



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA E ENXEÑERÍA QUÍMICA I

# Reducción de microcontaminantes orgánicos persistentes en medios acuosos: fotodegradación directa y degradación fotocatalizada de propranolol en agua de mar

---

Trabajo de Fin de Máster

Máster en Química Ambiental y Fundamental

Tutor:

Dr. J. Arturo Santaballa López

Co-tutor:

Dr. Moisés Canle López

Memoria presentada por:

**ISABEL FRAGA DOMÍNGUEZ**

El Trabajo de Fin de Máster “Reducción de microcontaminantes orgánicos persistentes en medios acuosos: fotodegradación directa y degradación fotocatalizada de propranolol en agua de mar” se realizó durante el Curso 2011-2012 en el grupo de investigación “Reactividad Química y Fotorreactividad”, del Departamento de Química Física e Ingeniería Química I de la Facultad de Ciencias, bajo la tutorización del profesor doctor J. Arturo Santaballa López (tutor) y del profesor doctor Moisés Canle López (co-tutor). El trabajo fue financiado por el programa Campus do Mar, de la Universidade de Vigo.

# Índice

<b>Summary</b> .....	<b>1</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>2</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	<b>3</b>
<b>Capítulo 2. Antecedentes bibliográficos</b> .....	<b>5</b>
2.1. El mar: Importancia, características y aspectos medioambientales .....	5
2.1.1. Introducción .....	5
2.1.2. Características químicas .....	6
2.1.3. Contaminación marina: Fármacos .....	8
2.1.4. Bibliografía .....	9
2.2. Contaminación acuática: fármacos, cosméticos y $\beta$ -bloqueantes .....	10
2.2.1. Contaminantes provenientes de fármacos y cosméticos .....	10
2.2.2. Fármacos: $\beta$ -bloqueantes .....	12
2.2.3. Bibliografía .....	15
2.3. Fotoquímica: fotólisis directa y fotocatalisis .....	16
2.3.1. Fotoquímica .....	16
I.    Introducción .....	16
II.   Interacción de la radiación con la materia .....	17
III.  Reglas de selección .....	19
IV.  Leyes de la fotoquímica .....	19
V.   Destino de los estados excitados .....	19
VI.  Rendimiento cuántico .....	22
2.3.2. Fotoquímica y degradación de contaminantes en agua .....	22
2.3.3. Fotólisis directa .....	23
2.3.4. Fotocatálisis heterogénea .....	25
I.    Introducción .....	25
II.   Fundamentos y características .....	26
III.  El catalizador: $\text{TiO}_2$ .....	28
IV.  Análisis cinético .....	29
V.   Parámetros fundamentales .....	30
VI.  Experimentos de fotocatalisis .....	34
2.3.5. Influencia del agua de mar en estudios de fotodegradación .....	35

2.3.6. Bibliografía .....	37
<b>Capítulo 3. Materiales y métodos .....</b>	<b>39</b>
3.1. Reactivos y disolventes .....	39
3.2. Métodos y equipos.....	39
3.3. Procedimiento experimental .....	42
3.3.1. Caracterización del compuesto .....	42
3.3.2. Experimentos de fotodegradación .....	42
3.4. Bibliografía .....	44
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión .....</b>	<b>45</b>
4.1. Caracterización del compuesto .....	45
4.2. Estudios de fotodegradación del propranolol.....	47
4.2.1. Estudios de fotodegradación en agua destilada .....	49
I. Fotólisis directa, luz Vis .....	49
II. Fotólisis directa, luz UV .....	49
III. Fotocatálisis, luz Vis pH=6 .....	52
IV. Fotocatálisis, luz Vis pH=8.4 .....	56
4.2.2. Estudios de fotodegradación en agua de mar .....	56
I. Fotólisis directa, luz Vis .....	56
II. Fotólisis directa, luz UV .....	57
III. Fotocatálisis, luz Vis .....	59
4.2.3. Comparativa general .....	61
I. Aspectos cinéticos .....	61
II. Fotoproductos .....	62
III. Propuesta mecanística .....	64
4.3. Bibliografía .....	65
<b>Capítulo 5. Conclusiones .....</b>	<b>66</b>
<b>Capítulo 6. Anexos .....</b>	<b>68</b>
6.1. HPLC-DAD .....	68
6.2. LC-ES-MS .....	69
6.2.1. Análisis en agua destilada .....	69
I. Fotólisis directa, luz UV .....	69
II. Fotocatálisis, luz Vis .....	78
6.2.2. Análisis en agua de mar.....	87
I. Fotólisis directa, luz vis .....	87

II.	Fotólisis directa, luz UV .....	91
III.	Fotocatálisis, luz Vis .....	98

## Summary

Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) ultimately end up in aquatic environments, including the seas, where they behave as persistent, due to their continuous input, and bioaccumulate, with known negative consequences for marine ecosystems. However, there is a lack of studies concerning their degradation mechanisms in different conditions and environments. As the whole surface of seawater receives direct sunlight, it can promote photochemical reactions in these organic molecules leading to photoproducts which differ from the parent compound, and that may have different effects on the ecosystems.

The aim of this project was to carry out a first approach to environmental physical organic chemistry, studying the way a pharmaceutical commonly detected in surface waters, the  $\beta$ -blocker propranolol, interacts with visible and ultraviolet radiation under different conditions, including the presence of the photocatalyst  $\text{TiO}_2$  P25, in distilled water and seawater. Propranolol hydrochloride solutions ( $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) were placed in glass vessels and irradiated with a medium or low pressure Hg vapour lamp during 2-3.5 hours.  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 was added to the solution in photocatalytic experiments.

The obtained results showed an increasing efficiency when samples containing propranolol were treated with UV radiation rather than with Vis radiation. When these solutions were irradiated with Vis light, seawater matrix was found to increase the first order photodegradation rate constants. Such dependence was not observed upon direct UV photolysis. For photocatalytic experiments, a correlation was established between the pH of the solution and the rate of degradation, becoming faster at higher pH values. An initial inhibition in the HPLC-DAD area vs. time kinetic profile of propranolol was also observed, due to a combination of both the acidity of the medium and the change in adsorption characteristics of the catalyst when it is being irradiated. The saline media was found to decrease the photocatalytic rate constant. Three photoproducts (mono-, di- and tri-hydroxypropranolol) were assigned by using high-resolution mass spectrometry, and a mechanism for their formation was proposed.

## Resumen

Los compuestos farmacéuticos y cosméticos (en inglés PPCPs: Pharmaceuticals and Personal Care Products) son liberados a ambientes acuáticos, llegando finalmente al mar, donde, debido a su continua introducción se comportan como persistentes, y se bioacumulan, con sobradamente conocidas consecuencias negativas para los ecosistemas marinos. Pese a ello, existe una carencia de estudios relativos a sus mecanismos de degradación en diferentes condiciones y ambientes. La superficie del agua de mar recibe directamente la radiación solar, de modo que ésta puede provocar cambios fotoquímicos en los citados compuestos, dando lugar a fotoproductos de distintas características, y que pueden provocar sobre los ecosistemas efectos diferentes de los de la sustancia de partida.

Este proyecto representa una primera aproximación al área de la Química Física Orgánica Ambiental a través del estudio de la interacción de un fármaco frecuentemente detectado en aguas superficiales, el  $\beta$ -bloqueante propranolol, con la luz visible y la ultravioleta bajo diferentes condiciones, incluyendo la presencia del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  P25, en agua destilada y agua de mar. Para ello, se introdujeron disoluciones de propranolol ( $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en su forma hidrocioruro en fotorreactores de vidrio y fueron irradiadas con lámparas de vapor de Hg de media o baja presión durante un periodo de 2 a 3 horas y media. En el caso de los experimentos de fotocatalisis, se añadió  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 a la disolución.

Los resultados mostraron una eficiencia de degradación más alta para las muestras de propranolol que fueron irradiadas con radiación UV en vez de visible. Cuando las disoluciones se irradiaron con esta última, se observó un incremento en las constantes cinéticas de orden uno en aquellas de matriz marina. Dicha dependencia no se observó para los experimentos de fotólisis directa con luz UV. Para los experimentos de fotocatalisis, se estableció una correlación entre el pH de la disolución y la velocidad de la degradación, siendo ésta mayor a los valores de pH más altos. También se observó una inhibición inicial en la traza cinética, área obtenida por HPLC-DAD frente al tiempo, del propranolol, atribuida a una combinación de efectos asociados al pH y al cambio inducido por la irradiación en las características de adsorción del catalizador. En este caso, el medio salino disminuyó las velocidades de reacción. El empleo de la técnica de espectrometría de masas permitió la identificación de tres fotoproductos (mono-, di- y tri-hidroxipropanol), y la proposición de un mecanismo para su formación.

# Capítulo 1. Introducción

---

Existen numerosas evidencias de la entrada de contaminantes orgánicos en los ecosistemas acuáticos terrestres. Dado que el conjunto de las aguas superficiales tiene como último destino el mar, éste se convierte en sumidero de toda la contaminación a ellas vertida. Dentro de estos contaminantes se incluyen los compuestos farmacéuticos, sustancias orgánicas a las que, hasta hace poco, no se les ha concedido la debida atención tanto a su presencia como a su persistencia en el medio ambiente, todo ello pese a ser empleadas en grandes cantidades desde hace décadas.

El desarrollo y mejora de las técnicas de análisis ha permitido la detección de numerosos fármacos en aguas superficiales en concentraciones que van de  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , y todavía menores (hasta  $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para ambientes marinos, donde el alto factor de dilución que implica este medio dificulta su detección y análisis.

Teniendo en cuenta que los compuestos farmacéuticos han sido diseñados para actuar sobre los organismos, cabe esperar que su introducción en los ecosistemas produzca alteraciones y efectos a medio y largo plazo. Además, se debe considerar que estos compuestos, una vez liberados, pueden reaccionar a través de numerosas vías, entre las cuales se incluye la fotólisis directa por acción de la radiación solar, para dar lugar a variados productos de degradación cuyas características pueden diferir notablemente respecto a las del compuesto de partida.

De este modo, el conocimiento de los efectos tóxicos de estos contaminantes y de sus metabolitos, junto con el análisis de su persistencia medioambiental son elementos a valorar para una correcta determinación del impacto que provoca su continua introducción en el medio ambiente. Se hace necesario, por tanto, estudiar el comportamiento de estos contaminantes en agua y proponer técnicas de tratamiento que puedan eliminarlos.

Respecto a las técnicas de tratamiento de aguas, se ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  es una alternativa claramente eficaz y medioambientalmente ventajosa para la eliminación de sustancias orgánicas en matrices acuosas. En los procesos de degradación fotocatalizados cobra especial interés el análisis de la influencia que ejercen los fenómenos de superficie el curso de la reacción. Los fotoproductos son obtenidos mediante mecanismos distintos a los que gobiernan la degradación por fotólisis directa, por lo que ambos tipos de fotoproductos pueden diferir entre sí.

A la vista de todo lo anterior se ha diseñado el presente proyecto, cuyos objetivos son los que siguen:

- ✚ Realizar un estudio de fotodegradación de un contaminante emergente, el fármaco betabloqueante propranolol, cuando se emplean condiciones de fotólisis directa con luz UV y luz Vis, y con irradiación en presencia de un fotocatalizador.
- ✚ Profundizar en el conocimiento de las técnicas experimentales y de análisis empleadas en los estudios de fotodegradación, tanto directa como fotocatalizada.
- ✚ Identificar y optimizar las variables implicadas en el proceso de fotocatalisis en fase heterogénea, en las cuales tienen especial importancia los procesos de adsorción sobre la superficie del catalizador.

- ✚ Analizar la influencia de la composición de la matriz acuosa sobre dichos procesos de fotodegradación. Con este fin, el estudio se realizará sobre dos supuestos: (i) empleo de agua destilada como matriz, cuya composición simplifica la problemática de las aguas naturales, y (ii) empleo de agua de mar como matriz, buscando condiciones próximas a la situación natural.
- ✚ Analizar el efecto de las distintas condiciones empleadas para la fotodegradación del compuesto, utilizando para ello los cambios en la cinética de desaparición del compuesto problema. Se considerará el tipo de irradiación empleada, la presencia o ausencia de catalizador y el tipo de agua empleada en los experimentos.
- ✚ Identificar los productos de transformación del fármaco para las distintas condiciones aplicadas mediante las técnicas de análisis apropiadas.
- ✚ Proponer un mecanismo de fotodegradación consistente con los resultados obtenidos.

Este estudio se orienta por tanto hacia incrementar el nivel de conocimiento de la fotorreactividad de un microcontaminante orgánico, el propranolol, bajo condiciones próximas a las naturales y similares a las que podrían tener lugar en una planta de tratamiento de aguas. Permitirá también evaluar las diferencias existentes entre los procesos directos y fotocatalizados de degradación, y contribuirá a la mejora en el conocimiento del modo de acción de un catalizador en reacciones en fase heterogénea.

En este caso, todo ello se orienta a la consecución de los objetivos necesarios para la obtención del título de Máster en Química Ambiental y Fundamental con orientación investigadora:

- ✚ Profundización en el campo de la Fotoquímica y su aplicación medioambiental, temática no examinada en detalle durante la Licenciatura en Química.
- ✚ Capacitación para llevar a cabo las actividades propias de un laboratorio de investigación, en lo que se refiere a la planificación, realización de experimentos y resolución de problemas.
- ✚ Obtención de las destrezas necesarias para plantear, discutir y comunicar hipótesis y resultados, discutirlos y extraer conclusiones de los mismos.
- ✚ Adquisición de las competencias que permitan continuar la formación de un modo autónomo, sentando las bases para aplicar los conocimientos adquiridos a un estudio más amplio como es la realización de una tesis doctoral.

# Capítulo 2.

## Antecedentes bibliográficos

### 2.1. El mar: Importancia, características y aspectos medioambientales.

#### 2.1.1. Introducción.

Los mares y océanos ocupan las tres cuartas partes de la superficie terrestre, y, además, constituyen más del 97% de la totalidad del agua líquida de nuestro planeta. Sin embargo, de la enorme masa acuosa que cubre el planeta, apenas el 3% es potable. Es sabido desde antiguo que el agua es sinónimo de vida; el cuerpo humano necesita alrededor de 10 litros de agua/kg de tejido y año, y esto es sólo una pequeña cantidad en relación con la enorme demanda de las actividades humanas no fisiológicas (5000 km<sup>3</sup>/año) (López Ruiz, 2002). Todo ello hace necesario maximizar el aprovechamiento de los recursos hídricos, tanto en lo que se refiere a la disponibilidad de estos recursos como a la reducción de los requerimientos generados por la actividad humana.

**Tabla 2.1.** Distribución total de las aguas en la Tierra.

Aguas oceánicas	97 %
Aguas continentales	3 %
Casquetes polares	75 %
Aguas subterráneas	24 %
Aguas superficiales	1 %

A fin de aprovechar las aguas continentales, es práctica habitual la construcción de presas y pantanos mediante los cuales las aguas pueden ser suministradas. La captación de aguas de otras procedencias, como acuíferos subterráneos o hielos polares, acarrea consigo problemas por sobreexplotación en el primer caso, y económicos en el segundo. También se está llevando a cabo el transporte de agua dulce de lugares donde suele ser abundante hasta otros de escasez, o el reciclado de aguas residuales, que mediante tratamientos adecuados se pueden hacer aptas para determinados consumos no directamente humanos, como los riegos.

Pero, teniendo en cuenta la distribución de las aguas en la Tierra (**Tabla 2.1.**), resulta lógico valorar la conveniencia de la obtención de agua potable por desalinización de las aguas marinas. Sin embargo, sólo el 0,2% del consumo mundial de agua potable procede de plantas desaladoras, debido esencialmente al alto coste asociado al proceso de desalinización. No obstante, este método de potabilización es habitual en países de Oriente Medio y del Caribe, e incluso en algunos mediterráneos y EE.UU.

Dejando de lado su potencial uso como fuente de agua potable, los mares tienen una importantísima riqueza biológica, y poseen notables efectos sobre la vida y los ecosistemas

terrestres, desde su función reguladora del CO<sub>2</sub> a la producción de fitoplancton y recursos minerales y orgánicos. Como ejemplo de su importancia, cabe destacar que en sus zonas de influencia llega a vivir el 60% de la población mundial.

A pesar de su gran trascendencia, numerosas actividades humanas someten al medioambiente marino situaciones abusivas. Así, más de la mitad de las especies marinas están al borde de la sobreexplotación, y los mares se han convertido en los sumideros de enormes cantidades de residuos de diversa naturaleza, entre los que destacan los grandes vertidos de petróleo que se producen anualmente. Por otra parte, una importante cantidad de la contaminación terrestre llega al medio acuático continental, y de ahí pasa, una vez más, a las aguas oceánicas.

En atención a estas circunstancias, se hace necesaria la monitorización y estudio del estado de medioambiente marino, así como su protección y el desarrollo de normativas que detengan su deterioro.

### 2.1.2. Características químicas

Entendemos como agua de mar la disolución acuosa que compone los mares y océanos de la Tierra. Se trata de un sistema químico complejo, constituido por diversas especies orgánicas e inorgánicas interrelacionadas a través de numerosos procesos. Su característica más significativa es la salinidad, en promedio un 35 ‰, asociada a la elevada cantidad de sales disueltas.

Una primera aproximación a la variada composición del agua de mar consiste en la distinción entre materia particulada y disuelta. Aunque esta diferenciación resulta un tanto arbitraria y de difícil aplicación dependiendo del constituyente a tratar, generalmente se distinguen ambas fracciones por filtración a través de membranas de fibra de vidrio con poros de diámetro 0.45 µm, considerándose materia disuelta la que pasa el filtro y particulada la que no lo hace.

#### ***Materia particulada***

---

La materia particulada puede encontrarse en suspensión o depositada, en función de sus características de densidad y tamaño de partícula. Esta fracción permite que sobre su superficie se adsorban especies solubilizadas, haciendo que se sedimenten a lo largo de la columna de agua. Las fuentes principales de materia particulada en el agua de mar son:

- ✚ Los ríos: éstos transportan partículas en suspensión al mar; una vez allí, las fracciones más gruesas se depositan como arenas y arcillas.
- ✚ El viento: éste transporta polvo, cenizas volcánicas, etc. La materia procedente de esta fuente tiende a depositarse rápidamente debido a su elevada densidad, entre 2-3 kg·m<sup>-3</sup>. La mayoría de la materia particulada inorgánica (aluminosilicatos, arcillas, sílice...) tiene este origen.
- ✚ Fuentes biogénicas: aportan partículas procedentes de la producción biológica primaria y secundaria, desde materia fecal a restos de esqueletos (CaCO<sub>3</sub>) o detritos. En general, poseen tamaños de partícula mayores de 100 µm, de modo que sedimentan con facilidad a pesar de que su densidad no es mucho más elevada que la del agua. Sin embargo, también existen partículas orgánicas más pequeñas que no se depositan, como células de algas o detritos de tamaño menor de 10 µm.

### Materia disuelta

Los componentes disueltos se clasifican en función de si se trata de compuestos mayoritarios o minoritarios.

- ✚ Se denominan constituyentes mayoritarios aquéllos que poseen concentraciones mayores de 1 ppm en peso, incluyéndose entre ellos más del 99.9% de las sales disueltas en los océanos. A pesar de que el nitrógeno, oxígeno y la sílice se encuentran también en concentraciones elevadas no se incluyen por lo general en este apartado. Esto es así porque su condición de gases disueltos ( $N_2$ ,  $O_2$ ) y nutriente ( $SiO_2$  en forma de silicatos solubles) los convierte en compuestos de concentración muy variable.
- ✚ A su vez, los constituyentes minoritarios y traza son aquéllos que se encuentran en concentraciones por debajo de 1 ppm. Aunque la distinción entre ambos es imprecisa, se consideran constituyentes traza los que poseen concentraciones a partir de 1 ppb en peso o menos.

Otra posible clasificación alude a su condición conservativa o no conservativa, referida a la constancia en composición y relacionada con su reactividad. Este concepto conduce esencialmente a la misma separación, puesto que la mayoría de los constituyentes mayoritarios se comportan de forma conservativa, y la mayoría de los componentes minoritarios son no conservativos:

- ✚ Por definición, los componentes mayoritarios no se ven influenciados de manera significativa por los procesos biológicos, y el tiempo que requerido para que varíe su concentración debido a procesos químicos y geoquímicos es muy largo. De este modo, su distribución es controlada principalmente por procesos físicos (conducción, convección, difusión...). Se pueden indicar como excepciones el calcio y el carbono en sus diversas formas, además de la ya comentada sílice,  $SiO_2$ .
- ✚ Por otra parte, la mayoría de los constituyentes minoritarios y traza se comportan de forma no conservativa, siendo afectados tanto por procesos físicos como por procesos químicos y biológicos (consumo, excreción, biodegradación, reacciones de intercambio...) en los cuales son añadidos y extraídos de la disolución marina.

La salinidad ( $S$ ) es la propiedad más característica del agua de mar, y se define como la cantidad total de sales inorgánicas que contiene. Su valor se suele indicar en tanto por mil (‰) en peso. La determinación de la salinidad se centra en la medida analítica de la clorinidad, definida como el “peso (gramos) expresado en cloruros, de todos los halogenuros de un kilogramo de agua de mar”. La relación entre ambos parámetros se establece comúnmente a través de la siguiente ecuación:

$$S(\text{‰}) = 1,805Cl(\text{‰}) + 0,030 \quad (2.1)$$

De forma general, se asume que la salinidad media en aguas marinas y oceánicas se encuentra en torno al 35‰ en peso. Sin embargo, su valor en aguas superficiales de océanos abiertos oscila entre 33 y 37, y en mares continentales puede variar entre 28 y 40 o más. A su vez, las aguas salobres poseen salinidades de en torno a 25, mientras que en aguas hipersalinas el valor aumenta hasta por encima de 40.

Según el principio de composición constante del agua de mar, clave en oceanografía, las concentraciones de los iones disueltos mayoritarios pueden variar dentro de las diferentes zonas oceánicas, pero sus proporciones relativas permanecen prácticamente constantes. De acuerdo con esto, aunque la salinidad total puede variar, la proporción de la concentración de cualquier ion mayoritario respecto del total permanece prácticamente constante. Es por ello

que la distribución oceánica de los constituyentes mayoritarios individuales es en general próxima a la salinidad total (Tabla 2.2).

**Tabla 2.2.** Principales constituyentes iónicos inorgánicos del agua de mar y sus concentraciones, en partes por millón en peso ( $g \cdot kg^{-1}$ ) (The Open University Course Team, 1997).

Ion	% peso
Cloruro, $Cl^-$	18.980
Sulfato, $SO_4^{-2}$	2.649
Bicarbonato, $HCO_3^-$ (incluye $CO_3^{-2}$ )	0.140
Bromuro, $Br^-$	0.065
Borato, $H_2BO_3^-$	0.026
Fluoruro, $F^-$	0.001
Sodio, $Na^+$	10.556
Magnesio, $Mg^{+2}$	1.272
Calcio, $Ca^{+2}$	0.400
Potasio, $K^+$	0.380
Estroncio, $Sr^{+2}$	0.013
Salinidad total	34.482

### 2.1.3. Contaminación marina: fármacos

Los contaminantes llegan al medioambiente marino por diversas vías, como la liberación directa de efluentes de plantas de tratamiento de residuos, el tráfico marítimo, actividades de acuicultura, o descarga de efluentes fluviales ya contaminados. De este modo, mares y océanos se convierten en sumideros de la contaminación terrestre (Zhang, y otros, 2012).

Existe un grupo de contaminantes, denominados “contaminantes emergentes”, que se encuentran ampliamente distribuidos por los ambientes acuáticos terrestres en muy bajas concentraciones. Entre ellos se incluyen los fármacos, sobre los cuales existe una amplia bibliografía referida a su presencia en aguas terrestres, como ríos, aguas subterráneas o plantas de tratamiento de efluentes líquidos. Pese a las claras evidencias de su destino final, es menos frecuente su cuantificación en ambientes marinos, debido sobre todo a la gran limitación que supone para el análisis el alto factor de dilución asociado a este medio. Bajo estas condiciones, los contaminantes pueden llegar a presentarse a concentraciones muy bajas (ultratraza), del orden de  $ng \cdot L^{-1}$  ó  $pg \cdot L^{-1}$ . Aunque la bibliografía es escasa, existen datos que cuantifican esta presencia de fármacos, especialmente de antibióticos, en medioambientes marinos (Bueno, Hernando, Aguera, & Fernandez-Alba, 2009) (Zou, y otros, 2011) (Zhang, y otros, 2012).

Dependiendo de sus propiedades físicoquímicas, y a pesar de su baja concentración, estos compuestos pueden acumularse en la biota y/o provocar efectos a largo plazo en el medio ambiente marino, que, dada su gran riqueza, es necesario determinar, prevenir y reducir.

#### 2.1.4. Bibliografía.

1. Bueno, M., Hernando, M., Aguera, A., & Fernandez-Alba, A. (2009). Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta*, 77, 1518-1527.
2. Compton, T.R. (2006). *Analysis of Seawater: A Guide for the Analytical and Environmental Chemist*. Anglesey, Gwynedd: Springer.
3. López Ruiz, J. (2002). *El mar: contaminación, características químicas y eutrofización*. Madrid: Miraguano.
4. Grasshoff, K., Kremling, K., & Ehrhardt, M. (1999). *Methods of Seawater Analysis*. Wiley-VCH.
5. The Open University Course Team. (1997). *Seawater its composition, properties and behaviour*. Oxford: Open University Press.
6. Zhang, R., Zhang, G., Zheng, Q., Tang, J., Chen, Y., Chen, X. (2012). Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: Impacts of river discharge. *Ecology and Environmental Safety*, 80, 208-215.
7. Zou, S., Xu, W., Zhang, R., Tang, J., Chen, Y., & Zhang, G. (2011). Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities. *Environmental pollution*, 159, 2913-2920.

## 2.2. Contaminación acuática: fármacos, cosméticos y $\beta$ -bloqueantes

### 2.2.1. Contaminantes provenientes de fármacos y cosméticos

Como ya se ha comentado, la continua necesidad de recursos hídricos requiere que cualquier impacto sobre los mismos sea minimizado. El Inventario Europeo de Productos Químicos Comerciales (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) registra por encima de 100.000 sustancias distintas, de las cuales 2.400 son producidas en enormes cantidades, y solamente el 3% de las mismas ha sido caracterizado de forma completa, desde sus efectos ecotoxicológicos crónicos a la descripción de su degradación medioambiental.

Ante este hecho, la Comisión Europea ha establecido la normativa para el Registro, Evaluación y Autorización de Productos Químicos (Registration, Evaluation, and Authorisation of Chemicals –REACH (EC 1907/2006)–), buscando asegurar la protección del medioambiente y la salud humana, y manteniendo la competitividad de la industria química en el espacio de la Unión Europea. A su vez, la Directiva Marco del Agua (WFD) representa una apuesta de la UE por la protección de sus aguas subterráneas, superficiales, costeras y estuarios. En líneas generales, sus objetivos para 2015 se centran en la recuperación de la calidad de las aguas, prestando especial atención a la reducción y prevención de su contaminación.

De las últimas cuatro décadas, en las tres primeras el estudio del impacto de la contaminación química en aguas se centró casi exclusivamente en los denominados “contaminantes convencionales”, especialmente biocidas y gran cantidad de productos industriales generalmente altamente tóxicos y carcinogénicos; sin embargo, este grupo de contaminantes supone una fracción desconocida, y presumiblemente pequeña, del total de los contaminantes presentes en muestras medioambientales.

El desarrollo y mejora de técnicas analíticas, como las cromatografías gaseosa y líquida acopladas a espectrometría de masas (GC-MS(-MS) y LC-MS(-MS)), ha permitido la detección y análisis en el medio ambiente de “nuevos” contaminantes orgánicos, antes difícilmente cuantificables. Así, durante la última década se ha comenzado a prestar más atención a los denominados “contaminantes emergentes”, entendiendo como tales un grupo de sustancias no reguladas, potenciales candidatas a ser reguladas en función de los resultados de las investigaciones relativas a su persistencia y a sus efectos sobre la salud humana y medioambiental.

A pesar de ser considerados emergentes, la presencia de estos contaminantes en aguas naturales no es un fenómeno reciente. Como ya se ha comentado, el desarrollo de las técnicas analíticas ha permitido evidenciar su presencia desde los años 90 gracias a una mejora en los límites de detección para muchos de estos compuestos; es razonable pensar que la no determinación en fechas anteriores está más relacionada con las limitaciones instrumentales que con su inexistencia en el medio ambiente (Daughton, 2003).

Entre otros, se pueden citar como contaminantes emergentes frecuentemente detectados los listados en la **Tabla 2.3**. Un grupo importante dentro de los mismos suele agruparse bajo las siglas **PPCPs** (Pharmaceuticals and Personal Care Products) (Moldovan, 2006), y engloba productos de uso farmacéutico, humano y veterinario, cosméticos y diversos productos de uso casero.

**Tabla 2.3.** Grupos de contaminantes emergentes frecuentemente encontrados en el medio ambiente (Barceló, 2003).

CLASE DE COMPUESTO	EJEMPLOS
<b>Fármacos</b>	
Antibióticos (humanos, veterinarios)	Trimethoprim, erythromycin, lincomycin, sulfamethoxazole
Analgésicos y antiinflamatorios	Codeína, ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenac,
Psiquiátricos	Diazepam
Reguladores de lípidos	Benzafibrato, ácido clofíbrico y fenofíbrico
$\beta$ -bloqueantes	Metoprolol, propranolol, timolol
Agentes de contraste en rayos X	Iopromide, iopamidol, diatrizoate
<b>Hormonas y esteroides</b>	Estradiol, estrona, estriol
<b>Productos de cuidado personal</b>	
Perfumes	Almizcles policíclicos y macrocíclicos
Protectores solares	Benzofenona,
Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida
<b>Antisépticos</b>	Triclosan
<b>Surfactantes y metabolitos</b>	Alquilfenoles y sus carboxilatos y etoxilatos
<b>Retardadores de llama</b>	Tetrabromobisfenol-A, PBDEs
<b>Aditivos y agentes industriales</b>	Agentes quelatantes (AEDT), sulfonatos aromáticos
<b>Aditivos para combustibles</b>	Dialquiléteres, Metil-t-butiléter (MTBE)
<b>Subproductos de desinfección</b>	Bromoácidos, bromoacetonitrilos, bromoaldehídos

Los PPCPs han sido identificados tanto en aguas superficiales y subterráneas como en fases sólidas (partículas suspendidas, suelos, sedimentos...), a pesar de su importante afinidad por el agua, buscada por diseño. Está documentada la existencia de productos farmacéuticos, hormonas, antibióticos, productos de cuidado personal, retardadores de combustión y

sustancias con actividad endocrina (EDCs), en número global superior a 3.000, con concentraciones variables que van de  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Ternes, T., 2004).

Aunque muchos de estos compuestos han sido diseñados para favorecer su biodegradabilidad, y presentan, por tanto, una baja estabilidad química a los principales agentes ambientales ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , luz), su introducción continua en el medio ambiente los dota de una pseudo-persistencia medioambiental, o persistencia aparente, que no hace sino complicar el problema. Además, existe muy poca información acerca de los posibles efectos sinérgicos que la compleja mezcla de contaminantes puede tener sobre los organismos, y generalmente el problema es sobresimplificado, abordándolo mediante estudios toxicológicos individuales o en los que intervienen un número limitado de compuestos.

De acuerdo con los datos publicados (Daughton, 2003), todas las aguas residuales contienen PPCPs, que diferirán en función de la zona en tipo, cantidad y abundancias relativas de cada componente. Las principales diferencias en su distribución radican en su procedencia (proximidad a hospitales, explotaciones ganaderas, industrias...), en las tecnologías de tratamiento de aguas usadas (estos compuestos presentan comportamientos muy variables frente a los tratamientos de eliminación), y en las fluctuaciones locales o estacionales que modifican sus potenciales transformaciones biológicas, físicas y químicas (biodegradación, fotólisis, adsorción sobre sedimentos o partículas...).

Las aguas residuales, tratadas con mayor o menor eficiencia, van a parar finalmente a las aguas marinas. Además, cada año son liberadas enormes cantidades de agua sin tratar, produciéndose de este modo una contaminación acuática directa y continuada.

### 2.2.2. Fármacos: $\beta$ -bloqueantes

Se designan con el nombre de fármacos las moléculas complejas de diversas funciones y propiedades físicoquímicas y biológicas, desarrolladas y utilizadas debido a la actividad biológica específica que presentan para el tratamiento, prevención o diagnóstico de enfermedades. La mayor parte de los fármacos son moléculas pequeñas, con pesos moleculares del orden de 100 o 200  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y en general se caracterizan por su elevada polaridad, buscada en su diseño y con el fin de facilitar su solubilidad en fluidos biológicos. Los fármacos pueden ser clasificados atendiendo a numerosos criterios: propósito para el cual se diseñan (antibióticos, analgésicos...), grupos activos que presentan ( $\beta$ -lactamas, cefalosporinas, penicilinas...), modo de acción, o naturaleza y origen de la enfermedad.

La existencia de fármacos en el medio ambiente comenzó a ser motivo de preocupación a mediados de la década de los 80 (Daughton, 2003), aunque hasta cerca del final de la pasada década no empezó a ser un tema suficientemente generalizado en el campo medioambiental. (Heberer, 2002) Estos compuestos pueden alcanzar el medio acuático a través de muy diversas vías:

- ✚ eliminación de productos a través de aguas residuales de procedencia doméstica
- ✚ excreción, ligeramente modificados o conjugados con moléculas polares (glucurónidos) estos últimos muy resistentes a los tratamientos de aguas residuales municipales
- ✚ aguas procedentes de vertederos
- ✚ actividades agrícolas y ganaderas

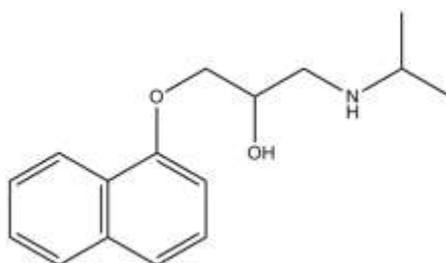
Una vez alcanzadas las aguas naturales, estos compuestos pueden disiparse por numerosas vías (Piram, A., 2008), incluyendo procesos de biodegradación y de degradación abiótica (hidrólisis, fotólisis, partición...). La enorme variabilidad de las estructuras químicas

implicadas, su solubilidad en agua, su capacidad de adsorberse sobre sólidos, y la persistencia de algunos de sus metabolitos obliga a que este conjunto de contaminantes tenga prioridad de cara a la cuantificación de sus riesgos. (Heberer, 2002)

Han sido detectados más de 80 compuestos empleados para diversas prescripciones, en concentraciones hasta de  $\mu\text{g/L}$  en aguas superficiales, subterráneas y residuales, y en numerosos países como Austria, Brasil, Canadá, Croacia, Inglaterra, Alemania, Grecia, Italia, España, Suiza, Países Bajos y Estados Unidos. A pesar de que tanto los fármacos como los productos de su metabolización se encuentran en el medio ambiente al nivel de trazas y ultratrazas, esto no les exime de inducir efectos tóxicos. Como ejemplo cabe destacar el caso de los antibióticos y esteroides que, respectivamente, pueden generar resistencia en bacterias o provocar alteraciones en el sistema endocrino (Belgiorno, y otros, 2007) (Burnison, y otros, 2003).

Se denomina  $\beta$ -bloqueantes a una clase de medicamentos usados para el tratamiento de trastornos cardíacos, generalmente anginas de pecho, arritmias e hipertensión. Estos fármacos, también denominados bloqueadores  $\beta$ -adrenérgicos, antagonistas  $\beta$ -adrenérgicos o antagonistas  $\beta$ , basan su funcionamiento en el bloqueo de los receptores  $\beta$  que existen en el corazón, los pulmones y otros órganos. Este bloqueo de receptores  $\beta$  en el corazón disminuye su necesidad de oxígeno, lo que produce la reducción del ritmo cardíaco y de la fuerza con la que se contrae el músculo cardíaco; así, el corazón late más lentamente y con menos potencia, reduciendo la presión con la que la sangre sale del corazón a los vasos sanguíneos.

Existen numerosos compuestos incluidos dentro de este grupo (metoprolol, propranolol, betaxolol, atenolol, nadolol, pindolol...). De forma general, se trata de compuestos aromáticos, multifuncionalizados, solubles en agua y susceptibles de sufrir ionizados. Entre estos compuestos destaca el propranolol (**Ilustración 2.1**) por tratarse del primer  $\beta$ -bloqueante de uso clínico y actualmente todavía prescrito mundialmente para el tratamiento de trastornos cardíacos. Este compuesto de fórmula molecular  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (PM=259.8  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) es soluble en agua y su  $\text{pK}_a$  vale 9.5 (Ioannou, Hpeshi, Vasquez, Mantzavinos, & Fatta-Kassinis, 2011). En aguas residuales de Europa ha sido cuantificado en una concentración media de  $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , y hallado en concentraciones de hasta  $0.29 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en determinados efluentes. En Estados Unidos, las cantidades detectadas para este compuesto se elevan hasta  $1.90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Sirés, Oturan, & Oturan, 2010); además, también ha sido identificado en aguas superficiales en concentraciones relativamente bajas (Heberer, 2002).



**Ilustración 2.1.** Estructura de la molécula de propranolol

Dado que el propranolol ha sido detectado en aguas en todo el planeta, es de esperar que esto pueda tener efecto sobre la vida acuática. Los estudios toxicológicos para el propranolol son más abundantes en mamíferos, asociándolo generalmente con disfunciones de tipo sexual en humanos, y también en estudios realizados con ratas (Lorenzi, V., 2012). A pesar de que los trabajos referidos a especies acuáticas son más escasos, también se ha demostrado su sensibilidad a la presencia de betabloqueantes: existen estudios que lo relacionan con una disminución en la producción de huevos y capacidad de fecundación de los

mismos (Lorenzi, V., 2012), e investigaciones en plancton y algas han constatado que existen efectos tóxicos específicos hacia determinadas especies (Sirés, Oturan, & Oturan, 2010).

Los compuestos farmacéuticos son, en muchos casos, diseñados para su administración vía oral, y, por ello, son en general resistentes a la hidrólisis neutra y/o básica, y la oxidación o la fotólisis se convierten en sus principales vías de disipación abiótica en aguas naturales. En relación con esto, el propranolol presenta un esqueleto naftalénico que indica que puede actuar como agente fotosensibilizador y ser inestable a la luz (Dantas R. , Rossiter, Ribeiro Teixeira, Simoes, & Lins da Silva, 2010), de manera similar a como ocurre con otros compuestos de estructuras semejantes.

Los estudios de fotodegradación del propranolol han sido parcialmente abordados con anterioridad, por ejemplo, en lo que se refiere al estudio de fotólisis directa en agua destilada (Dantas, Rossiter, & Ribeiro Teixeira, 2010) (Piram, A., 2008) (Qin-Tao & Williams, 2007) (Uwai, y otros, 2005), o en lo referente a estudios de fotocatalisis sobre TiO<sub>2</sub> en agua destilada y residual (Ioannou, Hpeshi, Vasquez, Mantzavinos, & Fatta-Kassinos, 2011) (Romero, y otros, 2011) (Yang, Taicheng, Li, & Song, 2010); sin embargo, no se ha hallado ningún estudio previo que analice la influencia del agua de mar sobre el proceso.

### 2.2.3. Bibliografía

1. Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), xiv-xvi.
2. Belgiorno, V., Rizzo, L., Fatta, D., Della Rocca, C., Lofrano, G., Nikolaou, A., Meric, S. (2007). *Desalination*, 215, 166-176
3. Burnison, B. K., Hartmann, A., Lister, A., Servos, M. R., Ternes, T., & Van Der Kraak, G. (2003). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (10), 2243-2250.
4. Dantas, R., Rossiter, O., Ribeiro Teixeira, A., Simoes, A., & Lins da Silva, V. (2010). Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 158, 143-147.
5. Daughton, C. G. (2003). Cradle-to-Cradle Stewardship of Drugs for Minimizing Their Environmental Disposition While Promoting Human Health.I. Rationale for and Avenues toward a Green Pharmacy. *Environmental Health Perspectives*, 111(5), 775-785.
6. Ioannou, L., Hpeshi, E., Vasquez, M., Mantzavinos, D., & Fatta-Kassinos, D. (2011). Solar/TiO<sub>2</sub> photocatalytic decomposition of betablockers atenolol and propranolol in water and wastewater. *Solar Energy*, 85, 1915-1926.
7. Lorenzi, V. (2012). Effects of exposure to the betablocker propranolol on the reproductive behavior and gene expression of the fathead minnow, *Pimephales promelas*. *Aquatic Toxicology*, 8-15.
8. Heberer, T. (2002). Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5-17.
9. Ternes, T. (2004). Sorption onto sludge from municipal STPs: A relevant process for the removal of pharmaceuticals and musk fragrances? *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 228.
10. Piram, A. (2008). Photolysis of b-blockers in environmental waters. *Chemosphere*, 73, 1265-1271.
11. Sirés, I., Oturan, N., & Oturan, M. (2010). Electrochemical degradation of betablockers. Studies on Single and multicomponent synthetic aqueous solutions. *Water research*, 44, 3109-3120.
12. Romero, V., De la Cruz, N., F. Dantas, R., Marco, P., Giménez, J., & Esplugas, S. (2011). Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol. *Catalysis Today*, 161, 115-120.
13. Uwai, K., Marie, T., Ohtake, Y., Abe, S., Maruko, A., Chiba, T., Takeshita, M. (2005). Photodegradation products of propranolol: The structures and pharmacological studies. *Life Sciences*, 78, 357-365.
14. Yang, H., Taicheng, A., Li, G., & Song, W. (2010). Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: A case of betablockers. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 834-839.
15. Qin-Tao, L., & Williams, H. E. (2007). Kinetics and degradation products for direct photolysis of betablockers in water. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 803-810.

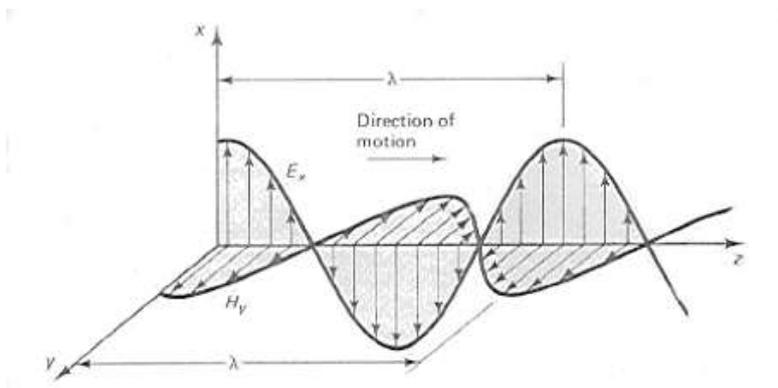
## 2.3. Fotoquímica: fotólisis directa y fotocatalisis

### 2.3.1. Fotoquímica

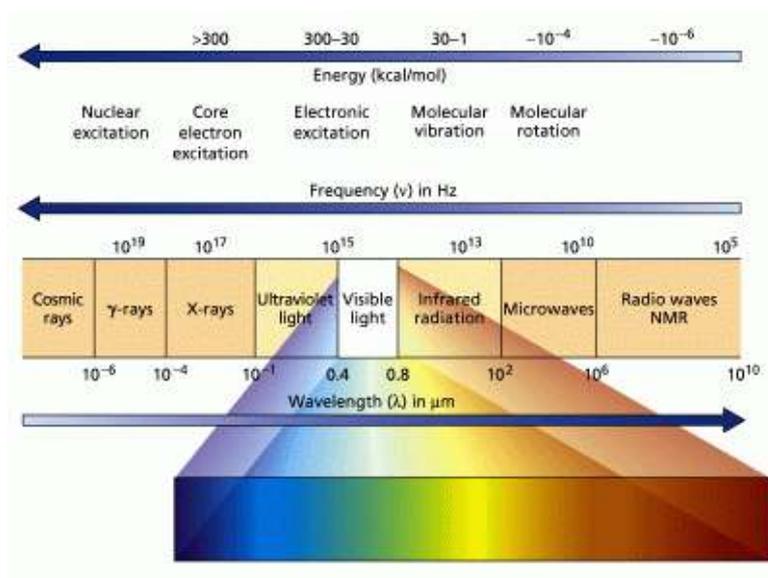
#### I. Introducción

La fotoquímica estudia las reacciones químicas inducidas por la radiación electromagnética. Numerosos procesos químicos naturales ocurren como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética; es el caso de la fotosíntesis o la fotoquímica de la visión.

La radiación electromagnética consiste en un flujo de fotones consecuencia de campos eléctricos y magnéticos oscilantes, perpendiculares entre sí y respecto a la dirección en la que viaja la onda electromagnética, que transportan energía a través del espacio. Las características de la radiación vienen dadas por su longitud de onda, siendo ésta la distancia entre crestas sucesivas (**Ilustración 2.2**). Según sus características, el espectro electromagnético se puede dividir en diferentes regiones, que van desde las ondas de radio hasta los rayos cósmicos (**Ilustración 2.3**).



**Ilustración 2.2.** Onda electromagnética polarizada en el plano, propagada en la dirección z.



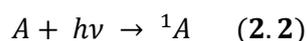
**Ilustración 2.3.** Regiones del espectro electromagnético.

A nivel atómico y molecular los niveles energéticos en la materia se encuentran cuantizados. Las especies sólo pueden existir en determinados estados energéticos, y cualquier tránsito entre dos estados específicos se asocia por tanto a una determinada energía de tránsito; como consecuencia sólo determinadas energías, o lo que es lo mismo, frecuencias o longitudes de onda, pueden ser absorbidas o emitidas.

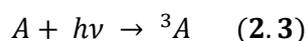
La absorción de un fotón por parte de una determinada especie conduce a un estado excitado de la misma; el modo en que esta especie incorpora dicha energía (rotacional, vibracional o electrónica) dependerá de la longitud de la radiación incidente. Por ejemplo, las longitudes de onda correspondientes al IR lejano provocan transiciones entre estados rotacionales o vibracionales, y las energías en la región UV o Vis son de la magnitud adecuada para inducir transiciones entre los niveles electrónicos de una especie.

