principi el que hom pretén d'aconseguir amb aquest mètode és el trencament d'alguns enllaços en les molècules dels pesticides, de manera que els productes finals siguin més biodegradables i menys tòxics.

Per a portar a terme tots aquests processos es requereix una energia d'excitació elevada; això fa que només la radiació de longituds d'ona corresponent a la zona de l'ultraviolat sigui efectiva, car la major part dels pesticides presenten per sobre dels 400 nm uns coeficients d'extinció pràcticament nuls.

Aquests dos fenòmens, juntament amb el fet que l'espectre de radiació solar que arriba al nivell del mar presenta una falta de radiació ultraviolada,<sup>1,2</sup> explica en principi la persistència d'aquests productes en el medi ambient, pel fet que aquesta energia és insuficient per a trencar els enllaços que es troben més freqüentment en les molècules dels pesticides.<sup>3,4,5</sup>

### Tractaments amb llum ultraviolada

La majoria de pesticides absorbeixen radiació en la zona ultraviolada; per tant, sembla raonable que un tractament dins aquesta zona sigui el més adient per a portar a terme la degradació. Diversos autors han treballat amb llum ultraviolada, i han detectat els principals productes de fotodegradació.<sup>6,7,8,9,10</sup>

Un aspecte negatiu d'aquests tractaments són les elevades despeses ocasionades per la necessitat de fonts de radiació ultraviolada i de materials especials. Un altre aspecte a considerar, és que són econòmicament inviabilitats quan el cabal d'aigua a tractar és important; així una aplicació directa a rius d'un cert volum, no resulta aconsellable per la dimensió excessiva dels equips a utilitzar.

### Tractaments amb llum solar i sensibilitzadors

L'energia que arriba del sol a la superfície de la terra no és adequada per a dur a terme la degradació de pesticides. Ara bé, hi ha una sèrie de substàncies que poden accelerar el procés de degradació fent-lo viable, encara que el compost a degradar no absorbeixi radiació en el rang de longituds d'ona de l'espectre solar que arriba a la superfície de la terra. Aquests tipus de substàncies són anomenades fotosensibilitzadors.<sup>11</sup>

El procés de fotosensibilització consisteix en l'ús de sensibilitzadors que, mitjançant l'absorció de llum d'una determinada longitud d'ona, passen a un estat excitat d'una vida mitjana suficientment llarga per a poder cedir aquesta energia a una altra molècula, provocant una reacció fotoquímica en aquesta.

El resultat d'aquest procés és que molècules que en la zona de longituds d'ona de l'espectre solar no poden donar reaccions fotoquímiques, es degraden fotoquímicament.

El nombre de substàncies que poden actuar com a fotosensibilitzadors és força ampli, però entre aquests els més interessants són els naturals, que són en gran mesura els responsables de les reaccions fotoquímiques de tot tipus que tenen lloc en la natura.

Són molts els estudis duts a terme sobre aquestes substàncies fotosensibilitzadores i llur efecte sobre determinats pesticides.<sup>12,13</sup>

L'ús d'aquest tipus d'excitació per a l'eliminació de productes fitosanitaris presenta diversos avantatges:

- Aprofitament d'una àmplia zona de l'espectre solar,<sup>14</sup> ja que només un percentatge aproximat del 8% correspon a radiació ultraviolada, mentre que un 42% correspon a la zona visible.<sup>15</sup>
- Com a conseqüència de l'ús de la llum solar com a font de radiació, hom pot obtenir un tractament a baix cost aplicable directament al conreu.
- Utilitzar com a fotosensibilitzadors subproductes agrícoles, aconseguint per un costat l'aprofitament d'aquests i per l'altre no ocasionar impactes en l'ecosistema.

Dins aquest marc, els objectius plantejats en la present investigació han estat els següents:

- Com que l'àcid 4-cloro-2-metilfenoxiacètic (MCPA) és un dels herbicides més emprats en el conreu de l'arròs, bé sol o bé formant part d'altres formulacions d'herbicides, escollir aquest pesticida per estudiar llur degradació.
- Utilitzant un fotoreactor anular de mescla perfecta i radiació UV/vis., estudi dels punts següents per al pesticida escollit:
  - i) Determinació dels fotoproductes de descomposició majoritaris, així com la seqüència de degradació.
  - ii) Determinació de la cinètica del procés de fotodescomposició.
- Elecció de fotosensibilitzadors que permetin de dur a terme la fotodegradació a longituds d'ona en el ventall de l'espectre solar.
- Estudiar, amb un fotoreactor pla i radiació solar simulada, la fotodescomposició del pesticida amb el sensibilitzador escollit per a determinar:
  - i) Els fotoproductes de descomposició majoritaris, així com la seqüència de degradació.
  - ii) La velocitat de descomposició del pesticida i del sensibilitzador.

## MATERIALS I DISPOSITIU EXPERIMENTAL

**Reactor fotoquímic amb llum UV (240-493 nm)**

Els experiments amb radiació UV han estat duts a terme amb un fotoreactor anular de barreja completa.<sup>16</sup> La font de radiació emprada ha estat una làmpada Philips tipus HPK de vapor de mercuri d'alta pressió, amb una potència nominal de 125 W. En la figura 1 hom mostra un esquema del dispositiu experimental.

