



TRABAJO FINAL (Cód. 3816)
DE LA CARRERA DE LICENCIATURA EN QUÍMICA

“Fotodegradación de Contaminantes por Colorantes Poliméricos”

Julieta Prámparo

Director: Dr. José E. Natera
Co-Director: Msc. Eduardo Gatica

Departamento de Química
Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales
Universidad Nacional de Río Cuarto

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que hicieron posible este momento...

A la Universidad Nacional de Río Cuarto, por permitirme formarme profesionalmente.

A José “Toto” Natera y Eduardo “Chaucha” Gatica, gracias, por haberme brindado su apoyo, por estar en cada momento que los necesite y me ayudaron. Personas indispensables que hicieron que este trabajo se realizara. Gracias por su paciencia, tolerancia y por todo lo que me enseñaron.

A los miembros del jurado, por su aporte a este trabajo final, por su tiempo brindado.

A mi familia, pilar incondicional en mi vida, por haber creído en mí, por darme la posibilidad de estudiar y formarme como una profesional. Gracias por su apoyo y su palabra de aliento siempre, para que nunca baje los brazos. Este logro es también de ustedes.

A mis amigas del secundario, Ana, Ara, Caro, Flor, Joy, Lu, Meli, Pau, Vicky, Vir, y amigos de la universidad, Agus, Ana, Aylene, Charis, Lu, Mica, Vir, gracias por estar siempre, por apoyarme, por su cariño.

A Mari, más que una amiga, una hermana. Compañera de estudio incondicional, gracias por todos los momentos vividos, los mates, las charlas, las noches de estudio. Gracias amiga querida, por estar siempre.

A mis compañeros de carrera, con ellos el camino es más fácil y nos llevamos los mejores recuerdos de la universidad.

A Matías, por haberme brindado su cariño, paciencia, comprensión, por su palabra de apoyo siempre, por haber creído en mí. Gracias por la “cabalita” antes de rendir siempre. Gracias amor.

Y finalmente quisiera dedicar este trabajo a dos personitas muy especiales, a mis ahijados, Marco y Luana. Llenan mi vida de amor y luz.

A todos... GRACIAS!!!

“Son muchas las manos y los corazones que contribuyen al éxito de una persona”.

Walt Disney.

RESUMEN

La contaminación del medio ambiente puede ocurrir por agentes procedentes de diferentes sectores como: agricultura, industria, medicina y cosmética. Estos contaminantes eventualmente pueden llegar al ambiente acuático a través de varios procesos, y encontrarse en concentraciones relativamente significativas en las aguas superficiales y subterráneas de las que tienen que ser eliminados de manera eficiente.

Una de las principales vía de degradación de estos contaminantes, son las transformaciones fotoquímicas, las cuales se conoce como fotorreacciones directas o sensibilizadas por un colorante. Uno de los principales problemas de los procesos de fotosensibilización radica en la extracción del colorante una vez que se ha completado la reacción. Este problema se puede disminuir o resolver completamente con la utilización de colorantes poliméricos (CP).

El compuesto de estudio 1,2,4 – Trihidroxibenceno (3OHBz) tiene una gran variedad de usos como producto químico industrial como desarrollador fotográfico, producción de caucho, alimentos antioxidantes, inhibidores de polimerización, productos químicos agrícolas, fármacos y estabilizantes. Este contaminante presenta toxicidad media y se encuentra en aguas residuales.

En este Trabajo Final, se estudió la fotodegradación del contaminante 1,2,4–trihidroxibenceno y se desarrolló un sistema CP utilizando como sensibilizador Riboflavina-5-fosfato ($RfPO_4$) y como polímero quitosano (CHI), obteniéndose así un colorante polimérico CHI- $RfPO_4$.

Una de las vías de eliminación de este contaminante es a través de procesos fotosensibilizados, utilizando sensibilizadores tales como $RfPO_4$ y el CP CHI- $RfPO_4$.

Estos son capaces de sensibilizar la fotodegradación del 3OHBz, sin embargo la utilización de un sistema CP representa una ventaja frente a los sensibilizadores comúnmente utilizados ya que se puede extraer del medio.

Como conclusión se puede decir que la información obtenida en el presente trabajo, como así también su interpretación resultan puntos esenciales en la predicción del destino final del 3OHBz en los ambientes naturales y/o depósitos, y pueden considerarse como un primer paso en la prevención del impactos ecológicos negativos.

ÍNDICE

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	4
2.1 - ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO.....	4
2.1.1 - Oxígeno Singlete ($O_2(^1\Delta_g)$).....	5
2.1.2 - Anión Radical Superóxido ($O_2^{\bullet-}$)	7
2.1.3 - Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2).....	8
2.1.4 - Radical Hidroxilo (HO^{\bullet}).....	8
2.2 - PROCESOS DE FOTODEGRADACIÓN	8
2.2.1 - Fotodegradación directa.....	9
2.2.2 - Fotodegradación sensibilizada	9
2.3 - SENSIBILIZADORES	12
2.3.1 – Riboflavina 5-Fosfato ($RfPO_4$).....	13
2.3.2 – Rosa de Bengala (RB)	14
2.4 – MOLÉCULA DE ESTUDIO: 1,2,4 – TRIHIDROXIBENCENO (3OHBz)	15
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	18
3.1 – HIPÓTESIS.....	18
3.2 - OBJETIVO GENERAL.....	18
3.3 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
4. MATERIALES Y MÉTODOS	19
4.1 - REACTIVOS Y SOLVENTES	19
4.1.1 - Solventes	19
4.1.2 - Compuesto de estudio	19
4.1.3 - Compuestos de referencia	19
4.1.4 - Sensibilizadores	19
4.1.5 - Otros compuestos.....	19
4.2 – SÍNTESIS DEL CP ($CHI-RfPO_4$).....	20
4.3 - SOLUCIONES.....	20
4.4 - EQUIPAMIENTO Y METODOLOGÍA	21
4.4.1 - Experiencias de fotólisis de estado estacionario	22

4.5 - MÉTODOS CINÉTICOS DE ANÁLISIS	25
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
5.1 - CARACTERIZACIÓN DEL 3OHBz. COMPUESTO DE ESTUDIO	27
5.2 – CHI-RfPO ₄ (CP)	28
5.3 – CARACTERÍSTICAS DEL CP.....	31
5.4 - FOTODEGRADACIÓN SENSIBILIZADA DEL 3OHBz	33
6. CONCLUSIÓN.....	40
7. REFERENCIAS	40

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental siempre ha existido pues en parte es inherente a las actividades del ser humano. Sin embargo en los últimos años ha incrementado considerablemente debido a que ha aumentado la frecuencia y gravedad de los incidentes de contaminación en todo el mundo y cada día hay más pruebas de sus efectos adversos sobre el ambiente y la salud. Algunas de las principales causas de contaminación en el medio ambiente son debidas a: desechos generados de la industria, la minería, agropecuarias, e incluso domésticas¹.

Durante décadas, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los policlorobifenilos (PCBs) o las dioxinas².

Uno de los problemas de contaminación más importante, es la del ambiente acuático con lo cual se ve afectada la salud de los organismos acuáticos, la salud humana, calidad de los suelos y la vegetación. Algunos efectos son reconocidos inmediatamente, mientras que otros no aparecen durante meses o años³.

Las principales vías de degradación de estos contaminantes son químicas (fotólisis, hidrólisis u oxidación) y/o biológicas que son llevadas a cabo por microorganismos presentes en el ecosistema, que pueden transformar por completo al contaminante en diversos componentes inorgánicos⁴. Entre las vías químicas están las transformaciones fotoquímicas en presencia de radiación solar, lo que se conoce como fotorreacciones directas o indirectas⁵. El primero de los casos involucra la absorción directa de luz por parte del contaminante ya que este absorbe radiación visible; en caso de no absorber dicha radiación se requiere la presencia de otra molécula denominada fotosensibilizador la cual absorbe la radiación lumínica⁶. La degradación fotoquímica puede ser uno de los principales procesos de transformación, y uno de los factores que controlan el destino de los contaminantes orgánicos en el medio ambiente⁵. Por lo tanto, es de gran interés saber en qué medida se degradan estos contaminantes a través de tales procesos.

Después de un tratamiento fotooxidativo adecuado, el agua remediada podría ser desechada como agua residual con una considerable disminución en su potencial riesgo de contaminación⁷.

Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de los procesos de fotosensibilización en medio homogéneo radica en la extracción del colorante una vez que se ha completado la reacción. Una alternativa para la fotodegradación de los contaminantes es utilizar medios micro-heterogéneos, como por ejemplo la utilización de un sensibilizador unido a un soluto como puede ser un polímero (CP). Por estos motivos existen estudios de fotodegradación utilizando CP, tales como el sistema Quitosano-Rosa de Bengala (CHI-RB)^{7,8}.

De acuerdo, a los antecedentes mencionados se decidió en este trabajo desarrollar un sistema de CP, donde el sensibilizador es Riboflavina-5-fosfato (RfPO₄), el cual se une al polímero quitosano (CHI).

El quitosano (β - (1-4) -2-amino-2-desoxi- β -D-glucosa) es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza junto a la celulosa, considerado como GRAS (Generalmente Reconocido como Seguro) por la Food and Drug Administration (FDA).

El CHI debido a su biodegradabilidad, biocompatibilidad, no toxicidad, antibacteriano, y antiviral^{9,10} está recibiendo un gran interés para aplicaciones médicas, farmacéuticas y agrícolas^{10,11}.

Debido a los grupos hidroxilo y amino en sus esqueletos (Figura 1), CHI es una molécula que puede ser relativamente fácil de modificar por varios métodos^{12,13} incluyendo métodos físicos, químicos o híbridos. El quitosano puede modificarse fácilmente utilizando la reactividad del grupo amino primario y los grupos hidroxilos primarios y secundarios¹⁴. La solubilidad de CHI en solución acuosa depende en gran medida del pH⁷.

El polímero es soluble en solución acuosa a pH ácido, mientras que es totalmente insoluble en medio neutro¹⁵.

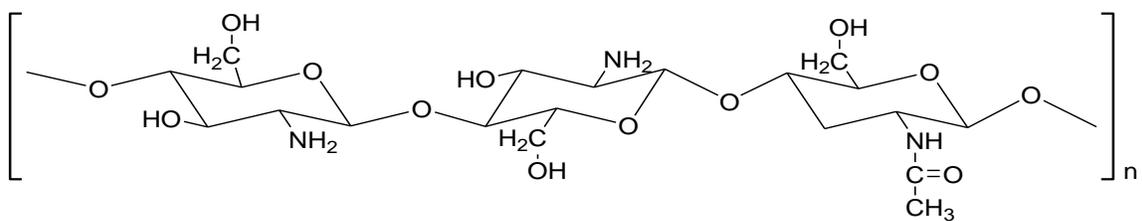


Figura 1 - Fórmula química del quitosano (CHI).

Por lo tanto, este polímero unido químicamente con el sensibilizador, presentaría una gran ventaja que permite extraerlo, solamente variando el pH del medio con lo cual se obtendría un precipitado del CP el cual facilitaría su extracción.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Un contaminante que absorbe la radiación solar podría degradarse espontáneamente por procesos fotoquímicos iniciados a partir del compuesto en el estado excitado, tales como la rotura de algunos de los enlaces moleculares, la reacción directa con el oxígeno del estado fundamental en el medio y/o la reacción con las especies reactivas de oxígeno (EROs).

Cuando el contaminante no absorbe radiación solar, su degradación en un medio ambiente acuático también puede llevarse a cabo a través de su reacción con EROs generadas por un sensibilizador que esté presente en el medio¹⁶.

De acuerdo a lo mencionado, los contaminantes fenólicos en general incoloros no pueden desprotonarse espontáneamente y su fototransformación en condiciones naturales y artificiales ha recibido considerable atención en las últimas décadas¹⁷, por eso se propone el estudio de la degradación de los mismos utilizando CP.

2.1 - ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO

Especies reactivas de oxígeno es un término amplio; que incluye muchas especies radicalarias u otras que, aunque no contienen electrones desapareados, están implicadas en la generación de radicales libres. Estas especies se pueden separar en dos grupos:

- ✚ Radicales: anión superóxido $O_2^{\bullet-}$, Hidroxilo $\bullet OH$, Hidroperoxilo HO_2^{\bullet} , Peroxilo RO_2^{\bullet} , Alcoxilo RO^{\bullet} .
- ✚ No radicales: Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , Ozono, O_3 , Oxígeno singlete, $O_2(^1\Delta_g)$, Ácido hipocloroso $HClO$, Peroxinitrito, $ONOO^{-18}$.

La formación de EROs ocurre a través de una serie de reacciones químicas donde los radicales libres y los intermediarios no radicalarios están interrelacionados¹⁹. Son las mismas moléculas muy reactivas debido a que en el último orbital tienen un electrón no apareado (radical libre), lo cual les confiere inestabilidad física. Las principales especies

son las que se producen por la ruptura o excitación del oxígeno y las especies parcialmente reducidas ($O_2(^1\Delta_g)$, $O_2^{\bullet-}$, $\bullet OH$ y H_2O_2).

Las EROs pueden generarse en el medio ambiente debido a la presencia de moléculas con capacidad sensibilizadora. Se ha demostrado que la presencia de sustancias húmicas, tales como los ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, y riboflavina en aguas, está asociada a la degradación fotooxidativa de múltiples contaminantes ambientales²⁰⁻²².

2.1.1 - Oxígeno Singlete ($O_2(^1\Delta_g)$)

El $O_2(^1\Delta_g)$ es el estado excitado de menor energía del oxígeno molecular, O_2 . El oxígeno en estado fundamental, es decir, con su configuración electrónica de mínima energía, tiene dos electrones desapareados o de espines paralelos, por lo que se trata de un estado de multiplicidad triplete. Por otro lado, su estado excitado de menor energía, el $O_2(^1\Delta_g)$, posee dos electrones apareados o de espines contrarios y un exceso de energía de 94,2 KJ/mol respecto al estado fundamental. Esta especie química excitada del oxígeno molecular tiene un fuerte carácter oxidante y se puede usar en procesos de desinfección y de oxidación de contaminantes. Dichos procesos se pueden llevar a cabo empleando tecnologías económicas, autónomas y seguras con el medio ambiente mediante el uso de fotosensibilizadores adecuados²³.

