



UNIVERSITAT  
ROVIRA i VIRGILI

Edar Bens,sa    
UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**ESTUDIO DE LA  
FOTODEGRADACIÓN DE  
SULFAMETOXAZOL EN AGUAS**

**Paula Martínez Lafuente**

**TRABAJO FINAL DE GRADO BIOTECNOLOGÍA**

Tutora académica:

Cristina Reguant Miranda, Dep. de Bioquímica y Biotecnología, [cristina.reguant@urv.cat](mailto:cristina.reguant@urv.cat)

En cooperación con: EDAR-Bens SA (A Coruña)

Supervisores:

Carlos Enrique Lamora Suárez (EDAR-Bens SA), [clamora@edarbens.es](mailto:clamora@edarbens.es)

Prof. Moisés Canle López (Universidad de A Coruña), [moises.canle@udc.es](mailto:moises.canle@udc.es)

Fecha de convocatoria: Junio 2021

Yo, *Paula Martínez Lafuente*, con DNI 49330366N, soy concedora de la guía de prevención del plagio en la URV *Prevención, detección y tratamiento del plagio en la docencia: guía para estudiantes* (aprobada en julio de 2017) (<http://www.urv.cat/ca/vida-campus/serveis/crai/que-us-oferim/formacio-competencies-nuclears/plagi/>) y afirmo que este TFG no constituye ninguna de las conductas consideradas como plagio para la URV.

Tarragona, 3 de junio de 2021



## AGRADECIMIENTOS

A todas las personas que me apoyaron e hicieron posible que este Trabajo haya culminado con éxito.

A mi tutor de prácticas, Carlos Lamora, y a Francisco Pérez, por orientarme hacia este proyecto y darme la oportunidad de conocer la EDAR de Bens.

A Margarita Poza, por permitirme visitar el gran proyecto “COVIDBENS” que dirige en el Complejo Hospitalario Universitario de A Coruña (CHUAC).

Muy especialmente a Moisés Canle y Zeny Marín por su paciencia y dedicación compartiendo conmigo sus conocimientos, por poner a mi disposición un excelente laboratorio y por ayudarme a realizar mis prácticas y este TFG.

También a la URV y a todos sus docentes, que me han acompañado durante estos cuatro años de carrera.

A todos mis amigos de la vida y de la facultad, por el apoyo y el ánimo recibidos.

Y, finalmente, a mi familia, por su apoyo incondicional y por darme las fuerzas necesarias para seguir hasta el final.

A todos, de todo corazón, muchas gracias.

Paula Martínez Lafuente

# ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABLAS.....	8
EDAR Bens. SA. en colaboración con Universidad de A Coruña.....	9
RESUMEN.....	10
PALABRAS CLAVE.....	10
1 INTRODUCCIÓN .....	11
2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y FUNDAMENTOS.....	11
2.1 Problemática ambiental.....	11
2.1.1 Contaminantes orgánicos .....	12
2.1.2 Sulfametoxazol.....	13
2.2 Eliminación de contaminantes en aguas.....	13
2.2.1 Eliminación de contaminantes en depuradoras .....	13
2.2.2 Procesos de oxidación avanzada .....	14
3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	16
3.1 Hipótesis.....	16
3.2 Objetivos .....	16
4 METODOLOGÍA .....	17
4.1 Reactivos y disolventes.....	17
4.1.1 Preparación de las disoluciones de Sulfametoxazol.....	17
4.2 Equipos y proceso experimental .....	17
4.2.1 Espectrofotómetro .....	17
4.2.2 Experimentos de fotólisis UV directa .....	17
4.2.3 Experimentos de fotocátalisis con luz solar .....	19
4.2.4 pH-metro .....	19
4.2.5 Técnicas cromatográficas.....	19
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
5.1 Estructura Sulfametoxazol .....	20

5.2	Estudio espectrofotométrico.....	21
5.3	Fotólisis UV directa .....	23
5.4	Fotocatálisis luz solar.....	36
5.5	TOC, TON y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	43
5.5.1	Fotólisis directa .....	43
5.5.2	Fotocatálisis y fotólisis con luz solar .....	44
5.6	HPLC-MS .....	45
6	CONCLUSIONES .....	46
7	BIBLIOGRAFÍA.....	47
	AUTOEVALUACIÓN .....	49

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del funcionamiento de una EDAR (Imagen obtenida de [11]).....	14
Figura 2. Principio de funcionamiento de la fotocatalisis heterogénea [17]. .....	16
Figura 3. (a): Imagen de la configuración del reactor fotoquímico de inmersión y (b): esquema (Imágenes obtenidas del proveedor).....	18
Figura 4. Líneas de emisión de la lámpara Hg de baja presión Heraeus TNN 15/32 (Imagen obtenida del proveedor).....	18
Figura 5. Estructura del Sulfametoxazol [21]. .....	20
Figura 6. Estudio espectrofotométrico del Sulfametoxazol a distintos pH. ....	21
Figura 7. Ley de Lambert-Beer para el Sulfametoxazol en disolución acuosa ( $\lambda=265$ nm) .....	22
Figura 8. Ley de Lambert-Beer para el Sulfametoxazol en disolución acuosa ( $\lambda=254$ nm) .....	22
Figura 9. Evolución espectros UV-Vis con el tiempo de irradiación UV a 254 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $pH_{natural}=3,5$ . 21% $O_2$ .....	23
Figura 10. Seguimiento de fotodegradación a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $pH_{natural}=3,5$ . 21% $O_2$	24
Figura 11. Seguimiento de fotodegradación a 248 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $pH_{natural}=5,3$ . 21% $O_2$	24
Figura 12. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $t=0$ s, antes de irradiación UV a 254nm. $pH_{natural}=3,5$ . 21% $O_2$ .....	25
Figura 13. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $t=1$ min tras radiación UV a 254 nm. $pH_{natural}=3,5$ . 21% $O_2$ .....	25
Figura 14. Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=2,215$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. 21% $O_2$ .....	26
Figura 15. Cinética del fotoproducto 2 ( $t_r=2,440$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. 21% $O_2$ .....	26
Figura 16. Cinética del fotoproducto 3 ( $t_r=3,845$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. 21% $O_2$ .....	26
Figura 17. Cinética del fotoproducto 4 ( $t_r=4,688$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. 21% $O_2$ .....	27
Figura 18. Evolución espectros UV-Vis con el tiempo de irradiación UV a 254 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $pH_{natural}=3,5$ . Atmósfera saturada de $N_2$ .....	28
Figura 19. Seguimiento de fotodegradación a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $pH_{natural}=3,5$ . Atmósfera saturada de $N_2$ .....	28
Figura 20. Seguimiento de fotodegradación a 248 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $pH_{natural}=3,5$ . Atmósfera saturada de $N_2$ .....	29
Figura 21. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $t=0$ s antes de irradiación UV a 254 nm. $pH_{natural}=3,5$ . Atmósfera saturada de $N_2$ .....	29

Figura 22. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $t = 1$ min tras radiación UV a 254 nm. $pH_{natural}= 3,5$ . Atmósfera saturada de $N_2$ .....	29
Figura 23. Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=2,165$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de $N_2$ .....	30
Figura 24. Cinética del fotoproducto 2 ( $t_r=2,593$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de $N_2$ .....	30
Figura 25. Cinética del fotoproducto 3 ( $t_r=3,853$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de $N_2$ .....	31
Figura 26. Cinética del fotoproducto 4 ( $t_r=4,770$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de $N_2$ .....	31
Figura 27. Evolución espectros UV-Vis con el tiempo de irradiación UV a 254 nm. $[SMX]_0= 5$ ppm. $pH_{natural}= 3,5$ . Atmósfera saturada de $O_2$ .....	32
Figura 28. Seguimiento de fotodegradación a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $pH_{natural}= 3,5$ . Atmósfera saturada de $O_2$ .....	33
Figura 29. Seguimiento de fotodegradación a 248 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $pH_{natural}= 3,5$ . Atmósfera saturada de $O_2$ .....	33
Figura 30. Cromatograma de HPLC con detección a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $t= 0$ s antes de irradiación UV a 254nm. $pH_{natural}= 3,5$ . Atmósfera saturada de $O_2$ .....	34
Figura 31. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $t= 1$ min tras radiación UV a 254 nm. $pH_{natural}= 3.5$ . Atmósfera saturada de $O_2$ .....	34
Figura 32. Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=2,023$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de $O_2$ .....	34
Figura 33. Cinética del fotoproducto 2 ( $t_r=2,308$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de $O_2$ .....	35
Figura 34. Cinética del fotoproducto 3 ( $t_r=3,843$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de $O_2$ .....	35
Figura 35. Cinética del fotoproducto 4 ( $t_r=4,598$ min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de $O_2$ .....	36
Figura 36. Evolución espectros luz solar – fotocátalisis. $[SMX]_0= 5$ ppm, 150 g/L fotocatalizador. $pH_{natural}= 3,5$ . 21% $O_2$ .....	37
Figura 37. Seguimiento de fotodegradación a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm, 150 g/L fotocatalizador. $pH_{natural}= 3,5$ . 21% $O_2$ .....	37
Figura 38. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm, 150 g/L fotocatalizador. $t = 0$ s antes de irradiación con luz solar. $pH_{natural}= 3,5$ . 21% $O_2$ .....	38
Figura 39. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm, 150 g/L fotocatalizador. $t= 45$ min tras exposición a la luz solar. $pH_{natural}= 3,5$ .....	38
Figura 40. Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=2,305$ min) de fotocátalisis con luz solar.....	38

Figura 41. Cinética del fotoproducto 2 ( $t_r=2,427$ min) de fotocatalisis con luz solar.....	39
Figura 42. Cinética del fotoproducto 3 ( $t_r=4,248$ min) de fotocatalisis con luz solar.....	39
Figura 43. Cinética del fotoproducto 4 ( $t_r=4,765$ min) de fotocatalisis con luz solar.....	40
Figura 44. Imagen de los experimentos con luz solar. ....	41
Figura 45. Evolución espectros luz solar - fotólisis. $[SMX]_0= 5$ ppm. $pH_{natural}= 3,5$ . 21% $O_2$ ....	41
Figura 46. Seguimiento de fotodegradación a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $pH_{natural}= 3,5$ . 21% $O_2$	41
Figura 47. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $t= 0$ s antes de irradiación con luz solar. $pH_{natural}= 3,5$ . 21% $O_2$ .....	42
Figura 48. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm. $[SMX]_0=5$ ppm. $t= 30$ min tras irradiación con luz solar. $pH_{natural}= 3,5$ . 21% $O_2$ .....	42
Figura 49. Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=4,722$ min) de fotólisis con luz solar.....	43

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Constantes de velocidad obtenidas de fotólisis 21% O <sub>2</sub> .....	27
Tabla 2. Constantes de velocidad obtenidas de fotólisis en atmósfera saturada de N <sub>2</sub> .....	31
Tabla 3. Constantes de velocidad obtenidas de fotólisis en atmósfera saturada de O <sub>2</sub> .....	36
Tabla 4. Constantes de velocidad obtenidas de fotocatalisis con luz solar. ....	40
Tabla 5. Constantes de velocidad obtenidas de fotólisis con luz solar.....	43
Tabla 6. Resultado TOC, TON y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> de fotólisis directa 21% O <sub>2</sub> .....	43
Tabla 7. Resultados TOC y TON de fotólisis directa en atmósfera saturada de O <sub>2</sub> .....	44
Tabla 8. Resultados TOC y TON de fotocatalisis y fotólisis con luz solar. 21% O <sub>2</sub> .....	44
Tabla 9. Fotoproductos identificados y los experimentos en que fueron detectadas. ....	45

## **EDAR Bens. SA. en colaboración con Universidad de A Coruña**

En el año 1997 fueron declaradas de interés general del Estado (Ley 22/1997) las obras de “Mejora de la depuración y vertido de A Coruña”. El objetivo era dotar a los municipios de A Coruña, Arteixo, Cambre, Culleredo y Oleiros de un verdadero sistema de depuración que tratase sus aguas residuales con garantía, permitiendo cumplir las exigencias de las Directivas de la Unión Europea sobre calidad de las aguas. La EDAR de Bens y fue adjudicada en junio de 2004 a la UTE constituida por Ferrovial Agromán, S.A. y Cadagua, S.A. La asistencia técnica a la dirección de obra corrió a cargo de Noega Ingenieros, S.L. y Vaico Ingenieros Consultores, S.A. La EDAR comenzó a funcionar en 2013, y depura cada día 130.000 metros cúbicos de aguas residuales, que antes se vertían directamente al mar, con las consecuencias ecológicas que de ello se derivaba.

Edar Bens SA es la primera empresa supramunicipal en Galicia. Se encarga de la depuración de las aguas residuales de los cinco municipios citados del área metropolitana de A Coruña, que suman más de 400000 habitantes, apostando siempre por la sostenibilidad, el respeto al medio ambiente y la optimización de costes.

Edar Bens SA tiene numerosos proyectos de investigación con la Universidad de A Coruña, entre los que destacan *Ovalpipe*, *CovidBens* y *Monitorización y sensorización de contaminantes orgánico emergentes en EDAR Bens S.A. (BENS-REWAPO\_2)*, proyecto este último en el que se enmarca este TFG. Cabe destacar el proyecto COVIDBENS, iniciado en abril de 2020, cuyo principal objetivo es el seguimiento de la pandemia del coronavirus SARS-CoV-2 a partir de los análisis realizados sobre las aguas residuales dirigidas a la planta de tratamiento Edar Bens.

## RESUMEN

Existen numerosas evidencias sobre la presencia de residuos de fármacos y otras sustancias contaminantes en aguas, tanto residuales como limpias para consumo humano. Entre dichos residuos se encuentran los contaminantes persistentes, compuestos que, mayoritariamente, se vierten al agua sin ningún tipo de regulación o con regulaciones laxas, y permanecen en el medio por largos períodos de tiempo. Entre las posibles vías de entrada se encuentran los vertidos domésticos, como la excreción, e industriales.

Este es un problema grave de cara al futuro, y requiere el control, la detección y la eliminación de dichas sustancias. Para ello se han desarrollado nuevos métodos de análisis que han permitido identificar estas sustancias para alertar de su presencia, y estimar el impacto que provocan en el medio.

En este Trabajo de fin de Grado se estudia la aplicación de una tecnología química como posible solución para la detección y degradación de Sulfametoxazol, antibiótico comúnmente usado para tratar infecciones bacterianas causadas por bacterias gram positivas y gram negativas. Los antibióticos son objeto de especial preocupación, debido a los riesgos asociados al desarrollo de microorganismos resistentes a los mismos. La evaluación de riesgos asociados a estos contaminantes es una prioridad actual en el campo de las aguas y existe una tendencia creciente favorable a incluir estos compuestos en la legislación sobre calidad de las aguas. En este sentido, el compuesto estudiado está incluido en la lista de observación de contaminantes del medio acuoso de la U.E. (*Watch list*, abreviadamente WL) de la U.E.

## PALABRAS CLAVE

Contaminación difusa, Sulfametoxazol, fotodegradación, fotólisis, fotocátalisis, HPLC.

## **1 INTRODUCCIÓN**

El agua es un elemento vital del planeta debido a su función esencial en los procesos biológicos y a su importancia como elemento fundamental de desarrollo. En los últimos años se ha observado una creciente preocupación mundial por los temas referidos a la calidad del agua y por otros factores que afectan a esta. El desarrollo demográfico e industrial ha provocado un incremento de la contaminación de los recursos hídricos, cuya cantidad y calidad cada día se ven más amenazadas.

Los contaminantes detectados en aguas residuales son persistentes y resisten en gran medida a cualquier tipo de degradación. Un ejemplo de contaminante son los antibióticos como el Sulfametoxazol, medicamento antibacteriano utilizado para tratar infecciones agudas. En este contexto, se pretende reducir y /o eliminar estos contaminantes, ya que suponen un problema para la salud humana y son perjudiciales para el medio ambiente. Con tal motivo se investigan procesos de oxidación avanzada, tales como la fotólisis directa y la fotocatálisis [1] [2].

