



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

## **Grao en Química**

### **Memoria do Traballo de Fin de Grao**

**Evaluación de procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes emergentes en efluentes de aguas residuales**

**Avaliación de procesos de oxidación avanzada para a eliminación de contaminantes emerxentes en efluentes de augas residuais**

**Evaluation of advanced oxidation processes for the elimination of emergent pollutants in sewage effluents**

**María de los Ángeles Quindimil Méndez**

Septiembre, 2023

*Director (es) Académico(s): Moisés Canle López*

Dedicado a mi familia.



## ÍNDICE

Resumen/resumo/abstract.....	5
Introducción.....	7
Antecedentes y fundamentos.....	7
Antecedentes ambientales.....	7
Contaminantes orgánicos: trimetropim.....	8
Eliminación de contaminantes de las aguas residuales.....	9
Procesos de oxidación avanzada.....	10
Objetivos.....	12
Materiales y métodos.....	13
Reactivos y disolventes.....	13
Equipos y material utilizado.....	13
Metodología.....	15
Plan de trabajo.....	16
Resultados y discusión.....	16
Estructura del trimetropim.....	16
Estudio espectrofotométrico.....	17
fase oscura de la fotocatalisis.....	18
fase luminosa de la fotólisis y de la fotocatalisis.....	20
HPLC.....	27
TOC y TON.....	28
Conclusiones/conclusionés/conclusions.....	29
Bibliografía.....	31

## RESUMEN/RESUMO/ABSTRACT

En la actualidad hay una intensa preocupación debida a la presencia de fármacos en aguas residuales e incluso en aguas de consumo. El caso que nos ocupa considera la presencia de un antibiótico, el Trimetropim, en dichas aguas y valora una posible estrategia tecnológica para eliminar o, al menos, reducir su presencia.

El Trimetropim es un antibiótico antimicrobiano con acción bactericida. Actúa tanto con cocos grampositivos como con bacilos gramnegativos aeróbicos.

Los antibióticos pueden llegar a acumularse en las aguas residuales y de consumo debido a que nuestro organismo sólo asimila una parte de la cantidad que le estamos administrando, el resto es excretado, por lo que llega directamente a las aguas residuales. Otra posible vía de ingreso en dichas aguas es por eliminación de residuos farmacéuticos.

La gravedad del problema ambiental y sanitario descrito requiere de una monitorización y eliminación de dichas sustancias, puesto que en caso contrario se podrían generar resistencia a microorganismos, en contacto con dichos compuestos, a los antibióticos. Así desde la UE se creó una lista de vigilancia (*Watch List*) para que se evalúen los riesgos asociados a la presencia de estos contaminantes, en la que se incluye el Trimetropim. Adicionalmente ya se están empezando a incluir estos compuestos en la legislación que controla la calidad de las aguas.

En este trabajo se evaluará la degradación de un antibiótico (Trimetropim) en medio acuoso, mediante fotólisis y fotocátalisis (con Aeroxide P25).

**PALABRAS CLAVE:** *Trimetropim, Antibiótico, Fotólisis, Fotocatálisis, Aeroxide.*

Na actualidade hai una intensa preocupación debida á presenza de fármacos detectados nas augas residuais e incluso nas augas de consumo. O caso que nos ocupa considera a presenza dun antibiótico, o Trimetropim, en ditas augas e valora una posible estratexia tecnolóxica para eliminar ou, polo menos, reducir a súa presenza.

O Trimetropim é un aintibiótico antimicrobiano con acción bactericida. Actúa tanto con cocos grampositivos como con bacilos gramnegativos aeróbicos.

Os antibióticos poden chegar a acumularse nas augas residuais e de consumo debido a que o noso organismo só asimila unha parte da cantidade que lle estamos administrando, o resto é excretado, polo que chega directamente ás augas residuais. Outra vía de ingreso en ditas augas é por eliminación de residuos farmacéuticos.

A gravidade do problema ambiental e sanitario descrito require dunha monitorización e eliminación de ditas sustancias, posto que no caso contrario podería xerarse unha resistencia dos microorganismos, en contacto con ditos compostos, aos antibióticos.

Deste xeito, dende a UE creouse unha lista de vixilancia (Watch List) para que se evalúen os riscos asociados á presenza destes contaminantes, nela está incluído o Trimetropim. Adicionalmente, xa se están empezando a incluír estes compostos na lexislación que controla a calidade das augas.

Neste traballo evaluarase a degradación dun antibiótico (Trimetropim) en medio acuoso coa axuda da fotólise e da fotocatalise (con Aeroxide P25)

***PALABRAS CLAVE:*** *Trimetropim, Antibiótico, Fotólise, Fotocatalise, Aeroxide.*

At present there is concern due to the presence of drugs detected in wastewater and even in drinking water. The case at hand considers the presence of an antibiotic, Trimetropim, in wastewater.

Trimetropim is an antimicrobial antibiotic with bactericidal action. It acts on both gram-positive cocci and aerobic gram-negative bacilli.

Antibiotics can accumulate in wastewater and drinking water because our body only assimilates part of the amount we are administering, the rest is excreted so it goes directly into wastewater. Another way of entering these waters is through the pharmaceutical industry itself.

Knowing all this, it is assumed that this is a serious problem that requires monitoring and elimination of such substances, since otherwise microorganisms will generate resistance when in contact with these compounds to antibiotics. Thus, the EU created a Watch List for evaluating the risks associated with the presence of these contaminants, which includes Trimetropim. Additionally, these compounds are already beginning to be included in legislation that controls water quality.

This work will evaluate the degradation of an antibiotic (Trimetropim) in wastewater, using photolysis and photocatalysis (with Aeroxide P25).

***KEY WORDS:*** *Trimetropim, Antibiotic, Photolysis, Photocatalysis, Aeroxide.*

## INTRODUCCIÓN

El agua, aunque a veces se trate como un recurso, es un bien esencial para la vida en nuestro planeta. De ahí que a nivel mundial haya leyes dedicadas expresamente a garantizar su protección y su calidad. Pero en ocasiones, debido fundamentalmente al desarrollo industrial y al aumento demográfico, se ha observado un incremento de la contaminación de las aguas lo que ha generado una merma en su calidad e incluso en la cantidad. Todo ello genera problemas en el ámbito de la salud y en el medioambiente.

Dentro de los contaminantes encontrados en los recursos hídricos están los llamados persistentes, que se resisten a la degradación (fundamentalmente por hidrólisis, oxidación y fotólisis o, en menor medida, por reducción o reacción con otras especies). El Trimetopim es uno de estos contaminantes, así como lo son prácticamente todos los antibióticos. Por todo lo descrito anteriormente, actualmente se considera extraordinariamente importante diseñar tecnologías que permitan una adecuada reducción/eliminación de estos contaminantes de las aguas naturales. Entre los posibles métodos para ello destacan por su eficacia, coste y simplicidad los procesos de oxidación avanzada, incluidos la Fotólisis y la Fotocatálisis. [1]

## ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

### Antecedentes Ambientales

La contaminación del agua es un problema que puede derivar en una grave crisis mundial. El agua recibe muy diversos tipos de contaminantes, procedentes de diversos sectores entre los que se incluyen numerosos productos químicos. Todo ello sumado a los cada vez más frecuentes episodios de sequía, está dando lugar a una situación cada vez más problemática.

En la actualidad preocupa seriamente la presencia de contaminantes de procedencia industrial, agrícola, doméstico y de escorrentía. Por ejemplo, el agua residual de una industria puede llegar a contener contaminantes que harían variar las condiciones físico-químicas del ecosistema siendo eso muy perjudicial para el desarrollo del mismo. Aunque éstas aguas son tratadas, sus tratamientos son convencionales y no son totalmente efectivos en la eliminación de contaminantes emergentes.

Globalmente se ha visto incrementado el consumo de agua por el sector industrial y de uso doméstico, lo que genera a su vez un mayor volumen de agua residual que hay que tratar. Ello ha motivado que se investiguen nuevas formas de tratamiento de dichas aguas, así como la evaluación de posibles nuevos contaminantes emergentes.[2]

Los contaminantes de tipo orgánico presentes en las aguas residuales se eliminan mediante procesos primarios o secundarios durante el tratamiento de aguas, aunque hay algunos que no se consiguen degradar, como es el caso de los antibióticos.

Los antibióticos son fármacos que se incorporan a las aguas residuales debido a la ingesta por parte de los humanos y animales, o incluso son vertidos una vez que han caducado. Se estimó que el 65% de los grandes ríos del mundo están contaminados por antibióticos en diferentes concentraciones. Ello puede generar efectos negativos sobre los seres vivos además de favorecer la resistencia a los mismos de microorganismos y demás seres vivos.

Se ha demostrado que la reducción de la carga de antibióticos en los ecosistemas reduce la resistencia a los mismos. Pero esa disminución es lenta y parte de la población permanece resistente.