El oxígeno es más oxidante en su estado excitado singlete y por lo tanto significativamente más electrofílico, reaccionando rápidamente con enlaces carbono - carbono no saturados y nucleófilos neutros tales como sulfuros y aminas, así como con aniones. El oxígeno singlete debido a su elevada electrofilia es capaz de oxidar fenoles, sulfuros y aminas²⁴.

Dado que numerosas sustancias con las que reacciona se encuentran en estado fundamental singlete, la reacción singlete-singlete es más probable, debido a la misma multiplicidad de espín, que una reacción triplete-singlete.

Debido a que el $O_2(^1\Delta_g)$ es una molécula en un estado electrónicamente excitado, resulta muy inestable respecto de su estado fundamental. Consecuentemente una vez generada, puede sufrir distintos procesos espontáneos tendientes a desactivarlo.

Los desactivadores más conocidos de oxígeno singlete son alquenos, dienos, compuestos aromáticos, aminas, fenoles, sulfuros, complejos de Ni^{+2} , algunos iones inorgánicos y heterociclos^{25,26}.

La desactivación de oxígeno singlete puede darse mediante una desactivación física, reactiva o a través de un complejo encuentro.

La **desactivación física** se da por un mecanismo de transferencia de energía. Este proceso permitido por espín, requiere de un sustrato cuya energía no sea mayor que 94,15 KJ/mol que es la energía de excitación de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$.

Se produce la desactivación del singlete, sin consumo de oxígeno o formación de producto. Este mecanismo ocurre con polienos tales como β -caroteno, y otros carotenoides. En general sistemas altamente conjugados, muestran un comportamiento similar. Estos incluyen ciertos colorantes y complejos de metales de transición²⁵⁻²⁷.

El oxígeno singlete también puede ser desactivado físicamente por interacción con el solvente²⁸.

La **desactivación reactiva o química** se da cuando el oxígeno singlete reacciona con moléculas orgánicas produciendo compuestos oxidados.

Las reacciones más comunes del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ son las adiciones a alquenos y dienos conjugados²⁹⁻³¹. La adición de 1,3 dienos y cis-dienos conjugados genera cicloadición [1 + 4], esta es similar a la reacción de Diels - Alder, donde el oxígeno singlete es el dienófilo, llevando así a la formación de peróxidos¹⁸.

La cicloadición [2 + 2] a alquenos genera dioxetanos, los cuales una vez formados pueden fragmentarse en productos carbonílicos³². La adición a alquenos que contienen átomos de hidrógeno alílicos, pueden generar una reacción de tipo "eno", en la cual el átomo de hidrógeno es transferido al de oxígeno, llevando a la formación de hidroperóxidos¹⁸.

Existen numerosas evidencias de que el oxígeno singlete puede ser desactivado a través de un mecanismo que involucra un complejo de encuentro el cual posee carácter parcial de transferencia de carga, actuando el oxígeno singlete como aceptor de electrones^{25,26}.

En la Figura 1 se representan las diferentes vías de desactivación del oxígeno singlete.

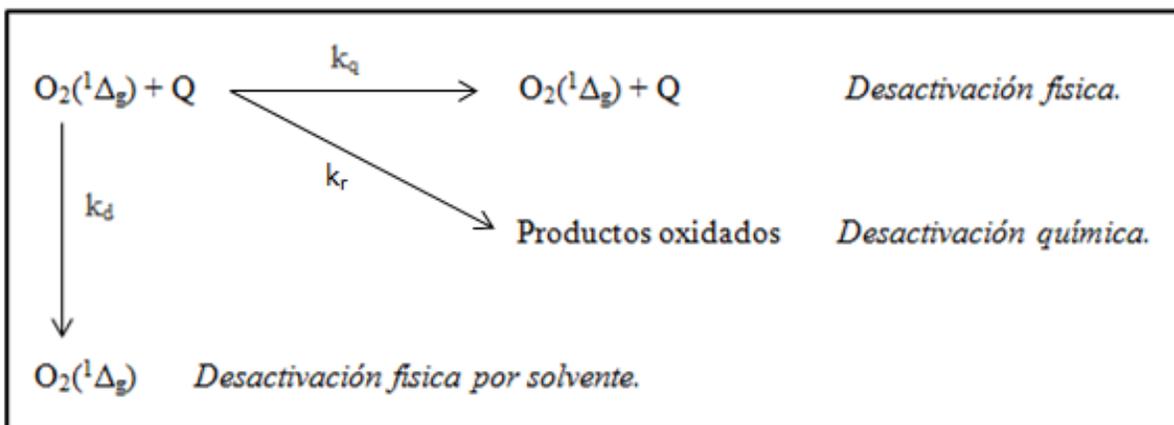


Figura 1 - Esquema de desactivación de $O_2(^1\Delta_g)$. Q: sustrato fotooxidable (desactivador), k_d : constante de velocidad de desactivación física de $O_2(^1\Delta_g)$ por moléculas de solvente, k_q : constante de velocidad de desactivación física de $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato Q, k_r : constante de velocidad de desactivación química de $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato Q.

2.1.2 - Anión Radical Superóxido ($O_2^{\bullet-}$)

La formación del radical superóxido ocurre por la reducción univalente del oxígeno; es decir, cuando el oxígeno acepta un electrón. Esta especie es relativamente inestable y se encuentra en equilibrio con su ácido conjugado, el radical hidroperoxilo (HO_2^{\bullet})³³.

Se ha demostrado la generación de $O_2^{\bullet-}$ en la reacción de flavinas reducidas y varias flavoproteínas³⁴.

El radical $O_2^{\bullet-}$ es un oxidante fuerte y un iniciador de reacciones radicales. La reactividad redox del superóxido es claramente sensible a la solvatación de $O_2^{\bullet-}$.

En solución acuosa, $O_2^{\bullet-}$ tiene un tiempo de vida corto, mientras que en medios apróticos, el tiempo de vida del ión es mucho más largo³⁵.

Aunque el ion superóxido es un nucleófilo poderoso en disolventes apróticos, no exhibe tal reactividad en agua, presumiblemente debido a su fuerte solvatación en ese medio, su rápida hidrólisis y desproporción³⁶.

El radical $O_2^{\bullet-}$ interviene en diferentes procesos de fotodegradación sensibilizada de un amplio grupo de sustratos, entre ellos antibióticos, herbicidas y otros compuestos³⁶.

2.1.3 - Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)

El peróxido de hidrogeno es un líquido altamente polar, incoloro, bastante estable, y además es conocido por ser un poderoso oxidante.

Su descomposición aumenta con la luz, aire, agitación, calor y medio alcalino generando oxígeno y agua.

Es un componente importante en aguas naturales, debido a su participación en procesos redox, biológicos y de gran utilidad para la degradación in-situ de contaminantes¹⁸.

2.1.4 - Radical Hidroxilo (HO^{\bullet})

El HO^{\bullet} es el oxidante más fuerte de todas las especies reactivas de oxígeno.³⁷ Participa en procesos de fotodegradación de compuestos como herbicidas, fungicidas, antibióticos y otros contaminantes medioambientales³⁸.

El HO^{\bullet} puede ser generado mediante los denominados procesos avanzados de oxidación, los cuáles pueden ser clasificados en procesos fotoquímicos (UV/peróxido de hidrógeno, Foto-Fenton y relacionadas, fotocatalisis heterogénea) y procesos no fotoquímicos (Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados, oxidación electroquímica, ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-), ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2))^{39,40}.

2.2 - PROCESOS DE FOTODEGRADACIÓN

A continuación se mencionan los procesos de fotodegradación más utilizados para la eliminación de contaminantes (Q), los cuales se clasifican en: fotodegradación directa y fotodegradación sensibilizada.

2.2.1 - Fotodegradación directa

La fotólisis directa comprende la absorción directa de la luz por el contaminante (Q), seguida de la reacción química correspondiente, sin ninguna colaboración de otra sustancia química. En el proceso de fotólisis se irradia Q, el cual al absorber la radiación evolucionará hacia sus estados electrónicamente excitados singlete ($^1Q^*$) o triplete ($^3Q^*$), generando eventualmente productos P_1 ; P_2 y/o P_{ox} (Figura 2)¹⁸.

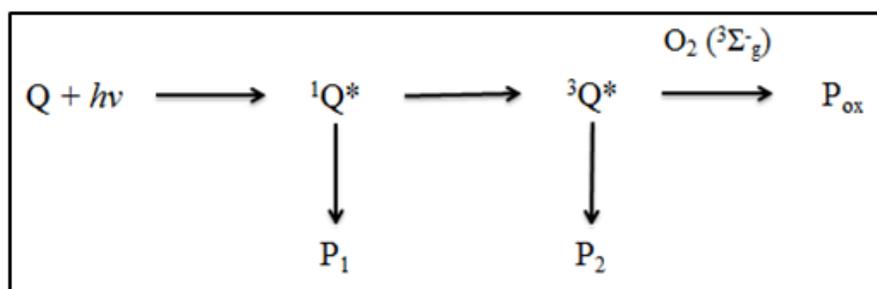


Figura 2 - Procesos de fotólisis directa de Q.

2.2.2 - Fotodegradación sensibilizada

En la fotólisis sensibilizada, la radiación incidente es absorbida por una especie química llamada sensibilizador o fotosensibilizador (Sens), que transfiere la energía desde su estado excitado a una molécula diferente que luego experimenta reacción²³.

Aquí el proceso de transferencia de energía puede implicar al sensibilizador ya sea en su estado excitado de singlete ($^1Sen^*$), o triplete ($^3Sen^*$).

El papel del oxígeno disuelto es de particular interés, ya que este puede generar $O_2(^1\Delta_g)$, altamente reactivo, como resultado de la transferencia de energía de la molécula sensibilizadora excitada desde su estado triplete⁴¹.

Este $O_2(^1\Delta_g)$ puede reaccionar con el sustrato para dar los correspondientes productos oxidados o la especie oxidada del sensibilizador y el $O_2^{\bullet-23}$.

En presencia de oxígeno, existen dos reacciones que pueden competir con Sen^* . Estos procesos son denominados tipo I y II.

El sensibilizador excitado (singlete o más comúnmente triplete) puede reaccionar con el sustrato o solvente (Tipo I) o con el oxígeno (Tipo II)²⁸. A continuación se muestra la Figura 3 de ambos tipos de mecanismos de fotosensibilización:

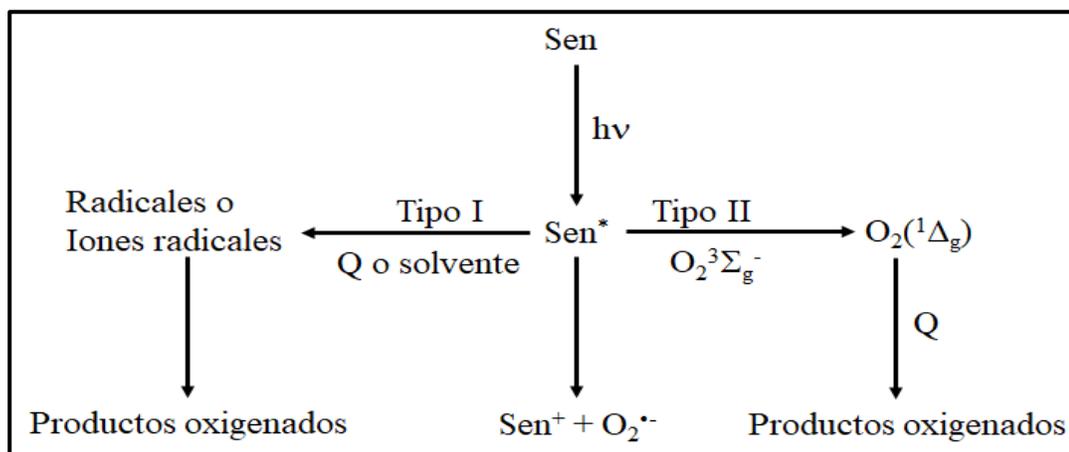


Figura 3 - Mecanismos de fotosensibilización: Tipo I y II.

El primer paso corresponde a la absorción de radiación visible por parte de sensibilizador en su estado fundamental, para producir un estado singlete excitado (${}^1\text{Sen}^*$) que rápidamente se convierte, mediante cruce entre sistemas, en un estado triplete excitado (${}^3\text{Sen}^*$).

En el mecanismo Tipo I, se produce una transferencia de hidrógeno o de electrones para producir radicales libres o iones radicales. En esta transferencia el sensibilizador excitado actúa como donador o aceptor de electrones.

Las especies radicalarias pueden reaccionar en una variedad de formas con moléculas orgánicas o pueden iniciar una autooxidación en cadena.

En el mecanismo Tipo I siempre existe competencia entre el sustrato fotooxidable y el oxígeno por el estado excitado del sensibilizador⁴².

El mecanismo Tipo II conduce principalmente a generar oxígeno singlete por transferencia de energía²⁸.

El sensibilizador en su estado triplete excitado, transfiere energía al oxígeno en su estado fundamental ($\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$) para generar así, oxígeno singlete ($\text{O}_2({}^1\Delta_g)$). En algunos casos puede ocurrir transferencia de electrones para producir el sensibilizador oxidado y el ión superóxido⁴³.

El oxígeno singlete reacciona con numerosas moléculas orgánicas dando peróxidos u otros productos oxidados. Sin embargo es una especie bastante selectiva en el sentido de que no interacciona químicamente con moléculas que no sean suficientemente ricas en electrones, en estos casos se desactiva físicamente para retornar al estado fundamental⁴².

Dependiendo del sensibilizador, del sustrato fotooxidable y de las concentraciones relativas de oxígeno, sustrato y sensibilizador, la reacción de fotooxidación puede proceder vía un mecanismo Tipo I, Tipo II o una mezcla de ambos.

Los requisitos que debe cumplir un sensibilizador para generar $O_2(^1\Delta_g)$ de manera eficiente son, intensa absorción de luz UV – Vis (entre 400 y 750 nm) con $\epsilon > 10^4 M^{-1} cm^{-1}$. Debe tener un elevado rendimiento cuántico de cruce de sistemas (ϕ_{ISC}). Una energía elevada de estado triplete superior a la del $^1O_2(^1\Delta_g)$ (>94.2 kJ/mol). Largos tiempos de vida del estado excitado en el orden de los μs o superior, alto rendimiento cuántico de producción de $O_2(^1\Delta_g)$ en distintos medios y buena estabilidad térmica y fotoquímica²³.