**Reactores fotoquímics amb llum solar simulada**

Per als experiments amb llum solar simulada foren utilitzats quatre reactors plans (fig. 2). En aquest cas la làmpada emprada fou de mercuri d'alta pressió de la firma comercial OSRAM tipus HQT-400W/DH, amb una potència nominal de 360 W i un espectre d'emissió de 310 a 380 nm.

Per tal d'evitar conclusions errònies en els resultats obtinguts, cal conèixer el cabal de fotons que entren a cada reactor. Amb aquesta finalitat fou duta a terme una sèrie d'experiments, utilitzant com a reacció actinomètrica la descomposició fotoquímica de l'àcid oxàlic en presència de sals d'uranill,<sup>17</sup> amb què foren obtinguts els resultats següents: (Taula 1)

REACTOR	1	2	3	4
W.10 <sup>-6</sup> einstein/s	3.93	6.34	4.45	5.46

Taula 1. Cabal de fotons per als quatre reactors plans

**Selecció del sensibilitzador**

En l'elecció del sensibilitzador, han estat tinguts en compte els criteris següents:

- El sensibilitzador ha de tenir una energia, del seu estat triplet estable, suficientment elevada per a poder activar el MCPA.
- El fotosensibilitzador no pot ésser un contaminant potencial. La majoria de sensibilitzadors inorgànics són complexos de metalls de transició divalents, raó per la qual queden automàticament descartats.
- El sensibilitzador ha d'ésser estable a la radiació solar.

- El fotosensibilitzador, si és possible, hauria d'ésser un subproducte agrícola.

Tenint en compte els criteris abans esmentats, els fotosensibilitzadors escollits han estat els següents: riboflavina (vitamina B<sub>2</sub>), antraquinona sulfonat sòdic i clorofil·la.

## MÈTODES ANALÍTICS

### Cromatografia líquida d'alta eficàcia

La tècnica analítica emprada per a l'anàlisi tant qualitativa com quantitativa del MCPA i dels sensibilitzadors, ha estat la cromatografia líquida d'alta resolució en fase reversa i detecció ultraviolada.

La columna emprada ha estat una C-8, les característiques de la qual són: rebliment SPERISORB C-8, 10 micres, dimensions 250\*4.6 mm.

Les condicions d'operació en totes les anàlisis foren les següents: fase mòbil acetonitril/ tampó TFA (pH = 2.5) (50/50), cabal fase mòbil 0.8 ml/min, registre 0.25 cm/min, longitud d'ona 228 nm, temperatura 20°C, injecció 5-19 microlitres.

### Espectrometria de masses

Per a la identificació dels fotoproductes majoritaris obtinguts en la fotodescomposició del MCPA, ha estat emprat l'acoblament gasos-masses.

Les característiques dels aparells utilitzats són les següents:

- A) Cromatògraf de gasos, Konik-2000, columna capil·lar de sílice fosa SE-54 mètode d'injecció splitless, gas portador He 0.8 bar, programa de temperatura de 70°C fins a 275°C amb una programació de 6°C/min.
- B) Espectròmetre de masses MS-9VG updated equipat amb un banc de dades VG 11/250, energia d'ionització 70 eV, rang de masses 40-500 u.m.a. temps d'escombrat 4 s/d, poder de resolució 1000.

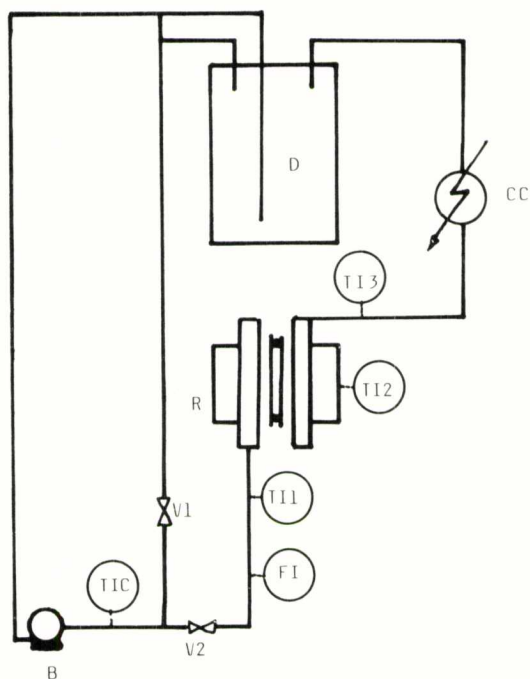
## RESULTATS I DISCUSSIÓ

### Fotodescomposició amb radiació ultraviolada

Per tal d'estudiar la descomposició del MCPA amb radiació ultraviolada, foren duts a terme tres experiments variant la concentració inicial de MCPA en dos d'ells i emprant una solució filtrant en el tercer. El pH de les solucions en tots tres casos fou de 5.4.