## **2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y FUNDAMENTOS**

### **2.1 Problemática ambiental**

La degradación ambiental, reconocida como un problema mundial, ha motivado que se adopten medidas dirigidas a reducir la contaminación del agua y a paliar los efectos de los residuos peligrosos vertidos o tratados inadecuadamente [3]. En los últimos años, el desarrollo y la industrialización han aumentado preocupantemente la contaminación hídrica, convirtiéndose en una amenaza para la salud humana actual y para la de las generaciones futuras. Los recursos de agua potable han sido dañados hasta un nivel alarmante en un período muy corto de tiempo [4].

Actualmente, una de las mayores preocupaciones sobre la seguridad del agua es la presencia potencial de contaminantes, procedentes de fuentes industriales, agrícolas, domésticas y de la escorrentía urbana. Las aguas residuales industriales contienen gran cantidad de contaminantes que actúan de forma compleja sobre el medio ambiente, afectando al desarrollo natural de los ecosistemas por el cambio de sus condiciones físico-químicas [5]. Estas aguas han sido tradicionalmente tratadas por métodos convencionales, aunque su efectividad se está viendo seriamente limitada en los últimos años por las dificultades que impone la presencia de contaminantes en el medio. Entre ellas se encuentran el mayor conocimiento del impacto de los contaminantes en el ambiente, la disminución de la disponibilidad de agua limpia, y el aumento de la demanda tanto humana como industrial, que genera mayores caudales de agua residual a tratar. La creciente demanda ambiental para la descontaminación de aguas residuales de la industria ha impulsado en los últimos años nuevas tecnologías, cuya aplicación atiende a factores

fundamentales como la naturaleza y las propiedades físico-químicas del sistema, la viabilidad de la reutilización, la economía y la eficiencia de los procesos y sus rangos de aplicación [6].

### **2.1.1 Contaminantes orgánicos**

Las aguas residuales de origen doméstico, comercial o industrial, contienen una amplia variedad de contaminantes, incluyendo los orgánicos. Algunos de estos se eliminan en los procesos primarios y secundarios de tratamiento de aguas residuales, mientras que otros resisten la degradación y no se eliminan eficazmente.

Las aguas residuales incorporan compuestos farmacéuticos a consecuencia de la ingestión humana y al ser indebidamente vertidos cuando caducan. Se han medido concentraciones de productos farmacéuticos comunes de hasta 1 µg/L en el agua de ríos. Aunque estos son valores relativamente bajos, preocupan a largo plazo los efectos toxicológicos en los organismos vivos y el efecto combinado de la exposición a múltiples compuestos, en particular los antibióticos.

La utilización de antibióticos con fines clínicos, agrícolas o ganaderos favorece la selección y supervivencia de microorganismos resistentes. Algunos autores han demostrado que la reducción de la carga de antibióticos en los ecosistemas naturales también puede reducir la resistencia a aquellos. La situación real, no obstante, es más compleja ya que, aun disminuyendo la incidencia de la resistencia, esta disminución es lenta y parte de la población permanece resistente. Muestra de ello es que se ha detectado la presencia de los mismos genes de resistencia en ambientes que incluyen poblaciones remotas de humanos y animales sin una exposición conocida a los antibióticos, lo que podría indicar una alta prevalencia de resistencia a pesar de no recibir ningún antibiótico. Esto contrasta con el hecho de que el grado de resistencia a los antibióticos en las comunidades bacterianas de un entorno dado se relaciona con frecuencia con las actividades antropogénicas, por lo que en áreas con actividad humana limitada se debería esperar que las bacterias contuviesen pocos genes de resistencia a los antibióticos [7].

Lo que ha despertado una mayor preocupación con respecto a estos fármacos ha sido su hallazgo en aguas potables, posibilitando su bioacumulación y biomagnificación [8]. A diferencia de otros contaminantes, los fármacos son muy persistentes en el medio y sus propiedades físico-químicas facilitan la captación y posterior bioacumulación en diferentes organismos. En general, el paso de estos productos farmacéuticos a través de los sistemas biológicos no garantiza su total biotransformación, lo que provoca un incremento de su concentración en los niveles de la cadena trófica condicionando su distribución y biomagnificación [9]. Estos compuestos se diseñan para reaccionar metabólicamente, incorporándose a rutas bioquímicas, pero no para hidrolizarse u oxidarse. Además, deben ser solubles en medio acuoso, lo que habitualmente implica una importante polaridad. Por este motivo, suelen quedarse retenidos sobre sedimentos u otros medios con superficie polar, lo que origina su acumulación y reduce su reactividad.

### **2.1.2 Sulfametoxazol**

Este trabajo se basa en el estudio del Sulfametoxazol, un antibiótico incluido en la Lista de Vigilancia de Aguas Superficiales (*Watch List*, abreviadamente WL) de la U.E [10]. La WL, en virtud de la Directiva marco del agua (WFD), es un mecanismo para obtener datos de seguimiento de alta calidad en la Unión sobre sustancias y contaminantes emergentes que pueden suponer un riesgo para el medio acuático o a través de él. Antibióticos como el Sulfametoxazol se detectan con frecuencia en el agua y, además de ser tóxicos, pueden contribuir a la propagación y persistencia de la resistencia a los antimicrobianos (RAM) [10].

## **2.2 Eliminación de contaminantes en aguas**

### **2.2.1 Eliminación de contaminantes en depuradoras**

#### **2.2.1.1 Funcionamiento de una EDAR**

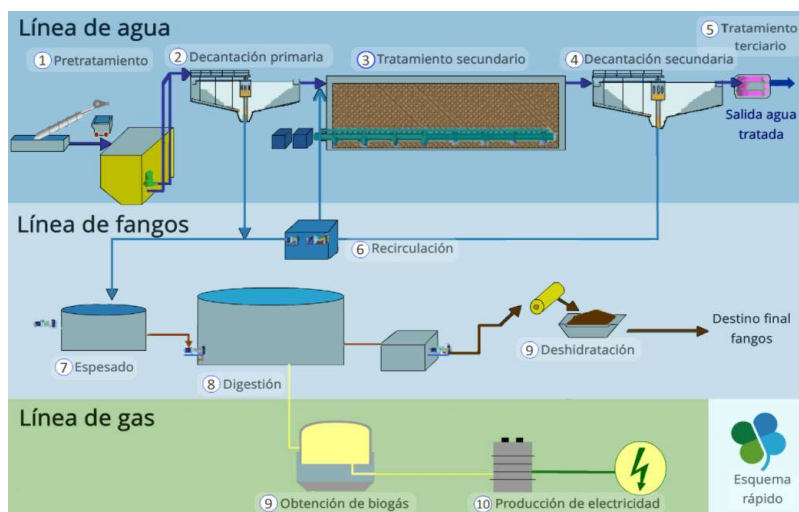
Una estación de depuración de aguas residuales (EDAR) es una instalación que trata las aguas residuales urbanas para que puedan ser devueltas al medio natural preservando el equilibrio ecológico [11]. El agua que se vierte a la red de alcantarillado, una vez utilizada en las casas y en las industrias, contiene restos de necesidades fisiológicas, aceites, restos de comida, jabones, o detergentes. Como se observa en la Figura 1, la planta se divide en tres líneas (agua, fango y gas) que se describen brevemente.

La línea de agua comienza con un pretratamiento de desbaste, que elimina los sólidos de mayor peso y tamaño, y mediante rejillas se produce el tamizado de finos. A continuación, el agua pasa por un proceso de desarenado y desengrasado, cuyos procesos mecánicos y de burbujeo consiguen que floten las grasas y las arenas queden en el fondo. Posteriormente, la decantación primaria elimina, por gravedad, los posibles sólidos en suspensión, dando lugar a los lodos primarios.

El tratamiento secundario, o biológico, se basa en la acción de bacterias y microorganismos que utilizan la materia orgánica del agua residual, como fuente de alimentación y energía. Para ello deben crearse las condiciones de oxigenación necesarias mediante agitación y aireación [11].

Las depuradoras presentan condiciones hostiles para la supervivencia de bacterias patógenas, o sus grupos indicadores, debido a su temperatura ambiente, las condiciones físico-químicas de los reactores y la gran abundancia de depredadores (organismos bacterívoros y virus). En general, las depuradoras reducen en 1-3 unidades logarítmicas la abundancia de bacterias del agua de entrada, aunque tal reducción no se produce en las bacterias resistentes. Prueba de ello es que algunos estudios indican que las plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales tienden a aumentar en su efluente el porcentaje de bacterias resistentes. La causa radica en la gran abundancia de bacterias en el reactor biológico durante un tiempo de contacto entre ellas

suficiente para incrementar las tasas de intercambio genético (conjugación, transformación y transducción) y, por tanto, el porcentaje de bacterias resistentes a antibióticos [7].



**Figura 1.** Esquema del funcionamiento de una EDAR (Imagen obtenida de [11])

Tras la decantación secundaria, que separa el agua tratada del fango generado, el tratamiento terciario debe reducir la cantidad de microorganismos patógenos en el agua. Los principales procesos utilizados son la radiación ultravioleta y la dosificación de un desinfectante.

En la línea de fangos se espesa y deshidrata el fango para conseguir aumentar su concentración y disminuir el volumen y, finalmente, en la línea de gas se obtiene biogás que posteriormente podrá ser usado en la planta para la producción de energía eléctrica [11].

El conjunto de procesos descritos no es suficiente para el tratamiento de vertidos contaminados con compuestos tóxicos, que requieren procesos de oxidación avanzada para su eliminación o para reducir su toxicidad, transformándolos en compuestos más fáciles de degradar en un tratamiento final. Los procesos de Oxidación Avanzada, (*Advanced Oxidation Processes, AOPs*), se aplican generalmente a pequeña o mediana escala y, especialmente, cuando los métodos convencionales pierden eficiencia. Los AOPs se localizan en el tratamiento terciario con el objetivo de eliminar compuestos difícilmente biodegradables e incluso disminuir la contaminación microbológica [6] y [12].

### 2.2.2 Procesos de oxidación avanzada

Los avances en las tecnologías de tratamiento del agua desarrollaron una gran cantidad de procedimientos químicos orientados a la oxidación de sustancias presentes en el agua para su eliminación. Los AOPs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, que involucran la generación y uso de especies altamente reactivas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) [13]. La generación de radicales se realiza a partir de oxígeno, agua oxigenada y catalizadores o fotocatalizadores. Se

persigue que los subproductos de reacción sean especies totalmente oxidadas, idealmente agua, dióxido de carbono, nitrato, fosfato, sulfato, etc. Existen diversos métodos de generación del radical HO<sup>•</sup>, y para la aproximación al problema adoptada en este trabajo se aplicará la fotocatalisis heterogénea, uno de los más habituales, descrita más abajo. Estas técnicas generan especies reactivas de oxígeno (ROS) que son muy eficaces para oxidar materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura, hasta la mineralización completa de estos contaminantes. Debido a la altísima reactividad y baja selectividad de estas especies es posible eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos logrando así una reducción de DQO (Demanda Química de Oxígeno), TOC (Carbono Total) y toxicidad en las aguas residuales tratadas. Los AOPs pueden clasificarse en dos grupos: procesos fotoquímicos, que utilizan radiación para generar los radicales HO<sup>•</sup> en función de la participación de la luz en el proceso, y procesos no fotoquímicos, que utilizan otras fuentes de energía diferentes de la luz [14].

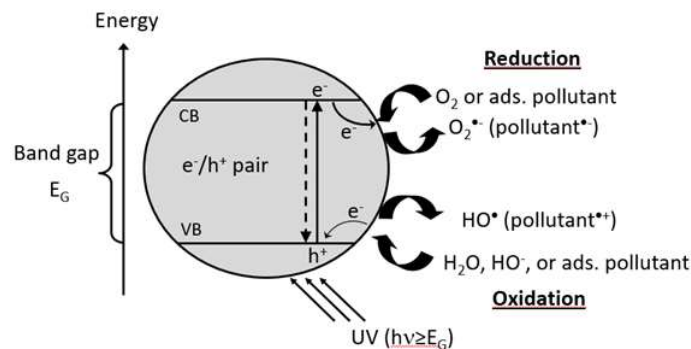
#### **2.2.2.1 Fotólisis directa**

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía radiante a los compuestos químicos. La energía es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para experimentar reacciones. La fotólisis directa consiste en la transformación de un compuesto químico por medio de la absorción de un fotón solar, sin colaboración de otra sustancia química. Este tratamiento es adecuado, por ello, para eliminar o reducir contaminantes que presenten absorción UV-Vis a longitudes de onda por encima de 290 nm. La eficiencia del proceso depende, principalmente, de la capacidad de absorción de radiación y de la presencia de otros compuestos que absorben la misma longitud de onda. La eficiencia se mide a través de la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos [15].

#### **2.2.2.2 Fotocatalisis**

El proceso fotocatalítico heterogéneo se basa en el uso de semiconductores de banda ancha como el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), material fotocatalítico ampliamente utilizado para la remediación de aguas, mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda. En la Figura 2 se representa el diagrama de la energía de la banda de conducción (CB) y valencia (VB) durante el proceso de excitación de un semiconductor bajo irradiación [16].

Cuando un fotón  $h\nu$ , de energía igual o superior a la de la diferencia ( $E_G$ ) entre las bandas de conducción (CB) y de valencia (VB) de un semiconductor alcanza una partícula del mismo, un electrón de la banda de valencia se promueve a la banda de conducción, dejando atrás una vacante o hueco positivo. Como consecuencia, el electrón reduce el O<sub>2</sub> presente en el medio a superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) y el hueco positivo oxida al agua, generando un radical HO<sup>•</sup>, principal responsable de la degradación de la materia orgánica.



**Figura 2.** Principio de funcionamiento de la fotocatalisis heterogénea [17].

Por tanto, la eficiencia final de la reacción fotocatalítica depende de muy diversos factores que determinan en definitiva el grado de oxidación total de la materia orgánica [17].

### 3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

#### 3.1 Hipótesis

La hipótesis principal de este TFG es que el empleo de óxidos semiconductores como el TiO<sub>2</sub> puede ser útil para abordar los procesos de reducción / eliminación de contaminantes orgánicos persistentes, entre los cuales se encuentran algunas de las sustancias más preocupantes de entre las que contribuyen a la contaminación ambiental difusa.

#### 3.2 Objetivos

- Estudiar la fotodegradación del Sulfametoxazol cuando se emplean condiciones de fotólisis directa con luz UV y con radiación en presencia de un fotocatalizador.
- Valorar el tipo de radiación y las condiciones fisicoquímicas (pH, gases disueltos...) a emplear mediante estudio de espectros UV-Vis.
- Evaluar una tecnología química que podría contribuir a la reducción y eliminación de esta sustancia contaminante en medio acuoso.
- Profundizar en el conocimiento de las técnicas experimentales y de análisis empleadas en los estudios de fotodegradación de contaminantes orgánicos persistentes, tanto directa como fotocatalizada.
- Tratar de identificar los productos de transformación para las distintas condiciones utilizando para ello las técnicas de análisis apropiadas.
- Proponer un mecanismo de fotodegradación consistente con los resultados obtenidos.

## 4 METODOLOGÍA

### 4.1 Reactivos y disolventes.

El antibiótico empleado, Sulfametoxazol, procede del laboratorio Sigma Aldrich y se usó directamente sin necesidad de purificación adicional.

El agua empleada en las disoluciones y operaciones de lavado del material se obtiene de un bidestilador Aquatron A4D que permite la destrucción de la materia orgánica por oxidación con  $\text{KMnO}_4$ . Para la realización de las separaciones cromatográficas se utiliza agua Mili-Q 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  $5 \text{ ppb}$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Las disoluciones madre se prepararon con una concentración de  $5 \text{ ppm}$  en medio acuoso. Para realizar la mayoría de los experimentos se tuvo que preparar  $1 \text{ L}$  de disolución madre. Debido a la baja solubilidad en agua del Sulfametoxazol, se precisa homogeneización mediante agitador magnético durante  $24 \text{ h}$  para alcanzar la homogeneidad.

