

PROYECTO DE TESIS DOCTORAL

Doctorando

Nombre: Maria Sapiña Escrivá
Correo electrónico: mariasapinaescriva@gmail.com

D.N.I. o Pasaporte 73576668-J

Título de la Tesis: DEGRADACIÓN FOTOCATALITICA DEL POLEN Y SUS ALERGENOS EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Director o Directores

D.N.I.: 25147487T

Nombre: _MARTA MARIA CASTELLOTE ARMERO

Cargo: - INVESTIGADOR CIENTÍFICO DEL CSIC. DIRECTORA INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA

CoDirectora:

D.N.I.: 09041602A

Nombre: EVA MARIA JIMÉNEZ RELINQUE

Cargo: - INVESTIGADOR CIENTÍFICO DEL CSIC. DIRECTORA INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA

RESUMEN DE TESIS DOCTORAL

La fotocatalisis heterogénea es un proceso fotoquímico que forma parte de los llamados “Procesos Avanzados de Oxidación”. Esta tecnología se basa en la utilización de un material semiconductor como catalizador, el cual se activa por luz para generar reacciones redox que dan lugar a especies altamente oxidantes que pueden degradar los compuestos adsorbidos en su superficie, completa mineralización de los mismos. La aplicación de la fotocatalisis en los materiales de construcción comenzó a principios de la década de 1990. En este campo, las principales propiedades son el efecto descontaminante (1; 2; 3; 4) y autolimpiante (5; 6; 7; 8) debido a reacciones redox promovidas por la luz solar sobre la superficie del fotocatalizador.

Sin embargo, en los últimos años esta tecnología se ha enfocado su aplicación en superficies desinfectantes o esterilizantes. La desinfección fotocatalítica se ha demostrado fundamentalmente en virus (9; 10; 11; 12) , bacterias (13; 14; 15; 16) o algas (17; 18; 19). Debido a la complejidad de los microorganismos, se desconoce aún el mecanismo completo de inactivación que ejerce la fotocatalisis sobre ellos. Lo que sí está aceptado es que el ataque prolongado de las especies reactivas del oxígeno ocasiona el daño de la pared celular, posteriormente de la membrana citoplasmática y finaliza con el ataque directo de los componentes intracelulares. Sin embargo, el estudio de la aplicabilidad de esta tecnología para la degradación de la estructura del polen y sus alérgenos no se ha realizado hasta el momento. En la actualidad, diversos estudios señalan al polen como el causante más frecuente de trastornos inmunológicos en el ser humano. Se estima que un 15-30% de la población mundial presenta síntomas adversos antes la exposición a los alérgenos del polen, y en el 5% de los casos es necesario tratamiento médico.

Experiencias previas han demostrado que la estructura del polen sólo puede ser alterado por ciertos microorganismos y por algunas especies altamente oxidantes (20; 21; 22), tales como el Ozono, debido a la gran resistencia (soporta temperaturas de más de 300°C y la acción de ácidos y bases) de su capa exterior, la exina. Cabe resaltar que se estima que la desinfección fotocatalítica con TiO₂ es 3 veces más fuerte y efectiva que el cloro y 1,5 veces más que el Ozono.

En este contexto, dada la elevada capacidad oxidativa de la fotocatalisis heterogénea, es razonable plantear que la aplicación de la tecnología fotocatalítica en materiales de

construcción puede ser susceptible de implicar la destrucción de la capa externa protectora de los granos de polen, e incluso de poder inactivar su capacidad alergénica.

Esta es la hipótesis sobre la que se sustenta la presente Tesis Doctoral.

Este objetivo global se abordará en base a los siguientes objetivos parciales:

1. Estudio de la viabilidad de la fotocatalisis heterogénea como tecnología de degradación/eliminación de granos de polen.
2. Evaluación del rendimiento y mecanismos de degradación/eliminación de los granos de polen en función del tipo de especie vegetal.
3. Estudio de la efectividad de la fotocatalisis heterogénea como tecnología de inactivación de los alérgenos del polen.
4. Análisis de la interacción química semiconductor TiO_2 -alérgeno y potenciales aplicaciones.

El estudio se ha realizado usando granos de polen y alérgenos de siete especies vegetales diferentes. El estudio se ha realizado utilizando tres configuraciones de trabajo: (a) Suspensión de fotocatalizador en polvo en disolución acuosa b) fotocatalizador soportado en capa fina sobre vidrio o portador de aluminio, y (c) fotocatalizador embebido en material de base cemento.

En una primera fase (resultados capítulo 4), se evaluó la viabilidad de la actividad fotocatalítica como tecnología viable para la reducción de granos de polen procedentes de dos especies vegetales diferentes (*Cupressus arizonica* y *Platanus acerofila*). Los resultados obtenidos, fundamentalmente utilizando técnicas de caracterización como la difracción de rayos X (DRX), espectroscopía electrónica de rayos X (XPS), fluorescencia, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, evidenciaron que la fotocatalisis provoca cambios significativos en la estructura del polen y su viabilidad alergénica. En esta primera fase se analizaron dos especies. En concreto, se observa que existe una modificación de las capas externas (intina y exina) que protegen el protoplasma de los granos de polen. Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se demuestra que tras el tratamiento fotocatalítico se produce la degradación de los estratos exina e intina y por tanto los granos de

polen sufren un deterioro claramente visible de su estructura reduciéndose el número de granos viables. Por otro lado, mediante la técnica de tinción por fluorescencia con la sonda diacetato de fluoresceína (FDA) se pudo comprobar que existe una disminución de la viabilidad de los pólenes estudiados o inactivación de la alergenidad de los mismos. Los datos experimentales evidenciaron una reducción significativa (aproximadamente el 80-85%) de la intensidad de fluorescencia (=inactivación) del polen tras la exposición al proceso fotocatalítico. Estos resultados son corroborados por los patrones de DRX en los que los picos característicos del polen desaparecen.

En una segunda fase (capítulo 5) la evaluación de este proceso de degradación se estudió en detalle en un total de 7 especies de polen analizadas con iguales resultados. Las especies sufrían un claro deterioro de su capacidad alérgica, tal y como demuestran las imágenes del microscopio electrónico de barrido.

En una tercera fase de esta tesis se realizó un análisis detallado de las fases/ mecanismo de descomposición de los extractos de alérgenos de 7 las siete especies vegetales anteriores (Capítulos 6 y 7). En esta fase se confirmó que los extractos de alérgeno sufren una descomposición casi completa dando lugar a productos volátiles de bajo peso molecular que concuerda con los mecanismos de fotodegradación de aminoácidos. Los mecanismos de degradación de las estructuras enzimáticas en compuesto aminoácidos de cada una de las especies fueron descritos.

En una cuarta fase se comprobó que la degradación de las proteínas del polen puede dar lugar a una modificación química superficial inusual del fotocatalizador que puede asociarse a un posible dopaje de TiO_2 con C y N procedentes de los extractos de polen. Este último resultado abre un campo de investigación adicional en relación con la potenciación de la actividad fotocatalítica por acción de aminoácidos del polen en la modificación de la estructura de los fotocatalizadores.