La mayor preocupación con respecto a este tipo de fármacos fue su detección en aguas potables, lo que podría suponer su bioacumulación, esto es, como son fármacos muy persistentes en el medio cuyas propiedades físico-químicas facilitarían su captación por los microorganismos podrían llegar a acumularse en los mismos. Además, el paso de los antibióticos a través de los sistemas biológicos no garantiza su transformación, por lo que se produce un incremento de la biomagnificación (tendencia de algunos productos químicos a acumularse a lo largo de la cadena trófica). [3]

Los antibióticos están diseñados para reaccionar metabólicamente, pero no para hidrolizarse ni oxidarse, además deben ser solubles en medio acuoso por lo que suelen presentar una importante polaridad. Todo ello genera que se queden retenidos en medios con superficies polares reduciendo así su reactividad y facilitando su acumulación.

### Contaminantes Orgánicos: Trimetropim

El 6 de agosto de 2020 se publicó la Decisión (UE) 2020/1161 por la que se establece la lista de vigilancia de sustancias sujetas a vigilancia en toda la UE en el ámbito de la política de aguas con arreglo a la Directiva 2008/105/CE. Ésta directiva establece normas de calidad ambiental en el ámbito del agua, por lo que se crea una lista de vigilancia de las sustancias para las que deben recogerse datos de control a nivel europeo. [4]

Las sustancias seleccionadas son las que pueden suponer un riesgo significativo para el medio ambiente acuático y para las que se necesitan datos de control para evaluar el riesgo real.

En ésta lista se encuentra el Trimetropim (trimetoxibenzil)pirimidin-2,4-diamin, que es un antibiótico con la siguiente estructura:

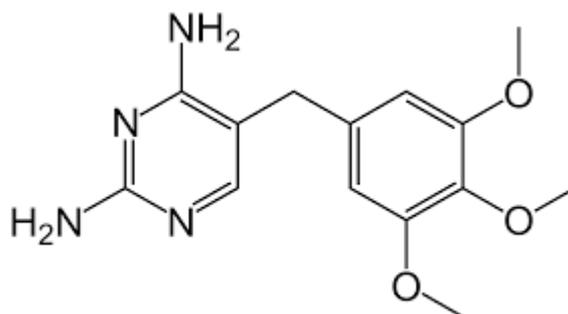


Figura 1. Estructura del Trimetropim. Imagen de [www.lecturio.com](http://www.lecturio.com) [5]

## Eliminación de contaminantes de las aguas residuales

Los sistemas más habituales para la eliminación de contaminación en aguas residuales son las depuradoras. En general se trata de instalaciones diseñadas para tratar las aguas residuales con el fin de devolverlas al medio natural en un estado que debería permitir preservar su equilibrio ecológico.

Un agua residual típica, con mezcla de uso doméstico e industrial contiene restos fisiológicos, aceites, restos de comida, jabones y detergentes. El agua residual proveniente de la industria puede contener distintos compuestos químicos. Un esquema típico de una planta de depuración es el siguiente:



Figura 2. Esquema de proceso de depuración. Imagen de [www.aquaductoingenieria.es](http://www.aquaductoingenieria.es) [6]

Sin profundizar en el funcionamiento de una depuradora, observamos tres líneas de separación: agua, lodos y gas. En la primera línea se separan los sólidos, se desengrasa y desarena el agua residual generando los lodos primarios. En la segunda línea se produce el tratamiento biológico para eliminar la materia orgánica presente mediante la acción de microorganismos. Por último, los microorganismos patógenos serán eliminados por la radiación ultravioleta y la dosificación de un desinfectante o el uso de alguna tecnología que haga la misma función. En la línea de lodos se deshidrata el fango para reducir su volumen. Por último, hay una línea de producción de biogás que se usará para generar energía eléctrica para alimentar la planta.

Las depuradoras presentan condiciones hostiles para la supervivencia de bacterias patógenas, generalmente se reducen en 1-3 unidades logarítmicas la cantidad de bacterias patógenas que salen de las mismas. Pero esta reducción no aplica a bacterias resistentes. [7]

## Procesos de oxidación avanzada

Todos los procesos descritos anteriormente no son suficientes para tratar vertidos tóxicos, sino que es necesario realizar procesos de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Processes, AOPs), serán pues tratamientos terciarios que tratarán de degradar compuestos difícilmente biodegradables o de disminuir la contaminación microbiológica.

Los AOPs implican la generación de especies altamente reactivas, generalmente radicales hidroxilos ( $\text{HO}^\bullet$ ) y otras especies fuertemente oxidantes que reaccionarán con los contaminantes para dar subproductos de reacción que sean especies totalmente oxidadas, idealmente  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ...[8]

Los AOPs se clasifican en dos grupos:

- Procesos fotoquímicos: Utilizan la radiación para generar radicales  $\text{HO}^\bullet$ .

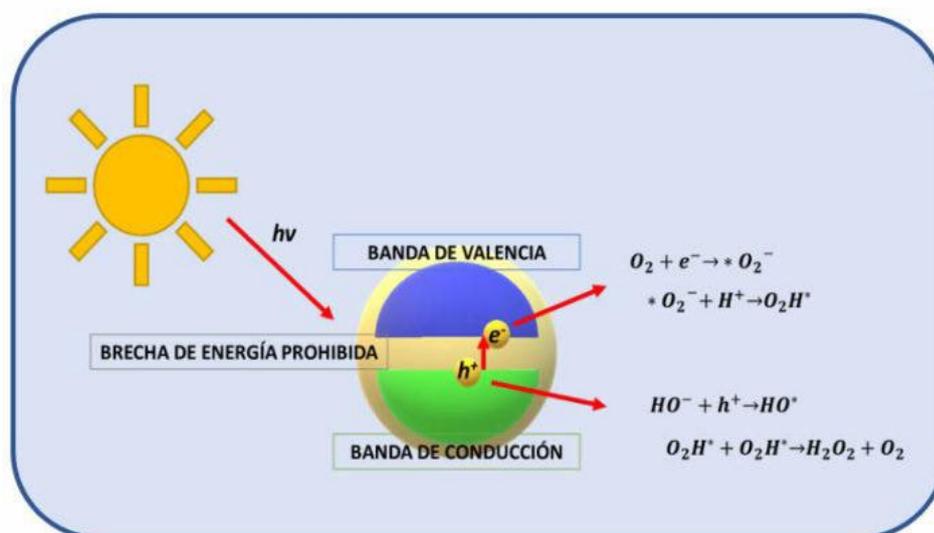
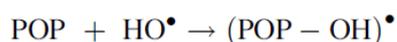
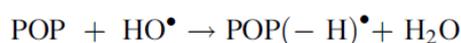
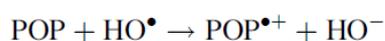


Figura 3. Mecanismo de Fotólisis. Imagen de <https://www.cienciared.es> [9]

- Procesos no fotoquímicos: Utilizan fuentes de energía diferentes de la luz para generar los radicales  $\text{HO}^\bullet$ .

Los radicales  $\text{HO}^\bullet$  son especies muy reactivas y muy eficaces para oxidar materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura consiguiendo una reducción de DQO (Demanda Química de Oxígeno), TOC (Carbono Orgánico Total) y la toxicidad en las aguas tratadas. En general, reaccionan a velocidades próximas al control por difusión y de modo completamente aselectivo. Su reactividad está marcada por tres procesos principales: oxidaciones monoeléctricas, abstracciones de  $\text{H}^\bullet$ , y adición a dobles enlaces insaturados y compuestos aromáticos.[10]



Formándose, en los tres casos, especies radicalarias de vida breve o muy breve:

- Oxidación monoelectrónica, dando lugar a un radical catión
- Reacción de abstracción de hidrógeno
- Reacción de adición de HO<sup>•</sup>

#### ▪ Fotólisis directa

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en el suministro de energía radiante a los compuestos químicos. La energía es absorbida por las diferentes moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para sufrir reacciones. La fotólisis directa es la transformación de un compuesto químico mediante la absorción de un fotón solar, sin la cooperación de otra sustancia química.

La fotólisis consiste en una absorción de un fotón de luz por una sustancia química que genera, tras el paso por un estado excitado que puede ser singlete o triplete, una ruptura en fragmentos más pequeños. Con este tratamiento podremos eliminar contaminantes que presenten absorción en el UV-VIS a longitudes de onda por encima de 290 nm.

Para evaluar la eficiencia se evalúa el rendimiento cuántico, que mide el número de moléculas que reaccionan por cada fotón absorbido, tomando estos últimos como reactivo limitante. [9]

#### ▪ Fotocatálisis

La fotocatálisis es una reacción fotoquímica que convierte un fotón de luz en energía química en la superficie de un catalizador, consistente en un material semiconductor que acelera la velocidad global de la reacción. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción.