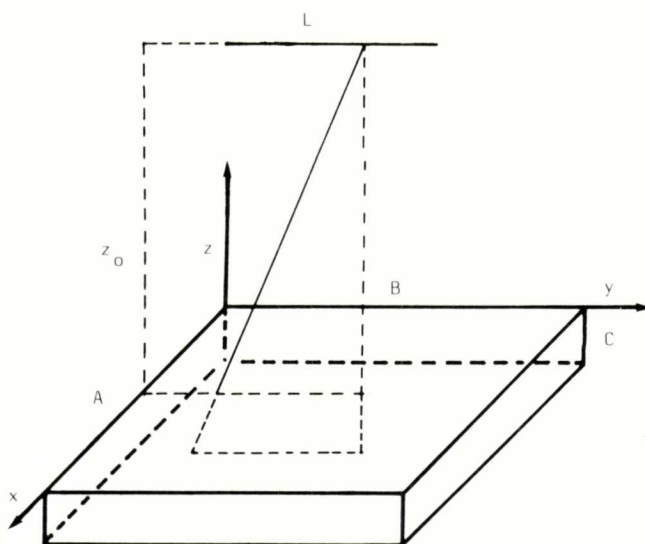
Ha estat seguida l'evolució de la concentració de MCPA amb el temps d'irradiació per cromatografia líquida d'alta resolució amb les condicions d'anàlisi detallades en l'apartat anterior.

Dels cromatogrames obtinguts hom observa l'aparició de dos fotoproductes majoritaris que no han pogut ésser identificats per aquesta tècnica, ja que no dona informació suficient per a arribar a conèixer l'estructura d'aquests compostos.



- D : Dipòsit de solució filtrant
- B : Bomba
- CC : Bescanviador de calor
- R : Fotoreactor
- TIC : Controlador indicador de temperatura
- FI : Rotàmetre
- TI1, TI2, TI3 : termòmetres
- V1, V2 : Vàlvules

Fig. 1. Esquema de la instal·lació experimental



A, B, C, : Dimensions del fotoreactor pla  
 L : Làmpada i llur longitud  
 x, y, z : coordenades cartesianes

Fig. 2. Esquema d'un fotoreactor pla

Per tal d'identificar els productes resultants a fi de poder plantejar una possible seqüència de fotodescomposició, hom recorregué a un acoblament gasos-masses. Així foren duts a terme quatre experiments addicionals a temps d'irradiació concrets (3, 6, 12 i 20 min).

En la figura 3 hom mostra el registre del corrent total d'ions d'un acoblament gasos-masses per al temps de tres minuts on hom detalla les fórmules estructurals dels compostos identificats.

El producte majoritari als tres minuts d'irradiació és la 2-metil-2,5-ciclohexadiè-1,4-diona, (III bis) i hom hi observa la presència d'algun compost clorat.

A partir del sis minuts d'irradiació, el MCPA està totalment degradat i hom no hi detecta l'aparició de cap compost clorat, però sí la presència d'un compost majoritari: 1,4-dihidroxí-2-metilbenzè.

D'acord amb els productes identificats a diferents temps d'irradiació, una possible seqüència de fotodescomposició del MCPA és mostrada en la figura 4.

Per a arribar als fotoproductes majoritaris (III) i (III bis) hom postula

unes etapes inicials, tenint en compte que és impossible d'arribar a aquests, per fotodescomposició del MCPA, en una sola etapa.

Sembla lògic, doncs, que els compostos (III) i (IV) siguin obtinguts a partir de (II) per reaccions de substitució de l'halògen per un grup  $\text{OH}^-$ , o per deshalogenació, respectivament. Aquesta hipòtesi es referma amb el fet que, als tres minuts d'irradiació, els compostos (I), (II), (III) i (IV) han estat identificats.

D'altra banda el 4-cloro-2-metilfenol (II) esdevé del MCPA per trencament de la unió èter. Com que ha estat detectada a temps curts d'irradiació la presència del compost (I), hom pot suposar que una via alternativa per a arribar al producte (II) pot ésser la descarboxilació del grup carboxil del MCPA, donant (I), seguida d'una nova descarboxilació que condueix a (II).

Finalment ha estat postulada una etapa d'equilibri d'oxidació-reducció, dependent del pH del medi, entre l'1,4dihidroxí-2-metilbenzè (III) i la seva quinona corresponent (2-metil-2,5-ciclohexadiè-1,4-diona).

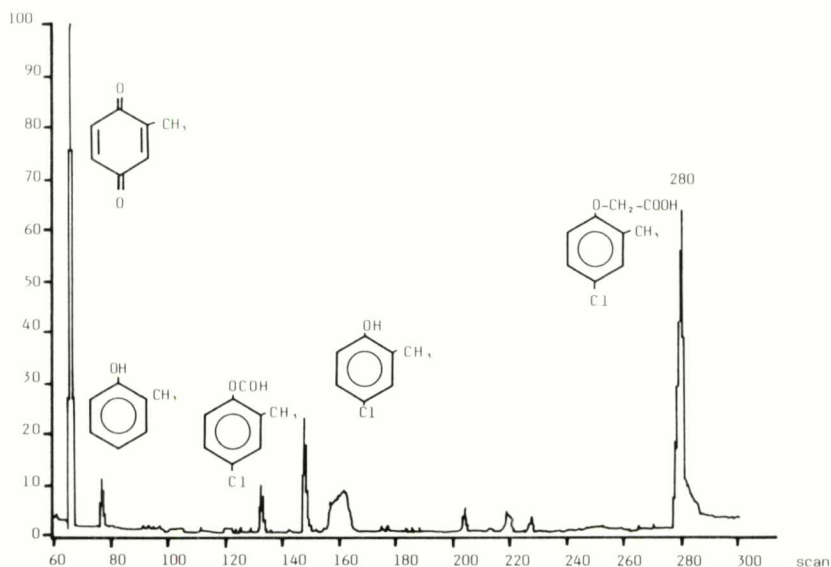


Fig. 3. Registre del corrent total d'ions obtingut als tres minuts d'irradiació

L'estabilitat del grup metil de l'anell benzènic permet de mantenir aquesta estructura sense que hom observi en cap moment l'aparició de fotoproductes com a conseqüència de la ruptura d'aquest enllaç.

