

# EVALUACIÓN CINÉTICA DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL COBRE Y ZINC PARA LA DEGRADACIÓN DE TRICLOSÁN

José Luis Bribiesca Arredondo, M.C.A. Ma. Cruz Rivera Mozqueda

Ing. Bioquímica, ITESI | Dirección de correo electrónico: bial92@outlook.es

Ingeniería Bioquímica, Ciencias Ambientales, Irapuato, ITESI | Dirección de correo electrónico: flaquis400@hotmail.com

## Resumen

El triclosán es usado en varios productos de consumo y cuidado personal. El triclosán se ha encontrado en distintas matrices medioambientales. Los posibles productos de transformación del triclosán en el medio ambiente a otros compuestos clorados presentan una elevada toxicidad y un importante carácter bioacumulativo, teniendo un efecto potencial de disruptor endocrino.

En el presente trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica de dos catalizadores Zinc y Cobre, para la degradación del TCS  $6.90 \times 10^{-5}$  M en metanol, mediante el método de fotocatálisis homogénea. Para el desarrollo de las cinéticas degradativas se utilizaron diferentes relaciones molares del fotocatalizador, con respecto al triclosán. Las soluciones se mantuvieron bajo luz UV y agitación, durante 1h tomando lecturas de absorbancias en el espectrofotómetro de UV, las absorbancias utilizadas únicamente fueron las que se encontraban en una longitud de onda del triclosán a 279 nm.

**Los resultados obtenidos muestran que el Cobre presentó una mayor capacidad de degradación (97% del TCS), mientras que el Zinc sólo presentó el 50 %, debiéndose a que el Zinc alcanza una mayor saturación para generación de radicales libres, siendo estos los que generan la degradación del triclosán y a su vez la solución sin fotocatalizador presentó una degradación del 89 %.**

## Abstract

Triclosan is used in various consumer products and personal care. It has detected the presence of triclosan in different environmental matrices. The possible reaction products of triclosan in the environment other chlorinated compounds have high toxicity and significant bio-accumulative having a potential effect endocrine disruptor.

In this paper the photocatalytic activity of two catalysts zinc and copper, for the degradation of TCS  $6.90 \times 10^{-5}$  M in methanol was evaluated by the method of homogeneous catalysis. For the development of the kinetic, it was the difference in weighed amounts of catalyst performing different molar ratios of the two photocatalysts compared to TCS. The solutions were kept under UV light and stirring for 1h taking absorbance readings in the spectrophotometer UV absorbances used were only those that were at a wavelength of 279 nm triclosan.

**The results show that copper has a greater degrading to 97% of TCS, while zinc degradation only 50% being due to the Zinc reaches a higher saturation to generate free radicals, which are the generated degradation of triclosán.**

## Palabras Clave

Disruptor endocrino; Fotocatalis homogénea; Radicales libres; Bioacumulativo; Absorbancias

## INTRODUCCIÓN

### Triclosán

El triclosán es un agente antimicrobiano añadido a una amplia variedad de productos médicos, cuidado personal y productos de limpieza [1]. El triclosán se ha encontrado en aguas residuales, sedimentos, leche humana, etc. Por ello la gran necesidad de eliminarlo del medio ambiente.

Uno de los principales tratamientos sugeridos para la eliminación de triclosán en aguas superficiales es la degradación mediante fotólisis (ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante) [3]. Los principales inconvenientes en este tratamiento por fotólisis, es la posibilidad de que se transformen a contaminantes altamente tóxicos, tales como, dioxinas (dibenzo-*p*-dioxinas) y los dibenzofuranos policlorados, debido a las similitudes estructurales que presentan entre ellos, debido a estas características son tóxicos tanto para el ser humano como al medio ambiente[4]. Mediante la fotocatalisis homogénea se permite la degradación e incluso la mineralización de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, básicamente haciendo uso de un catalizador, una fuente de irradiación (luz solar o lámparas UV) y la presencia de oxígeno atmosférico como agente oxidante en el medio de reacción [5]. Además, el triclosán es clasificado como contaminante emergente del agua, debido a que las descargas aguas residuales con triclosán no son reguladas.