El análisis por HPLC de las disoluciones se llevó a cabo empleando como fase móvil acetonitrilo (Ultra Gradient HPLC Grade de Baker®) y agua Mili-Q, en una proporción 30:70.

#### 4.1.1 Preparación de las disoluciones de Sulfametoxazol

Las disoluciones madre de Sulfametoxazol se prepararon a una concentración de  $5 \text{ ppm}$  en agua.

### 4.2 Equipos y proceso experimental

#### 4.2.1 Espectrofotómetro

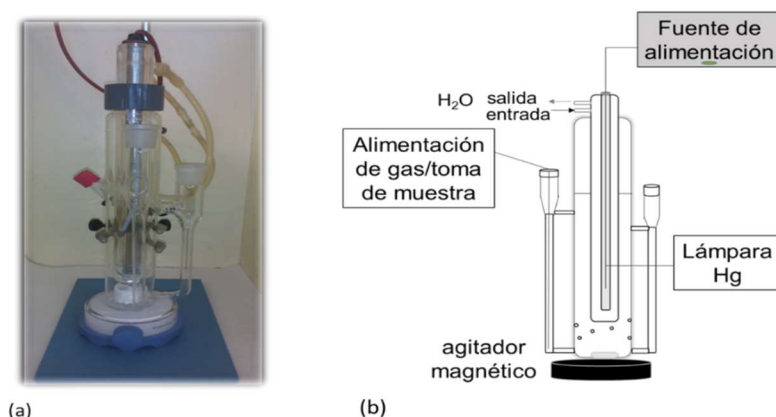
Tanto para la caracterización espectrofotométrica del antibiótico como para el seguimiento de los procesos de fotólisis, fotocatalisis y fotodegradación el espectrofotómetro empleado ha sido un sistema de doble haz con capacidad para  $6$  cubetas, Biochrom Libra S70, conectado a un termostato capaz de regular, por flujo de agua, la temperatura en  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2 Experimentos de fotólisis UV directa

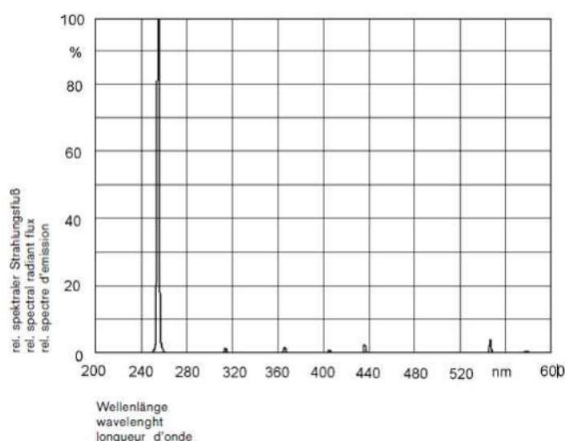
Los experimentos de fotodegradación se realizaron empleando una lámpara de vapor de Hg de baja presión Heraeus TNN 15/32 con carcasa de cuarzo, esencialmente monocromática a una longitud de onda de  $254 \text{ nm}$  (Figuras 3 y 4).

Los experimentos de fotólisis directa se llevaron a cabo en un reactor fotoquímico de inmersión de vidrio con un volumen de  $750 \text{ mL}$  (vacío) cargado con  $250 \text{ mL}$  de disolución a una longitud de onda de  $254 \text{ nm}$ . El reactor estaba equipado con una lámpara situada verticalmente dentro de un tubo de inmersión de cuarzo y rodeada por una camisa de refrigeración (mediante flujo de

agua), también de cuarzo. Además, el sistema se completa con agitador magnético y de alimentación de gas ( $O_2$  o  $N_2$ ).



**Figura 3.** (a): Imagen de la configuración del reactor fotoquímico de inmersión y (b): esquema (Imágenes obtenidas del proveedor)



**Figura 4.** Líneas de emisión de la lámpara Hg de baja presión Heraeus TNN 15/32 (Imagen obtenida del proveedor)

La lámpara se mantiene refrigerada mediante circulación de agua a  $298,0 \pm 0,1$  K por el interior de su encamisado, a fin de mantener una temperatura constante durante el proceso de irradiación.

Generalmente, la velocidad de desaparición de un compuesto mediante fotólisis directa sigue una cinética de primer orden (a), siendo (b) la ecuación de velocidad:

$$\frac{dc}{dt} = -kd \cdot c \quad (a)$$

y la correspondiente ecuación integrada:

$$c = c_0 \cdot e^{-kd \cdot t} \quad (b)$$

donde:

- $c$  : concentración del compuesto de interés, a un determinado tiempo, en  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- $c_0$  : concentración inicial del compuesto en  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

- $k_d$ : constante de primer orden ( $s^{-1}$ )
- $t$ : tiempo en s

Para que la cinética de fotólisis directa sea de primer orden será necesario que la irradiación fotónica permanezca constante con el tiempo, algo que se cumple generalmente para las lámparas que se usan en los laboratorios (sufren un envejecimiento muy lento, por lo que se puede considerar que su irradiancia es constante dentro del tiempo de un experimento, e incluso dentro del desarrollo de un proyecto si este dura pocos meses).

#### **4.2.3 Experimentos de fotocatalisis con luz solar**

En el experimento de fotocatalisis se usó un fotocatalizador en forma de pellets, lo que mejora su estabilidad mecánica y permite que se mantenga fotoactivo bajo las condiciones dadas durante toda la reacción. Además, facilita la recogida de las muestras de agua debido a su tamaño [18]. El catalizador está patentado por el grupo React! de la UDC [19].

#### **4.2.4 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 KCl. La calibración del aparato se llevó a cabo con disoluciones reguladoras Crison de  $pH=7,00 \pm 0,01$  a 298,0 K (tampón fosfato) y  $pH=4,01 \pm 0,01$  a 298,0 K (tampón ftalato). Tanto el calibrado como las medidas se realizaron a 298,0 K.

#### **4.2.5 Técnicas cromatográficas**

##### **4.2.5.1 HPLC-DAD**

El equipo empleado fue un HPLC-DAD Spectra System de Thermo Fischer modelo 7125 NS con un interfaz SN 4000 y 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 apoyado con un sistema de refrigeración de la bandeja y la columna cromatográfica. La columna utilizada para el análisis fue la Force C18 (dimensiones 250x4,6 mm y 5  $\mu m$  de tamaño de partícula), de fase reversa. Para la detección de los compuestos se empleó un detector de fotodiodos UV 6000 LP. Para las muestras la fase móvil utilizada fue: Acetonitrilo (ACN): Agua Mili-Q en proporción 30:70, con un flujo constante de 0,8 mL/min y un tiempo de análisis de 15 minutos. El volumen de inyección fue de 50  $\mu L$ . La detección se llevó a cabo empleando longitudes de onda de 265 nm y 248 nm.

##### **4.2.5.2 HPLC-MS**

La identificación de los fotoproductos, además de realizarse por HPLC-PDA con el equipo descrito en el punto anterior, también se llevó a cabo por HPLC-MS empleando un espectrómetro de masas LTQ-Orbitrap Discovery con HPLC Accela de Thermo Acoplado a sistema U-HPLC

Accela, ambos equipos de Thermo Fisher Sci. Para la realización de esta técnica recurrió a los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña.

#### 4.2.5.3 Determinación de TOC, TON, $\text{SO}_4^{2-}$

Con el fin de determinar el grado de mineralización alcanzado por el antibiótico tras el proceso de fotodegradación, se realizaron tres análisis:

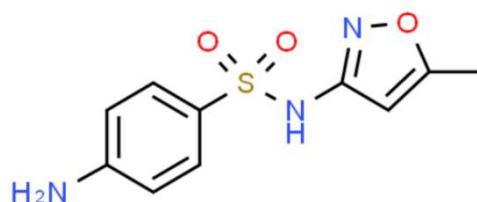
- Análisis del carbono orgánico total (TOC) mediante combustión y oxidación catalítica seguidas de detección por NIR con un analizador de carbono orgánico total Skalar Formacs HT, según el procedimiento interno P-SAI-UAA-23.
- Determinación de nitrógeno total (TON) mediante combustión catalítica y detección por quimioluminiscencia tras oxidación a óxidos de nitrógeno con un analizador Skalar Formacs HT, tras filtración a través de una membrana Millex-HM de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore), según el P-SAI-UAA-27 basado en la norma UNE-EN 12260:2004.
- Determinación de sulfatos por cromatografía iónica con detección por conductividad con un cromatógrafo Metrohm 850 Professional IC equipado con una columna Metrohm Metrosep A Supp 7 250/4,0 mm, según el procedimiento interno P-SAIUAA-20.

Para la realización de estas técnicas se recurrió a los equipos de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña [20].

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Estructura Sulfametoxazol

El Sulfametoxazol presenta la estructura que se muestra en la Figura 5, con una fórmula molecular  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  y una masa molecular de 253,278 g/mol [21].



**Figura 5.** Estructura del Sulfametoxazol [21].

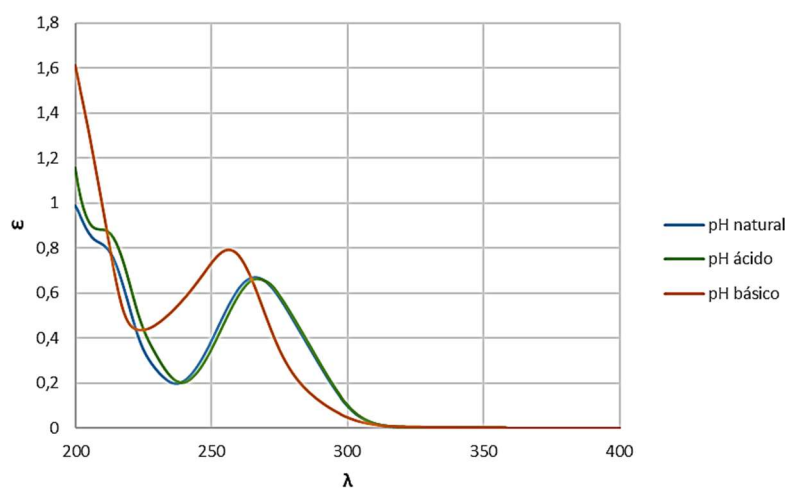
Se trata de una estructura con un elevado grado de deslocalización electrónica, ausencia de cromóforos que permitan bandas de transferencia de carga, un elevado grado de oxidación y una alta polaridad, lo que hace prever una baja reactividad en condiciones ambientales. Las reacciones más frecuentes en el medio natural son la hidrólisis, la oxidación y las reacciones inducidas por luz. Ninguna de estas reacciones será sencilla con esta estructura. En el caso de las reacciones inducidas por luz, la estructura apunta a absorción de luz UV, pero no de luz Vis, por lo que no

se prevé que reaccione en presencia de luz solar. No obstante, contiene algunos enlaces más lábiles (S-N, N-O, C-N) que podrían ser objeto de fotólisis por luz UV.

## 5.2 Estudio espectrofotométrico

La caracterización espectroscópica del Sulfametoxazol se hizo a partir de disoluciones en agua destilada de concentración 5 ppm, con un pH de 3,5 (pH natural). A partir de ella se analizará la influencia del pH en el espectro de absorción del compuesto.

Para el espectro a pH básico se preparó una disolución 0,1 M de NaOH que se utilizó para alcalinizar parte de la disolución madre de Sulfametoxazol, hasta pH *ca.* 8,98. Otra porción de la disolución madre del Sulfametoxazol se acidificó con HCl 0,1 M para obtener el espectro a pH *ca.* 1,86. Se obtuvo el espectro UV/Vis para cada una de estas alícuotas, con el resultado que se muestra en la Figura 6.



**Figura 6.** Estudio espectrofotométrico del Sulfametoxazol a distintos pH.

Se puede observar que el espectro de pH ácido (1,86) y de pH natural (3,5) no varían. Los dos muestran un máximo de absorción *ca.* 265 nm.

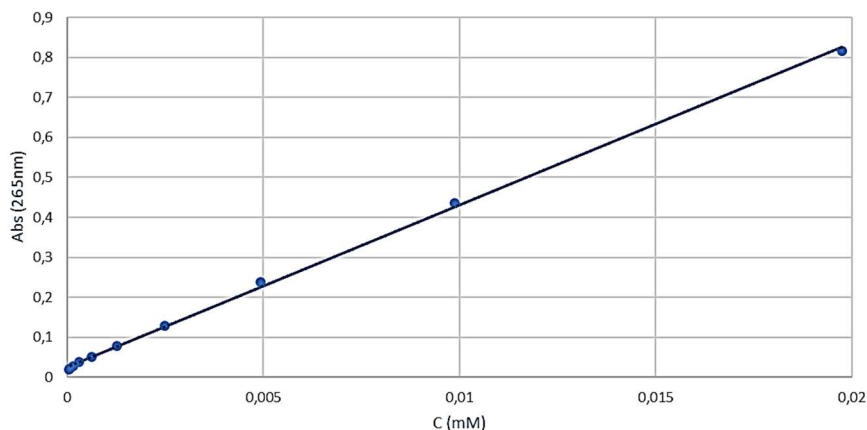
### Cumplimiento de la Ley Lambert-Beer

Se comprobó la correlación lineal entre la propiedad física utilizada para hacer el seguimiento cinético de la reacción, absorbancia, y la concentración mediante el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer:

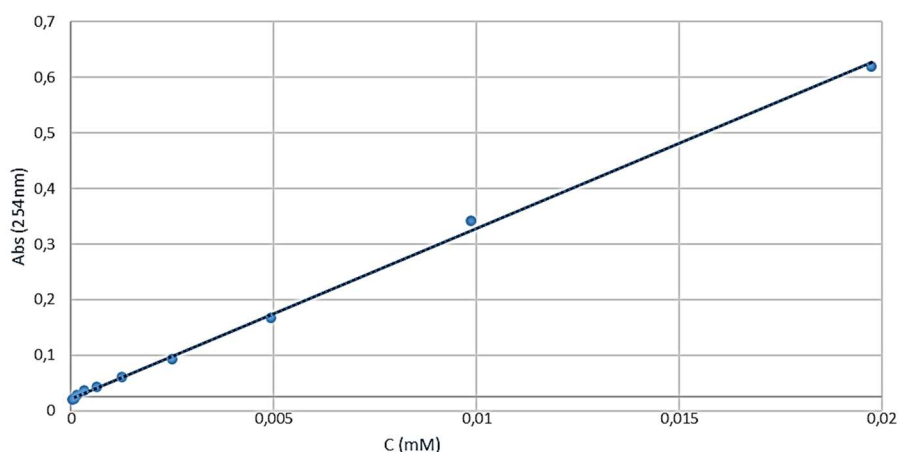
$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

donde “A” es la absorbancia a una longitud de onda determinada de la disolución a diferentes concentraciones, “ $\varepsilon$ ” es la absortividad molar ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ ), “b” la longitud del paso óptico de la celda de medida (una cubeta de cuarzo de 1 cm) y “C” la concentración del compuesto.

Se prepararon diez disoluciones a diferentes concentraciones y se midió su absorbancia a la longitud de onda del máximo de absorción ( $\lambda=265$  nm) (véase la Figura 7).



**Figura 7.** Ley de Lambert-Beer para el Sulfametoxazol en disolución acuosa ( $\lambda=265$  nm)



**Figura 8.** Ley de Lambert-Beer para el Sulfametoxazol en disolución acuosa ( $\lambda=254$  nm)

Asimismo, se comprobó la Ley de Lambert-Beer para una longitud de onda de 254 nm (Figura 8) ya que es la longitud de onda a la que emite la lámpara que se usará en los experimentos de fotólisis. Además, es también la longitud de onda de las lámparas que utilizan en la etapa terciaria en la EDAR de Bens.