Un fotocatalizador ampliamente utilizado, por su abundancia, reducido coste y carácter inerte es el TiO<sub>2</sub>. Cuando un fotón de luz de energía superior a la E<sub>G</sub> alcanza una partícula de TiO<sub>2</sub>, un electrón de la Banda de Valencia se promociona a la Banda de Conducción dejando una vacante en la primera. Consecuentemente el electrón promocionado reaccionará con el O<sub>2</sub> presente en el medio, generando superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) y el hueco vacante (h<sup>+</sup>) oxida al agua generando un radical catión de agua (H<sub>2</sub>O<sup>•+</sup>), que es inestable y se descompone en un protón (H<sup>+</sup>) y un radical hidroxilo (HO<sup>•</sup>), que será el que degrade la materia orgánica por oxidación.

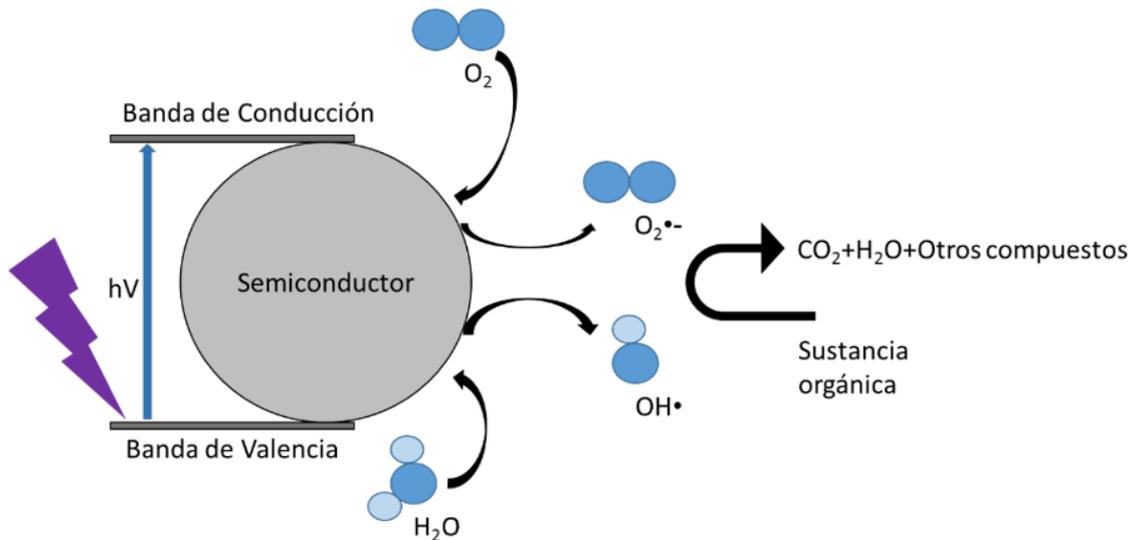


Figura 4. Esquema fotocatalisis. Fuente <https://www.redalyc.org> [12]

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de muchos factores que determinarán el grado de oxidación total de la materia orgánica.[13]

## OBJETIVOS

El objetivo de este estudio fue conocer si el empleo de semiconductores, como el TiO<sub>2</sub> Aeroxide (P25), es útil para la degradación y/o eliminación de contaminantes emergentes.

Determinar si la fotodegradación del Trimetropim en condiciones de ausencia y presencia de luz.

Evaluar resultados obtenidos de la fotólisis bajo condiciones de luz solar, de luz UV (254 nm) y de luz Visible (365 nm).

Evaluar los resultados obtenidos de la fotocatalisis en ausencia de luz, en condiciones de luz solar y con luz Visible (365 nm).

Hemos tratado de identificar los productos derivados de la degradación utilizando diversas técnicas.

Por último, hemos tratado de profundizar en el uso de técnicas experimentales de fotodegradación de contaminantes orgánicos, tanto fotólisis como fotocatalisis.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos y disolventes

- Trimetropim: Procede del laboratorio Sigma Aldrich, 99%, no ha requerido tratamiento previo.
- Agua: Procede de un bidestilador Aquatron A4D, en el que previamente a la destilación se destruye la materia orgánica por oxidación con  $\text{KMnO}_4$
- Disoluciones madre: La concentración de las disoluciones madre utilizadas es de 5 ppm.
- P25 Aeroxide: Dióxido de Titanio en polvo.
- Catalizador patentado por el grupo React! de la UDC

### Equipos y material utilizado

- Filtros de Nylon: NY 0,45  $\mu\text{m}$
- Espectrofotómetro: Es un Termo Fischer modelo Evolution conectado a un termostato. Se usa para la caracterización del Trimetropim y para el seguimiento de la fotólisis y de la fotocatalisis.
- Lámpara UV: Lámpara de vapor de Hg a baja presión, Heraeus TNN 15/35, con carcasa de cuarzo. Es esencialmente monocromática a una longitud de onda de 254 nm. Tiene una camisa de refrigeración de cuarzo, con flujo constante de agua para mantenerla refrigerada a  $298,0 \pm 0,1$  K. Además, consta de una alimentación de gas, que en éste caso no hemos usado, ya que nuestros ensayos se realizaron con saturación de aire.
- Reactor Fotoquímico: Es de vidrio con volumen 750 mL. Le añadimos 200 mL de disolución y se mantuvo agitación continua.

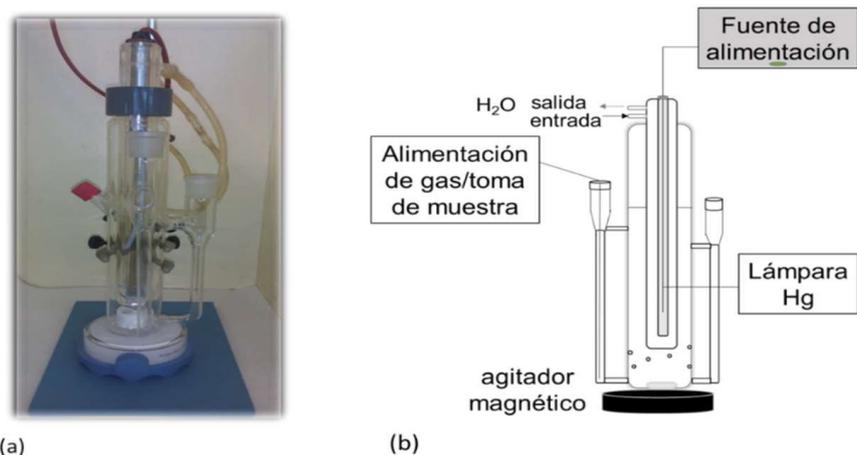


Figura 5. a) Lámpara Heraeus TNN 15/35 b) Esquema de la lámpara. Imágenes obtenidas del proveedor.

- pH- metro: Se trata de un Hanna Instruments HI 9024-microcomputer con electrodo de vidrio combinado HI76405 relleno de KCl, previamente calibrado con tampones a pH= 7,00±0,01 y a pH= 4,00±0,01 a 298k.
- Lámpara VIS: Lámpara de vapor de mercurio a media presión Heraeus TQ 150, con líneas de emisión intensas en 254, 313, 366, 405, 436, 546 y 578 nm. Se utilizó una camisa de vidrio Duran 50® llena de agua para cortar la radiación por debajo de 366 nm.



Figura 6. Imagen del montaje del fotorreactor cedida por Fátima Zaaboul

- HPLC: El equipo que usé fue un HPLC-DAD Spectra System de Thermo Fischer modelo 7125 NS con un interfaz SN 4000, equipado con una bomba de suministro de disolventes cuaternaria (P4000), un desgasificador de vacío en línea (SCM 1000), un inyector asociado a un muestreador automático (AS3000) y conetado a un sistema de refrigeración de la bandeja y la columna cromatográfica. La columna utilizada para el análisis fue la KROMAPHASE 100 C18 (dimensiones 250x4,6 mm y 5 µm de tamaño de partícula), de fase reversa y de marca Scharlau. Para la detección de los compuestos se empleó un detector de fotodiodos UV 6000 LP.

## Metodología

Nuestro estudio determinó la constante de la velocidad de reacción y para ello se asumió que la velocidad de desaparición del compuesto debida a la fotólisis y fotocatalisis directa siguió una cinética de orden uno, ya que la irradiación de fotones permaneció constante a lo largo del tiempo en el que desarrollamos el experimento, gracias a las lámparas empleadas.[14]

$$\frac{dc}{dt} = -k_d \cdot c \quad c = c_0 e^{-k_d \cdot t}$$

Donde:

- $c$  : Concentración del contaminante a un tiempo  $t$  (mol/dm<sup>3</sup>)
- $c_0$  : Concentración del contaminante a tiempo 0 (mol/dm<sup>3</sup>)
- $k_d$  : Constante de velocidad de primer orden (s<sup>-1</sup>)
- $t$  : Tiempo (s)

Paralelamente, para ajustar el modelo teórico a los datos se realizó un algoritmo de optimización no lineal monodimensional de un modelo cinético de orden uno, basado en la ecuación siguiente:[15]

$$A_t = A^\infty + (A_0 - A^\infty) e^{-k_1 t}$$

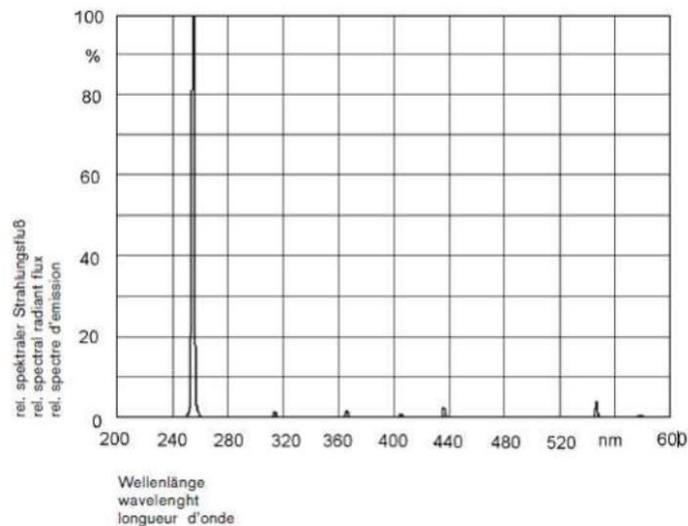


Figura 7. Líneas de emisión de la lámpara Heraeus TNN 15/35. Imágenes aportadas por el proveedor.