2.2.2.1 - Mecanismo de fotodegradación sensibilizada de un contaminante (Q)

El mecanismo propuesto en la Figura 4 resume los principales procesos fotoquímicos que pueden ocurrir cuando una solución contiene un fotosensibilizador y un sustrato fotooxidable y los mismos son irradiados con luz visible en presencia de oxígeno disuelto.

Inicialmente se genera el estado singlete excitado del sensibilizador, $^1Sen^*$ (1) el cual puede decaer al estado fundamental Sen (2), ser inactivado por Q (3), o producir un estado triplete excitado $^3Sen^*$ (4). El $^3Sen^*$ puede decaer al estado fundamental Sen (5), puede generar productos (6) o puede ser inactivado por $O_2(^3\Sigma_g^-)$ generando $O_2^{\bullet-}$ por transferencia de electrón (7) u $O_2(^1\Delta_g)$ por transferencia de energía (8). El $^3Sen^*$ también puede aceptar un electrón de Q formando la especie semireducida del sensibilizador, $Sen^{\bullet-}$, y el catión radical del sustrato, $Q^{\bullet+}$ (9). Por otro lado, $O_2(^1\Delta_g)$ puede ser inactivado físicamente por el solvente (10), por el sustrato (11) o bien puede reaccionar con Q (12) o con Sen (13). La reacción 12 es la vía de desaparición de Q más común en procesos mediados por $O_2(^1\Delta_g)$ ⁴⁴.

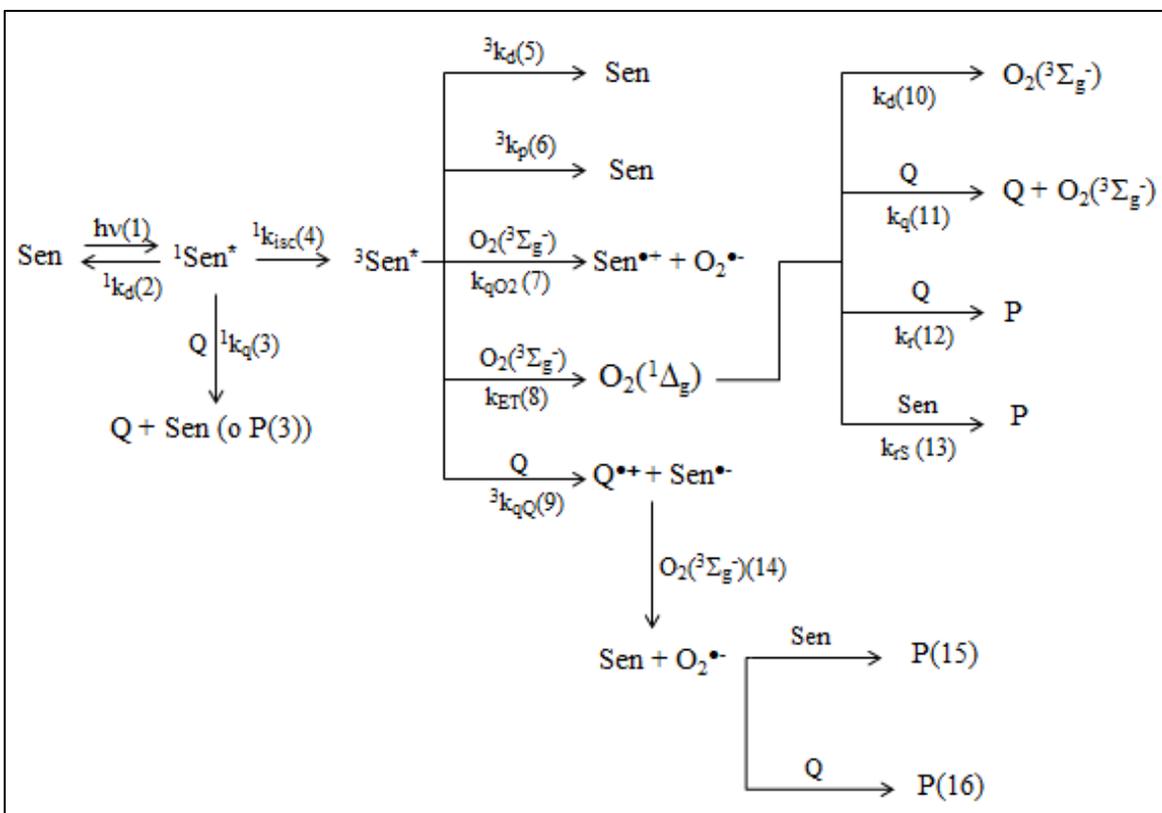


Figura 4 - Mecanismo propuesto para fotooxidaciones sensibilizadas. (k : constantes de velocidad de: 1k_d : desactivación natural de $^1\text{Sen}^*$; 1k_q : desactivación de $^1\text{Sen}^*$ por Q; k_{ISC} : entrecruzamiento de sistemas; 3k_d : desactivación natural de $^3\text{Sen}^*$; 3k_p : formación de productos, $^3k_{qO_2}$: desactivación de $^3\text{Sen}^*$ por $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$; k_{ET} : transferencia de energía; $^3k_{qQ}$: desactivación de $^3\text{Sen}^*$ por Q; k_d : desactivación natural de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$; k_q desactivación física de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ por Q; k_r desactivación química de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ por Q; k_{rS} desactivación química de $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ por Sen.

En paralelo, el $\text{Sen}^{\bullet-}$ puede generar $\text{O}_2^{\bullet-}$ por transferencia de electrón al oxígeno (14) y el $\text{O}_2^{\bullet-}$ generado puede reaccionar químicamente con Sen (15) o con Q (16)⁴⁴.

2.3 - SENSIBILIZADORES

A continuación se describe las características de los sensibilizadores utilizados en este trabajo, los cuales son Rosa de Bengala (RB) y Riboflavina-5-fosfato (RfPO_4).

2.3.1 – Riboflavina 5-Fosfato (RfPO₄)

La RfPO₄ es un pigmento de color amarillento capaz de absorber luz visible y generar fotoquímicamente especies altamente oxidantes. Este es un fotosensibilizador eficiente que puede actuar a través de la generación de O₂(¹Δ_g) (mecanismo tipo II) o a través de especies radicales (mecanismo tipo I), incluyendo especies reactivas de oxígeno como el O₂^{•-}, el HO[•] y el H₂O₂^{18,43}.

En la Figura 5 se muestra su estructura química, su correspondiente espectro de absorción. Su posible mecanismo de fotólisis sensibilizada se muestra en la Figura 6:

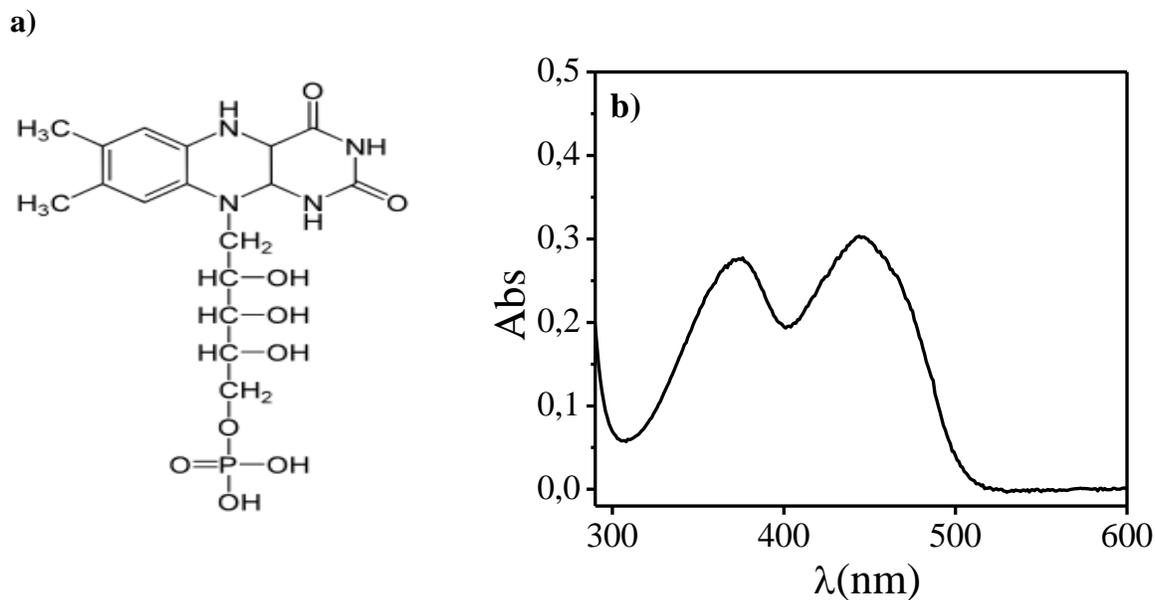


Figura 5 - a) Estructura química de RfPO₄; **b)** Espectro de absorción en buffer AcH/AcNa 0,05 M.

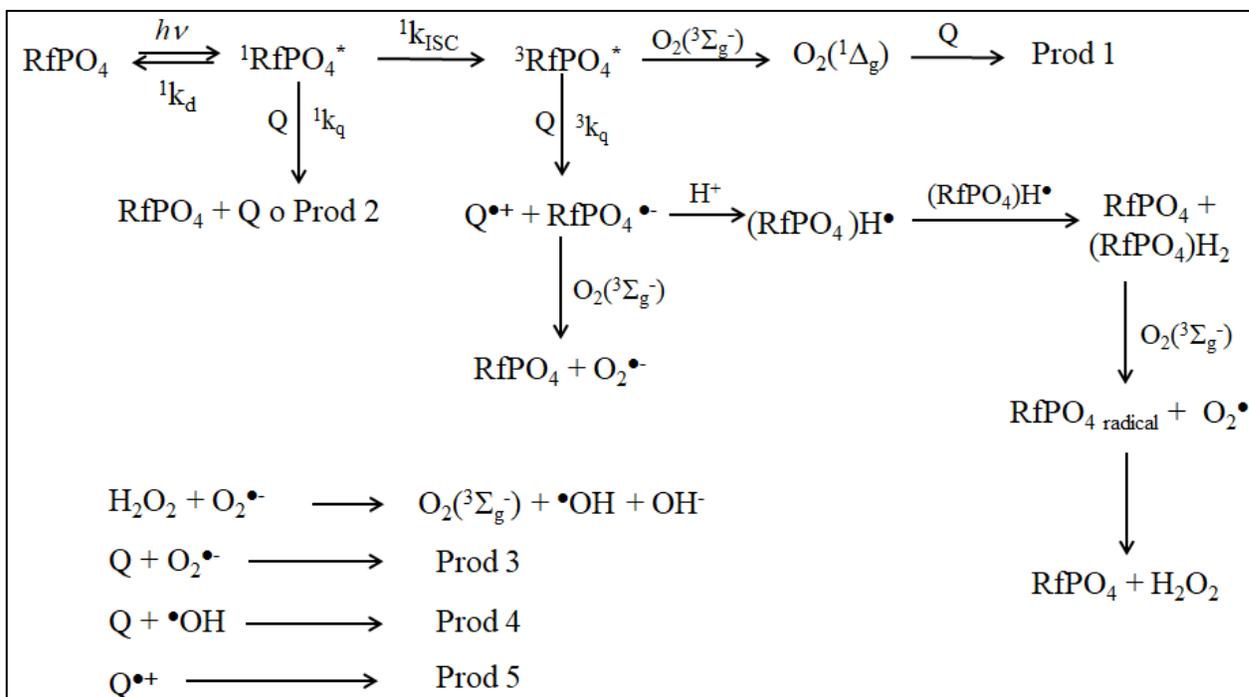


Figura 6 – Posible mecanismo de fotólisis sensibilizada de Q en RfPO₄.

2.3.2 – Rosa de Bengala (RB)

El RB es un colorante xántenico muy utilizado debido a diversas características, una de ellas es que este es un sensibilizador fotodinámico⁷.

Este fotosensibilizador genera principalmente la especie reactiva O₂(¹Δ_g), con un rendimiento en agua de 0,7⁴⁵.

En la Figura 7 se muestra su estructura química, su correspondiente espectro de absorción. Su posible mecanismo de fotólisis sensibilizada se muestra en la Figura 8:

a)

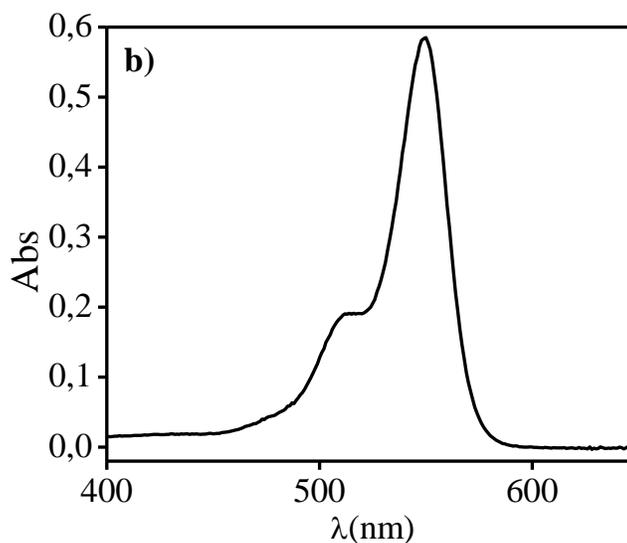
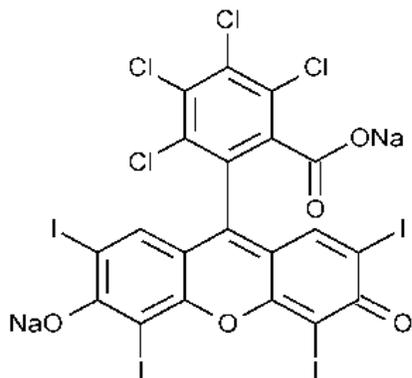


Figura 7 - a) Estructura química de RB; **b)** Espectro de absorción en medio acuoso de RB.