Per tal d'estudiar l'equació cinètica que dona la variació de la con-



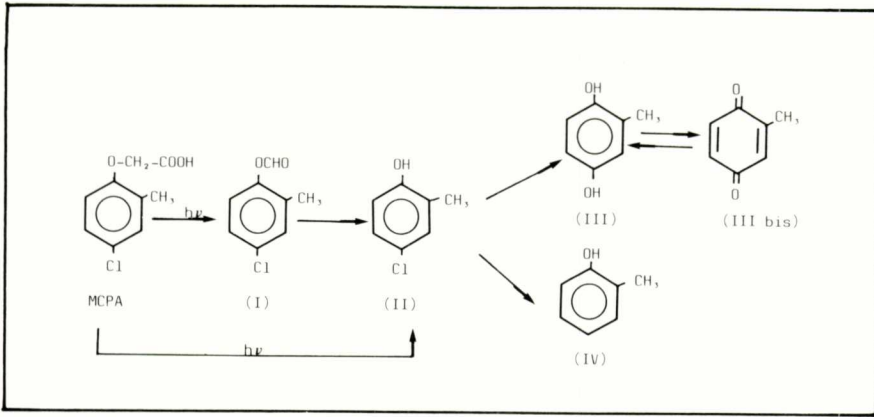
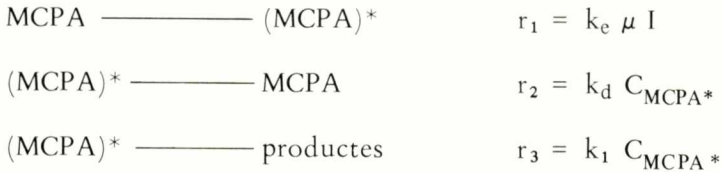


Fig. 4. Seqüència postulada de la fotodescomposició del MCPA amb radiació UV.

centració de MCPA amb el temps, és necessari algun mecanisme de reacció que s'ajusti a les dades experimentals obtingudes.

Un dels mecanismes senzills que pot explicar la fotodescomposició del MCPA és el següent:



tenit en compte que:

- $k_e$  inclou les constants dels processos d'activació i d'encreuament de sistemes.
- $k_d$  inclou les constants de desactivació monomoleculars, radiants i no radiants, i també les de pseudo-primer ordre dels processos bimoleculars de paralització amb les impureses del medi.
- $k_1$  inclou les constants dels processos fotoquímics primaris de degradació.

Aplicant la hipòtesi d'estat pseudo-estacionari als productes activats, hom pot deduir la velocitat intensiva de generació del MCPA en un punt del reactor, que és donada per:

$$r_{\text{MCPA}} = -k_e \left( 1 - \frac{k_d}{k_d + k_1} \right) \mu I$$

on  $\mu$  és l'absorbància del MCPA i  $I$  la intensitat de radiació.

Aplicant un balanç de matèria en estat no estacionari i integrant l'expressió corresponent per a tot el volum de reacció, hom obté:

$$\frac{d C_{\text{MCPA}}}{dt} = - \frac{1}{V} k_e \left( 1 - \frac{k_d}{k_d + k_1} \right) W_{\text{abs}}$$

que és funció de la geometria de la làmpada i del reactor, de la solució filtrant i de la concentració de MCPA. En cas que la concentració de MCPA variï amb el temps,  $W_{\text{abs}}$  esdevindrà funció d'aquesta variable.

Per definició, el rendiment quàntic de descomposició del MCPA pot ésser posat com:

$$\phi_{\text{MCPA}} = - \frac{V dC_{\text{MCPA}}/dt}{W_{\text{abs}}}$$

Substituint  $dC_{\text{MCPA}}/dt$  pel seu valor, hom obté:

$$\phi_{\text{MCPA}} = k_e \left( 1 - \frac{k_d}{k_d + k_1} \right)$$

que és independent del valor de la intensitat de radiació i per tant del cabal de fotons absorbits. Llavors l'equació cinètica que segueix és la següent:

$$\frac{d C_{\text{MCPA}}}{dt} = - \frac{1}{V} \phi_{\text{MCPA}} W_{\text{abs}}$$

Per a valors alts d'absorbància i/o conversions de reacció relativament petites,  $W_{\text{abs}}$  pot ésser considerat constant, és a dir, independent del temps. En aquest cas, l'equació cinètica resulta d'ordre zero respecte a la concentració de MCPA. Integrant l'expressió anterior, hom obté:

$$C_{\text{MCPA}} = C_{\text{MCPA}}^0 - \frac{\phi_{\text{MCPA}}}{V} W_{\text{abs}} t$$

que dona la variació de la concentració de MCPA amb el temps d'irradiació.