Determinamos el grado de degradación del antibiótico alcanzado tras el proceso de fotólisis y fotocátalisis, para ello se recurrimos a los equipos de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la UDC, donde se analizaron:

- TOC: Carbono Orgánico Total mediante un procedimiento interno P-SAI-UAA-23.
- TON: Nitrógeno Orgánico Total según procedimiento interno P-SAI-UAA-27 basado en la norma UNE-EN 12260:2004.

## PLAN DE TRABAJO

Durante el mes de febrero definimos el plan de trabajo y empezamos a recopilar información del antibiótico Trimetropim (propiedades químicas y estructurales, así como de seguridad en el laboratorio).

A finales del mes de febrero se hicieron los ensayos de fotocátalisis en fase oscura.

Durante el mes de marzo se hicieron experimentos de fotólisis con luz UV y con luz VIS.

Durante el mes de abril se hicieron estudios de fotocátalisis bajo luz solar y con lámpara de luz VIS.

En el mes de mayo se hizo un ensayo de fotólisis bajo luz solar y durante varias jornadas se trató de encontrar un método en el HPLC para detectar el Trimetropim con resultados infructuosos.

En el mes de junio se enviaron a analizar al SAI muestras para analizar el TOC y el TON.

Entre junio y agosto se completó la redacción de esta memoria.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estructura del Trimetropim

La fórmula molecular del Trimetropim es  $C_{14}H_{18}N_4O_3$ , su masa molecular es 290,32 g/mol, su solubilidad es 0,4 g/L y su pH es 6,16.

En la Figura 1 vemos que la estructura tiene un elevado grado de deslocalización electrónica, también que es susceptible a la oxidación y a la hidrólisis. También se observa que contiene algunos enlaces lábiles (C-N) que podrían reaccionar bajo fotólisis UV.

## Estudio Espectrofotométrico

Se realizó un análisis de la influencia del pH en el espectro de absorción del compuesto:

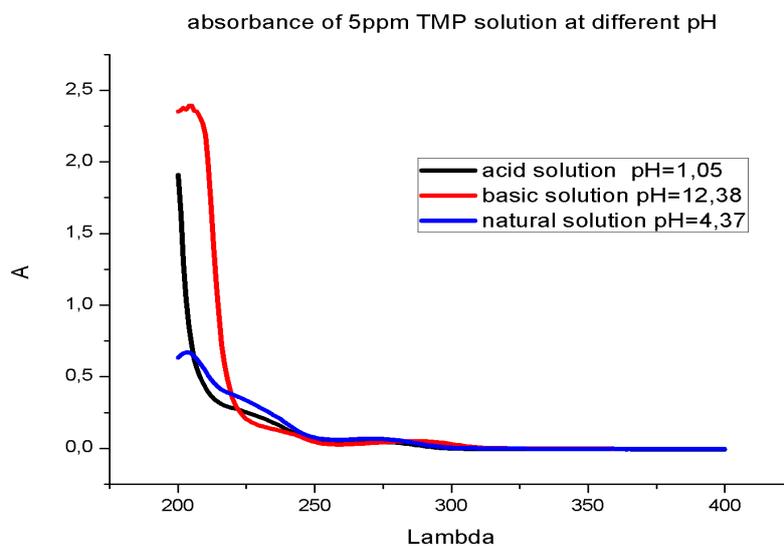


Figura 8. Espectro de absorción del Trimetropim a pH natural, ácido y básico. (Estudio realizado por Ciro Sorrentino)

Se escogieron las longitudes de onda de 220 y 270nm porque son los picos máximos que se observaron en el espectro de absorción representado en la Figura 8, y la longitud de onda de 254 nm se comprobó debido a que es la longitud de onda a la que emite la lámpara de los experimentos.

Posteriormente se comprobó que se cumple la Ley de Lambert-Beer ( $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$ ) [16] y aplicándola se dedujo que:

$$\varepsilon [220nm] = 66355 \pm 1076 M^{-1}cm^{-1}$$

$$\varepsilon [254nm] = 10802 \pm 563 M^{-1}cm^{-1}$$

$$\varepsilon [270nm] = 12433 \pm 141 M^{-1}cm^{-1}$$

Nuestros estudios se desarrollaron a pH natural.

## Fase oscura de la Fotocatálisis

El proceso de fotocatalisis en fase oscura se hizo en un matraz encamisado con baño termostatzado y agitación constante, según la fotografía siguiente:



*Figura 9. Montaje de la Fotocatálisis en fase oscura.*

Utilizamos 50 mL de disolución madre de Trimetropim de 5 ppm y añadimos el P25 en concentración 1g/L. Tuvimos que filtrar la muestra antes de medirla en el espectrofotómetro, para ello se utilizaron filtros de Nylon NY 0,45  $\mu\text{m}$  (previamente se comprobó que su uso no altera los resultados del espectro de absorción, es decir, que el filtro no retiene el componente que se pretende analizar).

Se realizaron medidas de Absorbancia frente a Longitud de onda, obteniendo los siguientes espectros a diferentes tiempos:

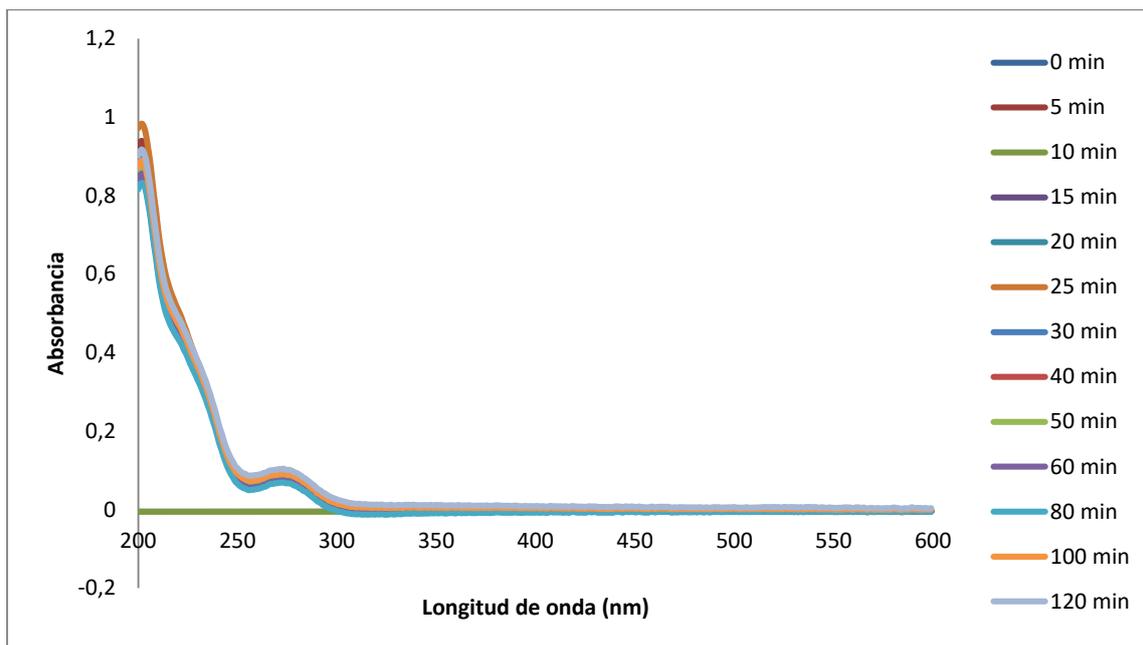


Figura 10. Espectros a diferentes tiempos de la Fotocatálisis en fase oscura.

En la Figura 10 se observa que prácticamente no decae el valor de la absorbancia a las longitudes de onda de 220 nm ni a 270 nm.