La fotoquímica se restringe al estudio de los procesos químicos inducidos por absorción de radiación en el espectro visible (Vis) y ultravioleta (UV), puesto que son estas longitudes de onda las que conducen a estados electrónicos excitados de la molécula. La absorción de un fotón resulta, finalmente, en la promoción de un electrón desde un orbital enlazante o no enlazante (p. ej. el HOMO) a uno antienlazante (p. ej. el LUMO), cumpliendo la condición de resonancia  $\Delta E = h\nu$ , y siguiendo una transición según lo establecido por el principio de Frank-Condon. Este proceso puede tener lugar con o sin inversión del espín, de modo que se produzcan:

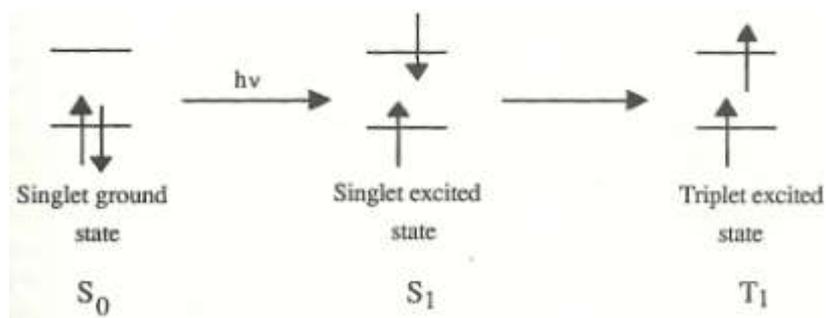
- Especies con dos electrones desapareados con espines antiparalelos (estado singlete,  $^1A$ )



- Especies con dos electrones desapareados y espines paralelos (estado triplete,  $^3A$ )



La formación de un tipo u otro definirá la reactividad del compuesto. Así, los estados singlete son especies de capa cerrada que reaccionan con otras especies de capa cerrada, mientras que los estados triplete son especies radicalarias que pueden reaccionar con otras especies de capa abierta, y más específicamente con oxígeno, que posee dos electrones desapareados en su estado fundamental ( ${}^3O_2$ ).



**Ilustración 2.4.** Representación de los electrones en el estado fundamental singlete ( $S_0$ ) y en los estados electrónicos excitados singlete ( $S_1$ ) y triplete ( $T_1$ ) (Kagan, 1993).

## II. Interacción de la radiación con la materia

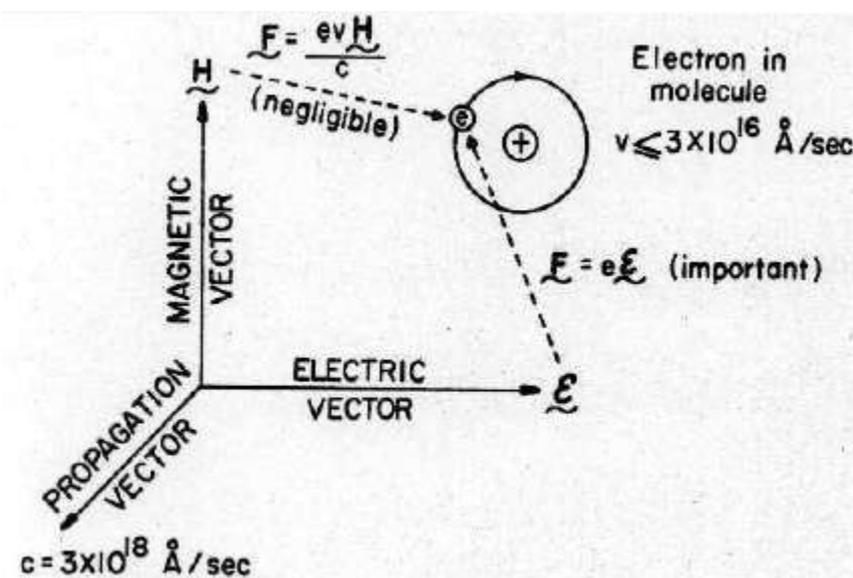
La radiación electromagnética causa perturbaciones magnéticas y eléctricas en la región del espacio a través de la que pasa el electrón (**Ilustración 2.5**). La fuerza  $F$  ejercida sobre un electrón de la molécula por la onda será:

$$F = e \cdot E + e \cdot \frac{[H \cdot v]}{c} \quad (2.4)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $E$  la intensidad del campo eléctrico,  $H$  la intensidad del campo magnético,  $v$  la velocidad del electrón y  $c$  la velocidad de la luz. Como la velocidad de la luz ( $3 \cdot 10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>) es mayor que la posible velocidad del electrón ( $v_{\text{máx}} \approx 10^8$  cm.s<sup>-1</sup>), el primer término de la ecuación puede considerarse mucho mayor que el segundo, por lo que  $F$  puede aproximarse como:

$$F \cong e \cdot E \quad (2.5)$$

Es decir, la interacción de la radiación electromagnética con los electrones de la molécula es debida a su componente eléctrica, y la interacción con la componente magnética se puede considerar despreciable.

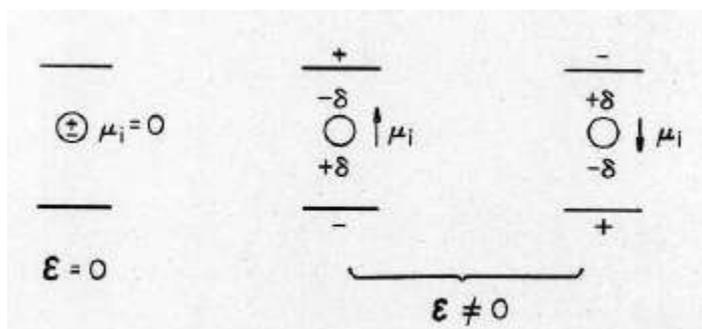


**Ilustración 2.5.** Interacción del campo eléctrico y magnético de la onda electromagnética con un electrón en su órbita alrededor del núcleo (Turro, 1991)

Cuando el campo eléctrico de la onda interacciona con los electrones de la molécula, éstos experimentan una perturbación eléctrica producida por las fuerzas del campo eléctrico de la onda, y esto resulta en la generación de un momento dipolar transitorio en la molécula paralelo a la dirección de  $E$  (**Ilustración 2.6.**). La energía de la interacción viene dada por:

$$F = E \cdot \mu = E \cdot \mu_E \quad (2.6)$$

Donde  $\mu$  es el momento dipolar y  $\mu_E$  su componente en la dirección de  $E$ .



**Ilustración 2.6.** Inducción del momento dipolar por un campo eléctrico (Turro, 1991).

Como los tránsitos espectroscópicos son muy rápidos, habrá que considerar valores instantáneos de  $\mu$ , que son función de las coordenadas de rotación, vibración, etc. Para que tenga lugar la transición es necesario que, al menos de modo transitorio, varíe la componente del momento dipolar en la dirección del campo eléctrico de la radiación, bien en módulo (vibración) o en orientación (rotación).

### III. Reglas de selección

Las reglas de selección indican la posibilidad de que una transición esté permitida o prohibida en función de las funciones de onda de los estados de llegada y de partida. Como se acaba de señalar, la capacidad de interacción entre la radiación electromagnética y una molécula viene determinada por la posibilidad de formación de un dipolo instantáneo en la dirección de E. Este dipolo se expresa en función del momento dipolar de transición  $\mu_{\theta}$  entre los estados inicial y final.

$$\mu_{\theta} = \langle f | \mu | i \rangle = \int \psi_f^* \mu \psi_f d\tau \quad (2.7)$$

La magnitud del dipolo transitorio puede interpretarse como una medida de la redistribución de carga que acompaña a una transición entre niveles energéticos. Una transición será activa sólo cuando la redistribución de cargas que la acompaña tenga carácter dipolar, y esto se cumple cuando se cumplen las siguientes reglas de selección:

- ✚ Para complejos centrosimétricos y átomos, sólo tendrán lugar aquellas transiciones que van acompañadas de un cambio de paridad:  $u \rightarrow g$  o bien  $g \rightarrow u$  (regla de selección de Laporte).
- ✚ Se debe cumplir que  $\Delta S=0$ , es decir, no debe haber cambio global de espín.

### IV. Leyes de la fotoquímica

Como se ha comentado, la absorción de la radiación electromagnética y sus consecuencias en el sistema molecular son la base de la fotoquímica, y esto se ve recogido en las denominadas "leyes de la fotoquímica".

La primera ley, formulada por Grotthuss y Draper a principios del siglo XIX, se conoce como **Principio de activación fotoquímica**; según este: *"sólo la radiación absorbida por un sistema es capaz de inducir cambios fotofísicos o fotoquímicos en el mismo"*.

La evolución de la Mecánica Cuántica permitió a Stark y Einstein modificar este enunciado y formular la segunda ley, el **Principio de activación cuántica**, que establece que *"en el paso primario de un proceso fotoquímico, sólo una molécula es activada por cada cuanto de radiación absorbido"*.

### V. Destino de los estados excitados

Generalmente, el estado excitado de una especie muestra una reactividad distinta a la que posee en estado fundamental como consecuencia de la nueva distribución electrónica y del exceso energético adquirido por la absorción fotónica. Esto es de especial importancia en el caso de la excitación electrónica, para la cual las energías involucradas son del mismo orden

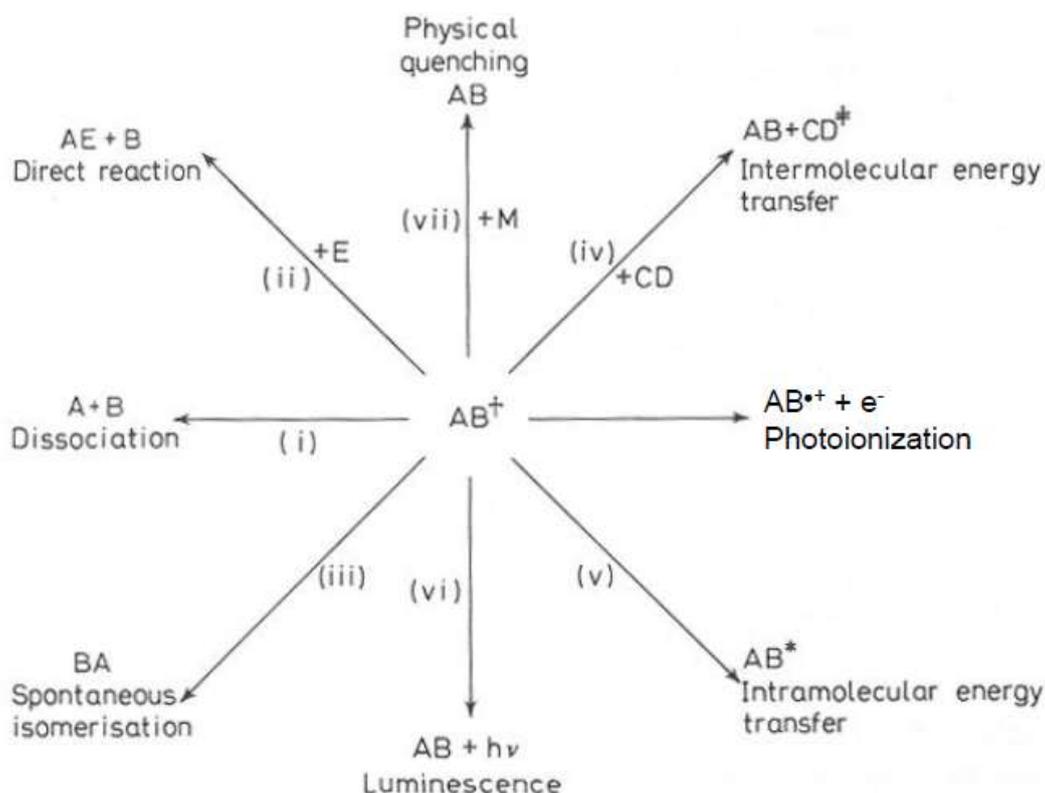
que las energías de enlace, y también similares a las energías de activación de algunas reacciones.

Existen diversas vías o procesos a través de los cuales las especies excitadas electrónicamente pueden reaccionar o perder su exceso energético (**Ilustración 2.7**). De forma general, estos procesos pueden ser clasificados en fotoquímicos o fotofísicos en función de si transcurren con cambio químico global o sin él, respectivamente, entendiéndose como tal aquél que conduce a la modificación de la molécula, generando una especie químicamente diferente.

### Procesos fotofísicos

Dentro de los procesos fotofísicos se distingue entre transiciones no radiativas (transferencia de energía inter- e intramolecular, *quenching*) y radiativas (fluorescencia, fosforescencia, quimiluminiscencia):

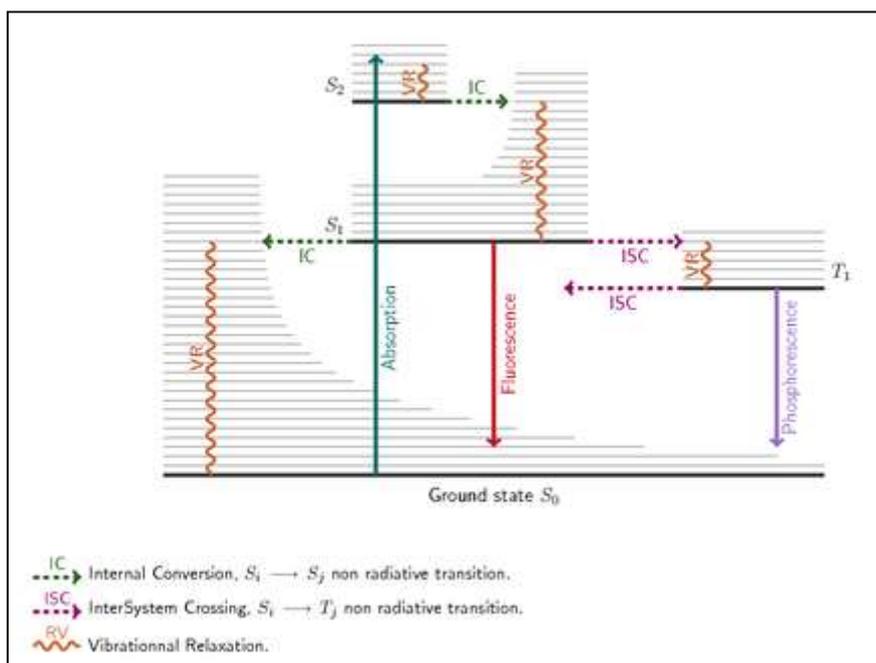
- ✚ La transferencia energética intramolecular es un proceso no radiativo que conduce a la población de un nuevo estado electrónico de la misma molécula. Por su parte, en la transferencia de energía intermolecular, también no radiativa, una molécula diferente es excitada por colisión con la molécula inicialmente excitada.
- ✚ El quenching físico o desactivación bimolecular es un proceso colisional, no radiativo, en el cual el exceso energético es transferido a otra molécula, que a su vez convierte la energía en excitación de los niveles vibracionales o rotacionales.
- ✚ La fluorescencia es un proceso radiativo que implica transiciones entre estados de la misma multiplicidad; los tiempos típicos de emisión para este proceso son de  $10^{-8}$  s (Levine, 2009).
- ✚ Los procesos de fosforescencia son transiciones radiativas entre estados con distinta multiplicidad que ocurren en escalas de tiempo de  $10^{-4}$  a 1 s (Levine, 2009).



**Ilustración 2.7.** Vías de desactivación de los estados excitados.

Los procesos fotofísicos que tienen lugar en una molécula tras la excitación se representan mediante el denominado diagrama de Jablonski–Perrin (**Ilustración 2.8.**), un diagrama cualitativo en el cual se representa la posición relativa de los diferentes niveles electrónicos y vibracionales que existen en una molécula. En este esquema, las transiciones no radiativas son representadas mediante flechas onduladas, y las radiativas con flechas rectas. Entre los procesos comentados, se distingue dentro de las transiciones no radiativas entre relajación vibracional (VR; Vibrational Relaxation), conversión interna (IC; Internal Conversion) y cruce entre estados (ISC; Intersystem crossing).

- ✚ Relajación vibracional (VR): En este proceso, que ocurre en la escala temporal de los pico o subpicosegundos, la molécula pierde el exceso de energía vibracional y se relaja hasta el estado vibracional fundamental. Dada la rapidez del proceso, resulta razonable suponer que la molécula excitada se relaje al estado vibracional fundamental antes de que se produzca cualquier otro proceso.
- ✚ Conversión interna (IC): Se trata de un proceso isoenergético, que tiene lugar entre estados excitados de la misma multiplicidad, y al que generalmente le sucede otro proceso de relajación vibracional. Esta transición es también muy rápida (escala picosegundos).
- ✚ Cruce entre estados (ISC): Este tránsito isoenergético implica un cambio de multiplicidad del espín (en principio prohibido por reglas de selección), y se sitúa en la escala de los microsegundos.



**Ilustración 2.8.** Diagrama de Jablonski-Perrin.

### Procesos fotoquímicos

Las rutas estrictamente químicas son principalmente: la disociación, la reacción directa y la isomerización.

- ✚ En la disociación, la energía del fotón es suficiente para producir la rotura de un enlace, conduciendo a la fragmentación de la especie molecular.

- ✚ En la reacción directa, la excitación electrónica permite promover una reacción, bien sea porque el exceso energético permite la superación de una barrera de activación o por generar una nueva distribución electrónica favorable.
- ✚ La isomerización es un proceso intramolecular que conduce a una reorganización estructural de la propia molécula.
- ✚ La ionización es similar a la disociación, pero en este caso los fragmentos formados son un ion (o ion radical) y un electrón. En ocasiones puede ocurrir la ionización heterolítica, con formación de dos fragmentos iónicos: catión y anión.

## VI. Rendimiento cuántico

Se define rendimiento cuántico global,  $\phi$ , como el número de moléculas de reactivo consumidas o de producto generadas por fotón de luz absorbido.

$$\phi = \frac{N^{\circ} \text{ de moléculas de reactivo consumidas o de producto formadas}}{N^{\circ} \text{ de fotones absorbidos}} \quad (2.8)$$

El rendimiento cuántico global refleja tanto la eficiencia de los procesos primarios como secundarios, y por ello puede poseer valores muy variables, desde  $10^{-6}$  a  $10^6$  (Wayne & Wayne, 1996). Generalmente, valores por encima de uno sugieren la existencia de reacciones secundarias o reacciones en cadena.

Sin embargo, en ocasiones es más útil considerar el rendimiento cuántico de procesos primarios,  $\phi_i$ , referidos a las vías de desactivación primarias expuestas en la **Ilustración 2.7** y definidos como:

$$\phi_i = \frac{\text{Moléc. de reactivo consumidas o producto formadas en el proceso } i}{N^{\circ} \text{ de fotones absorbidos}} \quad (2.9)$$

Además, los rendimientos cuánticos  $\phi$  y  $\phi_i$  también se pueden expresar en términos de velocidades de reacción, siendo la definición el cociente entre la velocidad del proceso estudiado y la velocidad de absorción de fotones. La velocidad del proceso es el número de moléculas de reactivo consumidas o de producto formadas por unidad de tiempo y volumen, y la velocidad de absorción de fotones es igual a la intensidad de radiación absorbida ( $I_{abs}$ ), y entonces:

$$\phi = \frac{N^{\circ} \text{ de moléculas de } X \text{ por unidad de } t \text{ y } V}{N^{\circ} \text{ de fotones absorbidos por unidad de } t \text{ y } V} = \frac{d[X] \cdot dt^{-1}}{I_{abs}} \quad (2.10)$$

### 2.3.2. Fotoquímica y degradación de contaminantes en agua

Las longitudes de onda de la radiación solar que llegan a la tierra comprenden desde el infrarrojo (>700 nm), pasando por el espectro visible (aproximadamente 400-700 nm), llegando al ultravioleta (<400 nm), hasta un límite de unos 290-300 nm dependiendo de las condiciones atmosféricas. Dado que las energías asociadas a los fotones de 700, 400 y 300 nm

son aproximadamente 170, 300 y 390 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectivamente, y las energías de los enlaces C-C y C-H son 420 y 340 kJ·mol<sup>-1</sup>; cabe esperar que la energía de las componentes UV y Vis de la luz sea suficiente para provocar la ruptura de enlaces químicos. De este modo, la luz se convierte en un reactivo limpio, sostenible y abundante que permite la reacción de compuestos orgánicos presentes en el medio ambiente.

Por otra parte, el agua es un medio transparente a la luz visible y ultravioleta, con un coeficiente de absorción molar  $\epsilon=(1.26 \pm 0.03) \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $\lambda=196 \text{ nm}$ , e incluso menor para longitudes de onda comprendidas entre los 200 y los 800 nm (Quickenden & Irvin, 1980). A pesar de que la transmitancia en aguas naturales es muy variable y está condicionada por el contenido en materia orgánica, se trata de un medio adecuado para que tengan lugar reacciones fotoiniciadas, pues permite la absorción de la radiación por parte de las sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas, siempre y cuando posean las bandas electrónicas apropiadas.

El estudio de la degradación fotoquímica de contaminantes en agua se lleva a cabo a mediante experimentos de fotodegradación por fotólisis directa o fotocatalisis. La aproximación completa al problema incluye generalmente el estudio de las características fotofísicas del compuesto, su reactividad mediante fotólisis directa, adsorción sobre fotocatalizadores sólidos, reactividad fotocatalítica, análisis termodinámico y cinético de los procesos involucrados, identificación de productos y análisis ecotoxicológico.

### 2.3.3. Fotólisis directa

La fotólisis directa en aguas naturales involucra la transformación de un compuesto químico como resultado de la absorción de un fotón solar. Así, la fotólisis directa puede ser una importante vía de disipación para aquellos contaminantes químicos que presenten absorción Uv-Vis por encima de longitudes de onda de 290 nm.

La transformación directa de químicos en aguas naturales es un proceso complejo que depende de un gran número de factores como:

- ✚ estructura química y espectro de absorción del químico
- ✚ rendimiento cuántico de la reacción fotoquímica en cuestión
- ✚ la radiación fotónica solar a la cual se expone el producto químico, dependiente de muchos factores, incluyendo la latitud, el periodo estacional, y las propiedades físicas y químicas de la matriz acuosa.

Para que una transformación tenga lugar por fotólisis directa, la molécula debe absorber fotones. Las moléculas orgánicas absorben distintas longitudes de onda dependiendo de sus características de absorción (posición del máximo de absorción,  $\lambda_{\text{máx}}$ , y magnitud del coeficiente de absorción molar correspondiente,  $\epsilon$ ), características que pueden cambiar con el pH si se encuentran en disolución acuosa (Canle L., Fernández, Martínez, & Santaballa, 2012). La energía absorbida debe ser suficiente para causar la transformación a través roturas de enlaces, reordenamiento, reducción u oxidación. Para tener lugar, estos procesos deben ser competitivos respecto a otros procesos de desactivación, como procesos radiativos (fluorescencia, fosforescencia), desactivación bimolecular, u otros procesos no radiativos (**Apartado 2.3.1.**).

Generalmente, la velocidad de desaparición de un compuesto mediante fotólisis directa sigue una cinética de primer orden (**2.11**), siendo (**2.12**) la expresión integrada:

$$\frac{dc}{dt} = -k_d \cdot c \quad (2.11)$$

$$c = c_0 \cdot e^{-k_d \cdot t} \quad (2.12)$$

donde  $c$  es la concentración del compuesto químico de interés a un determinado tiempo en  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c_0$  es la concentración inicial del compuesto en  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $k_d$  es la constante de primer orden ( $\text{s}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo en s.

Para una disolución ópticamente diluida ( $A_\lambda < 0.02$  para  $\lambda \geq 290$  nm) de un producto químico en agua, expuesto a irradiación policromática por encima de 290 nm, la constante de velocidad de fotólisis directa (asumiendo el rendimiento cuántico independiente de la longitud de onda), viene dado por la ecuación **2.13**.

$$k_d = 2.3 \cdot \frac{l}{D_{sys}} \cdot \phi \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda \cdot I_{0\lambda} \quad (2.13) \text{ (OECD, 2008)}$$

donde:

$k_d$ : constante de fotólisis directa [ $\text{d}^{-1}$ ]

$\phi$ : rendimiento cuántico (independiente de la longitud de onda)

$\epsilon_\lambda$ : coeficiente de decaimiento molar [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] a una determinada longitud de onda

$I_{0\lambda}$ : irradiación fotónica, sobre la base de la absorción, a una determinada  $\lambda$ , de una sección cúbica [ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ]

$l$ : camino óptico en cm

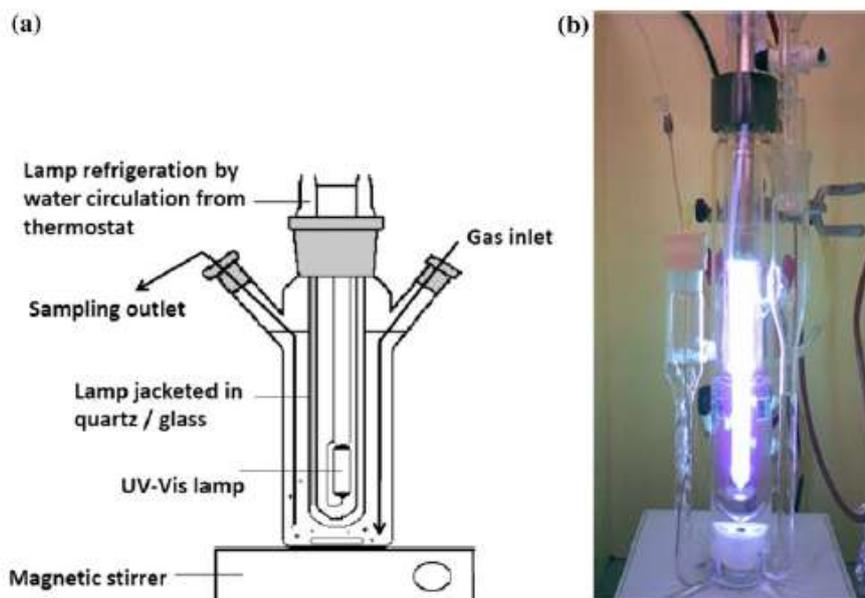
$D_{sys}$ : profundidad del sistema irradiado en cm, equivalente al volumen de sistema irradiado por área incidente

La ecuación es aplicable tanto para irradiación solar como para irradiación procedente de una lámpara; sin embargo, generalmente se emplea esta ecuación para determinar la constante de fotólisis directa para disoluciones ópticamente diluidas en agua pura en experimentos de fotólisis y en aguas naturales próximas a la superficie expuestas a irradiación solar. (OECD, 2008)

$$k_d = \phi \sum_{290}^{800} \epsilon_\lambda \cdot I_{0\lambda} \quad (2.14)$$

Las ecuaciones planteadas (**2.11-2.14**) muestran que la cinética de fotólisis directa es de primer orden si la irradiación fotónica permanece constante en el tiempo, algo que se cumple generalmente para lámparas de irradiación de uso habitual en el laboratorio, pero no para lámparas de destello (flash); sin embargo, estas ecuaciones son también aplicables cuando se emplea radiación solar gracias a que las variaciones que se producen son en general pequeñas y no sistemáticas.

Han sido ideados numerosos montajes experimentales para realizar estudios de fotólisis directa en disolución.(OECD, 2008) Una configuración frecuentemente usada, y la empleada en este estudio, se muestra en la **Ilustración 2.9**. En líneas generales, consiste en un fotorreactor de vidrio en el cual es introducida axialmente una lámpara (de vapor de Hg, de arco de Xe, etc.), refrigerada por recirculación de agua termostatzada. La lámpara posee una camisa de vidrio o cuarzo en función de las características de irradiación requeridas, y la disolución, introducida en el interior del fotorreactor, es mantenida en condiciones de agitación constante.



**Ilustración 2.9.** (a) Esquema de un sistema frecuentemente empleado para los estudios de fotólisis en disolución. (b) Fotografía del sistema en su aplicación en el laboratorio (Canle L., Fernández, Martínez, & Santaballa, 2012).

### 2.3.4. Fotocatálisis heterogénea

#### I. Introducción

Los procesos de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Processes – AOPs) son ampliamente empleados para el tratamiento y desinfección de las aguas. Estos métodos se basan en la formación de especies químicas altamente reactivas, como los radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), que son capaces de oxidar y mineralizar la mayor parte de las moléculas orgánicas, dando lugar a  $\text{CO}_2$  e iones inorgánicos. Existen distintos modos de producir estos radicales hidroxilo, entre los cuales se encuentran métodos basados en la fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el  $\text{O}_3$ , la fotocatálisis heterogénea, basada en el uso de un semiconductor de banda ancha, y los procesos homogéneos Foto-Fenton, producidos por adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a sales de hierro disueltas.

De todos ellos, el que interesa en este caso es la fotocatálisis solar heterogénea, que consiste en hacer uso de la banda próxima al UV del espectro solar (longitudes de onda por debajo de los 400 nm) para fotoexcitar un catalizador semiconductor en contacto con agua y en presencia de oxígeno. Los semiconductores actúan como sensibilizadores para procesos redox inducidos por luz debido a su estructura electrónica, caracterizada por una capa de valencia llena y una banda de conducción vacía separadas por una banda de energía prohibida. Cuando el semiconductor absorbe un fotón de energía mayor que este hueco energético se forma un par electrón-hueco con propiedades redox utilizables en la degradación de contaminantes en agua.

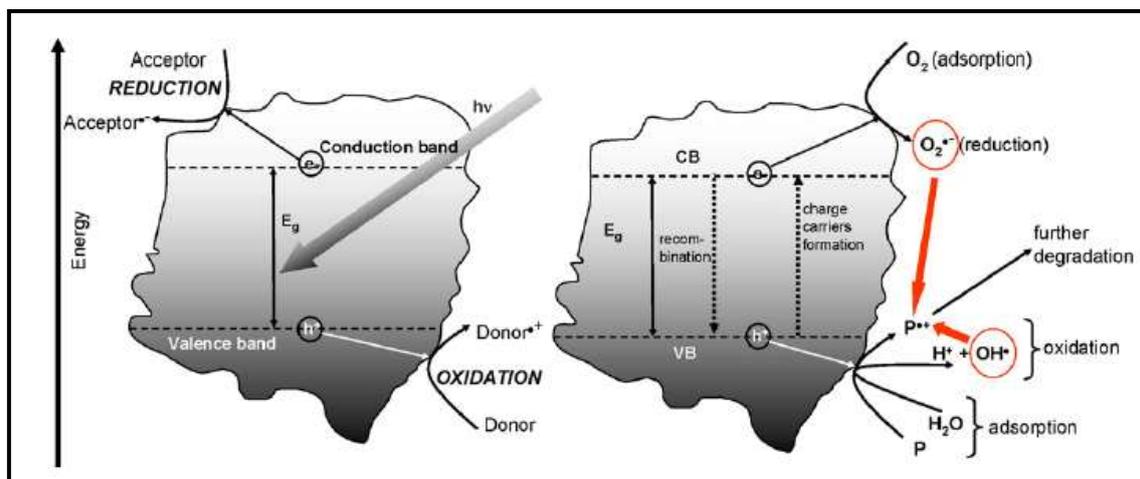
A diferencia de los procesos de fotólisis directa, comentados en el apartado anterior, en este caso no son los reactivos los que absorben la energía, sino el catalizador sólido. Además, la baja selectividad de este proceso permite que pueda emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, y la posibilidad de emplear radiación solar como fuente de energía le otorga un importante valor medioambiental.

## II. Fundamento y características

Cuando un semiconductor (por ejemplo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{CdS}$  ó  $\text{ZnS}$ ) absorbe un fotón de energía igual o mayor que el hueco energético entre bandas (*gap*)  $E_G$ , cumpliendo la condición de resonancia  $h\nu = E_G$  (Fujishima, 1999), se promociona un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia a la de conducción, creando un hueco positivo ( $h^+$ ) en la de valencia, generando así un par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ). En la **Ilustración 2.10** se observa un esquema frecuentemente empleado para ilustrar los procesos fotocatalíticos, que consiste en la superposición de las bandas energéticas de un semiconductor genérico sobre la imagen geométrica de una partícula.

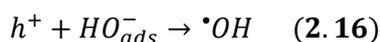
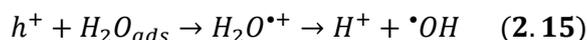
Los huecos en la banda de valencia son potentes oxidantes, desde +1.0 hasta +3.5 V frente al electrodo normal de hidrógeno, ENH, dependiendo del semiconductor y del pH; mientras que los electrones de la banda de conducción son buenos reductores (+0.5 a -1.5 V frente al ENH) (Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, J., & Gernjak, 2009). La gran mayoría de los pares  $e^-h^+$  se disipan en unos pocos nanosegundos, neutralizándose y liberando energía. Unos pocos pares viven el tiempo suficiente para poder viajar hasta la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies que en él se encuentren adsorbidas.

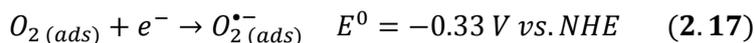
En presencia de un fluido como el agua, ocurre una reacción de adsorción espontánea (la del agua y la del contaminante), y, de acuerdo con el potencial redox de cada adsorbato, se puede producir una transferencia electrónica hacia una molécula aceptora al tiempo que la molécula dadora se convierte en un radical catión.



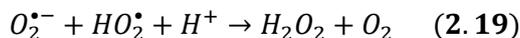
**Ilustración 2.10.** Diagrama de bandas energéticas y formación de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) en una partícula de semiconductor en presencia de agua conteniendo un contaminante (P) (Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, J., & Gernjak, 2009).

Cuando el proceso tiene lugar en sistemas acuosos al aire, los huecos generados pueden oxidar el agua o los hidroxilos en la superficie del semiconductor para producir radicales hidroxilo (**2.15**, **2.16**). Además, los electrones atrapados en los sitios activos pueden ser eliminados por reducción del oxígeno adsorbido a radical anión superóxido  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , que a continuación puede evolucionar a su ácido conjugado, el radical hidropéroxido  $\text{HO}_2^{\cdot}$  (**2.17**, **2.18**):

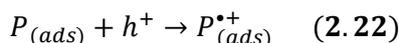
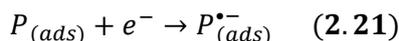




Además, la dismutación de  $O_{2(ads)}^{\bullet-}$  y  $HO_2^{\bullet}$  genera  $H_2O_2$ , que puede ser reducido a continuación para dar lugar nuevamente a los radicales  $HO^{\bullet}$  (2.19, 2.20).



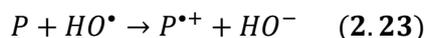
De forma alternativa, un compuesto (P) adsorbido en la superficie del fotocatalizador puede sufrir procesos de reducción u oxidación monoeléctricos (2.21, 2.22).



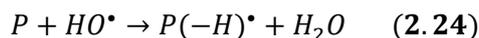
Dada la gran cantidad de especies reactivas formadas, existe un gran número de posibles productos, normalmente mayor que aquellos obtenidos por fotólisis directa. Además, el hecho de que los pares redox sean continuamente generados por el fotocatalizador permite reacciones de degradación consecutivas de los productos primarios y secundarios, y así en algunos casos se completa la mineralización de los contaminantes ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ...), algo inusual en procesos de fotodegradación directa.

Los radicales  $HO^{\bullet}$  son considerados los mayores responsables de la degradación de contaminantes orgánicos. (Canle L., Fernández, Martínez, & Santaballa, 2012) Esta hipótesis está apoyada por la observación experimental de las diferencias en varios órdenes de magnitud entre la concentración de hidroxilos y radicales superóxido después de irradiar suspensiones de  $TiO_2$ . Limitando el problema a la reacción con  $HO^{\bullet}$ , pueden tener lugar tres tipos diferentes de reacción:

i) oxidación monoeléctrica, dando lugar a un radical catión



ii) reacción de abstracción de hidrógeno



iii) reacción de adición de  $HO^{\bullet}$



Cada uno de estos intermedios de vida breve evoluciona a través de diferentes mecanismos para producir una gran variedad de productos. Muchos de ellos serán hidroxilados, y, por tanto, altamente polares y solubles en agua y fácilmente adsorbibles en superficies minerales; esto puede incrementar su tiempo de residencia en el medio ambiente.

Como los contaminantes normalmente absorben algunas de las longitudes de onda fotoactivas, aunque sea con bajos coeficientes de absorción molar, los procesos fotocatalíticos raramente tienen lugar solos, sino que actúan conjuntamente con procesos de fotodegradación directa. Así, los productos obtenidos son frecuentemente una mezcla de productos de degradación directa y fotocatalítica. Esto hace necesario conseguir un correcto entendimiento de los mecanismos que tienen lugar a través de estos dos tipos de procesos.

### III. El catalizador: TiO<sub>2</sub>

Existen numerosos materiales con propiedades adecuadas para llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas: óxidos (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>), sulfuros (ZnS, CdS) y otros (CdSe, GaAs, GaP). Los semiconductores usados para propósitos fotocatalíticos deben tener un hueco energético que permita que longitudes de onda de la luz solar cumplan la condición de resonancia. En principio, dejando otras variables aparte, la mayor eficiencia fotocatalítica se conseguirá con semiconductores que consigan un mayor solapamiento entre el espectro de absorción del fotocatalizador y el espectro de radiación de la luz solar. Conseguir este objetivo es uno de los principales desafíos en el campo actualmente, y las aproximaciones realizadas al problema incluyen desde la introducción de defectos a la red cristalina al dopaje del fotocatalizador con diferentes elementos (Fujishima, 1999).

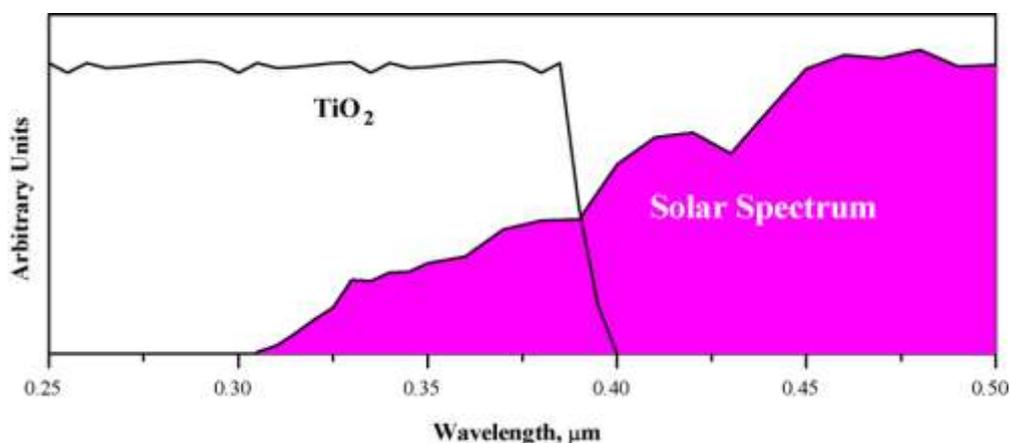
**Tabla 2.4.** Posición de las bandas (a pH=1) para algunos semiconductores empleados comúnmente en fotocatalisis (BV=banda de valencia; BC=banda de conducción; E<sub>g</sub>=gap energético; λ<sub>g</sub>=longitud de onda asociada al gap energético) (Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, J., & Gernjak, 2009)

Semiconductor	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	ZnO	ZnS	WO <sub>3</sub>	CdS	CdSe	GaAs	GaP
BV (V vs. ENH ± 0.1 V)	+3.1	+4.1	+3.0	+1.4	+3.0	+2.1	+1.6	+1.0	+2.2
BC (V vs. ENH ± 0.1 V)	-0.1	+0.3	-0.2	-2.3	+0.2	-0.4	-0.1	-0.4	-1.0
E <sub>g</sub> (eV)	3.0	3.9	2.8	3.7	2.8	2.5	1.7	1.4	2.3
λ <sub>g</sub> (nm)	380	318	440	336	443	497	730	887	540

El fotocatalizador ideal debe cumplir las siguientes propiedades:

- (i) fotoactividad
- (ii) ser biológica y químicamente inerte
- (iii) estabilidad frente a la corrosión fotoquímica
- (iv) emplear luz Vis o UV
- (v) bajo coste
- (vi) inocuidad.

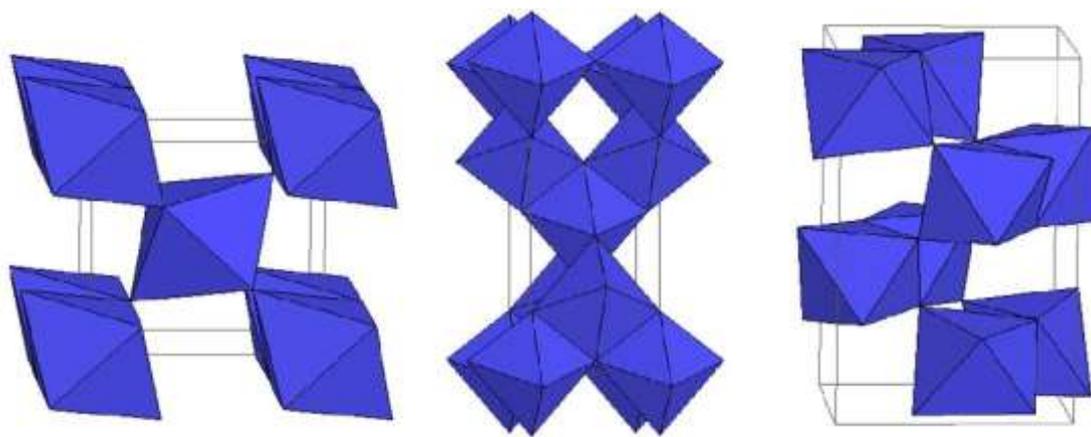
De entre los semiconductores antes nombrados, el que mejor se ajusta a las características y, por tanto, el más frecuentemente empleado es el TiO<sub>2</sub>. Este semiconductor es de especial interés porque permite el uso de luz natural solar debido a que el *gap* energético (E<sub>g</sub>) puede ser sobrepasado por el contenido energético de un fotón solar (390>λ>300 nm).



**Ilustración 2.11.** Espectro de absorción del dióxido de titanio solapado con el espectro solar (Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, J., & Gernjak, 2009)

La actividad catalítica del  $\text{TiO}_2$  depende estrechamente de su cristalinidad y tamaño de partícula. El  $\text{TiO}_2$  aparece en la naturaleza en tres formas cristalinas, anatasa, rutilo y brookita (**Ilustración 2.12**), si bien únicamente anatasa y rutilo son estables a temperatura ambiente. Entre ellas, la anatasa es forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas (Herrmann, 1999).

Sin embargo, una forma mixta conocida como Degussa P25 es la que se ha establecido como estándar en los estudios de fotocatalisis. El  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 consiste de una mezcla no porosa de composición promedio 78:14:8 (p:p:p) en anatasa, rutilo y una fase amorfa, respectivamente, (Ohtani, Prieto-Mahaney, Li, & Abe, 2010) y posee una eficiencia catalítica más alta que la de la mayoría de otros preparados comerciales de  $\text{TiO}_2$ .



**Ilustración 2.2.** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ ; de izquierda a derecha: rutilo, anatasa y brookita.

#### IV. Análisis cinético

La fotodescomposición catalítica de contaminantes en disolución es un proceso complejo en el que intervienen moléculas neutras y radicales, tanto en disolución como adsorbidos sobre la superficie del semiconductor. (Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, J., & Gernjak, 2009) De este modo, la generación de productos puede producirse por:

- I. Reacción entre dos sustancias adsorbidas.
- II. Reacción entre un radical en disolución y un sustrato adsorbido.
- III. Reacción entre un radical ligado a la superficie y un sustrato en disolución.
- IV. Reacción entre dos especies en disolución.

Independientemente de su localización respecto a la superficie de  $\text{TiO}_2$ , se considera que la fotomineralización de contaminantes orgánicos en presencia de un catalizador sigue un esquema cinético de acuerdo con la aproximación de Langmuir-Hinshelwood. De acuerdo con este modelo, la velocidad de reacción ( $r$ ,  $\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ ) es proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato ( $\theta_x$ ), siendo  $k_r$  la constante de velocidad de la reacción ( $\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $C$  la concentración de la especie A (M) y  $K$  la constante del equilibrio adsorción de la especie A en la superficie de catalizador ( $\text{M}^{-1}$ ).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r\theta_x = \frac{k_rKC}{1 + KC} \quad (2.26)$$

Para disoluciones diluidas ( $C < 10^{-3} \text{M}$ ),  $KC \ll 1$  y la reacción sigue una ecuación cinética de primer orden **(2.27)**. Para disoluciones por encima de  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ,  $KC \gg 1$ , la velocidad es máxima y la ecuación cinética de orden cero **(2.28)**.

$$-\frac{dC}{dt} = k_r KC = k_{\text{apt}} t \rightarrow C = C_0 \cdot e^{-k_{\text{apt}} t} \quad (2.27)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_r \rightarrow C = C_0 - k_r \cdot t \quad (2.28)$$

El seguimiento cinético por ajuste a ecuación de orden uno **(2.27)**, permite el cálculo de la constante aparente  $k_{\text{apt}}$  ( $\text{min}^{-1}$ ), que engloba la constante de reacción  $k_r$  y la  $K$  de adsorción. Con respecto a esto, es muy importante indicar que el valor de  $K$  derivado de un estudio cinético no es exactamente equivalente al valor obtenido a través de un estudio de adsorción en fase oscura debido a que la iluminación provoca alteraciones en las propiedades electrónicas y de adsorción del  $\text{TiO}_2$  (Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, J., & Gernjak, 2009)

Una variante de la ecuación **(2.26)** es la **(2.29)** que tiene en cuenta la competición de otras especies  $i$  por los sitios activos. Aunque más compleja, resulta una aproximación más realista al proceso. La constante  $K_i$  representa la constante adsorción/desorción referida a otras especies (compuestos presentes en la matriz, intermedios significativos...) que participen del proceso de adsorción sobre el catalizador sólido.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC + \sum_i K_i C_i} \quad (2.29)$$

## V. Parámetros fundamentales

La velocidad y eficiencia de una reacción fotocatalítica dependen de una serie de factores que gobiernan la cinética de la fotocatalisis, como: concentración inicial de reactivo, radiación solar, masa de catalizador, pH, temperatura, flujo de radiación y concentración de oxígeno.

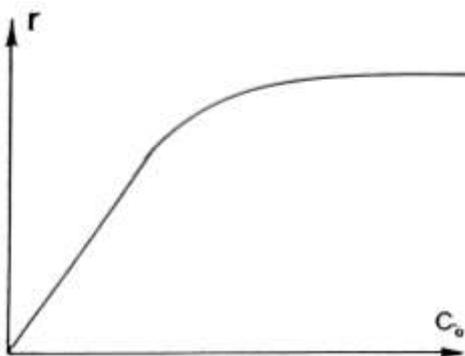
### (a) Concentración inicial de reactivo

Dado que la descomposición del contaminante sigue un modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (ecuación **2.26**), su velocidad de descomposición será mayor cuanto mayor sea la superficie de catalizador recubierta por el contaminante, medida a través de la fracción de recubrimiento ( $\theta_A$ ).