Por esta razón es de gran interés los estudios cinéticos para la degradación de triclosán mediante fotocatalisis, evaluando la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores: Nitrato de Cobre y Nitrato de Zinc, los cuales servirán como base para futuros proyectos que puedan surgir para una continuación en el estudio de la degradación de triclosán, ya que la cantidad de investigaciones reportadas con este tipo de catalizadores es poca, además con los resultados obtenidos en la realización de este proyecto, puede darse apertura a investigaciones con miras a la

bio-remediación, mediante el diseño de reactores en los cuales se pueda favorecer a una óptima degradación del triclosán, logrando con ello un gran aporte para favorecer el cuidado y conservación del medio ambiente.

En el presente trabajo se plantea la necesidad de evaluar mediante elaboración de estudios cinéticos la actividad fotocatalítica del Zinc y Cobre para la degradación de triclosán en medio insitu.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Curva de calibración*

La curva de calibración es de suma importancia, ya que con ella se pudieron medir las absorbancias mediante las concentraciones ya conocidas, estos datos nos permitieron conocer una ecuación fundamental que dio pie para desarrollar la cinética de degradación del triclosán con los catalizadores.

Se preparó una solución patrón pesando 0,01 g de triclosán, se aforó en metanol grado HPLC en 25 mL, esta solución tuvo una concentración de  $1.38 \times 10^{-3}$  M. Posteriormente de la solución preparada se tomaron alícuotas de 0.1 en 0.1 hasta llegar a 1 mL, cada uno de estos volúmenes fue aforado individualmente hasta 10 mL.

Una vez preparadas las soluciones correspondientes, se tomaron nuevamente alícuotas individuales y se llevaron a una celda de cuarzo, para su respectiva caracterización en un espectrofotómetro de UV (Cary 50).

### *Cinética Fotocatalítica*

Se pesó 0,01 g de triclosán, disolviendo y aforando en 25 mL de metanol grado HPLC, obteniendo una concentración de  $1.38 \times 10^{-3}$  M, posteriormente se toma una alícuota de 0.5 mL de esta solución y se afora en 10 mL de metanol grado HPLC para tener una solución con una concentración de  $6.9 \times 10^{-5}$  M.

#### *Solución 1:1*

Esta solución contiene una relación de 1 mol de fotocatalizador por cada mol de triclosán.

Partiendo de la solución de triclosán se elaboraron otras dos soluciones: una con fotocatalizador de nitrato de cobre y otra con nitrato de zinc, ambas preparadas en metanol HPLC y con una concentración de  $6.9 \times 10^{-5}$  M.

#### *Solución 1:10*

Esta solución contiene una relación de 10 moles de fotocatalizador, por cada mol de triclosán.

Partiendo de la solución de triclosán se elaboraron otras dos soluciones: una con fotocatalizador de nitrato de cobre y otra con nitrato de zinc, ambas preparadas en metanol HPLC y con una concentración de  $6.9 \times 10^{-4}$  M.

#### *Solución 10:1*

Esta solución contiene una relación de 10 moles de triclosán por cada mol de fotocatalizador.

Partiendo de la solución de triclosán se elaboraron otras dos soluciones: una con fotocatalizador de nitrato de cobre y otra con nitrato de zinc, ambas preparadas en metanol HPLC y con una concentración de  $6.9 \times 10^{-6}$  M.

#### *Lectura de soluciones*

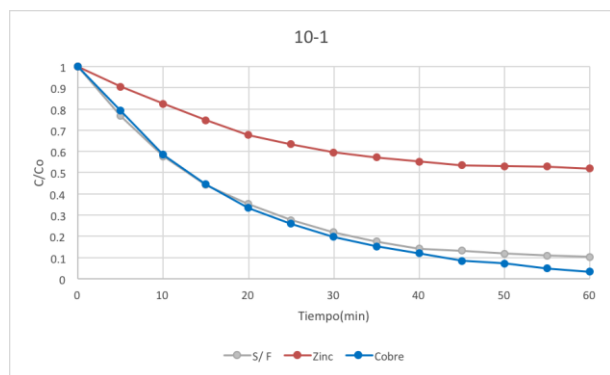
Se colocó 1,5 mL de la solución de triclosán y 1,5 mL de solución de fotocatalizador en la celda de cuarzo, tomando la primera lectura en el espectrofotómetro (Cary 50), para posteriormente mantener en agitación y radiación UV constante, realizando lecturas de la solución cada 5 minutos, durante 1 hora. Cabe mencionar que este procedimiento se realiza para cada una de las soluciones con fotocatalizador (nitrato de zinc y nitrato de cobre).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Cinética de reacción fotocatalítica*