Les dades experimentals obtingudes pels experiments sense solució filtrant no s'ajusten a l'equació anterior pel fet que la reacció és molt ràpida, i s'obtenen conversions de MCPA molt elevades i conseqüentment no pot ésser considerat  $W_{\text{abs}}$  constant.

Per a poder comprovar si es verifica el mecanisme proposat a conversions de reacció relativament petites, cal assuaujar la reacció. Això pot ésser assolit bé canviant la font de radiació per una de potència més baixa, bé mitjançant filtres de radiació. En el present treball, hom ha optat per la utilització d'un filtre de radiació, consistent en una dissolució aquosa de sulfat de coure de concentració 25 gr/l. Aquesta solució filtrant no permet el pas de longituds d'ona menors de 290 nm.

Els resultats obtinguts en aquestes condicions són detallats a la figura 5. Aquests s'ajusten a l'equació d'una recta pel mètode de mínims quadrats. En la mateixa figura hom mostra els valors obtinguts, així com l'interval de confiança del 95% dels valors estimats.

Prèvia determinació de la  $W_{\text{abs}}$  mitjançant un programa per ordinador,<sup>18</sup> de l'equació que dona la variació de la concentració de MCPA amb el temps d'irradiació i del valor del pendent trobat, hom pot calcular el valor del rendiment quàntic del MCPA, que és:

$$\Phi_{\text{MCPA}} = 0.53 \pm 0.01 \text{ mol/einstein}$$

### Fotodescomposició amb radiació solar simulada

De l'espectre d'absorció del MCPA es desprèn que aquest no absorbeix apreciablement per sobre dels 300 nm, i per tant, hom no pot esperar fotoreacció per damunt d'aquesta longitud d'ona.

Per tal de comprovar que el MCPA sol no reaccionava en el rang de longituds d'ona d'emissió de la làmpada escollida, foren duts a terme dos experiments a diferents temps d'exposició.

Aquests experiments mostraren que la concentració de MCPA resta constant en tot el temps d'irradiació; per tant, la descomposició del MCPA amb radiació solar simulada és menyspreable.

### Fotodescomposició del MCPA amb sensibilitzadors

Vist que el MCPA no presenta fotodescomposició amb radiació solar simulada, cal provocar reaccions de sensibilització per a dur a terme la degradació d'aquest herbicida.

Amb aquest objectiu, hom dugué a terme tres experiments amb els

sensibilitzadors escollits. En la figura 6 hom observa l'evolució de la concentració de MCPA amb el temps, per als diferents sensibilitzadors utilitzats.

Dels resultats obtinguts es desprèn que la clorofil·la no sensibilitza la descomposició del MCPA, i que tant la riboflavina com l'antraquina sulfonat sòdic la sensibilitzen, i que el primer d'aquests dos darrers casos presenta una velocitat de degradació molt més elevada que el segon.

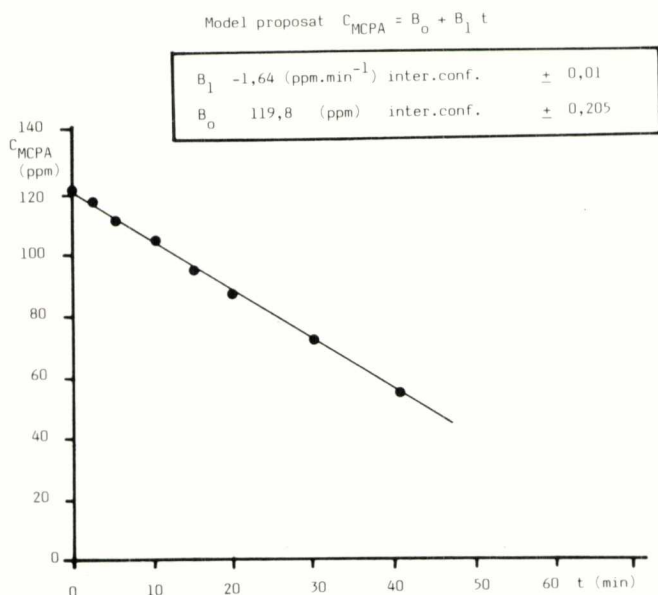


Fig. 5. Evolució de la concentració de MCPA amb el temps, i valors dels paràmetres ajustats

### Fotodescomposició sensibilitzada amb riboflavina

Com que la riboflavina ha estat el sensibilitzador que indueix una velocitat de descomposició més ràpida en el MCPA, han estat duts a terme una sèrie d'experiments amb aquest sensibilitzador per tal de trobar un mecanisme simple que expliqui llur degradació.

De forma semblant als experiments amb llum ultraviolada, ha estat seguida l'evolució de la concentració de MCPA i de riboflavina per cromatografia líquida d'alta resolució.

Per tal d'esbrinar l'estructura dels fotoproductes més importants obtinguts, hom dugué a terme quatre experiments addicionals a temps d'irradiació d'una hora, dues hores i més de quatre hores, en cada un

dels quals hi hagué un acoblament gasos-masses; hom arribà a les conclusions següents:

- A temps d'irradiació llarg, la quantitat de MCPA en el medi de reacció és menyspreable.
- L'existència d'un fotoproducte majoritari: el 4-cloro-2-metilfenol.
- L'existència d'un compost minoritari: el formiat de 4-cloro-2-metilfenil; llur concentració disminueix al llarg del temps.