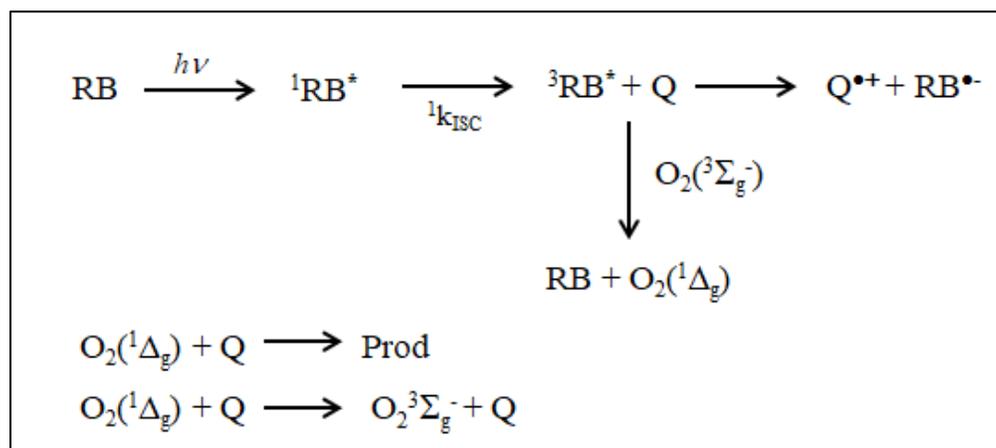


Figura 8 – Posible mecanismo de fotólisis sensibilizada de Q en RB.

2.4 – MOLÉCULA DE ESTUDIO: 1,2,4 – TRIHIDROXIBENCENO (3OHBz)

Debido a sus profusos usos con fines industriales, los trihidroxibencenos se han encontrado con frecuencia como contaminantes en aguas residuales⁷. El 1,2,4 – Trihidroxibenceno o hidroxihidroquinona (Figura 9) presenta toxicidad media⁴⁶, se usa como producto químico industrial en: desarrolladores fotográficos, producción de caucho,

alimentos antioxidantes, inhibidores de polimerización, productos químicos agrícolas, fármacos, y estabilizantes⁴⁷.

El 3OHBz es un polifenol de masa molecular 126,11 gr/mol. Su fórmula es $C_6H_6O_3$, tiene un punto de ebullición a 362°C, punto de fusión a 141°C, su densidad es 1,45 g/cm³ a 20°C y se presenta en cristales microscópicos e incoloros. Su estructura química se muestra en la Figura 9:

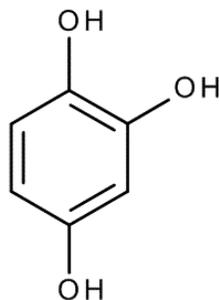


Figura 9 - Estructura molecular de 1,2,4 – trihidroxibenceno (3OHBz).

El 3OHBz como es un derivado fenólico, presenta reactividad con EROs al igual que el fenol⁴⁷, pero también experimenta ciertas reacciones de ketogruo.

El pKa1 determinado por espectroscopía tiene un valor de 7,85; por lo tanto a pH ácido, se encuentra totalmente protonado. Sin embargo, en el caso de 3OHBz, con tres grupos OH, se ha encontrado que su reactividad es alta incluso a valores de pH bajos, donde sólo está presente la forma no ionizada correspondiente⁴⁸.

Los procesos fotooxidativos son muy favorecidos por la ionización de los grupos OH, el aumento en la polaridad del disolvente y la presencia de sales en el medio, sugiriendo fuertemente la participación de un complejo de encuentro polar del 3OHBz - con $O_2(^1\Delta_g)$ (Figura 10).

Este comportamiento cinético es similar al observado en fenoles simples y dihidroxibencenos, aunque los trihidroxibencenos son mucho más fácilmente fotooxidables, incluso en forma no ionizada⁴⁸.

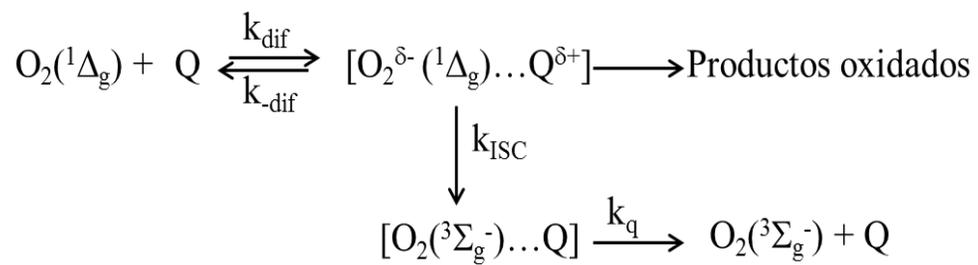


Figura 10 - Complejo de encuentro polar del tipo 3OHBz-O₂(¹Δ_g).

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 – HIPÓTESIS

- ✚ La reacción química entre quitosano y $RfPO_4$ genera un CP.
- ✚ El 3OHBz se degrada por fotólisis sensibilizada utilizando CP.

3.2 - OBJETIVO GENERAL

Demostrar que un sensibilizador unido a un polímero puede degradar el 3OHBz. Estudiar la fotodegradación del 3OHBz mediante fotólisis sensibilizada en medio homogéneo y micro-heterogéneo.

3.3 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✚ Sintetizar un colorante polimérico a partir de CHI y $RfPO_4$.
- ✚ Estudiar la fotodegradación sensibilizada de 3OHBz por el CP ($CHI-RfPO_4$).
- ✚ Estudiar la fotodegradación sensibilizada de 3OHBz por $RfPO_4$.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 - REACTIVOS Y SOLVENTES

4.1.1 - Solventes

Agua tridestilada.

Buffer Ácido acético/Acetato de sodio (AcH/AcNa).

Ácido acético 99,5% (AcH). Glacial – Pro análisis. Cicarelli.

Acetato de sodio (AcNa). Granular. Cicarelli. Mallinekrodt.

4.1.2 - Compuesto de estudio

1,2,4 – Trihidroxibenceno 99% (3OHBz). Aldrich.

4.1.3 - Compuestos de referencia

Furfuril alcohol (FFA) 98%. Aldrich.

Furfuril acetato (FFAc) 99%. Aldrich.

4.1.4 - Sensibilizadores

Riboflavina – 5 – PO₄ (RfPO₄). Aldrich.

Rosa de bengala (RB). Aldrich.

4.1.5 - Otros compuestos

Chitosan (CHI). Aldrich.

Hidróxido de sodio. Lentejas. Cicarelli.

Superóxido dismutasa (SOD). Sigma.

1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDAC). Sigma.

4.2 – SÍNTESIS DEL CP (CHI-RfPO₄)

Para modificar el polímero con el sensibilizador se pesó 1 g de CHI y se lo agregó a 100 mL de una solución AcH 1% (pH= 2,97). Luego se dejó en agitación continua hasta que se disolvió el CHI. Una vez disuelto, se agregó NaOH (~ 1M), hasta alcanzar un pH de 5,8 agitándolo constantemente.

Por otro lado, se disolvieron en agua 0,0376 g de RfPO₄ y 0,15 g de EDAC, y se lo dejó reaccionar durante 20 minutos aproximadamente a temperatura ambiente agitando constantemente (Solución A).

Una vez transcurrido este tiempo, se agregó la solución A, a la solución de CHI, agitando suavemente hasta que se observó una solución homogénea de color amarillo. Luego a esta solución se la dejó reposar durante 12 hs sin agitar en la oscuridad.

Transcurrido este tiempo se agregó NaOH (~ 1M), hasta alcanzar un pH de 7,6 agitándolo constantemente hasta que la solución se tornó viscosa, y precipitó.

Posteriormente, se filtró con un papel de filtro de banda azul utilizando una bomba de vacío, el mismo se lavó varias veces con agua tridestilada hasta no obtener decoloración del mismo. Luego se secó a temperatura ambiente en un desecador aproximadamente durante 24 hs.

Posteriormente, se llevó a una estufa a una temperatura de 100°C para poder eliminar la mayor cantidad de agua absorbida por el polímero y finalmente, se lo dispuso a un desecador conectado a una bomba de vacío, hasta que se obtuvo el CP CHI-RfPO₄ seco.

4.3 - SOLUCIONES

La concentración del sustrato varió según la experiencia a realizar.

Cuando se realizaron las experiencias de fotólisis sensibilizadas, las soluciones fueron preparadas en el momento, con absorbancias entre 0,3 y 0,5 en el máximo de absorción de cada uno de los sensibilizadores.

Para la determinación de consumo de sustrato se utilizó una concentración de 3×10^{-4} M de 3OHBz, utilizando como sensibilizadores el CHI-RfPO₄, RfPO₄ en buffer AcH/AcNa 0,05 M y RB en solución acuosa.

Para la determinación de consumo de oxígeno, la concentración utilizada fue $2,5 \times 10^{-4}$ M de 3OHBz, utilizando los mismos sensibilizadores y medios.

Todas las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente, y cada una de las experiencias se realizó por duplicado, y en algunos casos por triplicado.

4.4 - EQUIPAMIENTO Y METODOLOGÍA

Los espectros de absorción se tomaron en un espectrómetro Agilent 8453. El sistema óptico del espectrofotómetro se muestra en la Figura 1.

Su fuente de radiación consiste en una combinación de una lámpara de descarga de deuterio para el rango de longitudes de onda de UV (ultravioleta) y una lámpara de wolframio para el rango de longitudes de onda visible y de SWNIR (onda corta del infrarrojo cercano). La imagen del filamento de la lámpara de wolframio se enfoca en la abertura de descarga de la lámpara de deuterio mediante un diseño especial de la lámpara con acceso posterior que permite combinar ópticamente ambas fuentes luminosas y compartir un eje común con respecto a la lente de la fuente. La lente de la fuente forma un único haz luminoso colimado. El haz pasa a través del área del obturador/filtro de corrección de dispersión luminosa y a continuación, a través de la muestra hasta el lente y la rendija del espectrógrafo. En el espectrógrafo, la luz se dispersa sobre una matriz de diodos mediante una red de difracción holográfica. Esto permite un acceso simultáneo a toda la información de longitudes de onda, utilizando este equipo se logró un aumento sustancial de la velocidad a la que pueden adquirir espectros^{18,44}.

La fuente de radiación utilizada para el rango de longitudes de onda de UV es una lámpara de deuterio con una abertura a través de la cual pasa la luz. Como consecuencia de la descarga de plasma en un gas de deuterio de baja presión, la lámpara emite luz en el rango de longitudes de onda comprendido entre 190 y 800 nm. La fuente de radiación utilizada para el rango de longitudes de onda visibles y SWNIR es una lámpara de wolframio de bajo ruido. Esta lámpara emite luz a través del rango de longitudes de onda comprendido entre 370 y 1100 nm.

La combinación de dispersión y representación de imágenes espectrales se consigue utilizando una red de difracción holográfica cóncava. Ésta dispersa la luz sobre la matriz de diodos a un ángulo proporcional a la longitud de onda.

La matriz de fotodiodos es el núcleo del espectrógrafo⁴⁹. Se trata de una serie de 1024 fotodiodos y circuitos de control individuales grabados sobre un chip semiconductor, con un rango de longitudes de onda comprendido entre 190 y 1100 nm, el intervalo de muestreo nominal es de 0,9 nm.

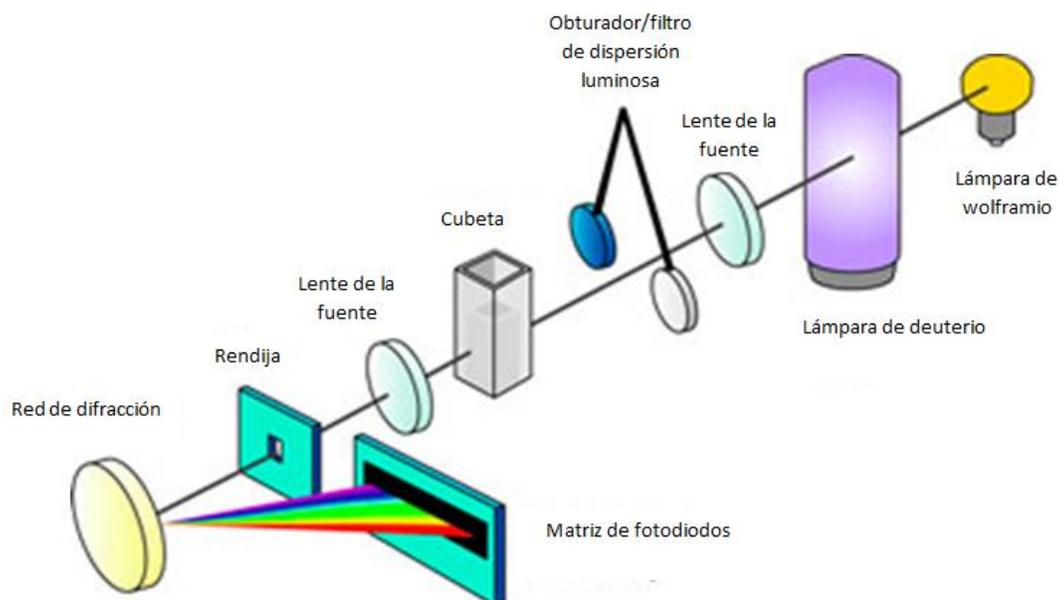


Figura 1 - Sistema óptico del espectrofotómetro.

4.4.1 - Experiencias de fotólisis de estado estacionario

Fotólisis sensibilizada

La fotólisis degradativa del contaminante se realizó utilizando CHI-RfPO₄ en buffer AcH/AcNa 0,05 M.

También se realizó la degradación fotosensibilizada utilizando RfPO₄ en buffer AcH/AcNa 0,05 M y Rosa de Bengala (RB) en medio acuoso.

Las medidas de fotooxidación en condiciones estacionarias con fuente de irradiación continua, se realizaron irradiando con luz visible soluciones acuosas del 3OHBz

en presencia del sensibilizador. Las mediciones fueron por consumo de oxígeno y de sustrato, las cuales se realizaron de la siguiente manera:

Consumo de oxígeno: Las medidas se realizaron en un equipo de fotólisis montado en el laboratorio (Figura 2). El mismo consta de las siguientes partes:

- ✓ Lámpara de cuarzo halógena.
- ✓ Filtro térmico.
- ✓ Lente convexo.
- ✓ Filtro de corte.
- ✓ Electrodo de oxígeno.
- ✓ Muestra.
- ✓ Agitador.

