

Formación de $O_2 \bullet^-$ y $\bullet OH$ en suspensiones acuosas de porfirina de Cu(II) adsorbida al TiO_2 bajo radiación visible

Gilma Granados Oliveros

MS c, Ph D en Química,
Universidad Industrial de Santander, Docente Tiempo Completo,
Investigador Grupo Investigaciones Ambientales para
el Desarrollo Sostenible,
Universidad Santo Tomás Bucaramanga, Colombia
dgilmag@ustabuca.edu.co

Edgar Páez-Mozo

Químico MS c, Ph D en Química,
Carnegie-Mellon University de Pittsburg, Estados Unidos,
Investigador Centro de Investigaciones en Catálisis,
Universidad Industrial de Santander UIS,
Bucaramanga, Colombia
epaez@uis.edu.co

Fernando Martínez Ortega

Químico, MS c, Ph D en Química
Investigador Centro de Investigaciones en Catálisis,
Docente Universidad Industrial de Santander,
Bucaramanga, Colombia
fmartine@uis.edu.co

Resumen— En este trabajo, se estudió la actividad fotocatalítica inducida con luz visible de la tetra(4-carboxifenil) porfirina de Cu(II) adsorbida en la superficie de TiO_2 (TcPP-Cu/ TiO_2) en solución acuosa y en presencia de O_2 , mediante la degradación de dos moléculas prueba: el luminol y el ácido tereftálico. Los resultados muestran que los aniones radicales superóxido ($O_2 \bullet^-$) son las especies principalmente generadas. Sin embargo, estas especies son reductoras, por tanto, no son eficientes los sistemas empleados en la oxidación de moléculas orgánicas. En términos ambientales, es de gran interés generar especies altamente reactivas con luz visible, puesto que el 95% de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre corresponde a la región visible. La generación de especies más reactivas que $O_2 \bullet^-$, como los radicales hidroxilo ($\bullet OH$), con radiación visible no es proceso fácil. Sin embargo, al lograrlo, resulta en un proceso ambientalmente amigable y de bajo costo. Con el objeto de generar radicales hidroxilo ($\bullet OH$), con luz visible, en este trabajo, se empleó H_2O_2 . La producción de $\bullet OH$ se indujo a través de la reducción de H_2O_2 con $O_2 \bullet^-$ o por los electrones que se transfieren a la banda de conducción del TiO_2 , desde un estado excitado de la porfirina. Así, el sistema TcPPCu/ TiO_2 , O_2 , H_2O_2 puede considerarse como una nueva alternativa, ecológica, en el tratamiento de aguas residuales.

Palabras clave— Degradación de contaminantes, metaloporfirinas, radiación visible, sensibilización de TiO_2 .

Abstract— In this work, photoactivity of Cu(II) tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin adsorbed onto TiO_2 surface was studied in presence of O_2 , under visible light irradiation, by employing the luminol and terephthalic acid degradation. The results show that superoxide radical anions ($O_2 \bullet^-$) are mainly formed. In ecological terms, the generation of active species is so interesting, since the visible light

irradiation that to reach the earth surface is 95% To generate hydroxyl radicals ($\bullet OH$) with visible light, an amount of hydrogen peroxide was added into suspension. In ecological terms, formation of $\bullet OH$ (which is a powerful oxidant) under visible light irradiation is interesting and could be considered as an alternative treatment of polluted waste waters.

Keywords— metalloporphyrins, pollutants degradation, TiO_2 sensitization, visible light.

I. INTRODUCCIÓN

El TiO_2 es inactivo bajo radiación visible. Un método de extender su foto-respuesta en la región visible es mediante la adsorción de colorantes en la superficie del semiconductor (1). La fotosensibilización de TiO_2 se inicia cuando al excitar al colorante con radiación visible se transfieren electrones a la banda de conducción del

TiO_2 (e_{-BC}). Luego, los electrones transferidos reducen el oxígeno molecular adsorbido en la superficie del TiO_2 formando $O_2 \bullet^-$ (2). La reducción de O_2 es importante puesto que puede evitar la recombinación de e_{-BC} con el estado basal del colorante o bien puede inducir a la generación de otras especies activas (3). Las especies $O_2 \bullet^-$ son inocuas en medio orgánico, y solamente pueden atacar cierto tipo de moléculas, i. e., (nitro)fenoles. Sin embargo, en medio acuoso, pueden dimerizarse formando H_2O_2 , el cual se descompone consecutivamente generando radicales hidroxilo, $\bullet OH$

Los radicales $\bullet\text{OH}$ son poderosos oxidantes que atacan la mayoría de las moléculas orgánicas produciendo su mineralización. Los métodos convencionales emplean luz UV para inducir la producción de $\bullet\text{OH}$. Hasta el momento, son escasos los estudios reportados sobre la generación de radicales hidroxilo con luz visible. Con el fin de estudiar el comportamiento de $\text{O}_2\bullet^-$ en suspensiones acuosas de $\text{TcPPCu}/\text{TiO}_2$ irradiadas con luz visible, como intermediarios que inducen la degradación de moléculas orgánicas y como precursores de $\bullet\text{OH}$, se emplearon diferentes reacciones prueba: la degradación de luminol y la oxidación del ácido tereftálico.