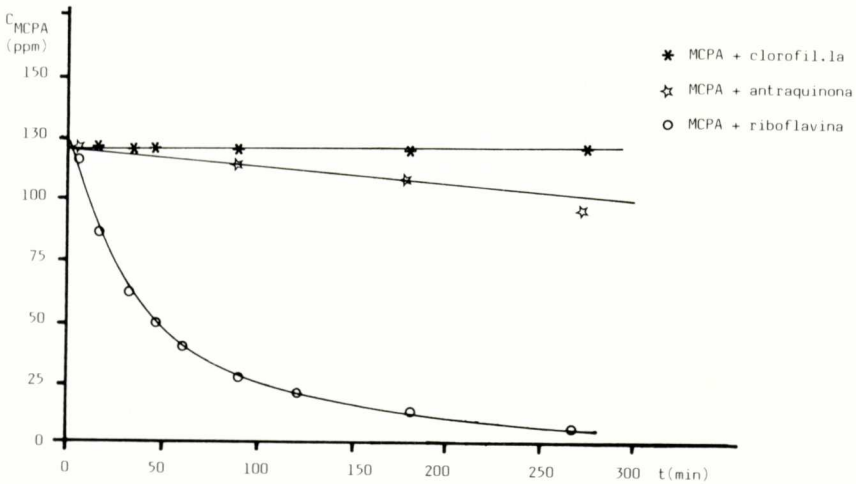


Fig. 6. Evolució de la concentració de MCPA amb el temps per als diferents sensibilitzadors escollits

D'acord amb els productes identificats, hom proposa una possible seqüència de fotodescomposició del MCPA, figura 7.

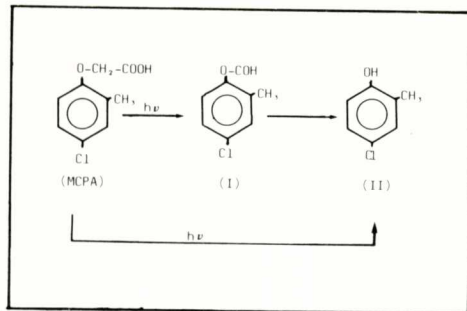
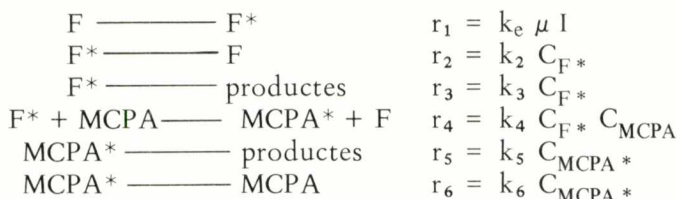


Fig. 7. Seqüència postulada de la fotodescomposició del MCPA sensibilitzada amb riboflavina.

Cal destacar que aquesta seqüència es correspon amb la proposada per la fotodescomposició del MCPA amb radiació ultraviolada en les etapes inicials. En aquell cas, el fotoproducte (II), es descomponia en (III), (III bis) i (IV) per ruptura de l'enllaç carboni-clor.

En el present cas no es produeixen aquests tipus de reaccions a causa de la manca d'energia del sensibilitzador per a poder activar aquest fotoproducte.

Un possible mecanisme que expliqui la descomposició del MCPA sensibilitzada amb riboflavina, podria ésser el següent:



on  $k_e$  inclou les constants d'activació i encreuament de sistemes;  $k_2$  i  $k_6$  les constants de desactivació, tant des de l'estat triplet com des de l'estat singlet de les transicions monomoleculares radiants i no radiants dels processos bimoleculares de desactivació del sensibilitzador i del MCPA respectivament;  $k_3$  i  $k_5$  les constants dels processos fotoquímics primaris dels estats excitats de la riboflavina i del MCPA;  $k_4$  la constant de l'etapa de sensibilització.

Aplicant la hipòtesi d'estat pseudo-estacionari, hom pot deduir la velocitat intensiva de formació del MCPA en un punt del fotoreactor, que és donada per:

$$r_{MCPA} = - \frac{k_4 k_e \mu I C_{MCPA}}{k_2 + k_3 + k_4 C_{MCPA}} \left( 1 - \frac{k_6}{k_5 + k_6} \right)$$

on  $\mu$  és l'absorbància de la riboflavina.

Hom pot suposar que  $k_2 + k_3$  és molt més gran que  $k_4 C_{MCPA}$ , perquè els valors de  $k_2$  i  $k_3$  són alts enfront de  $k_4 C_{MCPA}$ , ja que com a màxim  $k_4$  serà determinada per la constant de difusió, i la concentració de MCPA és, com a màxim, en les condicions de treball  $10^{-3}$  M. Llavors la velocitat intensiva de generació de MCPA resulta:

$$r_{MCPA} = - \frac{k_4 k_e \mu I C_{MCPA}}{k_2 + k_3} \left( 1 - \frac{k_6}{k_5 + k_6} \right)$$

Aplicant un balanç de matèria en estat no estacionari i integrant per a tot el volum de reacció, de la mateixa manera que en l'apartat anterior, hom obté:

$$\frac{dC_{MCPA}}{dt} = - \frac{1}{V} \frac{k_4 k_e W_{abs}}{k_2 + k_3} \left( 1 - \frac{k_6}{k_5 + k_6} \right) C_{MCPA}$$

on  $W_{abs}$  és el cabal de fotons absorbits pel sensibilitzador, amb què resulta, doncs, l'equació cinètica d'ordre 1 respecte a la concentració de MCPA.