El ajuste de los datos permite comprobar el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer, obteniendo una relación lineal entre la propiedad física medida y la concentración de las disoluciones del antibiótico (Figura 7). El coeficiente de absortividad molar para el Sulfametoxazol a pH natural es  $\epsilon$  (265 nm) =  $40483 \pm 393$  mol<sup>-1</sup>·dm<sup>3</sup>·cm<sup>-1</sup>, Abs (265 nm) =  $(0,025 \pm 0,003) + (40483 \pm 393)$  [SMX]. La longitud de onda a la que aparece esta banda y la intensidad de la misma son indicativas de una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  se esperarían a longitudes de onda algo más largas, y las  $n \rightarrow \sigma^*$  o  $n \rightarrow \sigma$  a longitudes de onda más cortas) [22]. La región estudiada del espectro es la más sensible a ligeros cambios en la concentración, que pueden dar lugar a una variación importante en la absorbancia. La desviación observada respecto al esperado paso por el

punto (0, 0) se atribuye a una desviación en la concentración, que es ligeramente superior a la prevista, debida bien a un error de pesada bien a un error de dilución. En cualquier caso, se cumple perfectamente la esperada linealidad.

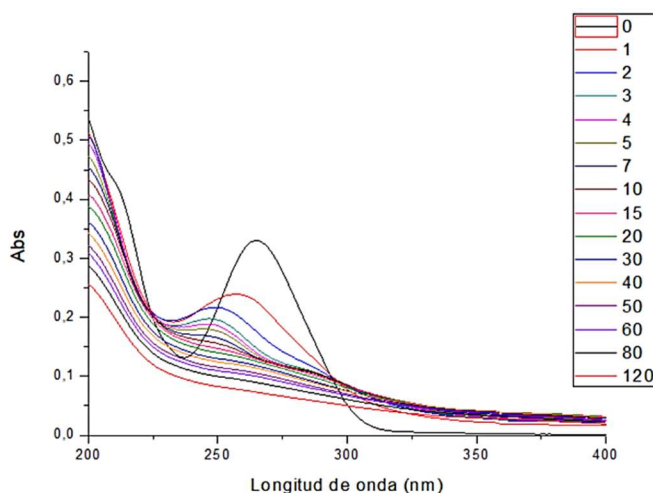
El coeficiente de absorptividad molar para el Sulfametoxazol a pH natural es  $\epsilon(248 \text{ nm}) = 30566 \pm 399 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Abs}(248 \text{ nm}) = (0,023 \pm 0,003) + (30566 \pm 399) [\text{SMX}]$ , garantizando una absorción fotónica suficiente para que se desarrollen los procesos fotoquímicos.

### 5.3 Fotólisis UV directa

#### a) 21% O<sub>2</sub> (oxígeno presente en el aire)

Se realizó el proceso de irradiación con luz UV sobre una disolución de 250 mL con una concentración de 5 ppm de Sulfametoxazol en una atmósfera en presencia de oxígeno, tal como se describe anteriormente. El experimento se detuvo a los 120 minutos. La Figura 9 muestra la evolución de los espectros UV-Vis conforme avanza la irradiación.

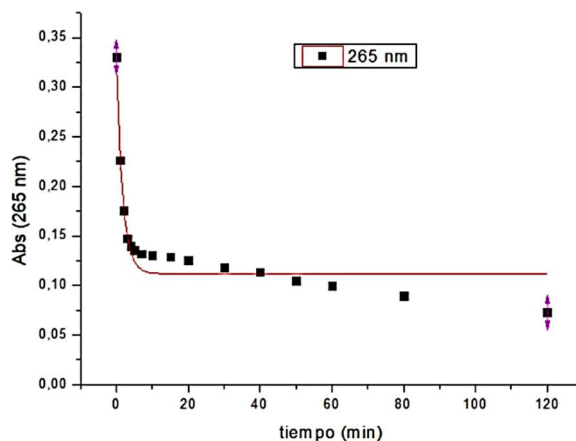
El análisis de estos datos muestra una disminución con el paso del tiempo en la absorbancia a 265 nm que conlleva un aumento en la absorbancia a 248 nm. Estas variaciones se muestran con más detalle en las Figuras 10 y 11. En general, en los primeros minutos se observa la formación de una serie de fotoproductos que van desapareciendo a lo largo del tiempo, como se describe a continuación.



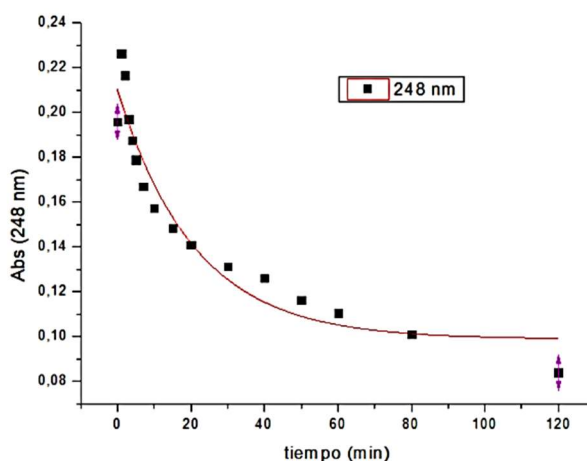
**Figura 9.** Evolución espectros UV-Vis con el tiempo de irradiación UV a 254 nm.  $[\text{SMX}]_0 = 5 \text{ ppm}$ .  $\text{pH}_{\text{natural}} = 3,5$ . 21% O<sub>2</sub>

En las Figuras 10 y 11 se observa el decaimiento exponencial de la absorbancia, evidencia de la fotodegradación del Sulfametoxazol, por lo que se procedió a realizar el análisis por HPLC-DAD según el procedimiento descrito anteriormente para el Sulfametoxazol. Mediante esta técnica se observa la formación de distintos fotoproductos a medida que transcurre el proceso.

Aquí, y en lo que sigue, las constantes de velocidad se recopilan en las correspondientes tablas, en cada apartado.



**Figura 10.** Seguimiento de fotodegradación a 265 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $pH_{natural}= 3,5$ . 21%  $O_2$

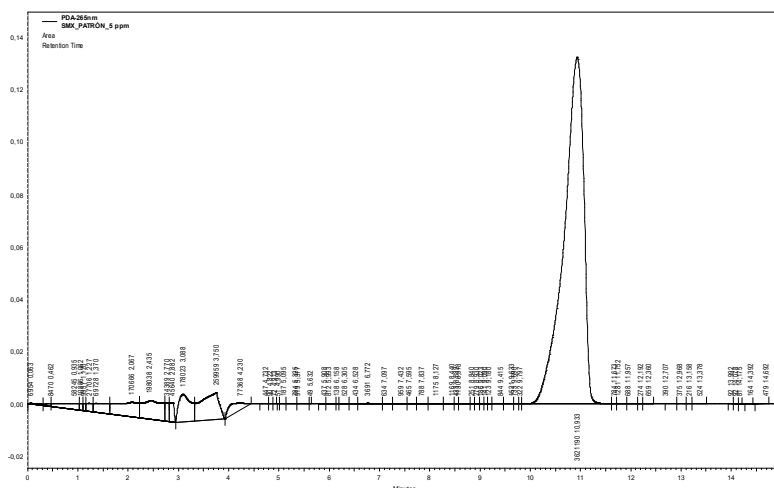


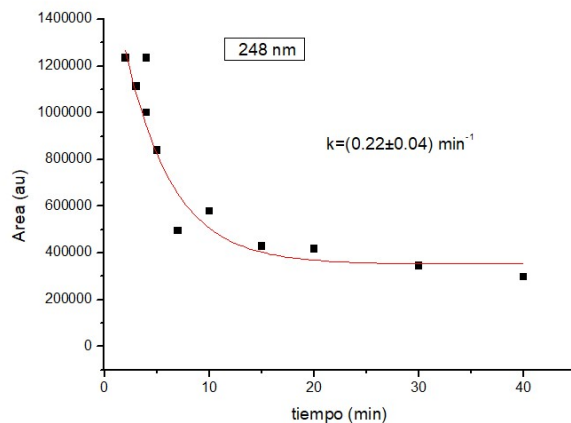
**Figura 11.** Seguimiento de fotodegradación a 248 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $pH_{natural}= 5,3$ . 21%  $O_2$

En la Figura 12 se observa como en el cromatograma correspondiente al inicio del experimento ( $t=0$ ) únicamente aparece Sulfametoxazol.

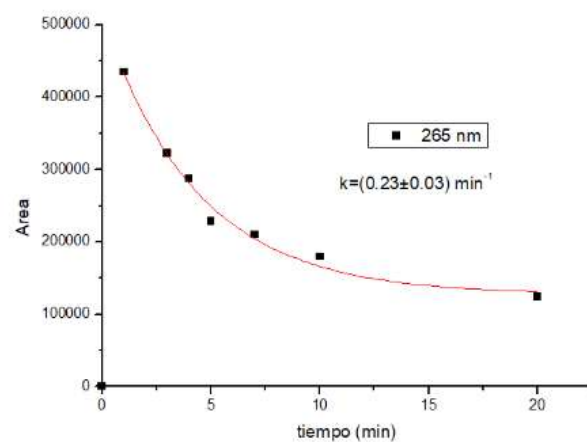
La Figura 13 muestra el cromatograma obtenido tras 1 minuto de irradiación, donde se pueden observar distintos fotoproductos que aparecen a ese tiempo, con su correspondiente tiempo de retención ( $t_r$ ).

Se siguió la evolución en el tiempo del área de los picos observados por HPLC para estos fotoproductos. Los resultados de la irradiación UV a  $t=120$  min se recopilan en las Figuras 14-17. En general, se observa la rápida formación de una serie de fotoproductos en los primeros minutos, que luego desaparecen a lo largo de un tiempo que está en torno a la media hora.

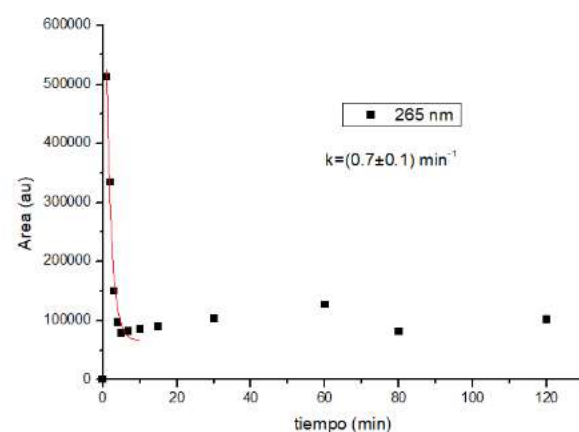




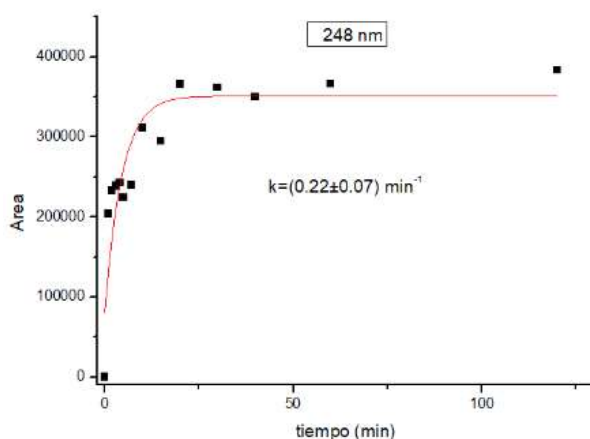
**Figura 14.** Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=2,215$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm.  
21%  $O_2$



**Figura 15.** Cinética del fotoproducto 2 ( $t_r=2,440$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm.  
21%  $O_2$



**Figura 16.** Cinética del fotoproducto 3 ( $t_r=3,845$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm.  
21%  $O_2$



**Figura 17.** Cinética del fotoproducto 4 ( $t_r=4,688$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm.  
21% O<sub>2</sub>

La cinética del fotoproducto 4 (Figura 17) muestra cómo este va apareciendo hasta que su concentración se estabiliza en torno a los 20 min de reacción.

La Tabla 1 resume las constantes de velocidad obtenidas para Sulfametoxazol y los distintos fotoproductos estudiados durante las fotólisis a 254 nm en presencia de 21% O<sub>2</sub>. Se puede observar que la desaparición del Sulfametoxazol es mucho más rápida que la de los fotoproductos intermedios 1 y 2, que ocurren, aproximadamente, con la misma velocidad. La desaparición del fotoproducto intermedio 3 es, en cambio, mucho más rápida. El fotoproducto 4 aparece con una constante de velocidad similar a la de desaparición de los productos 1 y 2. La desaparición del Sulfametoxazol ocurre con una constante de velocidad del orden de 10<sup>6</sup> min<sup>-1</sup>, tratándose de un valor estimativo por estar obtenido a partir de muy pocos puntos de ajuste. Para mejorarlo habría que repetir los experimentos empleando una técnica adecuada para medir cinéticas rápidas.

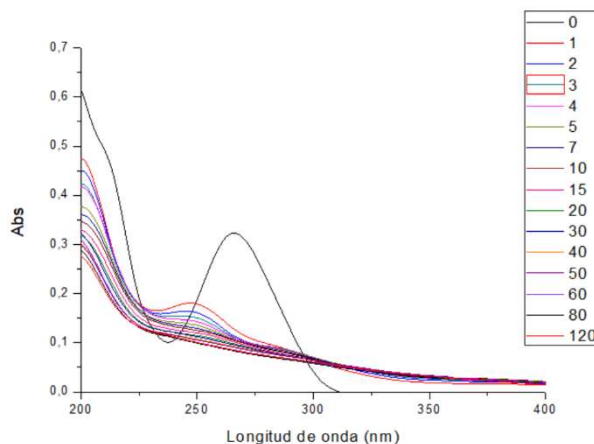
**Tabla 1.** Constantes de velocidad obtenidas de fotólisis 21% O<sub>2</sub>

Compuesto	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )
Sulfametoxazol (248 nm) - desaparición	(1,6±0,2)·10 <sup>6</sup>
Sulfametoxazol (265 nm) - desaparición	(3,4±0,4)·10 <sup>6</sup>
Fotoproducto 1 (tr=2,215 min)	(0,22±0,04)
Fotoproducto 2 (tr=2,440 min)	(0,23±0,03)
Fotoproducto 3 (tr=3,845 min)	(0,7±0,1)
Fotoproducto 4 (tr=4,688 min)	(0,22±0,07)

Durante la fotólisis en presencia de O<sub>2</sub>, con la degradación del Sulfametoxazol aparecen diversos fotoproductos de los cuales se han analizado los cuatro que mostraban una cinética clara. En los primeros minutos se forman muy rápidamente una serie de fotoproductos que luego siguen una cinética de decaimiento. El fotoproducto 4 continúa formándose durante casi todo el experimento.

b) En atmósfera en ausencia de O<sub>2</sub>

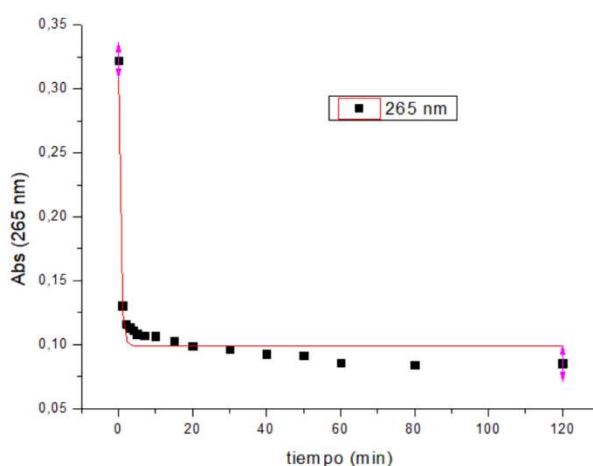
Se realizó el proceso de irradiación con luz UV sobre una disolución de 250 mL con una concentración de 5 ppm de Sulfametoxazol en una atmósfera saturada de  $N_2$ , tal como se describe anteriormente. El experimento se detuvo a los 120 minutos. La Figura 18 muestra la evolución de los espectros UV-Vis conforme avanza la irradiación.