Si representamos la Absorbancia frente al tiempo a una longitud de onda de 270nm obtenemos:

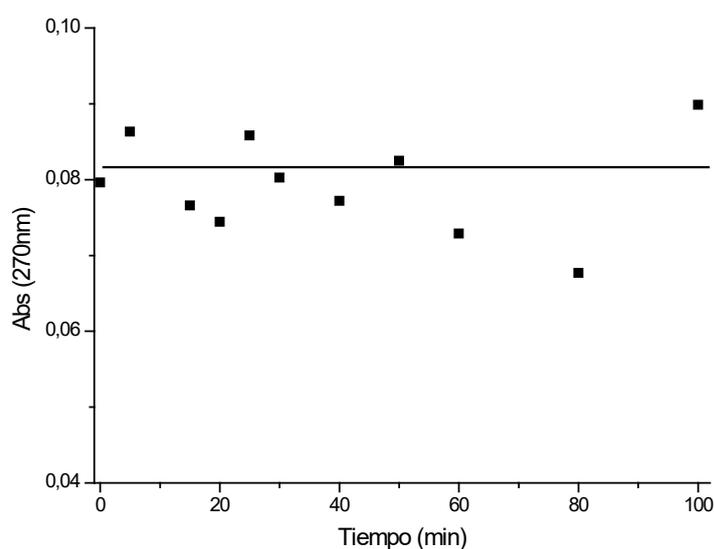


Figura 11. Cinética de la Fotocatálisis en Fase Oscura.

Examinando la Figura 11 podemos deducir que la concentración de Trimetropim se mantiene constante a lo largo del experimento, ya que prácticamente se mantiene el valor de la Absorbancia (por lo tanto, la concentración de Trimetropim) a lo largo del tiempo.

## Fase Luminosa de la Fotólisis y de la Fotocatálisis

### ▪ Fotólisis luz UV directa

Para este experimento se irradió con luz UV ( $\lambda=254$  nm) la muestra de 200 mL de Trimetropim (5ppm) en una atmósfera al 21% de  $O_2$ .

El montaje del proceso es el siguiente:



(a)

Figura 12. Reactor fotoquímico de inmersión

Representando el espectro resultante observamos que se produce la formación de unos fotoproductos, los cuales van desapareciendo con el transcurso del tiempo.

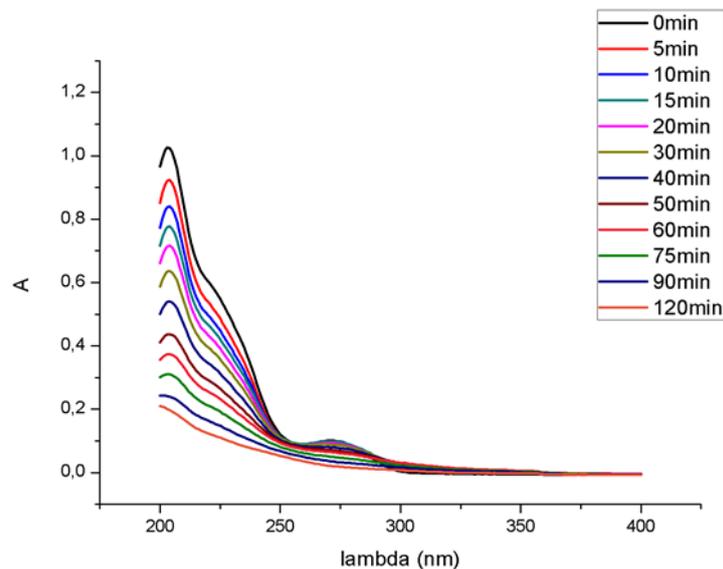


Figura 13. Espectros UV-VIS después de la irradiación con lámpara UV a 254nm y pH natural

Para observar la velocidad de la reacción recurrimos a los siguientes gráficos dónde vimos una tendencia de la absorbancia a  $\lambda=270$ nm que nos indicó cómo transcurrió la reacción.

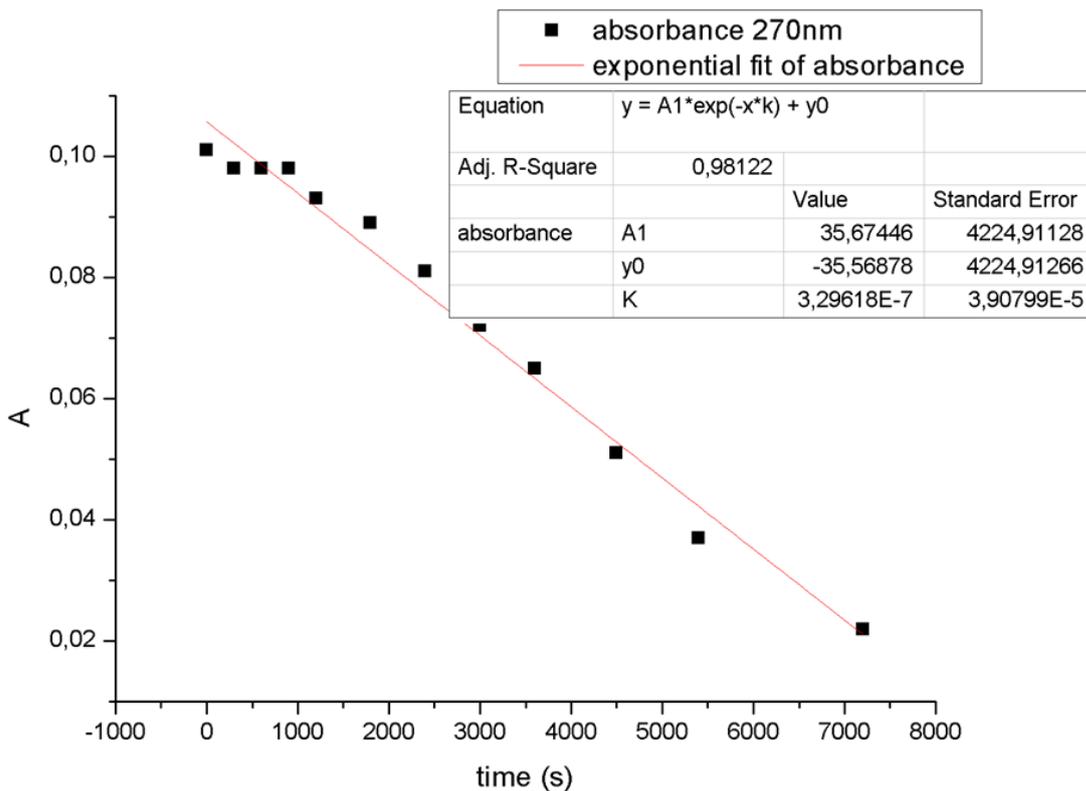


Figura 14. Cinética de degradación del TMP con lámpara UV a 254nm y pH natural

Después de evaluar los datos obtenidos, pudimos constatar la disminución de la concentración de Trimetropim después de la irradiación con luz UV.

▪ **Fotólisis luz VISIBLE directa**

Para este experimento se irradió con luz VISIBLE ( $\lambda=365\text{nm}$ ) la muestra de 200mL de Trimetropim (5ppm) en una atmósfera al 21% de oxígeno.

El montaje del proceso es el siguiente:



Figura 15. Montaje del reactor fotoquímico con la lámpara Visible. (Fotografía cedida por Fátima Zaaboul)

Una vez realizadas las medidas y representando los espectros resultantes, observamos:

