

# EFFECTO DE LA SENSIBILIZACIÓN EN OXIDACIÓN FOTO-CATALÍTICA

por

Edgar A. Páez Mozo\*

## Resumen

**Páez Mozo, E.A.:** Efecto de la sensibilización en oxidación foto-catalítica. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 407-417. 2006. ISSN 0370-3908.

Se presentan los resultados de investigaciones sobre la actividad foto-oxidativa de sólidos sensibilizados con diferentes compuestos de coordinación. Estos materiales se han empleado en procesos de oxidación selectiva y de oxidación avanzada. La sensibilización del  $\text{TiO}_2$  con complejos del tipo  $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})_2(\text{L})_4$  facilita el proceso de transferencia del oxígeno molecular a sustratos como la  $\text{PPh}_3$  y ciclohexeno bajo iluminación. La sensibilización con ftalocianinas metálicas ( $\text{TSPcM}/\text{TiO}_2$ ) donde  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$  muestra una sinergia que se evidencia por un aumento en la velocidad de reacción de oxidación del ciclohexeno en medio orgánico independiente del metal central. La presencia de depósitos de platino en el  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con carboxiftalocianinas presenta un incremento en la foto-oxidación del fenol en medio acuoso, bajo irradiación con luz visible. La oxidación de mercaptanos con ftalocianinas intercaladas en sólidos básicos (Hidrotalcita y zeolitas) es posible en ausencia de un medio alcalino externo y bajo iluminación se generan productos de oxidación avanzada.

**Palabras clave:** Foto oxidación, sensibilización, ftalocianinas, sólidos básicos: zeolitas, hidrotalcita,  $\text{TiO}_2$ .

## Abstract

The results of our investigations on the photooxidation activity of sensitized solids with different coordination compounds are shown. These materials have been used in selective oxidation and advanced oxidation processes. The sensitization of  $\text{TiO}_2$  with  $\text{MoVI}(\text{O})_2(\text{L})_4$  facilitates the molecular oxygen transference process to  $\text{PPh}_3$  and cyclohexene under illumination. Synergy in the oxidation reaction is observed when  $\text{TiO}_2$  is sensitized with metallic phthalocyanines ( $\text{TSPcM}/\text{TiO}_2$ ) where  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  and  $\text{Zn}$ . An increase in the Cyclohexene oxidation reaction rate in organic medium is observed, independent of the transition metal. Platinum deposits on carboxyphthalocyanines sensitized  $\text{TiO}_2$  show an increase in the photo-oxidation rate of phenol in aqueous medium, under irradiation with visible light. It is possible to oxidize mercaptans with intercalated phthalocyanines in basic solids (Hydrotalcite and zeolites) without an external alkaline medium and under illumination advanced oxidation products are formed.

**Key words:** Photo oxidation, sensitization, phthalocyanines, basic solids: zeolites, hydrotalcite,  $\text{TiO}_2$ .

\* Profesor Emérito, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, A.A. 678 Bucaramanga. Correo electrónico: epaez@uis.edu.co

## 1. Introducción

La oxidación foto-catalítica ha tomado gran importancia particularmente en procesos de remediación ambiental, basados en el empleo de la luz solar y el oxígeno atmosférico (Braun *et al.*, 1983; Serpone *et al.*, 1989; Litter, 1999; Farrauto *et al.*, 2000; Blake, 1997).y se ha empleado en procesos que van desde la oxidación de polucionantes en aguas residuales hasta el tratamiento de algunos cánceres. La reacción foto-catalizada se diferencia de la convencional en la forma de activar el catalizador: la activación térmica es substituida por una excitación fotónica en la fase adsorbida (Herrmann, 1999).

Existen básicamente dos tipos de foto catalizadores empleados en las reacciones de oxidación que son: los foto-sensibilizadores (FS), tales como ftalocianinas (Iliev *et al.*, 2002) y porfirinas; y los semiconductores como los chalcogenuros: (TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) y los sulfuros (CdS, ZnS).

### 1.1. Mecanismos de excitación de los foto sensibilizadores

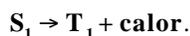
El mecanismo foto-físico de la excitación del FS conlleva en varios pasos a la formación de radicales y especies de oxígeno activadas. En la primera etapa, la absorción de la radiación da lugar a que el FS forme especies singulete (S<sub>1</sub>) excitadas,:



El estado excitado S<sub>1</sub> puede regresar al estado basal mediante dos procesos: uno radiativo y el otro no radiativo. El primero es una transición de singulete a singulete (fluorescencia):



El segundo, es un proceso de entrecruzamiento entre un singulete y un triplete (T<sub>1</sub>):



La energía del estado excitado T<sub>1</sub> puede disiparse mediante una transición de triplete a singulete (fosforescencia):



Las especies T<sub>1</sub> tienen tiempos de vida del orden de micro a milisegundos, los cuales son muy grandes comparados con el tiempo de vida de las especies S<sub>1</sub>, de consiguiente el FS en su estado excitado T<sub>1</sub> tiene mayor

probabilidad de participar en las reacciones foto-catalíticas (Leznoffy *et al.*, 1989).

Los procesos descritos se ilustran en la figura 1. Después de la excitación del FS, este puede reaccionar con el medio a través de dos posible mecanismos que pueden generar especies reactivas de oxígeno: el **foto proceso tipo I** (paso 6 figura 1) involucra la transferencia de un electrón o de un protón, entre el FS en su estado excitado T<sub>1</sub> y el sustrato para producir radicales y iones. Los radicales son especies muy reactivas y al interaccionar con el O<sub>2</sub> generan especies como: O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> y OH<sup>-</sup>. El **foto proceso tipo II** (paso 5 figura 1) favorece la transferencia de energía entre el FS excitado (T<sub>1</sub>) y el oxígeno molecular en su estado basal triplete, transformandolo en un estado singulete <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ) altamente reactivo (Miller, 1999). En estas condiciones se facilitan las reacciones de los compuestos orgánicos con el oxígeno singulete, pues no están restringidas por el principio de conservación del espín.

Los FS, cuando están disueltos, tienden a formar dímeros con pérdida significativa de la actividad foto-química. Esto se puede evitar, entre otros procedimientos, anclándolos sobre una matriz sólida (Iliev *et al.*, 1999).

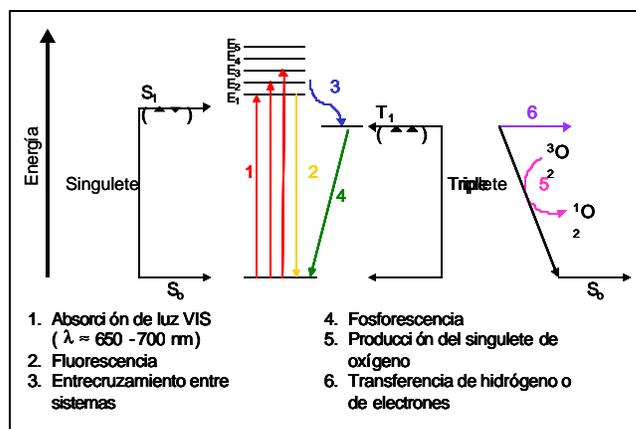


Figura 1. Activación del O<sub>2</sub> por FS.