La isoterma de adsorción tipo Langmuir supone que el sólido posee una superficie homogénea, y por tanto con centros de adsorción equivalentes, sobre la que se adsorben moléculas sin interactuar entre ellas, de modo que el calor de adsorción del sustrato sea idéntico para todos los sitios activos, y, así, independiente del recubrimiento. Estas moléculas se adsorben hasta formar una monocapa completa; una vez se alcanza esta situación de saturación, cesa la adsorción.

De este modo, a concentraciones por debajo de la formación de la monocapa, la velocidad aumentará de modo directamente proporcional a la concentración inicial de sustrato

(ecuación cinética de orden 1, **2.27**). Una vez formada la monocapa y manteniendo los demás parámetros inalterados, la velocidad de reacción será independiente de la concentración de reactivo (ecuación cinética de orden cero, **2.28**).

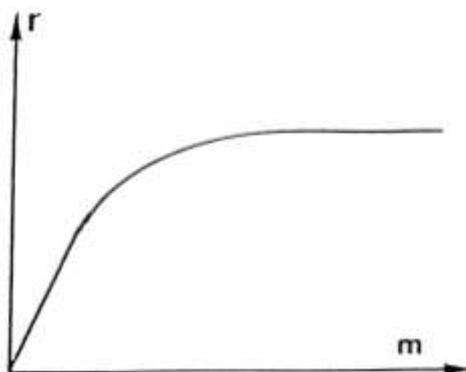


**Ilustración 2.12.** Dependencia de la velocidad de reacción ( $r$ ) con la cantidad inicial de sustrato (Herrmann, 1999)

*(b) Masa de catalizador*

El  $\text{TiO}_2$  se suele emplear como suspensión. Independientemente de si el catalizador se encuentra en suspensión, inmovilizado o en un sistema de flujo, las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa de catalizador empleado. Esto indica que se trata de un verdadero régimen de catálisis heterogénea, según el cual la velocidad se incrementará de manera proporcional al área superficial total expuesta.

Sin embargo, por encima de un determinado valor de masa ( $m$ ), la velocidad se hace independiente de la masa de catalizador. Este valor límite viene marcado por las características geométricas del fotorreactor y las condiciones de trabajo, y está relacionado con la cantidad de superficie activa iluminada. Por encima de determinadas cantidades de catalizador se produce un efecto de apantallamiento por exceso de partículas, y la turbidez impide la penetración de la luz a partir de una cierta longitud de camino óptico. La masa de catalizador debe ser optimizada, por tanto, para evitar excesos del mismo y permitir una óptima absorción de fotones. En general, para reactores de geometría anular las cantidades óptimas de  $\text{TiO}_2$  se encuentran entre  $0.2$  y  $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

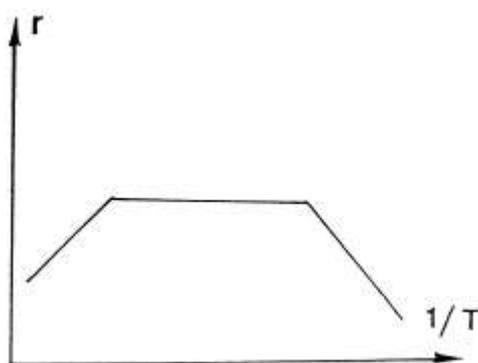


**Ilustración 2.13.** Dependencia de la velocidad de reacción ( $r$ ) con la masa de catalizador ( $m$ ) (Herrmann, 1999).

(c) Temperatura

Gracias a la activación fotónica, los sistemas fotocatalíticos no precisan calentamiento y pueden operar a temperatura ambiente. Cuando se trabaja a temperaturas entre 20 y 80°C, la energía de activación aparente para estos procesos es muy pequeña, de unos pocos  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la real es nula, y la variación de la velocidad de reacción con la temperatura no se ve afectada en demasía por pequeños cambios de temperatura. A temperaturas por debajo de los 0°C, la desorción de los productos de reacción se convierte en la etapa limitante. Por otra parte, cuando la temperatura se incrementa por encima de los 80°C, la adsorción del compuesto a degradar se ve desfavorecida, y se convierte en la etapa limitante de la reacción.

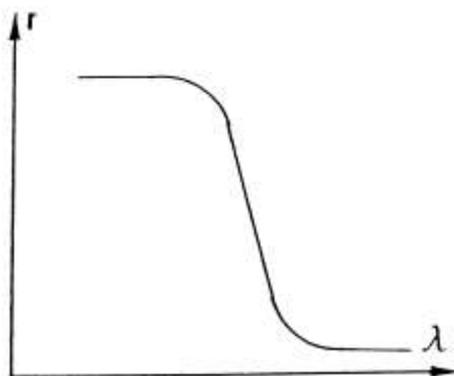
Como consecuencia, la temperatura de trabajo óptima se encuentra por lo general comprendida entre 20 y 80°C. Esta posibilidad de evitar el gasto energético asociado a procesos de calentamiento hace que los procesos fotocatalíticos sean especialmente atractivos desde una perspectiva medioambiental.



**Ilustración 2.14.** Dependencia de la velocidad de reacción ( $r$ ) con la temperatura ( $T$ ) (Herrmann, 1999).

(c) Longitud de onda

La dependencia de la velocidad con la longitud de onda de excitación está relacionada con el espectro de absorción del catalizador, aumentando a longitudes de onda menores que la correspondiente al *gap* energético entre la banda de conducción y la de valencia. Así, para el  $\text{TiO}_2$  las velocidades de reacción serán mayores cuando se empleen longitudes de excitación  $\leq 380$  nm.



**Ilustración 2.15.** Dependencia de la velocidad de reacción ( $r$ ) con la longitud de onda empleada ( $\lambda$ ) (Herrmann, 1999).

(c) Flujo radiante

De acuerdo con el modo de activación del proceso de catálisis, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la intensidad de la radiación; sin embargo, por encima de un determinado valor (generalmente  $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  para experimentos de laboratorio), la velocidad se hace proporcional a  $\phi^{1/2}$ . En general, se persigue trabajar en el intervalo de flujo radiante en el que la velocidad sea directamente proporcional a la intensidad del mismo.

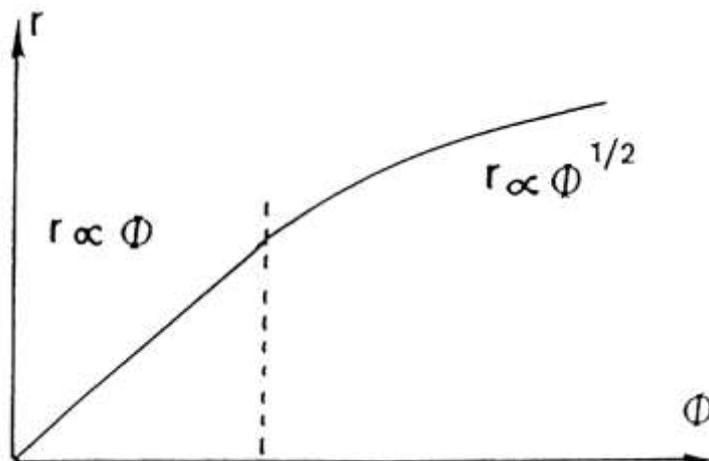
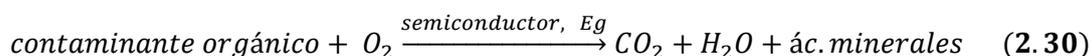


Ilustración 2.16. Dependencia de la velocidad de reacción ( $r$ ) con el flujo radiante ( $\phi$ ) (Herrmann, 1999).

(d) Concentración de oxígeno

La ecuación que describe el proceso de mineralización de un contaminante orgánico en agua por fotocatalisis heterogénea puede ser resumida en:



De acuerdo con la estequiometría de esta reacción, el oxígeno es necesario para la completa mineralización de los contaminantes orgánicos, y no debería existir reacción en su ausencia.

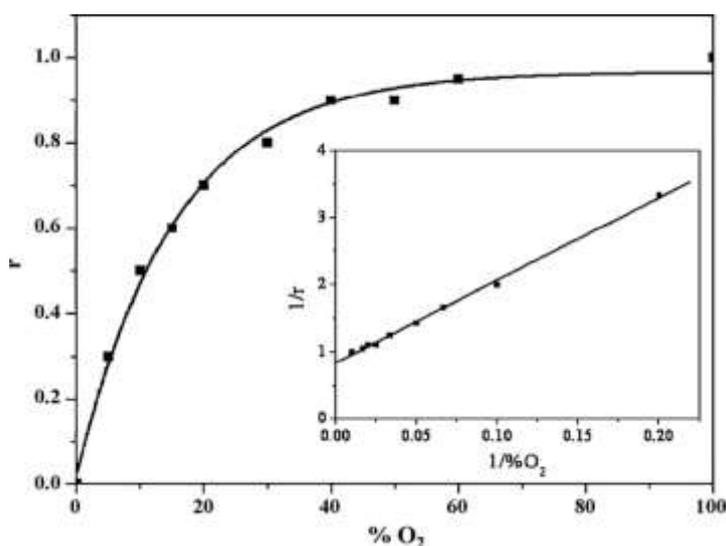


Ilustración 2.17. Dependencia de la velocidad de reacción ( $r$ ) con el porcentaje de oxígeno ( $\% \text{O}_2$ ) (Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, J., & Gernjak, 2009).

Generalmente se asume que el oxígeno disuelto agua se adsorbe sobre la superficie de titanio y una vez adsorbido actúa como aceptor de electrones, disminuyendo la recombinación de los pares electrón-hueco. La ecuación describe la velocidad de mineralización en función de la concentración de oxígeno.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \cdot \frac{K_{O_2} C_{O_2}}{1 + K_{O_2} C_{O_2}} = \frac{k_{apt} KC}{1 + KC} \quad (2.31)$$

Si el aporte de oxígeno es constante, como ocurre en una disolución en contacto con el aire, se puede asumir que la fracción de recubrimiento por el oxígeno es constante, y por tanto se puede englobar dentro de una constante de velocidad aparente ( $k_{apt}$ ). La **Ilustración 2.18** muestra cómo la velocidad de reacción sigue una relación lineal con la concentración de oxígeno hasta un determinado límite, a partir de cual la velocidad se hace independiente de la misma. De acuerdo con esto la gráfica anterior, la diferencia entre usar un reactor al aire, en el cual  $p_{O_2} = 0.21 \text{ bar}$ , y usar oxígeno puro ( $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$ ), no supondrá una diferencia drástica para la velocidad de reacción.

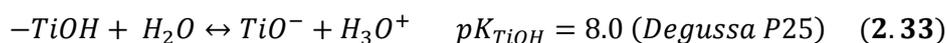
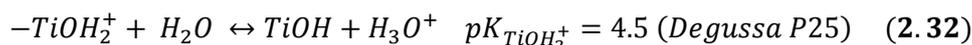
#### (d) pH

El pH de una disolución acuosa afecta significativamente al  $TiO_2$ , tanto en lo que se refiere a la carga de las partículas, como al tamaño de los agregados que forma y a las posiciones de las bandas de conducción y de valencia. Sin embargo, la velocidad de la reacción no suele depender de forma significativa del pH cuando éste varía en rangos entre 4 y 10.

#### Carga

El pH al cual la superficie de un óxido se encuentra descargada se denomina punto de carga cero (*Point of Zero Charge*,  $pH_{pzc}$ ). Este valor depende del método de producción del catalizador; para el  $TiO_2$  normalmente se cumple  $4.5 < pH_{pzc} < 7$ .

Por encima y por debajo de este valor, el catalizador se encuentra cargado negativamente o positivamente, de acuerdo con las ecuaciones **2.32** y **2.33**.



(Sánchez Gómez, 1998)

El  $pH_{zpc}$  para el  $TiO_2$  Degussa P25 se encuentra en torno a 6.5 (Blesa, 2001), mientras que para el  $TiO_2$  en forma anatasa es de 6 y para el  $TiO_2$  rutilo es 5.5 (Komulski, 2002).

#### Tamaño de los agregados

En general, a valores de pH próximos al  $pH_{zpc}$ , las partículas tienden a agregarse debido a que no se producen las repulsiones suficientes para permitir que las partículas se separen en el líquido; de este modo, se deben evitar valores de pH próximos al punto de carga cero para evitar la agregación y sedimentación de partículas.

## VI. Experimentos de fotocatalisis

Existen distintos dispositivos para realizar estudios de fotocatalisis tanto a escala de laboratorio como a escala industrial. Un esquema frecuentemente empleado es el ya examinado en el **Apartado 2.3.3**; en este caso, el fotorreactor se llena con una suspensión del catalizador en la disolución de agua a tratar, y se mantiene en ausencia de luz hasta que se

alcanza el equilibrio de adsorción entre el contaminante y el catalizador, y una vez conseguido dicho equilibrio se comienza la irradiación con una lámpara adecuada, y se procede al seguimiento cinético.

### 2.3.5. Influencia del agua de mar en estudios de fotodegradación

La compleja mezcla de constituyentes del agua de mar, esencialmente la elevada cantidad de sales inorgánicas disueltas y la presencia materia orgánica procedente de la descomposición natural de especies vegetales y animales y sus excreciones, satura los sitios activos de los fotocatalizadores, contribuye a los procesos de fotodegradación y dificulta la interpretación de los resultados obtenidos.

#### Fotólisis directa

El carbono orgánico disuelto en sistemas acuáticos está dominado por compuestos aromáticos polifenólicos derivados de la descomposición parcial de tejidos estructurales de plantas superiores. Estos compuestos muestran una importante recalcitrancia respecto a la degradación biológica, y se comportan como cromóforos, particularmente en lo que se refiere a la radiación ultravioleta. Dado que la radiación ultravioleta B (290-320 nm) es atenuada rápidamente en aguas naturales con altos contenidos en materia orgánica disuelta, muchos de los procesos fotolíticos son inducidos por radiación UV menos energética (UV-A: 320-400 nm) y radiación fotosintéticamente activa (PAR: 400-720 nm). Además, la materia orgánica disuelta con propiedades cromóforas puede también contribuir a la fotólisis de compuestos orgánicos debido a la producción de radicales libres generados por la absorción de energía solar. Estos radicales incluyen los denominados ROS, desde el anión superóxido, al radical hidroxilo, oxígeno singlete, electrones solvatados y radicales alcoxi y peroxi, siendo el intervalo de producción de estas especies entre 290 y 400 nm.

Leech *et al* realizaron un estudio acerca de la influencia de carbón orgánico disuelto derivado de ácidos húmicos en la degradación fotoquímica del 17- $\beta$ -estradiol, y concluyeron que su presencia contribuía significativamente a aumentar la velocidad de la fotodegradación, asociada a la formación de radicales derivados de la fotólisis de la propia materia orgánica disuelta. Esta degradación se observó tanto empleando UV-B (290-320 nm) y UV-A (320-400 nm) como luz visible (400-720). (Leech, 2009).

#### Estudios de fotocatalisis

Como ya se ha comentado, los procesos de degradación fotocatalíticos van precedidos de una etapa de adsorción por parte de la molécula a degradar en la superficie del catalizador. De este modo, la dificultad para analizar la adsorción en agua de mar es posiblemente debida a una adsorción competitiva de los aniones, la materia orgánica y el contaminante (Al-Rasheed R. C., 2003).

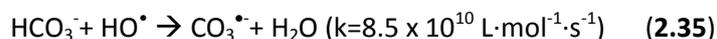
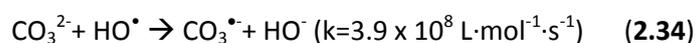
#### *Efecto de los iones*

De acuerdo con Al-Rasheed y colaboradores (Al-Rasheed R. C., 2003), la presencia de sales marinas influye en la fotodegradación de sustancias orgánicas (ácidos húmicos, en su caso) disminuyendo la velocidad de reacción a medida que la concentración salina aumenta. Este efecto fue asociado al bloqueo de los sitios activos de la superficie del catalizador por parte de los iones, y a la capacidad de actuar como *scavenger* de algunos iones, particularmente del carbonato y bicarbonato. En un posterior estudio del mismo grupo (Al-

Rasheed R. C., 2003), se evaluó la velocidad de degradación de ácidos húmicos en agua de mar natural (Natural SeaWater; NSW) y agua de mar sintética (Artificial SeaWater; ASW) con P25, comprobándose que la degradación de los ácidos húmicos fue más rápida en NSW. En este caso, se asoció el resultado a la mayor concentración de carbonato y bicarbonato presente en el agua sintética empleada, y a su capacidad de actuar como *scavengers* de HO•.

Bessa, Azvedo y colaboradores analizaron la fotodegradación catalítica del fenol empleando TiO<sub>2</sub> y luz UV a dos concentraciones de NaCl (2 y 50 g·L<sup>-1</sup>). Se comprobó un efecto inhibitorio del cloruro proporcional a su concentración, si bien a concentraciones bajas, salinidad baja, este efecto era despreciable, pero muy significativo a alta salinidad. (Bessa Azvedo, 2004).

Estudios recientes han desglosado el efecto de los iones inorgánicos (Lair, 2008). En este caso, se analiza la influencia de los iones carbonato, bicarbonato y cloruro en la fotodegradación catalítica del naftaleno. Así, se comprueba que la presencia de los iones carbonato y bicarbonato inhibe la degradación debido a su capacidad de actuar como *scavengers* de los radicales hidroxilo:



Se plantea también la posibilidad de reacción del compuesto orgánico con los radicales carbonato, pero su menor potencial de oxidación respecto a los radicales hidroxilo hace que la reacción sea más difícil de iniciar ( $E^0(\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{CO}_3^{2-})=1.85\text{V}$ ,  $E^0(\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O})=2.80\text{V}$ ).

Para el caso de los iones cloruro cabía esperar una inhibición tanto de la adsorción como de la degradación, puesto que los experimentos se realizaron a pH por debajo de pH<sub>zpc</sub> y la superficie del TiO<sub>2</sub> estaba, por tanto, cargada positivamente; sin embargo, se encontró que la adición de aniones cloruro condujo a un claro incremento de la velocidad de reacción. Para explicar este efecto, se barajó la hipótesis de que los aniones cloruro actuaran como *scavengers* de huecos, convirtiéndose de ese modo en radicales cloro (Cl•) que son reducidos de nuevo a iones cloruro o reaccionan con este para dar el radical anión dicloruro (Cl<sub>2</sub>•-). Así disminuiría la disponibilidad de huecos y electrones; además, dado su elevada capacidad oxidante, los radicales cloro y los radicales dicloruro pueden reaccionar con compuestos orgánicos a través de reacciones de adición/eliminación ( $E^0(\text{Cl}^\bullet/\text{Cl}^-)=2.5\text{V}$ ,  $E^0(\text{Cl}_2^{\bullet-}/2\text{Cl}^-)=2.3\text{V}$  (Wardman, 1989)

Por otra parte, se encontró una adsorción creciente con el incremento de la concentración de sales como consecuencia de un fenómeno de *salting out*, según el cual un incremento en la fuerza iónica causa una disminución en la solubilidad de compuestos orgánicos neutros como el naftaleno y favorece su adsorción hidrofóbica.

### 2.3.6. Bibliografía

1. Al-Rasheed, R. C. (2003). Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. Artificial seawater: influence of TiO<sub>2</sub>, temperature, pH and air-flow. *Chemosphere*, 51, 925-933.
2. Al-Rasheed, R. C. (2003). Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 2. Effect of various photocatalytic materials. *Applied Catalysis*, 246, 39-48.
3. Bessa Azvedo, E. R. (2004). TiO<sub>2</sub> photocatalyzed degradation of phenol in saline media: lumped kinetics, intermediates and acute toxicity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 165-173.
4. Blesa, M. A. (2001). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. *Comisión Nacional de Energía Atómica y Universidad Nacional de General de San Martín*. Buenos Aires.
5. Canle L., M., Fernández, M., Martínez, C., & Santaballa, J. (2012). (Re)Greening photochemistry: using light for degrading persistent organic pollutants. *Rev Environ Sci Biotechnol*.
6. Fujishima. (1999). *Photocatalysis, fundamentals and applications*. Tokyo: BKC.
7. Gibert, A.; Baggott, J. (1991). *Essentials of Molecular Photochemistry*. Oxford, Blackwell Scientific Publications.
8. Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129.
9. Kagan, J. (1993). *Organic Photochemistry: Principles and Applications*. Chicago: Academic Press.
10. Komulski, M. (2002). *Adv. Colloid. Sci*, 99, 255.
11. Lair, A. F. (2008). Naphtalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 193, 193-203.
12. Leech, D. M. (2009). Natural organic matter and sunlight accelerate the degradation of 17β-estradiol in water. *Science of the Total Environment*, 407, 2087-2092.
13. Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev*, 93, 671-698.
14. Levine, I. (2009). *Physical Chemistry*. McGraw-Hill.
15. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., J., B., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
16. OECD. (2008). *Guidelines for the testing of chemicals: Test 316, Phototransformation of Chemicals in Water – Direct Photolysis*. <http://www.oecd-ilibrary.org> [Último acceso: 19/07/2012]
17. Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O., Li, D., & Abe, R. (2010). *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chem*, 216, 179-182.
18. Quickenden, T., & Irvin, J. (1980). The ultraviolet absorption spectrum of liquid water. *J Chem Phys*, 72, 4416-4428.

19. Wardman, P. (1989) Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18 (4) 1637-1775.
20. Sánchez Gómez, L. (1998). *Tesis: Eliminación de la anilina mediante fotocatalisis heterogénea y combinaciones de ésta con otras técnicas de oxidación avanzada*. Barcelona: Universidad Autónoma de Barcelona.
21. Turro, N. J. (1991). *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books.
22. Wayne, C. E., & Wayne, R. (1996). *Photochemistry*. Oxford: Oxford University Press.
23. von Sonntag, C. (1987). *The chemical basis of radiation biology*. London: Taylor & Francis.

# Capítulo 3. Materiales y métodos

## 3.1. Reactivos y disolventes

El propranolol empleado procede de ALDRICH®, en forma de hidrocloreto ( $C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl$ ) al 99%, y se usó sin posterior purificación. Se emplea como catalizador  $TiO_2$  P-25 Evonik, procedente de Degussa Portuguesa. Se trata de la versión comercial más popular de este semiconductor, y consiste de una mezcla no porosa de composición promedio 78:14:8 (p:p:p) en anatasa, rutilo y una fase amorfa (Ohtani, Prieto-Mahaney, Li, & Abe, 2010), respectivamente, con una superficie BET de  $55 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , y un tamaño medio de partícula de 30 nm, según los datos del fabricante.

El agua empleada en las disoluciones y operaciones de lavado se obtiene de un bidestilador Aquatron A4D que permite la destrucción de la materia orgánica por oxidación con  $KMnO_4$ . Para las separaciones cromatográficas se usa agua Milli-Q (Millipore) con una resistividad de  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ , y contenido en carbono orgánico total (COT) menor de 5 ppb ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Para controlar la acidez de la disolución se empleó una disolución tampón conteniendo  $KH_2PO_4$  y  $K_2HPO_4$ , de Merck®, y como fase orgánica se usó acetonitrilo Ultra Gradient HPLC Grade de Baker®.

El agua de mar empleada es agua de mar natural, procedente de un depósito rellenado periódicamente de una depuradora de la ría de Vigo. Se utiliza tras ser tratada en una autoclave, en el que tiene lugar su calentamiento a  $121^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, y un posterior filtrado para eliminar la materia suspendida.

## 3.2. Métodos y equipos

### EXPERIMENTOS FOTODEGRADACIÓN

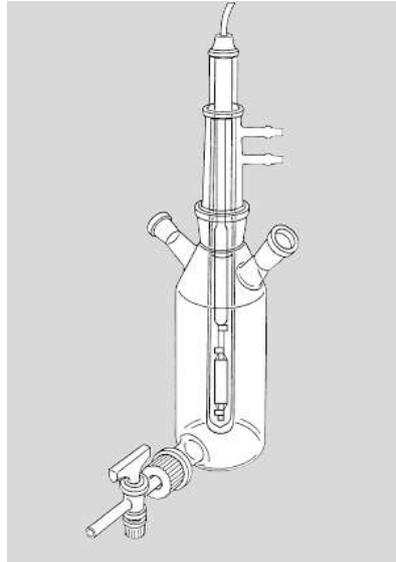
Los experimentos de fotodegradación se llevan a cabo empleando las líneas de emisión atómica procedentes de una lámpara de vapor de Hg de baja o media presión, dependiendo del experimento, colocada de manera axial en un fotorreactor cilíndrico de vidrio que contiene la disolución o suspensión problema, según se indica en la **Ilustración 3.1**.

Las lámparas empleadas poseen las siguientes características:

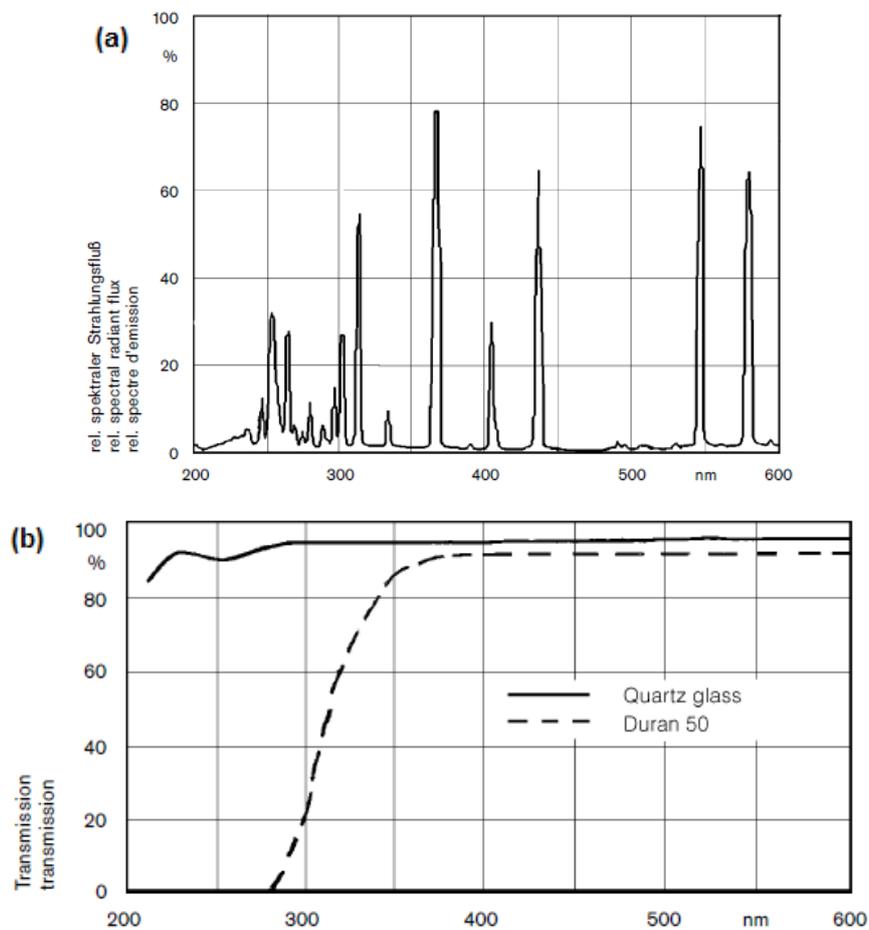
**(a)** Lámpara de vapor de Hg de media presión Heraeus TQ 150, con líneas de emisión a 254, 313, 366 (principal), 405, 436, 546 y 578 nm. Para eliminar las líneas UV por debajo de 290 nm se empleó una carcasa de vidrio DURAN 50®. El flujo de fotones a 366 nm, determinado por actinometría con ferrioxalato potásico (Kuhn, Braslavsky, & Schmidt, 2004), es de  $2.38 \times 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$  (Martínez, Canle L., Fernández, Santaballa, & Faria, 2011). Se utiliza en aquellos experimentos en los que se indica un empleo de "irradiación visible".

**(b)** Lámpara de vapor de Hg de baja presión Heraeus TNN 15/32 con carcasa de cuarzo, esencialmente monocromática a una longitud de onda de 254 nm. El flujo de fotones a esta longitud de onda también fue determinado por actinometría con ferrioxalato potásico (Marques, Machado, Faria, & Silva, 2010) obteniéndose un valor de  $8.33 \times 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ .

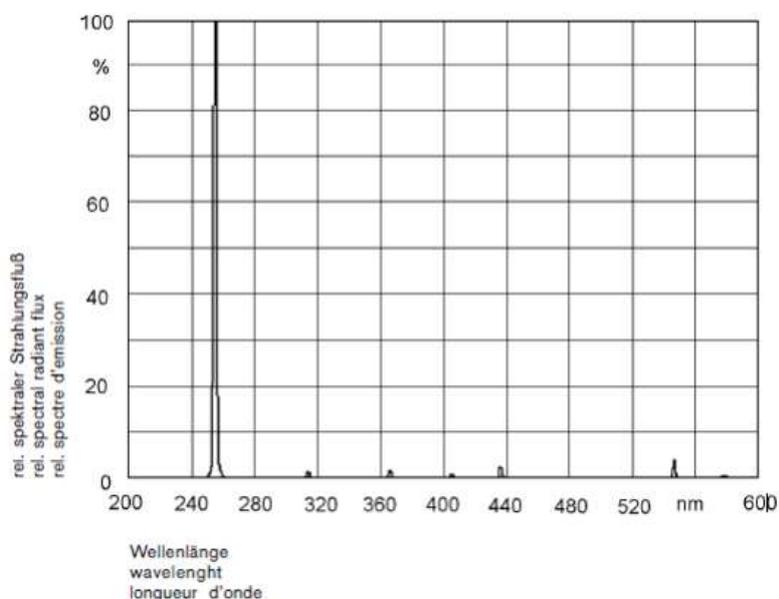
(Martínez, Canle L., Fernández, Santaballa, & Faria, 2011). Es la usada cuando se indica “irradiación ultravioleta”.



**Ilustración 3.1.** Esquema del sistema empleado para los experimentos de fotodegradación, consistente en un fotorreactor acoplado a una lámpara de Hg de baja o media presión.



**Ilustración 3.2.** Líneas de emisión de la lámpara de Hg de media presión (a), y efecto de las carcadas de cuarzo y Duran 50 sobre el espectro de emisión (b).



**Ilustración 3.3.** Espectro de emisión de la lámpara de Hg de baja presión, monocromático a  $\lambda=254$  nm.

Ambas lámparas se mantienen refrigeradas mediante circulación de agua a  $298.0 \pm 0.1$  K por el interior de sus respectivas carcasas, a fin de mantener una temperatura constante durante el proceso de irradiación.

## **TÉCNICAS ANALÍTICAS**

### **pH-METRO**

Las medidas de pH se realizaron con un pH-metro Hanna Instruments HI 9024-microcomputer provisto de un electrodo combinado de vidrio HI76405 relleno con NaCl. La calibración del aparato se llevó a cabo con disoluciones reguladoras Crison de  $\text{pH}=7.00 \pm 0.01$  a 298.0 K (tampón fosfato) y  $\text{pH}=4.01 \pm 0.01$  a 298.0 K (tampón ftalato). Tanto el calibrado como las medidas se realizaron a 298.0 K.

### **ESPECTROFOTÓMETROS UV-VIS**

Para el registro de los espectros de absorción UV-Vis se emplearon los siguientes equipos:

- ✚ Beckman® DU-70, equipo monohaz con carro portacubetas de capacidad para 6 cubetas, conectado a un termostato capaz de regular, por flujo de agua, la temperatura en  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .
- ✚ Hitachi U-3000, espectrofotómetro de doble haz con capacidad para dos cubetas, también conectado a un termostato capaz de regular, por flujo de agua, la temperatura en  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Las disoluciones a analizar se introdujeron en cubetas de cuarzo prismáticas, de 1 cm de camino óptico y 3.5 mL de capacidad, con tapón ajustable de teflón.

### **HPLC-DAD**

Las medidas de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) se llevaron a cabo empleando un Sistema Spectra UV6000 LP, con una columna analítica Hypersil Gold, de medidas 150 x 4.6 mm, empacada con sílice microparticulado de diámetro medio 5  $\mu\text{m}$ . La fase móvil empleada consistió en tampón fosfato ( $\text{pH}=6.5$ )/AcN (65:35), con una velocidad de flujo

de 1 mL/min, siendo el volumen de inyección 10  $\mu\text{L}$ , el tiempo de elución 10 minutos, y la  $\lambda_{\text{detección}}=240 \text{ nm}$ .

### LC-MS

Las medidas de LC-MS se realizaron con equipo de HPLC Thermo Scientific Accela con detector PDA, acoplado a un espectrómetro de masas Thermo LTQ Orbitrap Discovery en modo de ionización ESI positiva. La separación tuvo lugar en una columna LUNA C18 (150 x 4.60, diámetro de partícula 5  $\mu\text{m}$ ), empleando como eluyentes A: 0.1% de ácido fórmico en agua y B: 0.1% de ácido fórmico en acetonitrilo, con velocidad de flujo 0.5  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  y operación en gradiente (0 min, 70% A; 1 min, 70% A; 12 min, 10% A; 19 min, 10% A; 20 min, 70% A; 25 min, 70% A). La temperatura de la columna se mantuvo a 30°C y el volumen de inyección fue de 10  $\mu\text{L}$ . Los experimentos de espectrometría de masas se realizaron en ESI+ a 5.00 kV, temperatura capilar de 360°C y voltaje de 19 V, y “tube lens” voltaje de 110 V. Los experimentos de MS-MS emplearon una energía de colisión de 35 V y una q de activación de 0.25.

## **3.3. Procedimiento experimental**

### **3.3.1. Caracterización compuesto**

Se realiza la caracterización espectroscópica del compuesto problema partiendo de una disolución de propranolol en agua destilada. Se mide el pH “natural” de la disolución, y se analiza la influencia del pH en el espectro de absorción del compuesto. Además, se comprueba el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para el propranolol en agua destilada a pH natural.

### **3.3.2. Experimentos de fotodegradación**

#### **PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES**

Para los estudios de fotodegradación del propranolol se parte de disoluciones de propranolol en concentración 30  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en agua destilada o agua de mar según corresponda. No se modifica para estos experimentos el pH a que da lugar la disolución del compuesto, que en adelante se denominará como pH natural.

#### **IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS**

Los experimentos de fotodegradación del propranolol se realizan (tanto para las disoluciones en agua destilada como para las disoluciones en agua de mar) empleando las siguientes condiciones:

##### **(a) Irradiación con luz visible**

Se introducen 500 mL de disolución en el fotorreactor, y se aísla el sistema de la luz ambiental. La lámpara de Hg de media presión se introduce en el fotorreactor una vez estabilizada la fuente de luz; generalmente se enciende unos 20 minutos antes de comenzar el experimento. El sistema se termostatiza a 298.0 K, y se mantiene agitación magnética constante durante las 3-3.5 horas que dura el experimento de irradiación.

### **(b) Irradiación con luz ultravioleta**

Del mismo modo, se irradian 500 mL de disolución con la lámpara de Hg de baja presión, una vez estabilizada ésta y termostatzado el sistema a 298.0 K. Se mantiene asimismo agitación magnética durante las 2 horas que dura el experimento.

### **(c) Irradiación con luz visible en presencia de fotocatalizador**

Antes de comenzar la irradiación con la lámpara de visible se debe asegurar que se ha alcanzado la condición de equilibrio para el proceso de adsorción-desorción entre el catalizador y el fármaco. De otra manera, al analizar las alícuotas del experimento se estaría midiendo tanto la desaparición del propranolol por adsorción en la superficie del catalizador como su eliminación por reacción y transformación en productos.

Así, se realiza el seguimiento del proceso de adsorción mediante medidas de espectroscopia UV-Vis. Para ello, se mantiene la muestra en contacto con el catalizador en ausencia de luz (para asegurar que el único proceso que tenga lugar sea el de adsorción-desorción), y con agitación magnética durante un periodo de hasta 120 minutos. Se analiza la variación de la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción en intervalos de 10 minutos. El análisis de adsorción sobre  $\text{TiO}_2$  permite determinar el tiempo tras el cual se considera que se ha alcanzado el equilibrio.

Antes de comenzar los estudios de fotocátalisis, se mantiene la disolución del fármaco en contacto con el fotocatalizador en condiciones de agitación constante y en ausencia de luz el tiempo estimado para que se establezca equilibrio de adsorción-desorción. Una vez transcurrido este tiempo, se prepara la lámpara del mismo modo que en los anteriores experimentos, y se irradia la muestra durante 2 horas en presencia del fotocatalizador,  $\text{TiO}_2$ , en su forma comercial Degussa P-25. En estos estudios se añade la cantidad necesaria de este compuesto para obtener una suspensión de concentración  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de P25, y se mantiene la agitación y la termostatzación del sistema a 298.0 K.

## **TOMA, PREPARACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE LAS ALÍCUOTAS**

Durante los experimentos se toman alícuotas de la disolución a intervalos regulares, incluyendo tiempo inicial ( $t=0$  min), para su posterior análisis.

Las alícuotas de los experimentos de fotólisis directa son, por lo general, directamente trasvasadas a las cubetas de cuarzo en las que se realiza el registro del espectro de absorción UV-Vis. En los casos en los que este análisis debe ser pospuesto, se almacenan en tubos Eppendorf debidamente etiquetados. En el caso de las alícuotas para el análisis por HPLC, se almacenaron en viales de vidrio borosilicatado (12 x 32 mm, volumen 2 mL) con tapón de rosca y septum de PTFE/silicona.

En los estudios de fotocátalisis es además necesaria la filtración de las alícuotas antes de su análisis para eliminar el  $\text{TiO}_2$  suspendido. Se emplean para ello filtros de membrana de nitrato de celulosa de 0.45 mm de poro.

## **ANÁLISIS DE LAS ALÍCUOTAS**

Las alícuotas son analizadas mediante espectroscopía de absorción ultravioleta-visible, cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un sistema de detección de matriz de diodos (HPLC-DAD) y cromatografía líquida acoplada a espectroscopía de masas (LC-ES-MS):

- ✚ Por una parte, se analiza la variación en los espectros de absorción de la muestra a medida que aumenta el tiempo de irradiación. Se registran los espectros de las alícuotas de los

diferentes experimentos empleando los espectrofotómetros descritos en el apartado de anterior.

- ✚ Asimismo, se realiza el análisis de las muestras mediante un equipo de HPLC-DAD, identificando la señal correspondiente al compuesto de partida por comparación con un patrón comercial de alta pureza. En cuanto a los fotoproductos, al no disponer de patrones de los compuestos, el tratamiento de los datos obtenidos se centra en el seguimiento cinético.
- ✚ Para la identificación y propuesta de estructuras de los fotoproductos se recurre a un análisis por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas con electrospray (LC-ES-MS).

### 3.4. Bibliografía

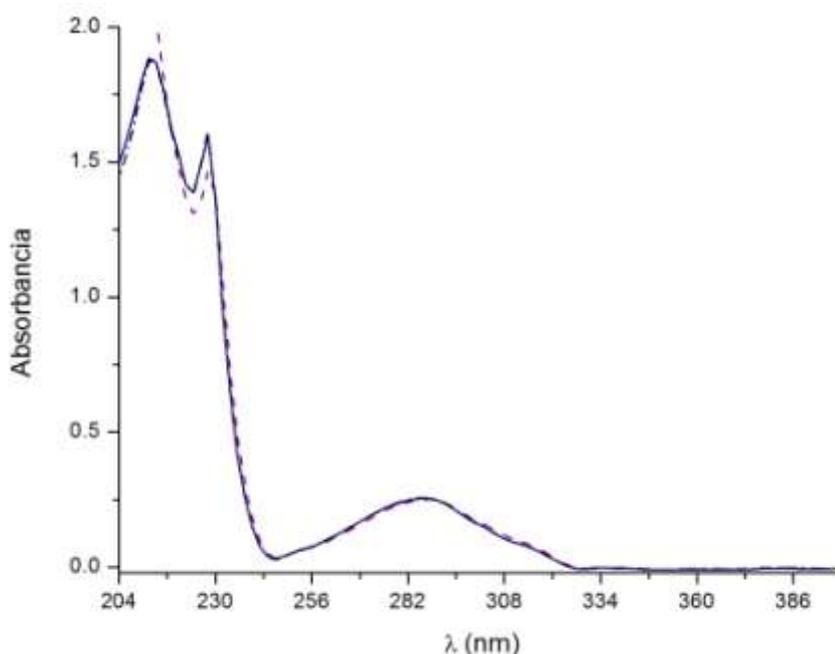
1. Kuhn, H., Braslavsky, S., & Schmidt, R. (2004). *Pure and Applied Chemistry*, 76, 2105.
2. Marques, R., Machado, B., Faria, J., & Silva, A. (2010). *Carbon*, 48, 1515-1523.
3. Martínez, C., Canle L., M., Fernández, M., Santaballa, J. A., & Faria, J. (2011). Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, ZnO and mutil-walled carbon nanotubes-anatase composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 563-571.
4. Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O., Li, D., & Abe, R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chem.*, 216, 179-182.

# Capítulo 4. Resultados y discusión

## 4.1. Caracterización del compuesto

### ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV-VIS DEL PROPRANOLOL

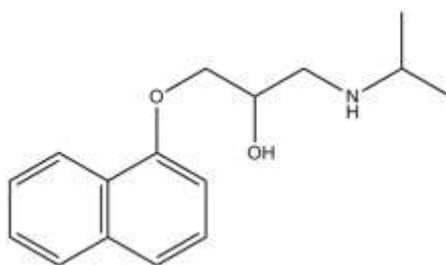
Se registró el espectro de absorción UV-Vis en disolución acuosa del propranolol en concentración  $5 \cdot 10^{-5}$  M a pH natural (pH=6.0), así como su espectro de absorción en medio ácido (pH=1.5) y básico (pH=12.0). Se observaron dos bandas, una centrada a  $\lambda \approx 220$  nm, atribuida a los tránsitos  $n \rightarrow \sigma^*$  de los pares electrónicos no enlazantes de los heteroátomos presentes en el compuesto, y otra centrada a  $\lambda \approx 290$  nm, asignada a los tránsitos  $\pi \rightarrow \pi^*$  del esqueleto naftalénico (Dyer, 1973).



**Gráfico 4.1.** Espectros de absorción Uv-Vis para una disolución acuosa de propranolol.  $[Propranolol]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M a pH=6.0 (línea sólida negra), en medio ácido (pH=1.5, línea sólida azul), y en medio básico (pH=12.0, línea punteada violeta).

Como se pone de manifiesto en el **Gráfico 4.1**, la modificación del pH de la disolución no provoca variación en el espectro de absorción del propranolol. Los máximos de absorción no se desplazan, y la diferencia más notable se produce para la disolución a pH básico, donde aumenta la absorbancia para longitudes de onda próximas a los 200 nm debido a la modificación que se produce en la estructura del medio por el incremento de la concentración de hidroxilos. Teniendo en cuenta la estructura del propranolol (**Ilustración 4.1**) es previsible que la modificación del pH de la disolución induzca cambios en el estado de protonación/desprotonación de los grupos ionizables de la molécula. El hecho de que en este

caso no se observe variación alguna en los espectros de absorción es indicativo de que el estado de protonación de la molécula no modifica los tránsitos electrónicos implicados en el espectro electrónico.



**Ilustración 4.1.** Estructura química del propranolol.

### **COMPROBACIÓN LEY DE LAMBERT-BEER**

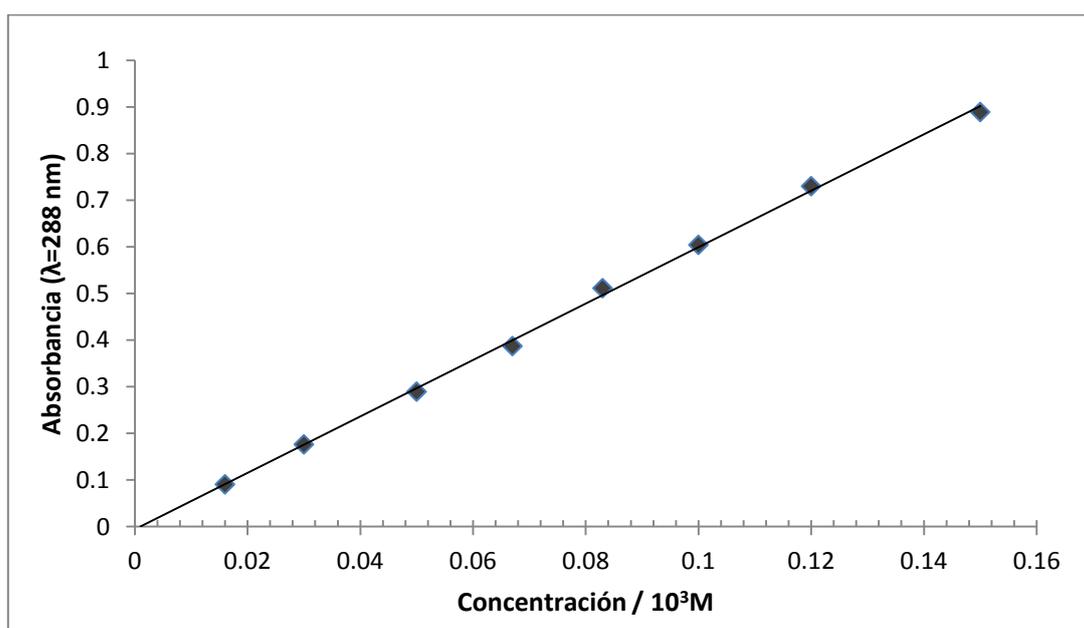
La Ley de Lambert-Beer permite el tratamiento cuantitativo de la absorción a través de su forma matemática:

$$A = \log \frac{I_t}{I_0} = \epsilon b C \quad (4.1)$$

donde  $A$  es la absorbancia de la disolución,  $I_t$  es la intensidad de luz transmitida,  $I_0$  la intensidad de la radiación incidente,  $C$  la concentración de la especie que absorbe la radiación,  $b$  la longitud del paso óptico y  $\epsilon$  el coeficiente de extinción molar.

Para comprobar su cumplimiento se prepararon disoluciones acuosas de propranolol de concentraciones conocidas y a pH natural, y se estudió la absorbancia a la longitud de onda de uno de los máximos de absorción, en este caso  $\lambda=288$  nm.

El ajuste de los datos permite la comprobación de la existencia de una relación lineal entre la propiedad física medida (absorbancia) y la concentración de las disoluciones del betabloqueante. El coeficiente de extinción molar para el propranolol a pH natural toma un valor de  $\epsilon = 6050 \pm 90 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , y la ordenada en el origen puede ser considerada estadísticamente cero aplicando un test t-Student a un nivel de confianza del 99%.