Si hom engloba les constants de cada procés en una única constant,  $K_M$ , l'equació cinètica resultant serà:

$$\frac{dC_{MCPA}}{dt} = - \frac{1}{V} K_M W_{abs} C_{MCPA}$$

essent:

$$K_M = \frac{k_4 k_e}{k_2 + k_3} \left( 1 - \frac{k_6}{k_5 + k_6} \right)$$

Quant a la riboflavina, aplicant un tractament matemàtic idèntic al seguit per al MCPA, hom obté la variació de la concentració de riboflavina amb el temps, que és donada per:

$$\frac{dC_F}{dt} = - \frac{1}{V} W_{abs} K_F$$

essent:

$$K_F = k_e \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3} \right)$$

Resultant una cinètica d'ordre zero respecte a la concentració de riboflavina, si hom considera que la  $W_{abs}$  és constant. En aquest cas, podem integrar les expressions anteriors per al MCPA i per a la riboflavina, i obtindrem:

$$C_{\text{MCPA}} = C_{\text{MCPA}}^0 \exp \left( - \frac{1}{V} W_{\text{abs}} K_M t \right)$$

$$C_F = C_F^0 - \frac{1}{V} W_{\text{abs}} K_F t$$

que donen les variacions de les concentracions de MCPA i riboflavina amb el temps de reacció, respectivament.

Aquestes expressions són vàlides només quan el cabal de fotons absorbits per la riboflavina és constant. Això tindrà lloc en les condicions de treball emprades i amb temps de reacció relativament petits, és a dir, a conversions baixes.

Les dades experimentals  $(C_{\text{MCPA}}, t)$  i  $(C_F, t)$  han estat ajustades a les equacions proposades per a temps d'irradiació petits (temps inferiors a 30 minuts o iguals).

En les figures 8 i 9 es mostren les variacions de la concentració de MCPA i de riboflavina amb el temps, així com les corbes de les equacions ajustades.

Del valor dels pendents, previ càlcul de  $W_{\text{abs}}$  per un programa per ordinador, hom pot calcular els valors de les constants  $K_M$  i  $K_F$ , amb què obtindrem:

$$K_M = 67,5 \pm 0,1 \text{ l/einstein}$$

$$K_F = 4,41 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/einstein}$$

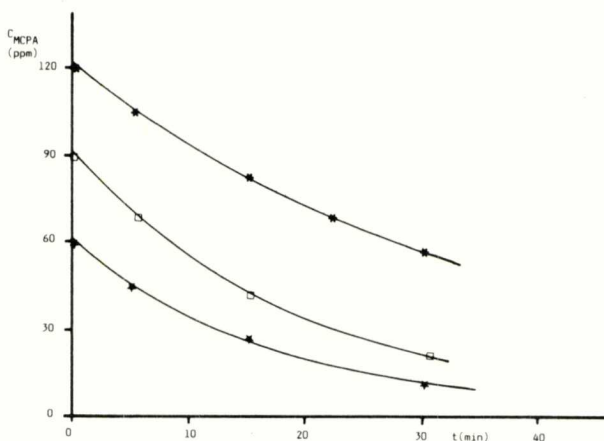


Fig. 8. Evolució de la concentració de MCPA amb el temps per als experiments de sensibilització amb riboflavina per a tres concentracions inicials de MCPA.



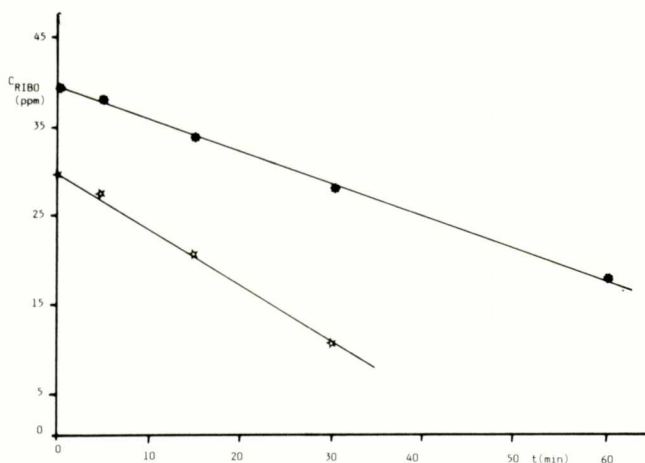


Fig. 9. Evolució de la riboflavina amb el temps per a les concentracions inicials de 40 i 30 ppm.

