

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral tiene dos objetivos claramente diferenciados, siendo el primero de ellos la realización de un estudio de optimización de la síntesis de nanoestructuras de óxido de wolframio (WO_3) mediante el uso de un diseño de experimentos, mientras que el segundo de ellos es el uso de estas nanoestructuras en la degradación fotoelectrocatalítica de 4 pesticidas organofosforados de diferentes subfamilias (diazinon, fosmet, clorfenvinfos y fenamifos). El uso del óxido de wolframio como fotocatalizador en el proceso fotoelectrocatalítico (FEC) despierta un gran interés, ya que se trata de un semiconductor con gran fotoestabilidad en electrolitos acuosos ácidos, excelente conductividad eléctrica, tiene la capacidad de absorber la parte azul del espectro visible además de la luz ultravioleta, y el borde superior de la banda de valencia es mayor que el potencial de oxidación de $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Todo ello hace que el WO_3 sea capaz de fotooxidar eficazmente una amplia gama de compuestos orgánicos. Las nanoestructuras estudiadas en la Tesis Doctoral se sintetizaron mediante anodizado electroquímico, ya que se trata de una técnica sencilla que permite un control de sus parámetros de manera fácil y efectiva, permitiendo obtener las nanoestructuras directamente sobre el propio sustrato metálico. Además, la necesidad de controlar y eliminar los contaminantes emergentes en el medio ambiente se ha vuelto cada vez más crucial durante las últimas décadas. Así, en esta Tesis se han degradado 4 pesticidas tóxicos y persistentes en el medioambiente mediante la técnica de fotoelectrocatalisis (FEC) utilizando las nanoestructuras de WO_3 . En esta técnica, los fenómenos electrolíticos y fotocatalíticos actúan juntos para mineralizar el contaminante orgánico. Además, la FEC está atrayendo la atención de los investigadores por su capacidad para degradar contaminantes orgánicos y transformarlos en compuestos inocuos con condiciones de trabajo no extremas.

Por tanto, en el diseño de experimentos realizado en la Tesis Doctoral se modificaron 3 variables con tres niveles cada una, por tanto se escogió un diseño 3^3 . Las variables que se modificaron fueron el electrolito utilizado durante el anodizado, la temperatura y atmosfera en el proceso de post-anodizado (tratamiento térmico), obteniendo de esta manera nanoestructuras con diferentes propiedades tanto estructurales como fotoelectroquímicas.

Los resultados obtenidos mostraron que las nanoestructuras que presentan mejores propiedades morfológicas y fotoelectroquímicas, y con una estructura cristalina más adecuada fueron las obtenidas con el ácido metanosulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) como electrolito y calentadas en el proceso de post-anodizado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y en atmósfera de aire.

Con estas nanoestructuras optimizadas, se realizó el proceso de degradación de los 4 pesticidas seleccionados mediante fotoelectrocatalisis. En este proceso, se partió de una concentración inicial de 20 ppm en todos los pesticidas, haciéndose un seguimiento del pesticida mediante UV-Visible y cromatografía líquida de ultra alto rendimiento acoplada a la espectrometría de masas (UHPLC-MS/Q-TOF).

Tras 24 horas de ensayo se consiguió degradar el diazinon hasta 2 ppm (consiguiendo un 90% de degradación), el clorfenvinfos se degradó hasta 1 ppm (consiguiendo un 95% de degradación) y el fosmet y fenamifos se degradaron al 100%. Para cada uno de los pesticidas se ha propuesto una ruta de degradación según los compuestos intermedios identificados mediante el UHPLC-MS/Q-TOF, dando como resultado final moléculas más pequeñas y más inocuas para los seres humanos y para el medioambiente.