



Universidad Nacional de La Patagonia San Juan Bosco

Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias
de la Salud

Departamento de Química

Trabajo Final:

“Estudio cinético de la fotodegradación de
Sulfisoxazol a 254 nm en diferentes
ambientes acuáticos”

Para obtener el grado de:

Licenciatura en Química

Estudiante:

Lanizante, Darío Sebastián

Directora:

Dra. Marta Díaz

Comodoro Rivadavia 2025

Agradecimientos

A mí directora, Marta Díaz, por la paciencia, la enseñanza, la guía que me otorgó no solo en este trabajo, sino en toda la carrera, desde el primer día. Siempre voy a estar agradecido por tenerme en cuenta, su empatía y su persona.

Al equipo de investigación del laboratorio 362, quienes me permitieron utilizar el espacio para la parte experimental de este trabajo. A Cecilia y Alba, que, además, me auxiliaron en la realización de algunas experiencias.

A mis profesores de la carrera, que me enseñaron el conocimiento que tengo hoy en día y me dejaron muchas lecciones, no solo en lo académico, sino también en la vida.

A mis compañeros de carrera y cursadas (Alvaro, Rocio, Makena, Pablo, Marco, Facundo, Tamara, Liza, Laura, Paula), con quién compartimos mucho, en distintos momentos, con quienes lloramos, nos abrazamos, y por sobre todo hicimos una buena amistad que está presente en los momentos más importantes.

A el equipo de química inorgánica (Verónica, Guadalupe, Luis, Rosmari, Alba y auxiliares), que me aceptaron, me tuvieron paciencia y me enseñaron muchas cosas. Mi primer equipo de trabajo en la vida, del que estoy orgulloso y agradecido.

Al equipo de Tutorías de las carreras del Departamento de Química (Fabio, Cecilia, Guadalupe), quienes me guiaron desde el comienzo hasta el final, llegando a ser mis colegas de trabajo.

Al equipo de Fundación YPF, quienes con la beca me ayudaron no solo a solventar gastos para poder avanzar con la carrera, sino que también me dejaron anécdotas, viajes, enseñanzas, aprendizajes y me hicieron conocer excelentes personas y profesionales.

A la beca EVC-CIN (Estímulo a las Vocaciones Científicas).

A mis padres, Valeria y José, que no solo me enseñaron los valores más importantes de la vida, sino que desde siempre me apoyaron en todo incondicionalmente, no sería quien soy si no fuera por ellos. A mis hermanos (León, Michael, Yessica y Benja) con quienes siempre cuento y siempre tuvieron fe en mí.

A mí familia, uno de mis pilares fundamentales de la vida, que siempre me alentó a seguir, que siempre me contuvo. Mis tíos: Verónica, Patricia, Adrián, Ariel, Natalia. Mis primos: Antonella, Jacqueline, Marcos, Brenda, Jesús, Facundo, Jeremias, Juan. Mis sobrinos: Oliver, Alaia, Adriel.

A mí abuelos: Ramón, Elvina y Nelida, que están en el cielo y me dieron y dan siempre fuerza para seguir. A mí amigo Benja, que también está en el cielo, que siempre, con una conversación, sacaba lo mejor de mí.

A mis amigos de la vida (Aldana, Camila, Leandro, Agustin, Guido, Marcos, Gabriel, Abigail, Karen, Santiago, Vanesa, Catherin), que por más que no tengamos una comunicación continua, cada vez que nos encontramos es como si fuera la primera vez.

A mi pareja, Lina, por el acompañamiento, la contención y el amor en este año, la cual fue clave para inspirarme y poder culminar mi carrera. Y a su familia (Marco, Máximo, Claudia).

Por último, a la comunidad de la Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud de esta universidad.

ÍNDICE

1.	Introducción	1
1.1.	Contaminantes emergentes.....	1
1.1.1.	Fármacos	2
1.1.2.	Sulfonamidas.....	3
1.1.3.	Sulfisoxazol (SFX).....	3
1.2.	Métodos de eliminación o reducción de fármacos en el medio ambiente.....	6
1.3.	Fotólisis directa e indirecta	6
1.4.	Especies Reactivas del Oxígeno (ROS).....	8
1.5.	Cinética de Fotodegradación	9
1.5.1.	Velocidad de reacción	9
1.5.2.	Ecuación y coeficiente de velocidad. Orden de reacción	9
1.5.3.	Tiempo de reacción	10
1.5.4.	Ecuaciones cinéticas integradas	10
1.5.5.	Cálculo del coeficiente de velocidad, k.....	11
1.6.	Espectroscopía de Absorción y Ley de Lambert-Beer.....	11
1.7.	Fotoquímica	11
1.7.1.	Rendimiento cuántico	12
1.7.2.	Determinación de rendimiento cuántico por actinometría química.....	12
2.	Objetivos	13
2.1.	General.....	13
2.2.	Específicos	13
3.	Metodología	13
3.1.	Reactivos	13
3.2.	Materiales.....	14
3.3.	Instrumental.....	14
3.4.	Preparación de soluciones	14
3.4.1.	Preparación de soluciones para actinometría química.....	15
3.5.	Métodos experimentales.....	15
3.5.1.	Condiciones de las experiencias de fotólisis estacionaria	15
3.5.2.	Estudios de fotodegradación: obtención de espectros y longitud de onda máxima de absorción	16
3.5.3.	Curvas de calibración y determinación del coeficiente de absorción molar	16
3.5.4.	Determinación del coeficiente de velocidad.....	17
3.5.5.	Actinometría química. Descripción del método.....	17
3.5.6.	Determinación de la variación lineal del número de iones ferroso	18

3.6. Tratamiento de datos obtenidos espectrofotométricamente	19
3.6.1. Promedio, desviación estándar y regresión lineal	19
3.6.2. Cálculo de Φ	20
4. Resultados y discusión	21
4.1. Sulfisoxazol en agua bidestilada.....	21
4.1.1. Condiciones de las experiencias de fotólisis estacionaria	21
4.1.2. Determinación del coeficiente de absorción molar	21
4.1.3. Estudio de la reacción de fotodegradación de sulfisoxazol en agua bidestilada	22
4.1.4. Determinación de los coeficientes de velocidad	22
4.1.5. En atmósfera de nitrógeno.....	23
4.1.6. Utilizando como desactivador metanol 5 mM.....	24
4.1.7. Utilizando como desactivador azida sódica 5 mM.....	24
4.1.8. Resultados generales de sulfisoxazol en agua bidestilada.....	25
4.1.9. Determinación de rendimientos cuánticos de fotodegradación de sulfisoxazol en agua bidestilada en distintas condiciones	26
4.2. Sulfisoxazol en agua potable	27
4.2.1. Condiciones de las experiencias de fotólisis estacionaria	27
4.2.2. Determinación del coeficiente de absorción molar	27
4.2.3. Estudio de la reacción de fotodegradación de sulfisoxazol en agua potable.....	28
4.2.4. Determinación del coeficiente de velocidad.....	28
4.2.5. En atmósfera de nitrógeno.....	29
4.2.6. Utilizando como desactivador metanol 5 mM.....	30
4.2.7. Utilizando como desactivador azida sódica 5 mM.....	30
4.2.8. Resultados generales en agua potable	31
4.2.9. Determinación de rendimientos cuánticos de fotodegradación de sulfisoxazol en agua potable en distintas condiciones	32
4.3. Resultados generales en ambos medios acuáticos	33
4.4. Resultados de la determinación de la variación lineal del número de iones ferroso..	34
5. Conclusión.....	35
6. Bibliografía	36

1. Introducción

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente. Durante décadas, toneladas de distintos tipos de sustancias han sido vertidas al medio ambiente acuático, causando un alarmante deterioro [1].

“Las actividades humanas, como los procesos industriales, las prácticas agrícolas, la eliminación de residuos domésticos, las operaciones mineras y los derrames de petróleo, contribuyen significativamente a la contaminación del agua al liberar sustancias químicas tóxicas, metales pesados, compuestos orgánicos y petróleo en los cuerpos de agua. Estos contaminantes tienen efectos perjudiciales sobre el medio ambiente, la salud humana y la vida acuática” [2].

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química del agua y los riesgos que se derivan de ella, han contribuido a paliar parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente [1].

Las principales vías de entrada de los contaminantes son las aguas residuales, dentro de las cuales se encuentran las urbanas, industriales, y las de origen agrícola y ganadero [1].

1.1. Contaminantes emergentes

Generalmente, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de contaminantes químicos que poseen regulaciones en las distintas legislaciones. La mayoría de estos contaminantes son apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables. Algunos de ellos son los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los policlorobifenilos (PCBs) o las dioxinas [1].

Sin embargo, debido al desarrollo de métodos de análisis más sensibles, en los últimos años, se ha permitido alertar sobre la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como contaminantes emergentes (CE) [1].

El estudio de estos CE se encuentra en las líneas de investigación prioritarias de organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), o la Comisión Europea [1]. Los CE son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales. Esta es la razón por la cual no son regulados y que haya poca disponibilidad de métodos para su análisis [1]. También poseen la particularidad de que no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos, ya que son introducidos constantemente en el ambiente, luego de su elevada producción y consumo [3].

Según numerosas revisiones bibliográficas en los últimos años, entre las clases de CE que tienen una mayor demanda y más urgente atención (en consecuencia, de la escasez de datos ambientales y ecotoxicológicos), se encuentran [1]:

- Retardantes de llama bromados
- Cloroalcanos
- Pesticidas polares
- Compuestos perfluorados
- Fármacos
- Drogas de abuso
- Metabolitos y/o productos de degradación de las clases de sustancias anteriores.

De todos los CE, los que suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos, y en particular los antibióticos [1].

1.1.1. Fármacos

En lo que respecta a los contaminantes provenientes del grupo de fármacos, la toma de conciencia del riesgo que ocasiona su presencia en el medio ambiente es relativamente reciente, y no se tienen aún datos suficientes para una valoración apropiada para su impacto [1]. Las primeras evidencias de la presencia de fármacos en el medio acuático se produjeron en los años 70, con la identificación del ácido clofibrico en aguas residuales en EE. UU. [1]. Recién al principio de la década de los 90 surge con fuerza el tema de los fármacos en el medio ambiente, como demuestran los numerosos artículos publicados desde entonces, despertando un interés científico y social [1].

“Según las propiedades fisicoquímicas de los fármacos y sus metabolitos y productos de degradación, y las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica” [1]. La mayoría de estos fármacos o sus metabolitos que se han detectado en el ambiente acuático, incluyen analgésicos, antiinflamatorios, antiepilépticos, reguladores de lípidos, antibióticos, anticonceptivos orales y otros como broncodilatadores, tranquilizantes, etc. [4].

Las concentraciones detectadas en aguas superficiales, como resultado de la eliminación incompleta en las plantas de tratamiento, y en aguas subterráneas, debido a la limitada atenuación de ciertos compuestos durante su filtración a través del suelo, suelen encontrarse en el rango de nanogramos por litro (ng/L) o microgramos por litro ($\mu\text{g/L}$). En cambio, en suelos y sedimentos, donde estos compuestos pueden persistir durante períodos prolongados, las concentraciones pueden alcanzar niveles de hasta gramos por kilogramo (g/kg) [4][5].

En general, el número de artículos dedicados al análisis de fármacos en aguas es muy superior al del análisis de matrices sólidas [5]. Esto se debe, probablemente, a la gran complejidad que representa el estudio de tales matrices. Para el análisis de fármacos se han empleado fundamentalmente la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía de líquidos con espectrometría de masas [1]. Los grupos de fármacos que en la actualidad se consideran más peligrosos y demandan cierta investigación son:

- Los medios de contraste utilizados en radiología (rayos X) son relevantes, ya que presentan una elevada persistencia, no se eliminan eficazmente en las plantas de tratamiento de aguas, y pueden alcanzar con facilidad las aguas subterráneas mediante percolación a través del suelo [1].
- Los citostáticos, por su elevada potencia farmacológica, suelen exhibir propiedades carcinogénicas, mutagénicas o embriotóxicas, y, al igual que los anteriores, muestran una eliminación prácticamente nula durante los procesos de depuración [1].
- Los estrógenos, empleados principalmente como anticonceptivos y en el tratamiento de desórdenes hormonales comunes como la menopausia, son responsables en muchos casos de fenómenos como la feminización, el hermafroditismo y la disminución de la fertilidad [1].
- Los antibióticos, que son motivo de preocupación debido a la posibilidad de que favorezcan el desarrollo de cepas bacterianas resistentes, lo que podría comprometer su eficacia terapéutica. Estos compuestos representan el tercer grupo con mayor volumen de uso entre los fármacos destinados a la medicina humana y constituyen el 70 % de los empleados en medicina veterinaria [1].

1.1.2. Sulfonamidas

Las sulfonamidas (SAs) constituyen una amplia clase de antibióticos ampliamente utilizados en tratamientos humanos, así como en la ganadería y la acuicultura. Debido a su eliminación incompleta tanto en procesos metabólicos como en las plantas de tratamiento de aguas residuales, estos compuestos son liberados de forma continua al medio ambiente y se detectan habitualmente en forma de micropartículas en medios acuosos [6]. Estos son ecotóxicos, teratogénicos y favorecen la adquisición de resistencia a antibióticos tanto en bacterias patógenas como en bacterias autóctonas [7]. Su presencia en aguas superficiales ha sido documentada en numerosos países, entre ellos E.E.U.U, países europeos, Vietnam y China. Las concentraciones registradas en aguas superficiales muestran una amplia variabilidad, con valores medios que oscilan entre 0,1 y 150,8 ng/L en aguas costeras de China, según diversos estudios de monitoreo recientes [6].

Este grupo de antibióticos se constituye de una gran variedad de moléculas, entre ellas, el Sulfisoxazol (SFX).

1.1.3. Sulfisoxazol (SFX)

Este compuesto en su estado puro es un polvo cristalino inodoro, de color blanco a amarillento, de sabor amargo, cuya nomenclatura según IUPAC es 4-amino-N-(3,4-dimetil-1,2-oxazol-5-il) benceno-1-sulfonamida, de fórmula molecular $C_{11}H_{13}N_3O_3S$. Tiene un número de CAS: 127-69-5 [8]. A continuación, se detallan algunas propiedades fisicoquímicas y espectrales del SFX.

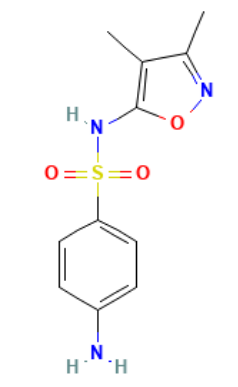


Figura 1.1 Estructura bidimensional del Sulfisoxazol. Imagen extraída de PubChem [8].

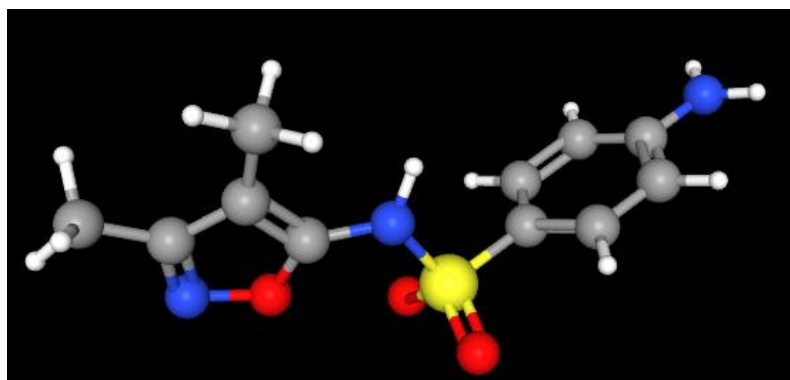


Figura 1.2. Estructura tridimensional del Sulfisoxazol. Imagen extraída de PubChem [8].

1.1.3.1. Propiedades fisicoquímicas del SFX

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del Sulfisoxazol. Información extraída de PubChem [8].

Propiedad	Valor de la propiedad
Peso molecular	267,31 g/mol
Punto de Fusión	194 °C
Solubilidad en Alcohol	Soluble
Solubilidad en Agua	300 mg/L a 37°C
Log P o coeficiente de partición, K _{ow}	1,01
pKa	5
pH	Ácido al tornasol

1.1.3.2. Información espectral del SFX

Espectro IR

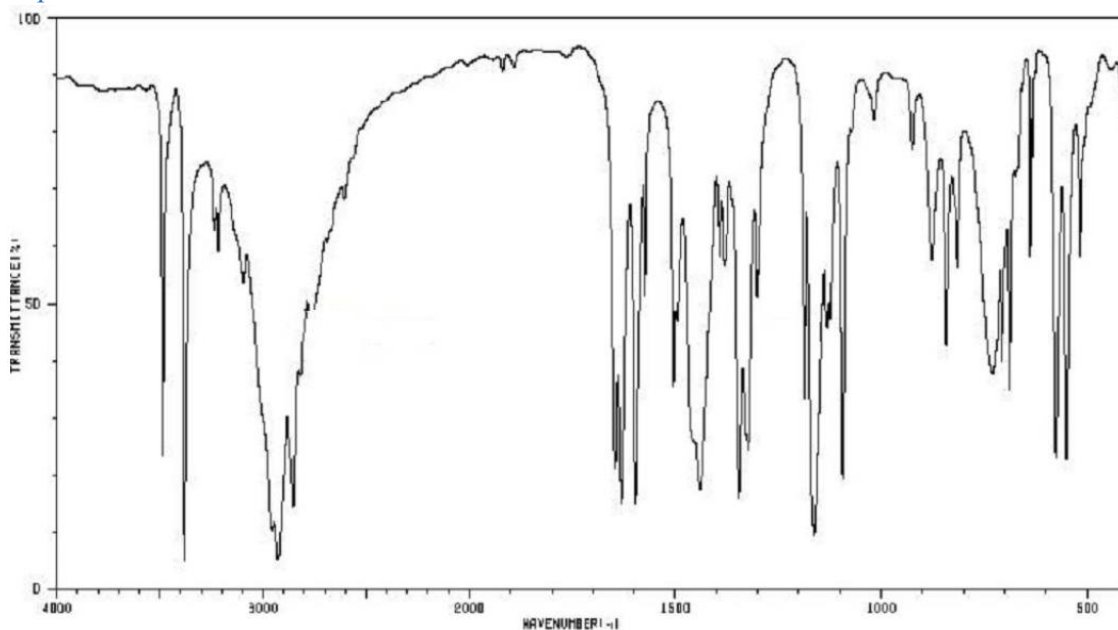


Figura 1.3. Espectro IR. Extraído de GuideChem [9].

Espectro ¹HRMN

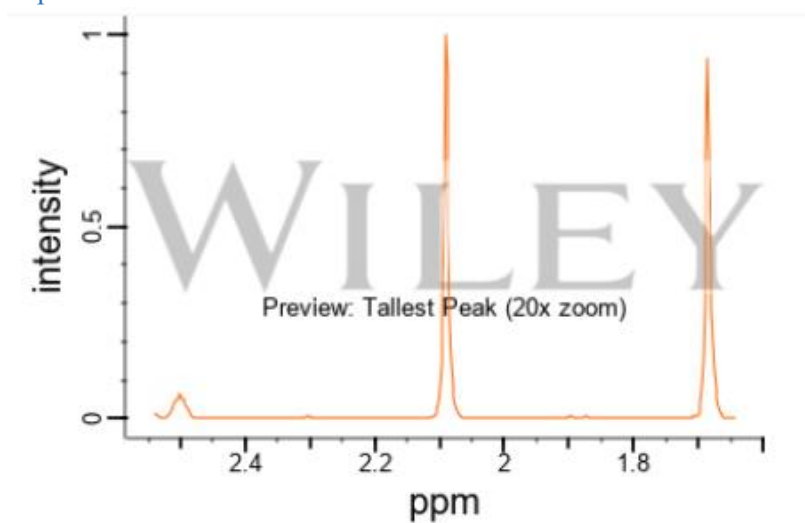


Figura 1.4. Espectro ¹HRMN. Extraído de PubChem [8].

Espectro RMN de ^{13}C

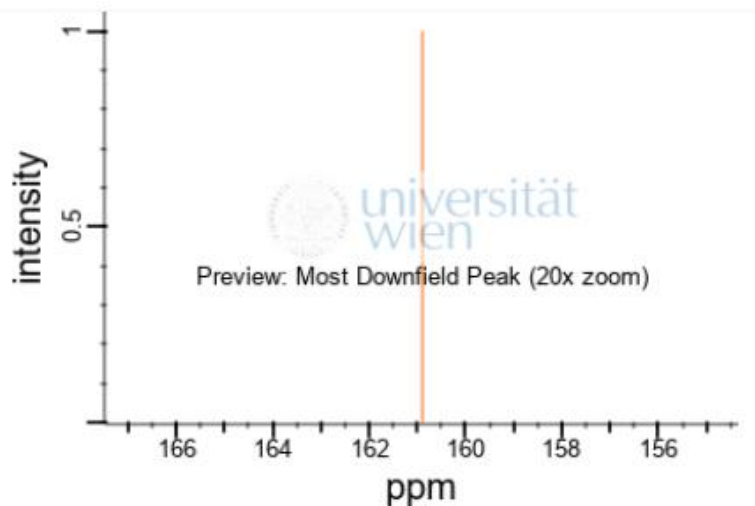


Figura 1.5. Espectro RMN de ^{13}C . Extraído de PubChem [8].

Espectro GC-MS

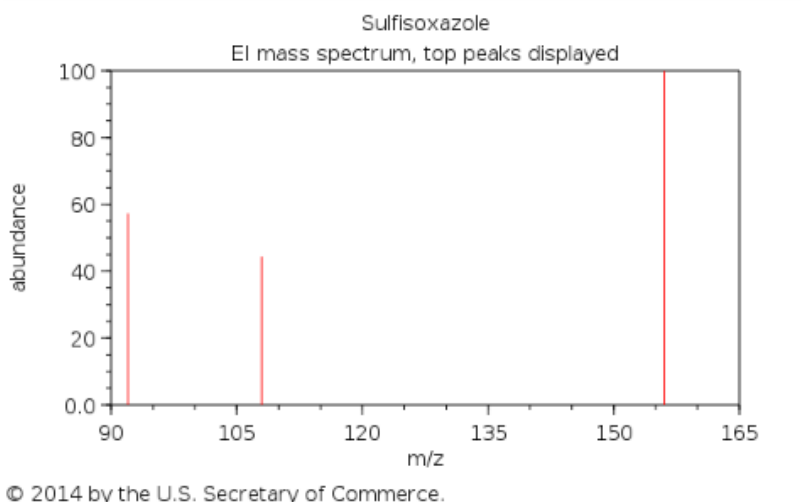


Figura 1.6. Espectrometría de masas, utilizando técnica GC. 145 picos totales. Pico superior m/z de 156. Segundo pico m/z más alto de 92. Tercer pico m/z más alto de 108. Extraído de PubChem [8].

1.1.3.3. Acción farmacológica del Sulfisoxazol

El SFX es un antibacteriano de acción breve, eficaz frente a numerosos microorganismos tanto grampositivos como gramnegativos. Se emplea en el tratamiento de infecciones agudas del tracto urinario, otitis aguda, así como en la prevención de otitis crónica. Además, ha sido utilizado para combatir infecciones provocadas por *Chlamydia trachomatis*, responsable de uretritis y otras afecciones del tracto urinario [10].

Se ha encontrado también al SFX como inhibidor de la secreción de vesículas extracelulares pequeñas (VEP) de células de cáncer de mama mediante la interferencia con el receptor de endotelina A (ETA). En donde muestra efectos antitumorales y antimetastásicos significativos en modelos murinos de xenoinjertos de cáncer de mama, reduce la expresión de proteínas implicadas en la biogénesis y secreción de VEP, y desencadena la co-localización de endosomas multivesiculares con lisosomas para su degradación [11].

Otro estudio revela que el SFX reduce la pérdida de tamaño y número de células grasas. Por lo que su administración oral podría ser un método prometedor para el tratamiento de la caquexia asociada al cáncer si se combina con agentes que potencialmente podrían inhibir la pérdida muscular o con agentes anticancerígenos [12].

1.2. Métodos de eliminación o reducción de fármacos en el medio ambiente

Además de pertenecer a los CE, el SFX es un compuesto disruptor endócrino (EDC) frecuentemente detectado en ambientes acuáticos y con probabilidades de causar sus efectos en organismos acuáticos, aún en bajas concentraciones [13].

En este sentido, resulta importante abordar métodos de eliminación o reducción del fármaco al medio ambiente. A continuación, se presenta una tabla que resume dichos métodos importantes.

Tabla 1.2. Métodos de eliminación de fármacos en ambientes acuáticos [14].

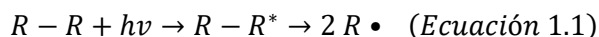
Método	Descripción
Biodegradación y biotransformación	A través de enzimas producidas por bacterias presentes en el ambiente para su uso como fuente de energía. Depende de muchas variantes como condiciones ambientales, flujo del cuerpo de agua, características fisicoquímicas del fármaco, características bióticas y abióticas, etc.
Dispersión y dilución	Pueden disminuir de forma efectiva, la concentración máxima o media de un compuesto.
Volatilización	La mayoría de las hormonas y productos farmacéuticos poseen una constante de Henry baja, por lo que este proceso es insignificante como un mecanismo de atenuación
Sorción	Incluye tanto la adsorción como la absorción. La captación de los fármacos por los sedimentos y sólidos suspendidos puede resultar una forma importante de mitigación. Sin embargo, el compuesto puede volver a la columna de agua cuando exista turbulencia en el medio acuático.
Ozonización	Técnica que puede aplicarse cuando el grado de flujo y/o componentes de los efluentes son fluctuantes. La desventaja que posee es que la eficiencia del proceso depende de la transferencia de masa, por lo que eleva su costo.
Foto-Fenton	Se da en sistemas homogéneos y heterogéneos. Consiste en una solución de peróxido de hidrógeno y un catalizador de sal de hierro en medio ácido, donde se da pie a la formación de radicales hidroxilos. El rendimiento se ve afectado por pH, temperatura y concentración.
Membrana	Esta tecnología no permite la eliminación en sí, sino solo su transferencia a una nueva fase, donde está presente en una forma más concentrada. Las membranas pueden ser fácilmente ensuciadas o dañadas y son susceptibles a ser atacadas por agentes oxidantes
Fotólisis	Proceso de disociación de las moléculas por efecto de la luz. Se divide en directa e indirecta. La primera se da cuando el fármaco absorbe la luz y como resultado directo se transforma, y la segunda cuando otras especies excitadas transfieren energía, electrones o átomos de hidrógeno provocando una transformación.

1.3. Fotólisis directa e indirecta

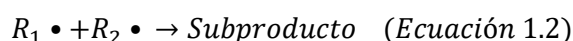
Se ha comprobado que la fotólisis o descomposición fotoquímica representa una vía importante de transformación de estos compuestos en aguas superficiales. Es por ello por lo que resulta esencial investigar los procesos de fotodescomposición de estos contaminantes. En el caso de los antibióticos de las SAs (como lo es el caso del-SFX), su fotólisis es inducida principalmente por la exposición a radiación ultravioleta (UV). El SFX puede experimentar fotólisis directa, indirecta o fotooxidación autosensibilizada [15].

En el caso de la fotólisis directa, los compuestos orgánicos absorben la luz UV y puede reaccionar con los componentes de la matriz de agua o sufren autodescomposición. Este proceso lleva a la promoción de una molécula en el estado fundamental a un estado electrónicamente excitado singlete, que luego puede sufrir un cruce intersistema (CI) para producir estados electrónicamente excitados tripletes. Tales estados electrónicamente excitados pueden sufrir, entre otros procesos, homólisis, heterólisis o fotoionización [14].

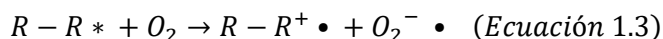
En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales [14]:



Estos radicales provocan reacciones en cadena y generan productos finales de más bajo peso molecular. También pueden someterse a una ruptura homolítica, para formar radicales que eventualmente reaccionarán para dar los productos finales, teniendo en cuenta o no la participación del oxígeno molecular [14]:



En presencia de oxígeno molecular, también es probable que ocurran reacciones adicionales de generación de radicales superóxidos [14]:



El radical hidroxilo (OH•) puede ser generado por lámpara UV y luz solar, o por otras formas de energía. Este radical posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica, a diferencia del radical superóxido, donde su poder oxidante no es muy alto. La excitación a las longitudes de onda en el rango UV conduce a la ruptura homolítica de uniones químicas y puede producir la degradación de materia orgánica [14].

Diversas investigaciones han evidenciado que es posible degradar CE mediante fotólisis directa con luz UV, lo que ofrece la ventaja de tratar aguas sin requerir la adición de productos químicos [14]. Este trabajo tiene como objetivo evaluar si el SFX puede ser eliminado utilizando fotólisis directa con una lámpara UV de baja presión.

La fotólisis indirecta se refiere a la degradación fotoquímica de contaminantes mediante la acción de fotosensibilizadores con el oxígeno molecular, los radicales hidroxilos (•OH) o peroxilo, especialmente cuando el contaminante no absorbe directamente la luz o lo hace de forma insuficiente. En este proceso, otros compuestos con capacidad cromófora, como la materia orgánica disuelta (DOM), actúan como sensibilizantes al absorber la radiación lumínica [14].

Una vez electrónicamente excitada por la luz, la DOM puede generar una variedad de especies intermedias altamente reactivas, como especies reactivas del oxígeno (ROS) en estado electrónicamente excitado, radicales libres y electrones hidratados. Entre estos, el radical hidroxilo (•OH) destaca por su gran capacidad oxidante y su papel fundamental en la fotodegradación indirecta de contaminantes. La DOM puede ejercer efectos duales: puede favorecer la fotodegradación al generar ROS, pero también puede inhibirla al absorber luz que de otro modo estaría disponible para activar otros procesos [14].