## CONCLUSIONS

Les principals conclusions que hom pot treure del present treball són les següents:

- 1) La fotodescomposició del MCPA en solució aquosa, a pressió atmosfèrica i a 20°C, utilitzant longituds d'ona compreses entre 240 i 310 nm, condueix fonamentalment a la formació de dos fotoproductes majoritaris, l'1,4-hidroxi-2-metilbenzè i 2-metil-2,5-ciclohexadiè-1,4-diona i a un producte minoritari, el 2-metilfenol.
- 2) L'equació de velocitat a 20°C de la fotodescomposició del MCPA amb radiació UV ha estat:

$$\frac{dC_{\text{MCPA}}}{dt} = - \frac{1}{V} \phi_{\text{MCPA}} W_{\text{abs}}$$

essent el rendiment quàntic de descomposició del MCPA:

$$\text{MCPA} = 0,53 \pm 0,01 \text{ mol/einstein}$$

- 3) Hom ha comprovat que la fotodescomposició del MCPA amb radiació de longituds d'ona superiors a 310 nm no té lloc.
- 4) Ha estat estudiada la fotodescomposició del MCPA amb llum solar simulada i diversos sensibilitzadors, i ha resultat que:

- La riboflavina sensibilitza la reacció amb una velocitat de fotodescomposició elevada.
  - L'antraquinona sulfonat sòdic sensibilitza la reacció amb una velocitat de fotodegradació lenta.
  - La clorofil·la no sensibilitza la reacció.
- 5) La fotodescomposició de solucions aquoses de MCPA a pressió atmosfèrica, a 20°C, sensibilitzada amb riboflavina i amb radiació solar simulada (exempta de longituds d'ona inferiors a 310 nm), condueix a la formació del producte majoritari 4-cloro-2-metilfenol.
- 6) Per a temps de reacció inicials i 20°C, han estat determinades, per aquest darrer procés, les equacions de velocitat de descomposició del MCPA:

$$\frac{dC_{\text{MCPA}}}{dt} = - \frac{1}{V} 67,5 W_{\text{abs}} C_{\text{MCPA}}$$

i de la riboflavina:

$$\frac{dC_{\text{F}}}{dt} = - \frac{1}{V} 4,41 \cdot 10^{-3} W_{\text{abs}}$$

#### BIBLIOGRAFIA

1. KOLLER, L.R. "Ultraviolet Radiation", 2nd ed., Wiley, New York (1965).
2. CROSBY, D.G. ACS Sym. Ser., 173-188 (1972).
3. STEACIE, E.W.R. "Atomic and Free Radical Reactions", 2nd ed. Reinhold, N.Y. (1954).
4. BOTTRELL, D.G., Integrated Pest Management Council on Environmental Quality 20402, 3 (1969).
5. BUTLER, P.A., Proc. Weed. Conf., 18, 576-580 (1965).
6. BOVAL, B. and SMITH, J.M., Chemical Engineering Science, 28, 1661-1675 (1973).
7. CROSBY, D.G., WONG, A.S., J. Agr. Food Chem. 21, 1049-1052 (1973).
8. MOILANEN, K.W. and CROSBY, D.G., J. Agr. Food Chem., 20, 950-953 (1972).
9. CROSBY, D.G., WONG, A.S., J. Agr. Food Chem. 21, 1052-1054 (1973).
10. IVIE, G.W. and CASIDA, J.E., J. Agr. Food Chem. 19, 405-409 (1971).
11. PLIMMER, J.R. ACS Sym. Ser. (1972).
12. IVIE, G.W. and CASIDA, J.E., J. Agr. Food Chem. 19, 410-416 (1971).
13. ROSS, R.D. and CROSBY, D.G., J. Agr. Food Chem. 21, 335 (1973).

14. MILL, T. et al., *Chemosphere*, 10 (11-22), 1281 (1981).
15. BOLTON, J.R., *ACS Sym. Ser.*, 90, 202 (1979).
16. VICENTE, M., ESPLUGAS, S., *Afinidad*, 40, 453-7 (1983).
17. CASSANO, A.E., *Rev. Fctad. Ing. Quim. Sta. Fe (Argentina)*, 37, 447 (1968).
18. VICENTE, M., "Almacenamiento fotoquímico de energía solar: estudio cinético de la fotoisomerización del norbornadieno", *Tesi doctoral. Universitat de Barcelona*, setembre 1984.

ÚLTIMES NOVELTATS  
PUBLICACIONS DE LA SOCIETAT CATALANA DE CIÈNCIES FÍSQUES,  
QUÍMIQUES I MATEMÀTIQUES

*Butlletí*

- Volum IV. Extraordinari del Cinquantenari.  
Volum V. Premis per a estudiants 1984 (1985).  
Volum VI. Núm. 1. III Trobada de la UCE, Prada 1984 (1985).  
Volum VI, Núm. 2. (1985).  
Volum VII, Núm. 1. Premis per a estudiants 1985 (1986).  
Volum VII, Núm. 2. IV Trobada de la UCE, Prada 1985 (1986), (en preparació).

*Butlletí de la Secció de Matemàtiques*

- Núm. 16 (Abril 1984).  
Núm. 17 (Desembre 1984).

*Secció de Química*

- Taula Periòdica dels Elements (1985).

*Monografies de la Secció d'Enginyeria*

- Núm. 1. Affidabilità e sicurezza nell' industria chimica de NORBERTO PICCININI (1985).

Tots els consocis que desitgin rebre qualcuna de les darreres publicacions de la nostra Societat poden demanar-les a la Secretaria d'aquesta, carrer del Carme, núm. 47, tef. 318-55-16, dimarts i dijous de 7 a 9 del vespre.