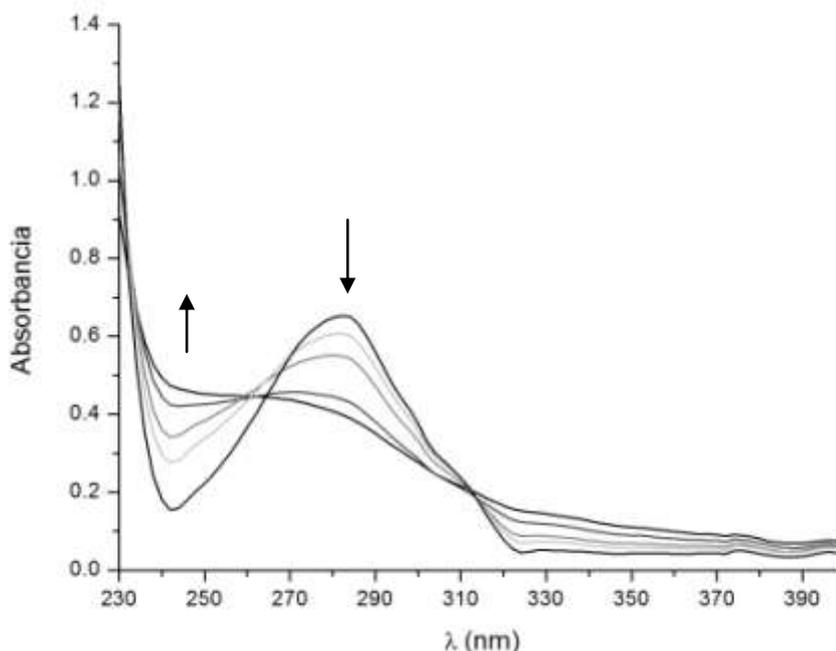
**Gráfico 4.2.** Ley de Lambert-Beer para el propranolol en agua destilada a pH=6, T=298K.

## 4.2. Estudios de fotodegradación del propranolol

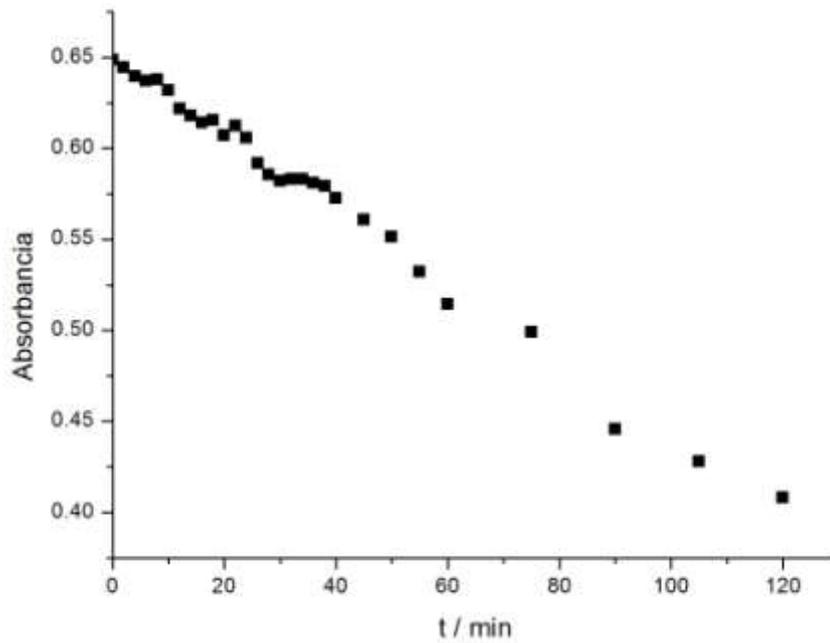
El registro continuo de los espectros de absorción UV-Vis resueltos en el tiempo no ha permitido un adecuado estudio cinético del proceso, debido a que los espectros de absorción del fármaco y sus fotoproductos se solapan, complicando las trazas cinéticas (Maskill, 2006). Sí ha sido útil, en cambio, para detectar de modo cualitativo cambios en la mezcla de reacción. Se incluyen, a modo de ejemplo, los espectros resueltos en el tiempo para la fotodegradación de propranolol en agua destilada al ser irradiado con luz UV (**Gráfico 4.3.**) y en agua de mar al ser irradiado con luz Vis (**Gráfico 4.5.**). También se incluye una traza cinética típica en estas condiciones (**Gráfico 4.4.**), obtenida en las condiciones descritas para el **Gráfico 4.3.**

En el experimento realizado en agua destilada (**Gráfico 4.3**) se observa la presencia de un punto isobéptico, indicativo de un proceso “limpio”, sin fotoprocesos secundarios que interfieran. Dicho punto isobéptico desaparece en agua de mar (**Gráfico 4.5**), lo que evidencia que el cambio de la matriz produce modificaciones en el mecanismo, en el sentido de complicarlo con la presencia de fotoprocesos secundarios.

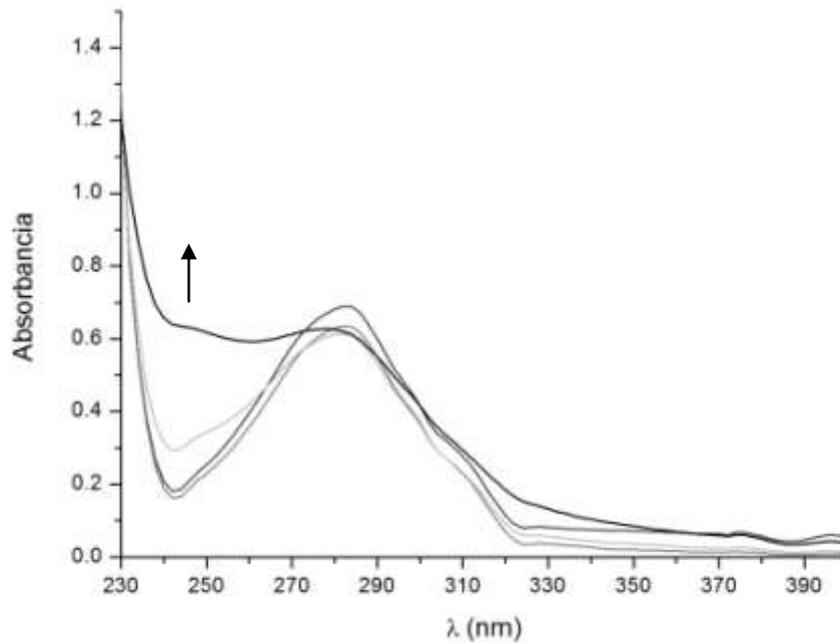
Como consecuencia, la determinación de las constantes de velocidad asociadas a los procesos de fotodesaparición-aparición se llevó a cabo por un procedimiento discontinuo, por ajuste exponencial de las áreas de las señales obtenidas por análisis HPLC-DAD frente al tiempo (Maskill, 2006). Este procedimiento permitió la determinación de la constante cinética de desaparición del propranolol y, en algunos casos, también la de aparición de algún fotoproducto.



**Gráfico 4.3.** Espectro de absorción UV-Vis resuelto en el tiempo para una disolución de propranolol.  $[\text{Propranolol}]_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en agua destilada ( $\text{pH}=6$ ); irradiación con luz UV ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ) durante 2 h ( $T=298.0 \text{ K}$ ).



**Gráfico 4.4.** Variación de la absorbancia con el tiempo del propranolol por irradiación UV.  $\lambda = 288 \text{ nm}$ ,  $[\text{Propranolol}]_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en agua destilada,  $\text{pH}=6$ ,  $T=298.0 \text{ K}$ .



**Gráfico 4.5.** Espectro resuelto en el tiempo para una disolución  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de propranolol en agua de mar ( $\text{pH}=8.4$ ) al ser irradiada con la lámpara de Vis durante 3 h ( $T=298 \text{ K}$ ).

Por último, el análisis LC-ES-MS permitió confirmar la existencia del propranolol, identificado por su ion molecular, y también proponer estructuras para algunos de los productos encontrados y poder así formular un mecanismo de degradación.

#### 4.2.1. Estudios de fotodegradación en agua destilada

##### I. Fotólisis directa, luz Vis

###### (A) HPLC-DAD

Se irradió durante 3.5 h una disolución de concentración  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de propranolol en agua destilada y a pH natural, empleando la lámpara de vapor de Hg de media presión, manteniendo  $T = 298 \text{ K}$  y agitación constante.

El análisis de los cromatogramas obtenidos para muestras de reacción a distintos tiempos de irradiación permitió comprobar cambios en la disolución, induciéndose la desaparición del propranolol y la aparición de fotoproductos; por comparación de las áreas de la señal asociada al propranolol ( $\lambda_{\text{detección}}=240\text{nm}$ ,  $t_r=4.7 \text{ min}$ ) en el tiempo inicial y final, se determina un porcentaje de conversión del propranolol de un 30%, aproximadamente.

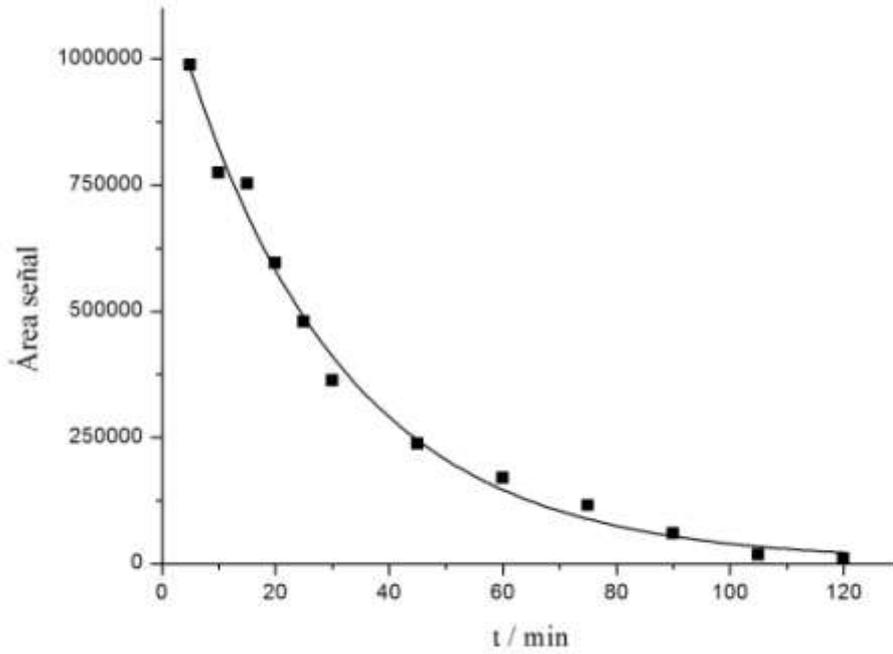
##### II. Fotólisis directa, luz UV

###### (A) HPLC-DAD

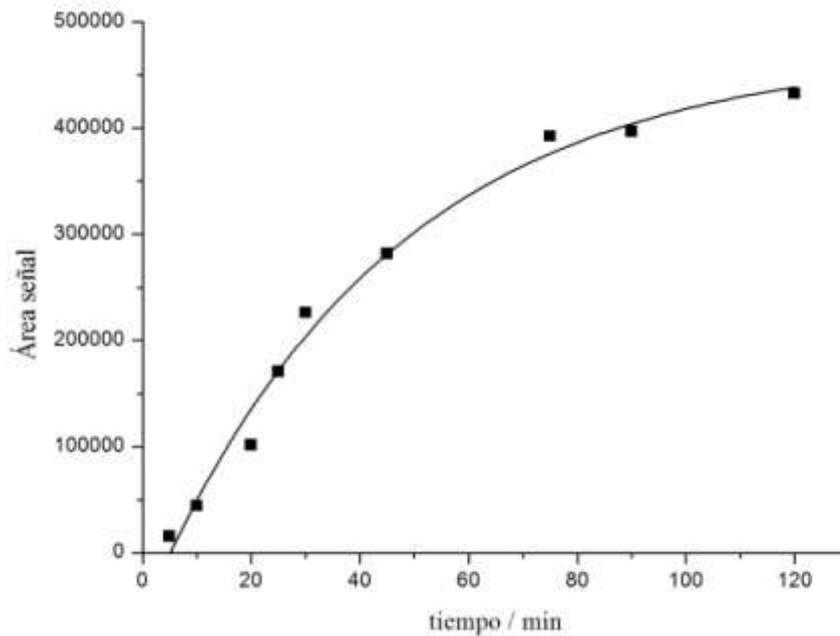
El ajuste de las áreas de las señales asociadas al propranolol y a dos fotoproductos frente al tiempo a una ecuación cinética exponencial de orden uno ( $\alpha e^{-kx}$ ) permitió la obtención de las constantes de velocidad asociadas a estos procesos, que pueden considerarse iguales.

**Tabla 4.1.** Constantes de velocidad obtenidas para el proceso de fotólisis directa de una disolución  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de propranolol en agua destilada.  $\text{pH} = 6$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , irradiación durante 2 horas con luz UV.

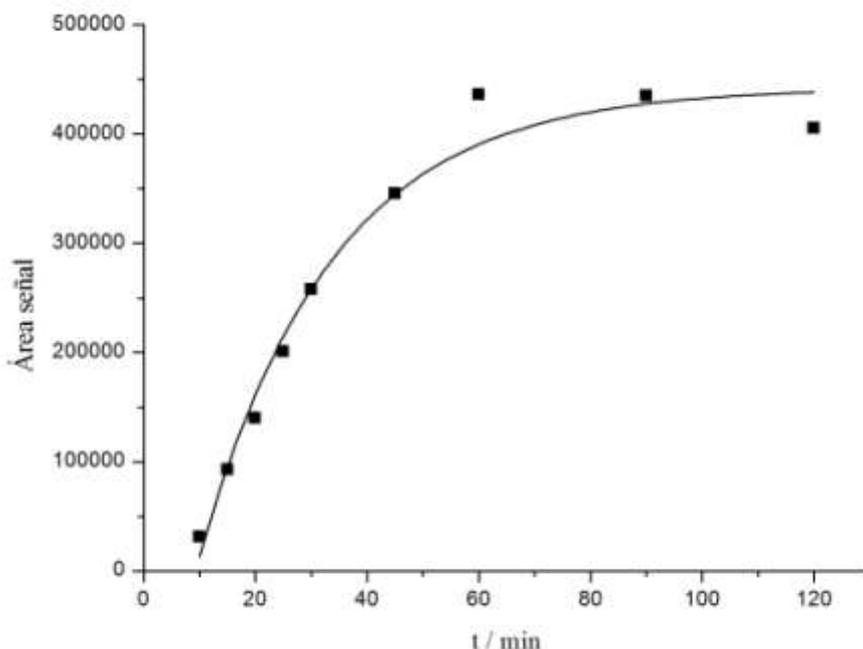
Agua destilada, fotólisis luz UV			
Compuesto	$t_r / \text{min}$	$k / \text{min}^{-1}$	$R^2$
Propranolol	3.2	$0.035 \pm 0.003$	0.98951
Fotoproducto1	1.0	$0.034 \pm 0.006$	0.98364
Fotoproducto2	1.2	$0.035 \pm 0.003$	0.99559



**Gráfico 4.6.** Variación con el tiempo de las áreas de las señales HPLC-DAD a  $t_r=3.2$  min en la fotólisis directa con luz UV.  $[Propranolol]_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{detección}}=240 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=298 \text{ K}$ . (Línea continua: ajuste a un decaimiento exponencial de orden uno).



**Gráfico 4.7.** Variación con el tiempo de las áreas de las señales HPLC-DAD a  $t_r=1$  min -fotoproducto 1- por fotólisis UV.  $[Propranolol]_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  -agua destilada-,  $\lambda_{\text{detección}}=240 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=298 \text{ K}$ . (Línea continua: ajuste a un crecimiento exponencial de orden uno).



**Gráfico 4.8.** Variación con el tiempo de las áreas de las señales HPLC-DAD a  $t_r=1.2$  min -fotoproducto 2- por fotólisis UV.  $[Propranolol]_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  -agua destilada-,  $\lambda_{\text{detección}}=240 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=298 \text{ K}$ . (Línea continua: ajuste a un crecimiento exponencial de orden uno).

### (B) LC-ES-MS

Se analizó mediante LC-ES-MS una muestra de la disolución tomada tras 15 min de irradiación ultravioleta. El cromatograma (ver **Anexos**, pág. 69) muestra, además de la señal asociada al propranolol ( $t_r=4.72$  min), otras señales de menor área a distintos  $t_r$ .

**Tabla 4.2.** Compuestos encontrados para una alícuota del experimento (concentración inicial  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=6$  y  $T=298\text{K}$ ) tras ser sometida a 15 minutos de irradiación ultravioleta.

Nº	(m/z) <sup>+</sup>	Fórmula propuesta	Descripción	$t_r$ / min
1	260.16451	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	Propranolol	4.72
2	277.16725	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_3$	Propranolol monohidroxilado	3.63
3	294.16998	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4$	Propranolol dihidroxilado	2.40
4	311.17272	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NO}_5$	Propranolol trihidroxilado	2.37
5	227.18	-	-	3.98
6	453.34	-	-	4.59
7	387.25	-	-	6.40
8	401.27	-	-	7.92

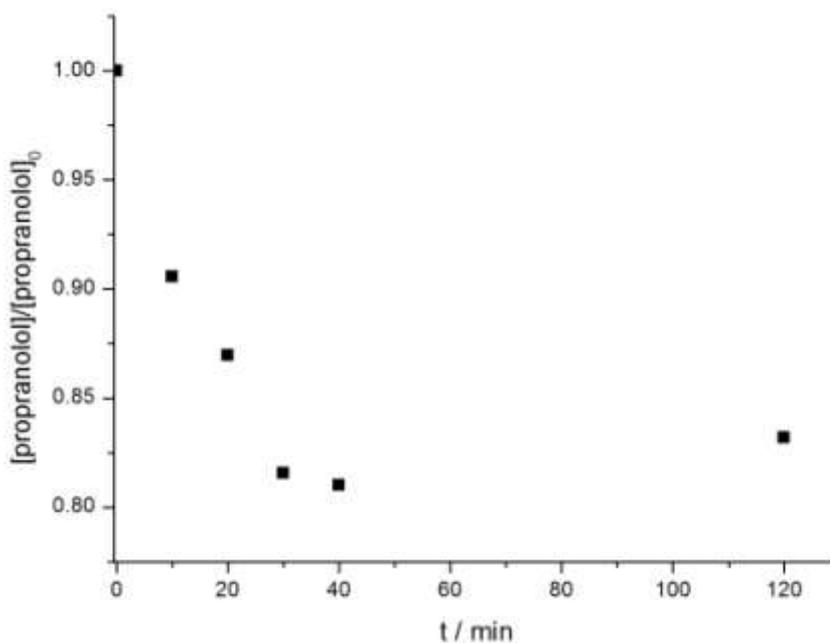
El tratamiento de datos permitió identificar las señales correspondientes al propranolol y a los productos de mono-, di- y trihidroxilación (N<sup>os</sup> 1-4, **Tabla 4.2.**). Por otra parte, se identifican también cuatro productos (N<sup>os</sup> 5-6, **Tabla 4.2.**) asociados a las señales relevantes en el cromatograma y cuya relación (m/z)<sup>+</sup> es conocida, para las que no se ha asignado una estructura razonable desde un punto de vista químico (teniendo en cuenta las vías de reacción típicas bajo las condiciones de trabajo) (Turro, 1991). Estos fotoproductos desconocidos requerirán posteriores estudios para una asignación estructural correcta y

definitiva. No obstante, se puede apuntar que, por su relación  $(m/z)^+$ , el producto **6** probablemente sea un dímero del **5**, generado en una reacción de cierre radical-radical. Asimismo, teniendo en cuenta su  $(m/z)^+$ , los productos **7** y **8** deben proceder de adición de fragmentos radicalarios a **1**.

### III. Fotocatálisis, luz Vis: pH=6

#### (A) ESTUDIO ADSORCIÓN: ESPECTROSCOPIA UV-VIS

El estudio de adsorción permitió determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Se realizó un seguimiento del proceso durante 2 h, tal y como se muestra en el **Gráfico 4.9**, y se determinó un tiempo de adsorción necesario para alcanzar el equilibrio, correspondiente a la “fase oscura” de los experimentos de fotocatálisis, de 80 min.



**Gráfico 4.9.** Variación de la cantidad de propranolol disuelto con el tiempo en el proceso de adsorción sobre  $TiO_2$ .  $[Propranolol]_0 = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  -agua destilada-,  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de P25 a pH=6 y  $T = 298\text{K}$ .

A partir de los datos mostrados en el **Gráfico 4.9** también se puede estimar una constante de equilibrio de adsorción en torno a  $K_{ads}=0.20$ , calculada como el cociente entre la concentración de propranolol adsorbida y la concentración en la disolución una vez alcanzado el equilibrio. Este valor implica una pequeña tendencia del propranolol a adsorberse sobre la superficie del  $TiO_2$ .

#### (B) HPLC-DAD

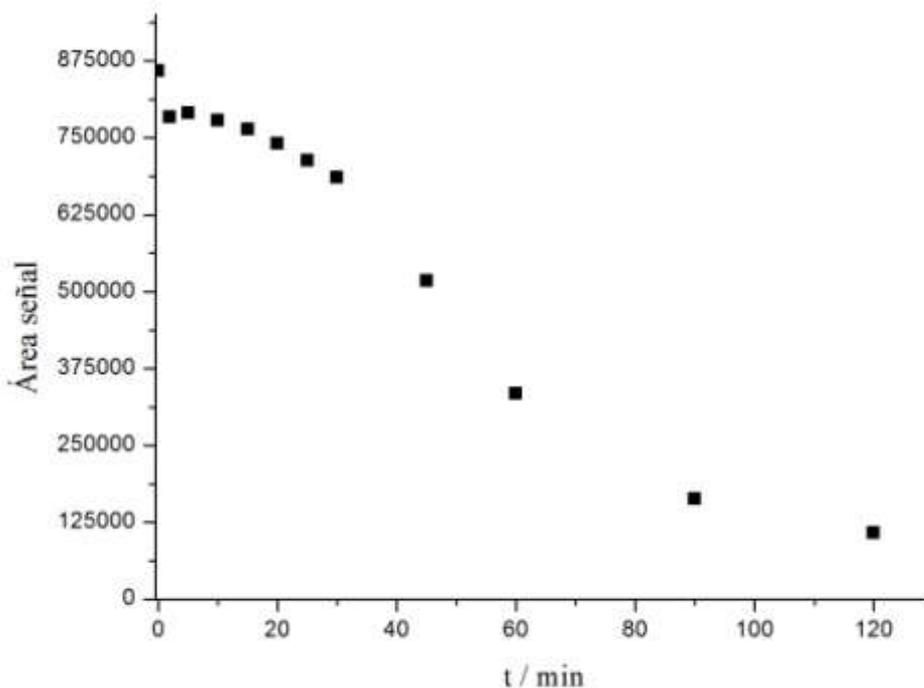
La representación de las áreas de las señales correspondientes al propranolol ( $t_r=3.2$  min,  $\lambda_{detección}=240$  nm) para las muestras del experimento de fotocatálisis en agua destilada permitió comprobar que durante los primeros veinte minutos de irradiación se observa un período de inducción (**Gráfico 4.10**), lo que impidió el correcto ajuste de un modelo matemático monoexponencial decreciente de pseudo-orden uno a los datos desde  $t = 0$ .

De acuerdo con este resultado caben varias posibilidades:

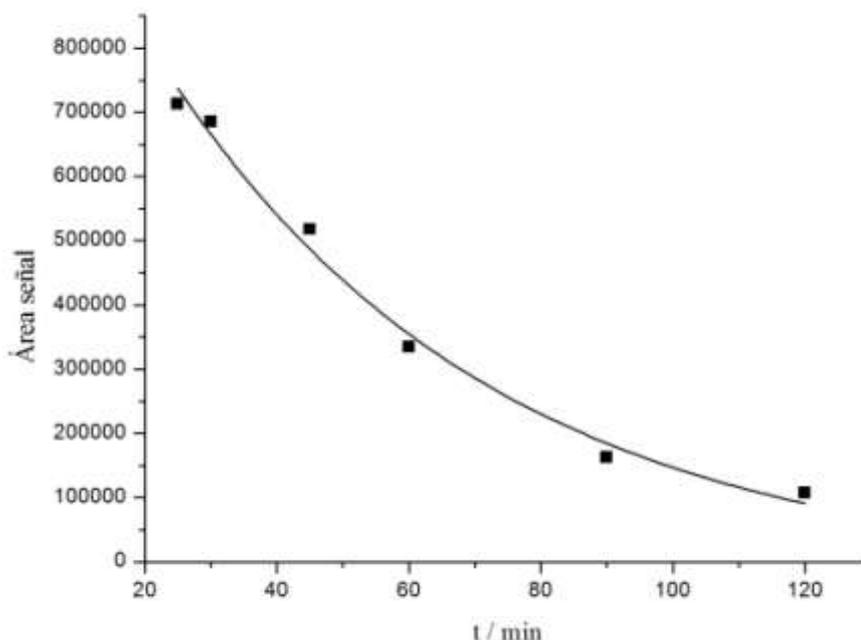
(a) Que exista un período de inducción para el proceso de adsorción, lo que podría ser indicativo de que el proceso de adsorción, en este caso, no esté únicamente controlado por la difusión del propranolol desde el seno de la disolución hacia la superficie y viceversa, sino además por una posible barrera energética en función de la afinidad existente entre superficie y propranolol. Debe tenerse en cuenta que al pH al que se realizaron los experimentos la superficie del  $\text{TiO}_2$  está parcialmente protonada y el grupo amino del propranolol también lo estará, por lo que cabe esperar una repulsión electrostática entre ambas, pudiendo así depender la adsorción de una barrera de tipo químico.

(b) Que se produzca la rápida aparición de un fotoproducto al mismo  $t_r$  que el propranolol en los primeros instantes de la reacción, al tiempo que el propranolol desaparece, siendo similares los espectros de absorción de ambos, de modo que apenas se aprecie variación en la señal medida. Con el fin de aclarar este hecho, se probaron, infructuosamente, modificaciones del método de determinación analítico para llevar a cabo tal separación. Es interesante también tener en cuenta que este mismo comportamiento inicial de inhibición aparente se observó también para la aparición de los fotoproductos. Todo ello parece apuntar a la hipótesis (a), *i.e.*: que el proceso de adsorción no esté controlado exclusivamente por difusión.

(c) Que la irradiación provoque cambios en la forma de adsorción del propranolol sobre la superficie, siendo este reacomodo relativamente lento en comparación con la reacción química superficial. Un período de veinte minutos es habitual en alcanzar la situación de equilibrio en los procesos de adsorción. Tras ese tiempo las características de adsorción de la superficie se han adaptado a la irradiación, con lo que la reacción superficial vuelve a ser el paso lento de la reacción.



**Gráfico 4.10.** Variación temporal de las áreas HPLC-DAD a  $t_r=3.2\text{min}$  ( $\lambda_{\text{detección}}=240\text{ nm}$ ), en el experimento de fotocatalisis.  $[\text{Propranolol}]_0=30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ -agua destilada-,  $[\text{P25}]=1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=298\text{ K}$ , lámpara de Hg de media presión,  $t_{\text{irradiación}}=2\text{ h}$ .



**Gráfico 4.11.** Variación temporal de las áreas HPLC-DAD a  $t_r=3.2$  min para  $t_{\text{irradiación}} \geq 20$  min en el experimento de fotocatalisis.  $[\text{Propranolol}]_0=30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ -agua destilada-,  $c_{P25}=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=298\text{K}$ , lámpara de Hg de media presión,  $t_{\text{irradiación}}=2 \text{ h}$ ,  $\lambda_{\text{detección}}=240 \text{ nm}$ . (Línea continua: ajuste a un crecimiento exponencial de orden uno).

En un intento de obtener la constante cinética asociada al proceso de desaparición del propranolol se prescindió de los datos correspondientes al período de inducción, por debajo de 20 minutos, y se ajustó un modelo matemático de pseudo-orden uno a los restantes (**Gráfico 4.11**). De este modo, se obtuvo para la constante de velocidad de adsorción de pseudo-orden uno  $(0.020 \pm 0.005) \text{ min}^{-1}$  - $R^2= 0.98456$ -, menor, pero del mismo orden de magnitud, que la calculada para el proceso de degradación empleando condiciones de fotólisis directa y luz UV (**Tabla 4.1.**)

### (c) LC-ES-MS

Se analizaron mediante LC-ES-MS dos muestras de la mezcla de reacción: una tomada tras 10 min de irradiación, donde, de acuerdo con el **Gráfico 4.10.**, existe una aparente inhibición del proceso, y, otra transcurridos 30 min de irradiación.

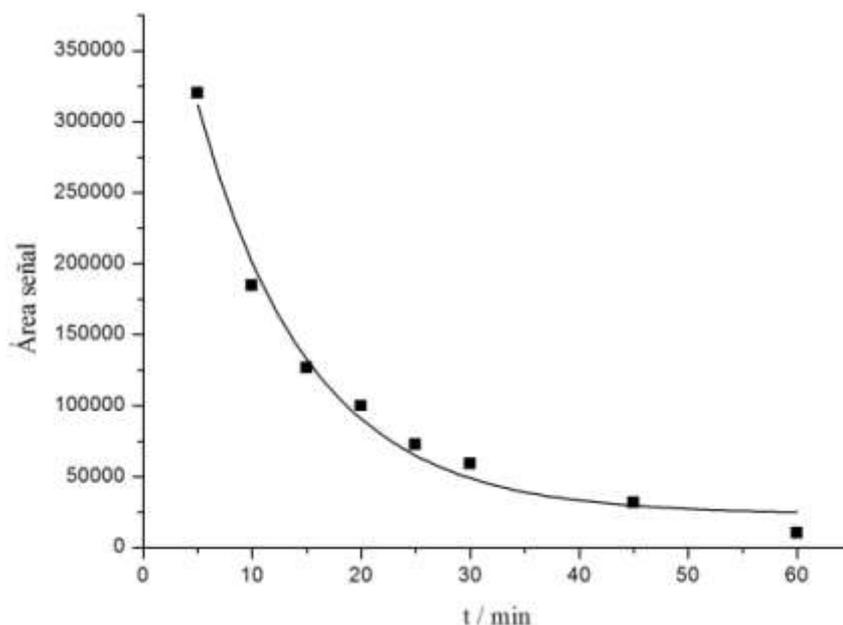
El análisis de los cromatogramas (ver **Anexos**, páginas 78 y 82), permite comprobar que, al contrario que en el caso de irradiación con luz UV, sólo se observa la señal asociada al propranolol, y no aparecen otras señales claras de menor área alrededor de ésta. El número de productos detectados se limita a los productos de hidroxilación (**Tabla 4.3.**), mono- y dihidroxilado para la alícuota a  $t_{\text{irradiación}}=10$  min, y mono-, di- y trihidroxilado para  $t_{\text{irradiación}}=30$  min. En cualquier caso, para ambas muestras estos productos de hidroxilación se encuentran en cantidades bajas, y no comparables a la cantidad aún existente de propranolol.

Dado que el análisis de los datos para la alícuota a  $t_{\text{irradiación}}=10$  min no ha permitido la identificación de un compuesto en cantidad importante en relación con la del propranolol, resulta difícil aceptar la hipótesis de que la inhibición aparente durante los primeros 20 minutos de fotocatalisis se deba a la rápida aparición de un fotoproducto; también se puede

descartar la hipótesis de que el proceso de adsorción no esté controlado exclusivamente por difusión, ya que no se observaría el cambio de velocidad tras esos veinte minutos; es por ello que la existencia del período de inducción se achaca a una readaptación de la adsorción con la iluminación.

**Tabla 4.3.** Compuestos identificados en el experimento de fotocatalisis en agua destilada tomadas a  $t_{irradiación}=10$  min y  $t_{irradiación}=3$  min.  $[Propranolol]_0=30$  mg·L<sup>-1</sup>,  $[P25]=1$  g·L<sup>-1</sup>, pH=6, T=298 K, lámpara de Vis,  $t_{total,irradiación}=2$  h.

$t_{irrad.} / \text{min}$	Nº	(m/z) <sup>+</sup> calc.	Fórmula	Descripción	$t_r / \text{min}$
10	1	260.16451	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	Propranolol	4.15
	2	277.16725	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub>	Propranolol monohidroxilado	2.36
	3	294.16998	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	Propranolol dihidroxilado	2.34
30	1	260.16451	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	Propranolol	4.30
	2	277.16725	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub>	Propranolol monohidroxilado	3.16
	3	294.16998	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	Propranolol dihidroxilado	2.39
	4	311.17272	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>5</sub>	Propranolol trihidroxilado	2.36



**Gráfico 4.12.** Variación temporal de las áreas HPLC-DAD a  $t_r=4.5$  min (propranolol) para el experimento de fotólisis directa con luz vis.  $[Propranolol]_0=30$  mg·L<sup>-1</sup> -agua destilada-, pH=8.4, T=298 K, lámpara de Vis,  $t_{total,irradiación}=2$  h. ). (Línea continua: ajuste a un crecimiento exponencial de orden uno).

#### IV. Fotocatálisis, luz Vis: pH=8.4

##### (A) HPLC-DAD

A fin de identificar el motivo del periodo de inhibición aparente en los estudios de fotocatalisis en agua destilada, se realiza un experimento modificando el pH de la disolución, llevándolo hasta pH=8.4 (mismo pH en el que se encuentran las disoluciones de propranolol en agua de mar, y para las cuales esta inhibición aparente no fue detectada, ver Apartado 4.2.2).

En este caso, la representación de las áreas de las señales correspondientes al propranolol ( $t_r=3$  min,  $\lambda_{\text{detección}}=240$  nm) sí permitió el ajuste de los datos a un modelo matemático exponencial decreciente de pseudo-orden uno. El valor de la constante obtenida es  $(0.10 \pm 0.01)\text{min}^{-1}$  - $R^2=0.98318$ -, es 5 veces mayor que para el proceso a pH=6. Sin embargo, debe tomarse dicho valor de forma totalmente orientativa, ya que la temperatura del experimento fue superior a los 298K. En cualquier caso, en consonancia con lo indicado en los antecedentes bibliográficos, un aumento de la temperatura entre 20 y 80 grados apenas varía la velocidad de reacción.

Lo más significativo es la ausencia del período de inducción observado a pH=6. En estas condiciones de acidez, la superficie del  $\text{TiO}_2$  presenta carga positiva, mientras que cuando el pH es 8.4 la citada carga superficial es negativa. Por su parte, el grupo amino del propranolol se halla casi completamente protonado en ambas situaciones, con lo que las interacciones con los sitios activos del catalizador son diferentes en función del pH. Probablemente, la acción de la radiación no provoca modificaciones relevantes en el modo en que el adsorbato se dispone sobre la superficie cuando el pH es 8.4, y así la reacción fotocatalítica ocurre en la manera habitualmente descrita en la bibliografía, esto es, como un proceso puramente de orden uno.

#### 4.2.2. Estudios de fotodegradación en agua de mar

##### I. Fotólisis directa, luz Vis

##### (A) HPLC-DAD

El seguimiento de la fotólisis directa de una disolución de propranolol  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en agua de mar y a pH natural (lámpara de luz visible,  $t_{\text{irradiación}}=3$  h,  $T=298$  K) por HPLC-DAD permitió observar claramente la desaparición del propranolol y la correspondiente aparición de fotoproductos. En este caso, el porcentaje de desaparición del propranolol, calculado por comparación de las áreas del propranolol a tiempo inicial y final ( $t_r=4.7$  min,  $\lambda_{\text{detección}}=240$  nm), fue del 96%.

##### (B) LC-ES-MS

El análisis mediante LC-ES-MS de las alícuotas en agua de mar se vio dificultado por la presencia de un importante frente en torno a  $t_r=2$  min, asociado a la composición de este agua. Los productos que generalmente aparecen en torno a este tiempo (productos de hidroxilación, de acuerdo con los estudios realizados en agua destilada) son por tanto más difícilmente identificables.

Se analizó una muestra tomada tras 60 min de irradiación con luz Vis, y se detectó la presencia del propranolol, el producto de monohidroxilación y un tercer producto (**9**), de relación  $(m/z)^+=235.18$ , que no había sido identificado en análisis anteriores y para el cual no se ha conseguido aún proponer una estructura razonable desde un punto de vista químico (teniendo en cuenta las vías de reacción típicas bajo las condiciones de trabajo) (Turro, 1991).

Este fotoproducto desconocido requerirá posteriores estudios para una asignación estructural correcta y definitiva.

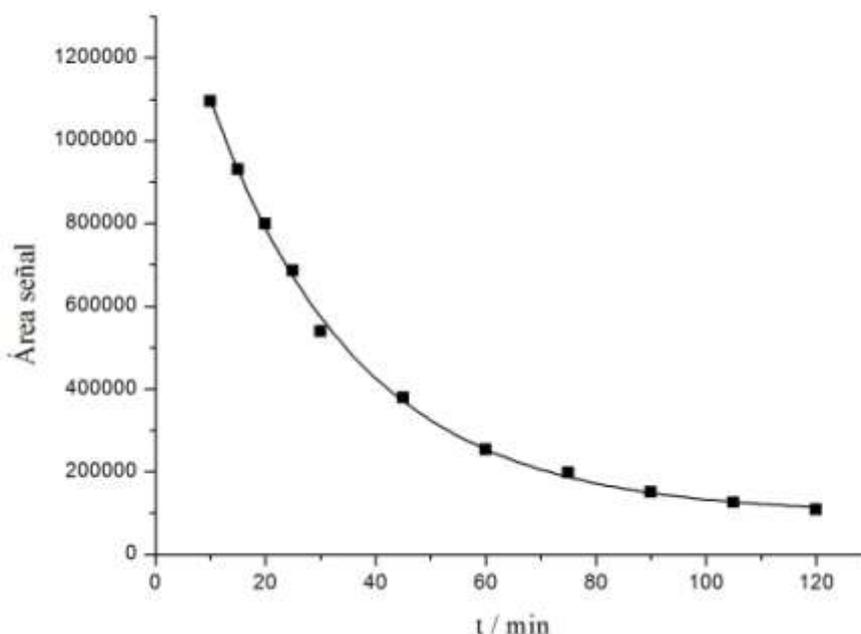
**Tabla 4.4.** Compuestos detectados en una muestra tomada a  $t_{irradiación}=60$  min para el experimento de fotólisis directa en agua de mar empleando luz Vis.  $[Propranolol]_0=30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=8.4$ ,  $T=298\text{ K}$ , lámpara de Vis,  $t_{total,irradiación}=3.5\text{ h}$ .

Nº	(m/z) <sup>+</sup> calc.	Fórmula	Estructura	tr / min
1	260.16451	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	Propranolol	4.58
2	277.16725	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub>	Propranolol monohidroxilado	2.62
9	235.18	-	-	3.56

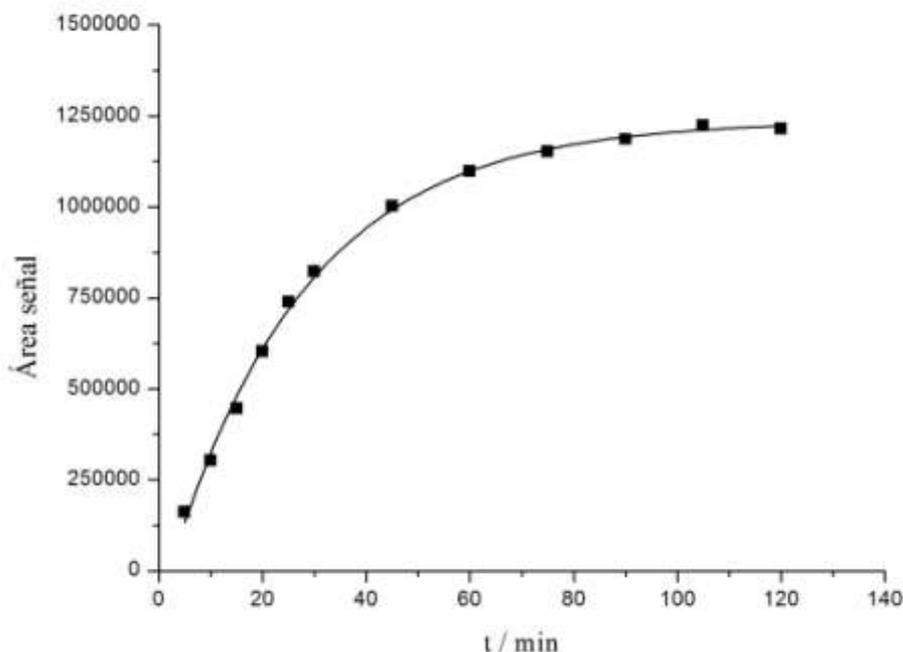
## II. Fotólisis directa, luz UV

### (A) HPLC-DAD

El ajuste de las áreas de las señales a  $t_r=3.3$  min (propranolol) y  $t_r=1.2$  min (Fotoproducto 2) frente al tiempo a una ecuación exponencial de primer orden permite la obtención de las constantes de desaparición del propranolol y de aparición de un fotoproducto que se recogen en la **Tabla 4.5.**, similares entre sí y comparables también a las obtenidas para el mismo proceso en agua destilada.



**Gráfico 4.13.** Variación temporal de las áreas HPLC-DAD a  $t_r=3.3$  min (propranolol) para el experimento de fotólisis directa con luz UV.  $[Propranolol]_0=30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  -agua de mar,  $\text{pH}=8.4$ ,  $T=298\text{ K}$ , lámpara de Vis,  $t_{total,irradiación}=2\text{ h}$ . (Línea continua: ajuste a un crecimiento exponencial de orden uno).



**Gráfico 4.14.** Variación temporal de las áreas HPLC-DAD a  $t_r=1.2$  min (fotoproducto 2) para el experimento de fotólisis directa con irradiación a  $\lambda=254$  nm.  $[\text{Propranolol}]_0=30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ -agua de mar-,  $\text{pH}=8.4$ ,  $T=298 \text{ K}$ , lámpara de Vis,  $t_{\text{total,irradiación}}=2 \text{ h}$ . (Línea continua: ajuste a un crecimiento exponencial de orden uno).

**Tabla 4.5.** Constantes de velocidad obtenidas en el experimento de fotólisis directa en agua de mar.  $[\text{Propranolol}]_0=30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=8.4$ ,  $T=298 \text{ K}$ , lámpara de Vis,  $t_{\text{total,irradiación}}=2 \text{ h}$ .

Agua de mar, fotólisis luz ultravioleta			
Compuesto	$t_r / \text{min}$	$k / \text{min}^{-1}$	$R^2$
Propranolol	3.3	$0.037 \pm 0.002$	0.99817
Fotoproducto 2	1.2	$0.038 \pm 0.002$	0.99727

### (B) LC-ES-MS

El análisis de una muestra tomada tras 15 min de irradiación permitió la identificación del propranolol, el producto de la primera hidroxilación, y otros cuatro productos ( $n^{\text{os}}$  **5**, **6**, **7**, **10**). Los tres primeros se identificaron también para el mismo experimento realizado en agua destilada. Estos fotoproductos desconocidos requerirán posteriores estudios para una asignación estructural correcta y definitiva. No obstante, se puede apuntar que, por su relación  $(m/z)^+$ , el producto **6** probablemente sea un dímero del **5**, generado en una reacción de cierre radical-radical. Asimismo, teniendo en cuenta su  $(m/z)^+$ , los productos **7** y **10** deben proceder de adición de fragmentos radicalarios a **1**.

**Tabla 4.6.** Compuestos identificados en una alícuota a  $t_{irradiación}=15$  min del experimento de fotólisis directa (luz vis) en agua de mar.  $[Propranolol]_0=30$   $mg \cdot L^{-1}$ ,  $pH=8.4$ ,  $T=298$  K, lámpara de Vis,  $t_{total,irradiación}=2$  h.

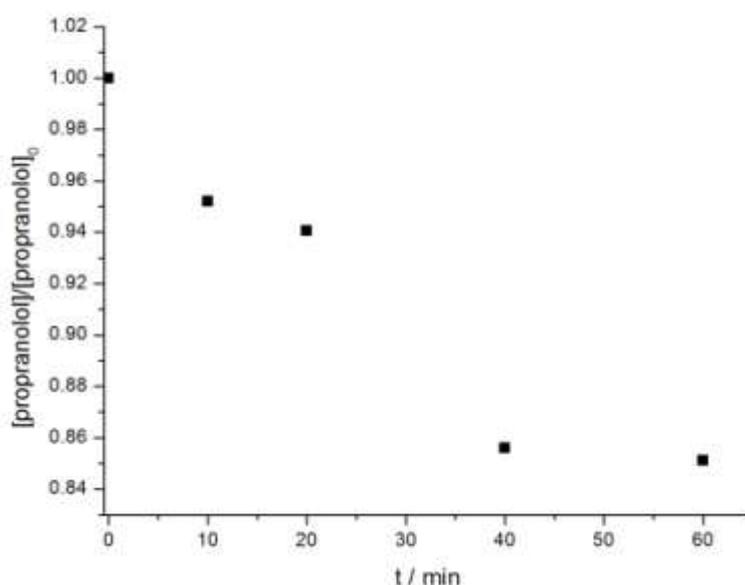
Nº	(m/z) <sup>+</sup> calc.	Fórmula	Estructura	tr / min
1	260.16451	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	Propranolol	5.19
2	277.16725	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub>	Propranolol monohidroxilado	2.75
5	235.18	-	-	3.95
6	453.34	Dímero de 5	Dímero de 5	4.54
7	387.25	-	-	6.36
10	340.26	-	-	5.37

### III. Fotocatálisis, luz Vis

#### (A) ESTUDIO DE ADSORCIÓN: ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Se realizó un seguimiento del proceso durante 1 h, tal y como se muestra en el **Gráfico 4.15**. El estudio de adsorción permitió determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, correspondiente a la “fase oscura” de los experimentos de fotocatálisis, de 60 min. A pesar de eso, se dejó un periodo de 80 minutos de adsorción, para unificar el método de trabajo respecto al análisis en agua destilada.

A partir de los datos del **Gráfico 4.15** también se puede estimar una constante de equilibrio de adsorción en torno a  $K_{ads}=0.18$ , compatible con la obtenida en agua destilada (**Gráfico 4.9**). Esto implica, además de la ya comentada pequeña tendencia del propranolol a adsorberse sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>, que la constante de equilibrio no se ve apenas afectada por la compleja composición de la matriz agua de mar.