Aunque la fotólisis directa e indirecta pueden ocurrir simultáneamente, la vía indirecta desempeña un papel especialmente relevante en el destino y la persistencia ambiental de los contaminantes orgánicos. Esto se debe a que las aguas naturales contienen diversas sustancias, como DOM, bicarbonatos, nitratos y cloruros, que contribuyen activamente a los mecanismos de fotólisis indirecta. Por tanto, independientemente de la eficacia de la fotólisis directa, los procesos indirectos están siempre presentes y deben considerarse en el estudio del comportamiento ambiental de estos compuestos [14].

1.4. Especies Reactivas del Oxígeno (ROS)

En la fotólisis directa, la absorción de fotones excita electrónicamente a las moléculas de SFX desde su estado fundamental, generando especies en estado electrónicamente excitado singlete (SFX*) o triplete ($^3\text{SFX}^*$). Estas especies electrónicamente excitadas pueden, por un lado, descomponerse en productos de fotodegradación o, por otro, transferir su energía al oxígeno molecular ($^3\text{O}_2$) o al agua (H_2O), produciendo ROS como el radical ($\bullet\text{OH}$) o el oxígeno singlete ($\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$), en un proceso conocido como autosensibilización [15].

En las aguas superficiales iluminadas por el sol, el $\bullet\text{OH}$ y el $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$ son ubicuos y actúan como los fotooxidantes transitorios más importantes que llevan a la degradación oxidativa de los micropoluentes orgánicos acuosos. Estas especies se generan a partir de reacciones inducidas por la luz solar que involucran componentes comunes del agua, como DOM, iones de nitrato y Fe (III) [6].

Dado que la estructura molecular del SFX contiene dos grupos ionizables (es decir, $-\text{NH}_2$ y $-\text{NH}^-$), se espera que sus diversas formas disociadas influyan en su comportamiento fotoquímico, aunque el comportamiento de las diversas formas disociadas no se comprende bien [6].

Sin considerar el estado de protonación, las SAs reaccionan con $\bullet\text{OH}$ a una velocidad media (k) de $5,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y su constante de oxidación con $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$ varía en un rango de 4 órdenes de magnitud (10^4 - 10^8). En este trabajo se espera que los diferentes estados de protonación reaccionen con las ROS con diferentes reactividades. Sin embargo, la cinética de fotooxidación de las ROS de las diferentes especies disociadas ha recibido poca atención en la literatura [6].

Una comprensión profunda de las rutas de transformación a través de la fotooxidación por ROS del SFX es importante para la evaluación general de su destino acuático y para comprender la importancia relativa de esta vía de fototransformación en comparación con la fotodegradación directa. Hasta la fecha, solo se han identificado varios intermedios para algunas SAs en la reacción de oxidación con $\bullet\text{OH}$ en procesos de oxidación avanzada [6]. El $\bullet\text{OH}$ puede inducir la multihidroxilación del grupo anilina y la escisión de anillos heterocíclicos [6]. En cuanto a la oxidación con $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$, se han propuesto algunos mecanismos relevantes. Por ejemplo, se ha especulado sobre una $[2 + 2]$ cicloadición de $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$ en anillos de isoxazol para SAs que contienen grupos heterocíclicos de cinco miembros [6]. Además, el $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$ tiende a oxidar compuestos ricos en electrones, como anilinas, sulfuros dialquílicos, pirroles y aniones fenolatos [6]. Estos estudios previos proporcionan una base útil para investigar más a fondo la fotooxidación por ROS de las SAs en un contexto ambiental, en este caso, el SFX [6].

A continuación, se presenta un esquema propuesto por Linke Ge y colaboradores [6], que trata de explicar los procesos de fototransformación que sufre el SFX mediante fotólisis directa y algunas ROS.

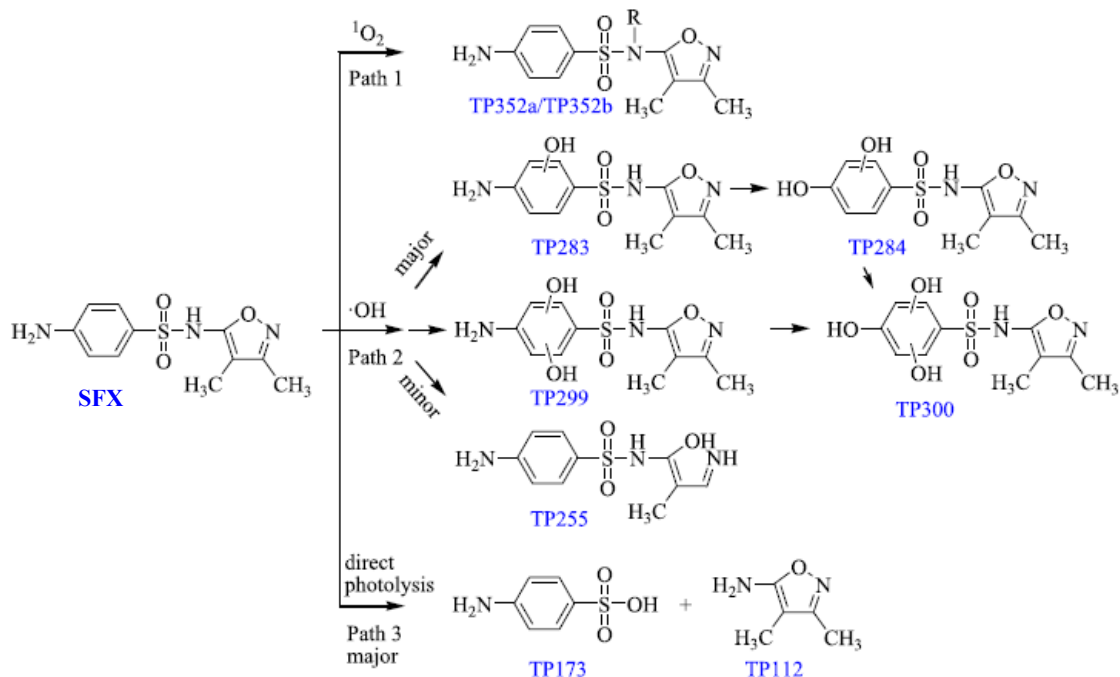


Figura 1.7. Vías de fototransformación del SFX, propuestas por Linke Ge y colaboradores [6]. Los productos de transformación se etiquetan como “TPn”, donde n representa el peso molecular.

1.5. Cinética de Fotodegradación

La cinética química enfoca su estudio en la velocidad de la reacción química y de los distintos factores que influyen en ella. Ésta sólo se interesa por los estados inicial y final del sistema bajo estudio, es decir, el estado de equilibrio. La cinética química entra en los detalles de proceso y el tiempo transcurrido durante el cambio químico [16].

1.5.1. Velocidad de reacción

Es una magnitud positiva, intensiva donde cada reacción química posee una única velocidad. La velocidad de reacción, v se define como [16]:

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d[Z_i]}{dt} \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

donde Z es la concentración molar del reactivo o producto i y v_i su coeficiente estequiométrico, que por convenio se toma negativo para los reactivos y positivo para los productos [16].

1.5.2. Ecuación y coeficiente de velocidad. Orden de reacción

En general, la velocidad se da en función de la concentración de todas las especies de la mezcla de las cuales depende. La ecuación cinética o ecuación de velocidad se define entonces [16]:

$$v = f(c_1, c_2, \dots, c_j) = k c_1^{n_1} \dots c_r^{n_r} \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

Esta expresión se determina experimentalmente, donde todos los r son reactivos, k es el coeficiente de velocidad y n_1, \dots, n_r son los órdenes parciales de reacción, de modo que:

$$n = \sum_{i=1}^r n_i \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

Las unidades de k son $(\text{concentración})^{1-n} t^{-1}$. En general se trabaja siempre con las ecuaciones integradas, las cuales se obtienen integrando la expresión $v=kc^n$, para dar expresiones de c en función de k , c y t . Cuando se tiene agua como disolvente y ésta siempre se encuentra en exceso, su concentración permanece constante durante el proceso, por lo que la ecuación cinética sería de *pseudo primer orden*, si el orden es 1 [16]:

$$v = kc^1 \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

1.5.3. Tiempo de reacción

El periodo de semirreacción, $t_{1/2}$, es el tiempo necesario para que desaparezca la mitad de la sustancia original. Se calcula poniendo en las ecuaciones cinéticas de segundo y tercer orden: $t = t_{1/2}$ y $C_0 = C/2$, mientras que en la cinética de primer orden [16]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Ecuación 1.8})$$

Por lo que, para el resto de las ecuaciones cinéticas, el período de semirreacción depende de la concentración inicial [16].

1.5.4. Ecuaciones cinéticas integradas

Cuando se tienen reacciones irreversibles con sustancias que presentan la misma concentración inicial, la ecuación cinética tiene fórmula general:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \quad (\text{Ecuación 1.9})$$

Siendo n el orden, a la concentración inicial de cada reactivo y x la cantidad de A por unidad de volumen gastada en el tiempo t . Dependiendo del orden de reacción, las ecuaciones cinéticas diferenciales poseen distintas ecuaciones cinéticas integradas. A continuación, se presenta una tabla que resume lo anteriormente mencionado [16].

Tabla 1.3. Ecuaciones cinéticas diferenciales e integradas para cinéticas de orden $n \leq 3$. Información extraída de [16].

Orden	Ecuación cinética diferencial	Ecuación cinética integrada
0	$\frac{\partial x}{\partial t} = k$	$kt = x$
1	$\frac{\partial x}{\partial t} = k(a-x)$	$kt = \ln \frac{a}{a-x}$
2	$\frac{\partial x}{\partial t} = k(a-x)^2$	$kt = \ln \frac{a}{a(a-x)}$
3	$\frac{\partial x}{\partial t} = k(a-x)^3$	$kt = \frac{1}{2} \frac{2ax - x^2}{a^2(a-x)^2}$

1.5.5. Cálculo del coeficiente de velocidad, k

Si la disminución de la concentración del reactivo posee una cinética de primer orden, esto nos permite escribir:

$$kt = \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{Ecuación 1.10})$$

Si reemplazamos “ a ” por “ a_0 ” (concentración inicial del reactivo o en el tiempo $t=0$), y $(a-x)$ por a (concentración del reactivo en determinado tiempo), entonces obtendríamos la ecuación:

$$kt = \ln \frac{a_0}{a} \quad (\text{Ecuación 1.11})$$

Experimentalmente, si se determina “ a ” a cierto tiempo t , se podría realizar un gráfico de *Logaritmo natural* (\ln) (a_0/a) en función del tiempo t , cuya pendiente será igual al valor del coeficiente de velocidad k [16].

1.6. Espectroscopía de Absorción y Ley de Lambert-Beer

La espectroscopía de absorción es un método ideal para seguir la cinética de reacciones rápidas. La frecuencia de luz corresponde a la absorción (vibracional o electrónica en la naturaleza) del reactivo que pasa a través de la celda de reacción y es monitoreada por un detector adecuado. La señal de absorción del reactivo incrementará instantáneamente (en la escala del tiempo de la reacción) siguiendo su generación en el pulso de la fotólisis, y se desintegran a medida que el reactivo reacciona. La concentración y la absorción están relacionadas por la **Ley de Lambert-Beer** [20]:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cl} \quad (\text{Ecuación 1.12})$$

Siendo I la intensidad de radiación transmitida, I_0 la intensidad de radiación incidente, ϵ la absorptividad molar (o coeficiente de absorción molar), c es la concentración de la sustancia que absorbe la luz y l es la longitud de la celda que contiene la solución que atraviesa la luz [17].

A partir de esta Ley se puede deducir la absorbancia que posee la muestra, A :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{Ecuación 1.13})$$

$$A = \epsilon c l \quad (\text{Ecuación 1.14})$$

donde A es adimensional, ϵ ($\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), c (mol L^{-1}) y l (cm).

1.7. Fotoquímica

La fotoquímica implica el estudio de la absorción de radiación y las reacciones subsecuentes de las especies electrónicamente excitadas o de los productos de disociación, e incorpora aspectos de Espectroscopía, transferencia de energía, cinética de reacciones y dinámica. Su importancia radica en el hecho de que la radiación solar es la fuerza impulsora fundamental detrás de prácticamente todos los procesos que ocurren en la superficie de la Tierra y en su atmósfera [17].

Estas reacciones químicas comienzan con la absorción de un fotón por un átomo o molécula. Esta absorción conduce a la excitación de las moléculas, produciendo cambios químicos. En este tipo de reacciones entonces, el número de moléculas activadas dependerá de la intensidad de la luz irradiada. Los átomos o moléculas electrónicamente excitadas sufren distintas transiciones

electrónicas no radiativas a partir de la absorción del fotón. Algunos de ellos son fluorescencia, fosforescencia, conversión interna, relajación vibracional y cruce entre sistemas [17].

1.7.1. Rendimiento cuántico

Probablemente el concepto más importante de la fotoquímica es el rendimiento cuántico (Φ). Para un proceso en particular se define como la fracción de moléculas excitadas que llevan a cabo dicho proceso [17]:

$$\Phi = \frac{\text{número de moléculas excitadas que llevan a cabo el proceso}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (\text{Ecuación 1.15})$$

1.7.2. Determinación de rendimiento cuántico por actinometría química

Los actinómetros químicos son sistemas fotoquímicos con Φ conocidos que permiten determinar flujos de fotones con precisión en reacciones fotoquímicas específicas [18]. Es decir, que estos sistemas permiten la determinación absoluta del Φ de una reacción fotoquímica de interés [19].

El actinómetro químico más utilizado en lo que confiere a sistemas líquidos, es el actinómetro de Hatchard-Parker: una solución de ferrioxalato de potasio (Figura 1.8), el cual se basa en la transformación neta inducida por la luz de complejos de oxalato férrico en ferroso [19]. El Φ fotoquímico de este sistema estándar es de 1,25 a la longitud de onda máxima de absorción $\lambda_{\text{máx}}=254$ nm [20]. La sensibilidad del método se basa en el elevado valor del coeficiente de absorción molar del complejo, $\epsilon = 11100$ L mol⁻¹ cm⁻¹ a $\lambda_{\text{máx}}= 510$ nm [20].

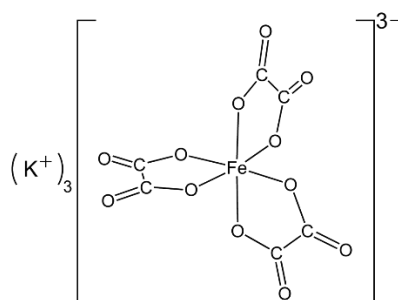


Figura 1.8. Estructura del ferrioxalato (III) de potasio

El procedimiento seguido por Hatchard y Parker, indica que el ferrioxalato de potasio puro se puede preparar fácilmente mezclando 3 volúmenes de oxalato de potasio 1,5 M con 1 volumen de cloruro férrico 1,5 M con agitación vigorosa. El precipitado se recristaliza 3 veces en agua tibia y se secan los cristales por aspiración en una corriente de aire de 45°C. Por lo que aquí se obtendrían cristales $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$. Una vez preparada la solución, se debe almacenar en frasco color ámbar en condiciones oscuras, donde se puede conservar durante un tiempo prolongado [20]. Por otro lado, Baxendale y Bridge proponen un método de preparar el actinómetro. Este consiste en mezclar soluciones de alumbre férrico y oxalato de potasio en concentraciones específicas. Esto conlleva a la misma solución que se obtiene al disolver la sal sólida [21].