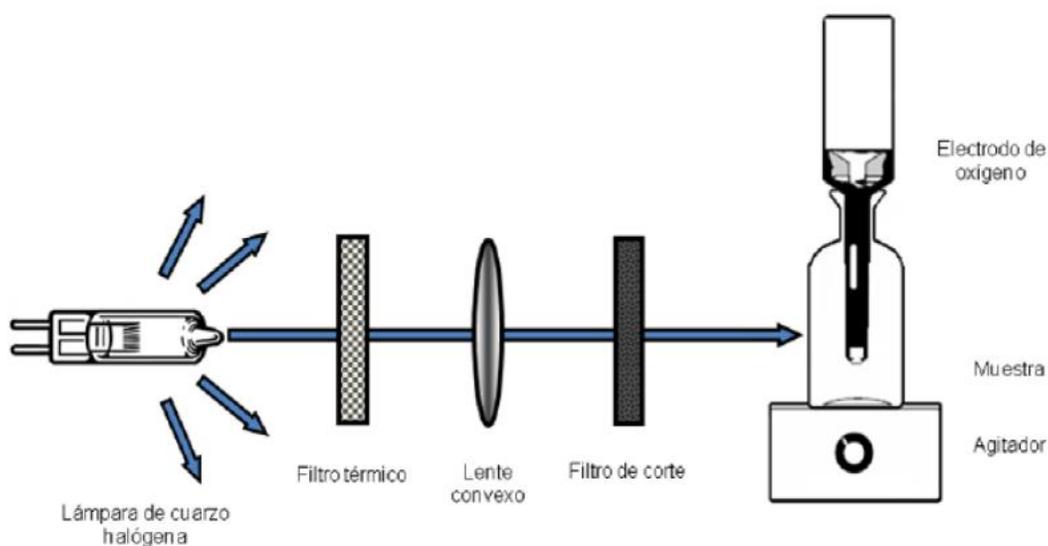


Figura 2 - Diagrama del equipo de consumo de oxígeno.

Como fuente de irradiación continua se utilizó una lámpara de cuarzo halógena con filamento de tungsteno de 150 W (OSRAM XENOPHOT HPLX 64640) focalizada en el recipiente que contiene el electrodo de oxígeno, y cuyo espectro de emisión describe una curva suave y continua que abarca todo el espectro visible e infrarrojo cercano, emitiendo también parte de radiación UV.

Se utilizó un filtro de corte de 361 nm cuando se utilizó RfPO_4 , CHI-RfPO_4 y de 457 nm cuando se utilizó RB, es decir, que solo permite el paso de radiación de longitudes

de onda superiores a las mencionadas. Este procedimiento asegura que el único compuesto capaz de absorber la luz irradiada es el sensibilizador.

Además, el fotolizador cuenta con lentes convexas con la finalidad de focalizar en un área pequeña, la emisión dispersa de la lámpara.

El electrodo específico para oxígeno disuelto que se emplea es un electrodo de oxígeno ThermoOrion97-08 acoplado a un pH-metro Orion 720. Este es un dispositivo polarográfico que consiste de un par de electrodos de plata polarizador y un electrolito, separados de la muestra por una membrana permeable a los gases. El oxígeno difunde a través de la membrana del electrodo y es reducido a iones hidroxilo en el cátodo de plata.

La corriente que fluye entre el cátodo y el ánodo es directamente proporcional al nivel de oxígeno fuera de la membrana. La corriente producida por la reducción del oxígeno es convertida a voltaje de manera tal que la señal de salida del electrodo puede ser utilizada por un medidor de pH para proveer una lectura directa de ppm de O₂ en la escala de pH.

El rango de detección de este electrodo es de 0 ppm a 14 ppm. La temperatura óptima de trabajo puede variar de 15 a 35°C (entre dichas temperaturas, la precisión del electrodo es de $\pm 0,05$ ppm).

Se trabaja bajo agitación continua para garantizar la homogeneidad de la solución y la incidencia lumínica durante toda la experiencia⁵⁰.

Consumo de sustrato: en las experiencias de fotólisis estacionarias por consumo de sustrato monitoreada por Espectroscopía UV–visible se empleó un espectrofotómetro Agilent 8453 en modo cinético con un porta celda que consta con agitación magnética, especialmente diseñado para facilitar la toma de espectros de absorción a lo largo del tiempo de fotólisis (Figura 3)⁵¹. Dicho porta celda posee como fuente de iluminación 2 lámparas LED de colores intercambiables de manera tal de lograr la absorción de luz únicamente por el colorante.

Cuando se trabajó con RB, se colocaron LEDs verdes, mientras que cuando se trabajó con RfPO₄ y CHI-RfPO₄ se utilizaron LEDs azules.



Figura 3 - Imágenes del portacelda diseñado para de consumo de sustrato.

4.5 - MÉTODOS CINÉTICOS DE ANÁLISIS

Se realizó la experiencia utilizando como sensibilizador RfPO_4 y CHI-RfPO_4 en solución buffer AcH/AcNa 0,05 M, para establecer la participación de diferentes EROs en la fotodegradación sensibilizada del 3OHBz, utilizando un electrodo de oxígeno descrito anteriormente (Figura 2).

Para determinar la intervención de $\text{O}_2^{\bullet-}$ en una solución sensibilizada con RfPO_4 y CHI-RfPO_4 , se realizó consumo de oxígeno en condiciones aeróbicas de fotoirradiación estacionaria en ausencia y presencia del inhibidor superóxido dismutasa (SOD).

Además, se realizó la experiencia utilizando como sensibilizador RB en medio acuoso para determinar la posible interacción reactiva del $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ con el sustrato y a partir de los datos experimentales determinar la constante de velocidad reactiva (k_r).

Para realizar esta experiencia se procedió a la irradiación sensibilizada del compuesto de estudio y de una referencia conocida como es el furfuril alcohol (FFA) para consumo de oxígeno, que posee un valor de k_r de $1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en agua⁵², y furfuril acetato (FFAc) para consumo de sustrato, que posee un valor de $8,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en agua¹⁸.

La constante de velocidad reactiva de consumo de oxígeno (k_r) fue obtenida a partir de la relación de las pendientes de los gráficos de $\text{Ln}[\text{O}_2]/[\text{O}_2]_0$ vs tiempo en función del tiempo de irradiación y $\text{Ln}[3\text{OHBz}]/[3\text{OHBz}]_0$. Este método fue descrito por primera vez por Foote y Ching y compara las pendientes de los gráficos de primer orden para el

consumo del 3OHBz y de la referencia (R) en un dado tiempo de irradiación;**Error!**
Marcador no definido..

En las condiciones de trabajo, se cumple que la concentración del sustrato es igual a la concentración de la referencia, de manera que la relación de las pendientes es la relación de las constantes de velocidad.

Esto se expresa como:

$$\text{Pendiente (Q) / Pendiente (R) = } k_r \text{ (Q) / } k_{rR} \text{ (R)} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Pendiente (Q) y pendiente (R) son las pendientes de los gráficos de primer orden de consumo de oxígeno por Q y el compuesto de referencia.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 - CARACTERIZACIÓN DEL 3OHBz. COMPUESTO DE ESTUDIO

Se determinó el espectro de absorción UV del sustrato en buffer AcH/AcNa 0,05 M (pH= 4,76), utilizando una cubeta de cuarzo de paso óptico de 1 cm. El espectro de absorción muestra un máximo de absorción en la zona UV a 288 nm.

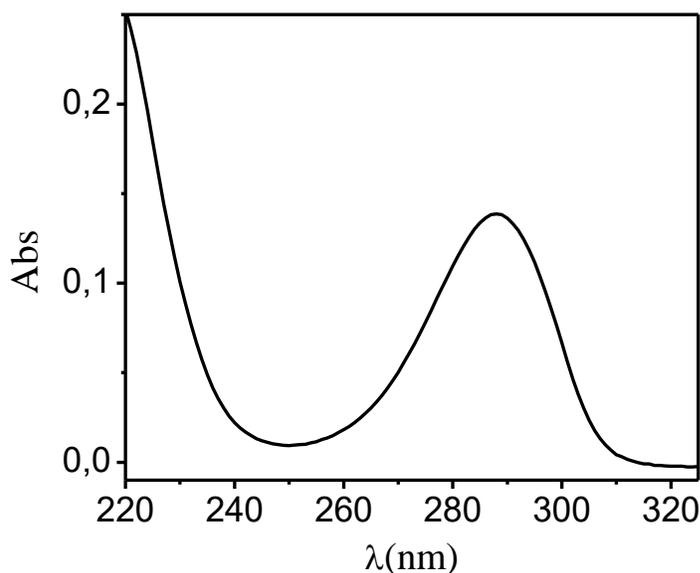


Figura 1 - Espectro de absorción de 3OHBz.

Además, se determinó el coeficiente de extinción molar (ϵ) de 3OHBz en buffer AcH/AcNa 0,05 M, registrando los espectros de absorción a diferentes concentraciones del sustrato (Figura 2-a) empleando la Ley de Lambert-Beer⁵³.

A partir de esto, se graficó la absorbancia a la longitud de onda máxima (288 nm) en función de la concentración del 3OHBz (Figura 2-b), de la pendiente de dicho gráfico se obtuvo $\epsilon \cdot b$ siendo $\epsilon = 2337 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 288 nm.

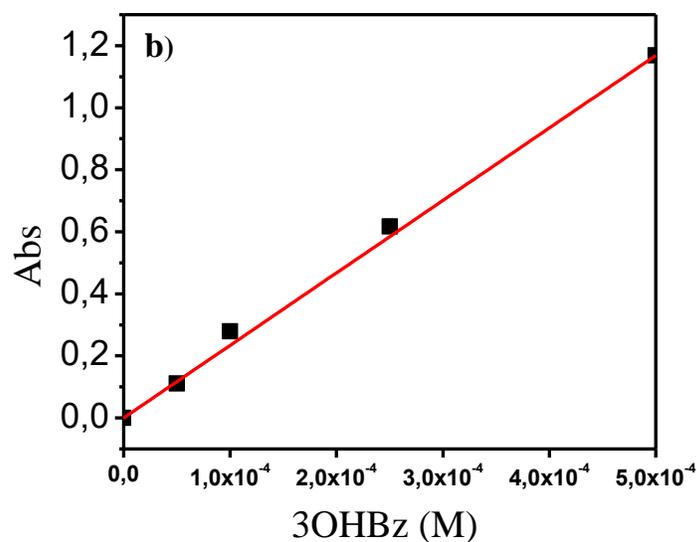
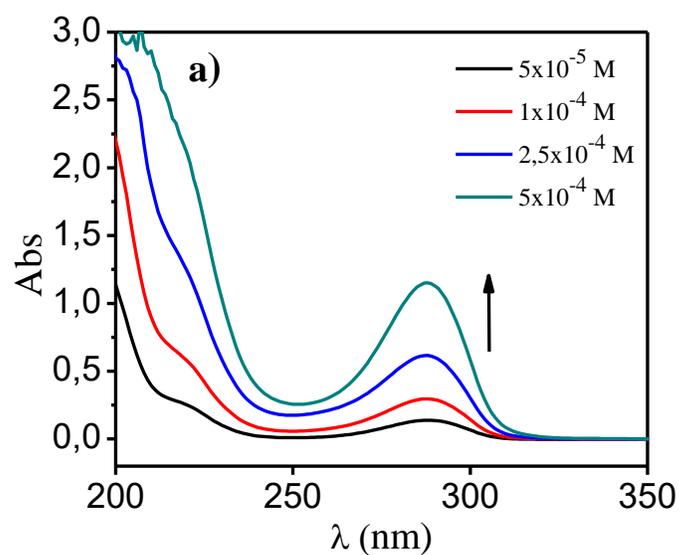


Figura 2 - a) Espectros de absorción de 3OHBz a diferentes concentraciones, en buffer AcH/AcNa 0,05 M. **b)** Absorbancia a $\lambda = 288$ nm en función de la concentración molar de 3OHBz.

5.2 – CHI-RfPO₄ (CP)

De acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.2 – SÍNTESIS DEL CP CHI-RfPO₄ de Materiales y Métodos, luego de realizar la filtración al vacío, el precipitado que se obtuvo se muestra en la Figura 3 y Figura 4:



Figura 3 - Filtración utilizando bomba de vacío.

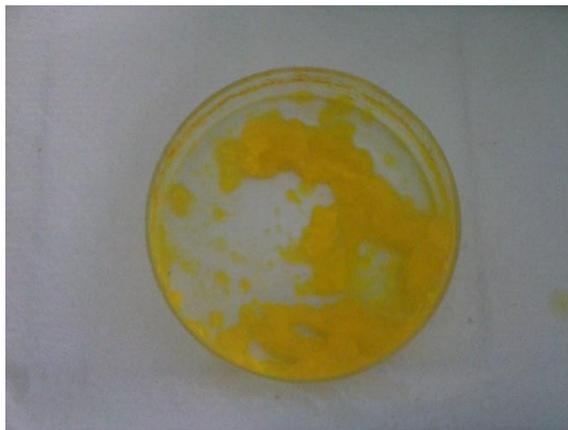


Figura 4 - Precipitado: CHI-RfPO₄

Al realizar los sucesivos lavados, no se observó en el filtrado presencia de RfPO₄, lo que podría indicar que el sensibilizador se unió químicamente al polímero.

Además, el CP obtenido tiene el mismo color que el sensibilizador (amarillo). Si el sensibilizador no se hubiese unido químicamente al polímero, el color que se hubiera observado sería blanco, ya que este es el color de CHI.

Luego de secarse en un desecador y eliminar toda el agua absorbida por golpes de temperatura a 100°C en estufa hasta obtener peso constante, finalmente se obtuvo el CP seco (Figura 5).

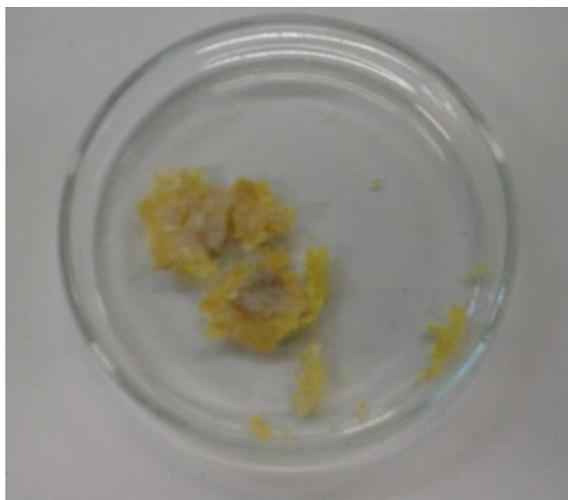


Figura 5 - CHI-RfPO₄.

Por otra parte se caracterizó el CP por espectroscopía FTIR como se observa en la Figura 6:

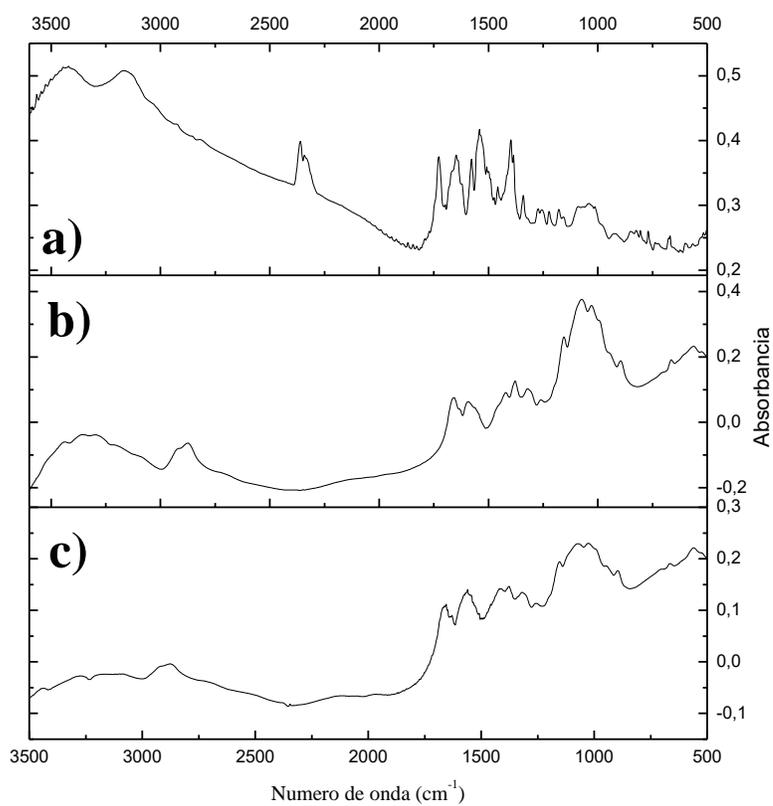


Figura 6 – Espectros de FTIR de a) RfPO₄; b) CHI; c) CHI-RfPO₄

De acuerdo al espectro FTIR de la Figura 6, no se pudo identificar la banda correspondiente al enlace Fosfamida la cual se encuentra en 960 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} ^{54,55}, ya que se superpone con las bandas correspondientes a amida secundaria (estiramiento en tensión del doble enlace C=O a 1662 cm^{-1} y flexión N-H a 1560 cm^{-1}) presente en RfPO₄ y quitosano; grupo fosfato (estiramiento asimétrico del enlace P-OH a 1015 cm^{-1} y 905 cm^{-1} , vibración de tensión P=O a 1091 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} , y estiramiento asimétrico del enlace P-O a 1150 cm^{-1}) presente en RfPO₄; alcohol (vibraciones de deformación O-H a 1300 cm^{-1}) y las bandas correspondiente a la flexión C-H (1400 cm^{-1}), pero considerando el entrecruzador utilizado, podemos suponer que se genera un enlace entre RfPO₄ y quitosano de fosforamidato vía EDAC, entre el grupo fosfato de RfPO₄ y la amina de quitosano⁵⁶.

5.3 – CARACTERÍSTICAS DEL CP

A continuación se presentan la posible estructura química del CP y su correspondiente espectro de absorción.

a)

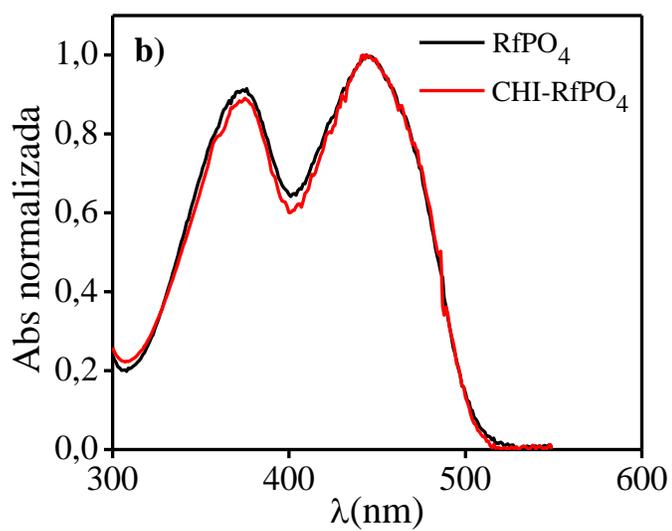
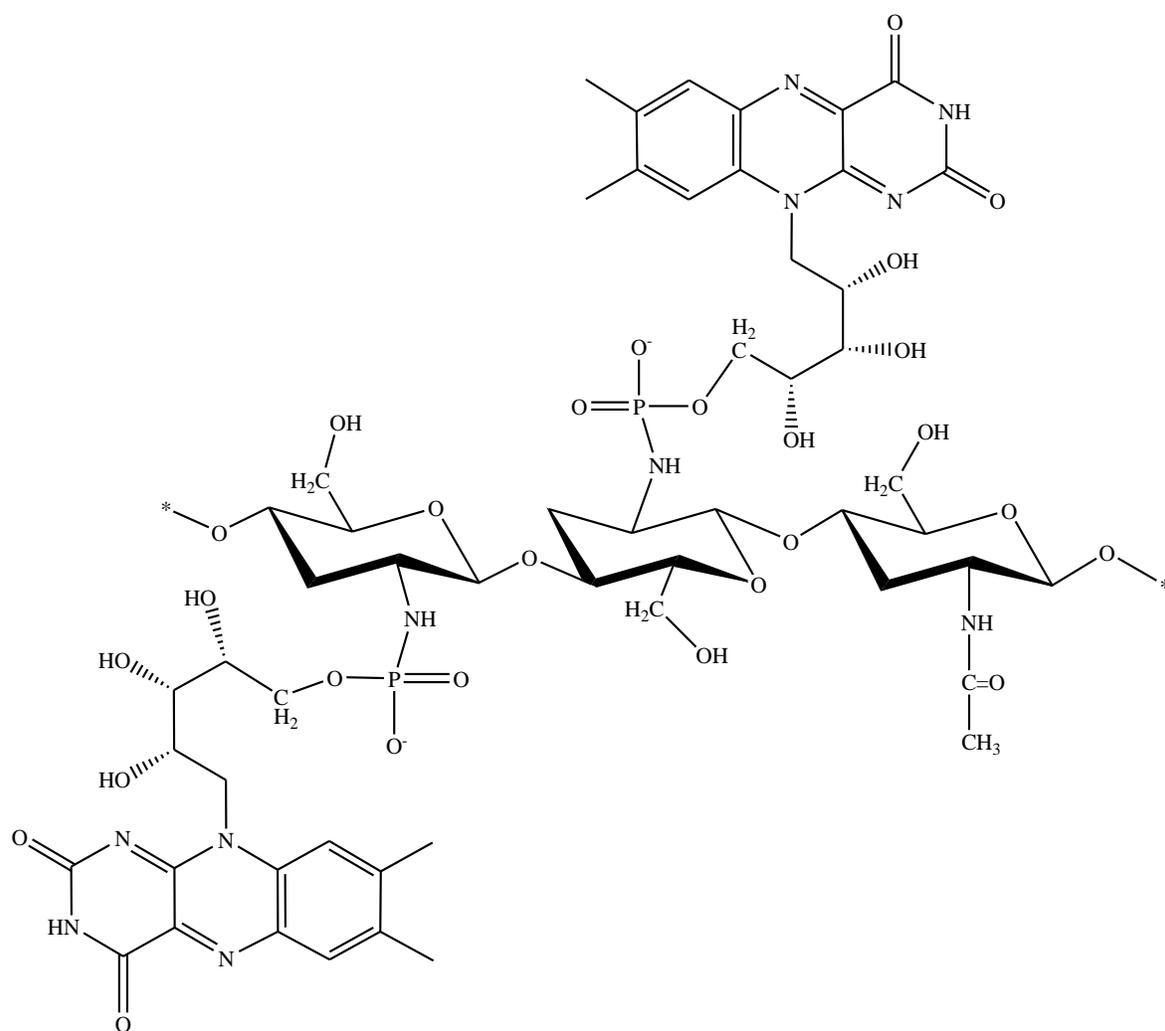


Figura 7 - a) Estructura química de CHI-RfPO₄; **b)** Espectro de absorción en una solución buffer AcH/AcNa 0,05 M de RfPO₄ y CHI-RfPO₄.

Con respecto al espectro de absorción UV-visible del CP se observa en la Figura 7 que no presenta diferencias cualitativas respecto al espectro de absorción de RfPO₄.

5.4 - FOTODEGRADACIÓN SENSIBILIZADA DEL 3OHBz

Utilizando como sensibilizador CHI-RfPO₄ y RfPO₄ e irradiando con radiación visible el compuesto de estudio, 3OHBz, se observaron cambios en los espectros de absorción (Figura 8 y Figura 10).

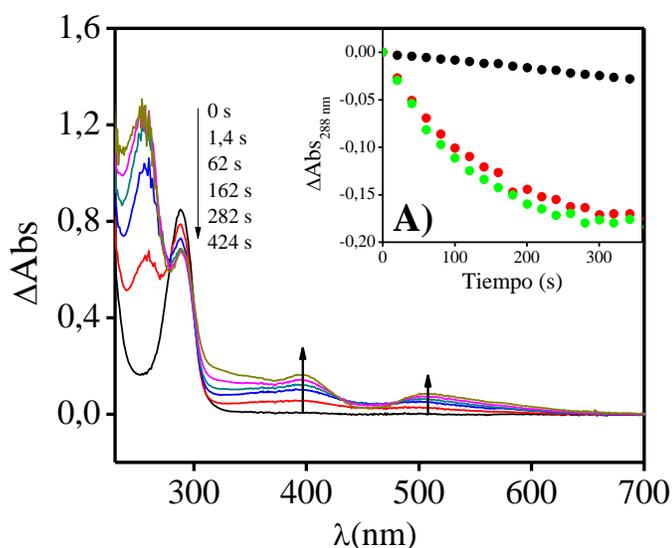


Figura 8 - Evolución de los espectros de absorción de 3OHBz más CHI-RfPO₄ vs CHI-RfPO₄ en función del tiempo de fotólisis, en buffer AcH/AcNa 0,05 M. Abs_{445nm} CHI-RfPO₄ = 0,36. $[3OHBz] = 3 \times 10^{-4}$ M. Gráfico inserto: Cambios de absorción a 288 nm en función de tiempo de irradiación para (●) CHI-RfPO₄, (●) 3OHBz + CHI-RfPO₄ y (●) 3OHBz + CHI-RfPO₄ + SOD. $[SOD] = 1 \times 10^{-8}$ M.

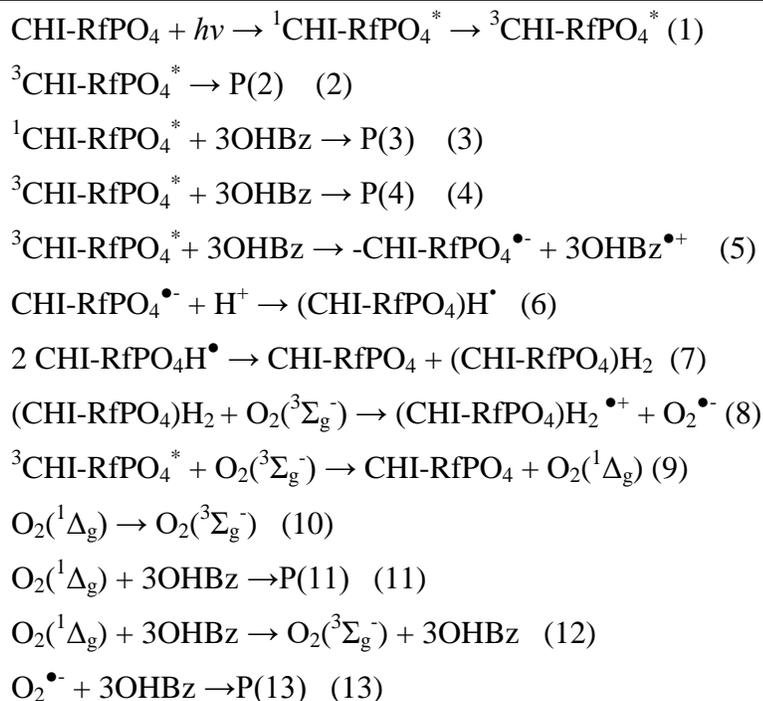


Figura 9 - Posibles procesos en la fotólisis sensibilizada de 3OHBz con CHI-RfPO₄.