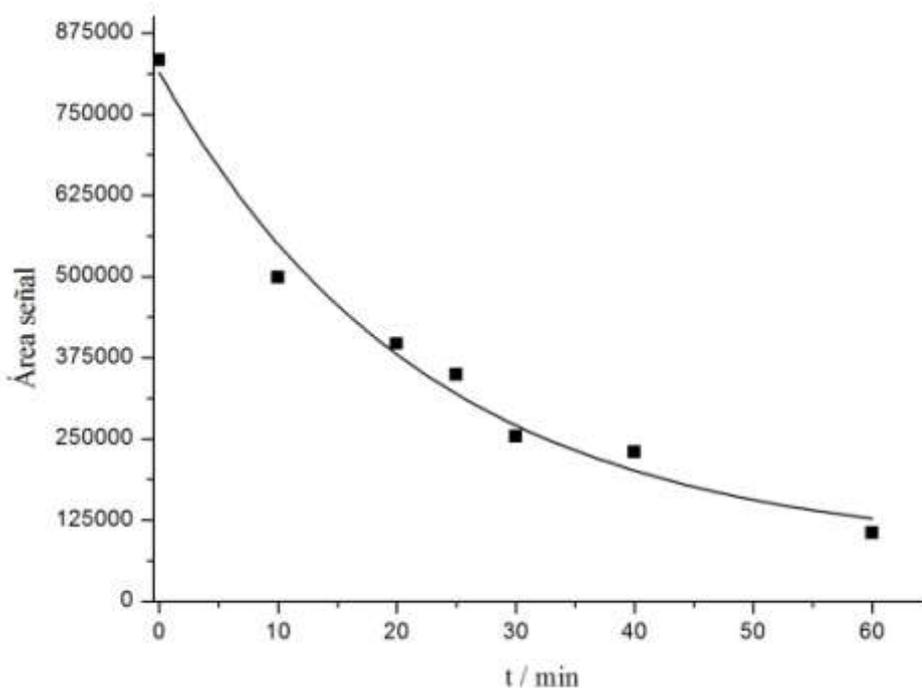


**Gráfico 4.15.** Variación de la cantidad de propranolol disuelto con el tiempo en el proceso de adsorción sobre TiO<sub>2</sub>.  $[Propranolol]_0 = 30$   $mg \cdot L^{-1}$  -agua de mar-,  $1$   $g \cdot L^{-1}$  de P25  $pH=8.4$  y  $T = 298K$ .

(B) HPLC-DAD

El análisis cinético de los datos de HPLC-DAD permitió obtener la constante de velocidad asociada a la desaparición del propranolol en el experimento de fotocátalisis en agua de mar  $[(0.044 \pm 0.009)\text{min}^{-1} - R^2 = 0.97398]$ . Su valor se duplicó respecto al obtenido para el mismo experimento en agua destilada a pH=6 (**Tabla 4.3.**) y es ligeramente superior al de los procesos de aparición/desaparición en condiciones de fotólisis directa empleando luz ultravioleta, aunque todos ellos son del mismo orden de magnitud. Sin embargo, su valor se reduce a más de la mitad respecto al obtenido para el proceso en agua destilada ligeramente básica.

A pesar de que el seguimiento de la reacción se realizó hasta las 2 h, no se incluyen los datos por encima de 60 min porque las áreas al tiempo de retención asociado al propranolol comenzaban a aumentar, debido probablemente a la aparición en procesos secundarios de un fotoproducto no identificado cuya señal se solapa con la del mismo.



**Gráfico 4.16.** Variación temporal de las áreas HPLC-DAD a  $t_r=3.1$  min (propranolol) en el experimento de fotocátalisis.  $[\text{Propranolol}]_0=30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ -agua de mar-,  $[\text{P25}]=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=8.4$ ,  $T=298 \text{ K}$ ,  $t_{\text{total,irradiación}}=2 \text{ h}$ . (Línea continua: ajuste a un decaimiento exponencial de orden uno).

(C) LC-ES-MS

Para el experimento de fotocátalisis en agua de mar, los productos encontrados se limitaron al propranolol y al producto de primera hidroxilación del anillo. Este mismo experimento en agua destilada permitió detectar los productos de las dos sucesivas hidroxilaciones, que en este caso no fueron identificados, tal vez por la aparición del ya comentado frente a  $t_r=2$  min.

**Tabla 4.7.** Compuestos identificados en una muestra a  $t_{\text{irradiación}}=10$  min en el experimento de fotocátalisis en agua de mar.  $[\text{Propranolol}]_0=30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[P25]=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH natural,  $T=298 \text{ K}$ ,  $t_{\text{total,irradiación}}=2 \text{ h}$ .

Nº	(m/z) <sup>+</sup> calc.	Fórmula	Estructura	tr / min
1	260.16451	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	Propranolol	4.29
2	277.16725	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub>	Propranolol monohidroxilado	3.52

### 4.2.3. Comparativa general

#### I. Aspectos cinéticos

##### (A) Fotólisis directa, irradiación con luz ultravioleta

En los experimentos de irradiación con luz UV se comprobó que tanto las constantes de desaparición del propranolol como las constantes de aparición de los fotoproductos detectados en las diferentes matrices poseen valores muy similares (**Tabla 4.8**).

**Tabla 4.8.** Constantes de velocidad obtenidas para los procesos de desaparición del propranolol y aparición del fotoproducto1 y fotoproducto2 bajo irradiación UV.

Fotólisis directa, irradiación con luz UV ( $\text{k} / \text{min}^{-1}$ )			
	Propranolol	Fotoproducto1	Fotoproducto2
<b>Agua destilada (pH = 6.0)</b>	$0.035 \pm 0.003$	$0.034 \pm 0.006$	$0.035 \pm 0.003$
<b>Agua de mar (pH = 8.4)</b>	$0.037 \pm 0.002$	-	$0.038 \pm 0.002$

Los resultados obtenidos confirman que los fotoproductos 1 y 2 se derivan, directamente, del propranolol, ya que su velocidad de aparición coincide con la de desaparición de éste.

El hecho de que no se observe influencia de la matriz es indicativo de que en el proceso intervienen las mismas especies químicas: estados excitados del propranolol y agua. En el caso de la producción de productos hidroxilados, este resultado apunta a mecanismos de fotohidrólisis.

##### (B) Desaparición del propranolol

Para el proceso de desaparición del propranolol por irradiación UV no se aprecia un efecto significativo de la matriz (**Tabla 4.9**). En el agua de mar deben de compensarse los factores que promueven e inhiben el proceso de fotólisis directa cuando sea empleada radiación ultravioleta. La constante de velocidad en este caso se sitúa en torno a  $0.036 \text{ min}^{-1}$ .

Se observa, en cambio, una influencia importante del medio cuando las muestras son tratadas con luz Vis (**Tabla 4.9**). Si se analiza en primer lugar la irradiación en ausencia de catalizador, se comprueba que el tratamiento de la muestra con luz visible condujo a una conversión del propranolol de un 30% en agua destilada frente al 96% en agua de mar. Esta diferencia de casi un orden de magnitud se atribuye a la presencia de sustancias en el agua de mar, como por ejemplo ácidos húmicos, fúlvicos, etc., que pueden actuar como fotosensibilizadores.

**Tabla 4.9.** Constantes de velocidad ( $k / \text{min}^{-1}$ ) para el proceso de desaparición del propranolol

Desaparición del propranolol			
	Luz visible	Luz ultravioleta	Luz visible+catalizador
<b>Agua dest. (pH=6.0)</b>	0.0017	0.035 ± 0.003	0.020 ± 0.005
<b>Agua dest. (pH=8.4)</b>	-	-	0.10 ± 0.01
<b>Agua de mar (pH=8.4)</b>	0.0153	0.037 ± 0.002	0.044 ± 0.009

Si se compara la velocidad para el proceso bajo condiciones fotocatalíticas en agua de mar y agua destilada a pH=6, se comprueba que la constante de velocidad es más de dos veces más rápida en el primer caso. Sin embargo, en agua destilada y a pH=8.4, la constante es cinco veces mayor que para el proceso a pH=6, y dos veces superior al proceso en agua de mar. Así, la mayor eficiencia para el conjunto de los experimentos de fotodegradación es observada para la fotocatálisis del propranolol a pH=8.4 en agua destilada.

La diferencia entre la velocidad del proceso fotocatalítico en la disolución acuosa de pH=6 y la de 8.4 puede explicarse sobre la base de, precisamente, la distinta acidez del medio. Tal como se indicó anteriormente a pH=6 la superficie del catalizador se halla parcialmente protonada, lo que no ocurre cuando pH=8.4, mientras que el propranolol tiene protonado su grupo amino; esta diferencia en la adsorción, cuando la acidez varía, determina que el proceso ocurra más rápidamente cuando el valor del pH es 8.4.

Por su parte, el hecho de que, a pH=8.4, la velocidad sea la mitad en agua de mar respecto a la disolución con agua destilada, es indicativo de que el balance entre la mayor facilidad para la producción de radicales  $\text{HO}^\bullet$  en dicha matriz (debido a la presencia de especies metálicas inductoras de la formación de radicales  $\text{HO}^\bullet$ , por ejemplo,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , o de materia orgánica que pueda ejercer un efecto de fotosensibilización como, ácidos húmicos o fúlvicos o fragmentos de los mismos), y los efectos competitivos que estos mismos componentes pueden ejercer sobre la degradación del contaminante es más favorable a estos últimos.

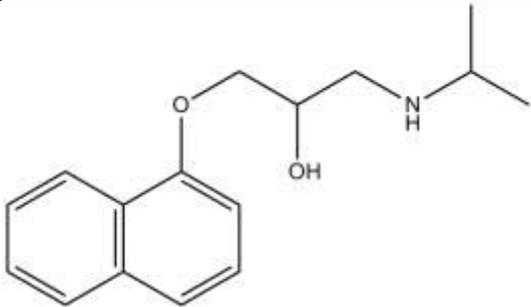
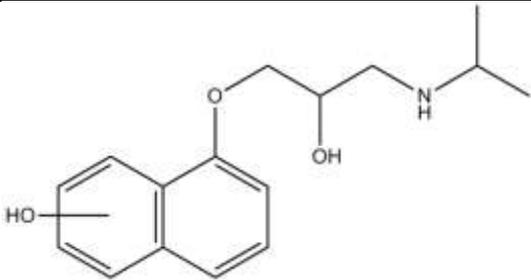
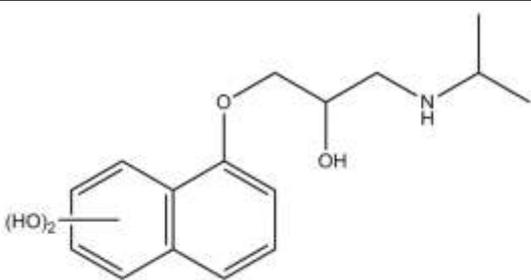
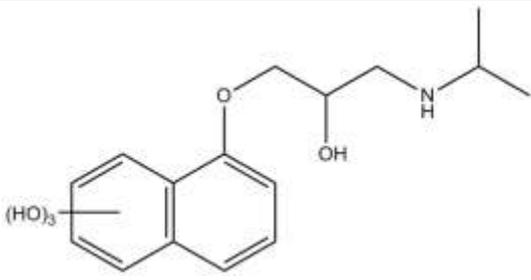
## II. Fotoproductos

En todos los casos se detectó el pico correspondiente al propranolol. De entre los fotoproductos detectados, el más común resultó ser el producto de monohidroxilación, presente en todas las alícuotas analizadas. Además, la dihidroxilación y trihidroxilación del producto de partida fueron observadas únicamente en las muestras de agua destilada, siendo más difícil su identificación en agua de mar debido a que en estas últimas alícuotas aparece un frente de elución muy marcado a los mismos tiempos de retención asociados a estos productos.

Por otra parte, se puede analizar que la irradiación con luz ultravioleta conduce a la formación de los compuestos con iones moleculares 227 y 453, para ambas matrices. Además, se observan fotoproductos con  $(m/z)^+=401$  en agua destilada y  $(m/z)^+=340$  en agua de mar.

En el caso de la irradiación con luz Vis y catalizador, conduce a una formación limpia de los diversos productos de hidroxilación, no detectándose otros fotoproductos además de estos. Para la muestra en agua de mar irradiada con luz Vis se detecta además un compuesto de fórmula no identificada y  $(m/z)^+=235$ .

Tabla 4.10. Compuestos identificados en las distintas alícuotas de los experimentos de fotodegradación.

Nº	Estructura/Descripción	Agua destilada, t <sub>r</sub>			Agua de mar, t <sub>r</sub>		
		vis	UV	vis+cat	vis	UV	vis+cat
1	 Propranolol (m/z) <sup>+</sup> =260.16451		4.72	4.15/4.30*	4.58	5.19	4.29
2	 Propranolol monohidroxiado (m/z) <sup>+</sup> =277.16725		3.63	2.36/3.16*	2.62	2.75	3.52
3	 Propranolol dihidroxiado (m/z) <sup>+</sup> =294.16998		2.40	2.43/2.39*			
4	 Propranolol trihidroxiado (m/z) <sup>+</sup> =311.17272		2.37	- / 2.36*			
5	(m/z) <sup>+</sup> : 227.18 (desconocido)	No analizado	3.98			3.95	

6	(m/z) <sup>+</sup> : 453.34 (dímero de 5)		4.59			4.54	
7	(m/z) <sup>+</sup> : 387.25 (desconocido)		6.40			6.36	
8	(m/z) <sup>+</sup> : 401.27 (desconocido)		7.92				
9	(m/z) <sup>+</sup> : 235.18 (desconocido)				3.56		
10	(m/z) <sup>+</sup> : 340.26 (desconocido)					5.37	

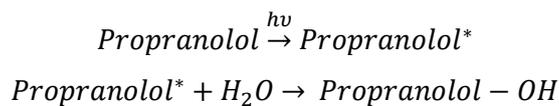
\*t<sub>r</sub> para alícuota a pH=6, t<sub>irradiación</sub>=10 min/ t<sub>r</sub> para alícuota a pH=6, t<sub>irradiación</sub>=30 min

### III. Propuesta mecanística

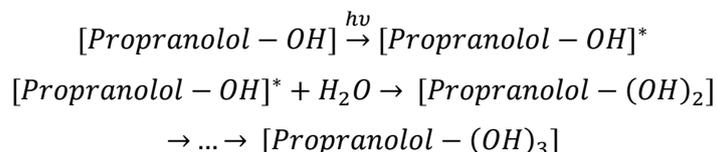
Dado que los fotoproductos identificados se tratan de moléculas de propranolol hidroxiladas, se propone un mecanismo que justifique la aparición de dichos compuestos tanto empleando condiciones de fotólisis directa como condiciones fotocatalíticas.

#### Mecanismo de hidroxilación en condiciones de fotólisis directa con luz UV (λ=254 nm).

Al interaccionar con la radiación UV, la molécula de propranolol es electrónicamente excitada. En este estado excitado es capaz de reaccionar con las moléculas de agua del medio dando lugar al producto de la primera hidroxilación.

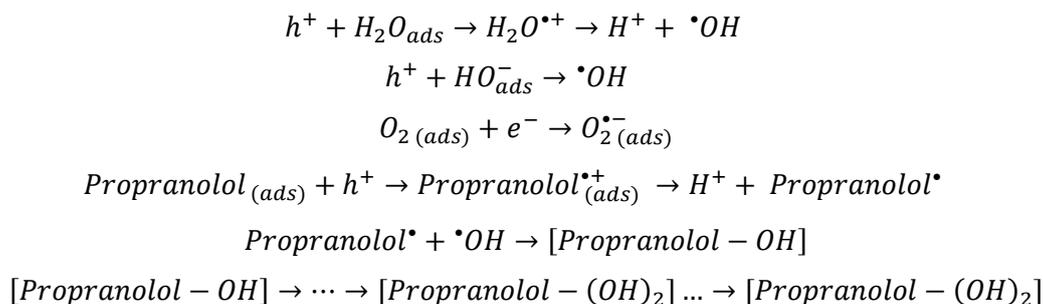


Igualmente, las moléculas de propranolol hidroxiladas son excitadas y reaccionan con el agua de la disolución para dar lugar a los sucesivos productos de las sucesivas hidroxilaciones del anillo.



#### Mecanismo de hidroxilación en condiciones fotocatalíticas

La irradiación en presencia del catalizador dióxido de titanio conduce, como se ha comentado con anterioridad, a la formación de especies altamente reactivas como pueden ser los radicales hidroxilos. Estos radicales, por combinación con los radicales propranolol generados por reacción en la superficie del catalizador generan los sucesivos productos de hidroxilación de la molécula de betabloqueante.



### 4.3. Bibliografía

1. Dyer, J. R. (1973). *Aplicaciones de la espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos*. Prentice Hall Internacional.
2. Maskill, H. (2006). *The investigation of Organic Reactions and their mechanisms*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd.
3. Turro, N. J. (1991). *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books.

# Capítulo 5. Conclusiones

En el presente proyecto se ha llevado a cabo un estudio centrado en la fotodegradación directa y fotocatalizada, empleando como catalizador  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, del propranolol disuelto tanto en agua destilada como en agua de mar, emulando condiciones similares a las habitualmente halladas en el medio ambiente natural o en plantas de tratamiento de aguas.

Del trabajo realizado se derivan las siguientes conclusiones:

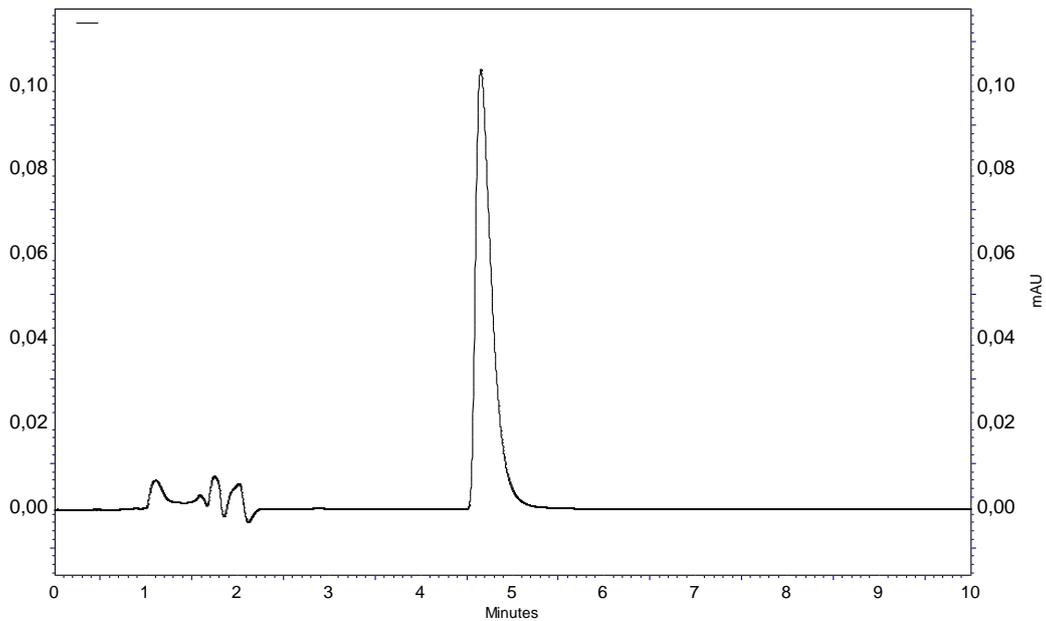
- ✚ Dadas las características espectroscópicas del propranolol y de sus productos de fotodegradación no es posible realizar el seguimiento cinético de dicho proceso espectrofotométricamente y en continuo, por lo que es necesario acudir a un procedimiento discontinuo, con el que si ha sido posible realizar el ajuste de una función exponencial, dependiente del tiempo, a las áreas de las señales obtenidas en el análisis cuantitativo por HPLC-DAD.
- ✚ En la fotólisis directa con luz visible, se observa una influencia de la matriz en la velocidad de la reacción, siendo ésta casi un orden de magnitud mayor en agua de mar. Esta diferencia se asocia a la presencia de sustancias en el agua de mar, como ácidos húmicos o fúlvicos, que pueden actuar como fotosensibilizadores, aumentando la velocidad del proceso.
- ✚ Cuando se irradia con luz UV, las constantes de velocidad de orden uno implicadas en los procesos de desaparición del propranolol y de aparición de los fotoproductos 1 y 2 son similares. Esto indica que estos procesos están correlacionados, de modo que se puede aceptar que dichos fotoproductos derivan directamente de la molécula de propranolol. Además, dichas constantes de velocidad no se ven influenciadas por el cambio de matriz, lo cual apunta a que las especies implicadas en el proceso son estados excitados del propranolol independientemente de cuál sea la matriz.
- ✚ Se constata la influencia del pH en los estudios de fotodegradación, encontrándose velocidades mayores a valores de pH elevados. La modificación del pH de la disolución provoca la variación de los estados de protonación de la superficie del catalizador y del propranolol; esto puede inducir modificaciones en la forma de interacción que justifiquen la variación en el comportamiento cinético.
- ✚ Se ha observado un periodo de inhibición aparente para estudios de fotocatalisis en agua destilada a  $\text{pH}=6$ , que desaparece cuando el pH es elevado hasta  $\text{pH}=8.4$ . Este resultado se asocia a una combinación de la influencia del pH y la irradiación sobre los procesos de adsorción que preceden al proceso fotocatalítico propiamente dicho.
- ✚ Para el conjunto de experimentos, la mayor eficiencia de degradación se observó en la fotocatalisis del propranolol en agua destilada y  $\text{pH}=8.4$ . La diferencia de velocidad del proceso fotocatalizado en agua de mar y agua destilada al mismo pH se achaca a que en la primera el balance entre especies que generan radicales hidroxilo, responsables de la fotodegradación, y las que compiten con el propranolol por dichos radicales se decanta los

que los consumen, con lo que la velocidad de fotodegradación del propranolol es más lenta en agua de mar que en agua destilada.

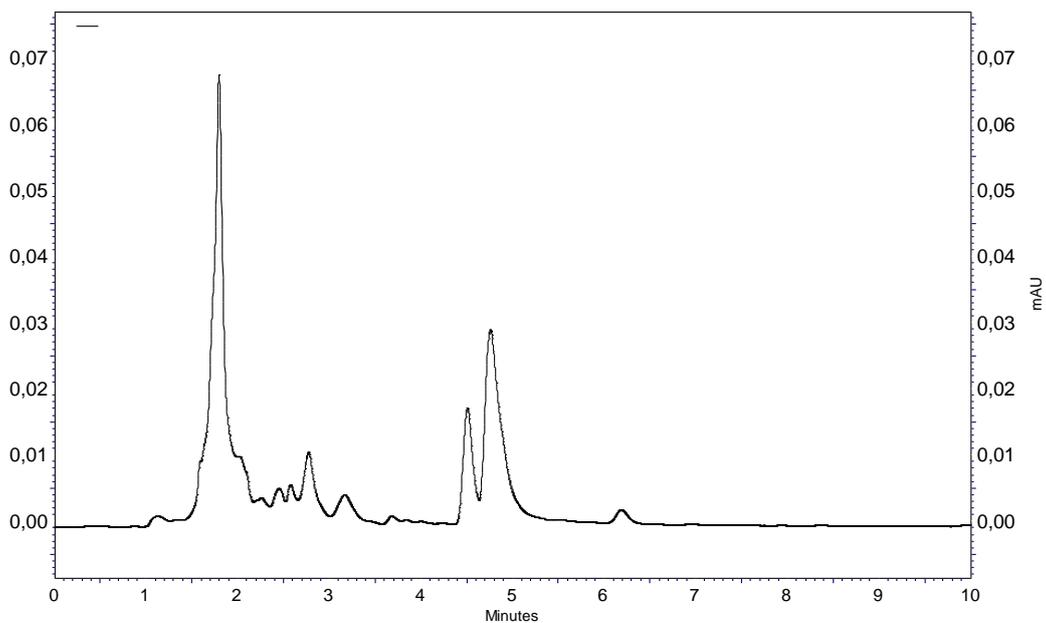
- ✚ El análisis por LC-ES-MS de alícuotas a distintos tiempos de irradiación para los diferentes experimentos ha permitido la detección de varios fotoproductos. De ellos, los únicos a los cuales se les ha asignado una fórmula molecular es a los productos de hidroxilación. La presencia de un frente de elución asociado a la composición del agua de mar a los mismos tiempos de retención que los productos de hidroxilación ha dificultado su detección en las muestras de agua de mar.
- ✚ De acuerdo con los productos identificados por LC-ES-MS, se ha propuesto un mecanismo de reacción en condiciones tanto de fotodegradación directa como fotocatalíticas. En el primer caso, el mecanismo de hidroxilación consiste en una reacción entre un estado excitado del propranolol y el agua del medio, mecanismo que se repite para el producto hidroxilado para dar las consiguientes moléculas di- y trihidroxiladas.
- ✚ Para la reacción fotocatalizada, el mecanismo consiste en una reacción entre radicales hidroxilo y radicales propranolol, generados por acción de los pares electrón/hueco formados en el catalizador fotoexcitado por acción de la luz. De nuevo, este proceso puede producirse consecutivamente para dar lugar a los productos de hidroxilación múltiple.

# Capítulo 6. Anexos

## 6.1. HPLC-DAD



**Gráfico 6.1.** Cromatograma para una alícuota a tiempo inicial en el experimento de fotólisis directa en agua de mar empleando la lámpara de vapor de Hg de media presión.

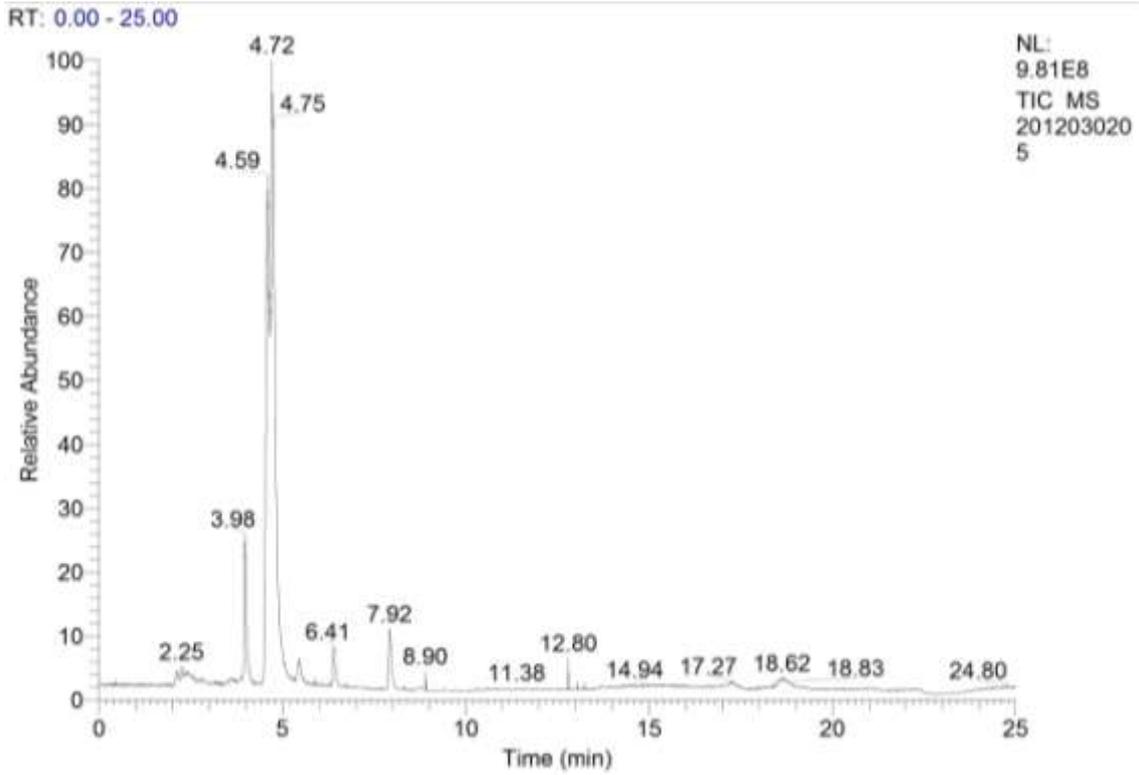


**Gráfico 6.2.** Cromatograma para una alícuota a  $t_{irrad.}=150$  min en el experimento de fotólisis directa en agua de mar empleando la lámpara de vapor de Hg de media presión.

## 6.2. LC-ES-MS

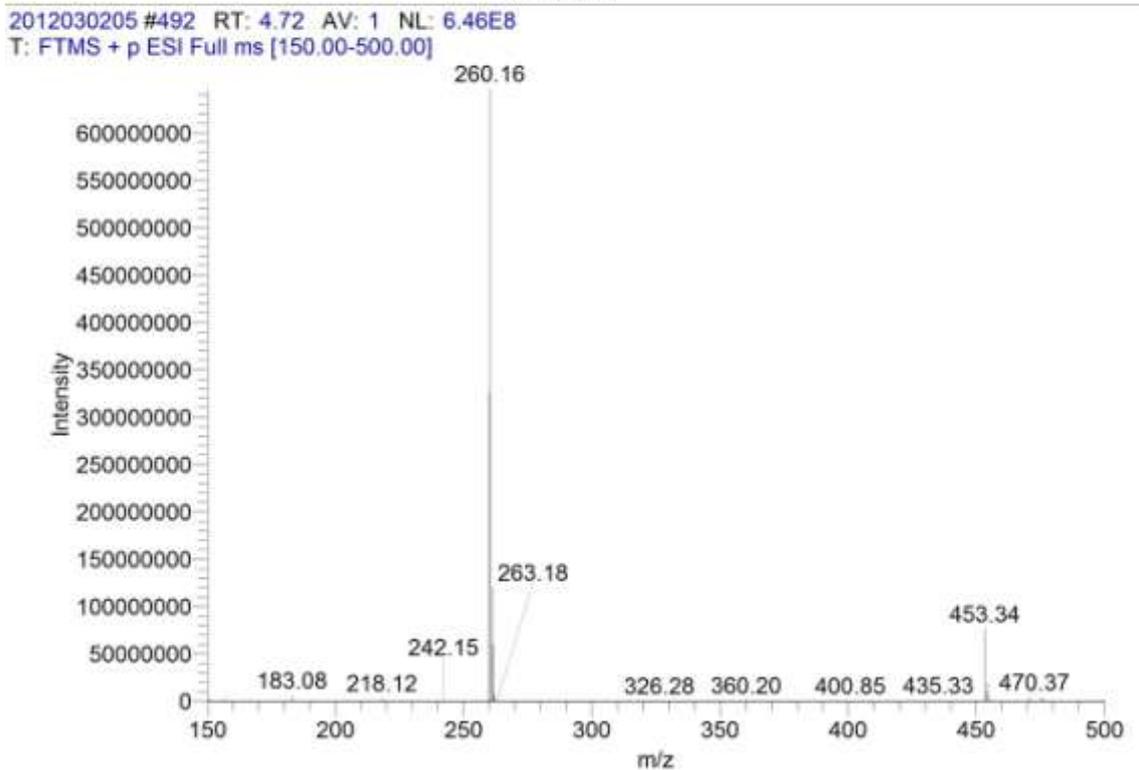
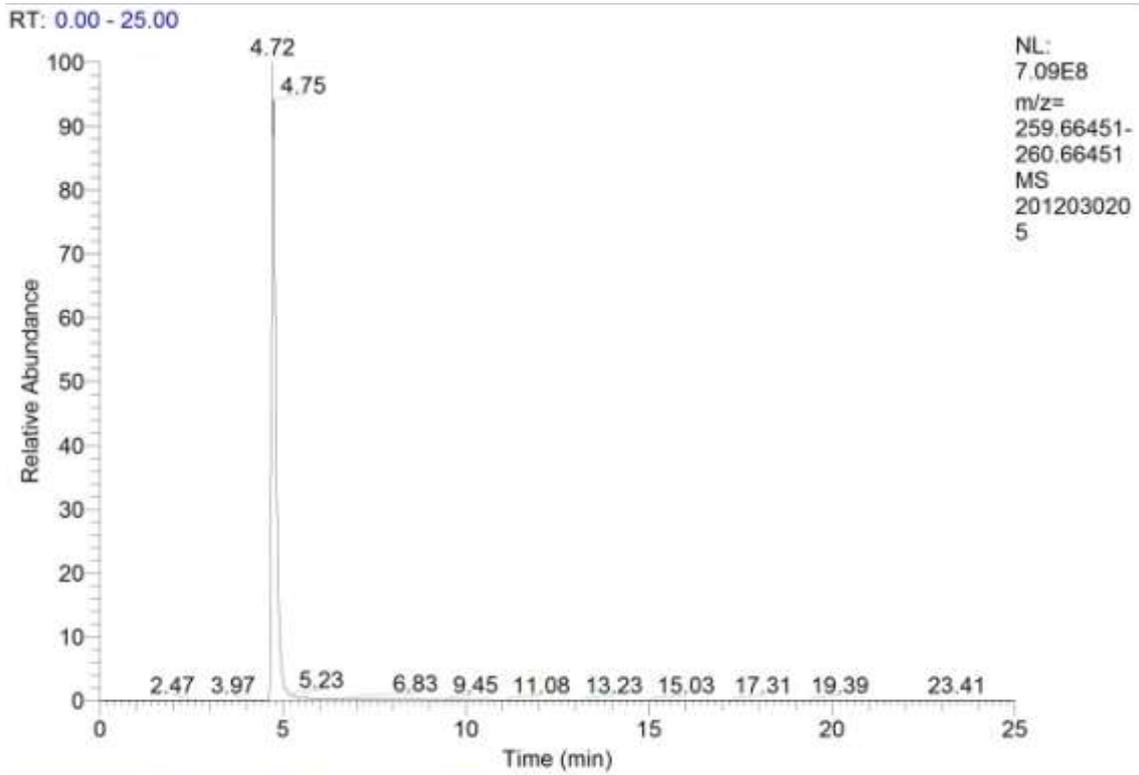
### 6.2.1. Análisis en agua destilada

#### I. Fotólisis directa, luz UV



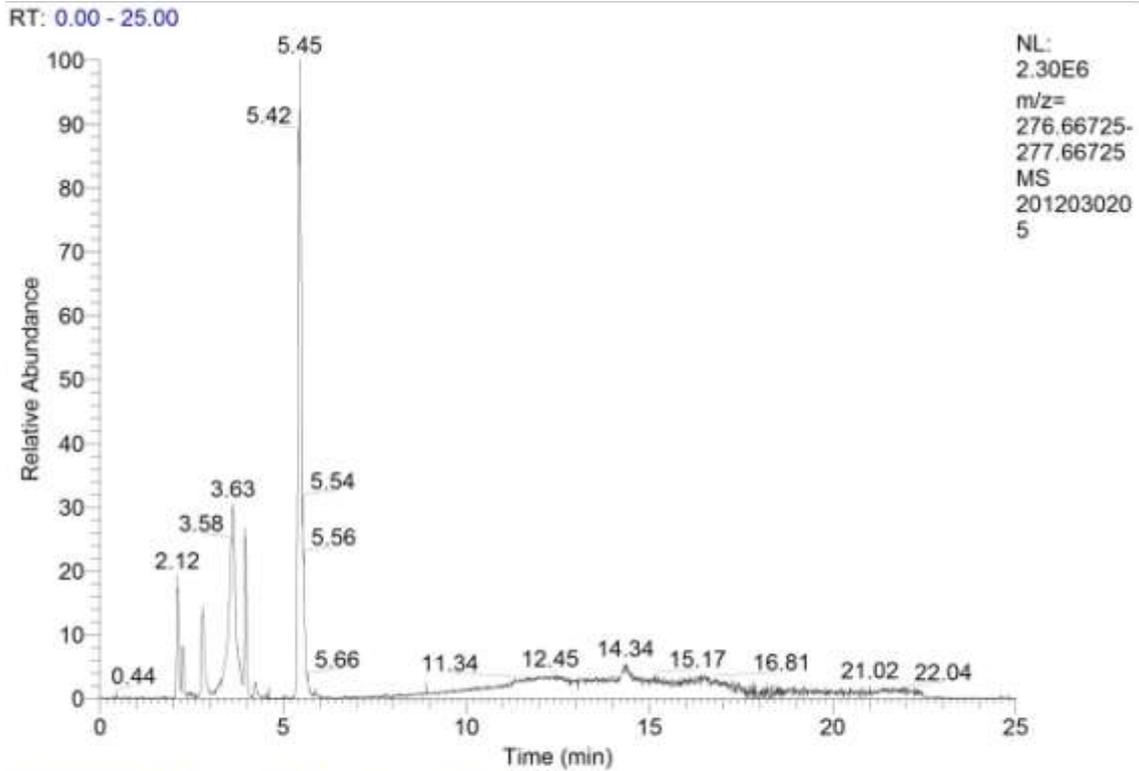
**Gráfico 6.3.** MS-TIC para una alícuota a  $t_{irradiación}=15$  min.

Fotólisis directa con luz ultravioleta; agua destilada



**Gráfico 6.4.** Identificación del compuesto N<sup>o</sup>1; Fórmula  $C_{16}H_{21}NO_2$  (propranolol);  $(m/z)^+ = 260.16451$ .

Fotólisis directa con luz ultravioleta; agua destilada



2012030205 #372 RT: 3.63 AV: 1 NL: 8.05E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

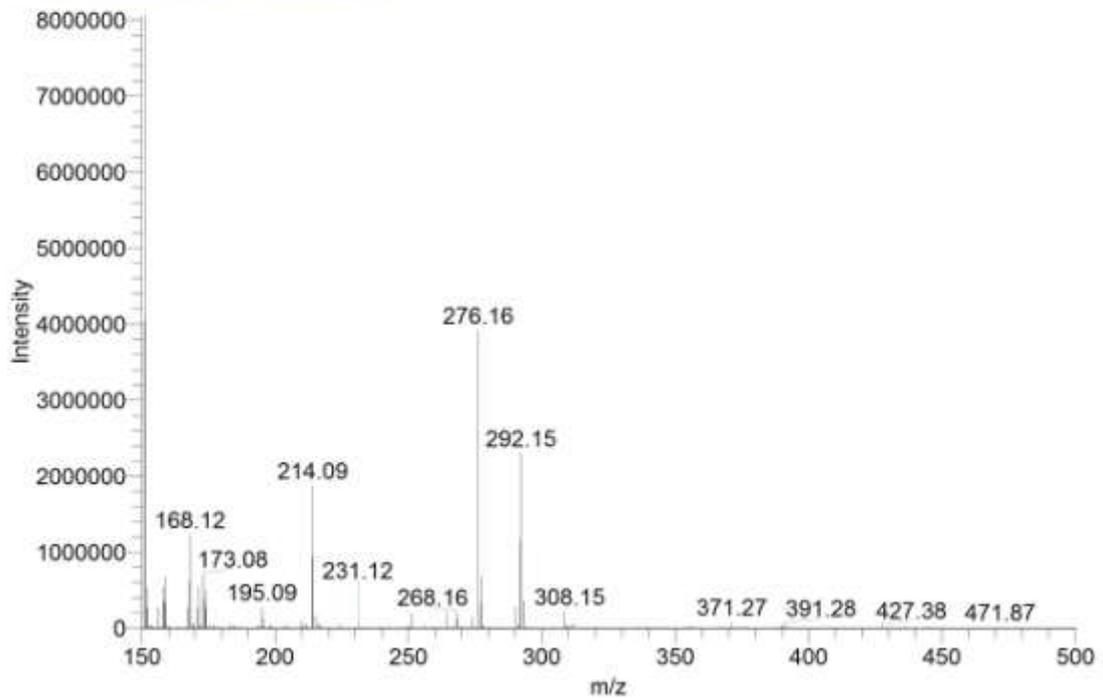
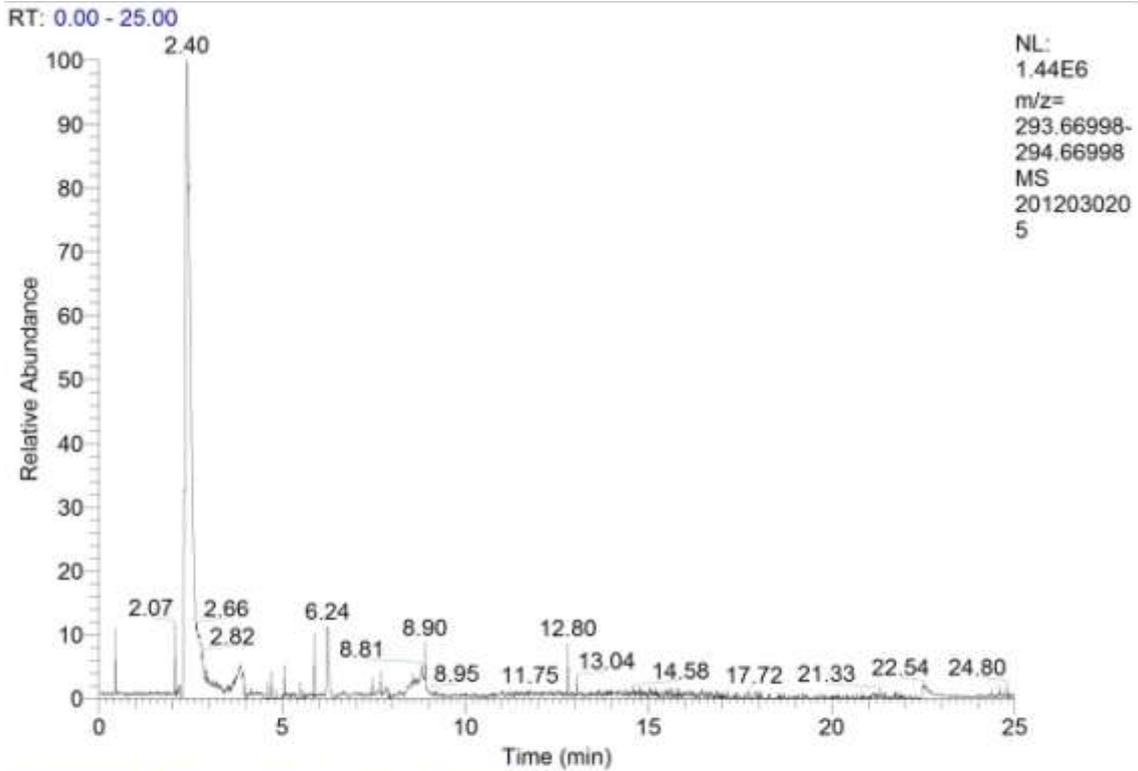


Gráfico 6.5. Identificación del compuesto N<sup>o</sup>2; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 277.16725.

Fotólisis directa con luz ultravioleta; agua destilada



2012030205 #244 RT: 2.40 AV: 1 NL: 7.52E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

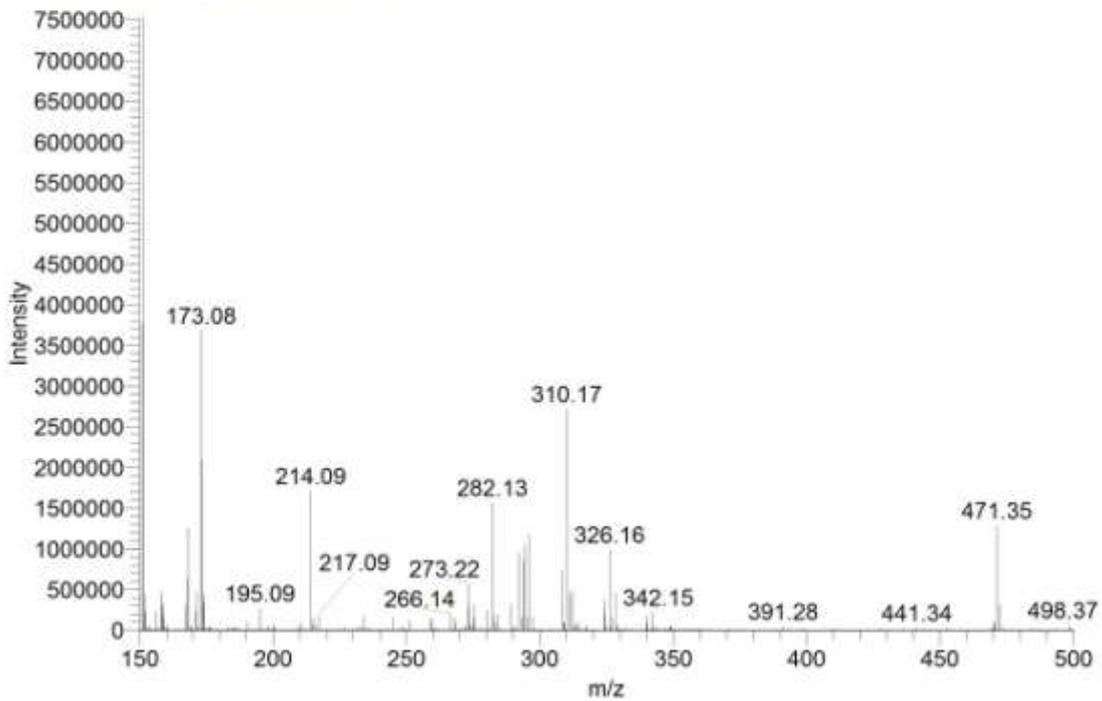
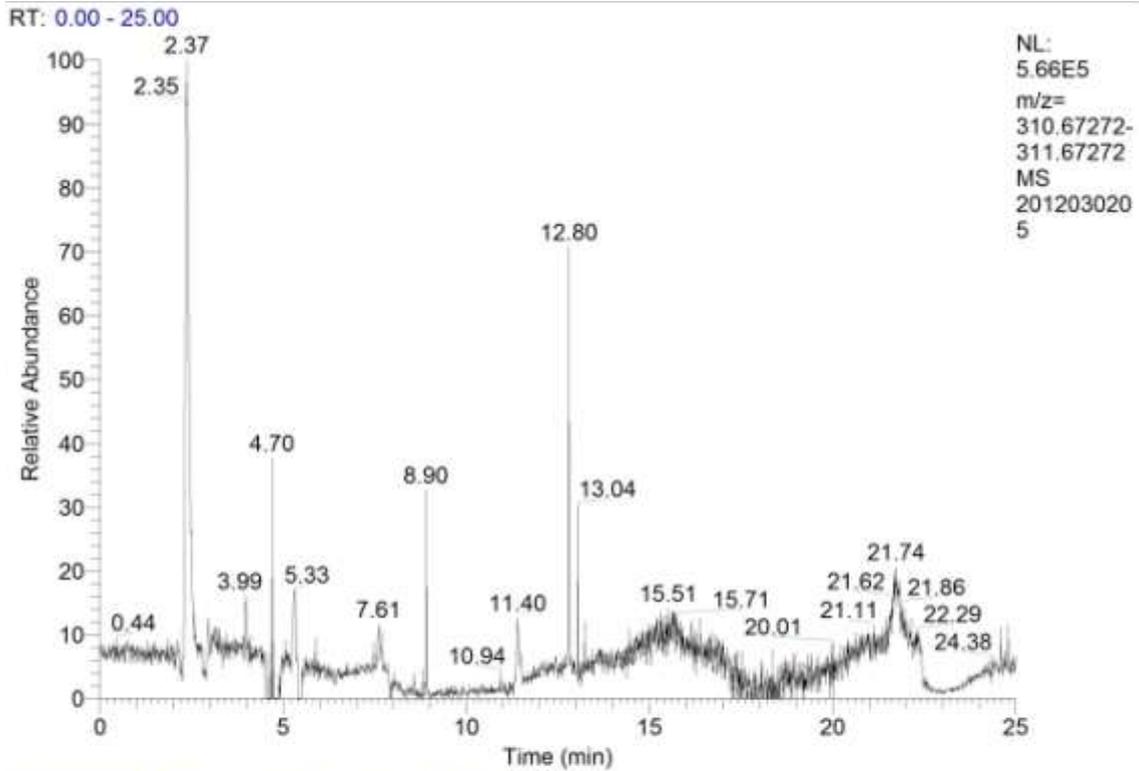


Gráfico 6.6. Identificación del compuesto N°3; Fórmula:  $C_{16}H_{23}NO_4$ ;  $(m/z)^+ = 294.16998$ .