El luminol es una molécula interesante debido a que puede reaccionar, selectivamente, con las especies $\text{O}_2\bullet^-$ o $\bullet\text{OH}$ formando 3-aminoftalato (5). El ácido tereftálico (AT) es una molécula ampliamente empleada para la detección de $\bullet\text{OH}$. Tanto en experimentos de sonoquímica como en experimentos foto-inducidos con UV se ha encontrado que los radicales hidroxilo atacan selectivamente a AT formando el ácido 2-hidroxitereftálico (ATOH) como único producto (5).

En este trabajo, se examinaron las propiedades de los aniones superóxido generados en suspensiones acuosas de $\text{TcPPCu}/\text{TiO}_2$ mediante la degradación de luminol y del tereftalato de sodio, bajo radiación luz visible. Con el fin de determinar el papel de $\text{O}_2\bullet^-$ como precursor de otras especies reactivas ($\bullet\text{OH}$), la oxidación de AT se realizó en presencia de H_2O_2 , considerado como un reactivo ambientalmente amigable debido a que su descomposición genera H_2O como subproducto. En este trabajo se muestran nuevas rutas fotocatalíticas hacia la formación de $\bullet\text{OH}$.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A. Reactivos y Equipos

Como catalizador se empleó la *meso*-tetrakis(4-carboxifenil) porfirina de $\text{Cu}(\text{II})$ adsorbida al TiO_2 ($\text{TcPPCu}/\text{TiO}_2$). La preparación del catalizador se reportó previamente (6).

Los espectros UV-vis se midieron en un espectrofotómetro HP 8453, los espectros de fluorescencia

se realizaron en un espectrofluorímetro Jasco FP-6505.

B. Reacciones fotocatalíticas

Degradación de luminol

La degradación del luminol se realizó en un reactor cilíndrico de borosilicato (Pyrex) de 100 mL equipado con un agitador magnético. Como fuente de luz se utilizó una lámpara de mercurio (125W, Heraeus) y se empleó un filtro óptico GG395 (SCHOTT) con el fin de eliminar $\lambda < 420$ nm. La luz incidente se determinó por medio de actinometría química empleando la sal de Reincke (7). La degradación de luminol se realizó empleando el siguiente procedimiento: 0.02 g de catalizador se dispersaron en 20 mL de una solución acuosa de luminol (2.7 μmol). La suspensión se agitó durante una hora en la oscuridad con el fin de asegurar el equilibrio de adsorción/desorción. Los experimentos se realizaron burbujando oxígeno a la suspensión. Los experimentos sin oxígeno, se realizaron burbujando la suspensión con N_2 durante 1h (previa a la irradiación).

Durante la irradiación, se tomaron alícuotas (200 μL) de las suspensiones acuosas, las cuales se filtraron empleando filtros de nylon de 0.45 μm (Millipore) para remover las partículas de catalizador. El seguimiento de la reacción se realizó por la fluorescencia de luminol a 430 nm (λ de excitación = 387 nm). La concentración de luminol se determinó de la intensidad de fluorescencia de soluciones de luminol de concentración conocida.

La contribución de $\text{O}_2\bullet^-$ se confirmó añadiendo 3 mg de SOD (trampa de $\text{O}_2\bullet^-$). 100mL de una solución de manitol 0.1 M (trampa de $\bullet\text{OH}$) se añadieron a la suspensión con el fin de evidenciar la presencia de $\bullet\text{OH}$.

Oxidación de ácido tereftálico (AT)

La oxidación de AT se realizó en un reactor cilíndrico de cuarzo de 15 mL equipado con una lámpara de inmersión de halógeno (100 W, OSRAM) y se empleó una solución recirculante de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.1 M) como filtro UV. La oxidación de AT se realizó empleando el siguiente procedimiento: 0.01 g de catalizador se dispersaron en 10 mL de una solución acuosa de AT (0.04 mmol),

con agitación magnética. La suspensión se agitó durante una hora en la oscuridad. Algunos experimentos se realizaron empleando una cantidad de H_2O_2 (0.05 M en los 10 mL de reacción) y burbujeando oxígeno o nitrógeno en la suspensión. El producto, ácido 2-hidroxitereftálico (ATOH), se determinó por espectrofotometría UV-vis a $\lambda_{max} = 312$ nm (5).