- *Relación 10:1*

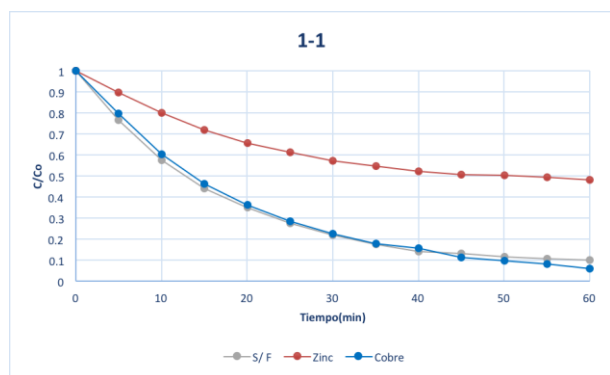
En la Ilustración 1 se puede observar una mayor degradación a los 60 minutos del triclosán, usando Nitrato de Cobre como fotocatalizador, que sin fotocatalizador y con el Nitrato de Zinc. De manera contraria se puede apreciar que después de los 35 minutos, la solución con nitrato de Zinc parece tener una disminución casi nula en la concentración de triclosán. Utilizando nitrato de cobre, se obtuvo un mejor resultado para fines catalíticos, con degradación final del 97%, mientras que la solución con nitrato de zinc detuvo su degradación al llegar a la mitad de su concentración inicial.



**Ilustración 1:** Grafica de la fracción molar en función del tiempo relación 10.1

- *Relación 1.1*

Al igual que en la relación anterior, en la Ilustración 2 se aprecia una menor concentración final de triclosán con la solución de nitrato de cobre, que las otras 2 soluciones. En la fotorreacción utilizando el nitrato de zinc, la degradación del triclosán es prácticamente nula después de los 40 minutos. Al utilizar nitrato de cobre como fotocatalizador, el triclosán fue degradado un 95%, mientras que con la sal de zinc solo se degradó alrededor del 50%.

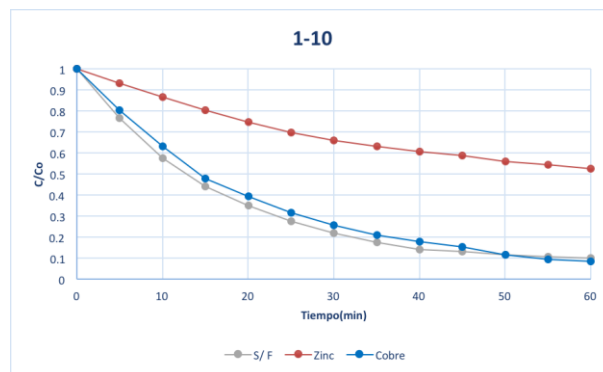


**Ilustración 2:** Grafica de la fracción molar en función del tiempo relación 1.1

- *Relación 1.10*

En la Ilustración 3 se puede apreciar al término de los 60 minutos, una menor concentración de triclosán en la solución con nitrato de cobre, en comparación con las otras 2 soluciones. Al igual que en la Ilustración 1 e Ilustración 2, se puede observar que la degradación utilizando el nitrato de

zinc, es prácticamente nula después de 40 minutos de reacción, únicamente disminuyendo alrededor del 50% de la concentración inicial del triclosán. Para esta relación, el nitrato de cobre realizó mejor trabajo como fotocatalizador que el nitrato de zinc, ya que el cobre degradó el 92 %, siendo por este porcentaje, la relación 1.10 la menos efectiva en comparación con las otras soluciones de cobre (10.1 y 1.1) para la reacción fotocatalítica.



**Ilustración 3:** Grafica de la fracción molar en función del tiempo, relación 1.10

La mayor efectividad de la sal de cobre para degradar el triclosán se debe a su capacidad para generar radicales libres, ya que un estudio realizado por José G. Carrizo en el año de 2012, donde evaluó la actividad catalítica de metales de transición para la generación de radicales libres; demostró que el ion cobre tiene una mayor capacidad para la generación de radicales libres en comparación con el ion zinc, ya que al término de 60 minutos, el catión de cobre consumió 0.001 moles de O<sub>2</sub> para la generación de radicales libres, mientras que el catión zinc solo consumió 0.0005 M. Esto significa el doble del consumo de O<sub>2</sub> por parte del ion cobre en comparación con el ion zinc y por lo tanto genera el doble de cantidad de radicales libres [6] y si retomamos la definición de fotólisis de Jyothi Rangineni del año 2010, donde explica que los radicales libres son esenciales para que se lleve a cabo la fotorreacción, esto implica que la cantidad de degradación del contaminante es proporcional a la cantidad de radicales libres generados por el fotocatalizador.