Fotólisis directa con luz ultravioleta; agua destilada



2012030205 #241 RT: 2.37 AV: 1 NL: 7.06E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

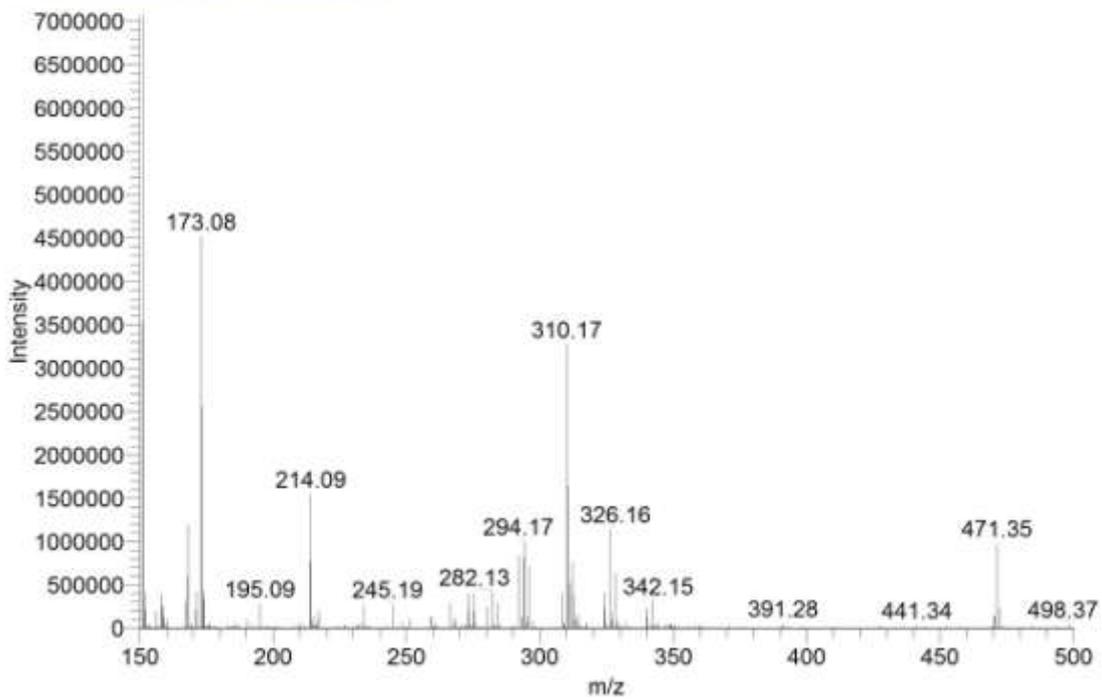


Gráfico 6.7. Identificación del compuesto N<sup>o</sup>4; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>5</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 311.17272.

Fotólisis directa con luz ultravioleta; agua destilada

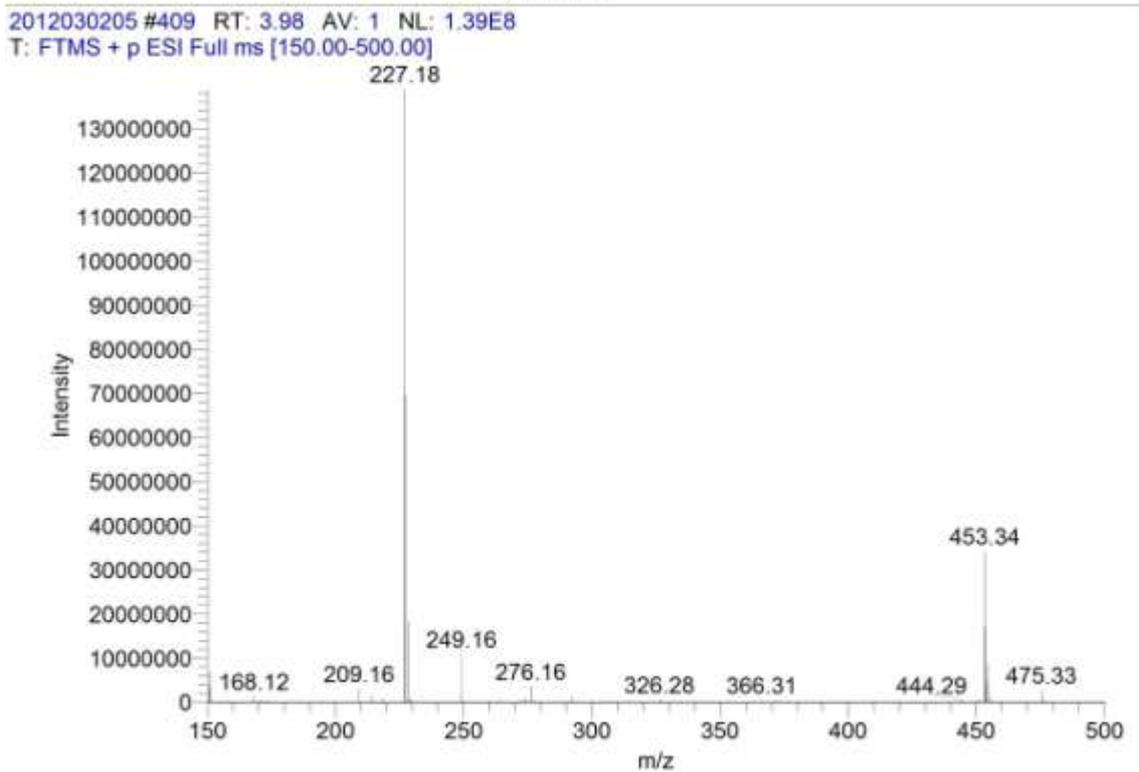
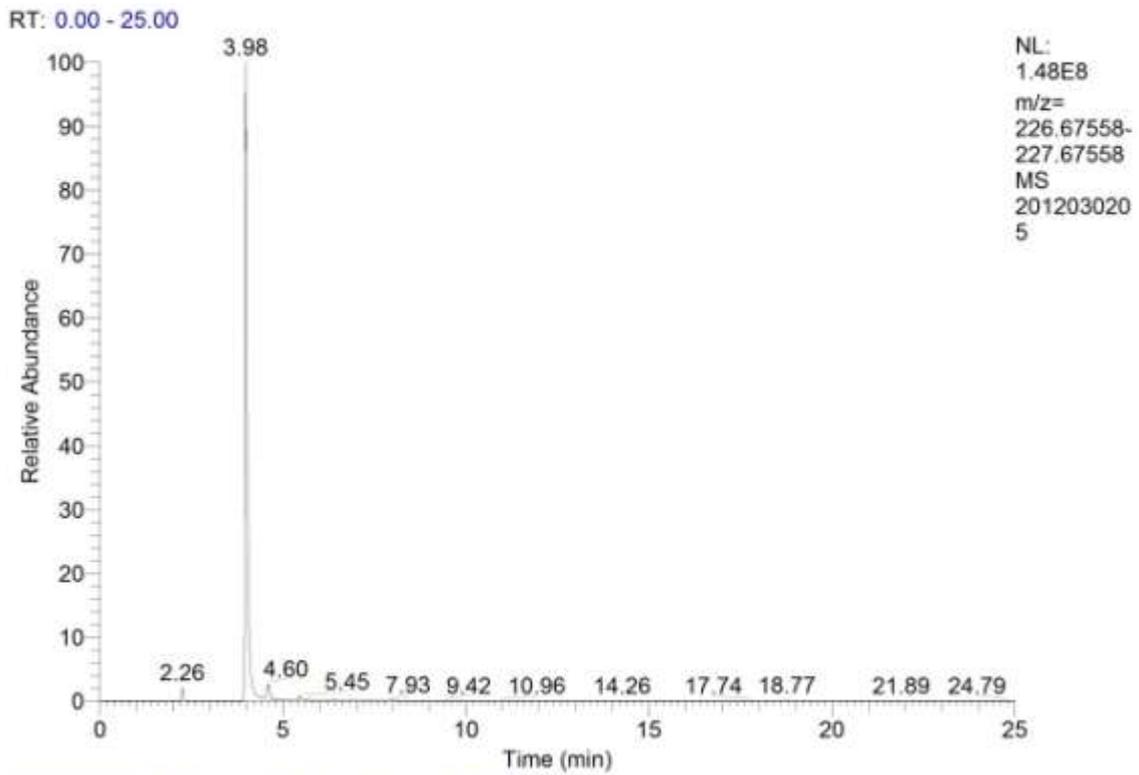


Gráfico 6.8. Identificación del compuesto N°5;  $(m/z)^+ = 227.18$ .

Fotólisis directa con luz ultravioleta; agua destilada

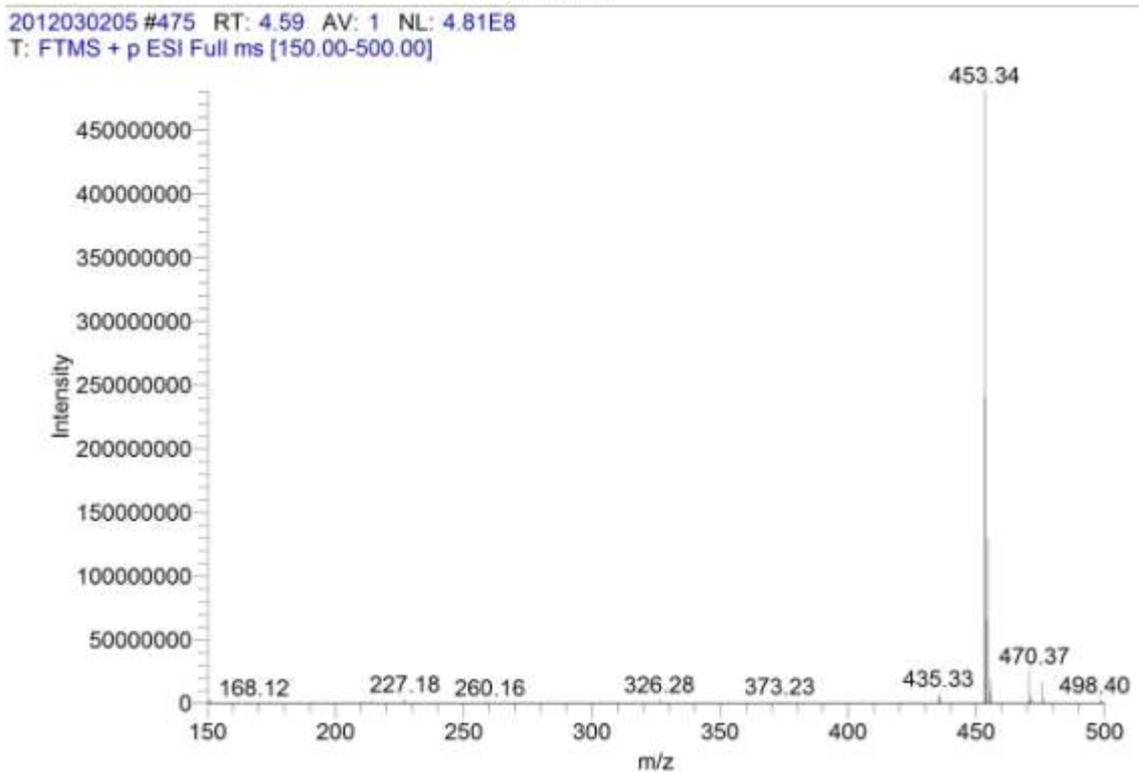
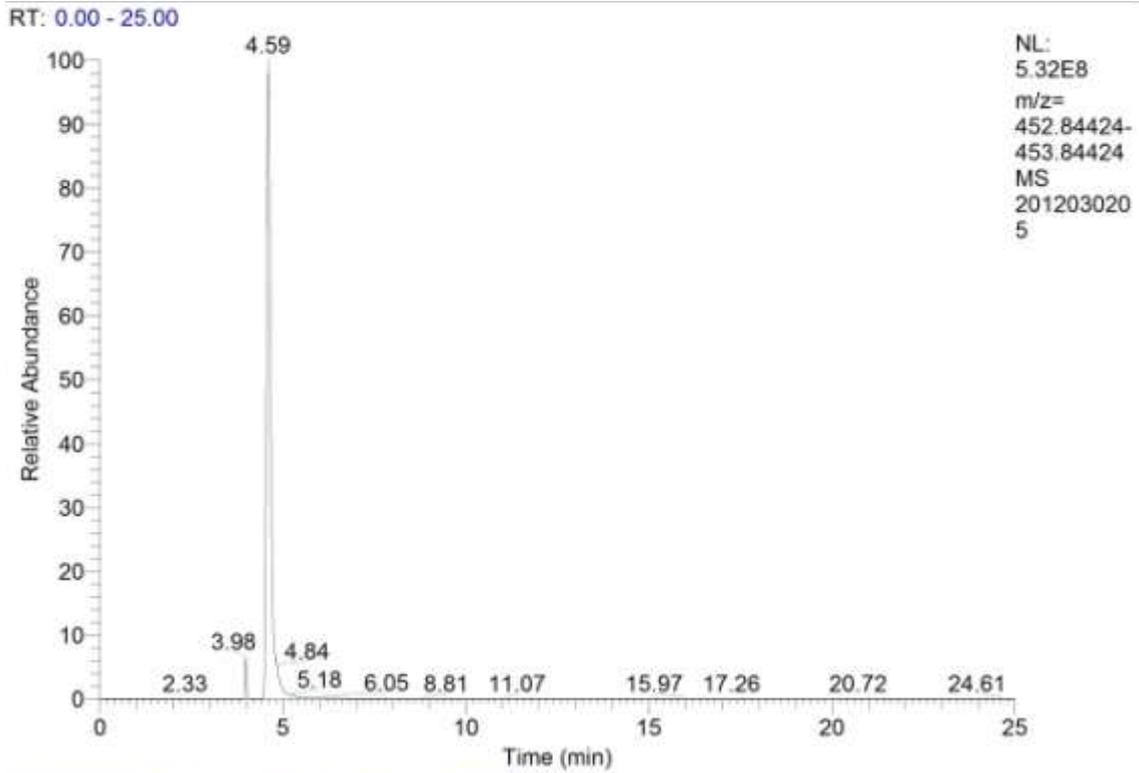


Gráfico 6.9. Identificación del compuesto N°6;  $(m/z)^+ = 453.34$ .

Fotólisis directa con luz ultravioleta; agua destilada

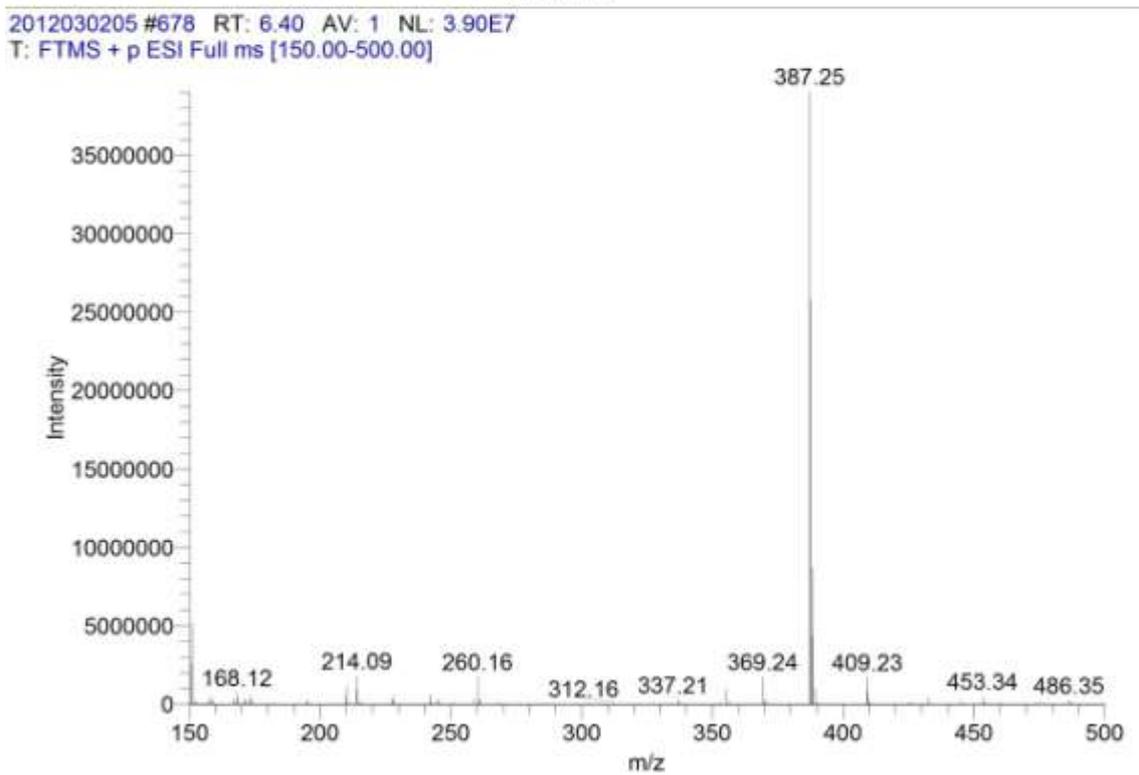
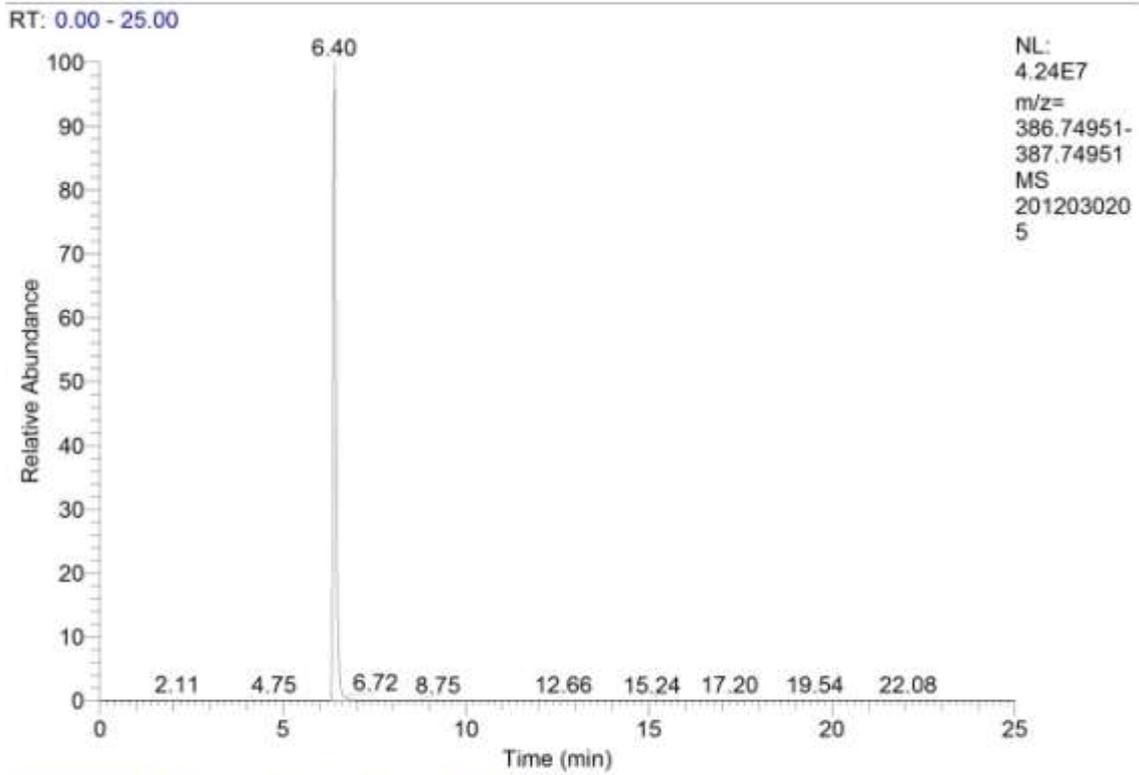
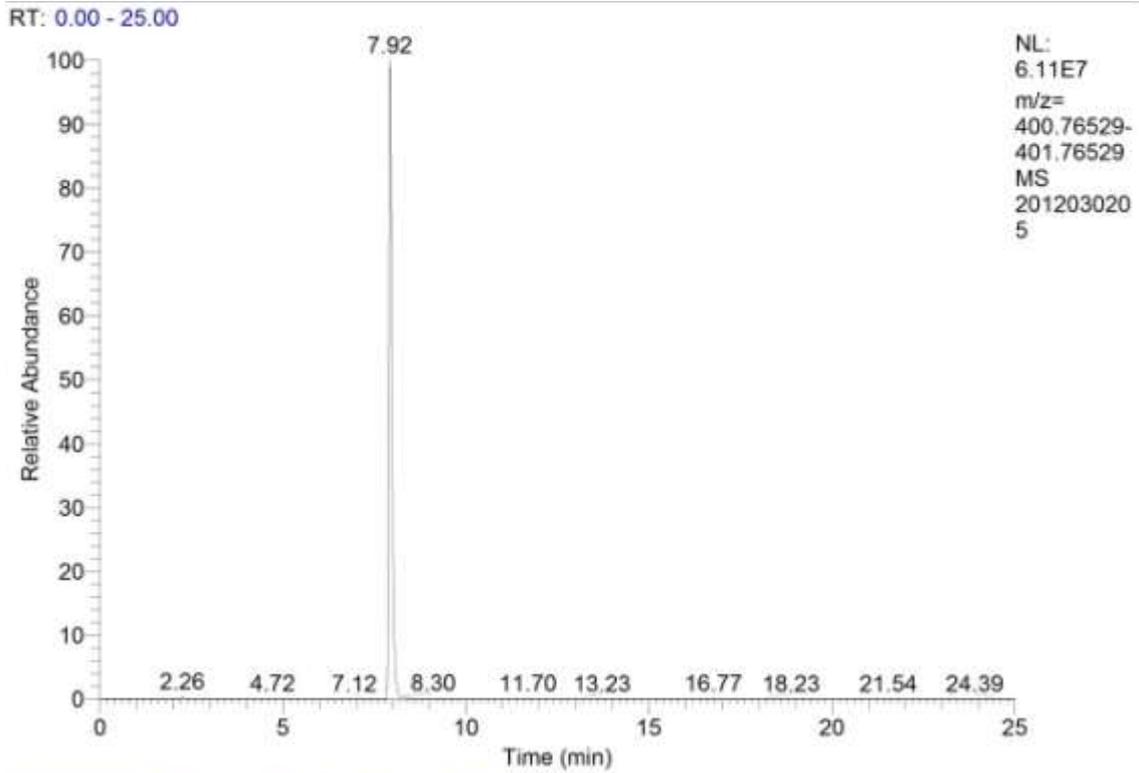


Gráfico 6.10. Identificación del compuesto N°7;  $(m/z)^+ = 387.25$ .

Fotólisis directa con luz ultravioleta; agua destilada



2012030205 #833 RT: 7.92 AV: 1 NL: 5.69E7  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

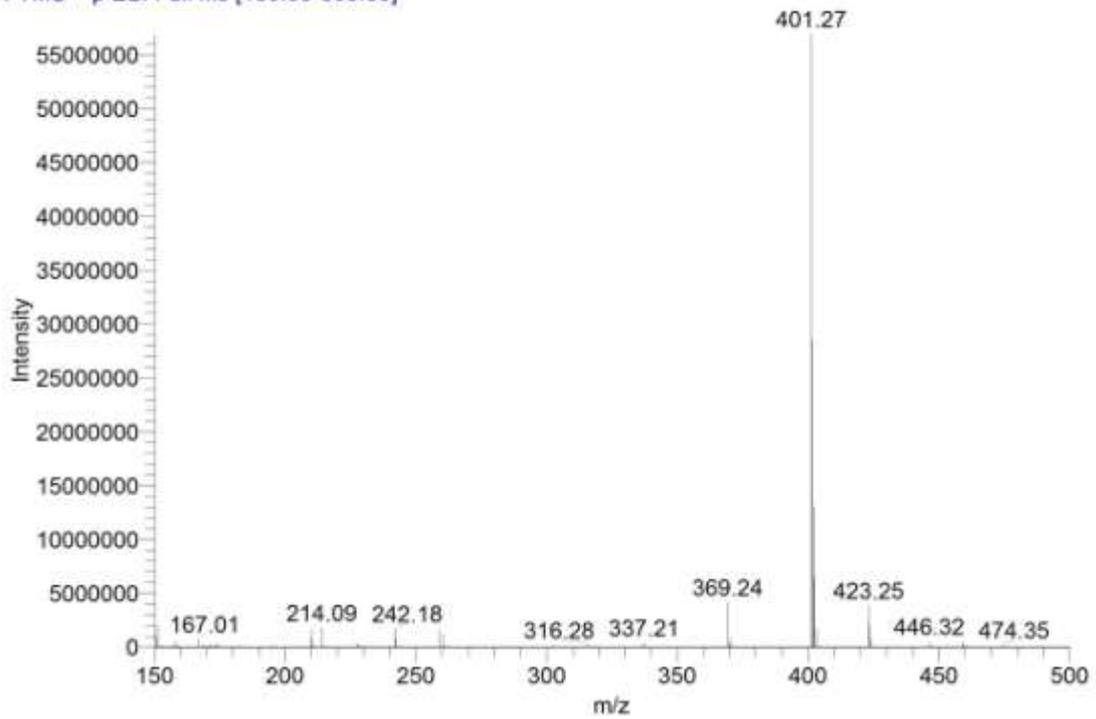


Gráfico 6.11. Identificación del compuesto N°8;  $(m/z)^+ = 401.27$ .

## II. Fotocatálisis, luz Vis

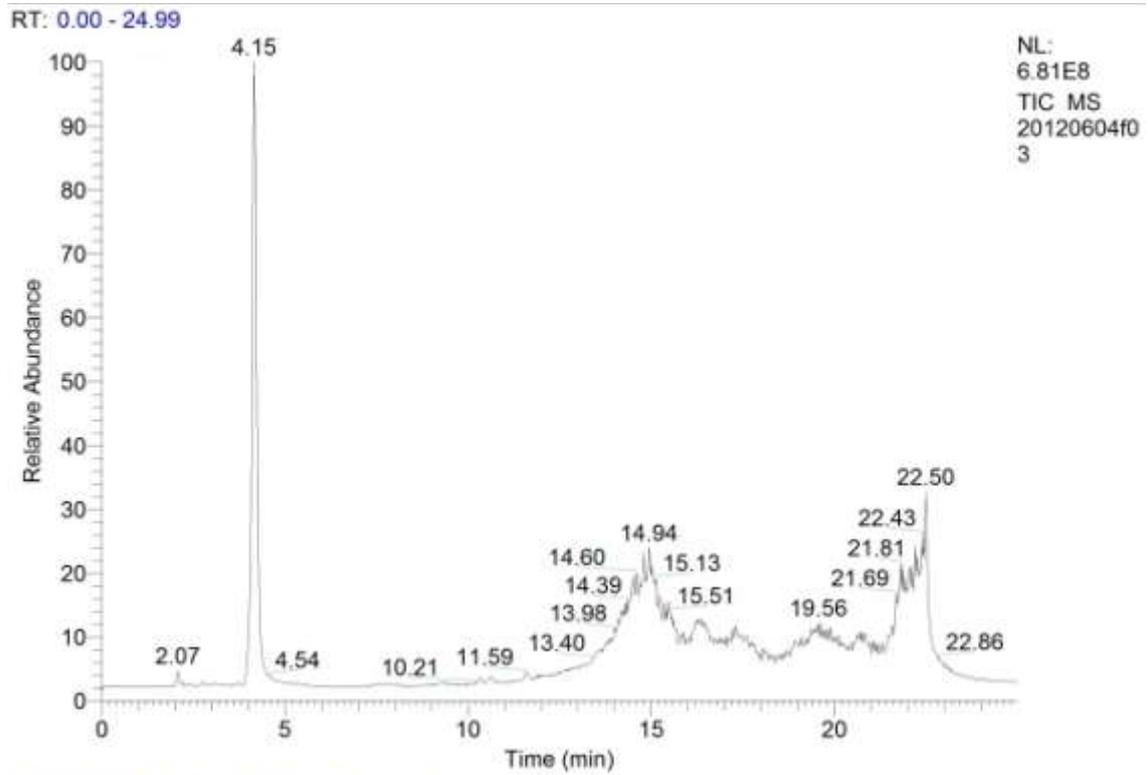


Gráfico 6.12. MS-TIC para una alícuota tomada a  $t_{irrad.}=10$  min.

Fotocatálisis con luz visible; agua destilada

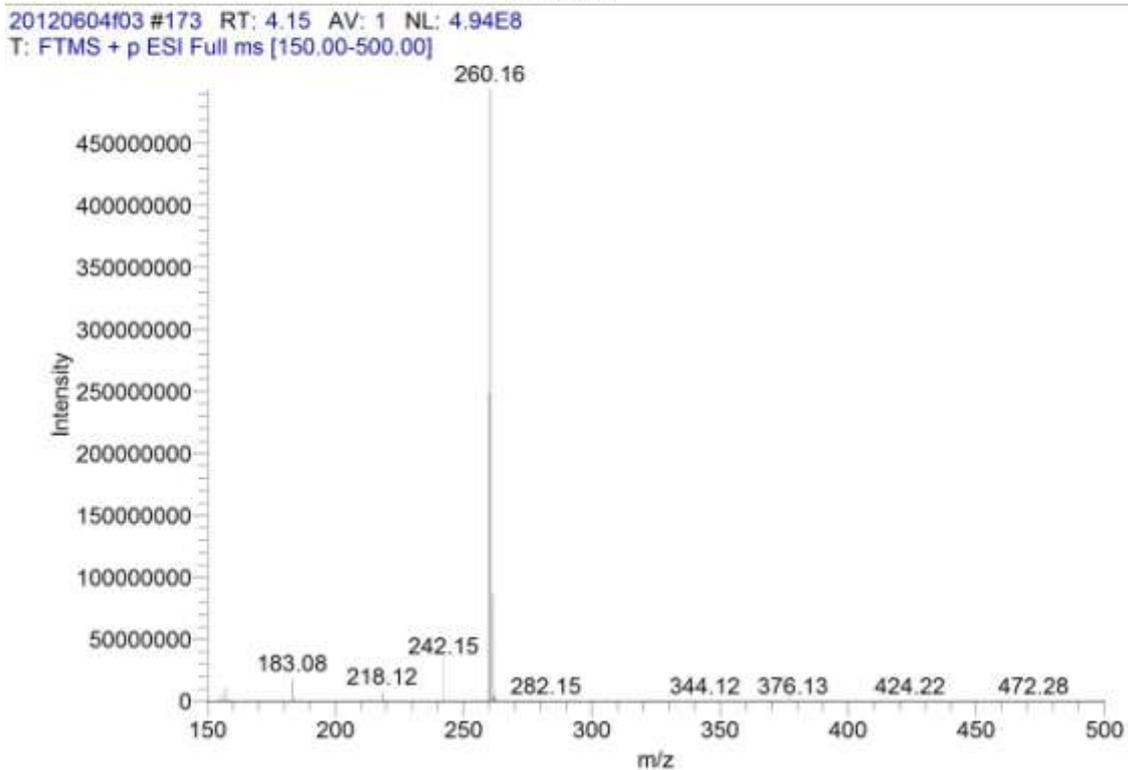
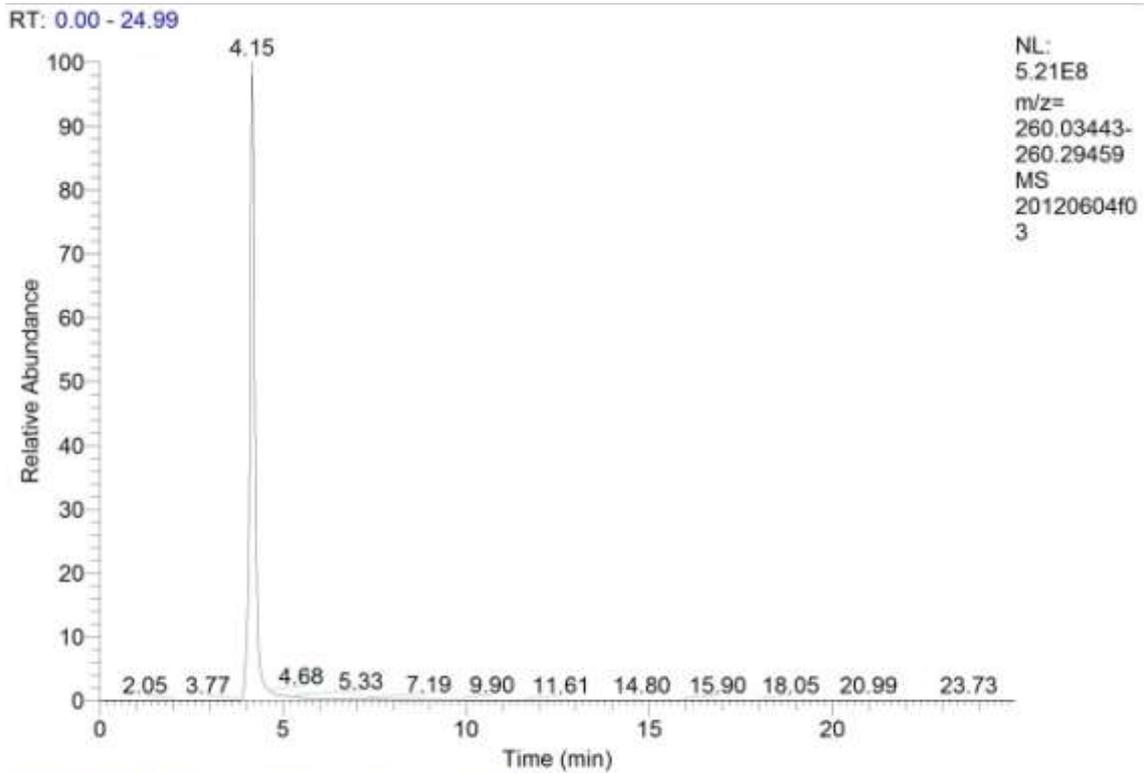
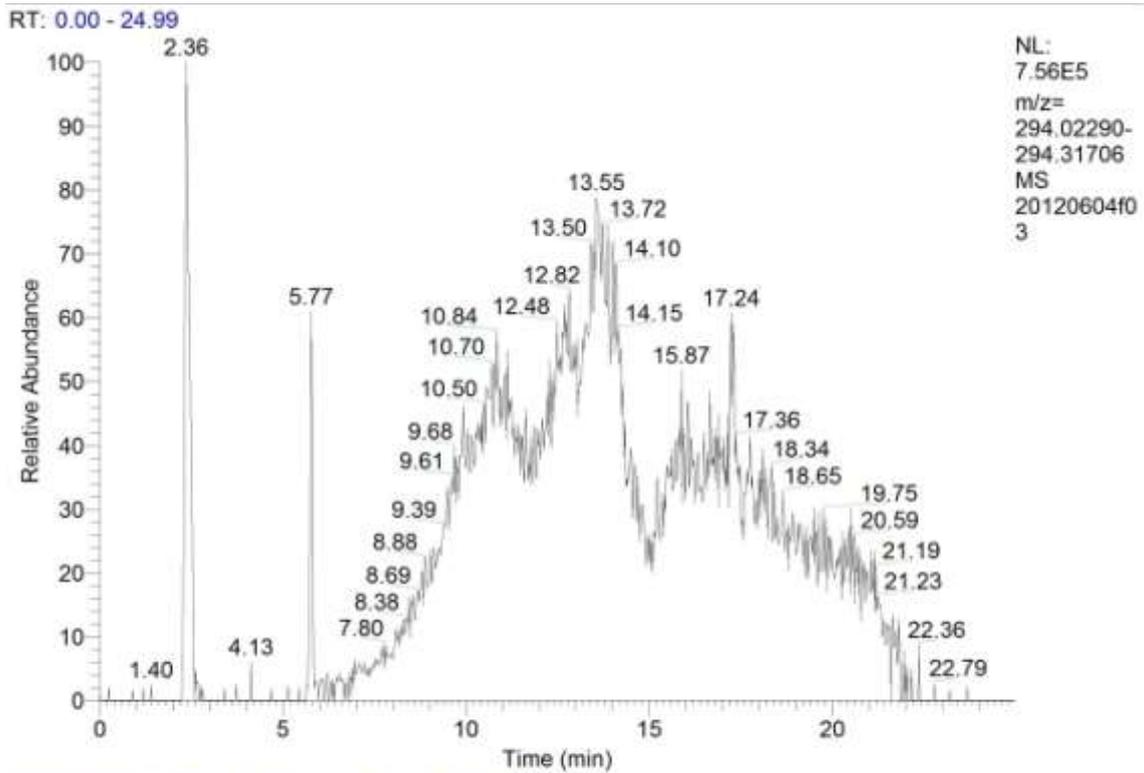


Gráfico 6.13. Identificación compuesto N<sup>o</sup>1; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>(propranolol); (m/z)<sup>+</sup> = 260.16451.

Fotocatálisis con luz visible; agua destilada



20120604f03 #99 RT: 2.36 AV: 1 NL: 2.78E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

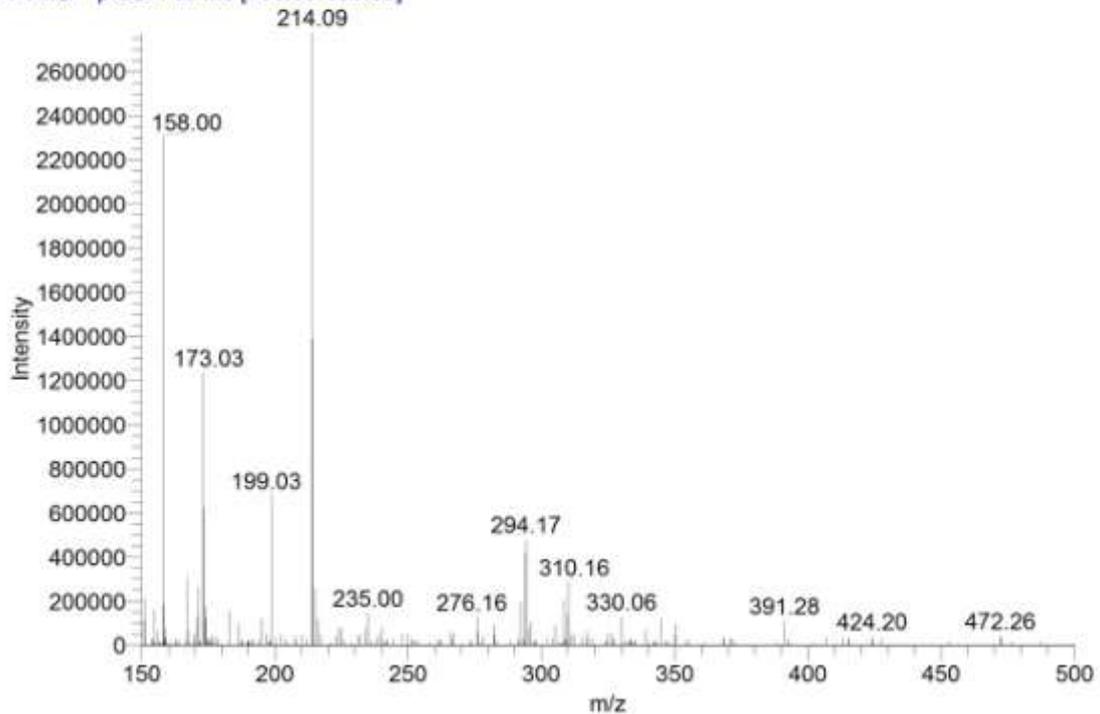
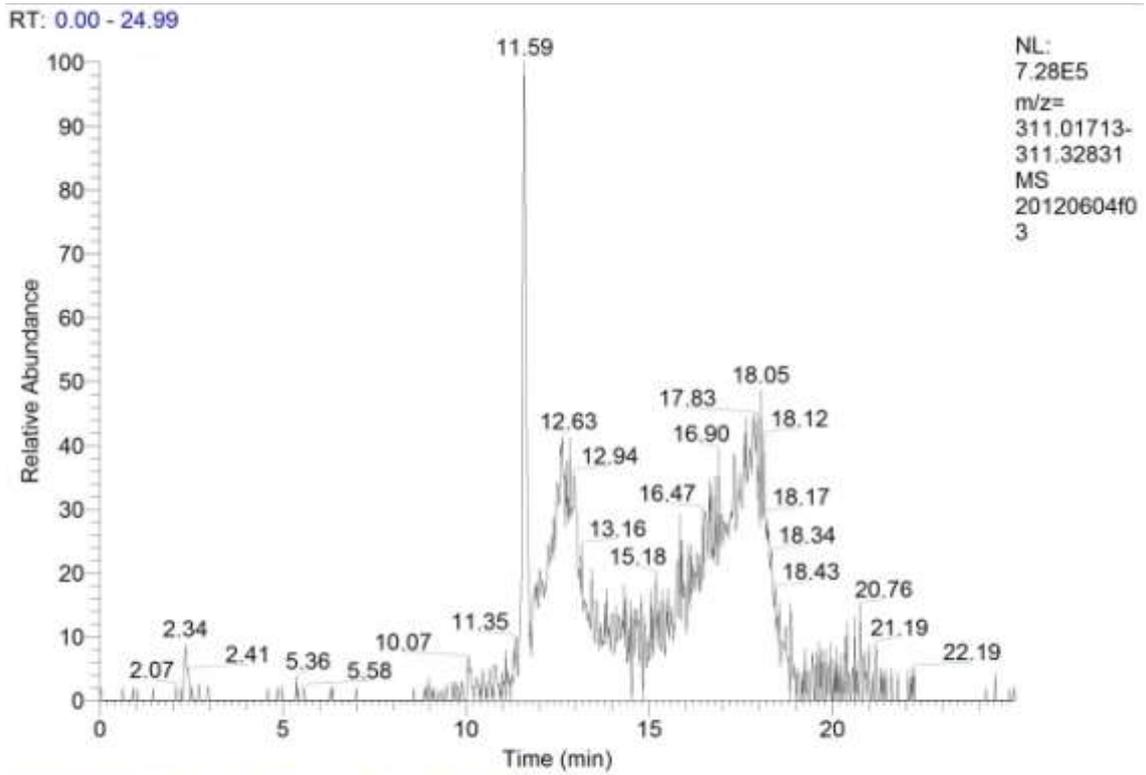
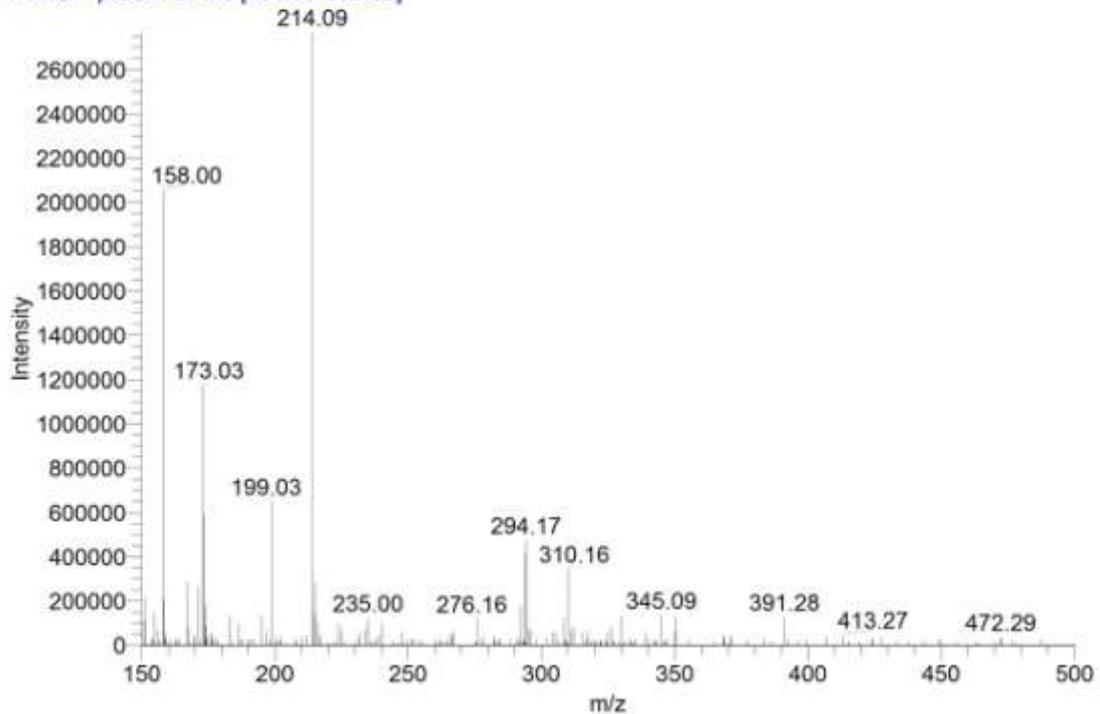


Gráfico 6.14. Identificación del compuesto N<sup>o</sup>3; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 294.16998.

Fotocatálisis con luz visible; agua destilada



20120604f03 #98 RT: 2.34 AV: 1 NL: 2.76E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]



**Gráfico 6.15.** Identificación del compuesto N<sup>o</sup>4; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>5</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 311.17272.