Descomposición de H_2O_2

Puesto que, el peróxido de hidrógeno se agregó a las soluciones de reacción, con el fin de inducir la formación de radicales hidroxilo, la disminución de la concentración de H_2O_2 con luz visible, se realizó siguiendo las mismas condiciones de reacción empleadas en la oxidación de AT: 0.01 g de catalizador se dispersaron en 10 mL de una solución acuosa de H_2O_2 (0.05 M), bajo agitación magnética. La suspensión se agitó durante una hora en la oscuridad. Los experimentos se realizaron burbujeando oxígeno en la suspensión. La concentración de H_2O_2 se determinó empleando el método de cloruro de titanio(IV) (8). La concentración del ácido peroxititanio formado (de color amarillo) se midió por espectrofotometría UV-vis a 415 nm (8).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

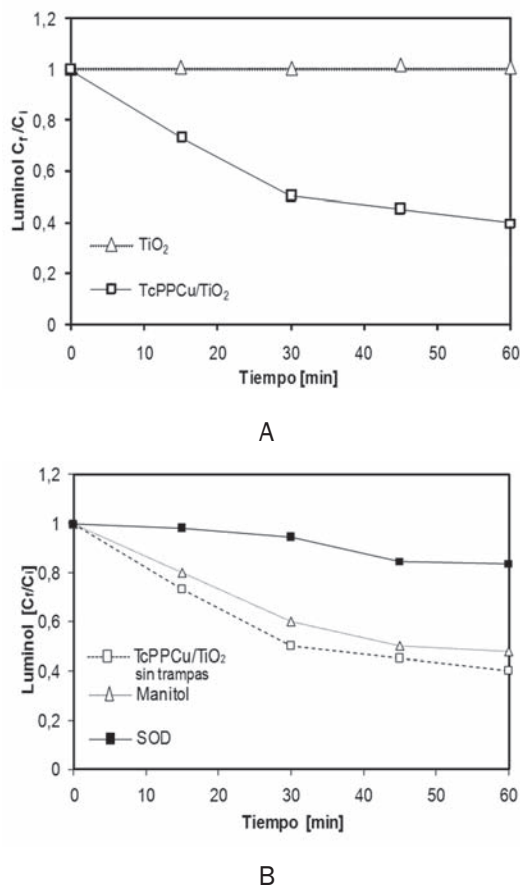
A. Degradación de luminol

La Figura 1A muestra la degradación de luminol con luz visible ($\lambda > 420$ nm) empleando TiO_2 puro y $TcPPCu/TiO_2$. No se observó degradación de luminol con TiO_2 . En contraste, después de 1 h de irradiación, $TcPPCu/TiO_2$ redujo en un 60 ± 2 % la concentración inicial de luminol. La adición de SOD (que atrapa $O_2^{\bullet-}$) afectó significativamente la cinética de degradación de luminol, mientras que la presencia de manitol, el cual atrapa $\bullet OH$, no cambió la cinética de la reacción (Figura 1B).

Estos resultados indican que las especies $O_2^{\bullet-}$ son primariamente formadas en suspensiones acuosas de porfirinas adsorbidas sobre TiO_2 , irradiadas con luz visible. La eficiencia fotónica (h) de la degradación de luminol se calculó de la pendiente inicial de la degradación de luminol (k_0 , en $mol.L^{-1}.s^{-1}$), según la Figura 1, dividido por el flujo incidente de fotones ($I_0 =$ equivalente a 7

$\times 10^{-5}$ Einstein. $L^{-1}.s^{-1}$). Para $TcPPCu/TiO_2$, h equivale a $23 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-6}$ (6).

FIG. 1. A) DEGRADACIÓN DE LUMINOL BAJO RADIACIÓN VISIBLE EMPLEANDO TiO_2 Y $TcPPCu/TiO_2$, EN PRESENCIA DE O_2 . B) EFECTO DE LA PRESENCIA DE TRAMPAS RADICALARIAS.