### 1.2. Mecanismo de excitación de los semiconductores

Cuando un semiconductor como el TiO<sub>2</sub> es iluminado con fotones de energía igual o superior a la diferencia entre las bandas Eg (hn ≥ Eg), se producen pares de electrones libres y huecos, los cuales se disocian como foto-electrones libres en la banda de conducción (BC) y foto-huecos en la banda de valencia (BV), Figura 2 (Fujishima *et al.*, 2000) (Rodgers, 1995).

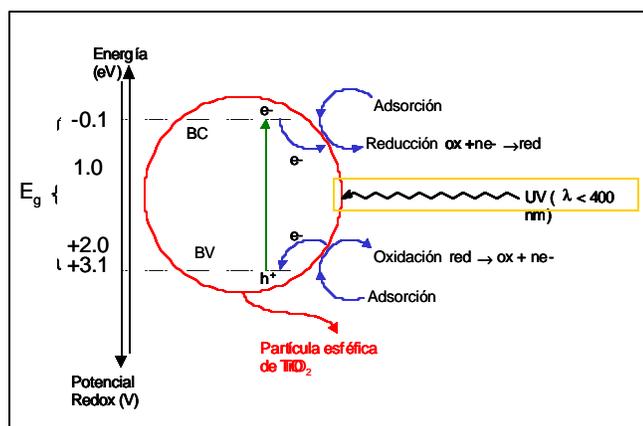
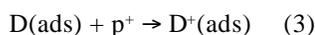
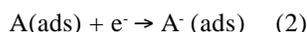
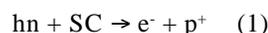


Figura 2. Esquema de conducción en un semiconductor

En presencia de una fase fluida (gas o líquido) ocurre un proceso redox de transferencia de electrones hacia la molécula aceptora (adsorbato A) y transferencia de los foto-huecos positivos hacia las moléculas donoras (D), la transferencia de foto-huecos corresponde a la cesión de un electrón del donador al sólido.

De acuerdo con las reacciones (1-3), la activación del sistema catalítico se debe a la excitación fotónica en la etapa (1).



Semiconductores como el  $\text{TiO}_2$  actúan en la región UV del espectro electromagnético. Se puede incrementar la eficiencia de captación de radiación visible de estos materiales mediante el anclaje de un colorante sobre su superficie, proceso conocido como sensibilización.

A continuación se examinan los resultados de algunos de nuestros estudios relacionados con la sensibilización del  $\text{TiO}_2$  y de otros sólidos con aplicaciones en oxidación selectiva y avanzada.

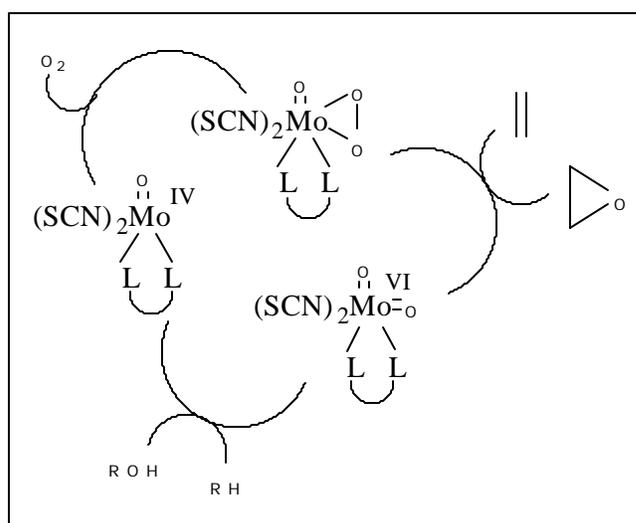
## 2. Oxidación de compuestos orgánicos

### 2.1. Estudio de sistemas biomiméticos del tipo $\text{O}_2\text{Mo(VI)Ln/TiO}_2$

Las molibdeno-enzimas juegan un destacado papel en el metabolismo de los seres vivos en procesos de oxidación, en los cuales se produce la transferencia catalítica del oxígeno hacia sustratos orgánicos. Se asocia dicha

transferencia con la función metaloxo ( $\text{Mo}=\text{O}$ ) presente en los bio-catalizadores (Hola *et al.*, 1996; Arzoumanian, 1998).

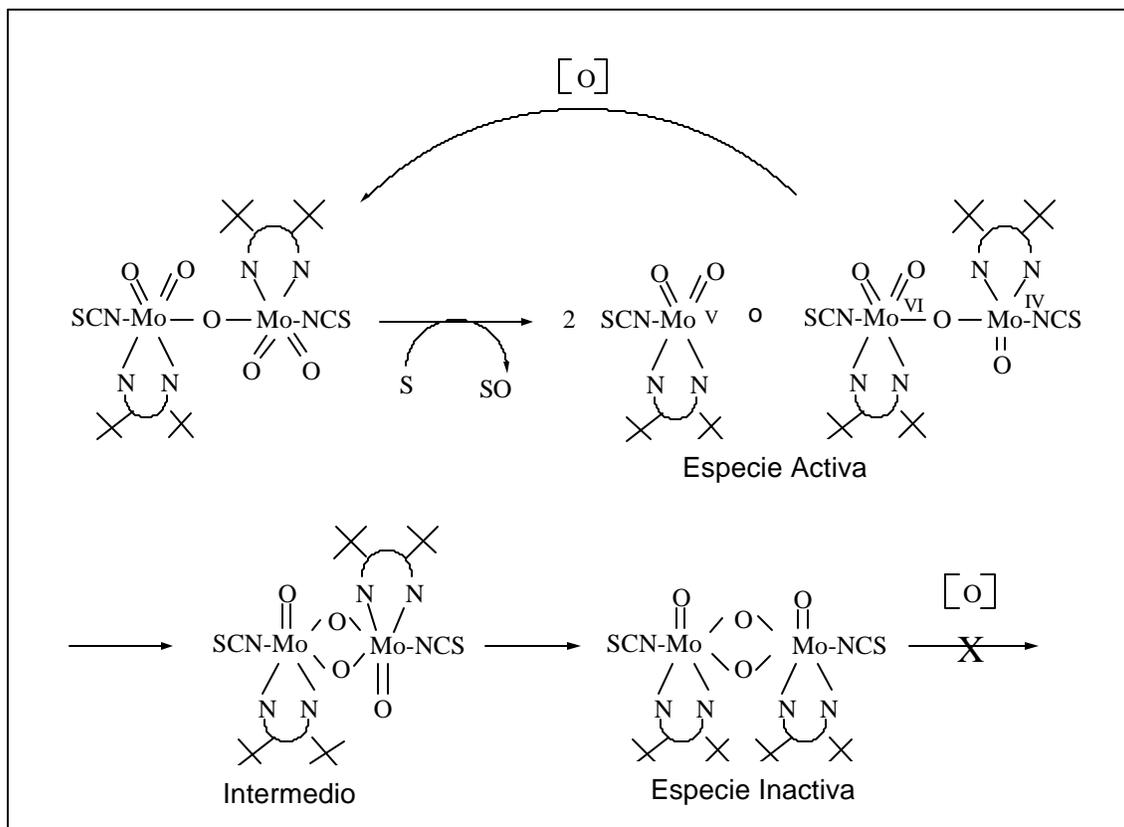
En la mayoría de los procesos catalíticos convencionales, los oxidantes usados son especies en las cuales el oxígeno transferido ha sido previamente activado. Arzoumanian ha sintetizado sistemas del tipo  $\text{O}_2\text{Mo(VI)Ln}$  ( $\text{Ln} = 2,2'$ -bipiridil-4,4'-disustituida) capaces de transferir un átomo de oxígeno a compuestos tales como alcoholes, arilalcanos o alquenos (Arzoumanian *et al.*, 1996; 1999; 2003), como se ilustra en el esquema 1.



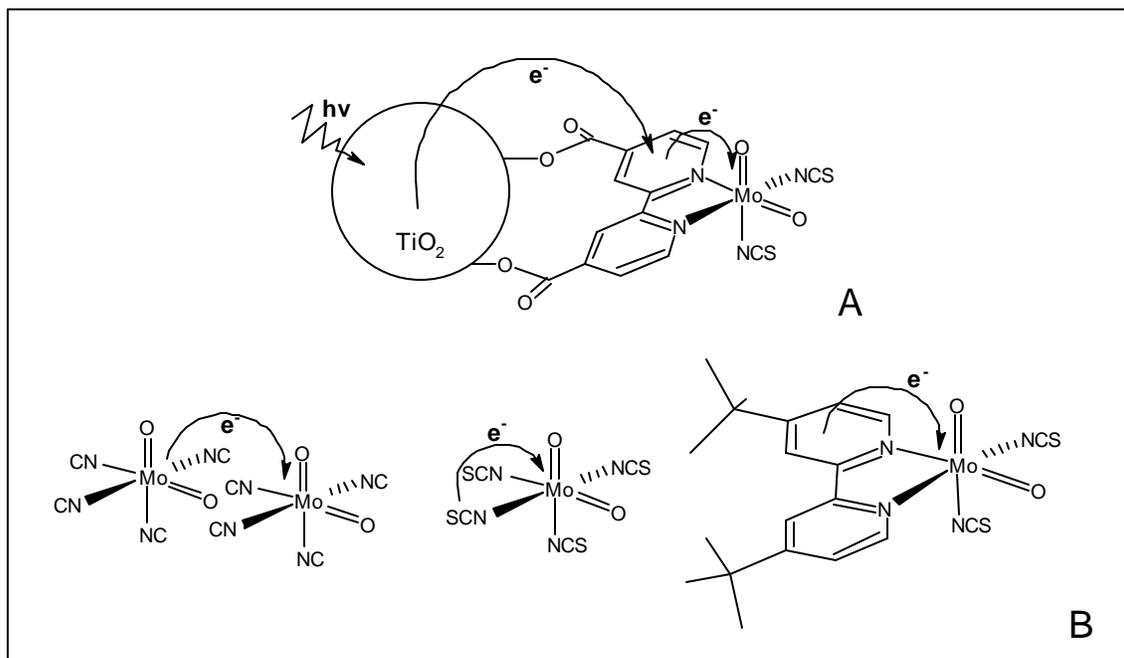
Esquema 1. Ciclo de la oxo-transferencia por complejos  $\text{O}_2\text{Mo(VI)Ln}$ .

En los procesos de oxo-transferencia se forma una especie inactiva, como se muestra en el esquema 2, la cual se debe evitar mediante su aislamiento sobre un soporte permitiendo prolongar apreciablemente el tiempo de vida del sistema catalítico.

En nuestra investigación se aprovecharon las propiedades del  $\text{TiO}_2$  para foto generar y transportar electrones, con el fin de asistir a los complejos de dioxo-Mo (VI) en los procesos de oxidación (Páez *et al.* 2004). Al anclar los complejos de dioxo-Mo (VI) sobre el  $\text{TiO}_2$ , además de evitar la formación del dímero inactivo ( $\mu$ -oxo-Mo<sup>V</sup>), se pudo evidenciar la transferencia de carga desde el semiconductor hacia el centro metálico, mediante la formación de productos de oxidación, figura 3A. Se ha atribuido la activación de los centros  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$  por transferencia de carga, a un “efecto de proximidad” entre dos unidades vecinas, y a la presencia de ligandos electrodonores tipop, figura 3B.



**Esquema 2.** Formación de especies intermedias durante la oxo-transferencia.



**Figura 3.** A. Efecto de transferencia de carga esperado sobre los dioxo complejos de Mo(VI) desde el  $\text{TiO}_2$ .  
 B. Activación del centro  $\text{Mo(VI)O}_2$  por transferencia de carga.

Se evidenció que en los sistemas  $L_4Mo^{IV}=O$  anclados al  $TiO_2$ , la matriz semiconductor participa en el proceso de transferencia de oxígeno hacia el centro de  $Mo(IV)$ , para formar el grupo  $Mo^{VI}O_2$  bajo irradiación. En estas experiencias se empleó el DMSO como agente donador de oxígeno, (Figura 4).

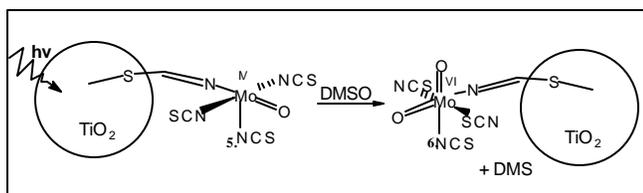


Figura 4. Transferencia fotoinducida de oxígeno hacia el centro  $Mo(IV)O_2$

En presencia de oxígeno molecular se ha determinado que el oxo-complejo de  $Mo(IV)$  (1, figura 5A) está en capacidad de reaccionar con especies superoxo ( $O_2^-$ ) que pueden ser generadas por el  $TiO_2$  que a su vez pueden formar compuestos oxo-peroxo- $Mo(VI)$  (2), y transferir átomos de oxígeno hacia compuestos oxoaceptores, como la  $PPh_3$  (figura 5B), (Arzoumanian, 1998).

La capacidad de los sistemas  $MoO_2(L)_4$  y  $MoO_2(L)_4/TiO_2$  ( $L = SCN$  y ácido nicotínico) para transferir un átomo de oxígeno hacia el sustrato fue evaluada a través de la oxidación de la  $PPh_3$  en diclorometano. Se encontró

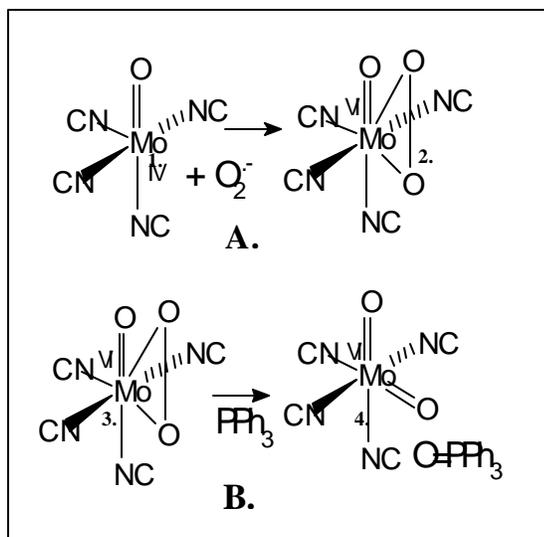
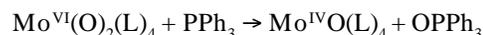


Figura 5. A. Síntesis de la sal de tetraciano de oxo-peroxo- $Mo(VI)$ . B. Transferencia de oxígeno a la trifenilfosfina a partir del  $(CN)_2O_3Mo(VI)$ .

que el anión dioxotiocianatomolibdeno mostró la más alta actividad:



Los sistemas anclados a pesar de encontrarse en una fase diferente a la del sustrato y de estar inmobilizados sobre el  $TiO_2$ , son capaces de llevar a cabo la transferencia de átomos de oxígeno.

En conclusión se observó un incremento significativo en la reducción del DMSO cuando los sistemas de  $Mo^{IV}$  (libre y anclado) se irradiaron con  $\lambda \geq 380$  nm y la reacción se completó en menos de 20 minutos., figura 6.

### 2.2. Oxidación del ciclohexeno con complejos tipo $O_2Mo(VI)Ln/TiO_2$

En la figura 7 se aprecia un aumento en la foto-oxidación del ciclohexeno, con las especies ancladas ( $O_2Mo(VI)Ln/TiO_2$ ) indicando que posiblemente existe un efecto de cooperación entre los complejos y el semiconductor en la reacción de formación de ciclohexenol. Este último es un producto de oxidación por transferencia de un átomo de oxígeno, lo cual indica que el sistema tiene un comportamiento similar a las oxotransferasas (biomimético) (Meyer *et al.*, 1988).

### 2.3. Foto oxidación de ciclohexeno con $TiO_2$ sensibilizado con ftalocianinas

Se examina en esta sección el efecto del metal central de las ftalocianinas en el proceso de foto sensibilización del  $TiO_2$  visto en función de la capacidad de oxidar al ciclohexeno en un medio orgánico.

En la Tabla se presenta la actividad y la selectividad obtenidas en la oxidación de ciclohexeno con  $TiO_2$  y con  $TiO_2$  sensibilizado con diferentes ftalocianinas metálicas (Pedraza *et al.*, 2005).

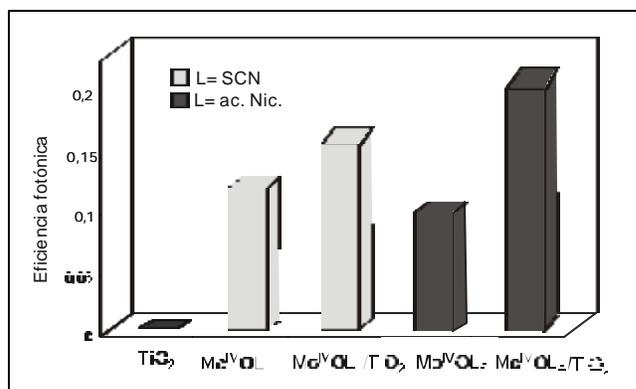


Figura 6. Eficiencia fotónica en la reducción del DMSO por los complejos de  $Mo^{IV}$

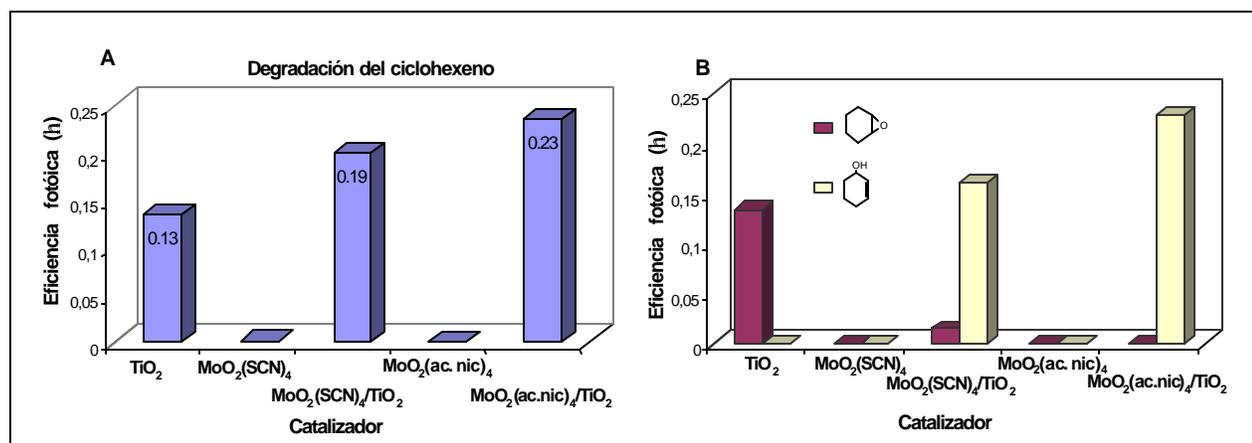


Figura 7A. Eficiencia fotónica de los sistemas libres y anclados y el TiO<sub>2</sub> en: A. oxidación del ciclohexeno. B. Formación de epóxido y 2-ciclohexen-1-ol.

Tabla. Conversión y selectividad en la oxidación de ciclohexeno

Foto catalizador	Conversión %	Selectividad		
		2-ciclohexen-1-ona	2-ciclohexen-1-ol	epoxiciclohexano
TiO <sub>2</sub>	13.1	57.5	27.9	13.1
TiO <sub>2</sub> -TSPcCo	20.9	57.8	30.1	9.6
TiO <sub>2</sub> -TSPcNi	21.1	56.9	30.3	10.1
TiO <sub>2</sub> -TSPcCu	21.4	56.1	31.0	10.1
TiO <sub>2</sub> -TSPcZn	20.5	55.9	30.9	10.8
TiO <sub>2</sub> -TSPcM	21.0	56.7	30,5	10.1

Estos resultados indican que hay un aumento en la actividad oxidativa por efecto de la sensibilización, pero no se aprecia influencia del metal central. Las diferencias energéticas, de acuerdo con los potenciales redox del proceso TSPcM/TSPcM<sup>+</sup> son muy pequeñas, comparadas con los otros niveles de energía del sistema, por lo cual no es notoria su influencia (Darwent *et al.*, 1982).

Parece que la sensibilización se puede asociar con la transferencia de electrones  $\pi$  del anillo ftalocianínico a la BC del semiconductor, como se discute a continuación.

En el proceso de sensibilización, la transferencia de electrones desde el estado excitado S<sub>1</sub> de la TSPcM hacia la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, es posible por el gradiente de potencial positivo en la interfase (Fox, 1983; Kamat, 1993; Sakthivel, 2003), esto contribuye a la formación del anión radical super óxido a partir del oxígeno molecular. Para mantener la electroneutralidad del sistema es necesaria la formación del radical ciclohexenilo a partir de ciclohexeno, por abstracción de un H. Tal oxida-

ción es posible pues el potencial de la banda de valencia es energéticamente menor que el potencial de oxidación del ciclohexeno (Maruyama *et al.*, 1985; Shiragami *et al.*, 1996).

El reemplazo del electrón cedido por la ftalocianina, puede darse por una transferencia foto-inducida de electrones desde la BV del TiO<sub>2</sub> hacia el nivel basal de la ftalocianina por absorción de radiación visible. Así mismo al crearse un hueco en la BV se favorece la formación de radicales ciclohexenilo, como se indicó arriba.

La sensibilización del TiO<sub>2</sub> podría interpretarse como la generación adicional de pares electrón hueco, asistida por el sensibilizador y no simplemente como una inyección de electrones hacia la banda de conducción. La generación adicional de pares implica un aumento en la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y las especies activas en la superficie del TiO<sub>2</sub>, tal como se observó en nuestro estudio cinético (Pedraza *et al.*, 2005).

El estudio cinético de la foto oxidación de ciclohexeno con TSPcM/TiO<sub>2</sub> realizado en el CICAT indica que la reacción ocurre en fase adsorbida y obedece al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. La sensibilización del TiO<sub>2</sub> contribuye a aumentar la constante de reacción, como consecuencia del incremento en la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y el mayor número de especies activas formadas en la superficie debido a la foto generación adicional de pares electrón-hueco.

#### 2.4. Foto oxidación de compuestos orgánicos

La foto oxidación se ha convertido en un procedimiento atractivo en los procesos de depuración de compuestos contaminantes, resistentes a la bio-degradación, (Chun-Guey *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2001; Maldotti *et al.*, 1997; Domínguez *et al.*, 1998; Gracy *et al.*, 1999; Augugliario *et al.*, 1999; Mylonas *et al.*, 1996; Meunier *et al.*, 1997; Vidal *et al.*, 1999; Chen, 1999; Chen *et al.*, 2001; Miranda *et al.*, 2001). Esto ha inspirado nuestras investigaciones en busca de procesos que puedan transformar estos compuestos en productos biodegradables. A continuación examinamos la foto oxidación de compuestos orgánicos recalcitrantes a la bio-degradación, como son el fenol y los mercaptanos, para lo cual se han empleado diferentes estrategias como la deposición de Pt sobre TiO<sub>2</sub> sensibilizado con ftalocianinas, el intercalamiento de ftalocianinas en hidrotalcita y el encapsulamiento en zeolita.

##### 2.4.1. Degradación foto-catalítica de Fenol en medio acuoso

La sensibilización del TiO<sub>2</sub>, en algunos casos, compete con procesos que disminuyen su foto-eficiencia debido a la transferencia de los electrones inyectados en la BC hacia el estado fundamental del sensibilizador (proceso 2, figura 7B) y debido también a la recombinación electrón-hueco en el semiconductor. (proceso 4, figura 7B) (Hoffmann *et al.*, 2001) (Bae *et al.*, 2003) (Palmesano *et al.*, 2002).

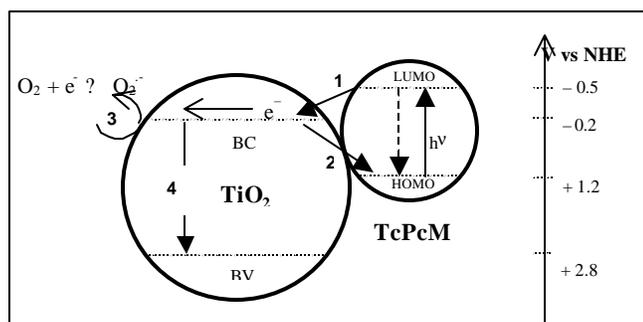


Figura 7B. Representación esquemática de la fotosensibilización del TiO<sub>2</sub>.

Se ha observado que la adición de platino y otros metales nobles (Einaga *et al.*, 2001; Darwent *et al.*, 1982) sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> incrementa la actividad del catalizador (Hufschmidt *et al.*, 2002). Este efecto se ha explicado por la creación de un potencial de Schottky que retarda la recombinación del par electrón/hueco y por consiguiente, se incrementa el tiempo de vida de los electrones en la BC ( $\approx 1\mu\text{s}$ ).

En nuestro estudio se investigó la foto oxidación catalítica del fenol en medio acuoso, empleando las tetracarboxifalocianinas (TcPcM) de Zn(II) y Co(II) inmovilizadas sobre TiO<sub>2</sub>. Un incremento significativo en la velocidad de degradación del fenol se observó cuando se modificó el sistema TcPcM/TiO<sub>2</sub> con depósitos de platino en la superficie del semiconductor, reflejando la capacidad del metal noble para retardar la recombinación (Granados *et al.*, 2005).

Se observó que la eficiencia fotónica de la oxidación del fenol con TcPcCo(10%p)/TiO<sub>2</sub> y TcPcZn(10%p)/TiO<sub>2</sub> fue del 0.15 y 0.12, respectivamente. La figura 8 muestra el efecto de la platinización de TcPcCo/TiO<sub>2</sub> y TcPcZn/TiO<sub>2</sub> en la foto oxidación del fenol. El TiO<sub>2</sub>/Pt no presentó acti-

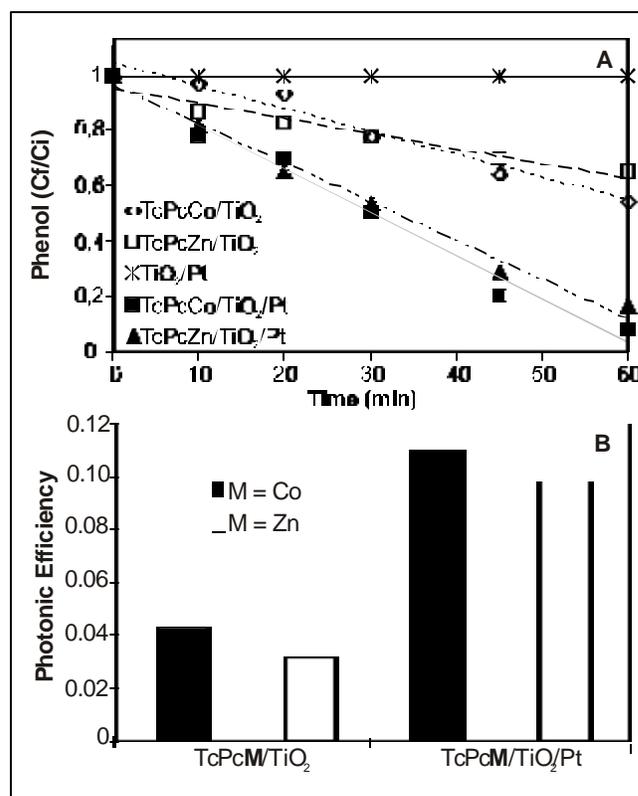


Figura 8. Efecto de la platinización del TiO<sub>2</sub> sensibilizado en la degradación del fenol inducida por luz visible.

vidad por irradiación con luz visible. En cambio, la eficiencia fotónica para los sistemas sensibilizados aumentó significativamente, se alcanzó un grado de mineralización del 33% para TcPcZn/TiO<sub>2</sub>/Pt y del 65% para TcPcCo/TiO<sub>2</sub>/Pt, calculado con base en el CO<sub>2</sub> producido.

El alto incremento en la degradación del fenol en los sistemas TcPcM/TiO<sub>2</sub>/Pt se debe, posiblemente, a la efectividad del Pt para atrapar los electrones y aumentar su tiempo de residencia en la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> disminuyendo la recombinación y elevando la probabilidad de interactuar con el oxígeno molecular (Bae *et al.*, 2003). El aumento de la eficiencia fotónica y de la velocidad de degradación del fenol sugiere que el mecanismo predominante es la formación de radicales sobre la banda de conducción de las partículas de TiO<sub>2</sub>.

## 2.5. Oxidación de mercaptanos

### 2.5.1. Ftalocianinas encapsuladas en zeolitas

En los procesos catalíticos de oxidación de mercaptanos se forman disulfuros en presencia de ftalocianinas y aire en un medio alcalino. El empleo del medio básico implica altos costos en el proceso y genera problemas ambientales debido a las grandes cantidades residuales de soda contaminada con mercaptanos.

Se ha encontrado que la basicidad aportada por algunos sólidos influye considerablemente en la oxidación de los mercaptanos (Alcaraz *et al.*, 1998; Chatti *et al.*, 2002). Esto es posible si la fuerza básica del catalizador es suficientemente alta para formar el ión mercapturo que es el primer paso en el proceso de oxidación. (LaFoy *et al.*, 1993; Bricker *et al.*, 1987).

Al soportar las PcM sobre un sólido, se evita el apilamiento de los complejos producen su desactivación. Adicionalmente el soporte puede ofrecer un medio básico fuerte que puede generar la fuerza básica requerida para la formación del ión mercapturo (Basu *et al.*, 1993).

Recientemente se ha despertado el interés por el uso de zeolitas con fuerte carácter básico en diferentes procesos industriales. La fuerza básica de los oxígenos reticulares depende de la composición química y de la estructura de la zeolita. Se ha encontrado que la fuerza básica intrínseca de las zeolitas se puede incrementar mediante el intercambio con metales alcalinos y por la formación de aglomerados de óxidos de estos metales. Se ha observado que entre menor sea la electronegatividad del metal intercambiado, mayor es la fuerza básica del sitio (Barthomeuf *et al.*, 1984).

En esta investigación se ha estudiado la oxidación de 2-mercaptoetanol y propanotiol con ftalocianinas de Co encapsuladas en zeolitas X e Y con diferente fuerza básica, generada por intercambio de cationes alcalinos. Se pudo establecer una correlación entre la actividad oxidativa y la fuerza básica del catalizador. La basicidad de la zeolita se determinó por adsorción de yodo y se obtuvo una escala relativa de la fuerza básica como función del corrimiento de la banda de absorción del yodo de 407 nm (Choi *et al.*, 1996). Se pudo establecer además que la fuerza básica del sólido es suficiente para promover la reacción de formación del disulfuro (Páez-Mozo *et al.*, 2005).

En la figura 9 se aprecia la correlación entre la actividad (Conversión, %) y la fuerza básica relativa del catalizador. La actividad aumenta al aumentar la fuerza básica, es decir hacia mayor corrimiento de la banda de 407 nm, que es el punto de referencia (basicidad de la PcCoXNa).

Como no existe ningún medio básico externo cabe suponer que la fuerza básica del sólido es suficiente para promover la reacción de oxidación del mercaptano o sea para generar el ión mercapturo. Estas experiencias muestran que es posible realizar la reacción de oxidación de mercaptanos en gasolina en ausencia de un medio básico externo.

Las zeolitas ofrecen cavidades que pueden ser ocupadas por un FS que junto con la enorme área superficial, su alta capacidad adsorbente y sus propiedades ácido básicas pueden incrementar la eficiencia de procesos foto catalíticos. Una alternativa interesante, para la eliminación total del azufre en gasolinas es la foto oxidación de los mercaptanos. Este proceso permite la oxidación avanzada formando compuestos como son los ácidos sulfónicos y/o sulfatos, que pueden extraerse por precipitación o con solventes polares.

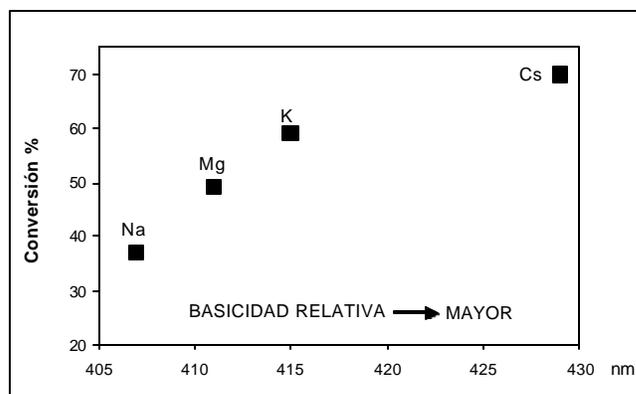


Figura 9. Oxidación de 2-mercaptoetanol (Conversión %) en función de la fuerza básica relativa del catalizador.

### 2.5.2. Foto Oxidación de Mercaptanos por Pc Intercaladas en Hidrotalcita

Se estudió la oxidación de 2-mercaptoetanol con tetrasulfoftalocianinas metálicas (TSPcM, M = Co, Ni, Cu, Zn) intercaladas en hidrotalcita. Las ftalocianinas de Co y Zn libres e intercaladas y con iluminación forman ácido sulfónico. Así mismo la actividad y la selectividad de las tetrasulfoftalocianinas se modifican cuando se intercala el complejo en el sólido laminar (**Mendoza-Villabona et al.**, 2005).

La actividad catalítica de la TSPcCo libre e intercalada en presencia de luz es mayor que en la oscuridad. Se observa además un cambio de selectividad, en el compuesto intercalado se aprecia una mayor tendencia hacia la formación del ácido sulfónico.

Por efecto de la basicidad de la Hidrotalcita se observa la formación de disulfuro aún en ausencia de NaOH. En presencia de luz visible posiblemente se promueve la generación de especies oxidantes activas y se observa la formación del  $\text{RSO}_3$ .

### Conclusiones

Se ha establecido que el anclaje de los complejos de Mo(VI) sobre  $\text{TiO}_2$  facilita el proceso de transferencia del oxígeno bajo iluminación visible. Se ha podido evidenciar que la sensibilización del  $\text{TiO}_2$  con ftalocianinas, aumenta la constante de reacción en un medio orgánico, al aumentar la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y el mayor número de las especies activas en la superficie, debido a la foto generación adicional de pares electrón-hueco. También se estableció que la creación de depósitos de platino sobre el  $\text{TiO}_2$  sensibilizado aumenta la eficiencia fotónica y por consiguiente se logra una mayor actividad.

La oxidación de mercaptanos con ftalocianinas intercaladas en sólidos básicos es posible en ausencia de un medio alcalino externo y bajo iluminación se generan productos de oxidación avanzada de fácil extracción por solventes.

La sensibilización del  $\text{TiO}_2$ , además de permitir el empleo de luz visible produce un efecto cooperativo entre el soporte y el sensibilizador que facilita los procesos de transferencia de oxígeno, en presencia de oxígeno molecular actuando el sistema en forma biomimética.

### Bibliografía

**Albert B. R., Cheetham A. K.** 2000. Synchrotron X-ray powder diffraction study of highly crystalline low-silica zeolite P during

Na-Ca Ion exchange, Microporous and Mesoporous Materials, 34 (2): 207-211.

**Alcaraz J. J., Arena B. J., Gillespie R. D., Holmgren J. S.** 1998. Solid base catalysts for mercaptan oxidation. *Cat. Today*, 43 (1-2): 89-99.

**Almquist, C. B., Biswas, P.** 2001. A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. *Chemical Engineering Science*, 56 (11): 3421-3430.

**Arzoumanian, H.** 1998. Molybdenum-oxo Chemistry in Various Aspects of Oxygen Atom Transfer Processes. *Coord. Chem. Rev.*, 178-180 (part 1), 191-202.

\_\_\_\_\_, **Agrifoglio G., Krentzien H.** 1996. Reaction of a Tetrathiocyanatodioxomolybdate(VI) anion with Bipyridines. Synthesis of a Highly Efficient Oxo-Transfer Catalyst. *New J. Chem.*, 20, 699.

\_\_\_\_\_, **Bakhtchadjian R., Agrifoglio G., Krentzien G. H.** 1999. Synthesis and characterization of a dioxo-m-oxo M-dimer. An unusual case of a m-oxo conformational equilibrium. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999 (12): 2255-2259.

**Augugliario V., Blanco J., Caceres J., Garcia E., Loddo V., Lopez M. J., Malato S., Marci G., Palmisano, L., Schiavello, M., Soria J.** 1999. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. *Catalysis Today*, 54 (2-3): 245-253.

**Bae, E., Choi, W.**, 2003. Highly Enhanced Photoreductive Degradation of Perchlorinated Compounds on Dye-Sensitized Metal/ $\text{TiO}_2$  under Visible Light Environm. *Sci. Technol.* 37(1): 147-152.

**Barthomeuf D.** 1984. Conjugate Acid-Base Pairs in Zeolites. *J. Phys. Chem.*, 88(1): 42-45.

**Basu B. V., Satapathy S., Bhatnagar A. K.** 1993. Procesos mercox y oxidación de metales relacionados, catalizados por ftalocianinas, Indian Oil Corporation, Limited Research and Development Center. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35 (4): 571-609.

**Blake D. M.** 1997. Bibliography of Work on Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden.

**Braun, A. M.** (ed.). 1983. Photochemical conversions. Lausanne, Suisse: Presses polytechniques romandes.

**Bricker J. C., Staehle B. E.** 1987. US Patent 4705620

**Chandrasekhar S., Pramada P. N.** 2001. Sintering behavior of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin, *Ceramics International*, 27(1): 105-114.

\_\_\_\_\_. 2002. Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms, *Ceramics International*, 28(2): 177-186.

**Chatti I., Ghorbel A., Grange P., Colin J. M.** 2002. Oxidation of mercaptans in light oil sweetening by cobalt(II) phthalocyanine-hidrotalcite catalysts. *Catal. Today*, 75 (1-4): 113-117.

**Chen S. M.** 1999. The photocatalytic autoxidation of sulfur oxoanions by water-soluble porphyrin complexes. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 138 (1): 1-13.

- Chen D., Ray A.K.** 2001. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56 (4): 1561-1570.
- Choi S. Y., Park Y. S., Hong S. B., Yoon K. B.** 1996. Iodine as a Visible Probe for the Evaluation of Zeolite Donor Strength, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (39): 9377-9386.
- Chun-Guey W., Chia-Cheng C., Fang-Ting K.** 2004. Enhancement of the photo catalytic performance of  $\text{TiO}_2$  catalysts via transition metal modification, *Catalysis Today*, 97 (2-3): 103 -112.
- Darwent, J. R. Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M. C.** 1982. Metal phthalocyanines and porphyrins as Photosensitizers for reduction of water to hydrogen. *Coord. Chem. Rev.* 44 (1): 83-126.
- Domínguez C., García J., Pedraz M.A., Torres A., Galan M.A.** 1998. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*. 40 (1): 85-101.
- Dyer A., Enamy H.** 1985. The sodium-calcium exchange in zeolite A. *Zeolites*, 5 (2): 66-67.
- Einaga H., Futamura S., Ibusuki T.** 2001. **Complete Oxidation of Benzene in Gas Phase by Platinized Titania Photocatalysts.** *Environm. Sci. Technol.* 35 (9): 1880-1884.
- Farrauto R. J., Heck R. M.** Environmental catalysis into the 21<sup>st</sup> century., *Catal. Today*, 2000, 55 (1): 179-187.
- Fox M. A.** 1983. Organic heterogeneous Photocatalysis: Chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors. *Acc. Chem. Res* 16 (9): 314-321.
- Friesen D., Morello L., Headley J. V., Langford C. H.** 2000. Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{TiO}_2$  colloidal photocatalysts. *J. Photochem. Photobiology A: Chem.*, 133 (3): 213-220.
- Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A.** 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochem. Rev.* 1 (1): 1 - 21.
- Gracy R.W., Talent J. M., Kong Y., Conrad, C. C.** 1999. Mutation Research, Reactive oxygen species: the unavoidable environmental insult. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 428 (1-2): 17-22.
- Granados O., G., Páez M., C. A., Martínez-Ortega, F., Páez-Mozo, E. A.,** Photocatalytic degradation of phenol on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  sensitized with metallophthalocyanines, *Catalysis Today*, 2005.
- Herrmann J. M.** 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53 (1): 115-129.
- Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann, D.** 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis *Chem. Rev.* 95 (1): 69.
- Holm R., Kennepohl P., Solomon E. I.** 1996. **Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology.** *Chem. Rev.*, 96 (7): 2239-2314.
- Iliev V., Bilyarska L.** 1999. Effect of metal phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing compounds. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 137 (1-3): 15-22.
- Iliev V.** 2002. Phthalocyanine-modified titania catalyst for Photooxidation of phenols by irradiation with visible light. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 151 (1-3): 195 - 199.
- Hufschmidt D., Bahnemann D., Testa J., Emilio C., Litter M.** 2002. Enhancement of the photocatalytic activity of various  $\text{TiO}_2$  materials by platinisation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (1-3): 223-231.
- Jaramillo S., Paez M. E.** 1990. Eliminación de mercaptanos presentes en gasolina mediante reacción de oxidación en planta-piloto, utilizando ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita como catalizador heterogéneo en lecho fijo, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 1-92.
- Lafoy C. J.** 1985, US Patent 4562300.
- Leznoffy C. C., Lever A.** (ed.). 1989. Phthalocyanines: Properties and applications, VCH Publishers, Inc., N.Y. 295.
- Liquornik M., Marcus Y.** 1968. Ion exchange in molten salts. III. The ion-exchange properties of sodium zeolite A in molten sodium nitrate. The exchange with calcium and strontium cations, *J. Phys. Chem.* 72(13): 4704-4705.
- Litter M. I.** 1999. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (2-3): 89-114.
- Kamat P. V.,** 1993. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductors) surfaces. *Chem. Rev.* 93(1): 267-300.
- Maldotti, A., Amadelli, T. Carassiti, V., Molinari, A.,** 1997. Catalytic oxygenation of cyclohexane by photoexcited  $(\text{nBu}_4\text{N})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ : the role of radicals. *Inorganica Chimica Acta*, 256 (2): 309-312.
- Maruyama K., Kubo Y.** 1985. Photochemistry of phthalimides with olefins. Solvent-incorporated addition vs cycloaddition to imide C(=O)-N bond accompanying ring enlargement, *J. Org. Chem.* 50 (9):1426-1435.
- Meunier B., Sorokin A. R.,** 1997. **Oxidation Of Pollutants Catalyzed By Metallophthalocyanines.** *Acc. Chem. Res.* 30 (11): 470-476.
- Miller, J.** 1999. Photodynamic Therapy: The Sensitization Of Cancer Cells To Light. *J. Chem. Educ.* 76 (5): 592-594.
- Mendoza O., Pedraza J.** 2002. Oxidación Fotocatalítica del 2-Mercaptoetanol por Tetrasulfoftalocianinas Metálicas Intercaladas en Hidrotalcita, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- \_\_\_\_\_, **Martínez F., Páez-Mozo E.** 2005. Photocatalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by metal (II)-tetrasulfoftalocyanines intercalated in hydrotalcite. En proceso de publicación.
- Meyer T. J., Seok W. K., Dobson J. C.** 1988, Mechanism of oxidation of phenol and cyclohexene by an Oxo Complex of Ruthenium(IV), *Inorganic Chemistry*, 27 (1): 3-5
- Miranda M. A., Galindo F., Amat A. M., Arques A.** 2001. Perylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light: Part II. Benzoic acid derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (3-4): 437-444.

- Morales L., Páez Mozo E. A.** 1996. Síntesis de hidrotalcita utilizando tetrasulfotalcianina metálica y su ensayo en la oxidación de mercaptoetanol. Actas del IV Simposio Colombiano de Catálisis, Bucaramanga (Colombia), 203-207.
- Mylonas A., Hiskia A., Papaconstantinou E.** 1996. Contribution to water purification using polyoxometalates. Aromatic derivatives, chloroacetic acids. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 114 (1-3): 191-200.
- Páez E., Gabriunas N., Luccaccione D.** 1993. Cobalt Phthalocyanine Encapsulated in Y Zeolite: A Physicochemical Study, J. Phys. Chem. 97 (49): 12819-12827.
- \_\_\_\_\_, **Jaramillo S., Martínez F., Pradilla J.** 1994. Catalizadores complejos de Co encapsulados en zeolitas para oxidación de mercaptanos, XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, septiembre 12-16, Concepción, Chile, Actas, 585-590.
- Páez C. A., Granados G., Martínez-Ortega F., Páez-Mozo E. A., Arzoumanian H.** 2004. Reacciones de transferencia de átomos de oxígeno con complejos  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{L})_4$  (L= SCN, ac. nic.) anclados sobre  $\text{TiO}_2$  inducidas por luz con  $\lambda^3$  380 nm, XIX SIC, Mérida, México, septiembre 14.
- Páez-Mozo E. A., Hernández F. J., Martínez-Ortega, F.** 2005. Oxidación de mercaptanos con ftalocianina de co encapsulada en zeolitas x e y con diferente fuerza básica. Enviado para publicación Rev. ACEFYN.
- Palmesano L., Paola A., Marci C., Schiavello M., Uosaki K., Ikeda S.** 2002. Preparation of Polycrystalline  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol. J. Phys. Chem. B 106 (3): 637-645.
- Pedraza-Avella J. A., Martínez-Ortega F., Páez-Mozo E. A.** 2005. Photocatalytic oxidation of cyclohexene in liquid organic phase over titanium dioxide sensitized by metal(II) tetrasulfophthalocyanines, enviado para publicación.
- Pellegatti A., Arzoumanian H., Blaive B.** 2003. Relative Energies of Dioxo m-Oxo Molybdenum Complexes from Various Fragmentation Strategies. Chem. Eur J. 9(22): 5655-5663.
- Rodgers G.** 1995. Introducción a la química de coordinación del estado sólido. Madrid: McGRAW HILL Interamericana, 213-214.
- Sakthive S. L., Kisch H.** 2003. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide, Chem. Phys. Chem. 4, 487.
- Serpone N., Pelizzetti, E.** 1989. Photocatalysis, Fundamentals and Applications. New York: Wiley.
- Sherry H. S.** 1966. Barium Ion Exchange of the Synthetic Zeolite Linde 4-A. J. Phys. Chem. 70 (4): 1332-1334.
- Shiragami T., Kubomura K., Ishibashi D., Inoue H.** 1996. Efficient photochemical oxygenation of cyclohexene with water as an oxygen donor sensitized by dimethoxy-coordinated tetraphenylporphyrinatoantimony(V). J. Am. Chem. Soc. 118 (26): 6311-6312.
- Tynjälä P., Pakkanen T.** 1996. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  ion-exchange, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 110 (2): 153-161.
- Vidal A., Dinya Z., Mogyorodi F., Jr. Mogyorodi F.** 1999. Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water Applied Catalysis B: Environmental, , 21(4): 259-267.
- Yang T. C., Wang S. F., Tsai H. Y., Lin Shi-Yi.** 2001. Intrinsic photocatalytic oxidation of the dye adsorbed on  $\text{TiO}_2$  photocatalysts by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. Applied Catalysis B: Environmental, 30 (3-4): 293-301.

Recibido el 3 de octubre de 2005

Aceptado para su publicación el 27 de julio de 2006