Fotocatálisis con luz visible; agua destilada

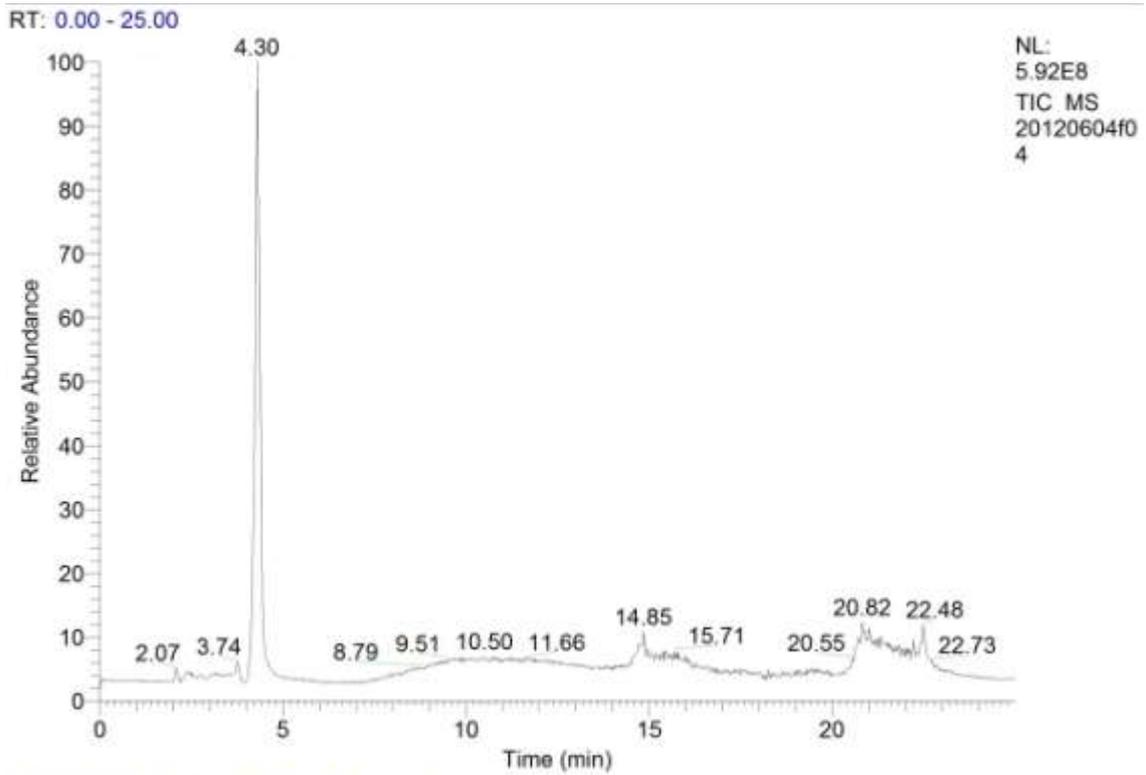


Gráfico 6.16. MS-TIC para una alícuota tomada a  $t_{irrad.}=30$  min.

Fotocatálisis con luz visible; agua destilada

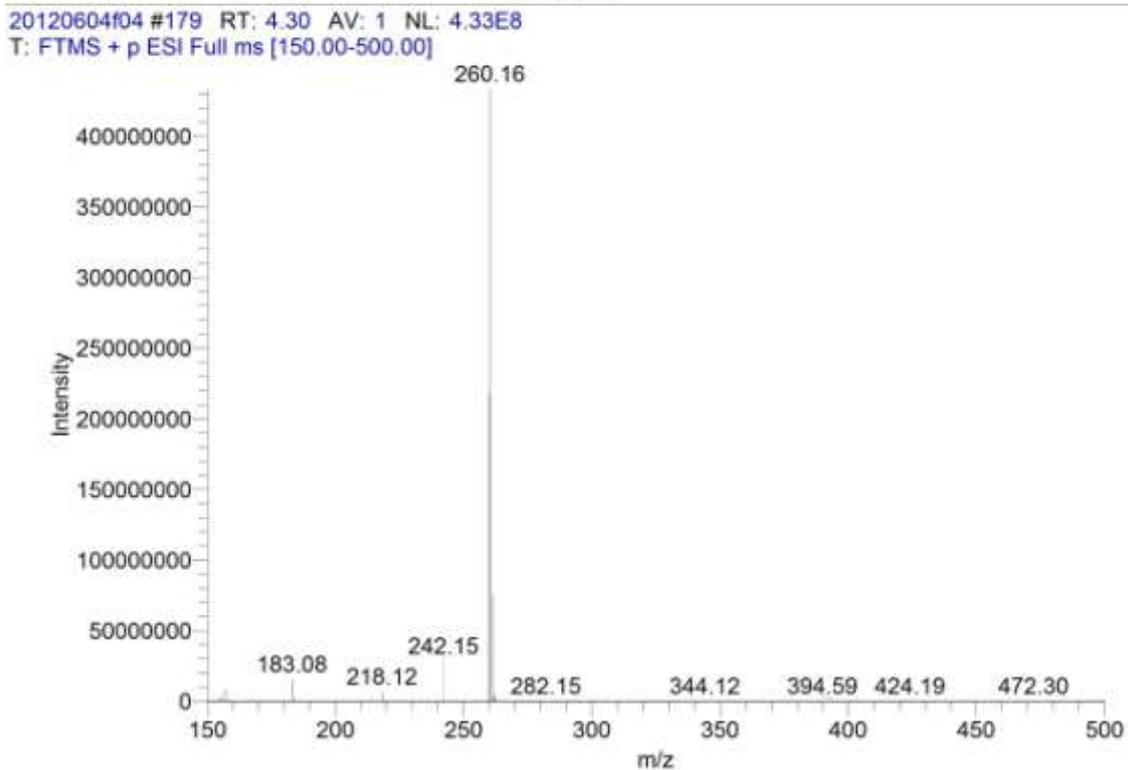
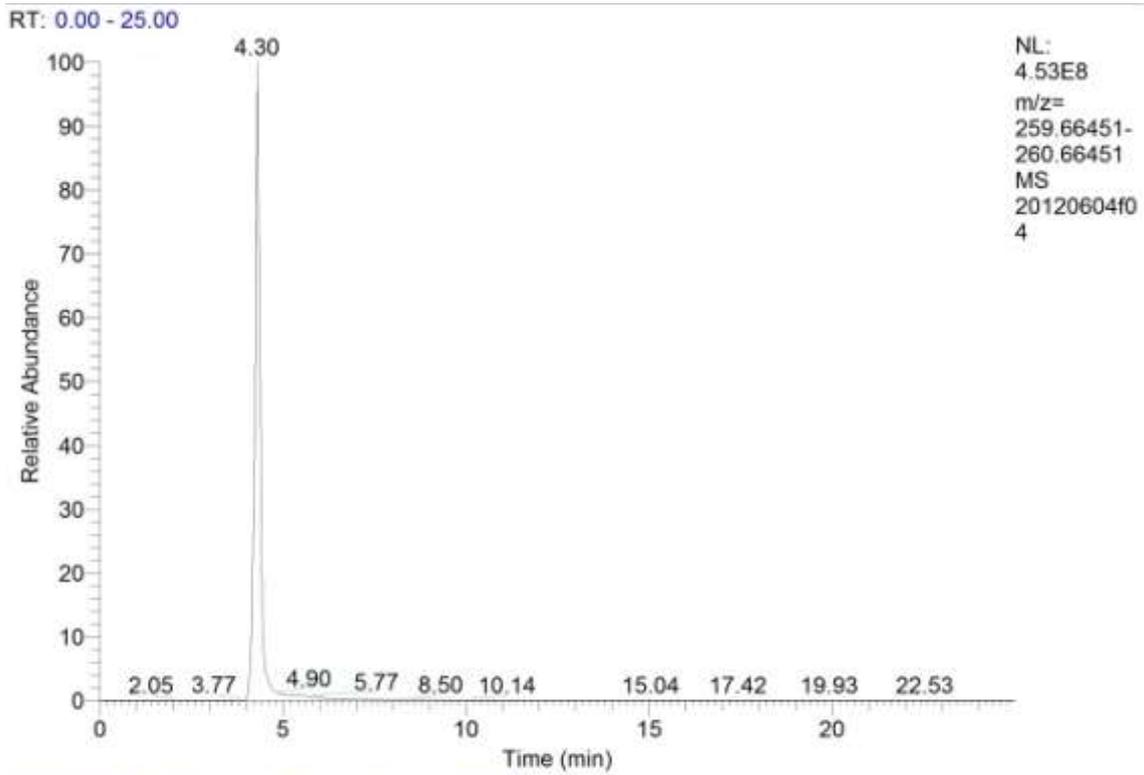
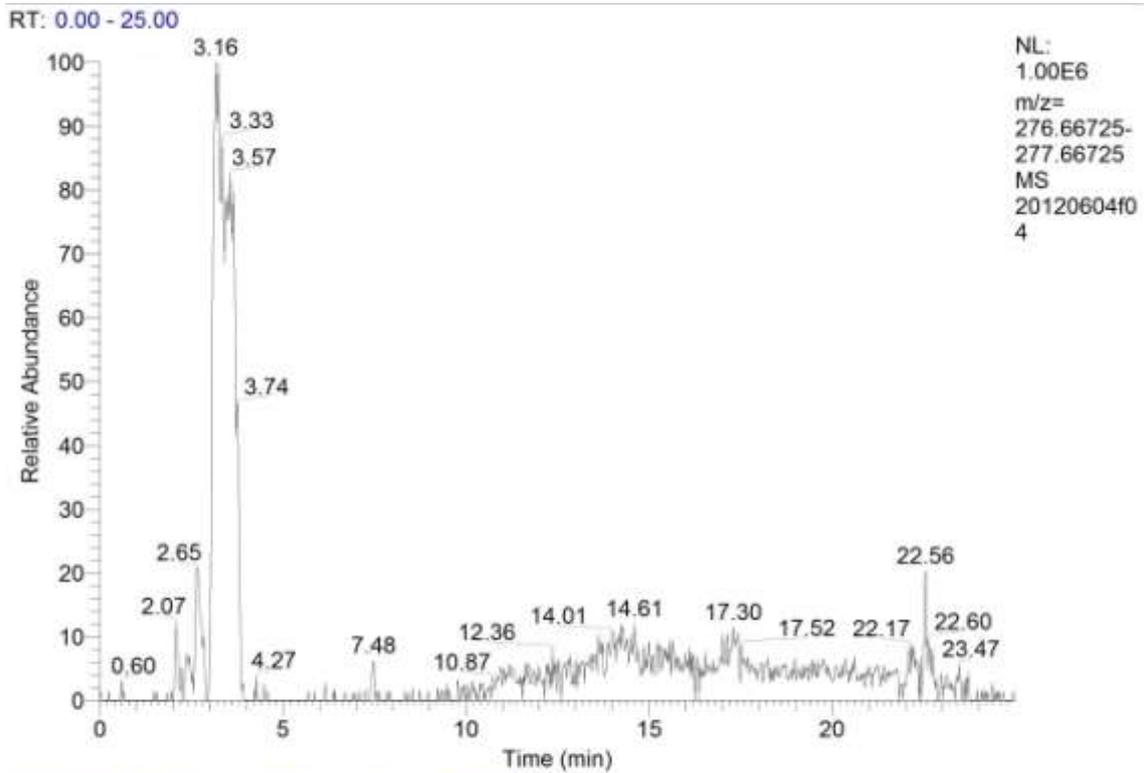
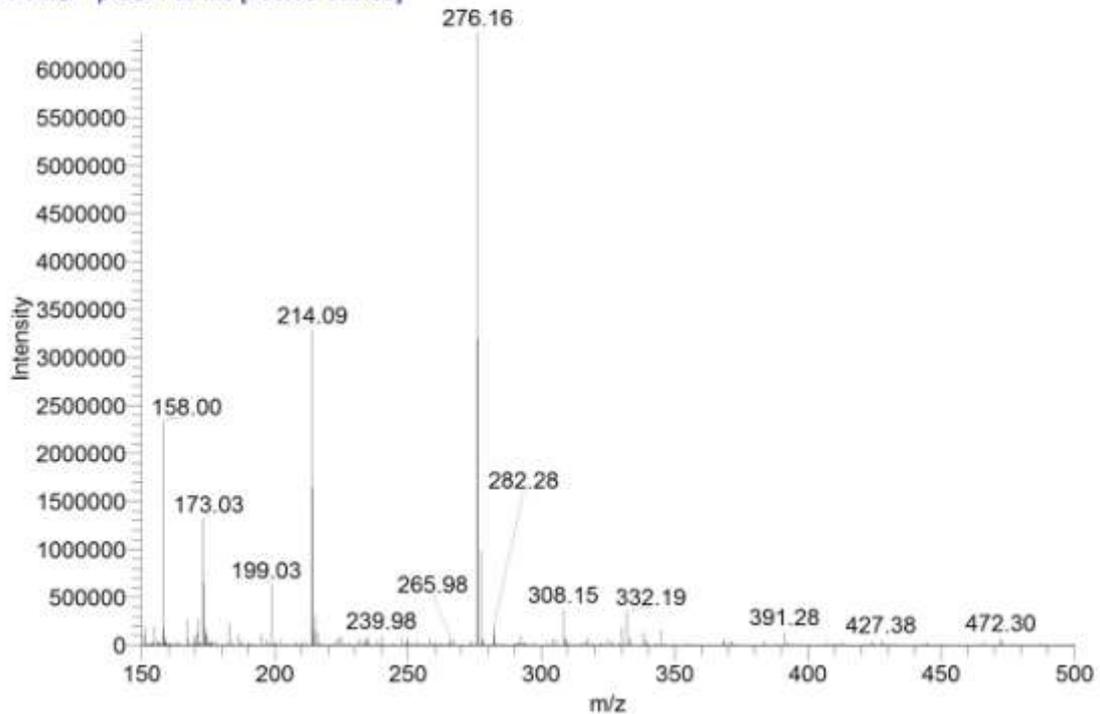


Gráfico 6.17. Identificación del compuesto N°1; Fórmula:  $C_{16}H_{21}NO_2$  (propranolol);  $(m/z)^+ = 260.16451$ .

Fotocatálisis con luz visible; agua destilada



20120604f04 #132 RT: 3.16 AV: 1 NL: 6.38E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]



**Gráfico 6.18.** Identificación del compuesto N<sup>o</sup>2; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 277.16725.

Fotocatálisis con luz visible; agua destilada

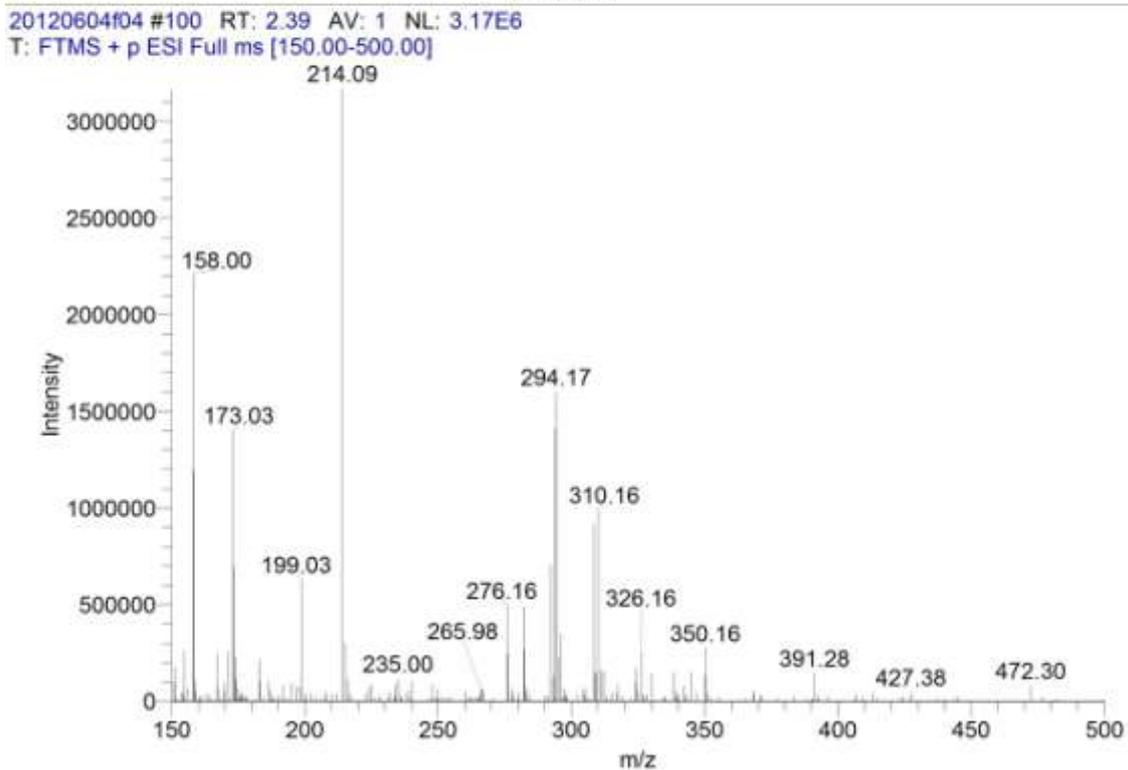
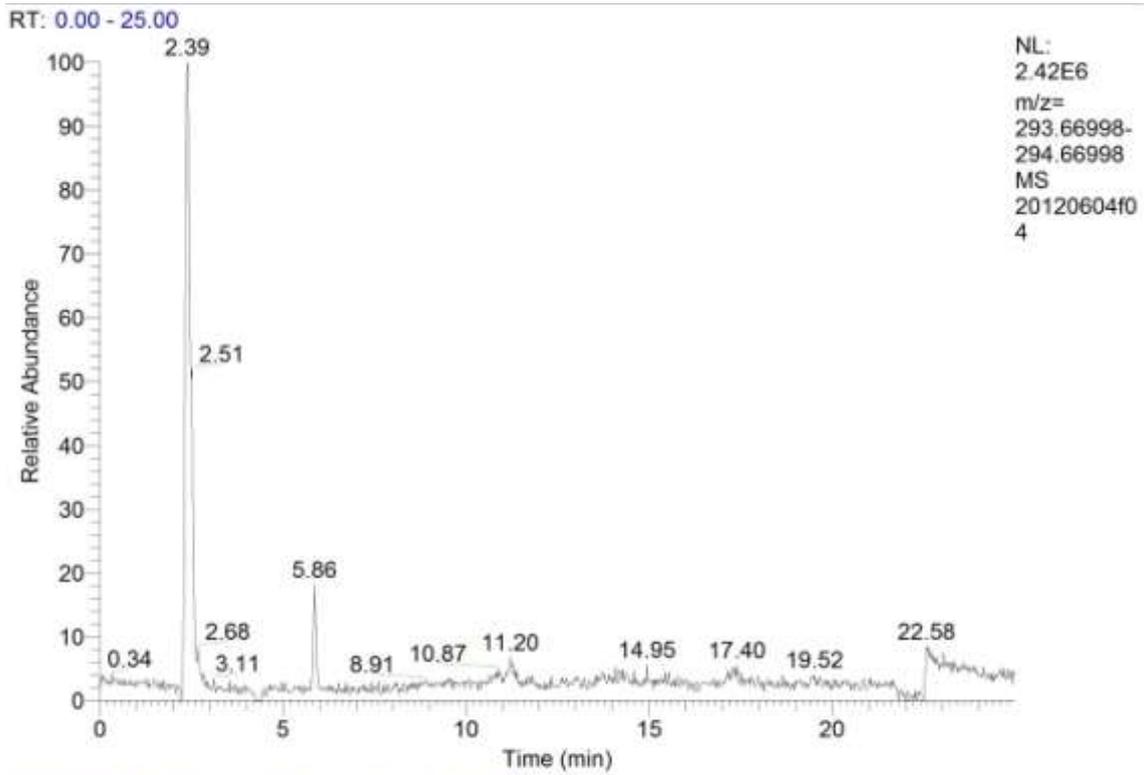
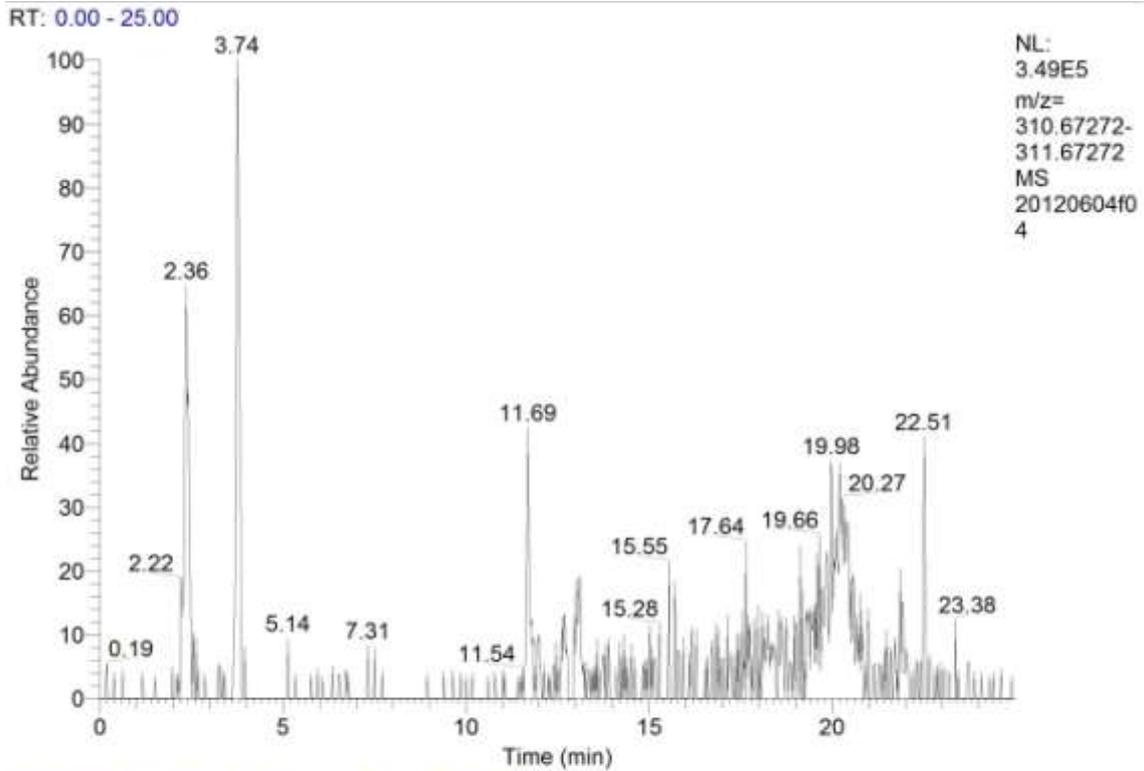
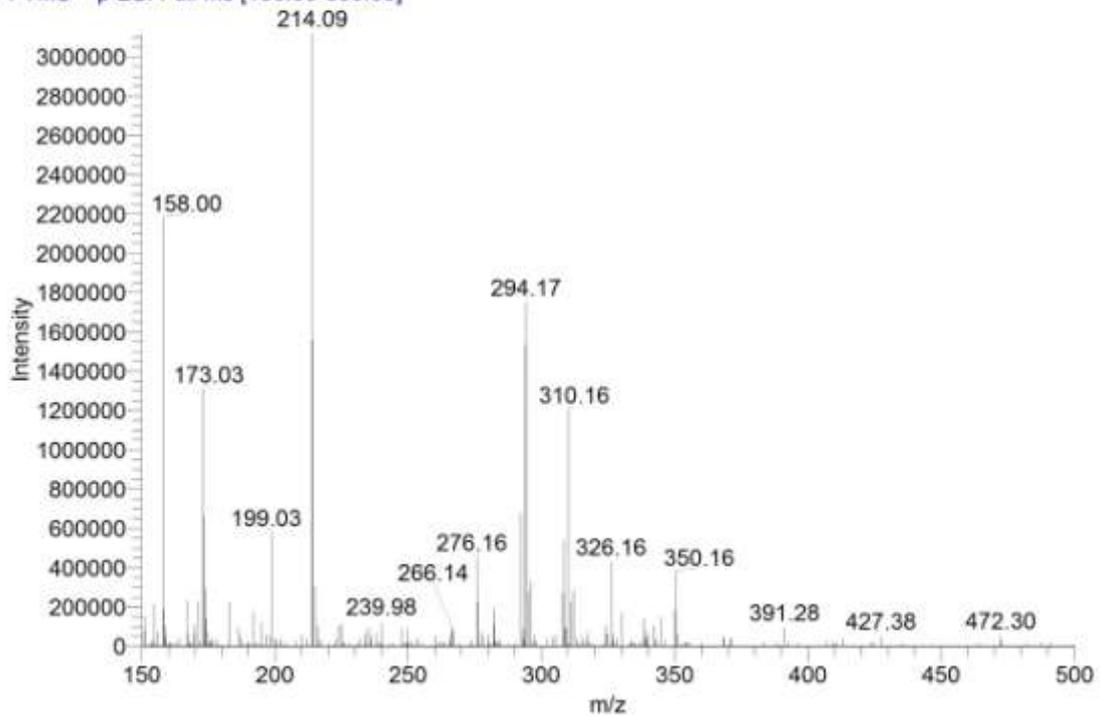


Gráfico 6.19. Identificación del compuesto N<sup>o</sup>3; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 294.16998.

Fotocatálisis con luz visible; agua destilada



20120604f04 #99 RT: 2.36 AV: 1 NL: 3.12E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]



**Gráfico 6.20.** Identificación del compuesto N<sup>o</sup>4; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>5</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 311.17272.

## 6.2.2. Análisis en agua de mar

### I. Fotólisis directa, luz Vis

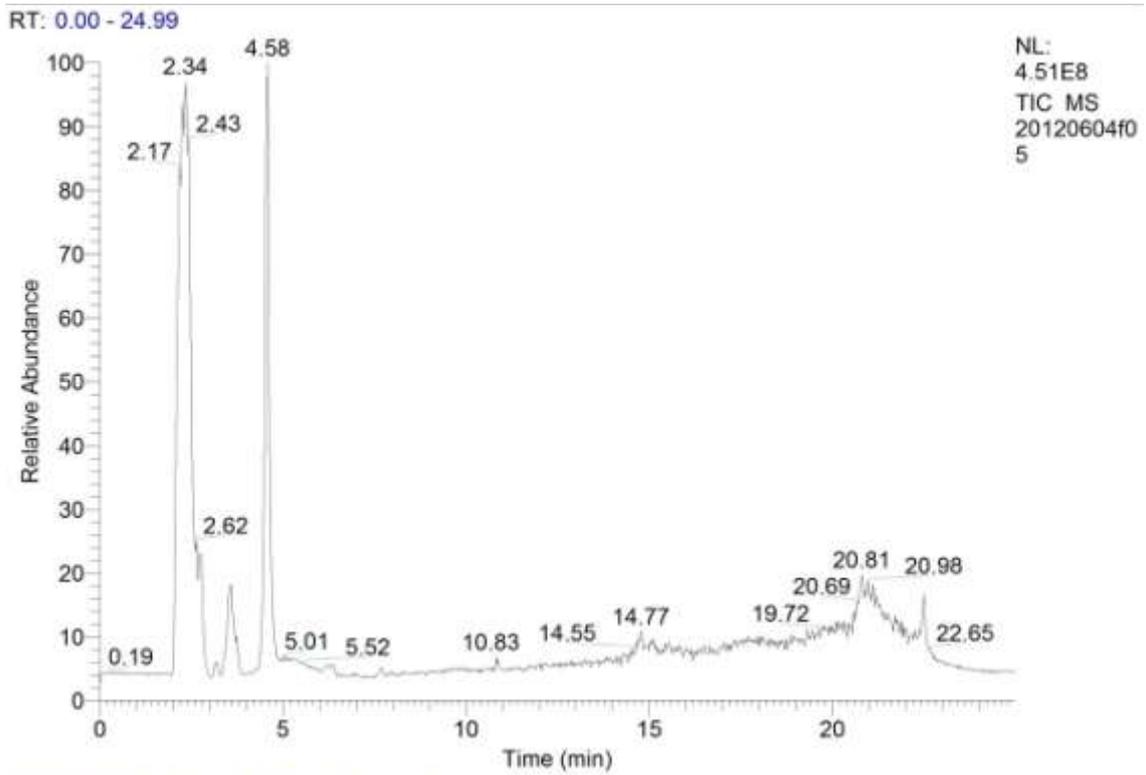
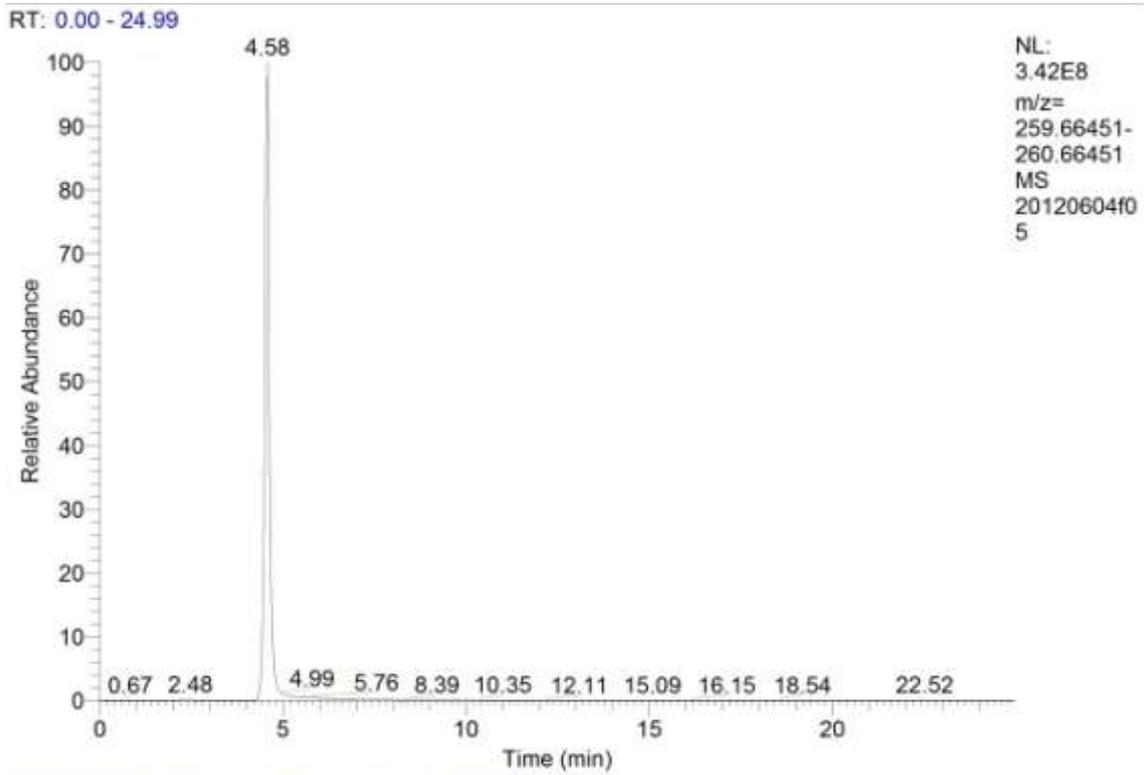
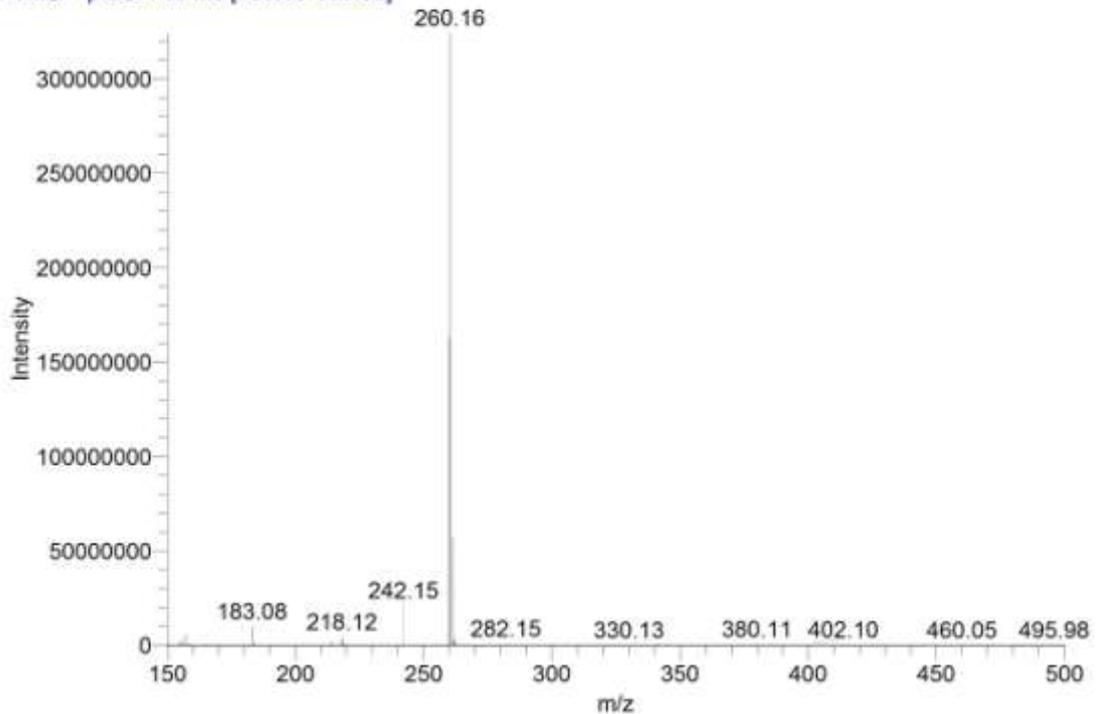


Gráfico 6.21. MS-TIC para una alícuota tomada a  $t_{irrad.}=60$  min.

Fotólisis con luz visible; agua de mar

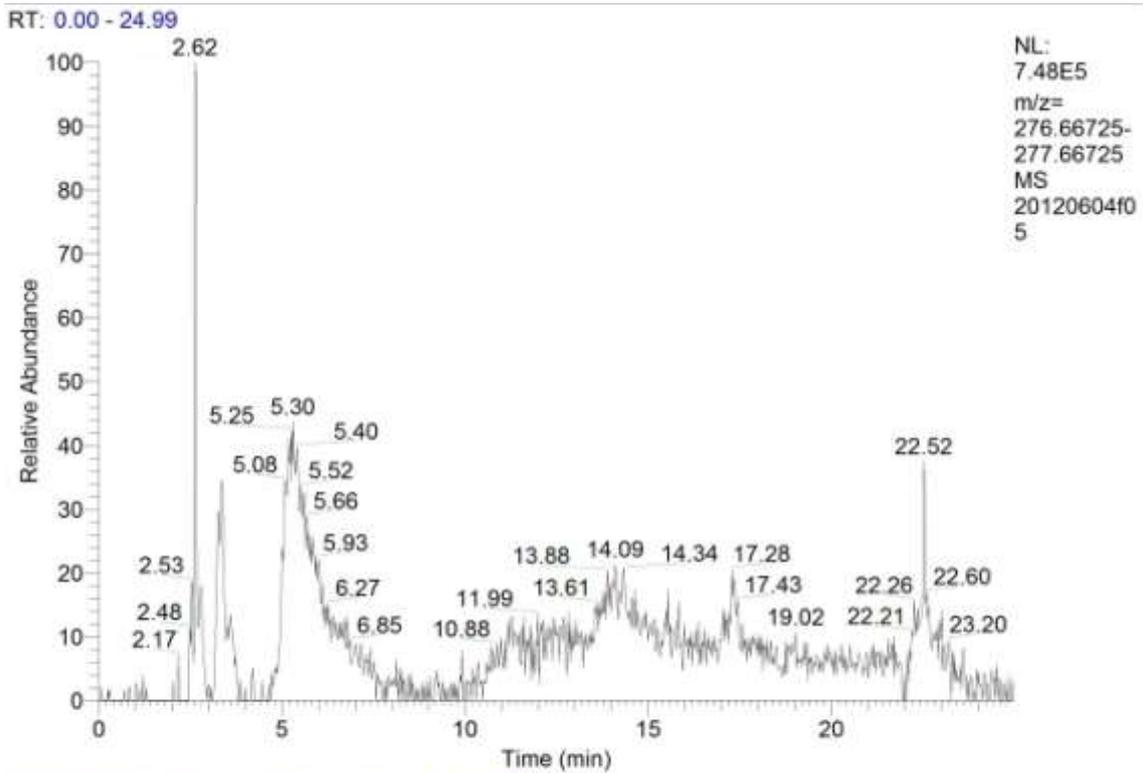


20120604f05 #191 RT: 4.58 AV: 1 NL: 3.24E8  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

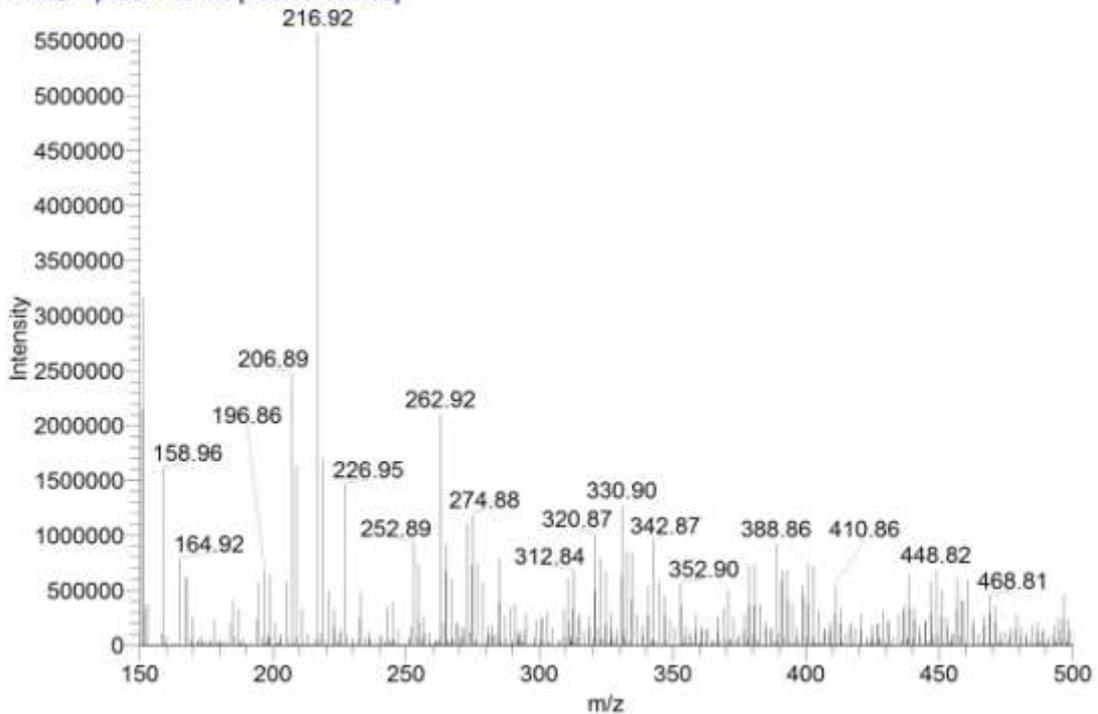


**Gráfico 6.22.** Identificación compuesto N<sup>o</sup>1; Fórmula:  $C_{16}H_{21}NO_2$  (propranolol);  $(m/z)^+ = 260.16451$ .

Fotólisis con luz visible; agua de mar



20120604f05 #110 RT: 2.62 AV: 1 NL: 5.57E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]



**Gráfico 6.23.** Identificación del compuesto N<sup>o</sup>2; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 277.16725.

Fotólisis con luz visible; agua de mar

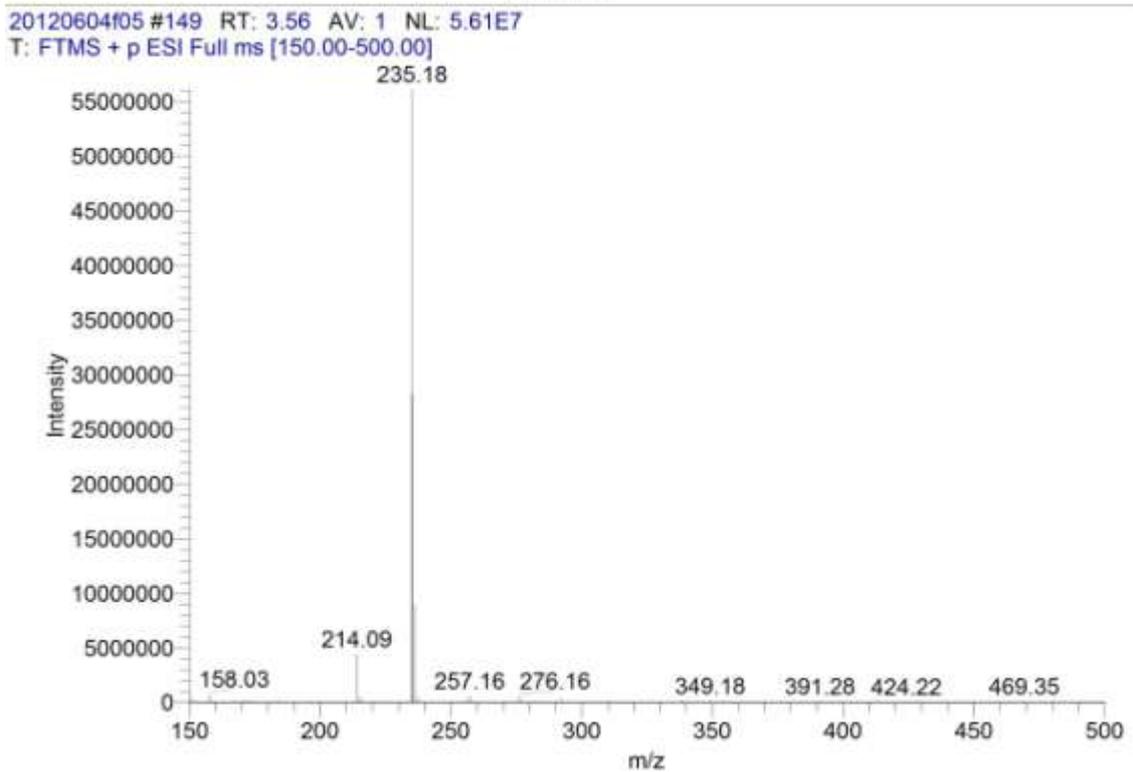
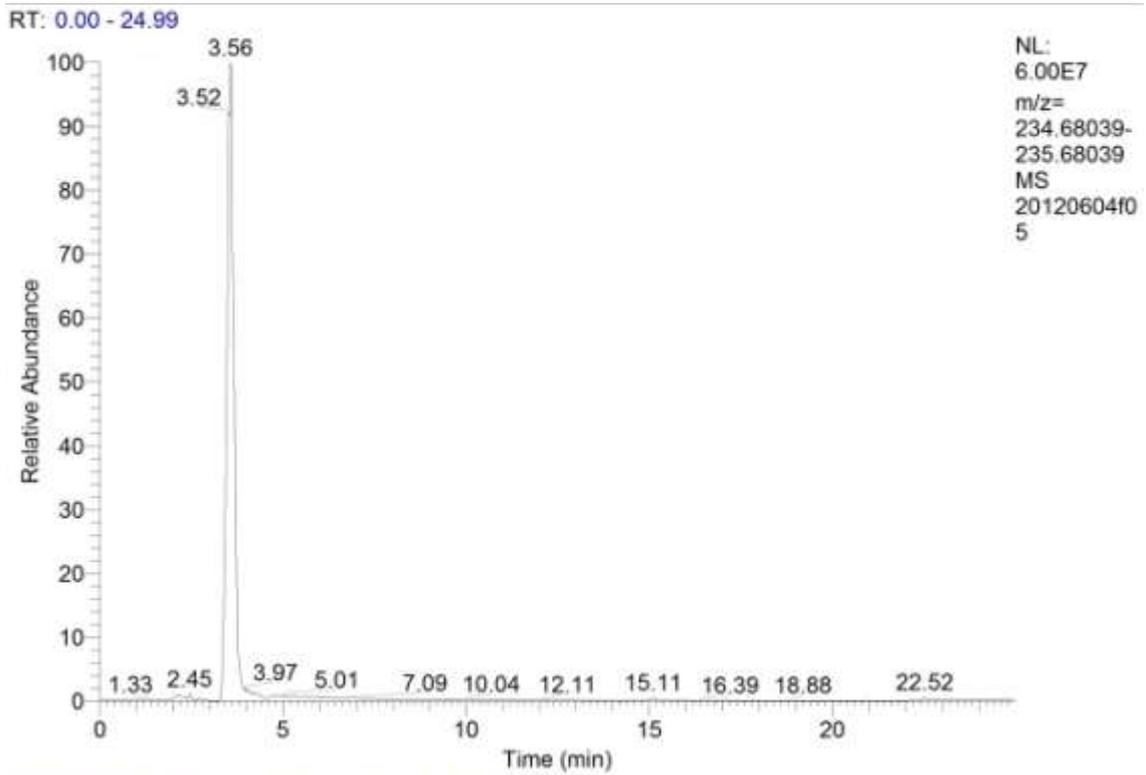


Gráfico 6.24. Identificación del compuesto N°9;  $(m/z)^+ = 235.18$ .