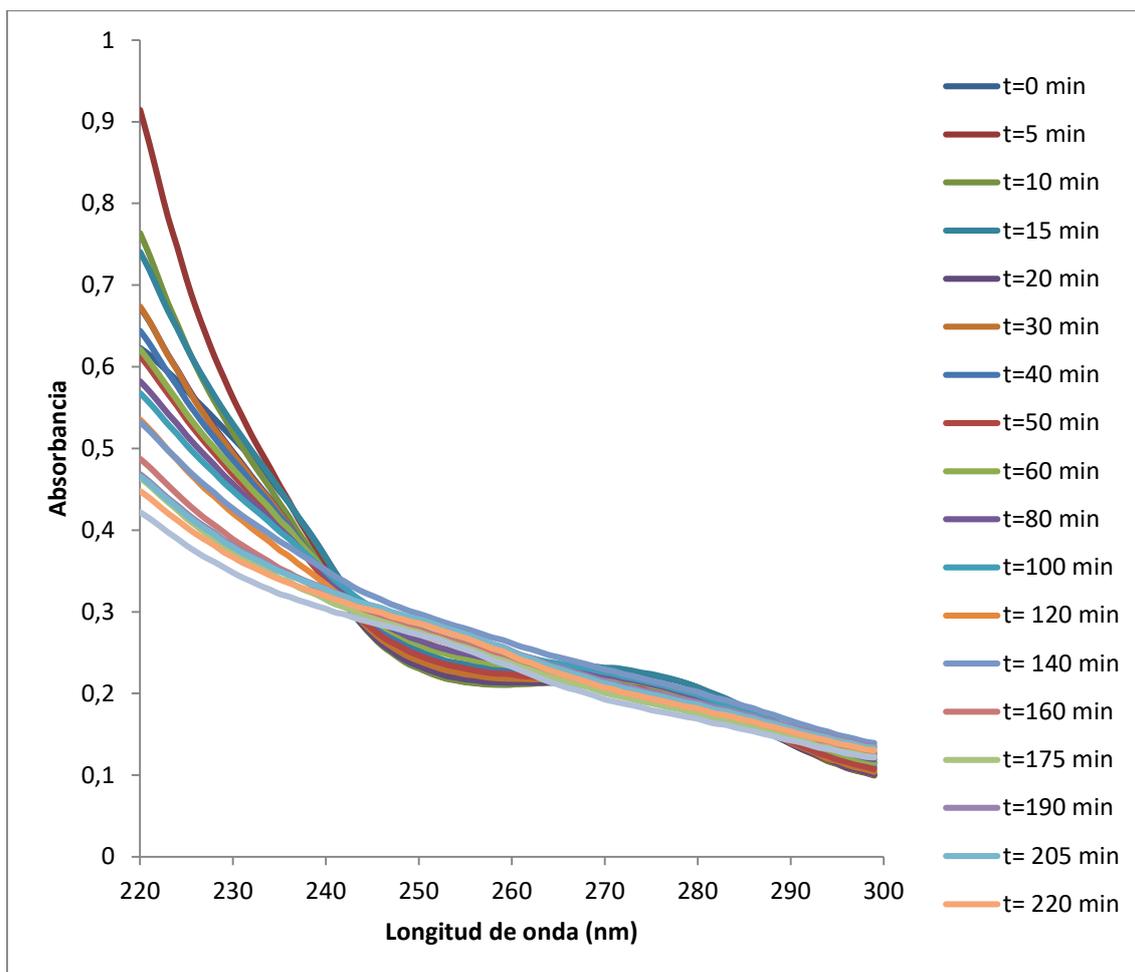


Figura 16. Espectros VIS después de la irradiación con lámpara visible a 365nm y pH natural

En la figura 16 se detectó una disminución gradual en los datos de absorbancia a 220 nm, pero no así a 270 nm.

Para describir la cinética de la reacción recurrimos a la siguiente gráfica donde se vemos un inapreciable decaimiento de la absorbancia en  $\lambda=270\text{nm}$ . Ello nos aportó datos sobre la velocidad de reacción.

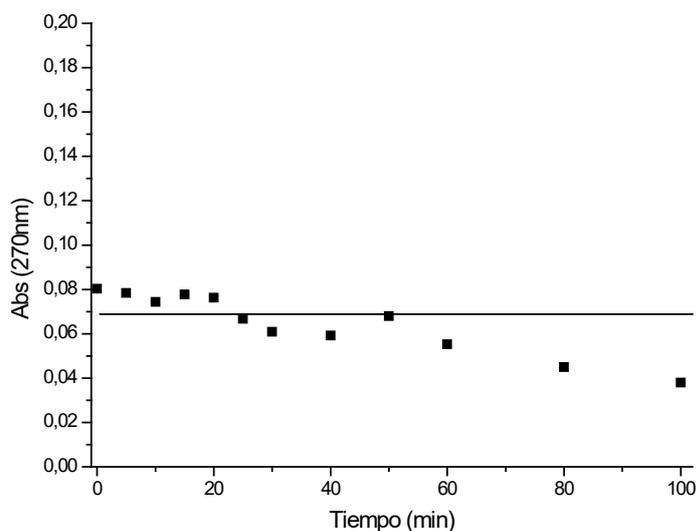


Figura 17. Cinética de degradación del TMP con lámpara VIS a 365nm y pH natural

Según lo observado en la Figura 17, asumimos que la concentración de Trimetropim permaneció prácticamente constante a lo largo del tiempo de este experimento.

#### ▪ Fotólisis luz SOLAR directa

Para el procedimiento se irradió con luz SOLAR la muestra de 200 mL de Trimetropim (5 ppm) en una atmósfera al 21% de oxígeno.

El montaje del proceso fue realizado en la terraza donde la muestra recibió directamente los rayos del sol durante el tiempo de realización del experimento.



Figura 18. Montaje de Fotólisis con luz solar de nuestra muestra a agitación constante (Imagen de Getty Images)

Una vez realizadas las medidas y representando los espectros resultantes, observamos lo siguiente:

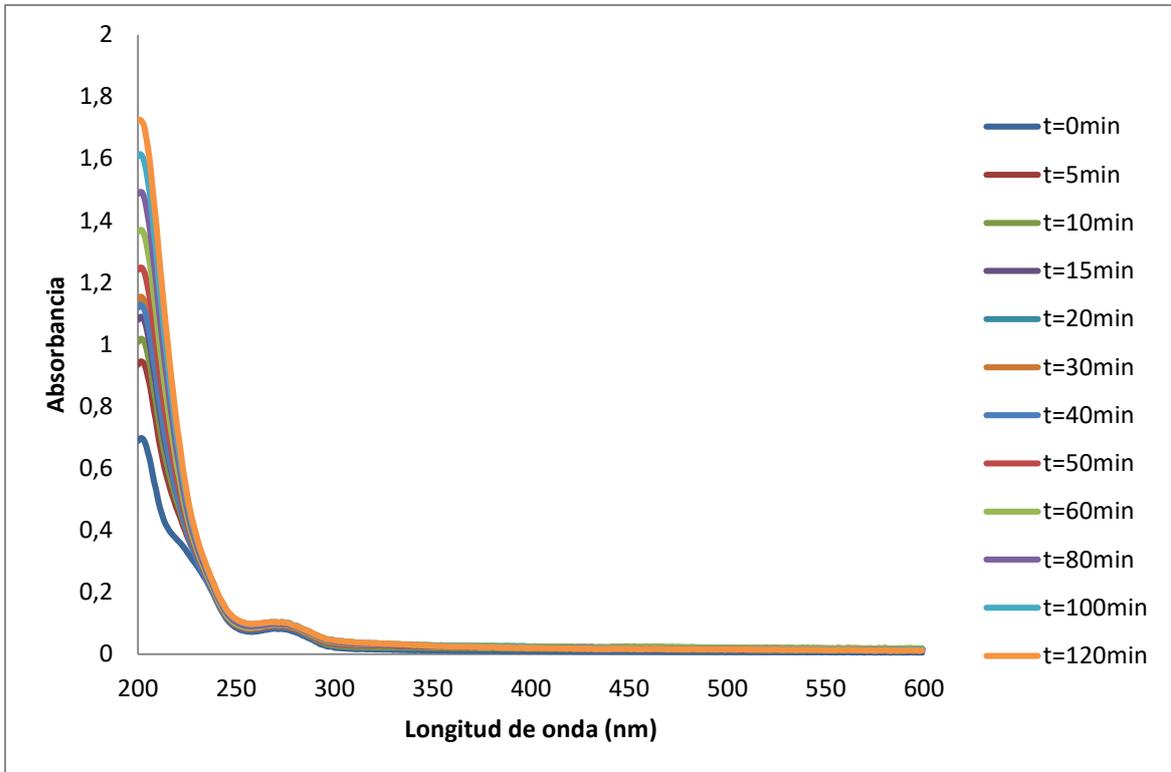


Figura 19. Espectros de fotólisis después de la irradiación con luz SOLAR y pH natural

En la Figura 19 vemos que el valor de la absorbancia a lo largo del tiempo prácticamente no varía.

Pero para conocer el comportamiento cinético representamos la absorbancia a  $\lambda=270\text{nm}$  frente al tiempo y vemos cómo varía.

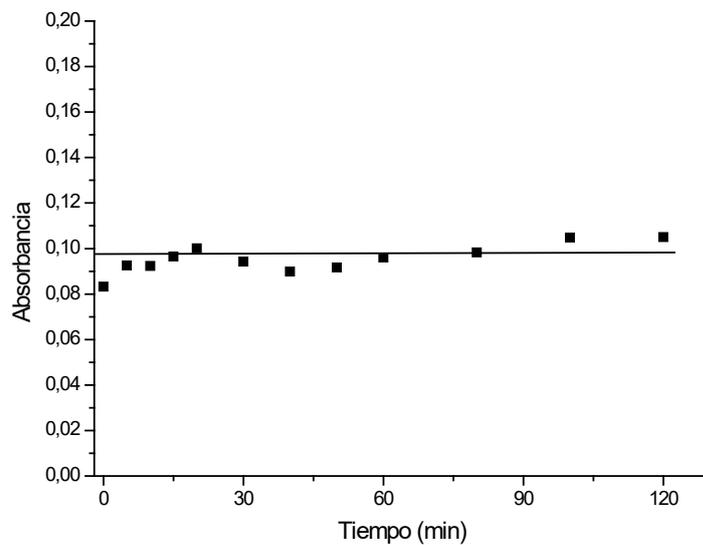


Figura 20. Cinética de degradación del TMP con luz SOLAR y pH natural

Al representar para conocer los datos cinéticos de la reacción vemos en la Figura 20 que la variación de absorbancia es prácticamente nula, la concentración de Trimetropim se mantiene a lo largo del tiempo.