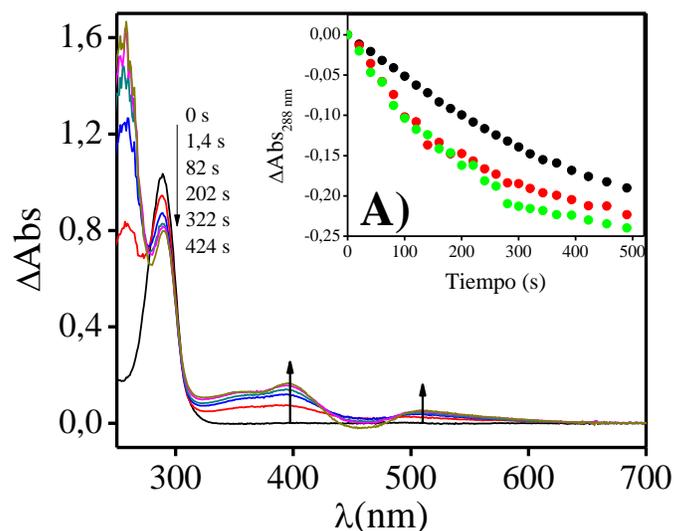


Figura 10 - Evolución de los espectros de absorción de 3OHBz + RfPO₄ vs RfPO₄ en función del tiempo de fotólisis en buffer AcH/AcNa 0,05 M. Abs_{445nm} RfPO₄ = 0,32. [3OHBz]=3x10⁻⁴ M. Se utilizó como blanco RfPO₄. Gráfico inserto: Cambios de absorción en función de tiempo del tiempo de fotólisis para: (●) RfPO₄, (●) 3OHBz + RfPO₄ y (●) 3OHBz + RfPO₄ + SOD. [SOD] = 1x10⁻⁸ M.

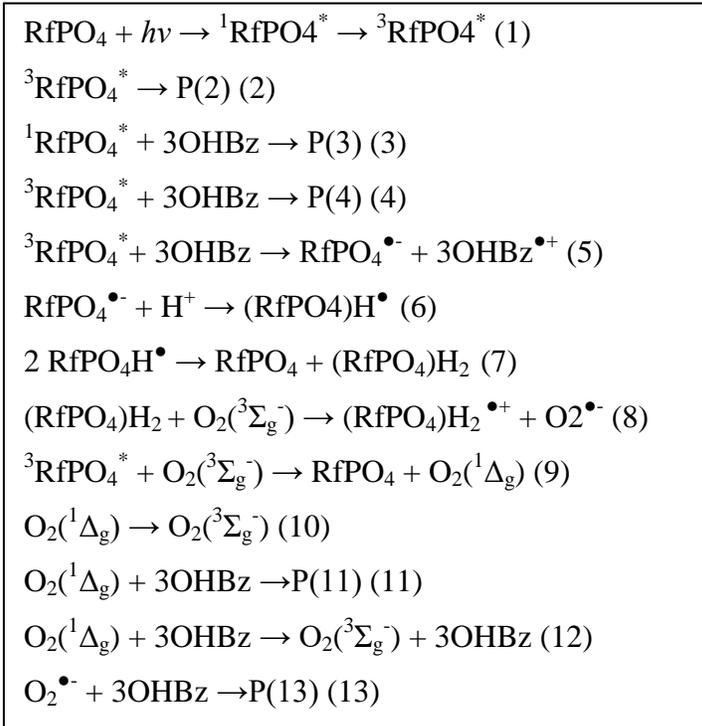


Figura 11 - Posibles procesos en la fotólisis sensibilizada de 3OHBz con RfPO₄.

Los espectros mostrados en las Figuras 8 y 10 demuestran que la fotoirradiación de una mezcla de 3OHBz + CHI-RfPO₄ y 3OHBz + RfPO₄ en buffer AcH/AcNa 0,05 M produce cambios espectrales. La absorción a 288 nm del sustrato varía con el tiempo de fotólisis presentando velocidades diferentes (Figura 8 – gráfico inserto (A) y Figura 10 – gráfico inserto (A)). Por lo tanto, 3OHBz probablemente se degrada debido a la posible participación de las EROs fotogeneradas por CHI-RfPO₄ y RfPO₄ (O₂(¹Δ_g) y/o O₂^{•-}) o por procesos de transferencia de electrones donde participa los estados excitados (¹CHI-RfPO₄^{*}, ¹RfPO₄^{*} y/o ³CHI-RfPO₄^{*}, ³RfPO₄^{*}). Estos procesos se encuentran representados por un posible mecanismo descrito en las Figuras 9 y Figura 11.

Realizando las experiencias con SOD, no se observaron cambios significativos en las velocidades de degradación del 3OHBz, por lo tanto la reacción O₂^{•-} + 3OHBz → P(13) (reacción 13) de las Figuras 9 y 11, no estaría ocurriendo.

Por otra parte, se observa a mayor tiempo de fotólisis la aparición de bandas en la región del UV-visible entre 400 y 500 nm. Estas bandas corresponden a fotoproductos que podrían ser compuestos quinónicos y también derivados hidroxiquinónicos⁷.

Además de la experiencia de consumo de sustrato se realizaron las experiencias de consumo de oxígeno.

En las Figuras 12 y 13, se observan los consumos de oxígeno utilizando el 3OHBz en presencia de CHI-RfPO₄ y RfPO₄ en ausencia y presencia del inhibidor SOD.

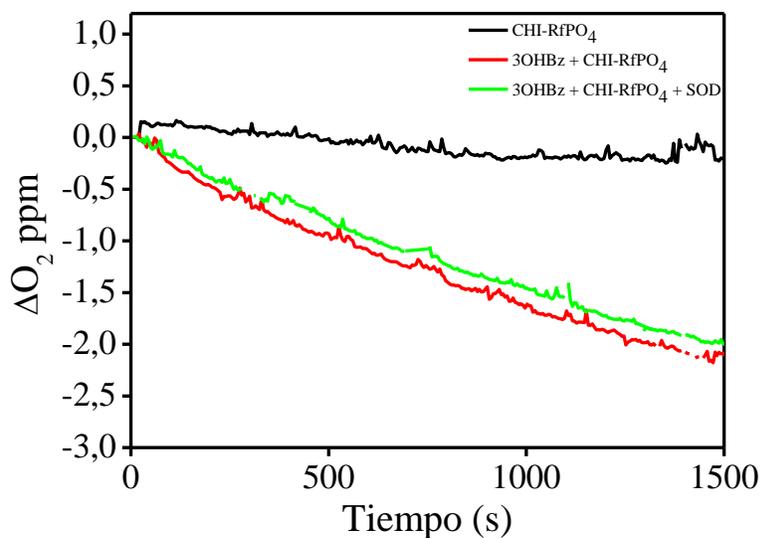


Figura 12 - Consumo de oxígeno por 3OHBz en función del tiempo de fotólisis en ausencia y presencia de SOD 1×10^{-8} M. Sensibilizador: CHI-RfPO₄. $[3\text{OHBz}] = 2,5 \times 10^{-4}$ M. $\text{Abs}_{445\text{nm}} \text{CHI-RfPO}_4 = 0,37$.

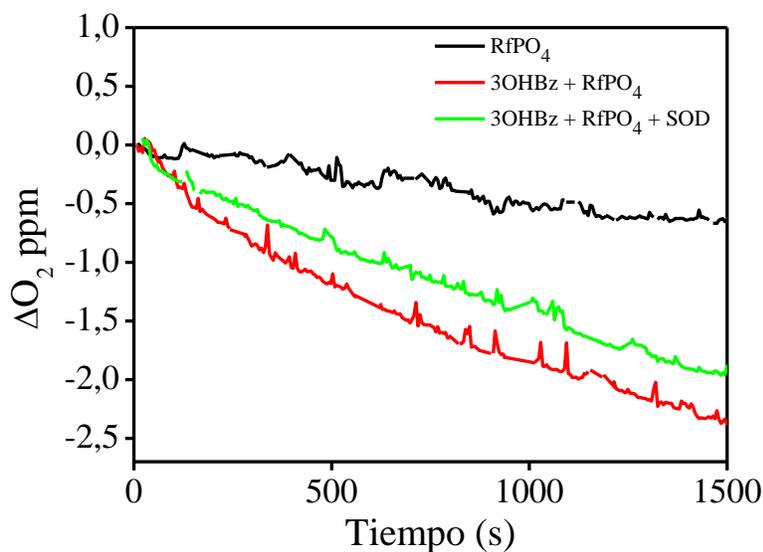


Figura 13 - Consumo de oxígeno por 3OHBz en función del tiempo de fotólisis en ausencia y presencia de SOD 1×10^{-8} M. Sensibilizador: RfPO₄. $[3\text{OHBz}] = 2,5 \times 10^{-4}$ M. $\text{Abs}_{445\text{nm}} \text{RfPO}_4 = 0,37$.

Se observa en las Figuras 12 y 13 diferencias en las velocidades de consumo de oxígeno entre 3OHBz en CHI-RfPO₄ y CHI-RfPO₄, como así también entre el 3OHBz en RfPO₄ y RfPO₄. Los resultados indican que 3OHBz se degrada, como también fue observado en la experiencia de fotólisis sensibilizada por consumo de sustrato.

Las velocidades de consumo de oxígeno del 3OHBz se vieron afectadas cuando se utilizó SOD, observándose una disminución de la velocidad de la misma. Esta disminución en la velocidad de consumo de oxígeno se atribuye a la reacción de dismutación que produce SOD sobre O₂^{•-}, sin embargo estas diferencias no son significativas, por lo tanto la reacción de degradación del 3OHBz no es producida por O₂^{•-}.

La disminución en la velocidad de consumo de oxígeno, fue menor cuando se utilizó CHI-RfPO₄ (Figura 12) en comparación con RfPO₄ (Figura 13). La diferencia marcada puede deberse a la presencia del resto del polisacárido en el derivado CHI-RfPO₄, ejerciendo un tipo de protección en la degradación mediada por O₂^{•-}.

Por otra parte, para determinar la participación de O₂(¹Δ_g), se realizaron las experiencias de consumo de sustrato y consumo de oxígeno utilizando como sensibilizador RB, ya que éste genera O₂(¹Δ_g) con un rendimiento cuántico en agua de 0,7⁴⁵. En ambas experiencias se utilizaron compuestos de referencia para determinar la constante de velocidad de desactivación reactiva de O₂(¹Δ_g) por 3OHBz.

En las Figuras 14 y 16, se observa el consumo de sustrato y de oxígeno respectivamente.

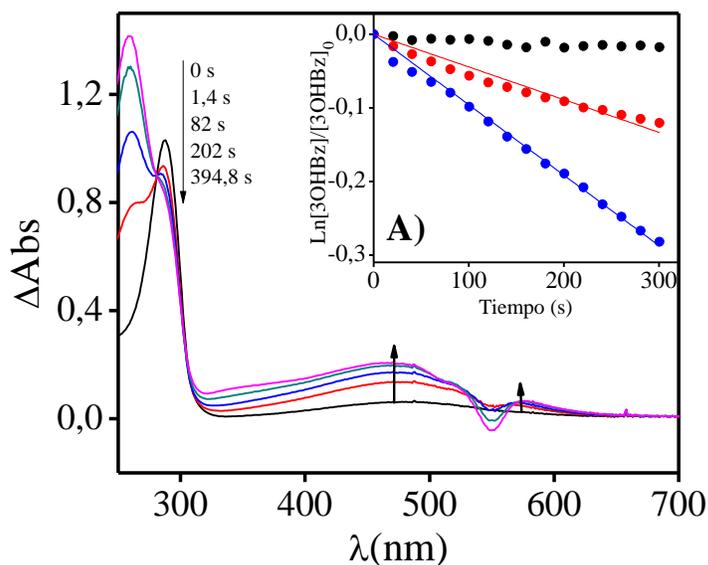


Figura 14 - Evolución de los espectros diferencia de absorción de 3OHBz más RB vs RB, en función del tiempo de fotólisis medio acuoso, Abs_{550nm} RB= 0,5 y $[3OHBz]= 2,5 \times 10^{-4} M$. Gráfico inserto: Cambios de absorción en función del tiempo de fotólisis para (●) RB, (●) 3OHBz + RB, (●) FFAc + RB.

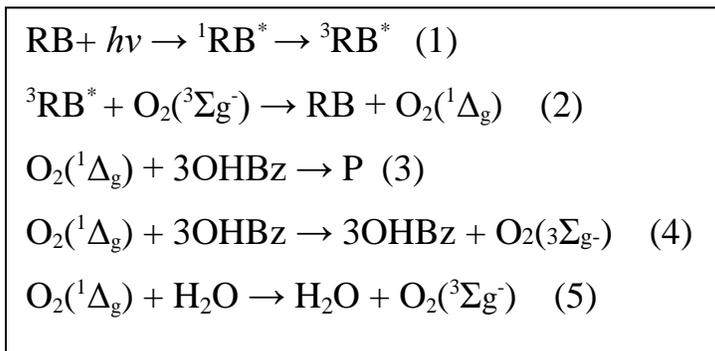


Figura 15 - Posibles procesos en la fotólisis sensibilizada de 3OHBz con RB en medio acuoso.

En la Figura 14 se muestran los cambios espectrales de 3OHBz más RB en medio acuoso en función del tiempo de fotólisis y en el gráfico inserto (A) los cambios de primer orden de consumo de RB, 3OHBz más RB y el compuesto de referencia utilizado FFAc

más RB. A medida que transcurre el tiempo de fotólisis el máximo de absorción a 288 nm decae, indicando la degradación del 3OHBz. Es posible que los cambios observados en el espectro de absorción se deban a la fotodegradación de 3OHBz debido a que los cambios del RB son muy bajos (inserto (A) de la Figura 13).

A partir de las pendientes de FFAc y 3OHBz, del gráfico inserto (A) de la Figura 14 y $k_r(\text{FFAc}) = 8,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, se determinó $k_r(3\text{OHBz})$, mediante la Ecuación 1 descrita en Materiales y Métodos, $\text{Pendiente}(Q)/\text{Pendiente}(R) = k_r(Q)/k_{rR}(R)$, siendo el valor obtenido de $k_r(3\text{OHBz}) = 3,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ que corresponde a la reacción 3 de la Figura 15.

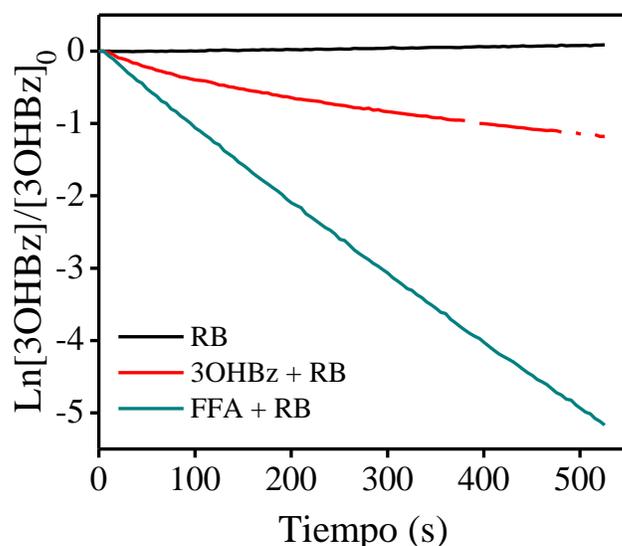


Figura 16 - Consumo de oxígeno por 3OHBz en función del tiempo de fotólisis. Sensibilizador: RB. $[3\text{OHBz}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$. $\text{Abs}_{550 \text{ nm}} \text{RB} = 0,50$.

