

## RESUMEN

En los últimos años, la detección de un número creciente de contaminantes xenobióticos en los sistemas acuáticos ha traído como consecuencia efectos nocivos en los ecosistemas, así como en la salud humana. Los procesos de oxidación avanzada como la fotocatalisis heterogénea están recibiendo una gran atención debido a su eficiencia, bajo costo, fácil recuperación de los catalizadores, además de ser ecoamigables. Los mecanismos involucrados en este tipo de procesos son muy complejos y no están completamente establecidos.

En este contexto, el objetivo de esta tesis fue sintetizar nuevos fotocatalizadores sólidos basados en la heterogeneización del Rosa de Bengala (RB) con el propósito de obtener materiales con propiedades fotocatalíticas mejoradas respecto a las del colorante orgánico en medio homogéneo, lo cual, además permitía poder recuperar y reutilizar con facilidad el fotocatalizador. Para ello, el RB como sustancia fotoactiva se unió mediante diferentes procesos sintéticos a varios soportes sólidos. Así, una parte de los nuevos fotocatalizadores heterogéneos sintetizados estaban formados por RB unida covalentemente a diferentes materiales de óxido de sílice. Unos eran los formados por nano y microesferas de sílice con y sin núcleos de magnetita recubiertos por el colorante y otros eran de lana de vidrio revestida también covalentemente con el colorante. Además, también se sintetizaron fotocatalizadores heterogéneos usando como soporte sólido fibras de poliamida, aunque en este caso el RB se unió iónicamente a dicho material. Una vez sintetizados los nuevos materiales fotocatalíticos, estos fueron caracterizados por diferentes técnicas incluyendo la microscopía electrónica y la espectroscopía de absorción. Posteriormente, se estudiaron las propiedades fotocatalíticas de cada material en procesos de descontaminación y/o desinfección, así como las propiedades fotofísicas y fotoquímicas que presentaba el colorante asociado a cada uno de los diferentes materiales. Para los estudios de fotodescontaminación se usaron compuestos tóxicos y persistentes en el agua como antiinflamatorios no esteroideos, el diclofenaco y el acetaminofeno, así como el ofloxacino, un antibiótico de la familia de las fluoroquinolonas. La capacidad fotocatalítica de los materiales para desinfección de aguas se evaluó usando cepas bacterianas Gram positivas (*E. faecalis*) y negativas (*E. coli* y *P. aeruginosa*). En

cuanto a los estudios fotofísicos y fotoquímicos se realizaron estudiando la reactividad del estado excitado singlete y triplete del RB en estos catalizadores frente a los contaminantes y al oxígeno molecular. Para ello se usaron técnicas como la espectroscopía de emisión en estacionario y en tiempo resuelto, así como la de fotólisis de destello láser.

A continuación, se resumen los Capítulos que conforman esta tesis doctoral, destacando los resultados más significativos de cada uno:

En el Capítulo I de esta tesis, se sintetizaron dos nuevos fotocatalizadores heterogéneos nanoestructurados de sílice con y sin núcleo de magnetita que incorporan covalentemente RB en su superficie. Ambos mostraron ser capaces de producir la fotodegradación de diclofenaco (DCF), acetaminofeno (ACF) y ofloxacino (OFX), bajo irradiación con luz visible. También se analizaron todas las constantes de reacción de los procesos que intervienen en la degradación de los tres fármacos, lo cual ayudó a establecer que el paso inicial de sus oxidaciones se debía producir mediante procesos de transferencia electrónica entre RB y los tres fármacos, además se pudo establecer que este mecanismo era el predominante tanto en disoluciones homogéneas como usando estos nanofotocatalizadores heterogéneos. Adicionalmente, estos fotocatalizadores también mostraron tener una gran eficacia en la fotoinactivación de bacterias Gram positivas. El efecto que se observó en estos materiales por la presencia del núcleo de magnetita fue principalmente físico ya que ayudaba a su recuperación mediante campos magnéticos y producía un aumento de la concentración de RB en la superficie. Por otra parte, también se pudo observar que, aunque aparentemente el RB conservaba sus propiedades fotofísicas en los materiales heterogéneos, el RB soportado tenía una mayor fotoestabilidad que en homogéneo.

En el Capítulo II, se sintetizaron dos fotocatalizadores heterogéneos con recubrimiento de RB unido covalentemente a la superficie de micropartículas de sílice con y sin núcleo de magnetita. Las micropartículas de sílice se caracterizaron mediante técnicas de microscopía electrónica comprobando su morfología esférica y su núcleo magnético, y demostrando la presencia de RB por espectroscopía de absorción. Las micropartículas de sílice con RB demostraron una gran eficiencia en la eliminación de DCF en medio acuoso bajo irradiación de luz visible, mientras que las micropartículas de sílice con RB y núcleo de magnética no pudieron dispersarse adecuadamente en el medio acuoso lo que impidió su eficiencia en la

degradación de DCF. Estas micropartículas pueden llegar a ser una gran opción para la degradación de fármacos en aguas, debido a su tamaño micrométrico que facilita su recuperación del medio de reacción después de su uso. También se observó que las propiedades fotofísicas del RB anclado a la superficie de las micropartículas de sílice no se vieron afectadas, aunque si aumentaba la fotoestabilidad del RB sobre el fotocatalizador. Por otra parte, esos mismos estudios no pudieron realizarse con las micropartículas de RB con núcleo de magnetita debido a que su núcleo de magnetita era voluminoso y de color totalmente negro. Sin embargo, se observó que este núcleo alteraba las propiedades superficiales de estas micropartículas de RB.

En el Capítulo III, se determinó la influencia del porcentaje de RB al 0.5, 1 y 3 % (o.w.f.) soportado sobre tejidos de poliamida, para la inactivación de bacterias Gram positivas. Así se vio que el tejido teñido al 1 % de RB (o.w.f.) tenía la capacidad de fotoinactivación bacteriana más alta, siendo esta de 6 log<sub>10</sub> unidades de reducción en ufc/mL bajo luz visible a 6.75 mW/cm<sup>2</sup> en 15 min. Con ello se vio que la cantidad de RB sobre los tejidos de poliamida tiene una gran importancia. Así, una cantidad menor de RB en el tejido no era capaz de generar suficiente oxígeno singlete, mientras que en una cantidad mayor al 1% debe generar una agregación del fotosensibilizador, lo que conduce a una disminución del oxígeno singlete y a un aumento de la carga negativa neta del tejido debido al carácter aniónico del RB, lo cual genera una repulsión electrostática con las bacterias que reduce la respuesta fotodinámica antibacteriana del tejido.

Finalmente, en el Capítulo IV se sintetizó un fotocatalizador de lana de vidrio con RB anclado en su superficie para evaluar su capacidad de fotoinactivación de bacterias Gram positivas y Gram negativas. Para ello, primero se caracterizó el material y se evaluaron las propiedades fotofísicas por espectroscopía de fluorescencia y experimentos de fotólisis de destello láser. Así, al igual que ocurría con las microesferas de RB, se pudo determinar que las propiedades del RB no se veían afectadas en el fotocatalizador de lana de vidrio. Posteriormente, se evaluó la fotoinactivación de bacterias Gram negativas y Gram positivas a una concentración inicial de 10<sup>6</sup> ufc/mL, pero solo se observó, como era previsible por los resultados de los capítulos anteriores, una significativa inactivación sobre las bacterias Gram positivas (*E. faecalis*).

Así, se ha demostrado que los fotocatalizadores heterogéneos sintetizados con RB como sensibilizador pueden ser utilizados tanto para procesos de descontaminación como para desinfección de aguas.