#### ▪ Fotocatálisis luz VISIBLE

Para realizar dicho experimento se preparó el mismo montaje que para el experimento de Fotólisis con luz Visible, y a la muestra de 200 mL de Trimetropim (5 ppm) le añadimos 1 ppm de P25. Todo ello se realizó en una atmósfera al 21% de oxígeno.

Obtuvimos los siguientes espectros a diferentes tiempos:

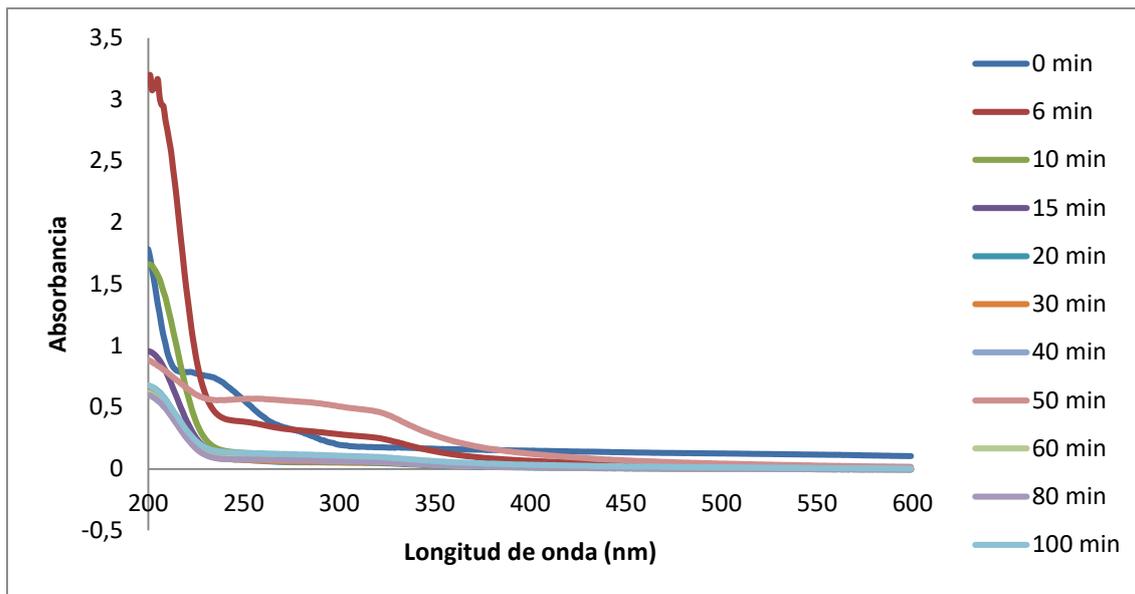


Figura 21. Espectros de fotocatálisis después de la irradiación con luz VISIBLE y pH natural

En la Figura 21 claramente se observó un decaimiento de la absorbancia tanto a 220 nm como a 270 nm, lo que nos indica que la concentración de Trimetropim ha disminuido en ese rango de tiempo.

Para conocer la velocidad de reacción y calcular la constante de velocidad recurrimos a la siguiente gráfica dónde se vuelve a ver la disminución de la absorbancia en  $\lambda=270\text{nm}$ .

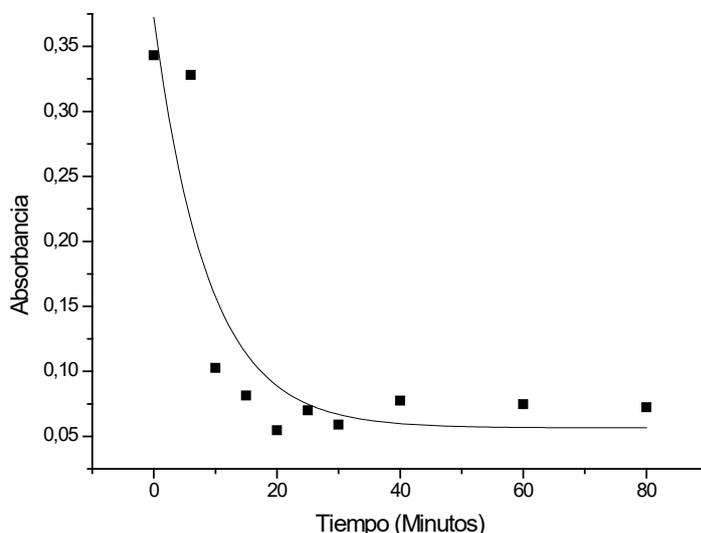


Figura 22. Cinética de degradación del TMP con luz SOLAR y pH natural

En la Figura 22 se vió que la velocidad de desaparición de Trimetropim sigue el modelo cinético de orden uno y obtuvimos el valor de la constante de  $k= 0,11\pm 0,04 \text{ min}^{-1}$ .

▪ **Fotocatálisis luz SOLAR directa**

Para éste experimento se irradió con luz SOLAR una muestra de 200 mL de Trimetropim (5 ppm) a la cual le añadimos 1ppm de P25, en una atmósfera al 21% de oxígeno.

El montaje del proceso fue igual al de la fotólisis con luz Solar y también fue realizado en la terraza dónde la muestra recibe directamente los rayos del sol durante todo el experimento.

Una vez realizadas las medidas de absorbancia y representando los espectros resultantes obtenemos:

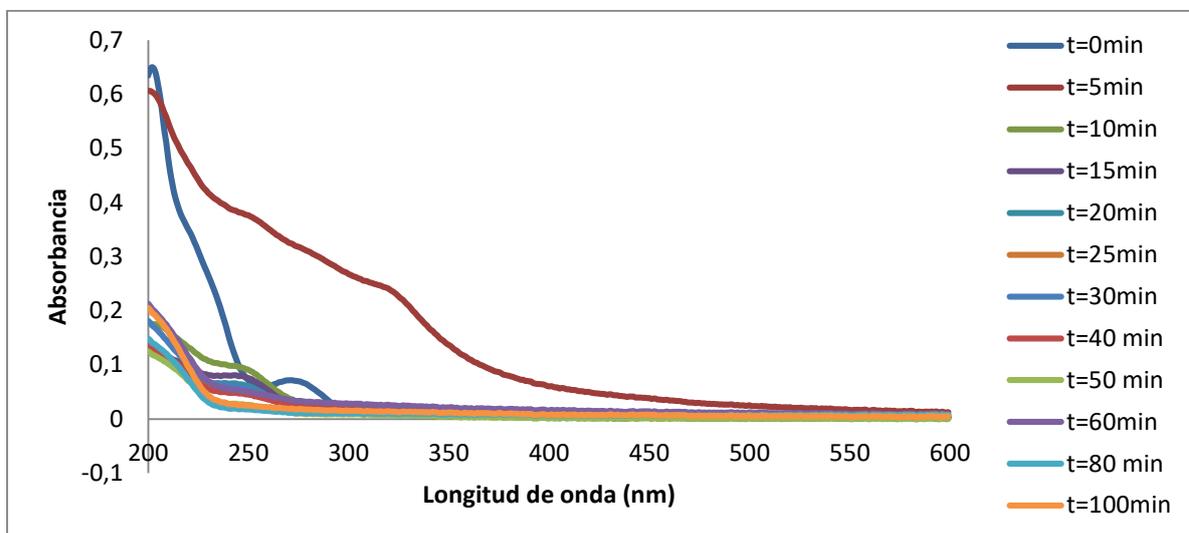


Figura 23. Espectros de fotocatalisis después de la irradiación con luz SOLAR y pH natural

En la Figura 23 se observó una disminución de la absorbancia tanto a 220 nm como a 270 nm, lo que nos indica que la concentración de Trimetropim ha disminuido en ese rango de tiempo.

Para conocer la velocidad de reacción y calcular la constante de velocidad recurrimos a la siguiente gráfica donde se vuelve a ver un decaimiento de la absorbancia en  $\lambda=270\text{nm}$ .

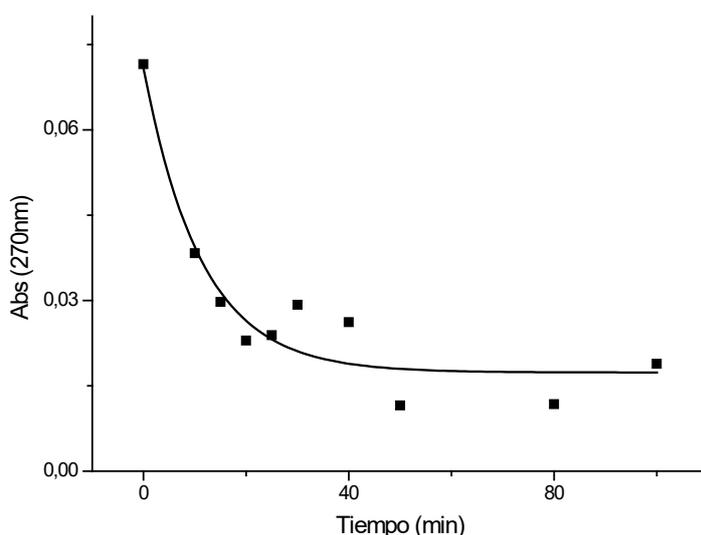


Figura 24. Cinética de degradación del TMP con luz SOLAR y pH natural

En la figura 24, vemos que la disminución de la absorbancia con el tiempo siguió el modelo de cinética de orden 1 y ajustando los datos al modelo obtuvimos el valor de la constante de  $k= 0,09\pm 0,02 \text{ min}^{-1}$ .