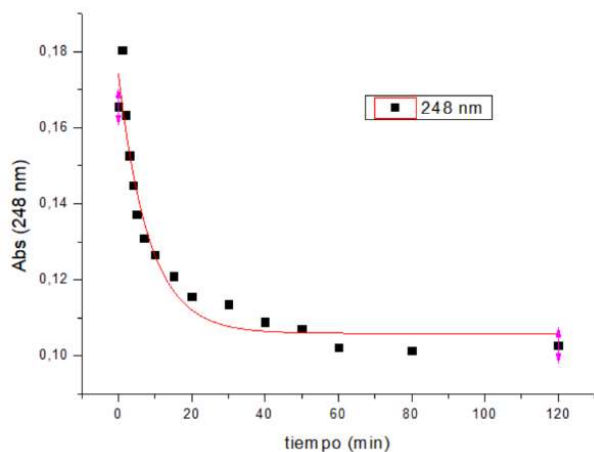
**Figura 18.** Evolución espectros UV-Vis con el tiempo de irradiación UV a 254 nm.  $[SMX]_0 = 5$  ppm.  $pH_{natural} = 3,5$ . Atmósfera saturada de  $N_2$

El análisis de estos datos muestra un resultado muy similar al anterior. Se observa la rápida desaparición de la banda centrada a 265 nm, correspondiente al Sulfametoxazol, con un aumento de absorbancia a 248 nm. Esta variación se muestra en las Figuras 19 y 20.

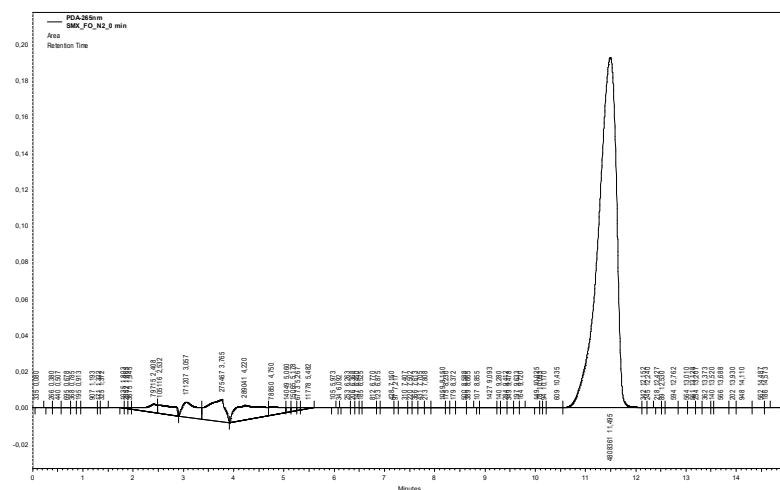
En las Figuras 19 y 20 se observa el decaimiento exponencial de la absorbancia que evidencia la fotodegradación del Sulfametoxazol, por lo que se procedió a realizar el análisis por HPLC-DAD según el procedimiento descrito anteriormente para el Sulfametoxazol. Mediante esta técnica se puede observar la formación de distintos fotoproductos.



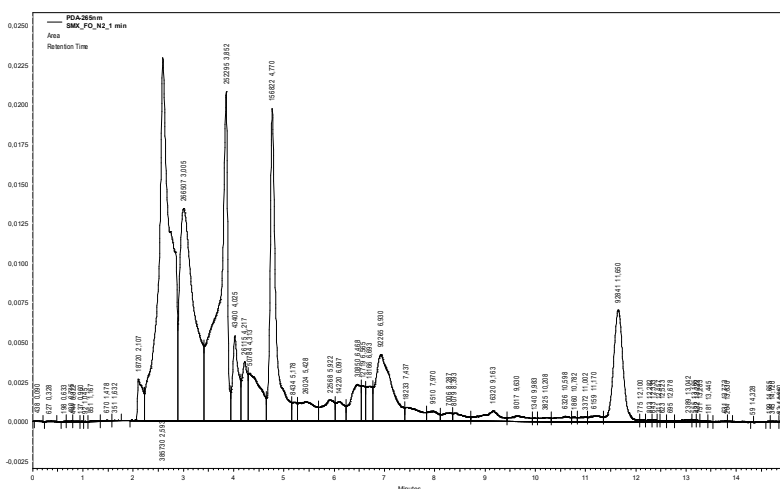
**Figura 19.** Seguimiento de fotodegradación a 265 nm.  $[SMX]_0 = 5$  ppm.  $pH_{natural} = 3,5$ . Atmósfera saturada de  $N_2$



**Figura 20.** Seguimiento de fotodegradación a 248 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $pH_{natural}=3,5$ .  
Atmósfera saturada de  $N_2$



**Figura 21.** Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $t=0$  s antes de irradiación UV a 254 nm.  $pH_{natural}=3,5$ . Atmósfera saturada de  $N_2$

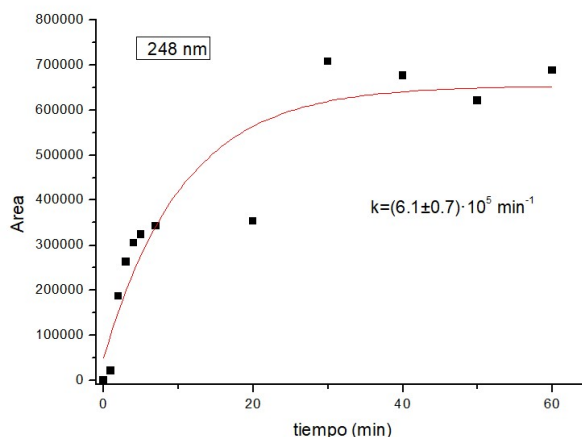


**Figura 22.** Cromatograma de HPLC con detección UV a 265nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $t=1$  min tras radiación UV a 254 nm.  $pH_{natural}=3,5$ . Atmósfera saturada de  $N_2$

En la Figura 21 se observa como en el cromatograma correspondiente al inicio del experimento ( $t=0$ ) no aparece ningún fotoproducto además del Sulfametoxazol.

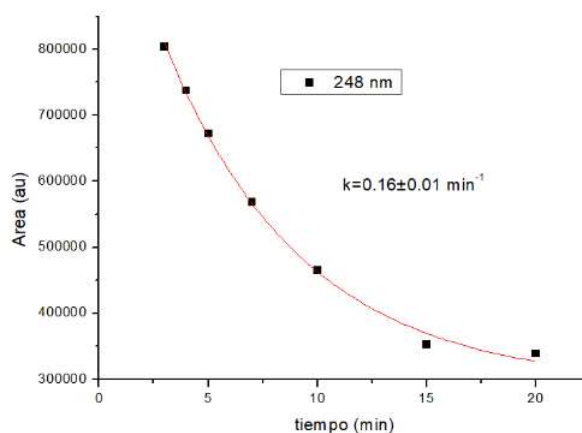
La Figura 22 muestra el cromatograma obtenido tras 1 minuto de irradiación. Se pueden observar distintos fotoproductos que aparecen a ese tiempo, con su correspondiente tiempo de retención.

Se siguió la evolución del área de los picos observados por HPLC para los fotoproductos. Los resultados de la irradiación UV a  $t=120$  min se recopilan en las Figuras 23-26.



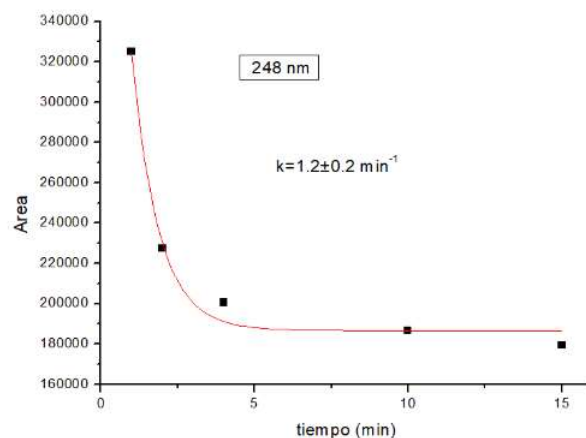
**Figura 23.** Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=2,165$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm.  
Atmósfera saturada de  $N_2$

El fotoproducto 1 (Figura 23) aparece al comienzo de la irradiación y crece hasta los 8 minutos, tiempo a partir del cual comienza a degradarse.

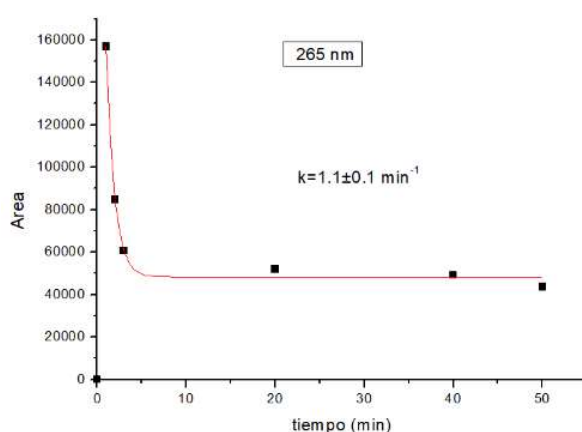


**Figura 24.** Cinética del fotoproducto 2 ( $t_r=2,593$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm.  
Atmósfera saturada de  $N_2$

La Figura 24 muestra la cinética de decaimiento del fotoproducto 2 durante los primeros 20 min de irradiación UV. El fotoproducto 3 (Figura 25) aparece muy rápido y crece hasta un área máxima en los primeros minutos de irradiación UV. Tras escasos 3 minutos se observa su degradación hasta que, a los 5 minutos, su concentración pasa a mantenerse.



**Figura 25.** Cinética del fotoproducto 3 ( $t_r=3,853$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de  $N_2$



**Figura 26.** Cinética del fotoproducto 4 ( $t_r=4,770$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de  $N_2$

La cinética del fotoproducto 4 (Figura 26) muestra su aparición durante el primer minuto de irradiación UV hasta que, a los 2 minutos, comienza a degradarse hasta que su concentración se estabiliza en torno a los 50 minutos de reacción.

**Tabla 2.** Constantes de velocidad obtenidas de fotólisis en atmósfera saturada de  $N_2$

Compuesto	$k_{app}$ ( $min^{-1}$ )
Sulfametoxazol (248 nm) - desaparición	$2 \cdot 10^6$
Sulfametoxazol (265 nm) - desaparición	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^6$
Fotoproducto 1 ( $t_r=2,165$ min)	$(6,1 \pm 0,7) \cdot 10^5$
Fotoproducto 2 ( $t_r=2,593$ min)	$(0,16 \pm 0,01)$
Fotoproducto 3 ( $t_r=3,853$ min)	$(1,2 \pm 0,2)$
Fotoproducto 4 ( $t_r=4,770$ min)	$(1,1 \pm 0,1)$

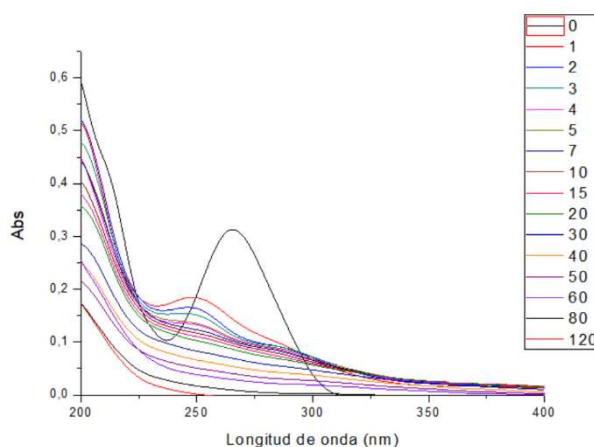
La Tabla 2 resume las constantes de velocidad obtenidas cuando se realiza la fotodegradación en atmósfera saturada de  $N_2$ . Se pone de manifiesto que la desaparición ocurre con una constante de velocidad similar al caso en que hay un 21%  $O_2$  presente, lo que es indicativo de que el estado

triplete del Sulfametoxazol no tiene un papel relevante, dado que de lo contrario la constante de velocidad se vería afectada. Por el contrario, los fotoproductos 1, 3 y 4 sí ven notablemente afectada su velocidad de desaparición, lo que apunta a una fotorreactividad en la que, en presencia de  $N_2$ , el primer estado triplete no tendría participación en el proceso.

Durante la fotólisis en atmósfera saturada de  $N_2$ , con la degradación del Sulfametoxazol aparecen diversos fotoproductos. De los 4 fotoproductos analizados solo uno sigue una cinética de crecimiento, mientras que los demás aparecen al principio de la irradiación, pero rápidamente comienzan a degradarse.

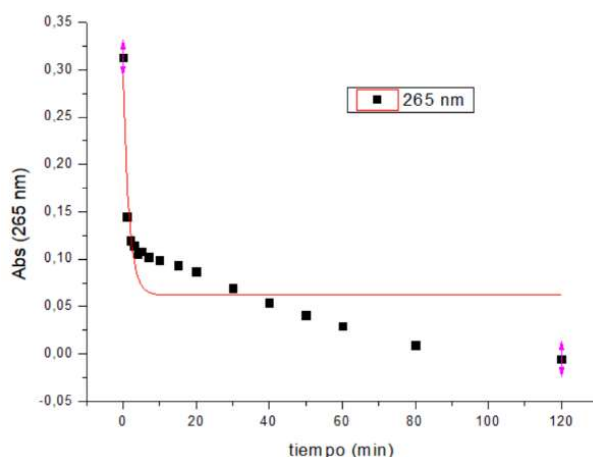
c) En atmósfera saturada en  $O_2$

Como en los apartados a) y b), se realizó el proceso de irradiación con luz UV sobre una disolución de 250 mL con una concentración de 5 ppm de Sulfametoxazol en una atmósfera saturada de  $O_2$ , tal como se describe en el apartado Experimentos de fotólisis UV directa. El experimento se detuvo a los 120 minutos. La Figura 27 muestra la evolución de los espectros UV-Vis conforme avanza la irradiación.

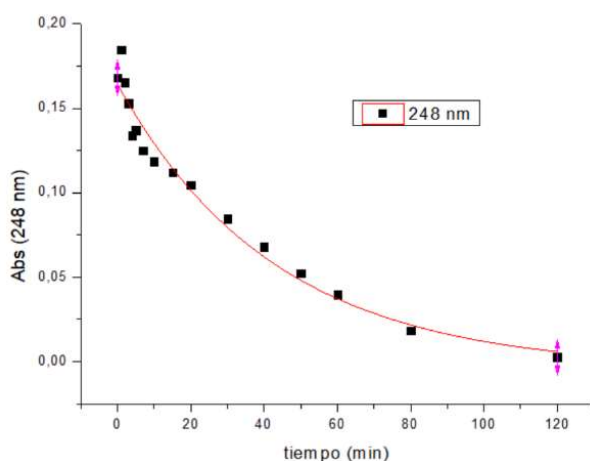


**Figura 27.** Evolución espectros UV-Vis con el tiempo de irradiación UV a 254 nm.  $[SMX]_0 = 5$  ppm.  $pH_{natural} = 3,5$ . Atmósfera saturada de  $O_2$

El análisis de estos datos muestra un resultado que no difiere de los dos anteriores. Se observa la disminución con el paso del tiempo en la absorbancia a 265 nm que conlleva un proporcional aumento en la absorbancia a 248 nm. Estas variaciones se muestran en las Figuras 28 y 29 únicamente a modo orientativo, dado que los procesos son muy rápidos y requerirían una monitorización mediante el empleo de técnicas específicas para el estudio de cinéticas rápidas.