En este trabajo se determinará el coeficiente de absorción molar (ϵ), el coeficiente de velocidad de pseudo primer orden y el Φ de fotodescomposición utilizando al ferrioxalato de potasio como actinómetro químico, preparando el mismo mediante la técnica propuesta por Baxendale y Bridge [21], en agua bidestilada y en agua tratada (agua potable).

2. Objetivos

2.1. General

- Caracterizar el comportamiento fotoquímico por fotólisis directa de Sulfisoxazol (SFX) como CE seleccionado, en diferentes ambientes acuáticos.

2.2. Específicos

- Determinar la variación de la concentración del SFX con el tiempo de fotólisis en distintas condiciones y ambientes acuáticos.
- Analizar la influencia de factores que afectan la velocidad de la reacción de fotólisis del SFX
- Determinar la influencia de parámetros medioambientales en la degradación del SFX, las cuales aporten información sobre el ambiente acuático.
- Comparar los resultados obtenidos con los trabajos de literatura que traten compuestos relacionados.

3. Metodología

3.1. Reactivos

Tabla 3.1. Reactivos utilizados en los métodos experimentales

Nombre	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza	Peso molecular	CAS
Sulfisoxazol	$C_{11}H_{13}N_3O_3S$	Sigma	99,0%	267,30 g/mol	127-69-5
Metanol	CH_3O	Sintorgan	99,9%	32,04 g/mol	67-56-1
Azida sódica	NaN_3	Sigma	99,5%	65,01 g/mol	26628-22-8
Alumbre férrico	$FeH_4NO_8S_2 \cdot 12H_2O$	Biopack	-	482,20 g/mol	7783-83-7
Oxalato de potasio	$K_2(COO)_2 \cdot H_2O$	Cicarelli	-	184,23 g/mol	6487-48-5
Acetato de sodio	$NaCH_3COO$	Anedra	-	82,03 g/mol	127-09-3
Fluoruro de sodio	NaF	Pro-Analysis	-	41,99 g/mol	7681-49-4
1,10-fenantrolina	$C_{12}H_8N_2H_2O$	Biopack	-	198,23 g/mol	5144-83-8
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Cicarelli	-	98,08 g/mol	7664-93-9

3.2. Materiales

- Matraces aforados de 5 mL, 10 mL, 50 mL y 100 mL.
- Pipetas graduadas de doble aforo de 1 mL, 2 mL, 5 mL y 10 mL.
- Propipeta de goma.
- Vasos de precipitados de 5 mL, 25 mL, 50 mL y 100 mL.
- Micropipeta Labsystems Finnpipette de volumen variable 0.5-10 μ L.
- Tips de plástico de 1 μ L.
- Varilla de vidrio.
- Espátula metálica.
- Papel absorbente.
- Papel aluminio.
- Cronómetro.
- Regla.
- Jeringa de plástico de 1mL.
- Manguera de látex.
- Tubo de gas nitrógeno ARGON SA.
- Celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico y de 4 mL de capacidad con tapón de teflón.
- Lámpara de mercurio de baja presión Cathodeon TUV 6W E27 con longitud de onda de 254 nm.
- Lámpara de luz roja.

3.3. Instrumental

- Lavador ultrasónico TESTLAB TB-04
- Balanza Analítica Digital DENVER INSTRUMENTAL APX-200.
- Espectrofotómetro Agilent 8453E UV-Visible.

3.4. Preparación de soluciones

En un principio, se prepararon soluciones madres las cuales constaron de disolver aproximadamente 4,8 mg de SFX, pesados en balanza analítica digital, en 50 mL del solvente utilizado para cada análisis. Estas soluciones tuvieron una concentración entre $3,5 \times 10^{-4}$ M y $3,7 \times 10^{-4}$ M. Las mismas fueron conservadas protegidas de la exposición a la luz. Los solventes utilizados para prepararlas fueron:

1. Agua bidestilada pH=7
2. Agua potable pH=8

En ambos solventes estudiados, se utilizaron, además, dos desactivadores de ROS:

- Azida sódica 5 mM, conocido como desactivador de O_2 ($^1\Delta g$) [22].

- Metanol 5 mM, un desactivador del $\bullet\text{OH}$ [23].

Para disolver el SFX en los distintos tipos de agua, se utilizó un lavador ultrasónico TESTLAB TB-04, durante unos 30 minutos. Para la determinación del coeficiente de absorción molar, a partir de las soluciones madre, se realizaron distintas diluciones cuyos intervalos de concentración fueron entre 2×10^{-5} M y $1,5 \times 10^{-4}$ M. Por otra parte, y utilizando la misma solución de partida, para la determinación del coeficiente de velocidad y rendimiento cuántico, se prepararon soluciones de entre 6×10^{-5} M y 8×10^{-5} M.

3.4.1. Preparación de soluciones para actinometría química

Según la técnica propuesta por Baxendale y Bridge [21] se prepararon 4 soluciones diferentes:

Solución actimétrica de ferrioxalato de potasio: Consta de partes iguales de una solución ácida de alumbre férrico de concentración de 0,005 M en ácido sulfúrico 0,05 M, y otra de oxalato de potasio a 0,0015 M. Debido a la exposición a la luz, se utilizó exclusivamente una lámpara de luz roja como fuente lumínica durante la manipulación.

Solución de acetato de sodio (NaAc): De concentración 0,25 M, esta solución se conservó en un frasco de vidrio color caramelo, almacenado en heladera.

Solución de 1,10-fenantrolina: Se preparó con una concentración de 0,1 % m/v en agua destilada. La solución se dejó reposar entre 2 y 3 días para asegurar su completa disolución, y luego almacenarse en un frasco color caramelo a temperatura ambiente.

Solución de fluoruro de sodio (NaF): Se elaboró con una concentración de 0,05 M y se almacenó en un recipiente plástico, a temperatura ambiente.

3.5. Métodos experimentales

3.5.1. Condiciones de las experiencias de fotólisis estacionaria

Para la fotólisis estacionaria a temperatura ambiente, se utilizó una lámpara de mercurio de baja presión Cathodeon TUV 6W E27 con longitud de onda de 254 nm, conectada a una fuente de alimentación de la red del establecimiento. El equipo (Figura 3.1) se encuentra ubicado en el laboratorio 361. Las condiciones de fotólisis se dieron a 4 cm de la lámpara, utilizando la misma altura en todos los experimentos. Se utilizó una malla ennegrecida con el fin de disminuir la intensidad de la luz y evitar los inconvenientes producidos por los productos de fotodescomposición en el mecanismo de reacción.

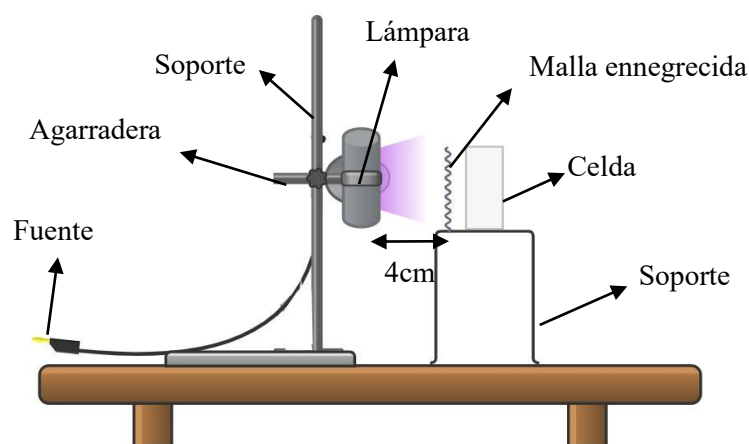


Figura 3.1 Esquema del equipo utilizado de fotólisis estacionaria.

3.5.2. Estudios de fotodegradación: obtención de espectros y longitud de onda máxima de absorción

A partir del compuesto en estado sólido, se fueron preparando y ensayando distintas concentraciones de este en solución acuosa, utilizando como solvente agua bidestilada a pH 7, y agua potable. Los ensayos requerían de realizar una lectura del espectro de absorción del compuesto, utilizando un espectrofotómetro marca Agilent 8453E UV-visible (Figura 3.2 y 3.3). Para los experimentos se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Se midieron los distintos espectros repetidas veces en las mismas condiciones y se determinó de esta manera la longitud de onda máxima de absorción del compuesto en las concentraciones ensayadas.

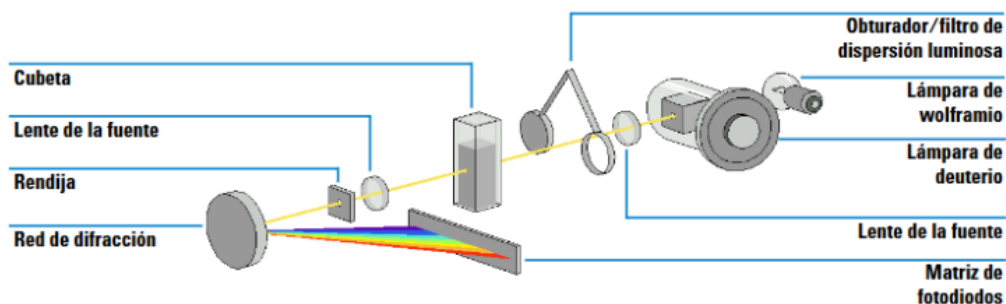


Figura 3.2. Sistema óptico del espectrofotómetro Agilent 8453 [24].



Figura 3.3. Imagen de espectrofotómetro agilent 8453E UV-visible.

3.5.3. Curvas de calibración y determinación del coeficiente de absorción molar

Para realizar las curvas de calibración, se prepararon diluciones midiendo distintos volúmenes iniciales (Tabla 3.2) de la solución madre aireada de SFX en los distintos solventes, y llevándolos a 5 mL de solución en matraces aforados. Se midieron las distintas absorbancias en las longitudes de onda máxima correspondientes, a distintas concentraciones, realizando 3 repeticiones en cada lectura.

Por consiguiente, en el Espectrofotómetro Agilent 8453E UV-Visible, se midieron los distintos espectros de las distintas diluciones. Los experimentos se realizaron N repetidas veces en las mismas condiciones, cumpliendo con la Ley de Lambert-Beer. Los datos obtenidos fueron tratados estadísticamente obteniéndose promedio y desviación estándar de los respectivos coeficientes de absorción molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), para agua bidestilada (Figura 4.1, Tabla 4.1) y para agua potable (Figura 4.9, Tabla 4.4).

Tabla 3.2. volúmenes iniciales y finales para la preparación de diluciones medidas en el espectrofotómetro para ambos solventes estudiados

Orden de lectura de absorbancias en el espectrofotómetro	Volúmenes iniciales de solución madre medidos (en mL)	Volumen final de dilución (en mL)
1	0,30	5,00
2	0,50	5,00
3	0,75	5,00
4	1,00	5,00
5	1,25	5,00
6	1,50	5,00
7	1,75	5,00
8	2,00	5,00

3.5.4. Determinación del coeficiente de velocidad

Una vez determinado el coeficiente de absorción molar para agua bidestilada y agua potable, se procedió con la determinación del coeficiente de velocidad, teniendo en cuenta el solvente utilizado y la condición (aireada o en atmósfera de nitrógeno).

A partir de la solución madre se prepararon diluciones ($6-8 \times 10^{-5}$ M), las cuales fueron llevadas al espectrofotómetro a tiempo 0 y después de 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos de fotólisis estacionaria (Figura 3.1) hasta un 10% de conversión. Para cada solvente y condición, el procedimiento se repitió *N* veces, con el objetivo de realizar los tratamientos estadísticos correspondientes. En el caso de la condición en atmósfera de nitrógeno, antes de realizar la fotólisis o medición en el espectrofotómetro, se burbujearon constantemente las muestras durante 15 minutos, mediante el uso de un tubo de gas nitrógeno ARGON SA.

Una vez obtenidos los espectros de absorción en los distintos tiempos de fotólisis, se recabaron los datos de valores de absorbancia máxima del SFX en los distintos tiempos. A partir de los mismos, se realizaron los gráficos del $\ln C/C_0$ en función del tiempo de fotólisis (s) (Figuras 4.3, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.11, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16), calculando cada concentración con el coeficiente de absorción molar correspondiente. De este modo, aplicando la Ecuación 1.11 se obtuvieron los valores de coeficiente de velocidad de pseudo primer orden (s^{-1}), y considerando la Ecuación 1.8, los tiempos de vida media (s), resumidos en las Tablas 4.2 y 4.5.

3.5.5. Actinometría química. Descripción del método

Para este método, se prepararon las soluciones detalladas en la sección 3.4.1 bajo una única iluminación de una lámpara de luz roja durante todo el proceso (Figura 3.4).

Se trabajó con dos soluciones. La primera actúa como blanco (sin irradiar) y la segunda fue irradiada mediante el equipo de fotólisis estacionaria (Figura 3.1). La preparación de la primera solución consistió en agregar 3 mL de la solución actinométrica de ferrioxalato de potasio en un matraz aforado de 10 mL. Al mismo se le añadió 1,2 mL de acetato de sodio 0,25 M, 1,2 mL de 1,10-fenantrolina 0,1% m/v y, por último, 0,4 mL de fluoruro de sodio 0,05 M. Se enrasó hasta el aforo con agua destilada y se dejó reposar en ausencia completa de luz durante 1 h y 30 minutos antes de realizar las mediciones.

Para la solución irradiada, primero se sometieron a radiación 4 mL de la solución actinométrica durante 10 minutos. Por consiguiente, se añadió a otro matraz de 10 mL, 3 mL de esta solución irradiada y se procedió a agregar la misma cantidad de reactivos que la primera solución, enrasando también con agua destilada hasta el aforo.

Según la metodología propuesta por Baxendale y Bridge [21], el reposo de 1h y 30 min es necesario para la formación del complejo de Fe^{2+} -1,10-Fenantrolina. Una vez pasado este tiempo, se midieron las absorbancias de las dos soluciones a 510 nm (λ máxima del complejo formado), y a 254 nm (λ de emisión de la fuente de irradiación), repitiendo este procedimiento 3 veces para el tratamiento de datos correspondiente. Los valores obtenidos en los espectros de absorción se utilizaron para determinar la cantidad de iones ferroso producidos.

Mientras transcurría el tiempo de espera para realizar las mediciones de absorbancias de las soluciones actinométricas, se realizó la irradiación de soluciones de SFX durante 10 min, a una dilución en el rango de $6-8 \times 10^{-5}$ M, desde la solución madre. Se midieron las absorbancias en tiempo 0 y 10 min a 254 nm y a la λ máxima a la que absorbe el compuesto en determinado solvente o condición. Las determinaciones se realizaron N veces para obtener un promedio de los datos de absorbancia. De esta manera se obtiene la cantidad de moléculas de SFX que reaccionaron en el tiempo de fotólisis y la fracción de luz absorbida por la solución en los 10 min de irradiación. A partir de estos datos, y de los iones ferroso producidos, se determinaron los rendimientos cuánticos del SFX en agua bidestilada (Tabla 4.3) y en agua potable (Tabla 4.6) en distintas condiciones.



Figura 3.4 Condiciones de trabajo para actinometría química

3.5.6. Determinación de la variación lineal del número de iones ferroso

Esta determinación se realizó para verificar si el procedimiento mediante actinometría es el correcto. Para ello, se corroboró la variación lineal del número de iones ferroso generados como consecuencia de la fotodescomposición del actinómetro químico en función del tiempo.

El ensayo se realizó de la misma manera que para la determinación por actinometría química, con la única diferencia de que los tiempos de fotólisis (s) a los que fue sometido el actinómetro fueron de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos, también contando con una solución blanco sin irradiar (Figura 3.5). Los resultados de la determinación se analizan en la sección 4.4 (Figura 4.17).



Figura 3.5 Imagen de las soluciones actinométricas luego del tiempo de irradiación (min). De izquierda a derecha se observa desde el blanco sin irradiar, hasta la solución luego de 30 min de irradiación.

3.6. Tratamiento de datos obtenidos espectrofotométricamente

3.6.1. Promedio, desviación estándar y regresión lineal

El **promedio** (\bar{x}), también llamado media aritmética, es la medida utilizada para medir un valor central. El mismo se obtiene mediante la sumatoria de las réplicas, dividido el número total de mediciones en el conjunto:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Siendo N el número de repeticiones y x_i el valor individual de cada réplica [24].

La precisión describe cuánto se repite el resultado de dos o más mediciones cuando dichas mediciones han sido llevadas a cabo exactamente de la misma manera. Por lo general, para calcular de manera sencilla la precisión de una medición se debe repetir dicha medición en un conjunto de muestras réplica. Existen tres términos ampliamente utilizados para describir la precisión de los datos en un conjunto de réplicas: la **desviación estándar**, la varianza y el coeficiente de variación, las cuales son una medida de cuánto se aleja un resultado individual x_i de la media [25].

La **desviación estándar** (s) de la muestra se define como:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Donde la cantidad $(x_i - \bar{x})^2$ representa la desviación del valor x_i de la media \bar{x} , y $N-1$ el número de grados de libertad, indicando que s es un estimador imparcial de la desviación estándar poblacional σ [25].

El **análisis de regresión** proporciona los medios para obtener, de manera objetiva, líneas rectas y también para especificar las incertidumbres asociadas con su uso posterior [25]. Uno de estos métodos se denomina **mínimos cuadrados**, el cual supone una relación lineal real entre la variable independiente x y la respuesta y . La relación matemática que describe este supuesto se denomina **modelo de regresión lineal**, y se presenta como:

$$y = mx + b \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde b es la ordenada al origen (el valor de y cuando x es cero) y m es la pendiente de la línea [25].

Una cantidad importante llamada **coeficiente de determinación** (R^2) mide la fracción de la variación observada en y que es explicada por la relación lineal. El mismo viene dado por:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{resid}}{SS_{tot}} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Cuanto más cercano a la unidad sea el valor de R^2 , el modelo de regresión lineal explicará mejor las variaciones en y [25].

3.6.2. Cálculo de Φ

Para realizar el cálculo del rendimiento cuántico de fotodescomposición del sulfisoxazol (SFX) en los distintos solventes y distintas condiciones se utilizó la siguiente fórmula:

$$\Phi_{SFX} = \frac{n_{SFX}}{n_{Fe^{2+}}} \times \frac{\Phi_{ACT\ 254\ nm}}{(1 - 10^{-A_{SFX}})} \times (1 - 10^{-A_{ACT\ 254\ nm}}) \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Donde n_{SFX} son los números de moléculas consumidas de sulfisoxazol, $n_{Fe^{2+}}$ el número de moléculas de iones ferroso formados durante la fotólisis estacionaria. El rendimiento cuántico de la solución actinométrica a 254nm ($\Phi_{ACT\ 254nm}$) es igual a 1,25 según dato de bibliografía [26]. Por otro lado, A_{SFX} y $A_{ACT\ 254nm}$ son los promedios de las absorbancias a 254nm a tiempo $t=0$ y $t=10$ minutos de la solución de SFX y de la solución actinométrica, respectivamente.

Para calcular el número de moléculas de SFX se utilizó la siguiente ecuación:

$$n_{SFX} = \frac{\Delta A_{\lambda\ máx}}{\varepsilon_{\lambda\ máx} \times b} \times \frac{4\ mL}{1000\ mL} \times N_A \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Donde $\Delta A_{\lambda\ máx}$ es la diferencia de absorbancia de SFX a las longitudes de onda máxima correspondiente a $t=0$ y $t=10$ min, $\varepsilon_{\lambda\ máx}$ es el coeficiente de absorción molar del SFX (en $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$), los cuales van a ser distintos, dependiendo del solvente utilizado en el que se realizó la experiencia. Por otra parte, b es el paso óptico de la celda (1 cm), $4\ mL$ es el volumen de la muestra que se fotolizó, $1000\ mL$ es el factor de conversión de mL a L, y por último N_A es el número de Avogadro cuyo valor es de $6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas $\cdot mol^{-1}$.

Para el cálculo de $n_{Fe^{2+}}$ se utilizó la siguiente ecuación:

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{N_A \times V_1 \times V_3 \times (A_{ACT\ 510nm} - A_{BCO\ 510nm})}{1000 \times V_2 \times b \times \varepsilon_{510nm}} \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

Donde $A_{ACT\ 510nm}$ es la absorbancia a 510 nm de la solución actinométrica irradiada y $A_{BCO\ 510nm}$ es la absorbancia medida a 510 nm de la solución actinométrica sin irradiar (blanco) después del tiempo de reacción. El volumen V_1 (volumen medido de la solución actinométrica irradiada durante 10 min) es de 4 mL, V_2 (volumen medido, fotolizado y trasvasado a un matraz aforado) de 3 mL, y V_3 (volumen final de la solución preparada que se dejó reposar 1h y 30 min) fue de 10 mL. Por último, ε_{510nm} es el coeficiente de absorción molar del complejo Fe^{2+} -1,10-fenantrolina a 510 nm ($1,11 \times 10^4\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) [20].

4. Resultados y discusión

4.1. Sulfisoxazol en agua bidestilada

A continuación, se detallan los resultados obtenidos a partir del análisis espectrofotométrico, implementando el tratamiento de datos correspondiente para el SFX en agua bidestilada en distintas condiciones experimentales.

4.1.1. Condiciones de las experiencias de fotólisis estacionaria

Para verificar que las soluciones de SFX en agua bidestilada cumplen con la Ley de Lambert-Beer (Ecuación 1.14) en el intervalo de concentraciones correspondientes a las experiencias de fotólisis estacionaria, se prepararon soluciones en el rango de concentraciones $2,0 \times 10^{-5}$ M a $1,5 \times 10^{-4}$ M, a partir de una solución $3,6 \times 10^{-3}$ M.

4.1.2. Determinación del coeficiente de absorción molar

A las soluciones preparadas previamente se realizaron las medidas de absorbancia a 264 nm que corresponde al máximo de absorción de SFX en agua bidestilada. A continuación, se muestra un ejemplo de una de las determinaciones del coeficiente de absorción molar del SFX en agua bidestilada en condiciones aireadas (Figura 4.1). Se realizó el análisis de regresión de los datos de tal manera que se cumpla con la Ley de Lambert-Beer (Ecuación 1.14). Se realizaron 5 repeticiones de la experiencia, a partir de los datos obtenidos de las pendientes de las curvas de calibración, se calcularon el promedio (Ecuación 3.1) y la desviación estándar (Ecuación 3.2), obteniéndose el valor promedio del coeficiente de absorción molar que se muestra en la Tabla 4.1.

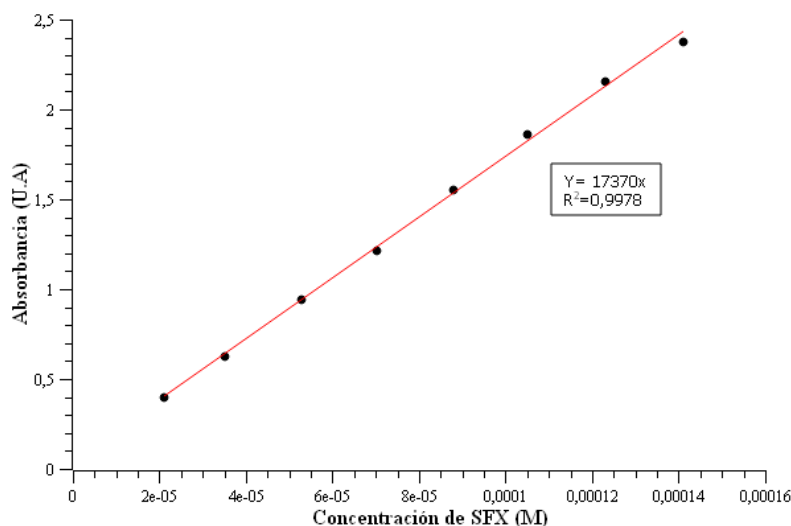


Figura 4.1 Variación de absorbancia máxima a 264 nm de Sulfisoxazol en función de distintas concentraciones (M). Determinación de coeficiente de absorción molar.

Tabla 4.1 Promedio y desviación estándar del coeficiente de absorción molar del sulfisoxazol en agua bidestilada en condiciones aireadas. N indica el número de repeticiones que se utilizó para determinar promedio y desviación estándar

Solución	($\epsilon \pm DE$), $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	N
SFX en agua bidestilada, aireada	(16281 \pm 1399)	5

4.1.3 Estudio de la reacción de fotodegradación de sulfisoxazol en agua bidestilada

Basándonos en la técnica de fotólisis estacionaria, se estudiaron los cambios producidos en los espectros de absorción de SFX en agua bidestilada. En la Figura 4.2 se observa que presenta un máximo de absorción a 264 nm y una disminución de la concentración de SFX en función del tiempo de irradiación (T). Estos cambios pueden atribuirse a la formación de productos de fotodegradación.

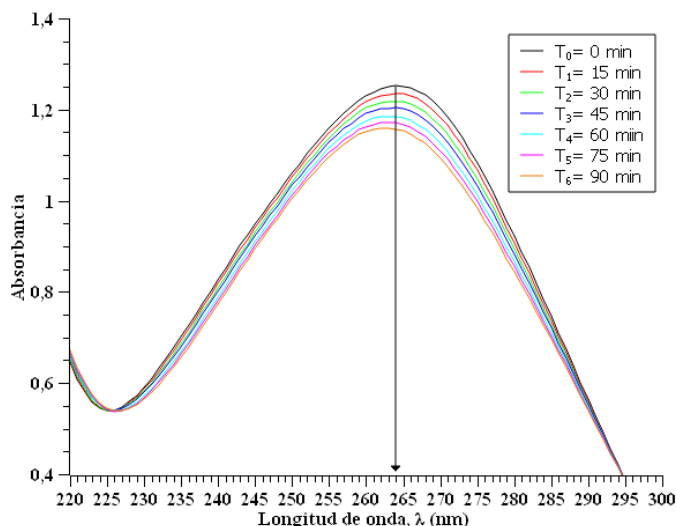


Figura 4.2 Espectros de absorción de una solución de SFX en agua bidestilada a diferentes tiempos (T) de fotólisis estacionaria.

4.1.4 Determinación de los coeficientes de velocidad

A partir de las experiencias de fotólisis estacionaria de soluciones de SFX en agua bidestilada, se obtuvieron las concentraciones de SFX en diferentes tiempos de fotólisis, teniendo en cuenta las absorbancias y el coeficiente de absorción molar. Se realizaron los gráficos de la variación del logaritmo natural (ln) de las concentraciones en función del tiempo de irradiación, en atmósfera aireada. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.3.

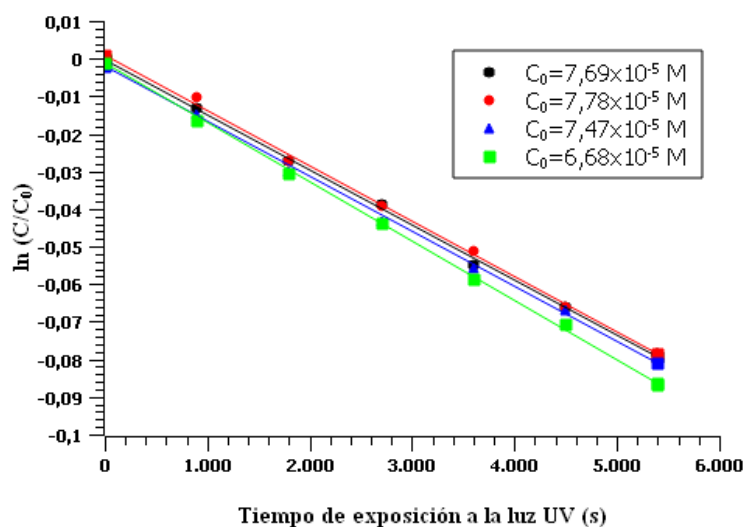


Figura 4.3 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX en agua bidestilada, en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes concentraciones iniciales (C₀).

Los resultados obtenidos muestran que hay una relación lineal entre la concentración de SFX y el tiempo de irradiación y que la pendiente de las rectas obtenidas es independiente de la concentración de SFX. Esto permite demostrar que la reacción de fotodegradación en solución aireada cumple con una cinética de pseudo- primer orden.

4.1.5. En atmósfera de nitrógeno

Se repitieron las experiencias de fotólisis estacionaria, en condiciones de atmósfera de nitrógeno por burbujeo de 15 minutos en las distintas soluciones y en el blanco de agua bidestilada y las determinaciones se repitieron 5 veces. También se observó una disminución de la concentración de SFX en diferentes tiempos de fotólisis (T), además se observó que el máximo de absorción fue a 264 nm (Figura 4.4).

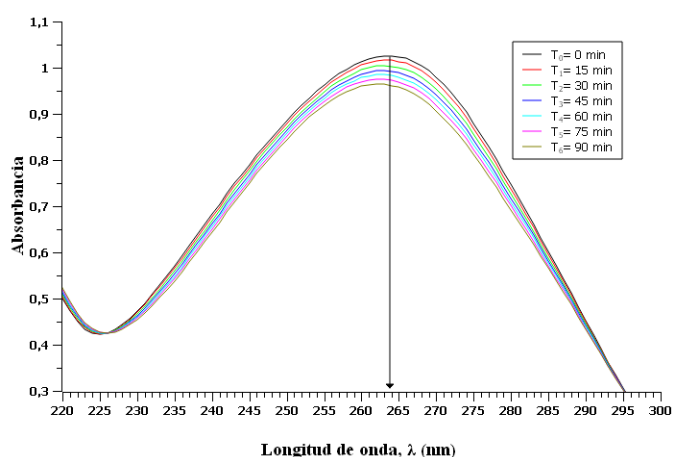


Figura 4.4 Espectros de absorción de una solución de SFX en agua bidestilada con atmósfera de nitrógeno a diferentes tiempos (T) de fotólisis estacionaria.

A partir de las experiencias de fotólisis estacionaria de soluciones de SFX en agua bidestilada con burbujeo de nitrógeno por 15 minutos, se obtuvieron las concentraciones del SFX a los distintos tiempos de irradiación, teniendo en cuenta las absorbancias y el coeficiente de absorción molar. Se realizaron los gráficos de la variación del logaritmo natural (ln) de las concentraciones en función del tiempo de irradiación, en atmósfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.5.

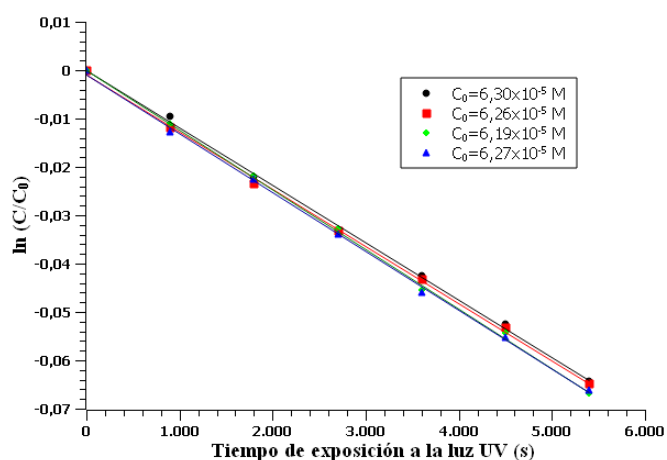


Figura 4.5 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX en agua bidestilada con atmósfera de nitrógeno en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes concentraciones iniciales (C_0).

Los resultados obtenidos muestran que hay una relación lineal entre la concentración de SFX y el tiempo de irradiación y que la pendiente de las rectas obtenidas es independiente de la concentración de SFX. Esto permite demostrar que la reacción de fotodegradación en solución, en condiciones de atmósfera de nitrógeno, cumple con una cinética de pseudo-primer orden.

4.1.6. Utilizando como desactivador metanol 5 mM

Se realizaron las experiencias de fotólisis estacionaria con el agregado de metanol 5 mM (un conocido desactivador de $\bullet\text{OH}$). Las experiencias se repitieron 5 veces. En la Figura 4.6 se muestra el gráfico de una repetición de la variación del logaritmo natural (\ln) de las concentraciones de SFX en función del tiempo de irradiación, con el agregado de metanol 5 mM en agua bidestilada.

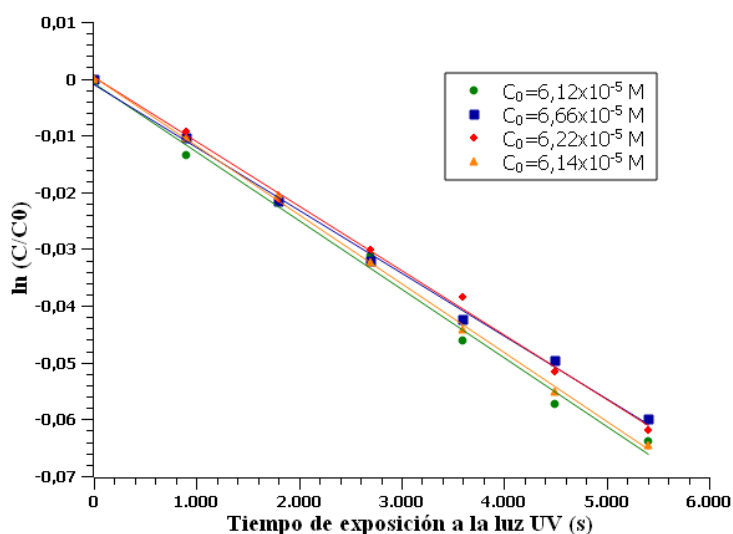


Figura 4.6 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX con metanol 5 mM, en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes concentraciones iniciales (C_0).

Los resultados obtenidos muestran que hay una relación lineal entre la concentración de SFX y el tiempo de irradiación y que la pendiente de las rectas obtenidas es independiente de la concentración de SFX. Esto permite demostrar que la reacción de fotodegradación en solución de metanol 5 mM en agua bidestilada, cumple con una cinética de pseudo-primer orden.

4.1.7. Utilizando como desactivador azida sódica 5 mM

Se realizaron las experiencias en agua bidestilada de soluciones de SFX con el agregado de azida sódica 5 mM (conocido desactivador del $\text{O}_2 (^1\Delta\text{g})$), a distintos tiempos de fotólisis. En la Figura 4.7 se observa el gráfico de la variación del logaritmo natural (\ln) de las concentraciones de SFX en función del tiempo de irradiación, con el agregado de azida sódica 5 mM en agua bidestilada.

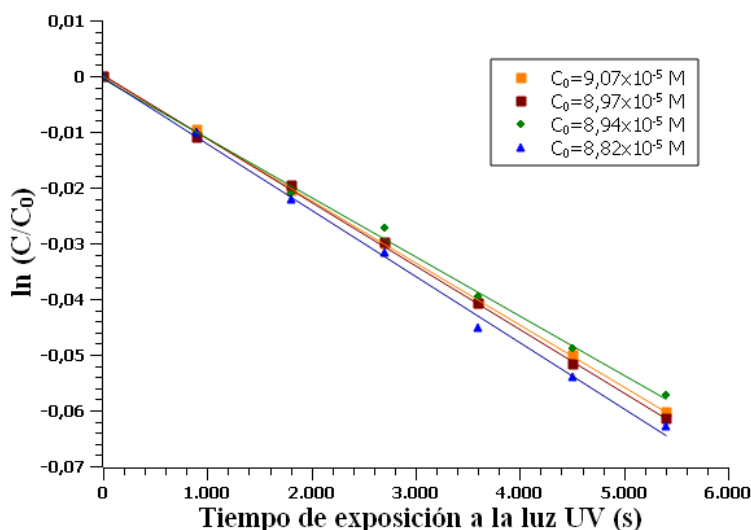


Figura 4.7 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX con azida sódica 5 mM, en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes concentraciones iniciales (C₀).

Los resultados obtenidos muestran que hay una relación lineal entre la concentración de SFX y el tiempo de irradiación y que la pendiente de las rectas obtenidas es independiente de la concentración de SFX. Esto permite demostrar que la reacción de fotodegradación en solución de azida sódica 5 mM en agua bidestilada, cumple con una cinética de pseudo-primer orden.

4.1.8. Resultados generales de sulfisoxazol en agua bidestilada

La regresión lineal de los gráficos obtenidos en todas las condiciones estudiadas en agua bidestilada indica que la reacción de fotodegradación del SFX presenta una cinética de pseudo-primer orden ($R^2 > 0,99$). Los coeficientes de velocidad de pseudo primer orden (k) fueron obtenidos a partir de la Ecuación 1.11 y los tiempos de vida media a partir de la Ecuación 1.8.

A continuación, en la Figura 4.8 se compara la variación del ln (C/C₀) de SFX en función del tiempo (s), en las distintas condiciones experimentales.

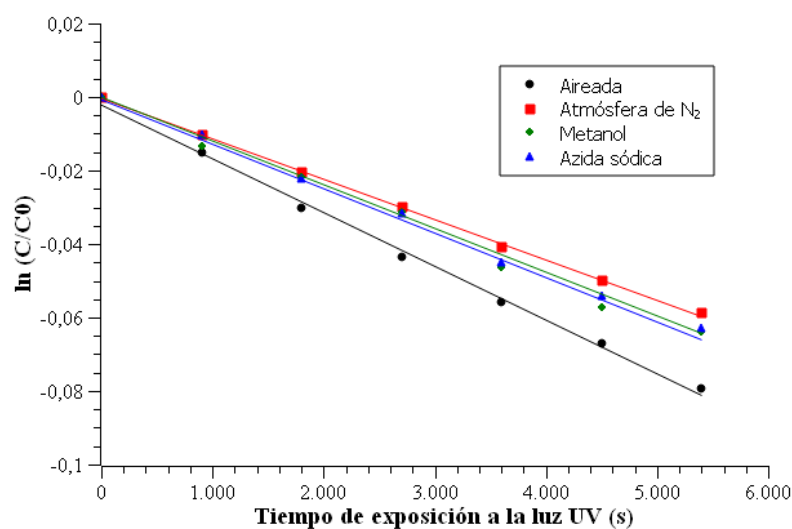


Figura 4.8 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX en agua bidestilada, en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes condiciones.

La degradación de SFX en solución aireada es lenta ($k = (1,49 \pm 0,06) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) cuando se irradió a 254 nm por 90 minutos. En los experimentos adicionales con burbujeo de nitrógeno por 15 minutos para remover el oxígeno disuelto de las soluciones, se observó un decaimiento de la velocidad en comparación con la solución aireada ($k = (1,18 \pm 0,05) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Para explorar el mecanismo de reacción e identificar la participación de especies reactivas en la oxidación del SFX, se realizaron experiencias en presencia de desactivadores de radicales. Los resultados de la fotólisis con metanol, un desactivador del radical $\bullet\text{OH}$ ($k = (1,28 \pm 0,25) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) y en presencia de azida sódica 5 mM, desactivador de O_2 ($^1\Delta\text{g}$) ($k = (1,09 \pm 0,09) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Estos resultados indican que la velocidad decae en comparación con la solución aireada. La participación de ambos radicales influye en la degradación de SFX en agua bidestilada.

Tabla 4.2 Resumen de los coeficientes de velocidad de pseudo primer orden y los tiempos de vida media para sulfisoxazol en agua bidestilada, en distintas condiciones. N indica el número de repeticiones que se utilizó para determinar promedio y desviación estándar.

Condiciones de la solución	$(k \pm \text{DE}) \times 10^{-5}, \text{ s}^{-1}$	$(t_{1/2} \pm \text{DE}) \times 10^4, \text{ s}$	N
Aireada	$1,49 \pm 0,06$	$4,65 \pm 0,17$	4
Atmósfera de nitrógeno	$1,18 \pm 0,05$	$5,87 \pm 0,28$	5
Metanol 5 mM	$1,28 \pm 0,25$	$5,56 \pm 0,89$	5
Azida sódica 5 mM	$1,09 \pm 0,09$	$6,38 \pm 0,54$	5

4.1.9. Determinación de rendimientos cuánticos de fotodegradación de sulfisoxazol en agua bidestilada en distintas condiciones

Se realizaron las experiencias de determinación de Φ , siguiendo el procedimiento de Baxendale y Bridge, utilizando como actinómetro ferrioxalato de potasio en distintas condiciones: Solución aireada, con burbujeo de nitrógeno 15 minutos, con azida sódica 5 mM y con metanol 5 mM.

Los resultados obtenidos a conversiones menores al 10% se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Resumen de los rendimientos cuánticos de sulfisoxazol en agua bidestilada, en distintas condiciones. N indica el número de repeticiones que se utilizó para determinar promedio y desviación estándar.

Condiciones de la solución	$\Phi \pm \text{DE}$	N
Aireada	$0,0355 \pm 0,0052$	12
Atmósfera de nitrógeno	$0,1328 \pm 0,0678$	12
Metanol 5 mM	$0,1010 \pm 0,0247$	12
Azida sódica 5 mM	$0,0661 \pm 0,0231$	14

Los resultados obtenidos del $\Phi=0,0355$ para el SFX en agua bidestilada en concentraciones iniciales $6-8 \times 10^{-5} \text{ M}$, a $\text{pH}=7$, coincide con lo reportado para otras sulfonamidas por Ge, L. et. al (2019). [6]

Los Φ en atmósfera de nitrógeno, utilizando metanol y azida sódica, arrojaron valores mayores que en condiciones aireadas, lo que es un indicio de la participación del radical $\bullet\text{OH}$ y el O_2 ($^1\Delta\text{g}$).

4.2. Sulfoxazol en agua potable

En esta sección se detallan los resultados obtenidos a partir del análisis espectrofotométrico, implementando el tratamiento de datos correspondiente para SFX en agua potable en distintas condiciones experimentales.

4.2.1. Condiciones de las experiencias de fotólisis estacionaria

Para verificar que las soluciones de SFX en agua potable cumplen con la Ley de Lambert-Beer (Ecuación 1.14) en el intervalo de concentraciones correspondientes a las experiencias de fotólisis estacionaria, se prepararon soluciones en agua potable el rango de concentraciones $2,0 \times 10^{-5}$ M a $1,5 \times 10^{-4}$ M, a partir de una solución $3,6 \times 10^{-3}$ M.

4.2.2. Determinación del coeficiente de absorción molar

A las soluciones preparadas previamente se les realizaron las medidas de absorbancia a 254 nm que corresponde al máximo de absorción de SFX en agua potable. A continuación, se muestra un ejemplo de una de las determinaciones del coeficiente de absorción molar del SFX en agua potable en condiciones aireadas (Figura 4.9). Se realizó el análisis de regresión lineal de los datos de tal manera de verificar el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer (Ecuación 1.14). Se realizaron 5 repeticiones de la experiencia, y a partir de los datos obtenidos de las pendientes de las curvas de calibración, se calcularon el promedio (Ecuación 3.1) y la desviación estándar (Ecuación 3.2), obteniéndose el valor promedio del coeficiente de absorción molar que se muestra en la Tabla 4.4.

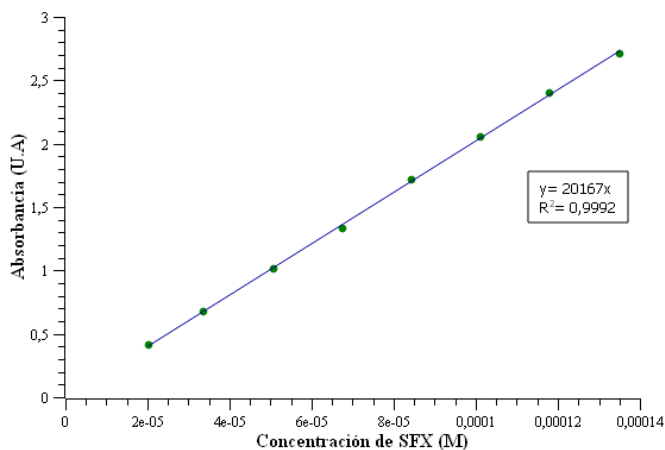


Figura 4.9 Variación de la absorbancia máxima a 254 nm de Sulfoxazol en agua potable; en función de la variación de la concentración de este. Determinación de coeficiente de absorción molar.

Tabla 4.4 Promedio y desviación estándar del coeficiente de absorción molar del sulfoxazol en agua potable, en condiciones aireadas. N indica el número de repeticiones que se utilizó para determinar promedio y desviación estándar

Solución	$(\epsilon \pm \text{DE})$, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	N
SFX en agua potable, aireada	(20182 ± 130)	5

4.2.3 Estudio de la reacción de fotodegradación de sulfisoxazol en agua potable

Basándonos en la técnica de fotólisis estacionaria, se estudiaron los cambios producidos en los espectros de absorción de SFX en agua potable (pH=8). En la Figura 4.10 se observa que presenta un máximo de absorción a 254 nm y una disminución de la concentración de SFX en función del tiempo de irradiación (T). Estos cambios pueden atribuirse a la formación de productos de fotodegradación.