En la experiencia de consumo de oxígeno se observa que 3OHBz en RB consume oxígeno durante la irradiación (Figura 16). A partir de la $k_r(\text{FFA}) = 1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y de las relaciones de pendientes de la Figura 16, mediante la Ecuación 1 descrita en Materiales y Métodos, $\text{Pendiente}(Q)/\text{Pendiente}(R) = k_r(Q)/k_{rR}(R)$, se determinó un valor de $k_r(3\text{OHBz}) = 2,8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

De acuerdo a los valores de k_r obtenidos, estos no presentan diferencias significativas, por lo tanto, estaría participando $^1\text{O}_2$ en la degradación del 3OHBz.

6. CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos y discutidos en este trabajo final de grado demuestran lo siguiente:

- ✚ Se demostró que se puede modificar un polímero con un sensibilizador.
- ✚ La utilización de un sistema CP representa una ventaja frente a los sensibilizadores comúnmente utilizados, ya que mediante un cambio en el valor del pH es posible retirar el colorante del medio de reacción.
- ✚ Se observó en las experiencias realizadas, que RfPO₄ se va degradando, pero el CP se degrada a una velocidad menor que el sensibilizador, por lo tanto el CHI ejerce un efecto protector sobre RfPO₄. Esto representa una ventaja ya que es mejor sensibilizador en comparación con los sensibilizadores comúnmente utilizados.
- ✚ CHI-RfPO₄ y RfPO₄ son capaces de sensibilizar la degradación del 3OHBz.
- ✚ 3OHBz reacciona con O₂(¹Δ_g) generado por estos sensibilizadores.

Como conclusión general, este CP podría tener una gran aplicación en sistemas de degradación de efluentes antes de ser desechados al medio ambiente, debido a las características antes mencionadas, este CP puede ser reciclado fácilmente.

7. REFERENCIAS

-
- ¹ P Wong-Wah-Chung, S. Rafqah, G. Voyard, M. Sarakha (2007). “Photochemical behaviour of triclosan in aqueous solutions: kinetic and analytical studies”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **191**, 201-208.
- ² María Jesús Muñoz Peña (2016). “Eliminación de contaminantes parabenos en agua mediante procesos físicos, químicos y electroquímicos”. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Química Física. Universidad de Extremadura.
- ³ M. A. Khan, A. M. Ghouri (2011). “Environmental pollution: Its effects on life and its remedies”. *Journal of Arts, Science & Commerce*, **2**, 276–285.
- ⁴ L. M. L. Nollet (2009). Handbook of Pesticides, CRC Press. NY, USA.
- ⁵ D. Vione, M. Minella, V. Maurino, C. Minero (2014). “Indirect Photochemistry in Sunlit Surface Waters: Photoinduced Production of Reactive Transient Species”. *Chemistry A European Journal Review*, **20**, 10590–10606.
- ⁶ R. Grover, A. J. Cessna (1991). “Environmental Chemistry of Herbicides”. 2. Cap. 6. CRC Press, Boca Raton, FL.
- ⁷ G. V. Ferrari, M. E. Andrada, J. Natera, V. A. Muñoz, M. P. Montaña, C. Gambetta, M. L. Boiero, M. A. Montenegro, W. A. Massad, N. A. García (2014). “The employment of a removable chitosan-derivatized polymeric sensitizer in the photooxidation of polyhydroxylated water-pollutants”. *Photochemistry and Photobiology*, **90**, 1251–1256.
- ⁸ L. F. Fieser, M. Fieser (1948) Química Orgánica. Ed. Atlante, México.
- ⁹ M. J. Moreno-Vásquez, E. L. Valenzuela-Buitimea, M. Plascencia-Jatomea, J. C. Encinas-Encinas, F. Rodríguez-Félix, S. Sánchez-Valdes, E. CarinaRosas-Burgos, V. M. Ocaño-Higuera, A. Z. Graciano-Verdugo (2017). “Functionalization of chitosan by a free radical reaction: Characterization, antioxidant and antibacterial potential”. *Carbohydrate Polymers*, **155**, 117-127.
- ¹⁰ K. Xing, X. Zhu, X. Peng, S. Qin (2015). “Chitosan antimicrobial and eliciting properties for pest control in agriculture: a review”. *Agronomy for Sustainable Development*, **35**, 569–588.
- ¹¹ A. Mustafa, E. Cadar (2015). “Pharmaceutical Uses of Chitosan in the Medical Field”. *European Journal of Interdisciplinary Studies*, **3**, 35-40.
- ¹² A. P. Martínez-Camacho, M. O. Cortez-Rocha, J. M. Ezquerra-Brauer, A. Z. Graciano-Verdugo, F. Rodríguez-Félix, M. M. Castillo-Ortega, M. S. Yepiz (2010). “Chitosan

composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties”. *Carbohydrate polymers*, **82**, 305–315.

¹³ H. Wondraczek, A. Kotiaho, P. Fardim, T. Heinze (2011). “Photoactive Polysaccharides”. *Carbohydrate polymers*, **83**, 1048–1061.

¹⁴ J. Wang, C. Chen (2014). “Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides”. *Bioresource Technology*, **160**, 129-141.

¹⁵ Y. Luo, Q. Wang (2013). “Recent Advances of Chitosan and Its Derivatives for Novel Applications in Food Science”. *Journal of Food Processing & Beverages*, **1**, 1-13.

¹⁶ J. P. Escalada, A. Pajares, J. Gianotti, A. Biasutti, S. Criado, P. Molina, W. Massad, F. Amat-Guerri, N. A. García (2011). “Photosensitized degradation in water of the phenolic pesticides bromoxinil and dichlorophen in the presence of ribofavin, as model of their natural photodescomposition in the Environment”. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 466–472.

¹⁷ R. Vinu, S. Poliseti, G. Madras (2010). “Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds”. *Chemical Engineering Journal*, **165**, 784-797.

¹⁸ E. A. Gatica (2016). “Estudio de los mecanismos de fotodegradación directa y sensibilizada de contaminantes acuáticos”. Tesis doctoral en Cs. Químicas. Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

¹⁹ B. Gillham, D. K. Papachristodoulou, J. H. Thomas (1997). “Biochemical Basis of Medicine”. Third Edition, Butterworth-Heinemann, London.

²⁰ F. Xu, X. Song, G. Sheng, H. Luo, W. Li, R. Yao, H. Yu (2015). “Vitamin B₂-Initiated Hydroxyl Radical Generation under Visible Light in the Presence of Dissolved Iron”. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**, 1756–1763.

²¹ A. Pajares, M. Bregliani, M. P. Montaña, S. Criado, W. Massad, J. Gianotti, N. A. García (2010). “Visible-light promoted photoprocesses on aqueous gallic acid in the presence of riboflavin. Kinetics and mechanism”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **209**, 89-94.

²² S. Kouras-Hadef, A. Amine-Khodja, S. Halladja, C. Richard (2012). “Influence of humic substances on the riboflavin photosensitized transformation of 2,4,6-trimethylphenol”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **229**, 33-38.

-
- ²³ D. G. Fresnadillo. “Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones”. Lab. de Fotoquímica Aplicada. Madrid.
- ²⁴ C Hu, Y Chen (2015). “Biomolecule-compatible chemical bond-formation and bond-cleavage reactions induced by visible light”. *Tetrahedron Letters*, **56**, 884-888.
- ²⁵ D. Bellus (1978). “Singlet Oxygen. Reaction with organic compounds and polymers” (Ed. by B. Ranby and J.F. Rabek). John Wiley & Sons. New York, 61–110.
- ²⁶ R. H. Young, D.R. Brewer (1978). “Singlet Oxygen. Reaction with organic compounds and polymers” (Ed. by B. Ranby and J.F. Rabek). John Wiley & Sons. New York, 36–48.
- ²⁷ A. A. Gorman (1992). “Advances in photochemistry” (Ed. by D. H. Volman, G. S. Hammond and D. C. Neckers). John Wiley & Sons. New York, 17, 217–274.
- ²⁸ P. R. Ogilby (2010). “Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun”. *Chemical Society Reviews*, **39**, 3181–3209.
- ²⁹ A. P. Schaap, K. A. Zaklika (1979). “1,2-Cycloaddition reactions of singlet oxygen, in Singlet Oxygen” (H. H. Wasserman and R. W. Murray, eds.), Academic Press, New York, 173–242.
- ³⁰ P. D. Bartlett (1979) “The 1,2-dioxetanos, in Singlet Oxygen, Wasserman e Murray”. R. W., eds., Academic Press, New York.
- ³¹ K. Gollnick, H. J. Kuhn (1979). “Ene-reactions with singlet oxygen, in Singlet Oxygen” (H. H. Wasserman, and R. W. Murray, eds.), Academic Press, New York, 287–427.
- ³² N. J. Turro (1979). “Modern Molecular Photochemistry”. Benjamin/Cumming, Menlo Park, cap. 14, 594–602.
- ³³ I. Kurk (1998). “Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species”. *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, 2, parte 1, 14-15.
- ³⁴ M. Insinska-Rak, M. Sikorski (2014). “Riboflavin Interactions with Oxygen—A Survey from the Photochemical Perspective”. *Chemistry A European Journal Minireview*, **20**, 1-13.
- ³⁵ I. B. Afanas'ev (1989). “Superoxide ion: chemistry and biological implications”. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- ³⁶ M. Hayyan, M. A. Hashim, I. M. AlNashef (2016). “Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications”. *Chemical reviews*, **116**, 3029–3085.

-
- ³⁷ A. D. Bokare, W. Choi (2014). “Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes”. *Journal of Hazardous Materials*, **275**, 121–135.
- ³⁸ J. L. Wang, L. J. Xu (2012). “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application”. *Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **42**, 251-325.
- ³⁹ M. A. Quiroz, E. R. Bandala, C. A. Martínez-Huitle (2011). “Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media”. *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*.
- ⁴⁰ H. Ikai, K. Nakamura, M. Shirato, T. Kanno, A. Iwasawa, K. Sasaki, Y. Niwano, M. Kohno (2010). “Photolysis of Hydrogen Peroxide, an Effective Disinfection System via Hydroxyl Radical Formation”. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, **54**, 5086–5091.
- ⁴¹ C. S. Foote (1979). “Singlet oxygen”. Eds. Wasserman H. H., Murray R. W., Academic Press, New York, 139.
- ⁴² S. N. Criado (1997). “Fotooxidaciones sensibilizadas de compuestos de importancia biológica” Tesis doctoral en Ciencias Químicas.
- ⁴³ A. Reynoso (2016) “Empleo de Química Sustentable en la Eliminación de Contaminantes Acuáticos. Estudio Cinético Mecanístico sobre la Fotodegradación del Triclosan.” Tesis Doctoral en Cs. Químicas. Río Cuarto, Córdoba, Argentina.
- ⁴⁴ E. Reynoso (2013). “Cinética y mecanismo de la fotodegradación de antibióticos. Implicancias microbiológicas” Tesis Doctoral en Cs. Químicas. 2013.
- ⁴⁵ X. Wang, Y. Zeng, Y. Zheng, J. Chen, X. Tao, L. Wang, Y. Teng (2011). “Rose Bengal-Grafted Biodegradable Microcapsules: Singlet-Oxygen Generation and Cancer-Cell Incapacitation”. *Chemistry A European Journal*, **17**, 11223–11229.
- ⁴⁶ D. Juretic, H. Kusic, D. D. Dionysiou, A. L. Bozic (2013). “Environmental aspects of photooxidative treatment of phenolic compounds”. *Journal of Hazardous Materials*, **262**, 377-386.
- ⁴⁷ G. Leston (2010). “Polyhydroxy) benzenes”. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- ⁴⁸ M. I. Gutiérrez, A. T. Soltermann, F. Amat-Guerri, N. A. García (2000). “Kinetics of the dye-sensitized photooxidation of trihydroxybenzenes”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **136**, 67–71.

-
- ⁴⁹ Agilent 8453 Sistema de Espectroscopía UV – Visible (2003). Guía de usuario. Ed 10.
- ⁵⁰ Orion Oxygen Electrode Instruction Manual (2003). Thermo Electron Corporation.
- ⁵¹ W. A. Massad, Y. Barbieri, M. Romero, N.A. García (2008). “Vitamin B2 – sensitized photo-oxidation of Dopamine”. *Photochemistry and photobiology*, **84**, 1201–1208.
- ⁵² M. González, M. L. Tereschuk, S. Criado, E. Reynoso, C. Challier, M. B. Agüero, L. Luna, G. Ferrari, M. P. Montaña, N. A. García (2016). “The activity of propolis in the scavenging of vitamin B2-photogenerated ROS”. *Redox Report Communications in Free Radical Research*, **20**, 246-253.
- ⁵³ Daniel C. Harris (2001). “Análisis químico cuantitativo”. 2da edición.
- ⁵⁴ Z. Li, P. Wei, Y. Yang, Y. Yan, D. Shi (2014). “Synthesis of a hyperbranched poly(phosphamide ester) oligomer and its high-effective flame retardancy and accelerated nucleation effect in polylactide composites”. *Polymer Degradation and Stability*, **110**, 104-112.
- ⁵⁵ T. Nguyen, S. Chang, B. Condon, R. Slopek, E. Graves, M. Yoshioka-Tarver (2013). “Structural Effect of Phosphoramidate Derivatives on the Thermal and Flame Retardant Behaviors of Treated Cotton Cellulose”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 4715–4724.
- ⁵⁶ T. Nguyen, S. Chang, B. Condon, R. Slopek, E. Graves, M. Yoshioka-Tarver (2013). “Structural Effect of Phosphoramidate Derivatives on the Thermal and Flame Retardant Behaviors of Treated Cotton Cellulose”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 4715–4724.