Procedimiento a 270 nm	k (min <sup>-1</sup> )
Fotocatálisis luz Visible	0,11±0,04
Fotocatálisis luz Solar	0,09±0,02

Figura 25. Constantes de velocidad obtenidas a raíz de los procedimientos realizados por Fotocatálisis.

En la Figura 25, observando ambos procesos de Fotocatálisis se ve que la realizada con luz Solar es más lenta que la Fotocatálisis con luz Visible, cuantificada en porcentaje hay una diferencia en la velocidad de reacción del 18,2%. Ello puede ser debido a que la luz solar es policromática y los fotones que emite se encuentran en diferentes longitudes de onda, en cambio la fotocatalisis con luz Visible se realiza con una lámpara que emite solo fotones en un rango de longitud de onda determinado, ello parece que hace más efectiva y rápida la reacción de degradación del Trimetropim.

## HPLC

Se procedió a realizar HPLC para seguir la degradación del Trimetropim, pero después de varias sesiones de trabajo no fuimos capaces de optimizar un método adecuado para la identificación del antibiótico. En los resultados obtenidos, o bien lográbamos picos demasiado anchos o muy próximos al frente del disolvente. No obstante, valoro positivamente lo que he aprendido en relación al uso del HPLC.

## TOC y TON

El Carbono Orgánico Total (TOC) se define como la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico.

El Nitrógeno Orgánico Total (TON) se define como la suma de todas las cantidades de las formas de nitrógeno presentes en nuestra muestra.

Se procedió al análisis del Carbono Orgánico Total (TOC) y del Nitrógeno Orgánico Total (TON) al final de cada proceso. En mi caso sólo conseguí muestra suficiente para analizar el resultado final de la Fotocatálisis con luz Solar.

<i>Muestra</i>	<i>TOC (mgC/L)</i>	<i>TON (mgN/L)</i>
Blanco	3,66	0,39
Trimetropim (5ppm)	30,9	20,8
Fotocatálisis luz Solar	2,32	1,30

*Figura 26. Datos de TOC y TON para la Fotocatálisis con luz Solar*

Según los datos que se presentan en la Figura 26, en la Fotocatálisis con luz Solar se obtiene una reducción del Carbono Orgánico Total en torno al 90%. Con respecto al Nitrógeno Orgánico Total también se consigue una reducción del 93%. Ello indica que el Trimetropim se degrada en un porcentaje muy elevado a los 100 minutos. Esto garantiza la eficacia del método.

## CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este trabajo realicé estudios de Fotólisis y Fotocatálisis del Trimetropim llegando a unos resultados que nos hacen concluir que:

- En la fase oscura del experimento se demostró que la muestra de Trimetropim en contacto con el P25 no se degrada.
- La Fotólisis del Trimetropim irradiado con diferentes haces de luz Solar y lámpara Visible no genera resultados para la degradación del mismo.
- La Fotólisis del Trimetropim irradiado con luz UV genera resultados positivos para la degradación del mismo.
- La Fotocatálisis del Trimetropim con P25 irradiado con luz solar y Visible, arroja resultados positivos para la degradación de dicho antibiótico. Siendo más rápida y eficaz la reacción utilizando la lámpara de luz Visible.
- El análisis de TOC y TON para la fotocatalisis con luz solar nos revela una reducción superior al 90% con respecto a la muestra de partida de los valores de TOC y TON. Por tanto, se produce una mineralización prácticamente total del antibiótico.

## CONCLUSIÓNS

Durante o desenrolo deste traballo realicei estudos de Fotólise e Fotocatálise do Trimetropim, chegando a uns resultados cos que se pode concluir que:

- Na fase escura do experimento demostrouse que a mostra de Trimetropim, en contacto co P25 non se degrada.
- A Fotólise do Trimetropim irradiado con diferentes raios de luz Solar e lámpada Visible non xeran resultados de degradación do mesmo.
- A Fotólise do Trimetropim irradiado con luz UV xera resultados positivos para a degradación do mesmo.
- A Fotocatálise do Trimetropim con P25 irradiado con luz Solar e luz Visible, lanza resultados positivos para a degradación de dito antibiótico. Sendo mais rápida e eficaz a reacción utilizando a lámpada de luz Visible.
- O análise de TOC y TON para a fotocatalise con luz Solar revelanos unha redución superior al 90% con respecto á mostra de partida dos valores de TOC y TON. Polo tanto prodúcese unha mineralización prácticamente total do antibiótico.

## CONCLUSIONS

During the development of this work, I carried out studies on Photolysis and Photocatalysis of Trimethoprim, reaching some results that lead us to the following conclusions:

- The dark phase of the experiment showed Trimethoprim does not degrade in contact with P25.
- The Photolysis of Trimethoprim irradiated with different beams of Sunlight and Visible lamp does not generate results for its degradation.
- The Photolysis of Trimethoprim irradiated with UV light generates positive results for its degradation.
- The Photocatalysis of Trimethoprim with P25 irradiated with Sunlight and Visible light issues positive results for the degradation of such antibiotic. The reaction is faster and more effective when using a Visible light lamp.
- The analysis of TOC and TON for photocatalysis with Sunlight reveals a reduction greater than 90% with respect to the starting sample values of TOC and TON. Therefore, practically total mineralization of the antibiotic occurs.

## BIBLIOGRAFÍA

Todos los enlaces web citados a continuación tienen como última fecha de visita el día 08.09.2023

[1] Reinoso Carrasco, J.C., Serrano Delgado, C.Y., Orellana Cobos, D.F.; Contaminantes emergentes y su impacto en la salud; Revista de la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Cuenca, Vol. 35, nº 2, pp. 55-59, dic. 2017; Universidad de Cuenca, Ecuador.

[2] <https://es.euronews.com/2019/05/30/detectan-contaminacion-por-antibioticos-en-rios-de-todo-el-mundo#:~:text=El%2065%25%20de%20los%20grandes%20r%C3%ADos%20del%20mundo%20est%C3%A1n%20contaminados%20con%20antibi%C3%B3ticos,-Pescadores%20en%20el&text=La%20primera%20investigaci%C3%B3n%20global%20sobre,creciente%20resistencia%20de%20las%20bacterias.https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/contaminacion-del-agua>

[3] Manahan, S.E.; Introducción a la química ambiental; 1ª Ed., 2006; Reverte.

[4] <https://www.phytocontrol.com/es/vigilancia-reglamentaria/actualizacion-en-2020-de-la-lista-de-la-ue-de-sustancias-sometidas-a-vigilancia-en-el-ambito-de-la-politica-de-aguas/>

[5] <https://www.lecturio.com/es/concepts/sulfonamidas-y-trimetoprim/>

[6] <https://www.aquaductoingenieria.es/plantilla-de-noticias/>

[7] Paula Martínez Lafuente (2021). Estudio de la Fotodegradación de Sulfametoxazol en aguas

[8] Boukhatem, H., Khalaf, H., Djouadi, L., González, F.V., Navarro, R.M., Santaballa, J.A., Canle, M.; Photocatalytic activity of mont-La (6%)-Cu<sub>0.6</sub>Cd<sub>0.4</sub>S catalyst for phenol degradation under near UV Visible light irradiation; Applied Catalysis B, Environmental, Vol. 211, pp. 114-125, 2017; Elsevier B.V.

[9] <https://www.cienciared.es/blogs/1722/Degradaci%C3%B3n-de-Compuestos-T%C3%B3xicos-con-fotocatalizadores>

[10] Canle, M., Fernández, M.I., Martínez, C., Santaballa, J.A.; (Re)Greening photochemistry: using light for degrading persistent [1] pollutants; Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, nº 11, pp. 213–221, 2012; Springer Science + Business Media B.V.

[11] Martínez, C., Canle, M., Fernández, M.I., Santaballa, J.A., Faria, J.; Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase Composites; Applied Catalysis B: Environmental, nº 102, pp. 563–571, 2011; Elsevier B.V.48

[12] <https://www.redalyc.org/journal/3090/309061220006/html/>

[13] Garcés Giraldo, L.F., Mejía Franco, E.A., Santamaría Arango, J.J.; La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales; Rev. Lasallista de Investigación, Vol. 1, n°1, pp. 83-92, jun. 2004; Corp. Univ. Lasallista, Colombia.

[14] P. W. Atkins, J. de Paula (2008). Química Física, 8ª Ed.. Panamericana

[15] P. L. Brezonik (1994). Chemical Kinetics and Process Dynamic in Aquatic Systems.. Lewis Publishers

[16] Levine I. N. (2004). Fisicoquímica 5ª ed.. McGraw-Hill, Madrid