**Figura 28.** Seguimiento de fotodegradación a 265 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $pH_{natural}=3,5$ .  
Atmósfera saturada de  $O_2$



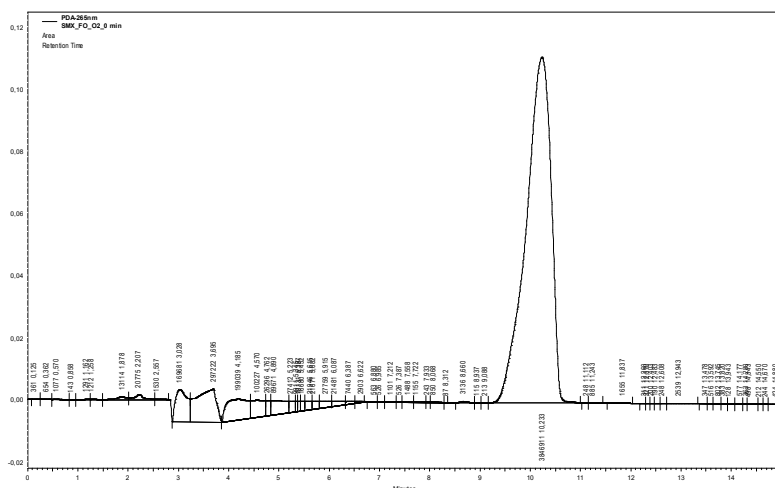
**Figura 29.** Seguimiento de fotodegradación a 248 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $pH_{natural}=3,5$ .  
Atmósfera saturada de  $O_2$

En las Figuras 28 y 29 se observa el decaimiento exponencial de la absorbancia que evidencia de la fotodegradación del Sulfametoxazol, por lo que se procedió a realizar el análisis por HPLC-DAD según el procedimiento del descrito anteriormente para el Sulfametoxazol. Mediante esta técnica se observa la formación de distintos fotoproductos a medida que tiene lugar el proceso.

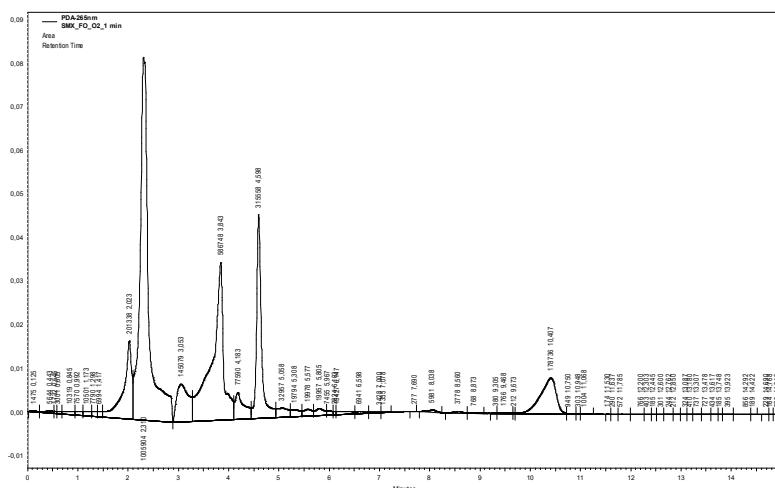
En la Figura 30 se observa como en el cromatograma correspondiente al inicio del experimento ( $t=0$ ) aparece únicamente el Sulfametoxazol.

La Figura 31 muestra el cromatograma obtenido tras 1 minuto de irradiación, y se observan los distintos fotoproductos que aparecen en ese momento, con su tiempo de retención.

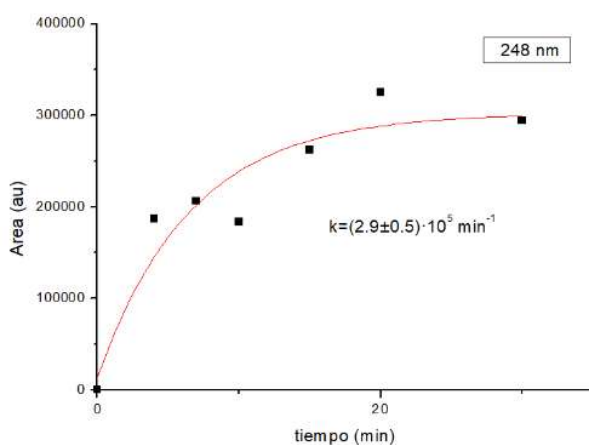
Se siguió la evolución en el tiempo del área de los picos observados por HPLC para estos fotoproductos. Los resultados de la irradiación UV  $t=120$  min se recopilan en las Figuras 32-35.



**Figura 30.** Cromatograma de HPLC con detección a 265 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $t=0$  s antes de irradiación UV a 254nm.  $pH_{natural}=3,5$ . Atmósfera saturada de  $O_2$

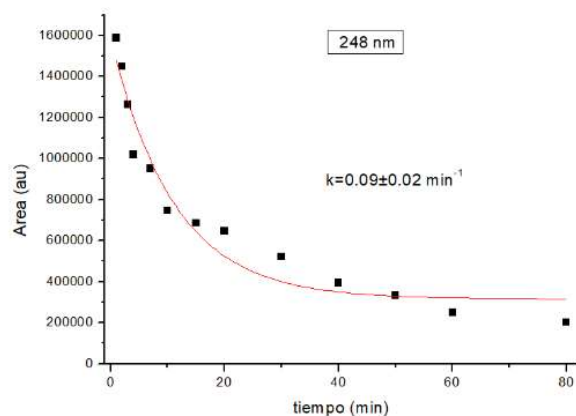


**Figura 31.** Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm.  $[SMX]_0=5$ ppm.  $t=1$  min tras radiación UV a 254 nm.  $pH_{natural}=3.5$ . Atmósfera saturada de  $O_2$

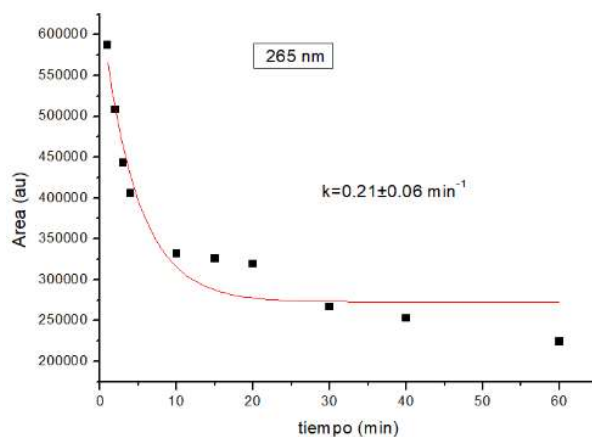


**Figura 32.** Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=2,023$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de  $O_2$

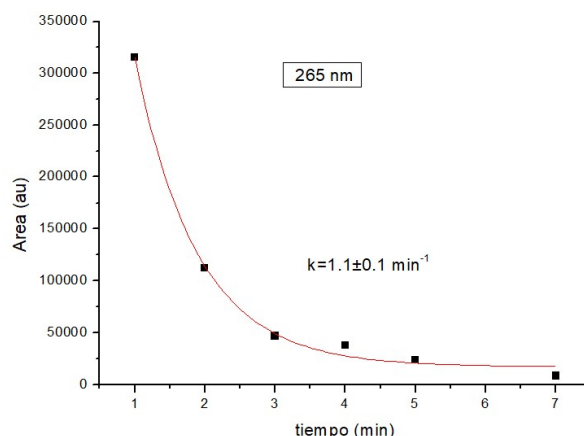
La evolución del fotoproducto 1 (Figura 32) no es clara, o no evoluciona en el tiempo. Se trataría de un fotoproducto estable. El fotoproducto 2 (Figura 33) sigue claramente una cinética de decaimiento. Aparece rápidamente y tras escasos 2 minutos de irradiación UV comienza a degradarse. El fotoproducto 3 (Figura 34) sigue nuevamente una cinética de decaimiento. Tras 1 min de irradiación UV comienza a degradarse hasta que su concentración se mantiene constante. El fotoproducto 4 (Figura 35) sigue claramente una cinética de decaimiento a partir del minuto 1 de irradiación UV.



**Figura 33.** Cinética del fotoproducto 2 ( $t_r=2,308$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de  $O_2$



**Figura 34.** Cinética del fotoproducto 3 ( $t_r=3,843$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de  $O_2$



**Figura 35.** Cinética del fotoproducto 4 ( $t_r=4,598$  min) tras irradiación UV directa a 254 nm. Atmósfera saturada de  $O_2$

En la Tabla 3 se resumen las constantes de velocidad obtenidas cuando se realiza la fotodegradación en atmósfera saturada de  $O_2$ . Como se ha indicado anteriormente, la cinética de desaparición de Sulfametoxazol es muy rápida y requeriría del empleo de otras técnicas, pudiendo estimarse su velocidad en el orden de  $10^6 \text{ min}^{-1}$  y no viéndose afectada esta por la presencia de  $O_2$ . En el caso de los fotoproductos, los 2, 3 y 4 desaparecen con velocidades similares que están en el orden de magnitud de los observado con 21%  $O_2$ , mientras que el fotoproducto 1 reacciona mucho más rápido. Este resultado requeriría una confirmación adicional, dado que no es previsible que con 21%  $O_2$  no se observe efecto, pero sí con 100%  $O_2$ . Se trata de un experimento que habría que repetir para comprobar esta constante de velocidad.

**Tabla 3.** Constantes de velocidad obtenidas de fotólisis en atmósfera saturada de  $O_2$

Compuesto	$k_{app} (\text{min}^{-1})$
Sulfametoxazol (248 nm) - desaparición	$6,8 \cdot 10^4$
Sulfametoxazol (265 nm) - desaparición	$4,5 \cdot 10^6$
Fotoproducto 1 ( $t_r=2,203$ min)	$(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^5$
Fotoproducto 2 ( $t_r=2,308$ min)	$(0,09 \pm 0,02)$
Fotoproducto 3 ( $t_r=3,843$ min)	$(0,21 \pm 0,06)$
Fotoproducto 4 ( $t_r=4,598$ min)	$(1,1 \pm 0,1)$

En esta última fotólisis en atmósfera saturada de  $O_2$  de nuevo aparecen diversos fotoproductos de degradación del Sulfametoxazol. Los 4 fotoproductos analizados siguen una clara cinética de decaimiento.

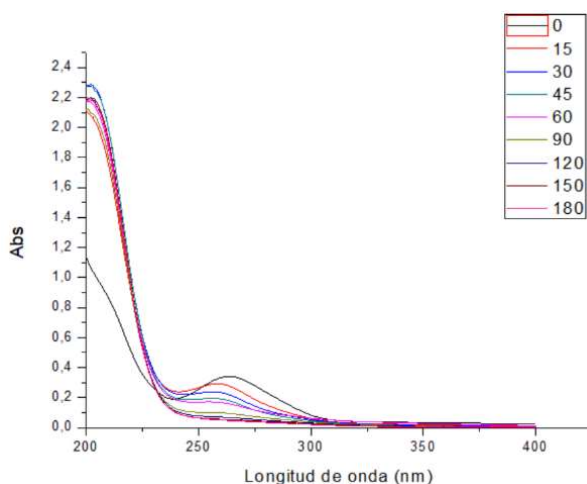
#### 5.4 Fotocatálisis luz solar

Se realiza el proceso de fotocatálisis con luz solar sobre una disolución de 100 mL con una concentración de 5 ppm de Sulfametoxazol y 150 g/L de fotocatalizador, preparada tal y como se ha descrito con anterioridad. El experimento se dio por concluido tras 180 min.

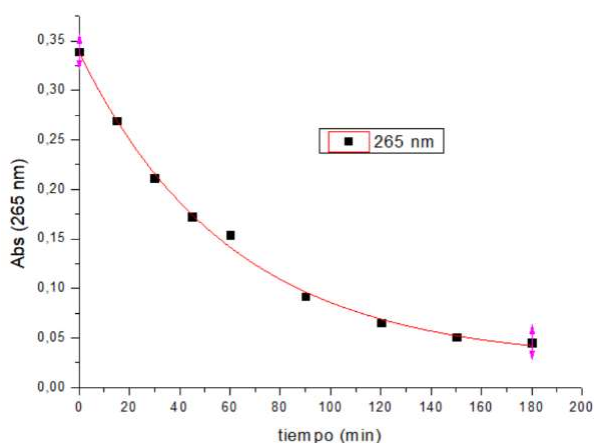
En la Figura 36 se muestra la evolución de los espectros UV-Vis conforme avanza la irradiación. La comparación con los anteriores (Figuras 9, 18, 27), obtenidos para fotólisis a 254 nm, muestran una menor evolución del proceso para la misma cantidad de tiempo.

El análisis de estos datos muestra una disminución con el paso del tiempo en la absorbancia a 265 nm, como se muestra en la Figura 37. Se observa que se produce fotodegradación del antibiótico, por lo que se procedió a realizar el análisis por HPLC-DAD según el procedimiento antes detallado para el Sulfametoxazol.

En la Figura 38 se puede observar como en el cromatograma correspondiente al inicio del experimento no aparece ningún fotoproducto además del Sulfametoxazol. En la Figura 39 se muestra el cromatograma obtenido tras 45 minutos de exposición a la luz solar. Se observan los distintos fotoproductos que aparecen con su correspondiente tiempo de retención.



**Figura 36.** Evolución espectros luz solar – fotocatálisis.  $[SMX]_0 = 5 \text{ ppm}$ ,  $150 \text{ g/L}$  fotocatalizador.  $pH_{\text{natural}} = 3,5$ .  $21\% O_2$



**Figura 37.** Seguimiento de fotodegradación a 265 nm.  $[SMX]_0 = 5 \text{ ppm}$ ,  $150 \text{ g/L}$  fotocatalizador.  $pH_{\text{natural}} = 3,5$ .  $21\% O_2$

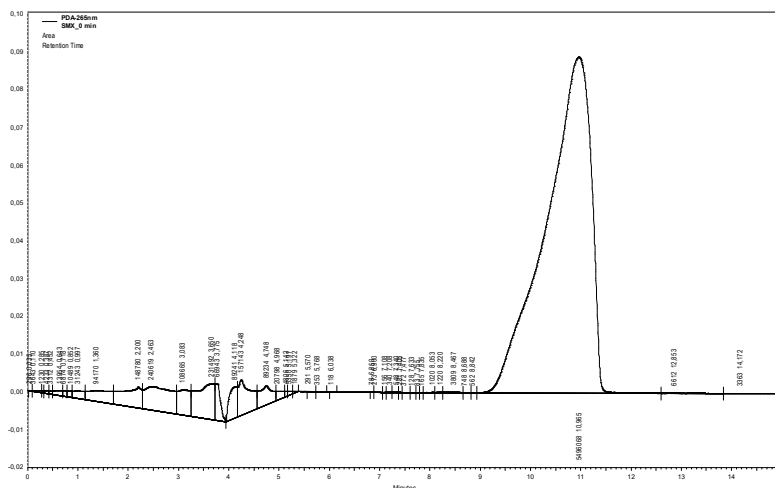


Figura 38. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm, 150 g/L fotocatalizador.  $t = 0$  s antes de irradiación con luz solar.  $pH_{natural}= 3,5$ . 21%  $O_2$

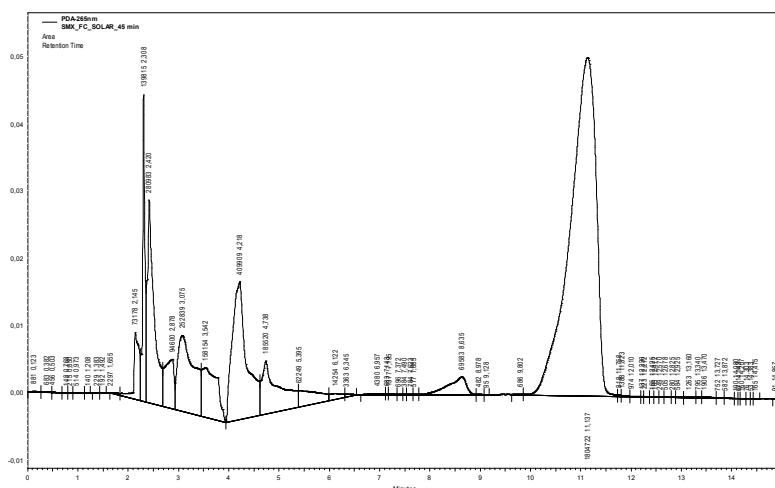


Figura 39. Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm, 150 g/L fotocatalizador.  $t = 45$  min tras exposición a la luz solar.  $pH_{natural}= 3,5$ .

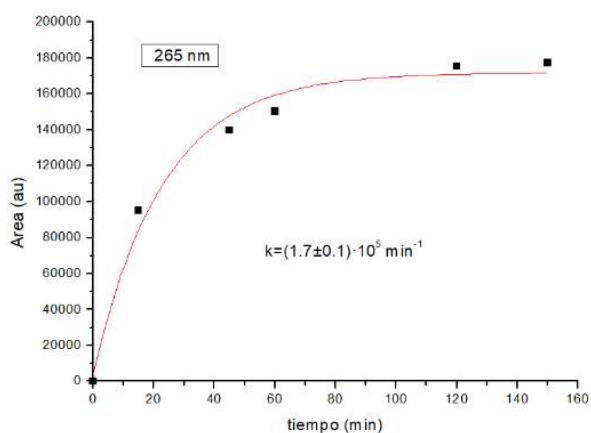
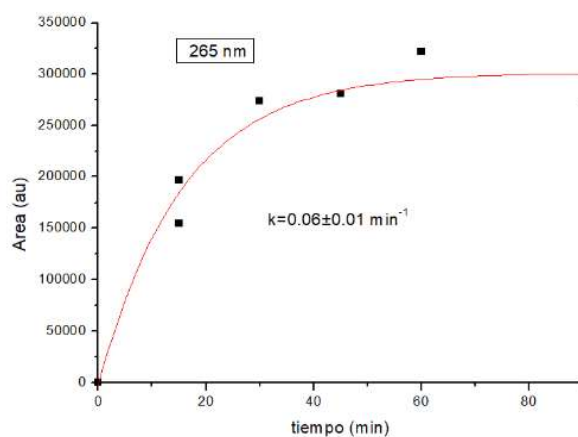


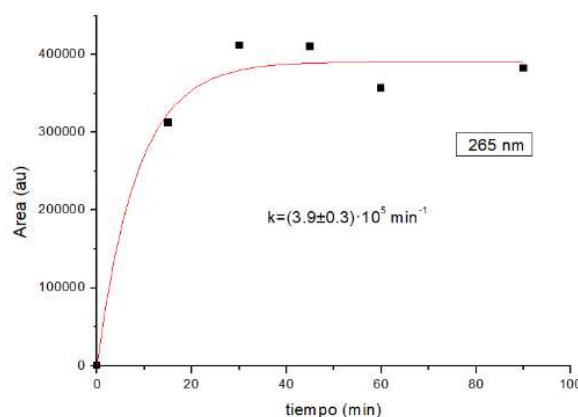
Figura 40. Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=2,305$  min) de fotocatalisis con luz solar.

Se siguió la evolución en el tiempo del área de los picos observados por HPLC para estos fotoproductos. Los resultados de la irradiación UV  $t = 120$  min se recopilan en las Figuras 40-43.

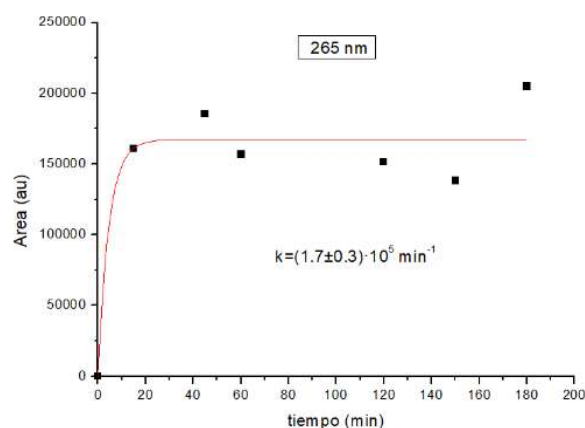
El fotoproducto 1 (Figura 40) sigue una cinética de crecimiento durante todo el proceso. El fotoproducto 2 (Figura 41) también sigue una cinética de crecimiento durante los primeros 60 minutos de irradiación UV, cuando comienza a degradarse. Por el contrario, el fotoproducto 3 (Figura 42) sigue una cinética de decaimiento tras 40 minutos de irradiación UV. La evolución del fotoproducto 4 (Figura 43) no es clara, o no evoluciona en el tiempo. En esta última hipótesis, se trataría de un fotoproducto estable.



**Figura 41.** Cinética del fotoproducto 2 ( $t_r=2,427$  min) de fotocatalisis con luz solar.



**Figura 42.** Cinética del fotoproducto 3 ( $t_r=4,248$  min) de fotocatalisis con luz solar.



**Figura 43.** Cinética del fotoproducto 4 ( $t_r=4,765$  min) de fotocatálisis con luz solar.

En la Tabla 4 se recogen las constantes de velocidad obtenidas para Sulfametoxazol y para los distintos intermedios observados en el proceso. La comparación con los valores obtenidos para fotólisis con 254 nm muestra que la desaparición de Sulfametoxazol es mucho más lenta, dado que la reacción está iniciada por radical hidroxilo y no a partir de un estado excitado. Los fotoproductos estudiados se forman también por fotocatálisis, observándose su evolución con velocidades muy diferentes. Ello se explica, de nuevo, porque la reactividad mediante fotocatálisis está basada en un principio totalmente diferente del de la reactividad mediante fotólisis.

**Tabla 4.** Constantes de velocidad obtenidas de fotocatálisis con luz solar.

Compuesto	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Sulfametoxazol (265 nm) - desaparición	$(0,022 \pm 0,002)$
Fotoproducto 1 ( $t_r=2,305$ min)	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^5$
Fotoproducto 2 ( $t_r=2,427$ min)	$(0,06 \pm 0,01)$
Fotoproducto 3 ( $t_r=4,248$ min)	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^5$
Fotoproducto 4 ( $t_r=4,765$ min)	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^5$

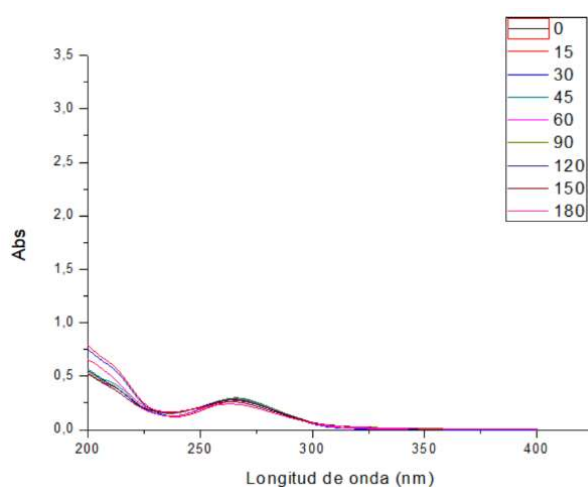
Al mismo tiempo que se realizaba la fotocatálisis también se llevó a cabo el proceso de fotólisis con luz solar (sin fotocatalizador) sobre una disolución de 100 mL con una concentración de 5 ppm de Sulfametoxazol. El experimento se dió por concluido tras 180 minutos (Figura 44).

En la Figura 45 se muestra la evolución de los espectros a luz solar conforme avanza la irradiación. El comportamiento observado evidencia una mucho menor evolución del proceso respecto a la fotocatálisis y fotólisis con UV (254 nm). El análisis de estos datos muestra una mínima disminución con el paso del tiempo en la absorbancia a 265 nm, como se muestra en la Figura 46.

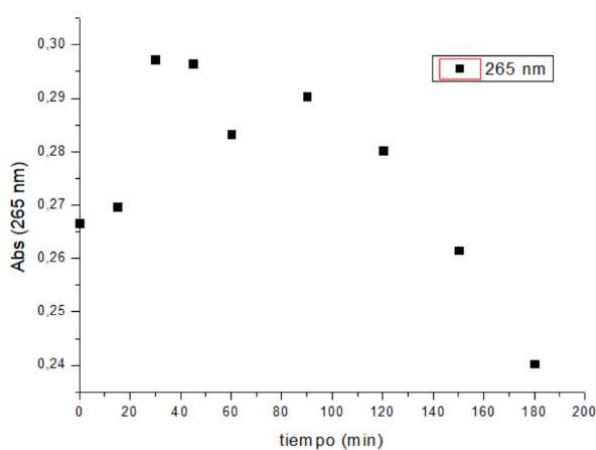
Se observa una pequeña cantidad de fotodegradación, que además es lenta, por lo que se realizó el análisis por HPLC-DAD según el procedimiento ya descrito para el Sulfametoxazol.



**Figura 44.** Imagen de los experimentos con luz solar.



**Figura 45.** Evolución espectros luz solar - fotólisis.  $[SMX]_0 = 5 \text{ ppm}$ .  $pH_{natural} = 3,5$ .  $21\% O_2$

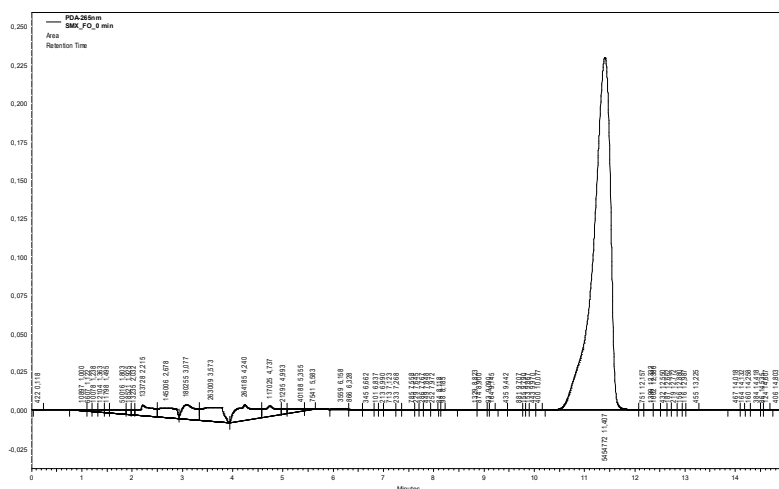


**Figura 46.** Seguimiento de fotodegradación a 265 nm.  $[SMX]_0 = 5 \text{ ppm}$ .  $pH_{natural} = 3,5$ .  $21\% O_2$

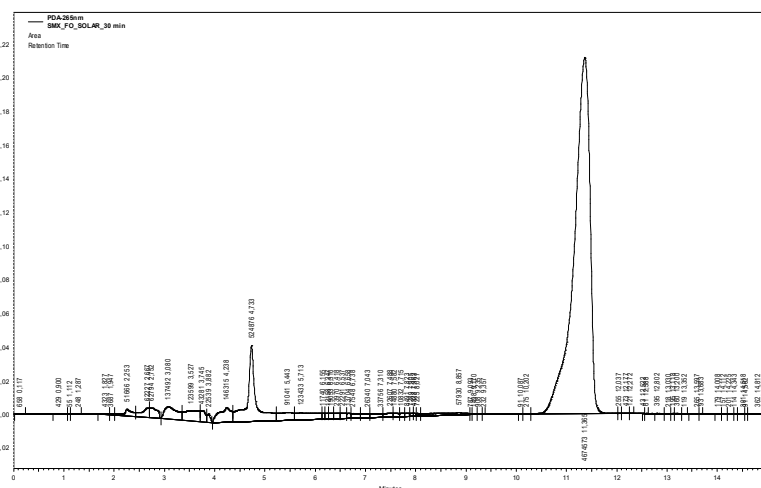
En la Figura 47 se puede observar como en el cromatograma correspondiente al inicio del experimento no aparece ningún fotoproducto además del Sulfametoxazol. La Figura 48 muestra el cromatograma obtenido tras 30 minutos de exposición a la luz solar donde se observa la aparición de un nuevo fotoproducto con su correspondiente tiempo de retención. La evolución del

área de este fotoproducto a 265 nm se siguió mediante HPLC. Los resultados de esta exposición a la luz solar durante 180 min se recopilan en la Figura 49.

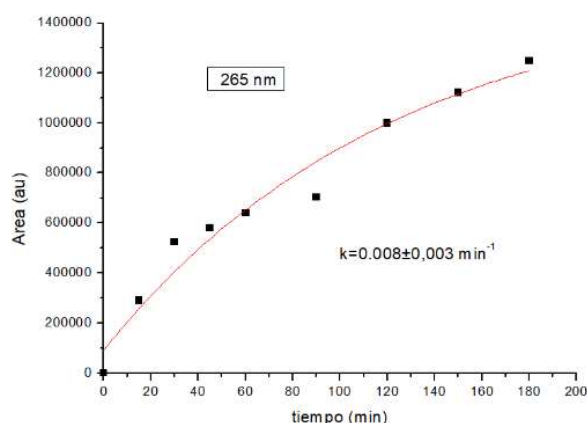
Gracias al seguimiento mediante HPLC se observa perfectamente como a medida que se degrada el Sulfametoxazol, crece el fotoproducto 1. Por otro lado, comparando los experimentos de fotocatalisis y fotólisis con luz solar, el fotoproducto 4 de fotocatalisis parece el mismo fotoproducto que aparece en fotólisis, ya que ambos siguen una cinética de crecimiento y tienen tiempo de retención muy similares.



**Figura 47.** Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $t=0$  s antes de irradiación con luz solar.  $pH_{natural}=3,5$ .  $21\% O_2$



**Figura 48.** Cromatograma de HPLC con detección UV a 265 nm.  $[SMX]_0=5$  ppm.  $t=30$  min tras irradiación con luz solar.  $pH_{natural}=3,5$ .  $21\% O_2$



**Figura 49.** Cinética del fotoproducto 1 ( $t_r=4,722$  min) de fotólisis con luz solar.

En la Tabla 5 se recopilan las constantes de velocidad obtenidas para la desaparición de Sulfametoxazol y para el intermedio observado. Como se puede observar, al ser la absorción de fotones de luz solar escasa, la velocidad de reacción observada es muy pequeña, con una efectividad mínima. Esto muestra que en el proceso de fotocatalisis heterogénea no hay apenas interferencia de la fotólisis directa por absorción de luz solar.

**Tabla 5.** Constantes de velocidad obtenidas de fotólisis con luz solar.

Compuesto	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Sulfametoxazol (265 nm) – desaparición	$(0,0056 \pm 0,0006)$
Fotoproducto 1 ( $t_r=4,722$ min)	$(0,008 \pm 0,003)$

## 5.5 TOC, TON y $\text{SO}_4^{2-}$

Una vez confirmada la fotólisis del Sulfametoxazol, se determinó el grado de mineralización del mismo mediante la medida del carbono orgánico total (TOC), nitrógeno total (TON) y sulfatos, tal y como se explicó anteriormente.

### 5.5.1 Fotólisis directa

En la Tabla 6 se presentan los resultados de fotólisis directa bajo 21%  $\text{O}_2$ .