## II. Fotólisis directa, luz UV

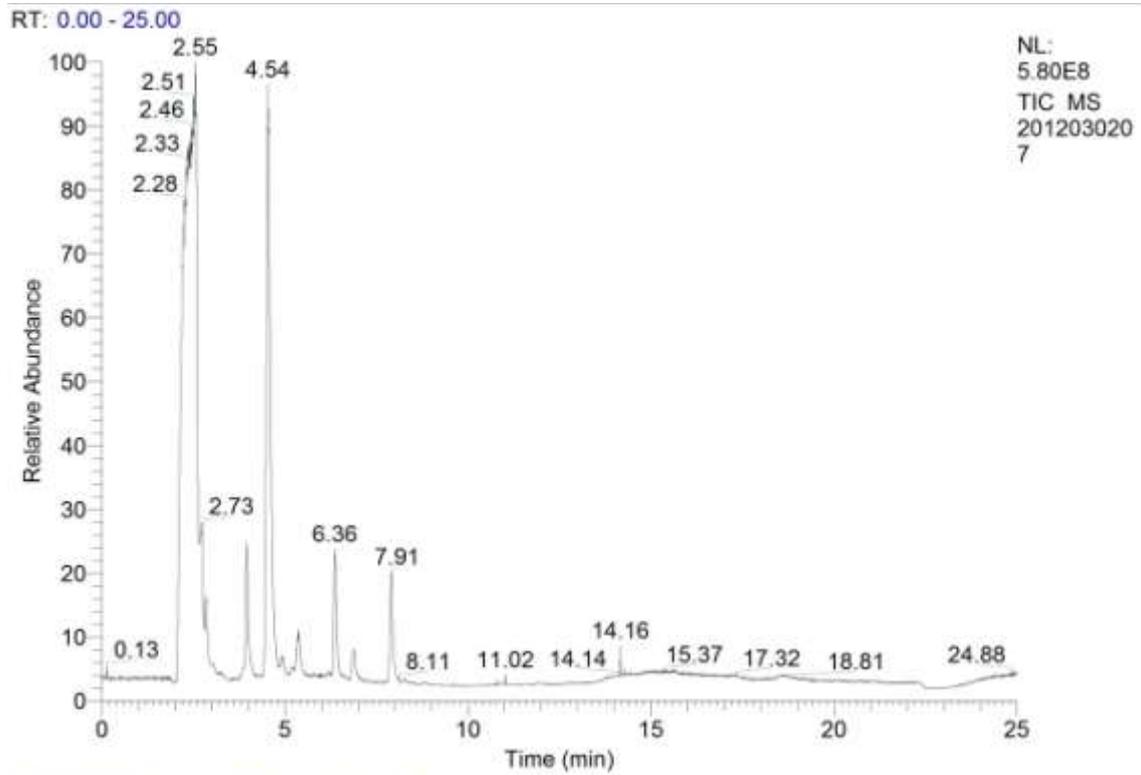
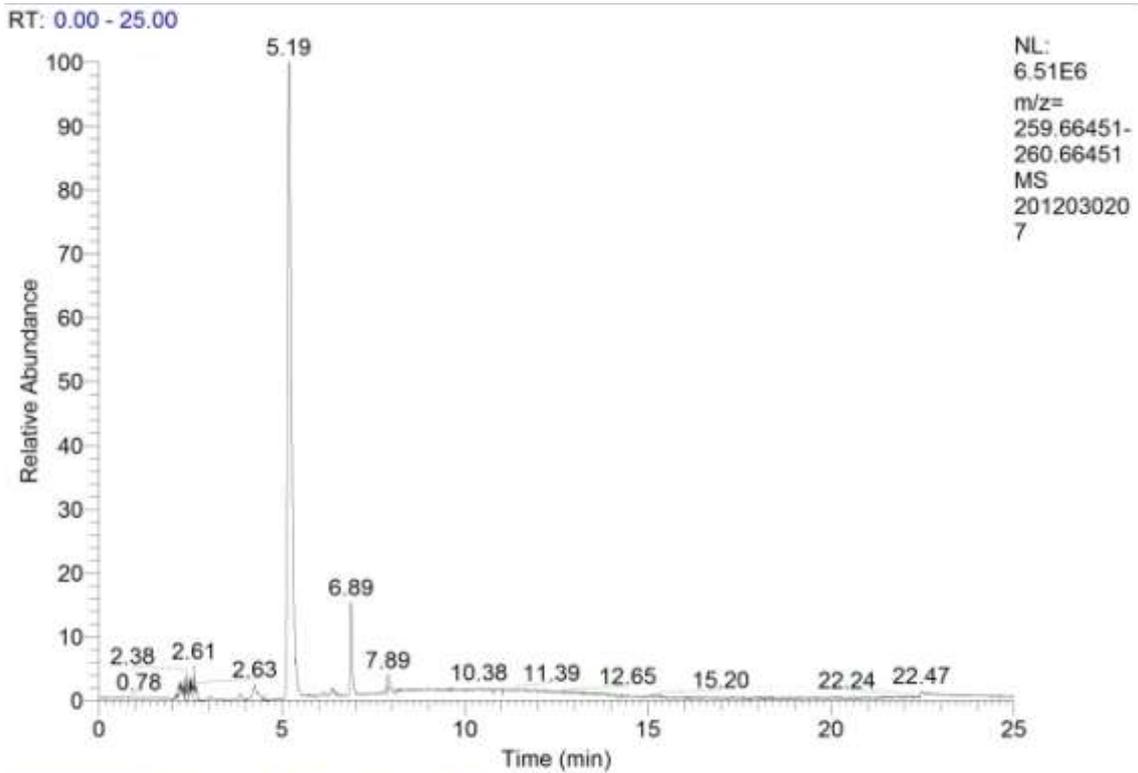


Gráfico 6.25. MS-TIC para una alícuota tomada a  $t_{irrad.}=15$  min.

Fotólisis con luz ultravioleta; agua de mar



2012030207 #551 RT: 5.19 AV: 1 NL: 6.25E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

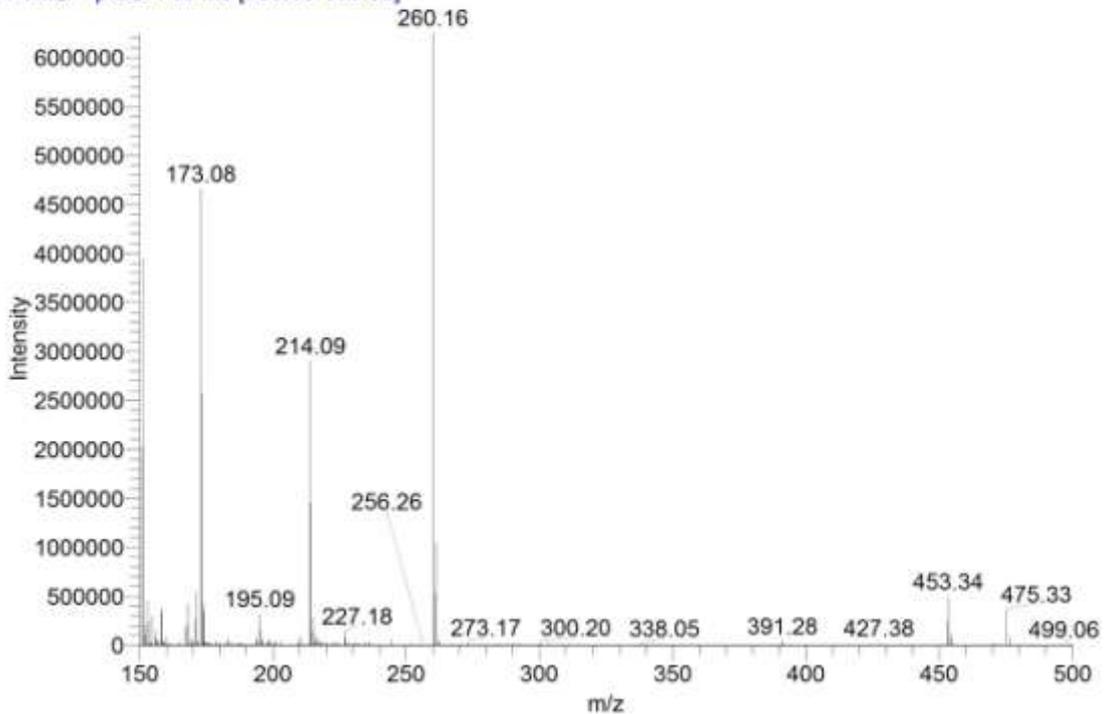
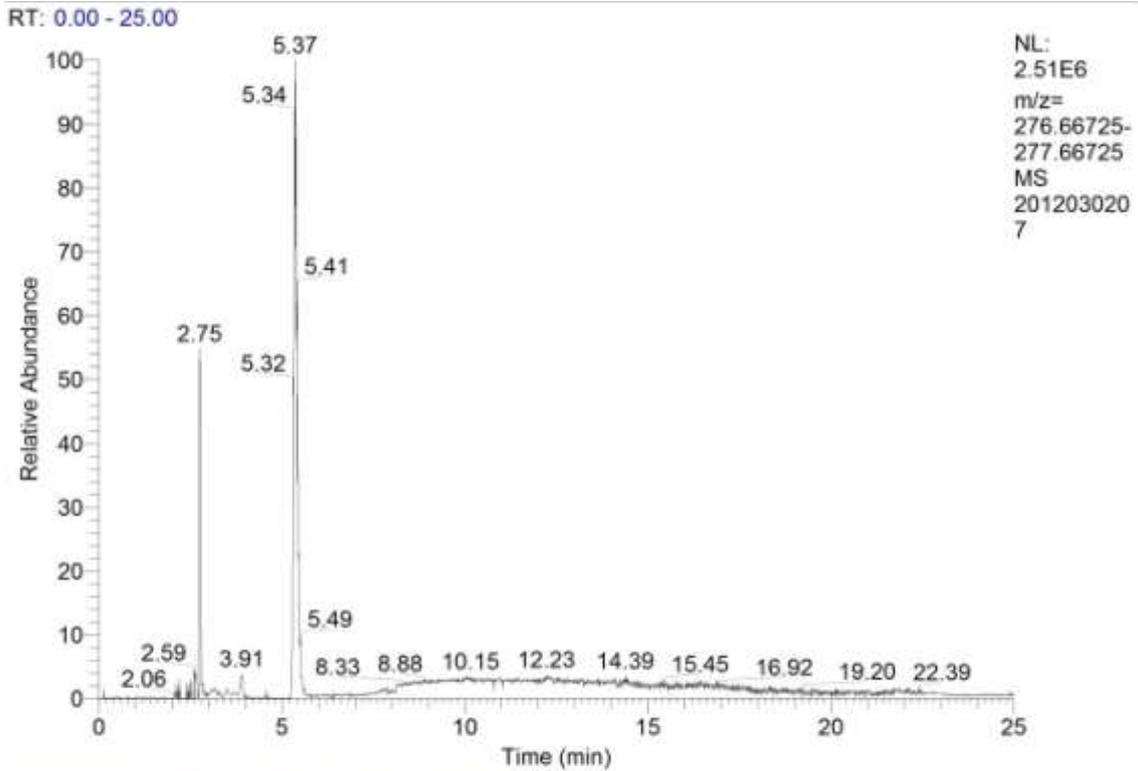
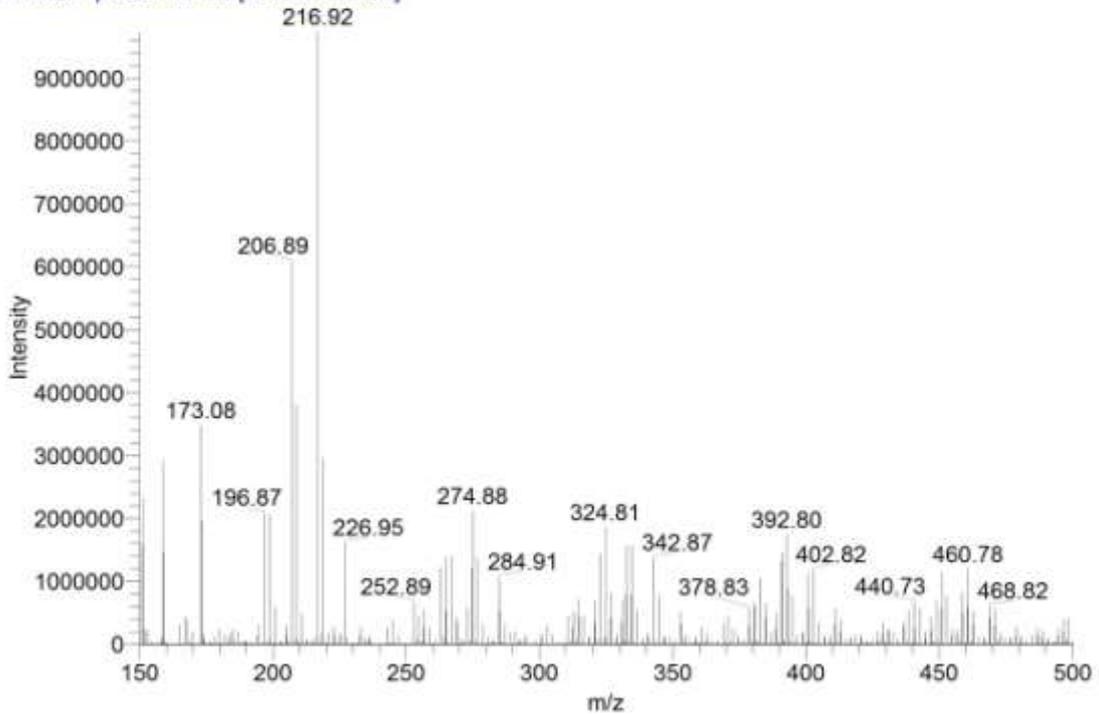


Gráfico 6.26. Identificación del compuesto N°1; Fórmula:  $C_{16}H_{21}NO_2$  (propranolol);  $(m/z)^+ = 260.16451$ .

Fotólisis con luz ultravioleta; agua de mar



2012030207 #291 RT: 2.75 AV: 1 NL: 9.73E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]



**Gráfico 6.27.** Identificación del compuesto N<sup>o</sup>2; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 277.16725.

Fotólisis con luz ultravioleta; agua de mar

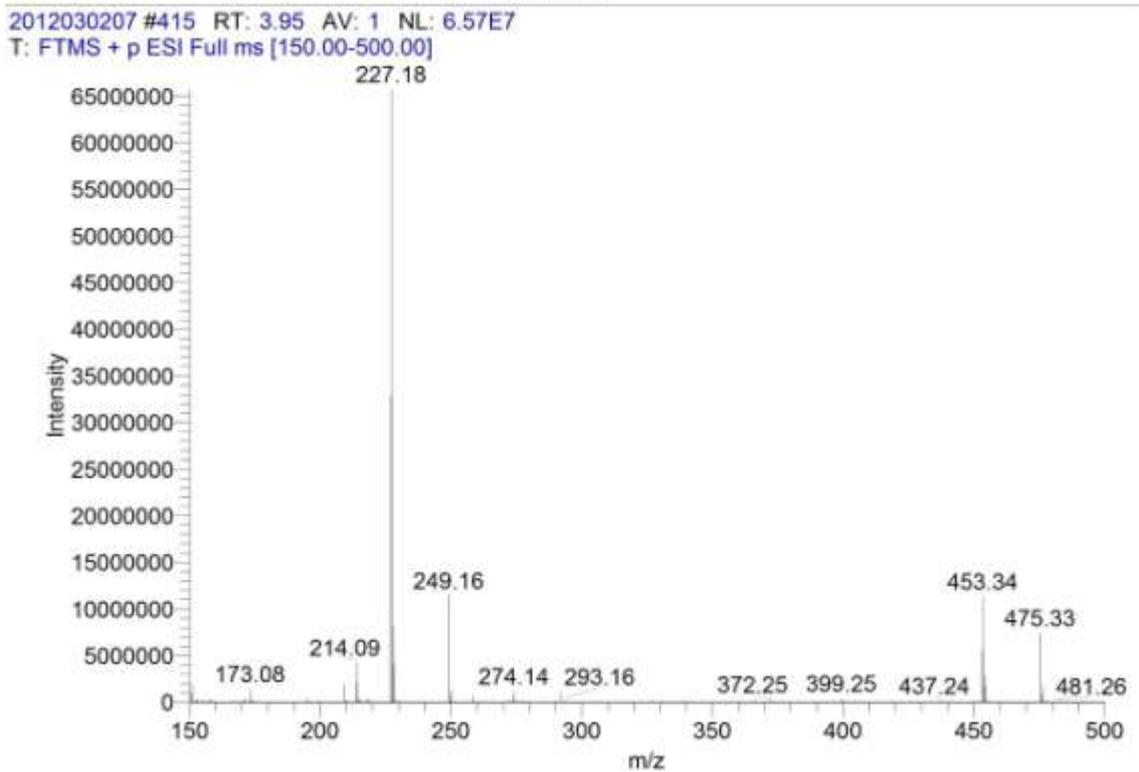
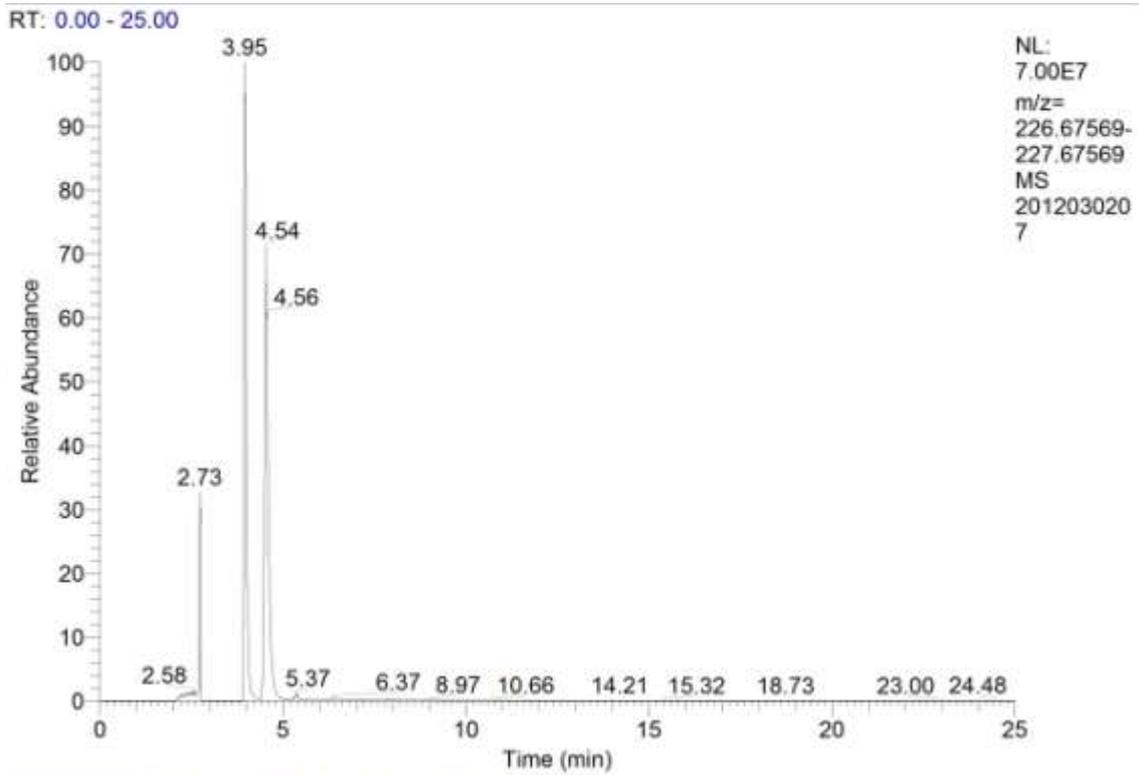


Gráfico 6.28. Identificación del compuesto N°5;  $(m/z)^+ = 227.18$ .

Fotólisis con luz ultravioleta; agua de mar

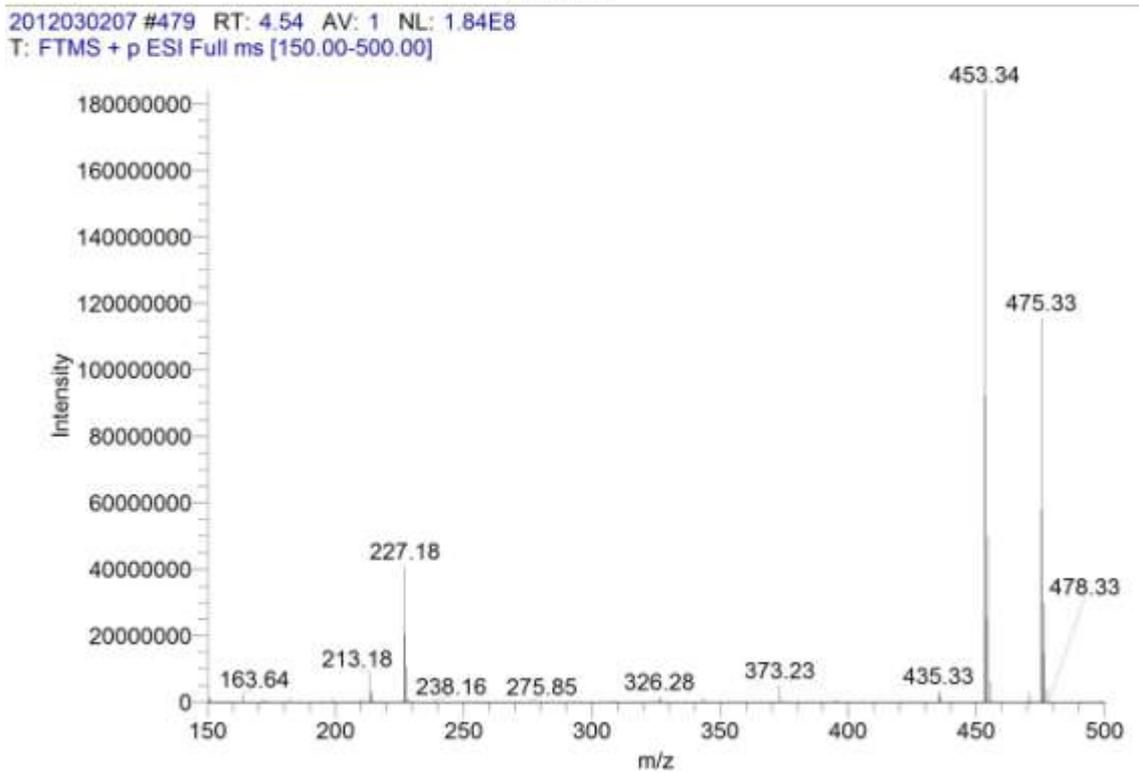
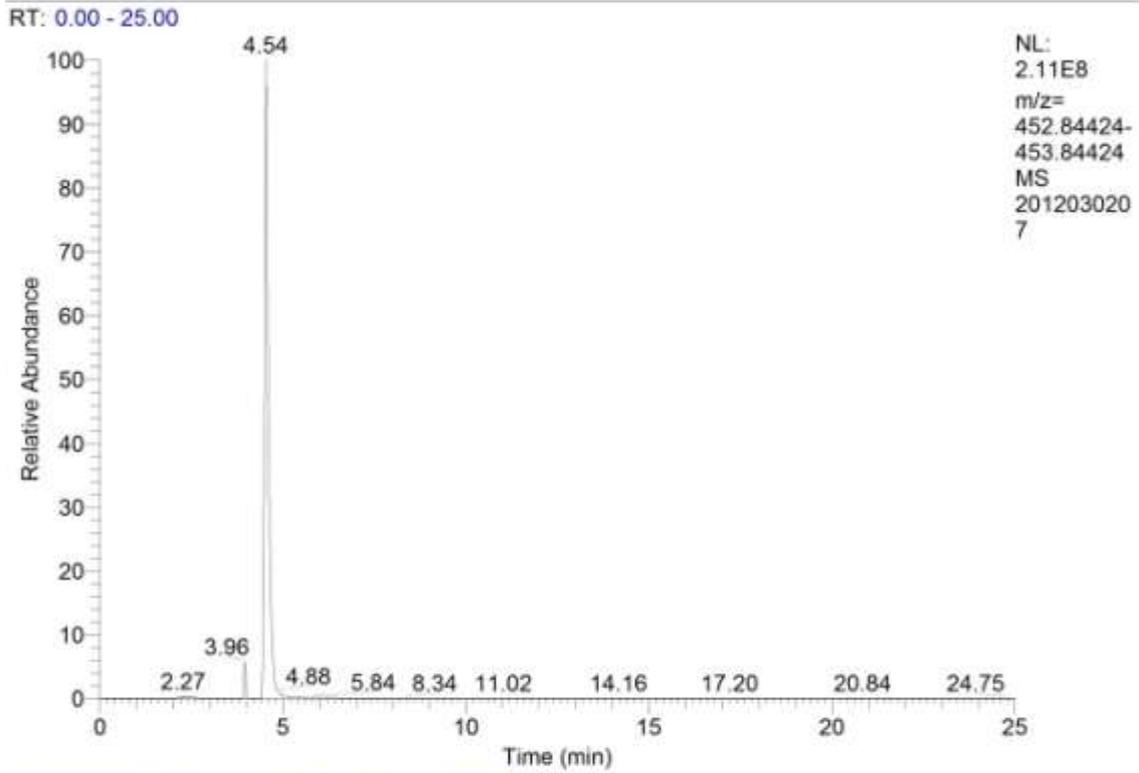
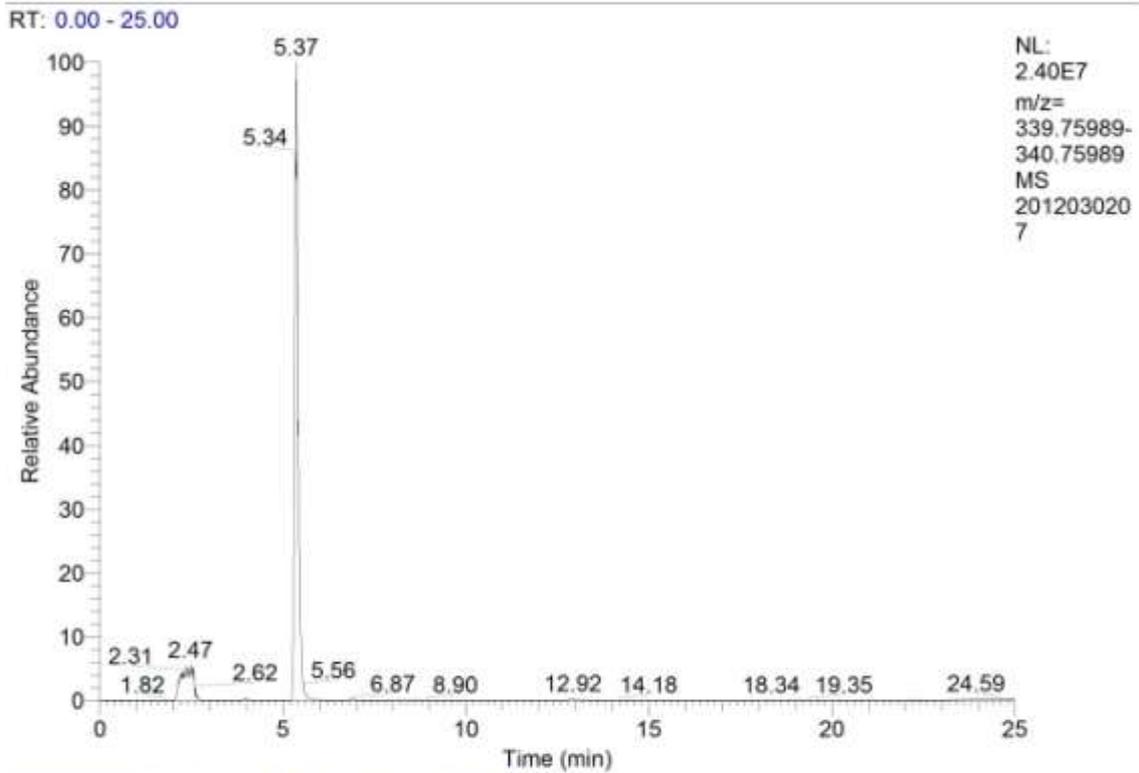


Gráfico 6.29. Identificación del compuesto N<sup>o</sup>6;  $(m/z)^+ = 453.34$ .

Fotólisis con luz ultravioleta; agua de mar



2012030207 #571 RT: 5.37 AV: 1 NL: 2.32E7  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

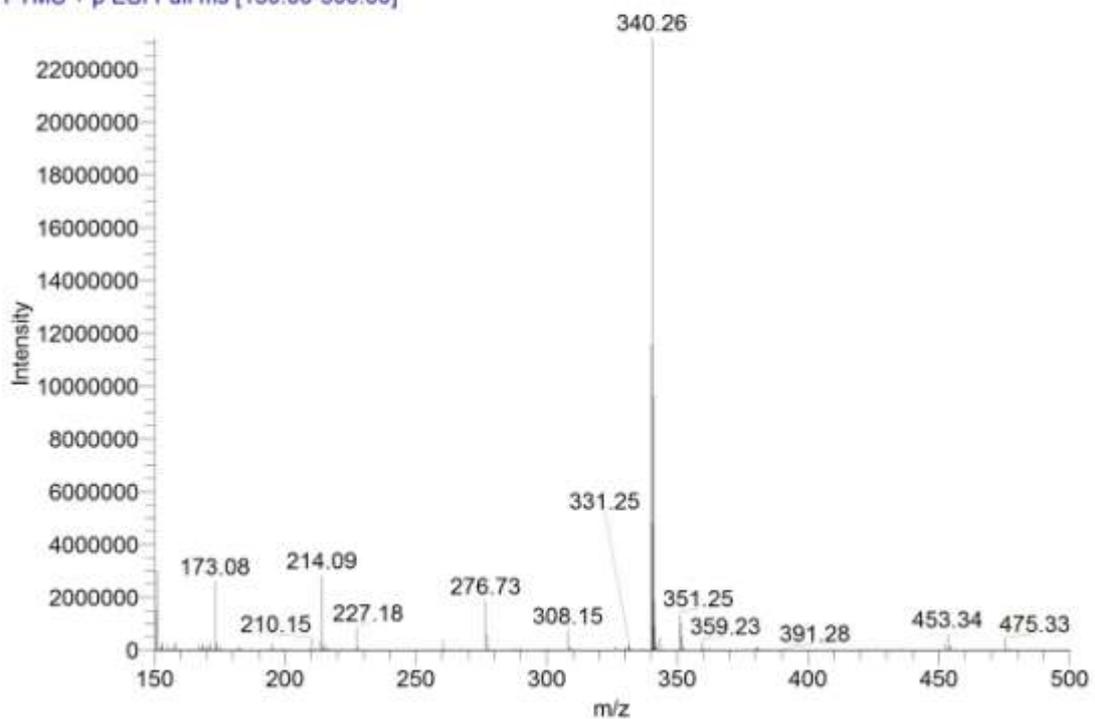
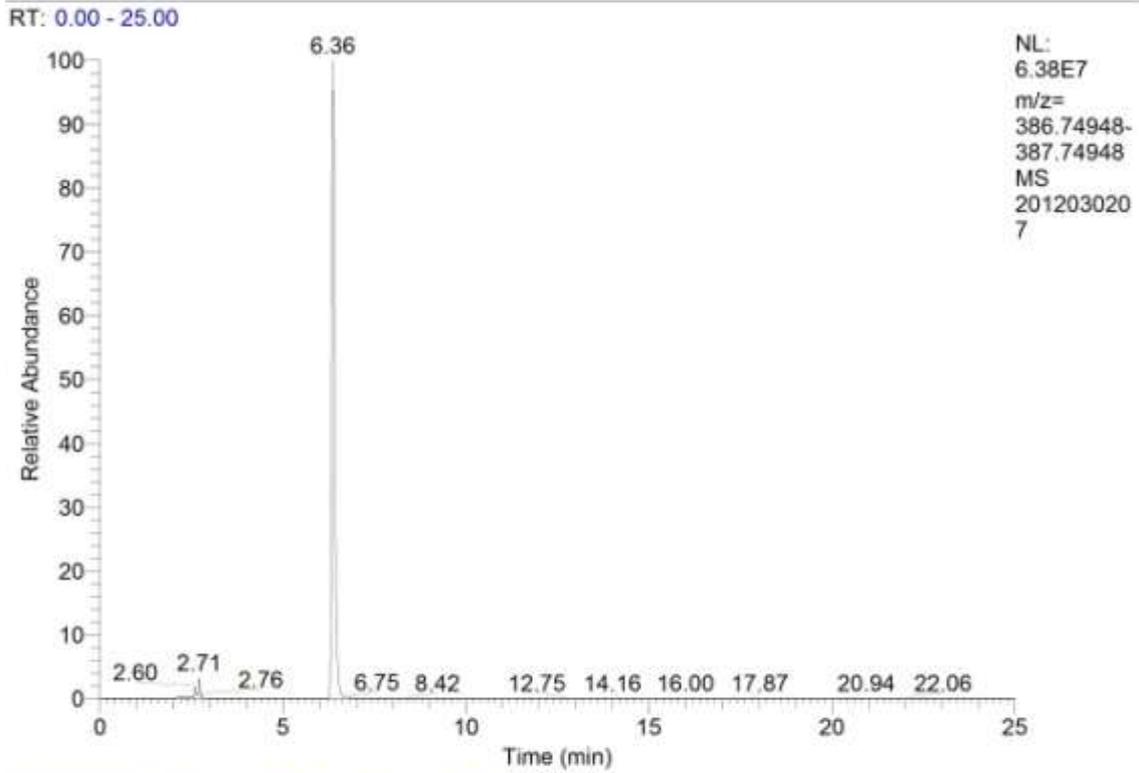


Gráfico 6.30. Identificación del compuesto N°6;  $(m/z)^+ = 340.26$ .

Fotólisis con luz ultravioleta; agua de mar



2012030207 #678 RT: 6.36 AV: 1 NL: 5.95E7  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

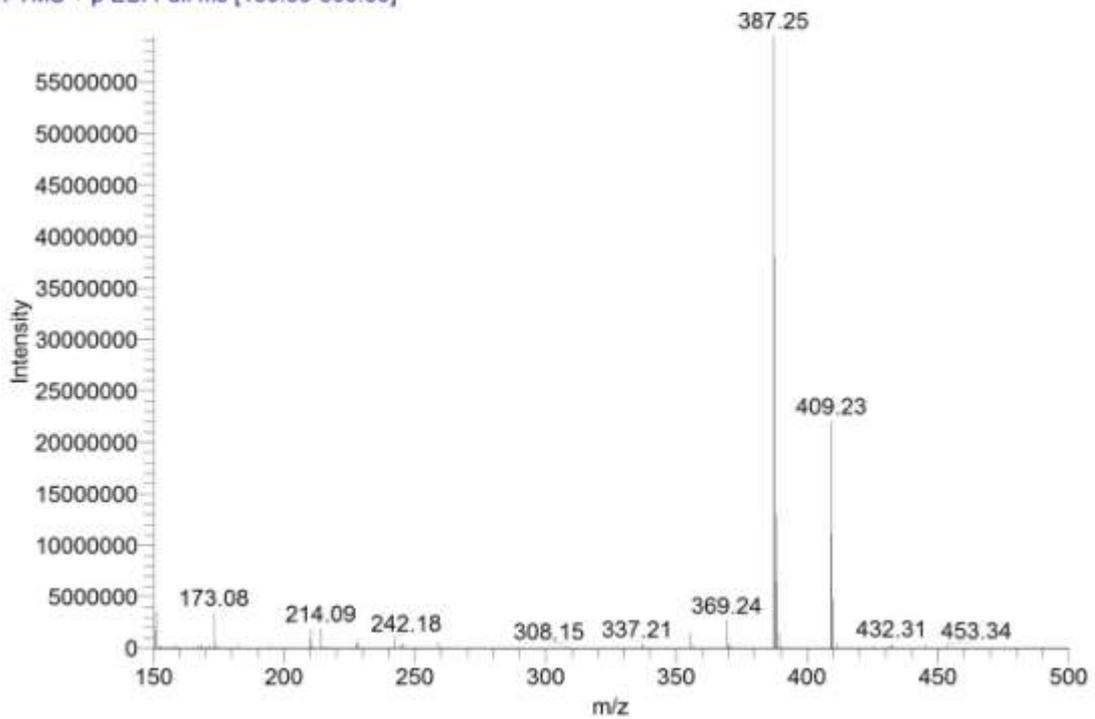
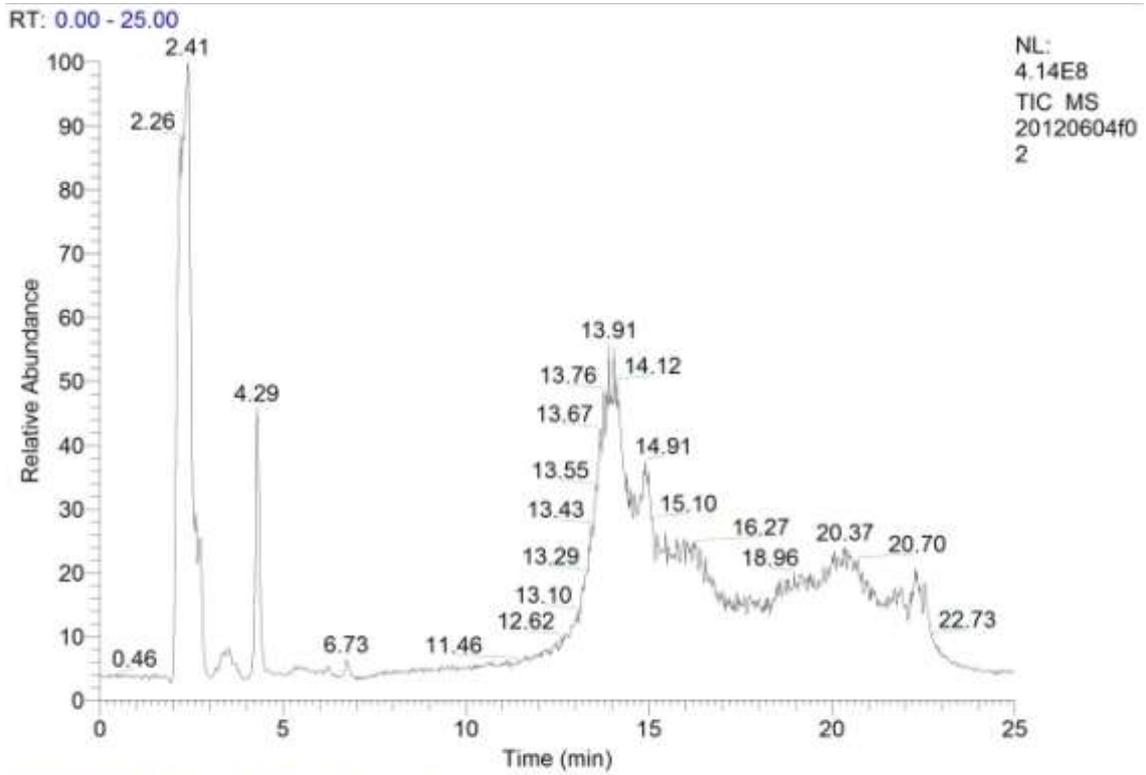


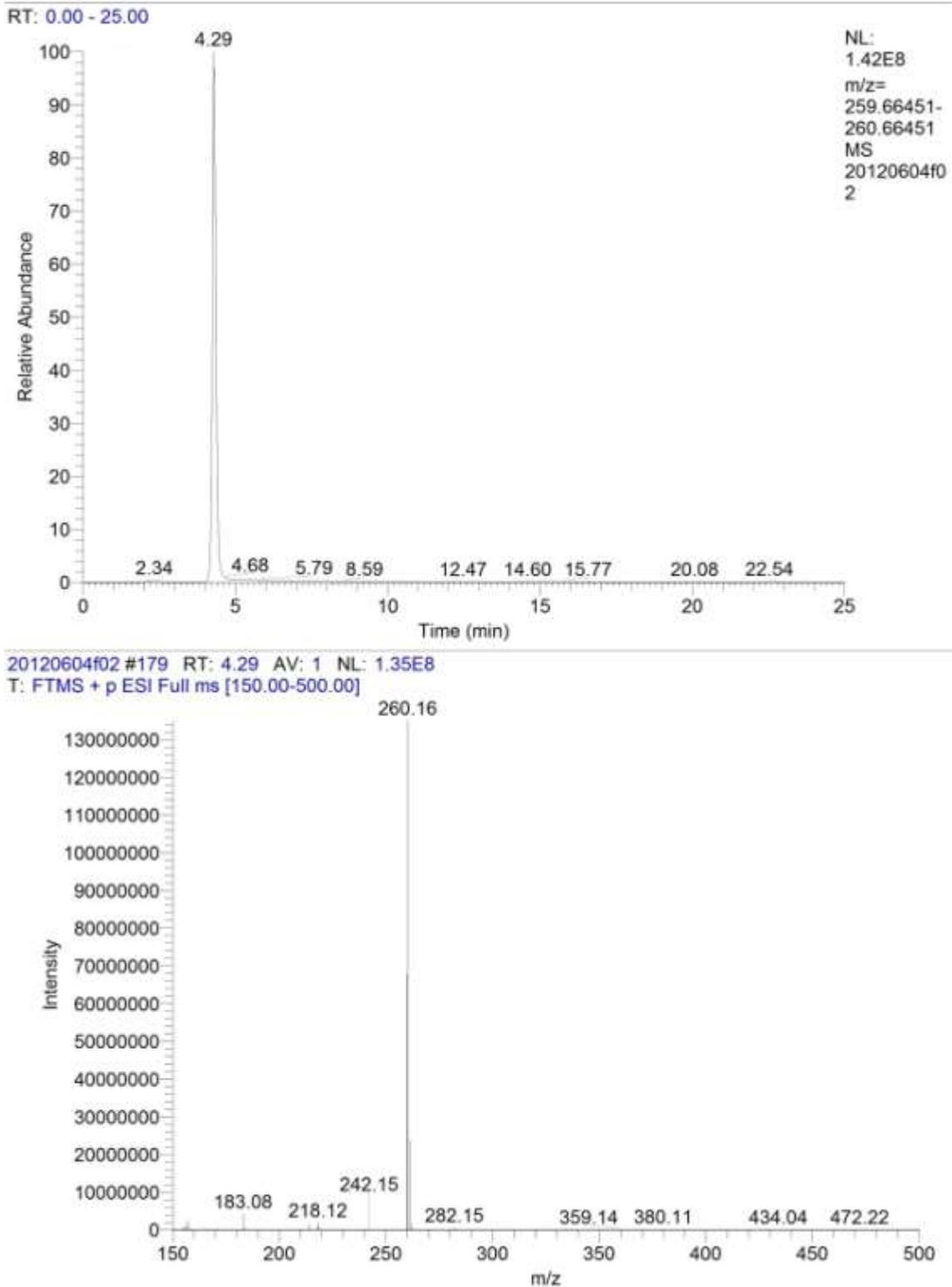
Gráfico 6.31. Identificación del compuesto N°7;  $(m/z)^+ = 387.25$ .

### III. Fotocatálisis, luz Vis



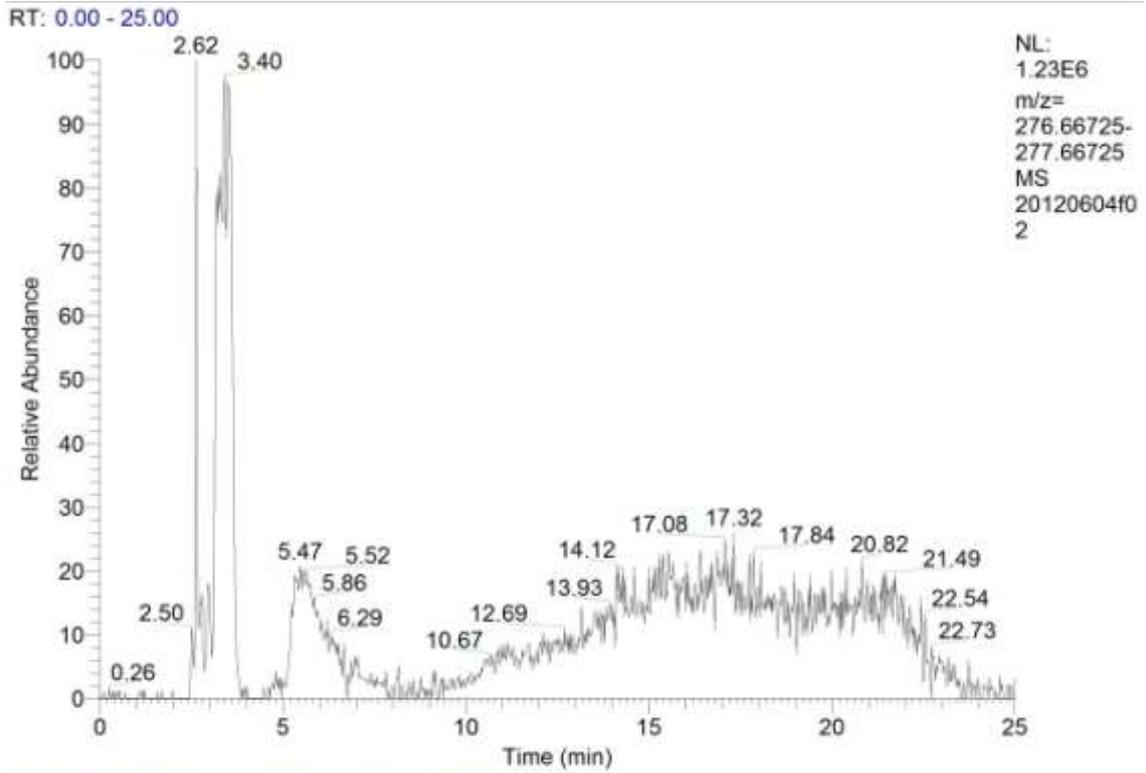
**Gráfico 6.32.** MS-TIC para una alícuota tomada a  $t_{irrad}=10$  min.

Fotocatálisis con luz visible; agua de mar



**Gráfico 6.33.** Identificación del compuesto N°1; Fórmula:  $C_{16}H_{21}NO_2$  (propranolol);  $(m/z)^+ = 260.16451$ .

Fotocatálisis con luz visible; agua de mar



20120604f02 #133 RT: 3.18 AV: 1 NL: 6.45E6  
T: FTMS + p ESI Full ms [150.00-500.00]

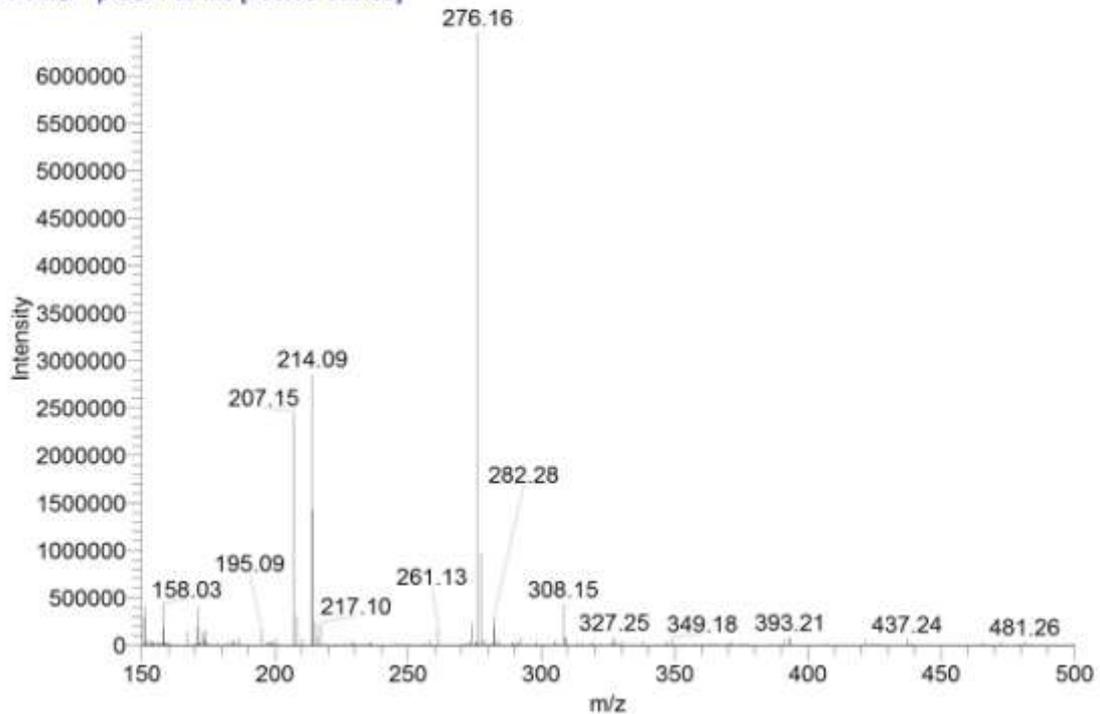


Gráfico 6.34. Identificación del compuesto N<sup>o</sup>2; Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>; (m/z)<sup>+</sup> = 277.16725.