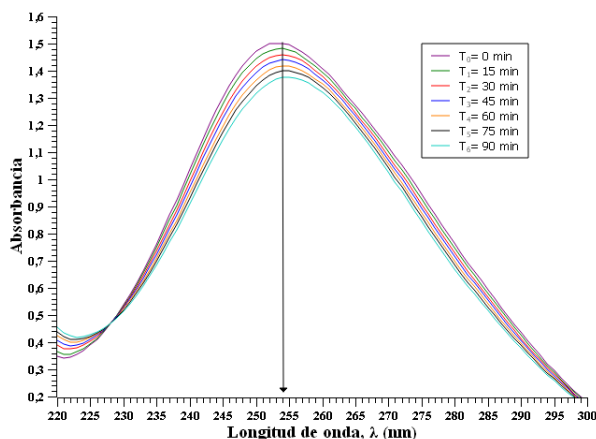


Figura 4.10 Espectros de absorción de una solución de SFX en agua potable a diferentes tiempos (T) de fotólisis estacionaria.

4.2.4. Determinación del coeficiente de velocidad

A partir de las experiencias de fotólisis estacionaria de soluciones de SFX en agua potable, se obtuvieron las concentraciones del SFX a los distintos tiempos de irradiación, teniendo en cuenta las absorbancias y el coeficiente de absorción molar. Se realizaron los gráficos de la variación del logaritmo natural (ln) de las concentraciones en función del tiempo de irradiación, en atmósfera aireada. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.11.

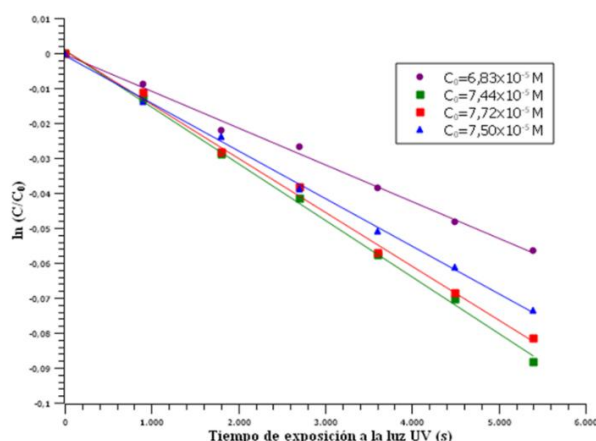


Figura 4.11 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX en agua potable, en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes concentraciones iniciales (C₀).

Los resultados obtenidos muestran que hay una relación lineal entre la concentración de SFX y el tiempo de irradiación y que la pendiente de las rectas obtenidas es independiente de la concentración de SFX. Esto permite demostrar que la reacción de fotodegradación en solución aireada en agua potable cumple con una cinética de pseudo-primer orden.

4.2.5. En atmósfera de nitrógeno

Se repitieron las experiencias de fotólisis estacionaria, en condiciones de atmósfera de nitrógeno por burbujeo de 15 minutos en las distintas soluciones y en el blanco de agua potable y las determinaciones se repitieron 5 veces. También se observó una disminución de la concentración de SFX en diferentes tiempos de fotólisis, además se observó que el máximo de absorción fue a 254 nm (Figura 4.12).

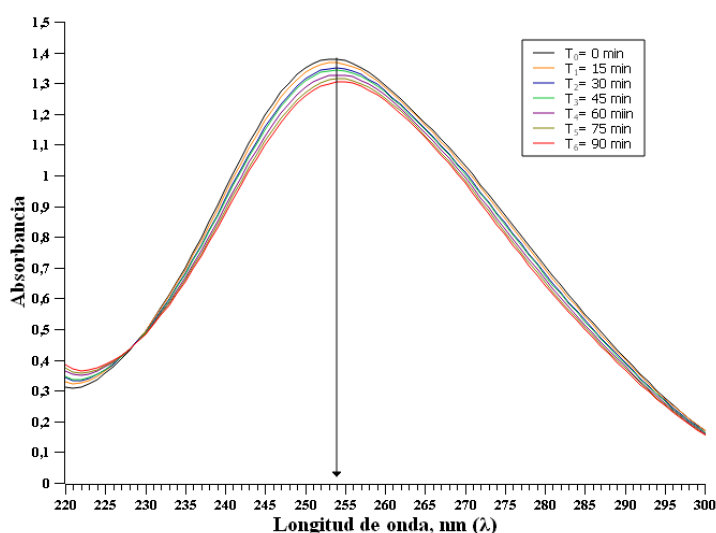


Figura 4.12 Espectros de absorción de una solución de SFX en agua potable con atmósfera de nitrógeno a diferentes tiempos (T) de fotólisis estacionaria.

A partir de las experiencias de fotólisis estacionaria de soluciones de SFX en agua potable con burbujeo de nitrógeno por 15 minutos, se obtuvieron las concentraciones del SFX a los distintos tiempos de irradiación, teniendo en cuenta las absorbancias y el coeficiente de absorción molar obtenidos. Se realizaron los gráficos de la variación del logaritmo natural (\ln) de las concentraciones en función del tiempo de irradiación, en atmósfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.13.

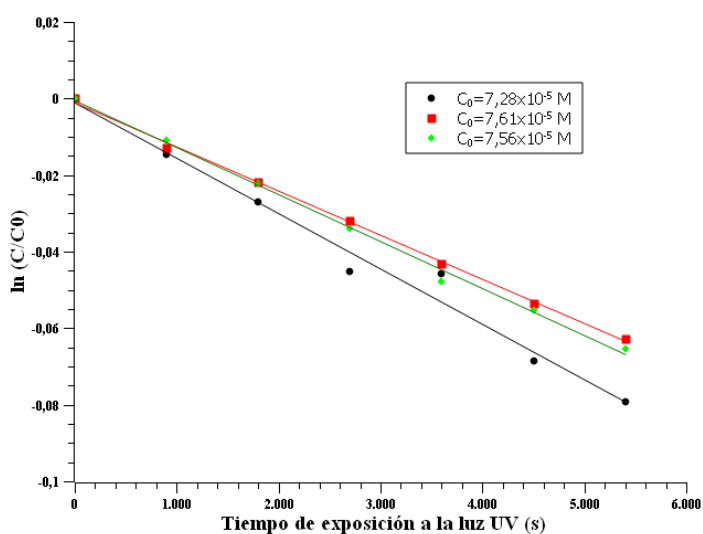


Figura 4.13 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX en agua potable con atmósfera de nitrógeno en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes concentraciones iniciales (C_0).

Los resultados obtenidos muestran que hay una relación lineal entre la concentración de SFX y el tiempo de irradiación y que la pendiente de las rectas obtenidas es independiente de la concentración de SFX. Esto permite demostrar que la reacción de fotodegradación en solución en agua potable, en condiciones de atmósfera de nitrógeno, cumple con una cinética de pseudo-primer orden.

4.2.6. Utilizando como desactivador metanol 5 mM

Se realizaron las experiencias de fotólisis estacionaria con el agregado de metanol 5 mM (un conocido desactivador de $\bullet\text{OH}$). Las experiencias se repitieron 5 veces. En la Figura 4.14 se muestra el gráfico de una repetición de la variación del logaritmo natural (\ln) de las concentraciones de SFX en función del tiempo de irradiación, con el agregado de metanol 5 mM en agua potable.

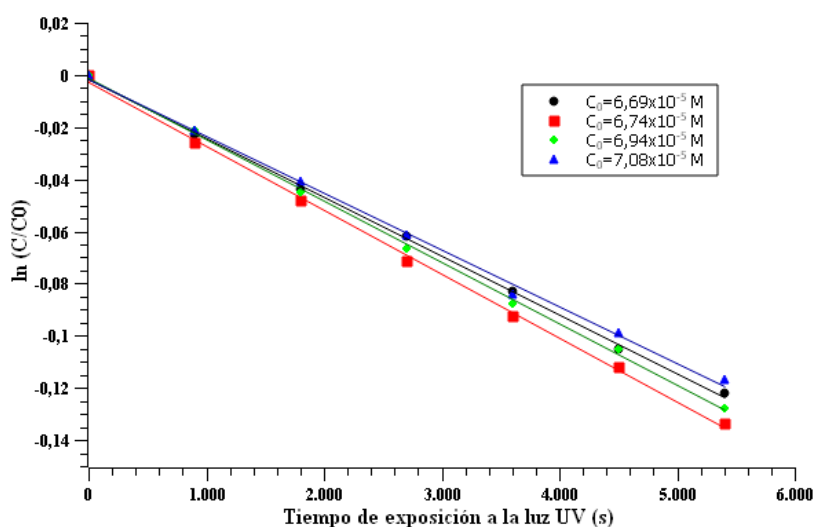


Figura 4.14 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX en agua potable con metanol 5 mM en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes concentraciones iniciales (C_0).

Los resultados obtenidos muestran que hay una relación lineal entre la concentración de SFX y el tiempo de irradiación y que la pendiente de las rectas obtenidas es independiente de la concentración de SFX. Esto permite demostrar que la reacción de fotodegradación en solución de metanol 5 mM en agua potable, cumple con una cinética de pseudo- primer orden.

4.2.7. Utilizando como desactivador azida sódica 5 mM

Se realizaron las experiencias en agua potable de soluciones de SFX con el agregado de azida sódica 5 mM (conocido desactivador del $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$), a distintos tiempos de fotólisis. En la Figura 4.15 se observa el gráfico de la variación del logaritmo natural (\ln) de las concentraciones de SFX en función del tiempo de irradiación, con el agregado de azida sódica 5 mM en agua potable.

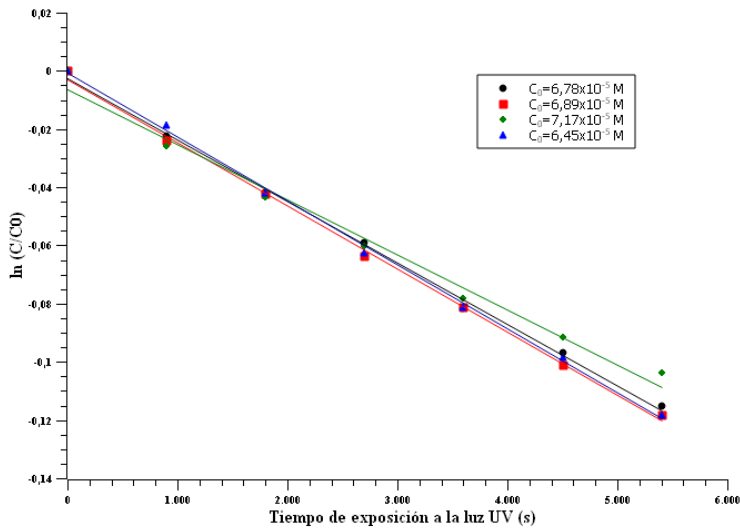


Figura 4.15 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX en agua potable con azida sódica 5 mM en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes concentraciones iniciales (C_0).

Los resultados obtenidos muestran que hay una relación lineal entre la concentración de SFX y el tiempo de irradiación y que la pendiente de las rectas obtenidas es independiente de la concentración de SFX. Esto permite demostrar que la reacción de fotodegradación en solución de azida sódica 5 mM en agua potable, cumple con una cinética de pseudo-primer orden.

4.2.8. Resultados generales en agua potable

La regresión lineal de los gráficos obtenidos en todas las condiciones estudiadas en agua potable indica que la reacción de fotodegradación del SFX presenta una cinética de pseudo-primer orden ($R^2 > 0,99$). Los coeficientes de velocidad de pseudo primer orden (k) fueron obtenidos a partir de la Ecuación 1.11 y los tiempos de vida media a partir de la Ecuación 1.8.

A continuación, en la Figura 4.16 se compara la variación del $\ln(C/C_0)$ de SFX en función del tiempo (s), en las distintas condiciones experimentales.

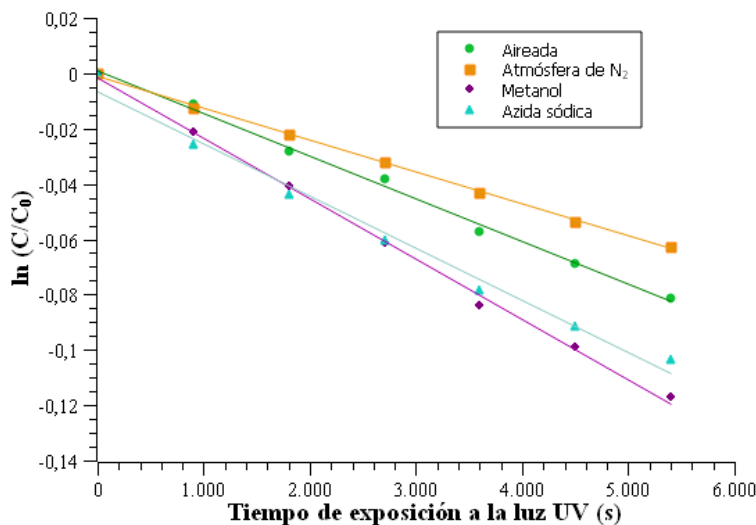


Figura 4.16 Variación del logaritmo natural de la concentración SFX en agua potable, en función del tiempo de fotólisis (s), en diferentes condiciones.

La degradación de SFX en solución aireada es lenta ($k = (1,33 \pm 0,26) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) cuando se irradió a 254 nm por 90 minutos. En los experimentos adicionales con burbujeo de nitrógeno por 15 minutos para remover el oxígeno disuelto de las soluciones, se observó un leve decaimiento de la velocidad en comparación con la solución aireada ($k = (1,28 \pm 0,15) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Para explorar el mecanismo de reacción e identificar la participación de especies reactivas en la oxidación del SFX en agua potable, se realizaron experiencias en presencia de desactivadores de radicales. Los resultados de la fotólisis con metanol, un desactivador del radical $\bullet\text{OH}$ ($k = (2,33 \pm 0,10) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) y en presencia de azida sódica 5 mM, desactivador de O_2 ($^1\Delta\text{g}$) ($k = (2,09 \pm 0,14) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Estos resultados indican que la velocidad aumenta en comparación con la solución aireada. La participación de ambos radicales influye en la degradación de SFX en agua potable.

Tabla 4.5 Resumen de los coeficientes de velocidad de pseudo primer orden y de tiempo de vida media para SFX en agua potable, en distintas condiciones. N indica el número de repeticiones que se utilizó para determinar promedio y desviación estándar.