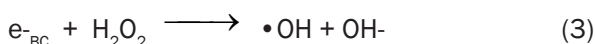
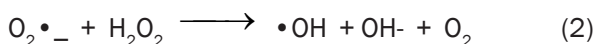
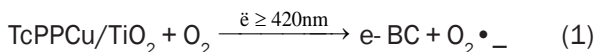
Fuente: Los autores

B. Fotooxidación de AT

La Figura 2 muestra la eficiencia fotónica de la formación de ATOH, producido por la oxidación de AT, durante 1 h de radiación visible ($\lambda > 420$ nm, $I_0 = 3.3 \times 10^{-5}$ Einstein. $L^{-1}.s^{-1}$), empleando TiO_2 y $TcPPCu/TiO_2$ y en presencia o ausencia O_2 . Con $TcPPCu/TiO_2$, O_2 y radiación visible no se observó degradación de AT ni formación de ATOH. De acuerdo con los resultados de luminol, $O_2^{\bullet-}$ se produce principalmente; sin embargo, esta especie no ataca directamente al sustrato AT (10). Con el fin de inducir la formación de especies más reactivas que $O_2^{\bullet-}$, como son los radicales hidroxilo, se añadió H_2O_2 a la suspensión. Los radicales $\bullet OH$ oxidan AT selectivamente a ácido 2-hidroxiterftálico (ATOH).

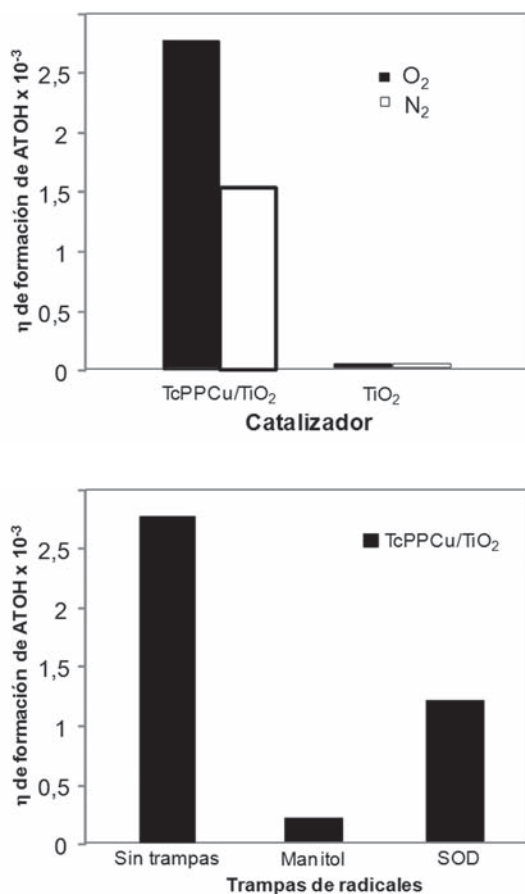
tereftálico (ATOH). Los resultados muestran que en presencia de H_2O_2 se produce ATOH (Figura 2).

El peróxido de hidrógeno se reduce a $\bullet OH$ por acción de los aniones superóxido (reacción 2) o por los electrones transferidos a la banda de conducción (reacción 3):



Con el burbujeo de N_2 en las suspensiones, se reduce la concentración de O_2 (Figura 2A) afectando la formación de ATOH. En estas condiciones la formación de $\bullet OH$ se realizó por la reducción de H_2O_2 con e^-_{BC} (reacción 3).

FIG. 2. A) EFICIENCIA FOTÓNICA DE LA FORMACIÓN DE ATOH EMPLEANDO TiO_2 Y $TcPPCu/TiO_2$ EN PRESENCIA DE H_2O_2 . B) EFECTO DE LAS TRAMPAS RADICALARIAS EN LA FORMACIÓN DE ATOH.



Fuente: Los autores

Con la adición de manitol a las suspensiones oxigenadas de H_2O_2 , la eficiencia fotónica de la producción de ATOH disminuyó en un 90%, indicando que los radicales hidroxilo son indispensables para la formación de ATOH.

Con la adición de SOD a la suspensión, se redujo h en un 55%, indicando que $O_2 \bullet^-$ contribuye a la formación de $\bullet OH$ y es una especie importante para la formación de ATOH (Figura 2B).

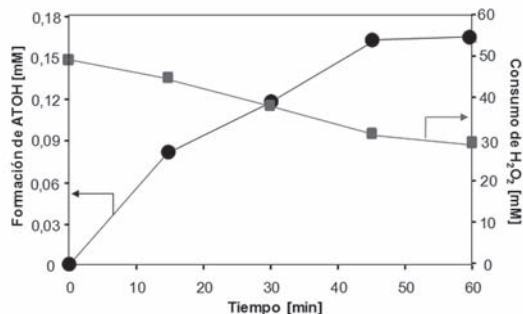
Con luz visible, h de la degradación de luminol (realizada por $O_2 \bullet^-$) fue ~ 10 veces menor a h de la formación de ATOH (realizada por $\bullet OH$ y $O_2 \bullet^-$). Esta diferencia puede atribuirse a que $\bullet OH$ son oxidantes poderosos (potencial redox de $\bullet OH$ es 1.9 V y de $O_2 \bullet^-$ es 1.0 V; vs NHE) que atacan rápidamente y con poca selectividad la mayoría de las moléculas orgánicas (5).

C. Consumo de H_2O_2 con luz visible

El H_2O_2 se reduce generando radicales hidroxilo con luz visible. Por esta razón, el consumo de H_2O_2 se evaluó empleando suspensiones acuosas de $TcPPCu/TiO_2$, en presencia de O_2 . Durante 1 h de reacción en la oscuridad, se observó una disminución de la concentración de H_2O_2 de $\sim 18\%$ con $TcPPCu/TiO_2$. Con TiO_2 puro, el H_2O_2 disminuyó $\sim 12\%$. Antes de la irradiación, se efectúan los procesos de adsorción y desorción de H_2O_2 sobre la superficie de TiO_2 . Adicionalmente, la porfirina de Cu puede reducirlo, formando radicales hidroxilo. Sin embargo, los radicales así formados, no fueron eficientemente evidenciados en la oxidación de AT, puesto que no se detectó formación de ATOH antes de iniciar la radiación.

La Figura 3 compara el consumo de H_2O_2 con la formación de ATOH con $TcPPCu/TiO_2$, O_2 y luz visible. No se observó descomposición de H_2O_2 con TiO_2 y luz visible. Luego de 1 h de irradiación la concentración de H_2O_2 disminuyó $\sim 40 \pm 2\%$ ($k = 8 \times 10^{-6} M \cdot s^{-1}$, $h = 0.24 \pm 0.03$) y se formó 0.17 mM de ATOH ($k = 9 \times 10^{-8} M \cdot s^{-1}$, $h = 2.7 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$).

Fig. 3. COMPARACIÓN ENTRE EL CONSUMO DE H_2O_2 Y LA FORMACIÓN DE ATOH CON LUZ VISIBLE ($L > 420\text{ NM}$) Y EN PRESENCIA DE O_2 EMPLEANDO TCPCU/ TiO_2



Fuente: Los autores

CONCLUSIONES

En este trabajo se identificaron a los aniones radicales superóxido como las especies que se forman primariamente en suspensiones acuosas oxigenadas de TiO_2 modificado superficialmente con porfirina de Cu, bajo radiación visible. Con H_2O_2 , las especies $O_2^{\bullet-}$ son precursores de $\bullet OH$, que son oxidantes más poderosos que $O_2^{\bullet-}$. La formación de radicales hidroxilo con luz visible se constituye como un potencial medio para la degradación de contaminantes en medio acuoso.

Los resultados muestran que k de la descomposición de H_2O_2 es ~ 80 veces mayor que k de la formación de ATOH, sugiriendo que, inicialmente se realiza la adsorción de H_2O_2 sobre TcPPCu/ TiO_2 y posteriormente se descompone, por acción de la luz visible formando $\bullet OH$, los cuales atacan el AT formando ATOH.

AGRADECIMIENTOS

A IRCELYON, Francia por la colaboración en las mediciones de fluorescencia de luminol. A COLCIENCIAS por el soporte financiero (proyecto 1102-05-13560) y por la beca doctoral de G. Granados.

REFERENCIAS

- [1] M. Grätzel, J. Photochem. Photobiol. C: Rev 4 (2003) 145
- [2] Liu, X. Li, J. Zhao, N. Hidaka, N. Serpone, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 3982.. 4 (2003) 145. D.
- [3] Chatterjee, A. Mahata, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 165 (2004) 19.

- [4] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, E. García-López, L. Palmesano, M. Schiavello. J. Catal. 2003, 217, 334.
- [5] T. Hirakawa, Y. Nosaka, Langmuir, 18 (2002) 3247.
- [6] G. Granados, E. Paez, F. Martinez, C. Ferronato, J-M. Chovelon, Appl. Catal. B Environm, 2009 (artículo aceptado)
- [7] J. F. Cornet, A. Marty, J. B Gros, Biotechnol. Prog. 13 (1997) 408.
- [8] Karpel Vel Leitner, N.; Doré, M. Water Res. 1997, 31, 1383-1397.
- [9] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Photochem. Photobiol. A 134 (2000) 139.
- [10] J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, Coord. Chem. Rev. 44, (1982) 83.