**Tabla 6.** Resultado TOC, TON y  $\text{SO}_4^{2-}$  de fotólisis directa 21%  $\text{O}_2$

	N total (mg N/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg $\text{SO}_4/\text{L}$ )	C total (mg C/L)	C inorgánico (mg C/L)	C orgánico (mg C/L)
SMX_FO_0_TOC	n/a	n/a	<b>3,46</b>	<b>0,269</b>	<b>3,19</b>
SMX_FO_120_TOC	n/a	n/a	<b>2,93</b>	<b>0,332</b>	<b>2,60</b>
SMX_FO_0_TON	<b>0,854</b>	n/a	n/a	n/a	n/a
SMX_FO_120_TON	<b>0,819</b>	n/a	n/a	n/a	n/a
SMX_FO_0_ $\text{SO}_4^{2-}$	n/a	<b>54,9</b>	n/a	n/a	n/a
SMX_FO_120_ $\text{SO}_4^{2-}$	n/a	<b>1,29</b>	n/a	n/a	n/a
BLANCO $\text{H}_2\text{O}$	n/a	n/a	0,544	<0,1	<0,5

El carbono orgánico total (TOC) es la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico, mientras que el carbono inorgánico refleja la concentración total de  $\text{CO}_2$  disuelto, carbonatos y

bicarbonatos. Los resultados obtenidos muestran un aumento del 19% de carbono inorgánico, una disminución del 18% de carbono orgánico y una disminución del 15% de carbono total. Estos datos, en buen acuerdo entre sí, indican que, aunque a los 120 minutos del proceso de fotólisis el Sulfametoxazol se haya degradado por completo, sigue quedando en torno a un 81-82 % de carbono orgánico, en forma de compuestos orgánicos en la muestra. Esto evidencia que los fotoproductos son más persistentes que el compuesto de partida.

En cuanto al nitrógeno total (TON), los resultados muestran una mínima disminución del 4%. Por tanto, los fotoproductos siguen conteniendo un 96% del N inicial y se evidencia nuevamente que son más persistentes que el compuesto de partida.

La disminución más significativa se observa en los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Los resultados muestran una disminución del 96% de S orgánico, que ha pasado a estado de sulfatos. Todos estos resultados dan una excelente idea de cómo va transcurriendo el proceso.

**Tabla 7.** Resultados TOC y TON de fotólisis directa en atmósfera saturada de  $\text{O}_2$

	<b>N total (mg N/L)</b>	<b>C total (mg C/L)</b>	<b>C inorgánico (mg C/L)</b>	<b>C orgánico (mg C/L)</b>
SMX_FO_O2_120_TOC	n/a	<b>1,90</b>	<b>&lt;0,10</b>	<b>1,80</b>
SMX_FO_O2_120_TON	<b>0,789</b>	n/a	n/a	n/a

La Tabla 7 presenta los datos de fotólisis directa en atmósfera saturada de  $\text{O}_2$ . Los resultados muestran una disminución del 44% del carbono orgánico y una disminución del 45% del carbono total. Comparados los resultados con los de la Tabla 6, se observa una mayor disminución de carbono orgánico tras la fotólisis en atmósfera saturada de  $\text{O}_2$ , lo que indica una mayor eficacia en este caso. Sin embargo, comparando la constante de velocidad de ambos procesos,  $k_1(\text{FO}_-$  presencia de  $\text{O}_2) = 0,5683$  frente a  $k_1(\text{FO}_-$  atmósfera saturada de  $\text{O}_2) = 0,6218$ , aparentemente el proceso en atmósfera saturada de  $\text{O}_2$  es más lento.

### 5.5.2 Fotocatálisis y fotólisis con luz solar

En la Tabla 8 se presentan los resultados de este estudio.

**Tabla 8.** Resultados TOC y TON de fotocatálisis y fotólisis con luz solar. 21%  $\text{O}_2$

	<b>N total (mg N/L)</b>	<b>C total (mg C/L)</b>	<b>C inorgánico (mg C/L)</b>	<b>C orgánico (mg C/L)</b>
SMX_FO_SOLAR_180_TOC	n/a	<b>3,08</b>	<b>&lt;0,10</b>	<b>2,98</b>
SMX_FO_SOLAR_180_TON	<b>0,948</b>	n/a	n/a	n/a
SMX_FC_SOLAR_180_TOC	n/a	<b>10,1</b>	<b>1,46</b>	<b>8,65</b>
SMX_FC_SOLAR_180_TON	<b>6,30</b>	n/a	n/a	n/a

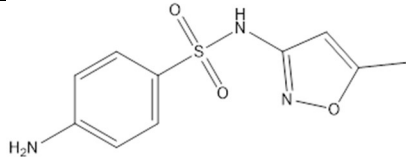
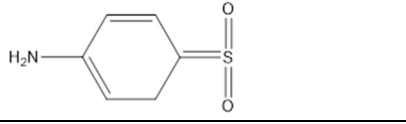
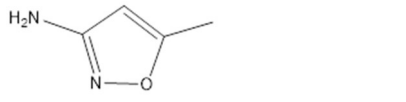
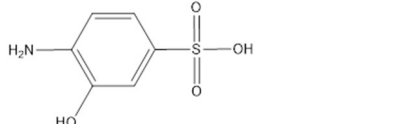
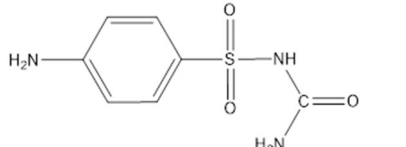
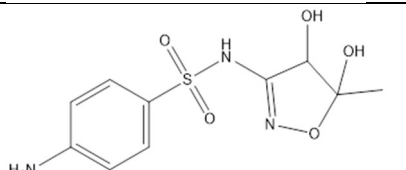
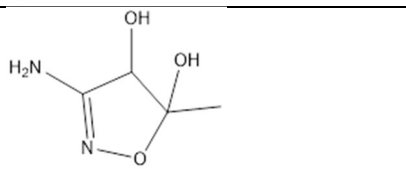
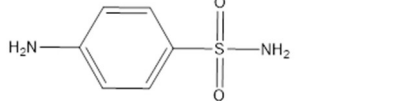
Respecto a la fotólisis con luz solar cabe indicar que no se observa apenas variación de carbono total con respecto al valor inicial ( $\text{FO}_0 = 3,46$ ). Esto se debe a que la fotólisis con luz solar apenas afecta a la cantidad de carbono orgánico, lo cual no quiere decir que no se transforme el Sulfametoxazol, si no que la transformación no es a carbonato.

En el caso de la fotocatalisis con luz solar se observa un aumento tanto de nitrógeno total como de carbono total. Esto se debe a que los pellets empleados en este experimento están formados a partir de arcillas que podrían contener carbonatos y nitratos inorgánicos que se aportarían al medio. En este caso no se puede usar la técnica de TOC y TON para evaluar el proceso de fotocatalisis. Sin embargo, con los resultados de HPLC sí se observa una clara disminución del pico de Sulfametoxazol, con lo que se puede estimar su conversión en un 60,1%.

## 5.6 HPLC-MS

La identificación de los fotoproductos que aparecen en los procesos de fotólisis y fotocatalisis se llevó a cabo mediante HPLC-MS, y se presentan en la Tabla 9 [23] [24] [25].

**Tabla 9.** Fotoproductos identificados y los experimentos en que fueron detectadas.  
FO=Fotólisis (oxígeno (O2) nitrógeno (N2) aire). FC=Fotocatalisis con luz solar

	Estructura molecular	Fórmula molecular	Peso molecular	Experimentos en los que aparece
1		C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	253.2760	FO 3' FO N2 1' FO O2 2' FO SOLAR 180'
2		C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	157.1870	FO O2 2' FO O2 120' FC SOLAR 180' FO SOLAR 180'
3		C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	98.1050	FO 3' FO N2 1' FO O2 2' FO SOLAR 180'
4		C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> S	189.1850	FO SOLAR 180'
8		C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	215.2270	FO SOLAR 180'
9		C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	287.2900	FO O2 2'
10		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	132.1190	FO N2 1' FO N2 120' FO O2 2' FO O2 120'
11		C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	172.2020	FO SOLAR 180'

Se observa que el Sulfometoxazol se degradó en todos los experimentos excepto en el de fotólisis con luz solar ya que esta no presenta suficiente energía para inducir fotorreactividad.

Los fotoproductos 2 y 3 se originan por escisión del enlace S-N del Sulfometoxazol, el más lábil de los presentes en la molécula. El 4 se origina a partir del 2, por hidrólisis. El 8 es un producto de apertura C-C del anillo de isoxazol, probablemente originado a partir de un estado excitado y no por fotólisis directa, dado que dicho enlace es más fuerte que otros presentes en la molécula.

El fotoproducto 9 se origina por fotohidrólisis del doble enlace C=C del anillo de isoxazol, proceso que ocurre a través de un estado excitado dado que el compuesto es perfectamente estable en su estado fundamental. El 10 es un producto de fragmentación S-N del 9 y, por último, el 11 se origina por fragmentación C-N de los fotoproductos 1 ó 9.

En los primeros minutos se observa un isómero de SMX en las muestras de fotólisis en presencia de oxígeno y nitrógeno.

En la fotólisis, a los 2 min, el fotoproducto 2 tiene menos porcentaje que a los 120 min, pudiendo indicar que haya más concentración. Lo mismo pasa con el fotoproducto 10.

## 6 CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo de fin de grado se han realizado diferentes experimentos con el fin de analizar y ampliar la comprensión de la fotodegradación del Sulfametoxazol. Se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- El pH no afecta al proceso de degradación.
- Se obtuvo una absorptividad molar ( $pH_{\text{natural}}$ ) de  $40483 \pm 393 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$  a 265 nm.
- Se observó fotólisis directa por irradiación UV a pH natural en tres condiciones:
  - o En presencia de  $O_2$
  - o En atmósfera saturada de  $N_2$
  - o En atmósfera saturada de  $O_2$
- El Sulfametoxazol se fotodegrada por fotocatalisis en presencia de pellets a pH natural.
- Los análisis TOC, TON y  $SO_4^{2-}$  muestran una mineralización importante, reduciéndose el C orgánico total hasta un máximo de 45% a pH natural.
- A partir de los resultados de HPLC-MS, se han identificado una serie de fotoproductos y se ha logrado explicar la ruta que conduce a su formación.
- Se ha comprobado mediante las cinéticas de reacción que algunos de los fotoproductos intermedios de reacción son más resistentes a la fotodegradación que el producto de partida.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Monforte García, G., Cantú Martínez, P.C.; *Escenario del agua en México*; Cultura Científica y Tecnológica, n° 30, pp. 31-40, 2009; Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, México.
- [2] 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, n° 2, pp. 55-59, dic. 2017; Universidad de Cuenca, Ecuador.
- [3] Yang, Y., Sik Ok, Y., Kim, K.H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F.; *Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review*; Science of the Total Environment, n° 596-597, pp. 303-320, 2017; Elsevier B.V.
- [4] Manahan, S.E.; *Introducción a la química ambiental*; 1ª Ed., 2006; Reverte.
- [5] Dai, G., Wang, B., Huang, J., Dong, R., Deng, S., Yu, G.; *Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China*; Chemosphere, n° 119, pp. 1033-1039, 2015; Elsevier Ltd.
- [6] Forero, J.E., Ortiz, O.P., Ríos, F.; *Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería*; Ciencia, Tecnología y Futuro, vol. 3, n° 1, pp. 97-109, dic. 2005; ECOPETROL S.A., Bucaramanga, Colombia.
- [7] Calisto-Ulloa, N., Gómez-Fuentes, C., Muñoz, P.; *Resistencia a antibióticos en bacterias recolectadas en agua de mar en las proximidades de bases antárticas*; Anales Instituto Patagonia, Vol. 46, n° 3, pp. 29-39, 2018; Universidad de Magallanes, Chile.
- [8] Gil, M.J., Soto, A.M., Usma, J.I., Gutiérrez, O.D.; *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*; Producción + Limpia, Vol. 7, n° 2, pp. 52-73, dic. 2012; Corp. Univ. Lasallista, Colombia.
- [9] Jiménez, C.; *Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos*; Rev. Lasallista de Investigación, Vol. 8, n° 2, pp. 143-153, 2011; Corp. Univ. Lasallista, Colombia.
- [10] Carbajo Olleros, J.; *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>*; Tesis Doctoral, 2013; Universidad Autónoma de Madrid.
- [11] <https://edarbens.es/>
- [12] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D.; *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*; Environment International, n° 35, pp. 402-417, 2009; Elsevier, Ltd.
- [13] Bes, S., Torres-Pinto, A., Ribeiro, R.S., Silva, A.M.T., Bengoa, C.; *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*; 2018, Programa CYTED, España.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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, n° 102, pp. 563-571, 2011; Elsevier B.V.

- [17] Canle, M., Fernández, M.I., Martínez, C., Santaballa, J.A.; *(Re)Greening photochemistry: using light for degrading persistent organic pollutants*; Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, nº 11, pp. 213–221, 2012; Springer Science + Business Media B.V.
- [18] Miranda Zoppas, F.; *Purificación de agua: Eliminación de nitratos, nitritos y compuestos orgánicos utilizando catalizadores en polvo y estructurados*; Tesis Doctoral, 2018; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brasil) y Universidad Nacional del Litoral (Argentina).
- [19] Patente: Elemento fotocatalizador para descontaminación de fluidos; OEPM (nº sol. P202031314, 29/12/2020, España); SENADI (nº sol. 2021-16937, 10/03/2021, Ecuador).
- [20] <https://www.sai.udc.es/?locale=es>
- [21] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5138.html>
- [22] Fernández, G.; *Determinación estructural* (versión 2.10.2014); Academia Minas, Oviedo
- [23] De la Cruz González, N.; *Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación avanzados*; Tesis Doctoral, 2013; Universidad de Barcelona.
- [24] Guerrero Vara, A.I.; *Determinación de la cinética de degradación fotoquímica de Sulfametoxazol*; Tesis de grado, 2018; Universidad Autónoma del Estado de México.
- [25] Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P., Agüera, A., Sirtori, C., Fernández-Alba, A.R.; *Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment*; Chemosphere, nº 77, pp.1292-1298, 2009; Elsevier Ltd.

## AUTOEVALUACIÓN

La realización de las prácticas externas me ha permitido adquirir numerosos conocimientos. El primero fue el funcionamiento y la gestión de la EDAR Bens de A Coruña, gracias a lo cual he podido conocer el proceso de depuración de aguas residuales del área metropolitana de A Coruña, donde se encuentra mi domicilio familiar. En la EDAR fui guiada por Francisco Pérez (Responsable áreas Energías Renovables y Tratamiento de Aguas en DiagnostiQA Consultoría Técnica) y por Carlos Lamora (director de EDAR Bens SA), que además fue el tutor de mis prácticas.

Gracias al convenio de I+D+i “CONTAMINANTES PERSISTENTES”, firmado entre EDAR Bens SA y la Universidad de A Coruña (UDC), he tenido la oportunidad de desarrollar mi proyecto de investigación en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la UDC bajo la supervisión de Moisés Canle, catedrático del Departamento de Química y miembro del grupo de investigación Reactividad Química y Fotorreactividad (REACT!).

Durante estos meses he aprendido las tareas desarrolladas en el laboratorio a medida que he ido adquiriendo conocimientos (desde los experimentos básicos hasta los más complejos), para lo que he contado con las técnicas de análisis más avanzadas.

Desde el primer momento me ha parecido muy interesante este proyecto, lo que me ha motivado mucho durante la realización del TFG. También ha sido una ocasión magnífica para aplicar todo lo aprendido durante la carrera, y desarrollar mi capacidad de investigación y divulgación científica.

Durante las prácticas he tenido la oportunidad de realizar una breve estancia en el laboratorio del Complejo Hospitalario Universitario de A Coruña (CHUAC) dirigido por la Dr. Margarita Poza, profesora de la UDC e investigadora del proyecto “COVIDBENS” impulsado y financiado por Edar Bens S.A. Este proyecto es el pionero entre los sistemas de rastreo de aguas residuales subvencionados por los gobiernos en muchos países de la Unión Europea.

En definitiva, esta experiencia ha cumplido con mis expectativas tanto personal como académicamente y me ha ayudado a dar el primer paso en mi carrera profesional. Por todo ello estoy muy agradecida.