Condiciones de la solución	$(k \pm \text{DE}) \times 10^{-5}, \text{ s}^{-1}$	$(t_{1/2} \pm \text{DE}) \times 10^4, \text{ s}$	N
Aireada	$1,33 \pm 0,26$	$5,39 \pm 1,09$	5
Atmósfera de nitrógeno	$1,28 \pm 0,15$	$5,48 \pm 0,62$	4
Metanol 5 mM	$2,33 \pm 0,10$	$2,98 \pm 0,12$	4
Azida sódica 5 mM	$2,09 \pm 0,14$	$3,32 \pm 0,23$	4

4.2.9. Determinación de rendimientos cuánticos de fotodegradación de sulfisoxazol en agua potable en distintas condiciones

Se realizaron las experiencias de determinación de Φ en agua potable, siguiendo el procedimiento de Baxendale y Bridge, utilizando como actinómetro ferrioxalato de potasio en distintas condiciones: Solución aireada, con burbujeo de nitrógeno 15 minutos, con azida sódica 5 mM y con metanol 5 mM. Los resultados obtenidos a conversiones menores al 10% se resumen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resumen de los rendimientos cuánticos de SFX en agua potable, en distintas condiciones. N indica el número de repeticiones que se utilizó para determinar promedio y desviación estándar.

Condiciones de la solución	$\Phi \pm \text{DE}$	N
Aireada	$0,1557 \pm 0,0197$	6
Atmósfera de nitrógeno	$0,1786 \pm 0,0273$	6
Metanol 5 mM	$0,0843 \pm 0,0108$	10
Azida sódica 5 mM	$0,0907 \pm 0,0187$	10

Los resultados obtenidos de los experimentos para el SFX en agua potable en concentraciones iniciales $6\text{-}8 \times 10^{-5} \text{ M}$, a $\text{pH} = 8$, dieron valores del $\Phi = 0,1557$. Sin embargo, no hay datos reportados del Φ que permitan comparar con otras sulfonamidas.

Los Φ en atmósfera de nitrógeno arrojaron valores mayores que en condiciones aireadas, mientras que en metanol 5 mM y azida sódica 5 mM dieron valores menores que en condiciones aireadas, dando un indicio de la participación del radical $\bullet\text{OH}$ y el O_2 ($^1\Delta\text{g}$) en el mecanismo de reacción de fotodegradación.

4.3. Resultados generales en ambos medios acuáticos

A continuación, para fines comparativos, se presentan en la Tabla 4.7 todos los resultados obtenidos en este trabajo.

Tabla 4.7. Resumen de los valores promedio de rendimientos cuánticos, tiempos de vida media, y constante de velocidad para SFX en distintos solventes y distintas condiciones.

Solvente	Condiciones de la solución	$(k \pm \text{DE}) \times 10^{-5}, \text{s}^{-1}$	$(t_{1/2} \pm \text{DE}) \times 10^4, \text{s}$	$\Phi \pm \text{DE}$
Agua bidestilada	Aireada	$1,49 \pm 0,06$	$4,65 \pm 0,17$	$0,0355 \pm 0,0052$
	Atmósfera de nitrógeno	$1,18 \pm 0,05$	$5,87 \pm 0,28$	$0,1328 \pm 0,0678$
	Metanol 5 mM	$1,28 \pm 0,25$	$5,56 \pm 0,89$	$0,1010 \pm 0,0247$
	Azida sódica 5 mM	$1,09 \pm 0,09$	$6,38 \pm 0,54$	$0,0661 \pm 0,0231$
Agua potable	Aireada	$1,33 \pm 0,26$	$5,39 \pm 1,09$	$0,1557 \pm 0,0197$
	Atmósfera de nitrógeno	$1,28 \pm 0,15$	$5,48 \pm 0,62$	$0,1786 \pm 0,0273$
	Metanol 5 mM	$2,33 \pm 0,10$	$2,98 \pm 0,12$	$0,0843 \pm 0,0108$
	Azida sódica 5 mM	$2,09 \pm 0,14$	$3,32 \pm 0,23$	$0,0907 \pm 0,0187$

En cuanto a la longitud de onda de máxima absorción del SFX en los distintos solventes, se pudo observar que para agua bidestilada la misma fue de 264 nm, mientras que en el agua potable fue de 254 nm. El coeficiente de absorción molar, ϵ fue mayor en agua potable que para agua bidestilada (Tablas 4.1 y 4.4).

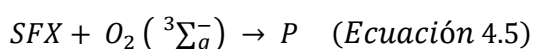
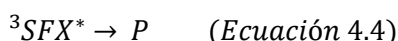
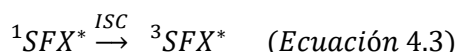
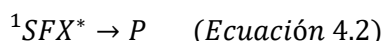
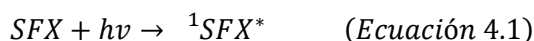
Otra tendencia observada se ve en los coeficientes de velocidad de pseudo primer orden, k , cuyos valores en atmósfera de nitrógeno fueron menores que en condiciones aireadas para ambos solventes (Tabla 4.7), indicando la influencia de la presencia de radicales del oxígeno en la fotodegradación del SFX en ambos solventes. Los valores de k y de $t_{1/2}$ en condiciones aireadas dieron valores similares tanto para agua bidestilada como para agua potable (Tabla 4.7). Los mismos son comparables con los obtenidos para sulfapiridina a pH=7 [13] y sulfametazina en agua pura a pH=7 [14]. Los valores de k de SFX en metanol 5 mM y azida sódica 5 mM fueron mayores para agua potable que para agua bidestilada (Tabla 4.7).

Por otro lado, los Φ del SFX en condiciones aireadas y en atmósfera de nitrógeno arrojaron valores mayores en agua potable, en comparación con agua bidestilada (Tabla 4.7). Estos valores obtenidos son comparables con los de literatura para sulfapiridina [13]. La misma tendencia se observa en atmósfera de nitrógeno y azida sódica 5 mM, mientras que para metanol 5 mM, el Φ es mayor para agua bidestilada que para agua potable (Tabla 4.7).

Los valores obtenidos pudieron ser influenciados por distintos factores que diferencian a los medios acuáticos estudiados como: pH [6], cloruros, nitratos y carbono orgánico total, como lo

analizado para la sulfametazina [15]. Los efectos del radical $\bullet\text{OH}$ y el O_2 ($^1\Delta_g$) también pueden ser influenciados por el pH como lo indica la literatura [6]. Es por esto que se puede observar una diferencia de los valores obtenidos de k y Φ utilizando los desactivadores, para los dos ambientes acuáticos.

En base a los resultados obtenidos, se plantean posibles procesos que puede sufrir el SFX por interacción con la radiación en el siguiente esquema cinético:



Siendo ${}^1\text{SFX}^*$ el estado singlete electrónicamente excitado, P productos de oxidación, ISC cruce entre sistemas, ${}^3\text{SFX}^*$ el estado triplete electrónicamente excitado y O_2 (${}^3\Sigma_g^-$) oxígeno triplete en estado fundamental.

4.4. Resultados de la determinación de la variación lineal del número de iones ferroso

Con el objetivo de verificar que el procedimiento experimental seguido fue el adecuado utilizando la técnica propuesta de Baxendale y Bridge [21] para la determinación del rendimiento cuántico de descomposición del SFX, se comprobó que la relación entre el número de iones ferroso (obtenidos por la fotorreacción del actinómetro químico) con el tiempo de fotólisis fuera lineal. Los resultados obtenidos del experimento se muestran en la Figura 4.17.

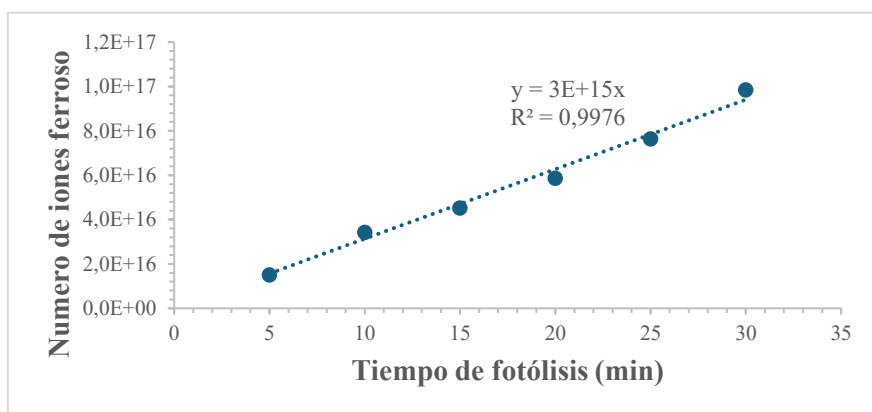


Figura 4.17 Variación lineal del número de iones ferroso a partir de la fotodescomposición del ferrioxalato de potasio, en función del tiempo de fotólisis (min). También se ven representados la pendiente y la ordenada al origen del modelo de regresión lineal utilizado, además del coeficiente de determinación (R^2).

Realizando un análisis de regresión lineal de los datos ($R^2 > 0,99$), se puede observar que existe una variación lineal entre el número de iones ferroso en función del tiempo de fotólisis (min), por lo que se podría decir que el método actinométrico utilizado fue el adecuado, teniendo en cuenta que las experiencias se realizaron con 10 minutos de fotólisis.

5. Conclusión

De este modo, se pudo determinar la variación de la concentración del sulfisoxazol con determinados tiempos de fotólisis en distintas condiciones y ambientes acuáticos, corroborando la influencia que poseen las especies reactivas del oxígeno en la fotodegradación del Sulfisoxazol en cuanto a la velocidad de reacción de fotólisis y rendimiento cuánticos de fotodegradación.

La fotodescomposición del sulfisoxazol, hasta un 10% de conversión, en soluciones acuosas en condiciones aireadas y en presencia de metanol, azida sódica y atmósfera de nitrógeno, muestran una cinética de pseudo-primer orden.

Se puede concluir que la fotodegradación de sulfisoxazol en solución acuosa por fotólisis directa a 254 nm, resulta un método viable para su eliminación de ambientes acuáticos naturales.

Los resultados obtenidos durante este trabajo presentan valores similares a los obtenidos en trabajos de literatura para otras sulfonamidas.

6. Bibliografía

1. Barceló, D., & López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla, 1-27.
2. Singh, Vir. (2024). Water Pollution. 253-266. https://doi.org/10.1007/978-981-99-8846-4_17
3. Petrović, M., Gonzalez, S. y Barceló, D. (2003). Análisis y eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales y agua potable. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22 (10), 685-696. doi:10.1016/s0165-9936(03)01105-1
4. Hernando M. D., Mezcuca M., Fernández-Alba A. R., Barceló D. (2006) Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69 (2), 334-42. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037>
5. Díaz-Cruz M. S., Barceló D. (2005). LC-MS2 trace analysis of antimicrobials in water, sediment and soil. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24 (7), 645-657. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.05.005>
6. Ge, L., Zhang, P., Halsall, C., Li, Y., Chen, C.-E., Li, J., Sun, H., & Yao, Z. (2019). The importance of reactive oxygen species on the aqueous phototransformation of sulfonamide antibiotics: kinetics, pathways, and comparisons with direct photolysis. *Water Research*, 149, 243-250. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.009>
7. Bairán Pérez, G., Torres Ramírez, E., & Chávez Bravo, E. (2022). La Sulfamida: primer antibiótico sintético que aún permanece Un vistazo al ayer y hoy de las Sulfamidas. *RD-ICUAP*, 8 (24), 98-111. <https://doi.org/10.32399/icuap.rdic.2448-5829.2022.24.990>
8. Centro Nacional de Información Biotecnológica (2025). Resumen de compuestos de PubChem para CID 5344, sulfisoxazol. Recuperado el 13 de mayo de 2025 de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfisoxazole>
9. GuideChem. (10 de noviembre del 2022). *Sulfisoxazol*. <https://www.guidechem.com/encyclopedia/sulfisoxazole-dic2823.html#Safety>.
10. Fiori Duarte, A., Nakahata, D., Cuin, A., Lustrì, W. & Corbi, P. (2016). Synthesis, crystallographic studies, high resolution mass spectrometric analyses and antibacterial assays of silver(I) complexes with sulfisoxazole and sulfadimethoxine. *Polyhedron*. 121, 172-179. 10.1016/j.poly.2016.09.046.
11. Im, E. J., Lee, C. H., Moon, P. G. et al. (2019). Sulfisoxazole inhibits the secretion of small extracellular vesicles by targeting the endothelin receptor A. *Nat Commun*, 10 (1387), 1-17. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09387-4>
12. Chitti, S. V., Marzan, A. L., Shahi, S., Kang, T., Fonseka, P., & Mathivanan, S. (2021). Repurposing of Antibiotic Sulfisoxazole Inhibits Lipolysis in Pre-Clinical Model of Cancer-Associated Cachexia. *Biology*, 10 (8), 1-11. <https://doi.org/10.3390/biology10080700>
13. Challis, J. K., Carlson, J. C., Friesen K. J., Hanson, M. L. and Wong, C. S. (2013) Aquatic photochemistry of the sulfonamide antibiotic sulfapyridine. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 262, 14-21. 10.1016/j.jphotochem.2013.04.009.
14. Guerrero Vara, A. (2018). Determinación de la cinética de degradación fotoquímica de sulfametoxazol [Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México]. Red de repositorios Latinoamericanos.
15. Yi, Z., Wang, J., Tang, Q., & Jiang, T. (2018). Photolysis of sulfamethazine using UV irradiation in an aqueous medium. *RSC advances*, 8 (3), 1427-1435. <https://doi.org/10.1039/C7RA09564C>
16. González Ureña, Á. (2001). *Cinética química*. España: Editorial Síntesis.

17. Pilling, M and Seakins, P (1995). *Reaction kinetics*. Inglaterra: Oxford University Press.
18. Rabani J, Mamane H, Pousty D, Bolton JR. (2021) Practical Chemical Actinometry-A Review. *Photochem Photobiol.* 97 (5), 873-902. doi: 10.1111/php.13429.
19. Straub, S., Brünker, P., Lindner, J., & Vöhringer, P. (2018). Femtosecond infrared spectroscopy reveals the primary events of the ferrioxalate actinometer. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 20 33, 21390-21403. <https://doi.org/10.1039/C8CP03824D>
20. Hatchard, C., & Parker, C. (1956). A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proc. Roy Soc. A*, 235 (1203), 518-536. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>
21. Baxendale, J., & Bridge, N. (1955). The Photoreduction of some ferric compounds in aqueous solution. *J. Phys. Chem*, 59 (8), 783-788. <https://doi.org/10.1021/j150530a022>
22. Luo, R., Li, M., Wang, C., Zhang, M., Khan, M.A.N. & Sun, X. (2019). Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition. *Water Res.*, 148, 416-424. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.087>
23. Yin, Ch., Ye, T, Yongwei, Y., Li, W. & Ren, Q. (2019). Detection of hydroxyl radicals in sonoelectrochemical system. *Microchem. J.*, 144, 369-376. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.025>
24. Agilent Technologies (2003). *Agilent 8453 Sistema de Espectroscopía UV-visible Guía del usuario*, (edición 10). doi: <https://manualzz.com/doc/5411480/agilent-8453-uv-visible-sistema-de-espectroscop%C3%ADa-gu%C3%ADa-de...>
25. Skoog, D., West, D., Holler, J., & Crouch, S. (2015). *Fundamentos de química analítica* (9ena ed.). México, D. F: CENGAGE Learning.
26. Braun, A., Maurette, M.-T., & Oliveros, E. (1991). *Photochemical Technology*. New York, John Wiley and Sons Ltd.