### Parámetros cinéticos

En la Tabla 1 se muestran los parámetros cinéticos, es posible observar que el tiempo de vida media del triclosán con nitrato de zinc es de 57 minutos, esto significa que a ese tiempo el triclosán ha reducido su concentración hasta un 50%, mientras que con el nitrato de cobre el tiempo de vida media es aproximado a 15 minutos. Este último fotocatalizador, supera por notable diferencia el efecto catalizador sobre el triclosán, que con la solución de nitrato de zinc. Se puede apreciar que la constante cinética ( $k$ ) utilizando nitrato de zinc como fotocatalizador, es mucho menor que la soluciones que no contiene fotocatalizador, esto puede indicar un efecto inhibitor bastante notable de acuerdo a Castellán, ya que él define un inhibidor, como una sustancia que desacelera la velocidad de una reacción [7].

**Tabla 1: Parámetros cinéticos del triclosán para cada fotocatalizador**

Solución	Relación	Orden de reacción	Constante de velocidad ( $k$ )	Vida media ( $\tau$ )	Velocidad de reacción ( $R$ )
Sin Fotocatalizador	N.A.	Primero	$7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	16.5 min	$4.4 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$
Nitrato de zinc	10.1		$2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	57.7 min	$6.6 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$
	1.1		$2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	57.7 min	$7.8 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$
	1.10		$2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	57.7 min	$6.0 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$
Nitrato de cobre	10.1		$9 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	12.8 min	$6.77 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$

	1.1	$8 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	14.4 min	$5.54 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$
	1.10	$7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	16.5 min	$4.89 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$

Comparando la velocidad de reacción del nitrato de cobre, con la solución sin fotocatalizador de la Tabla 1, podemos apreciar una ligera mayor velocidad utilizando el fotocatalizador, esto indica que el triclosán es degradado en una mayor cantidad, al transcurrir los 60 minutos de exposición a luz UV.

### CONCLUSIONES

El nitrato de cobre, demostró ser superior al nitrato de zinc, como fotocatalizador para la degradación fotocatalítica del triclosán, presentando una mayor velocidad de reacción y una degradación superior para fines catalíticos. Ya que el nitrato de cobre degradó hasta el 97 %, mientras que el zinc solo disminuyó hasta el 50 % de la concentración inicial del TCS. La relación 10.1 fue la más efectiva degradando hasta un 97% del triclosán en comparación con las otras relaciones, ya que estas solo degradaron el 95 %(1.1) y 92 %(1.10) del TCS. Por otra parte el nitrato de zinc demostró que la velocidad de reacción de degradación del triclosán, se vuelve prácticamente nula al llegar al tiempo de vida media. No existe referencia bibliográfica acerca del uso de dichas sales como fotocatalizador en triclosán. El presente trabajo proporciona datos para futuras investigaciones y aplicaciones.

### REFERENCIAS

- [1] Blackmon, S. (2011). Does Triclosan Exposure and Tolerance Lead to Chlorine Resistant Bacteria? Undergraduate Review, 32.
- [2] Lindström, A., Buerge, I., Poiger, T., Bergqvist, P.-A., Müller, M., & Buser, H.-R. (2002). Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater. Environmental science & technology / vol. 36, 2322-2329.

- [3] Son, H.-S., Khim, J., & Zoha, K.-D. (2010). Degradation of Triclosan in the Combined Reaction of Fe<sup>2+</sup> and UV-C: Comparison with the Fenton and Photolytic Reactions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 415-420.
- [4] Sires, I., Oturan, N., Oturan, M. A., Rodriguez, R. M., Garrido, J. A., & Brillas, E. (2007). Electro-fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochimica Acta*, 52(17), 5493-5503.
- [5] Lucioni, A. C. (2012). Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8.
- [6] Carriazo, J. G., Bossa-Benavides, L. F., & Castillo, E. (2012). Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición del peróxido de hidrógeno. *Química nova*, 1101-1106.
- [7] Castellan, G. (1987). *Fisicoquímica*. Puerto Rico: Pearson Educación.
- [8] Blesa, M. A. (2001). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea.