

**OXIDACIÓN DE *p*-NITROFENOL USANDO TiO<sub>2</sub>-ADENOSINA MONOFOSFATO****OXIDATION OF *p*-NITROPHENOL USING TiO<sub>2</sub>-ADENOSIN MONOPHOSPHATE**CARLOS F. RIVAS<sup>1,2</sup>, OSWALDO NÚÑEZ<sup>2</sup>, RONALD VARGAS<sup>3</sup><sup>1</sup>Universidad de Oriente, Núcleo de Monagas, Laboratorio de Química Ambiental, Maturín, Venezuela, <sup>2</sup>Universidad Simón Bolívar, <sup>3</sup>Laboratorio de Físicoquímica Orgánica y Química Ambiental, <sup>3</sup>Laboratorio de Electroquímica, Caracas, Venezuela. E-mail: crivas@udo.edu.ve**RESUMEN**

La superficie del dióxido de titanio se modificó con los nucleótidos Adenosina 3'-monofosfato (AMP'3) y Adenosina 5'-monofosfato (AMP'5). La adsorción de los nucleótidos se ajustó al modelo de adsorción de Langmuir, determinando que la condición más apropiada para modificar el TiO<sub>2</sub> fue a pH neutro. Los espectros UV-Visibles por Reflectancia Difusa e Infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada demostraron que ocurrió la quimisorción de los nucleótidos sobre el TiO<sub>2</sub> (anatasa). Los nuevos catalizadores (TiO<sub>2</sub>-nucleótidos) aumentaron la fotodegradación del *p*-nitrofenol en un amplio intervalo de pH al compararlo con el dióxido de titanio precursor. La mayor fotoactividad se generó al utilizar los nuevos fotocatalizadores en la degradación del *p*-nitrofenol a pH = 6, obteniendo altos valores para las constantes de reacción de *pseudo* primer orden (0,0254 min<sup>-1</sup> y 0,0244 min<sup>-1</sup> para el TiO<sub>2</sub>-AMP'3 y TiO<sub>2</sub>-AMP'5, respectivamente). Para todos los pH se presentó la siguiente tendencia de fotodegradación: TiO<sub>2</sub>-AMP'3 ≅ TiO<sub>2</sub>-AMP'5 > TiO<sub>2</sub>. Al aplicar el modelo de Langmuir-Hinshelwood se determinó que la contribución del factor cinético asociado a la reacción superficial gobierna la fotodegradación del contaminante.

**PALABRAS CLAVE:** TiO<sub>2</sub> anatasa, fotodegradación, *p*-nitrofenol, nucleótido.**ABSTRACT**

The surface of TiO<sub>2</sub> was modified with the nucleotides adenosine 3'-monophosphate (AMP'3) and Adenosine 5'-monophosphate (AMP'5). The adsorption of nucleotides was adjusted to Langmuir's adsorption model, determining that the optimal condition for TiO<sub>2</sub> modification was at neutral pH. UV-Visible Diffuse Reflectance and IR Attenuated Total Reflectance spectra show that the chemisorption of nucleotides take place on TiO<sub>2</sub> anatase. The new catalysts (TiO<sub>2</sub>-nucleotide) improved the photodegradation of *p*-nitrophenol in a wide range of pH as compared with the titanium dioxide precursor. Most photoactivity was generated by using the new photocatalytic in the degradation of *p*-nitrophenol at pH = 6, obtaining high values for the *pseudo* first order kinetic constant (0.0254 min<sup>-1</sup> and 0.0244 min<sup>-1</sup> for TiO<sub>2</sub>-AMP'3 and TiO<sub>2</sub>-AMP'5, respectively). For all pH, the trend obtained for the photodegradation was: TiO<sub>2</sub>-AMP'3 ≅ TiO<sub>2</sub>-AMP'5 > TiO<sub>2</sub>. Langmuir-Hinshelwood kinetics shows that the contribution of the surface reaction rate governs the oxidation of the contaminant.

**KEY WORDS:** TiO<sub>2</sub> anatase, photodegradation, *p*-nitrophenol, nucleotide.**INTRODUCCIÓN**

La fotodegradación de diversos contaminantes orgánicos se ha investigado ampliamente en los últimos años (Nakata y Fujishima 2012). Se ha explorado la utilidad de los métodos fotocatalíticos en el tratamiento de aguas de desechos (Anpo 2000). De la amplia variedad de semiconductores, el TiO<sub>2</sub> aparece como el más ampliamente utilizado debido a su fotoestabilidad, no toxicidad e insolubilidad en agua (Dhananjeyan *et al.* 1997). Recientemente, se han reportado esfuerzos por entender el rol de la modificación de la superficie de varios materiales semiconductores (TiO<sub>2</sub>, CdS, ZnS, WO<sub>3</sub>, ZnO, entre otros) con diversos compuestos orgánicos que puedan deslocalizar a los portadores de carga, ya que en estos sistemas las mejoras en la eficiencia fotocatalítica han resultado ser representativas (Núñez *et al.* 2014).

Los nucleótidos son componentes de ácidos nucleicos,

específicamente son ésteres fosfático de nucleósidos. Están constituidos por un carbohidrato (desoxirribosa o ribosa), una base purínica o pirimidínica, y un grupo fosfato (Cox y Nelson 2006). Con respecto al uso de estos compuestos para la modificación de materiales semiconductores, se reportan los siguientes trabajos: Arora *et al.* (2007), realizaron estudios preliminares acerca de la interacción de nucleótidos tales como Adenosina 5'-monofosfato (AMP'5), Guanidina 5'-monofosfato (GMP'5), Citidina 5'-monofosfato (CMP'5) y Uridina 5'-monofosfato (UMP'5) con FeO. Los experimentos se efectuaron en un amplio intervalo de pH (4 - 9), determinando que la máxima adsorción se obtuvo a pH neutro. Adicionalmente, Arora y Kamaluddin (2007), reportaron la interacción de los nucleótidos, AMP'5, GMP'5, CMP'5 y UMP'5 con el ZnO. Encontraron que la adsorción de los nucleótidos sobre el ZnO se ajustó a la isoterma de adsorción de Langmuir y establecieron que la máxima adsorción se generó cuando el medio tenía un pH neutro. Cleaves *et al.*

(2010), estudiaron la adsorción de diferentes fragmentos derivados de ácidos nucleicos sobre la superficie del dióxido de titanio en su fase rutilo. Evaluaron la adsorción en un amplio intervalo de pH para distintos nucleótidos, nucleósidos y bases nitrogenadas. Deseaban comprender la forma en que podían estar unidos estos compuestos con la fase cristalina rutilo, encontrando el siguiente orden de adsorción: Nucleótidos > Nucleósidos > Nucleobases.

Se debe destacar que luego de lograr la modificación del material semiconductor con los compuestos orgánicos considerados, resulta necesario aplicar los catalizadores modificados en la degradación de compuestos contaminantes que representen un problema a resolver en el tema de tratamiento de efluentes. En este sentido, este trabajo de investigación se enfocó en evaluar la fotodegradación del contaminante *p*-nitrofenol empleando el semiconductor TiO<sub>2</sub> (Anatasa) modificado con los nucleótidos Adenosina 3'-monofosfato (AMP'3) y Adenosina 5'-monofosfato (AMP'5).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

El dióxido de titanio (Anatasa), 99%, fue provisto por Aldrich. La Adenosina 5'-monofosfato al 98% y la Adenosina 3'-monofosfato al 97% fueron obtenidos de Sigma.

### Modificación de la superficie del fotocatalizador

En primer lugar se obtuvieron las isotermas de adsorción de Langmuir (Rivas *et al.* 2014), colocando 200 mL de la solución del nucleótido a diferentes concentraciones (0,5-7 ppm) con 200 mg del TiO<sub>2</sub> al pH seleccionado en oscuridad y en agitación durante 48 horas. Posteriormente se midió la absorbancia y se calculó la concentración de cada solución al final del experimento, de esta forma se cuantificó la cantidad del nucleótido adsorbida por el fotocatalizador. El procedimiento se realizó a pH 3, 7 y 10. Para cada sistema se determinó el pH óptimo (en el cual se produjo la máxima adsorción) y se procedió a la preparación del nuevo fotocatalizador utilizando las condiciones de equilibrio.

### Caracterización de los catalizadores

Los espectros UV-Visible por Reflectancia Difusa se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Visible, Perkin Elmer, modelo Lambda 35 con esfera de integración de Reflectancia Difusa. Los espectros IR por Reflectancia Total Atenuada fueron adquiridos con un espectrómetro

IR con un accesorio ATR, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100.

### Experimento de fotodegradación del *p*-nitrofenol

Se empleó 200 mL de *p*-nitrofenol (18 ppm) y 200 mg de los semiconductores a estudiar. Las suspensiones se colocaron en un reactor cilíndrico de vidrio y se irradió en un Simulador Solar con una lámpara de Xenón de 10.00 W con radiación UV-B y UV-A (290-400 nm) de la casa Solar Ligth. La reacción se evaluó por 150 minutos. Cada muestra se filtró y en el líquido se midió la absorbancia a  $\lambda_{\max}$  del *p*-nitrofenol (400 nm a pH 8 y 320 nm a pH 3-6) con el fin de obtener la concentración del nitrocompuesto. Los experimentos se realizaron a pH 3, 6 y 8. Para cada sistema fotocatalítico se seleccionó el pH óptimo de acuerdo al mayor valor de la constante cinética de *pseudo* primer orden ( $k_{\text{obs}}$ ).

### Degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol a diferentes concentraciones iniciales

Se realizaron series de experimentos variando la concentración *p*-nitrofenol entre 18 y 5 mg/L, manteniendo fijo el pH y empleando los diferentes sistemas catalíticos (TiO<sub>2</sub>-solo y los modificados). La reacción se evaluó durante los primeros 20 minutos, tomando alícuotas a los 0, 2, 5, 7, 10, 15 y 20 minutos. Cada muestra se filtró y en el líquido se midió la absorbancia a una determinada  $\lambda_{\max}$  con la finalidad de obtener el valor de la concentración del *p*-nitrofenol. Los experimentos fueron realizados al pH óptimo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Modificación de la superficie del fotocatalizador

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de los nucleótidos (AMP'5 o AMP'3), mezclando 200 mL de soluciones de distintas concentraciones de los nucleótidos (0,5-7 ppm) con 200 mg de TiO<sub>2</sub> al pH seleccionado, con agitación y en oscuridad hasta que se alcanzó la concentración de equilibrio ( $C_{\text{eq}}$ ), la cual permanece constante en el tiempo. La Figura 1a muestra que la adsorción del AMP'5 sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> exhibe un comportamiento Langmuiriano, mientras que en la Figura 1b se observa la linealización del proceso de quimisorción, la cual permite cuantificar la capacidad máxima de adsorción ( $X_m$ ).

Los resultados experimentales evidenciaron (Tabla 1) que la máxima adsorción de los nucleótidos sobre el TiO<sub>2</sub>

se generó en un medio neutro, por lo tanto, se consideró al pH 7 como la condición ideal para garantizar el máximo recubrimiento sobre el TiO<sub>2</sub>. En todo el intervalo de pH evaluado, la Adenosina 5'-monofosfato se adsorbió en un grado ligeramente mayor que su isómero de posición Adenosina 3'-monofosfato. La diferencia en la adsorción

de los nucleótidos fue baja pero suficiente para establecer que la posición del grupo fosfato tiene influencia sobre la quimisorción. De forma preliminar, con base en la química superficial del TiO<sub>2</sub> y a la de los nucleótidos, se propone que la unión del nucleótido con el fotocatalizador sería por intermedio del grupo fosfato.

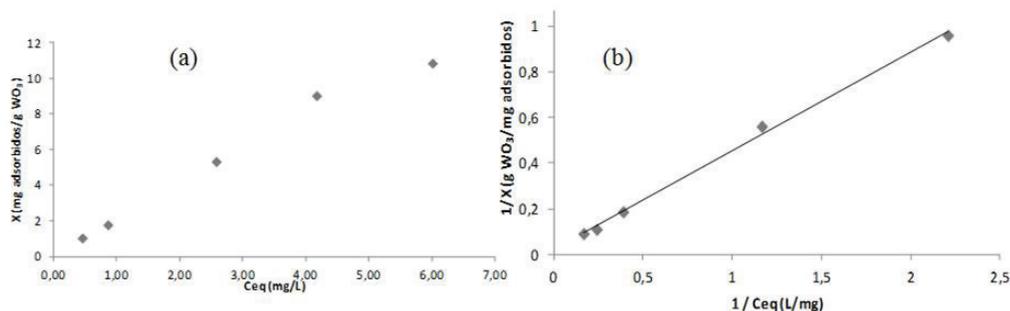


Figura 1. (a) Isotherma de adsorción de la Adenosina 5'-monofosfato (AMP'5) a pH 7. Modelo Langmuir; (b) Linealización de la adsorción del AMP'5, Langmuir tipo 2.

Tabla 1. Parámetros de adsorción extraídos del modelo de Langmuir.

Nucleótido	X <sub>m</sub> (mg nucleótido/g de TiO <sub>2</sub> )		
	pH 3	pH 7	pH 10
AMP'3	14,51	23,81	19,12
AMP'5	17,45	24,45	19,84

### Caracterización de los catalizadores

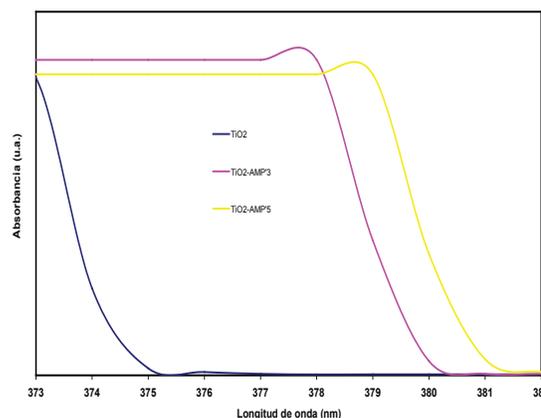
Una de las principales aplicaciones de la espectroscopia de UV/Visible por Reflectancia Difusa permite estudiar las posibles transiciones entre la banda de valencia y la de conducción, y así determinar la energía de la banda gap ( $E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) (López *et al.* 1992). Los sistemas TiO<sub>2</sub>-nucleótido preparados se caracterizaron mediante esta técnica. A partir de los espectros de la Figura 2 y utilizando un método de interpolación, se pudo obtener para cada una de las curvas los valores de la longitud de onda ( $\lambda$ ) que corresponden a la brecha de la banda gap (diferencia entre la energía de la banda de valencia y la de conducción,  $E_{gap}$ ). En la Tabla 2 se muestran los valores extraídos de la Figura 2, con la respectiva transformación del valor  $E_{gap}$  en electrón-Voltio (eV).

Para los catalizadores modificados se obtuvieron menores valores de la energía de la banda prohibida ( $E_{gap}$ ) al compararlos con el TiO<sub>2</sub>. Al examinar la Figura 2 y la Tabla 2 se observó claramente que la adsorción de los nucleótidos provocó un desplazamiento batocrómico con respecto al fotocatalizador precursor.

Este comportamiento evidencia que la sorción de los nucleótidos disminuye la energía de la banda gap ( $E_{gap}$ ) de

3,32 eV en el TiO<sub>2</sub> a 3,26 eV para el TiO<sub>2</sub>-AMP'5 ( $E_{gap} = 3,27$  eV para el TiO<sub>2</sub>-AMP'3), lo cual representa una prueba inequívoca acerca de la modificación química del TiO<sub>2</sub>.

Figura 2. Espectros UV/Visible por Reflectancia Difusa del TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-AMP'3 y TiO<sub>2</sub>-AMP'5.



La espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR en sus siglas en idioma inglés) es utilizada comúnmente para la caracterización de compuestos orgánicos adsorbidos sobre fotocatalizadores, un ejemplo común lo representa el TiO<sub>2</sub> (Rivas y Núñez 2012). En el espectro del TiO<sub>2</sub> (Fig. 3, imagen superior) se destaca una amplia banda centrada alrededor de los 3.500 cm<sup>-1</sup> la cual corresponde a las vibraciones de alargamiento del grupo hidroxilo ( $\nu_{OH}$ ). Hay una segunda banda cercana a los 1.600 cm<sup>-1</sup> que se puede asignar a la flexión ( $\delta_{OH}$ ) de las moléculas de H<sub>2</sub>O adsorbidas y/o al  $\delta_{OH}$  del Ti-OH. Por último, se presenta una amplia y fuerte banda entre 820-940 cm<sup>-1</sup> que contiene los modos de vibración de la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> (Cao *et al.* 2004).

Tabla 2. Energía de la banda prohibida ( $E_{\text{gap}}$ ) para los sistemas catalíticos.

Sistema	l (nm)	$E_{\text{gap}}^*$ (eV)
TiO <sub>2</sub>	374	3,32
TiO <sub>2</sub> -AMP'3	379	3,27
TiO <sub>2</sub> -AMP'5	380	3,26

$$* E_{\text{gap}} = (1240/\lambda) \text{ eV}$$

Los espectros Infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada del TiO<sub>2</sub>-AMP'3 y TiO<sub>2</sub>-AMP'5 (Fig. 3, imagen intermedia e inferior) presentan bandas similares, lo que implica que los isómeros del Adenosina monofosfato se adsorbieron del mismo modo sobre la superficie del óxido de titanio. En la Figura 3 (imagen intermedia e inferior) se exhibe una intensa y amplia banda de absorción entre 2.800 y 3.600 cm<sup>-1</sup> en la cual está solapada la vibración del alargamiento de los hidroxilos del fragmento del carbohidrato y del agua adsorbida, la vibración del alargamiento del enlace N-H del sustituyente exo-amino de la nucleobase y las vibraciones del C-H aromático y saturada (Ryczkowski 2001).

En el espectro de la Figura 3 (imagen intermedia e inferior) se presenta a 1.205 cm<sup>-1</sup> la vibración de alargamiento del enlace P-O, la cual presenta un desplazamiento con respecto a las encontradas para el AMP'3 y AMP'5 aislados (1.095 cm<sup>-1</sup>); este efecto se generó, al momento de la modificación, por la reacción de la superficie hidroxilada a pH 7 del TiO<sub>2</sub> con el grupo fosfato del nucleótido. Finalmente la banda centrada en 840 cm<sup>-1</sup> contiene la vibración de alargamiento del enlace Ti-O (Arora *et al.* 2007).

Con toda la información espectroscópica recolectada hasta este punto se propone que la unión del AMP'5 y AMP'3 con la superficie del óxido de titanio (Fig. 4) se generó por medio del grupo fosfato del nucleótido.

### Experimento de fotodegradación del *p*-nitrofenol

El estudio cinético abarcó la influencia del pH y la eficiencia del proceso de fotodegradación del PNP en presencia del TiO<sub>2</sub>-solo y modificado con los nucleótidos AMP'3 y AMP'5. Es aceptado que durante la irradiación del TiO<sub>2</sub> con radiación UV se generan huecos positivos ( $h^+$ ) que reaccionan con el agua adsorbida o iones oxhidrilos para formar radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ) que poseen un alto poder oxidante, el cual es capaz de oxidar cualquier tipo de contaminante orgánico.

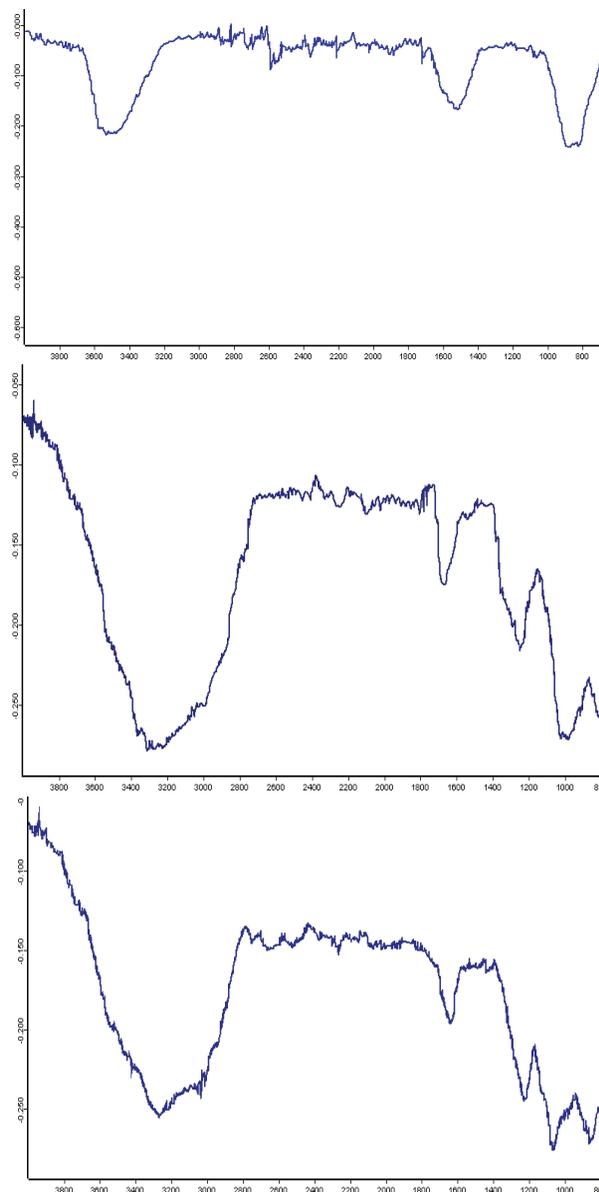


Figura 3. Espectros Infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada de los fotocatalizadores: superior = TiO<sub>2</sub>; intermedia = TiO<sub>2</sub>-AMP'3 e inferior = TiO<sub>2</sub>-AMP'5.

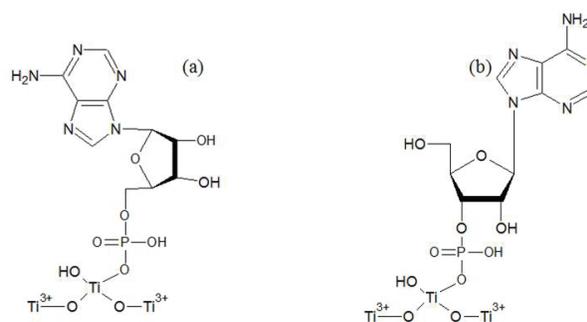


Figura 4. Estructuras propuestas para los sistemas TiO<sub>2</sub>-Nucleótido: a) AMP'5 y b) AMP'3.

Los resultados presentados en la Figura 5 muestran como se cuantificó la degradación fotocatalítica del *p*-Nitrofenol (PNP) utilizando TiO<sub>2</sub>-AMP'3 como fotocatalizador. En primer lugar se graficó [PNP] vs tiempo (min), luego se efectuó un ajuste de los datos a una cinética de primer orden graficando Ln[PNP] vs tiempo (min) y de la pendiente de la recta obtenida se extrajo el

valor asociado a la constante de reacción  $k_{obs}$ . Finalmente para calcular el  $t_{1/2}$  se usa la ecuación:  $t_{1/2} = \ln 2 / k_{obs}$ .

En la Tabla 4 se resume los valores de las constantes de velocidad de fotodegradación ( $k_{obs}$ ) del PNP para los diferentes sistemas catalíticos evaluados durante esta investigación, abarcando un amplio intervalo de pH (3-8).

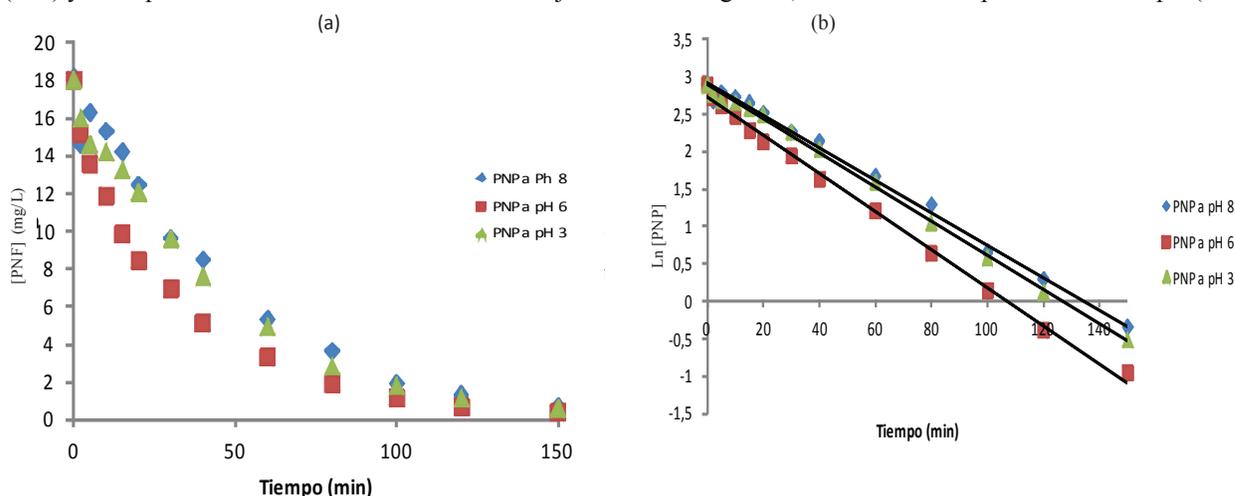


Figura 5. a) Variación de la concentración de *p*-nitrofenol en un amplio intervalo de pH, empleando 200 mg de TiO<sub>2</sub>-AMP'3. Intensidad de radiación promedio 19,68 μW/cm<sup>2</sup>. b) Ajuste de los datos a una cinética de primer orden.

Tabla 4. Constantes de velocidad para la fotodegradación del *p*-nitrofenol en función del pH.

Fotocatalizador	pH	$k_{obs}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$
TiO <sub>2</sub>	3	0,0228	30,40
	6	0,0148	46,83
	8	0,0138	50,23
TiO <sub>2</sub> -AMP'3	3	0,0233	29,75
	6	0,0254	27,29
	8	0,0216	32,09
TiO <sub>2</sub> -AMP'5	3	0,0230	30,14
	6	0,0244	28,41
	8	0,0207	33,49

Al evaluar los nuevos catalizadores se determinó que las modificaciones, en general, mejoraron la fotodegradación del PNP en un amplio intervalo de pH, al compararlo con el dióxido de titanio precursor. Adicionalmente, se efectuaron experimentos en el que se evaluó cada uno de los fotocatalizadores en ausencia de irradiación y otros ensayos en que se valoró la fotólisis del *p*-nitrofenol en ausencia de los fotocatalizadores, obteniendo en todos los casos una actividad de fotodegradación nula.

A pH 6 se generaron los más altos valores de  $k_{obs}$  para la degradación del PNP utilizando los catalizadores modificados, para el TiO<sub>2</sub>-AMP'3 el  $K_{obs}$  fue 0,0254 min<sup>-1</sup> mientras que para el nuevo fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-AMP'5 el  $K_{obs}$  fue 0,0244 min<sup>-1</sup>.

La  $k_{obs}$  de la oxidación fotocatalítica del PNF en todas las condiciones de pH evaluadas mantuvo la tendencia TiO<sub>2</sub>-AMP'3  $\cong$  TiO<sub>2</sub>-AMP'5. Esto demuestra que el efecto de la isomería de posición del grupo fosfato no afectó significativamente la actividad fotocatalítica de los nuevos catalizadores.

Para los nuevos fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-AMP'5 y TiO<sub>2</sub>-AMP'3 se determinó que los tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ), para la fotodegradación del PNP en todo el rango de pH evaluado, resultaron ser menores de 33,49 minutos. Alcanzando los  $t_{1/2}$  más bajos a pH 6 para el sistema TiO<sub>2</sub>-AMP'3 de 27,29 minutos y para el TiO<sub>2</sub>-AMP'5 de 28,41 minutos.

Para profundizar el estudio del proceso de degradación fotocatalítica del contaminante orgánico *p*-nitrofenol, se evaluó la contribución de las constantes cinéticas y de adsorción mediante la aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood. Se seleccionó el pH 6 debido a que las  $k_{obs}$  generadas resultaron ser las de mayor magnitud

en comparación con el resto de los pH estudiados.

### Efecto de la concentración inicial del *p*-nitrofenol. Modelo Langmuir- Hinshelwood (L-H)

Para culminar con el estudio cinético, se evaluó el efecto de la concentración inicial del *p*-nitrofenol sobre la velocidad de fotodegradación a pH 6 comparando los catalizadores TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-modificado. Se escogió esta condición de acidez para profundizar el estudio sobre el comportamiento cinético de la fotodegradación del nitrocompuesto, debido a que los primeros trabajos no mostraron diferencias significativas entre las constantes de velocidad observadas ( $k_{obs}$ ) para los nuevos fotocatalizadores. La concentración inicial del *p*-nitrofenol abarcó los valores comprendido entre 16 y 5 mg/L, con la idea de vincular los parámetros de Langmuir-Hinshelwood ( $k$  y  $K_{L-H}$ ) con las constantes de velocidad observadas ( $k_{obs}$ ).

La Figura 6 muestra, como ejemplo, la variación de la concentración del PNP ( $C_{inicial} = 10$  mg/L) en función del tiempo empleando el TiO<sub>2</sub> sin modificar como catalizador. El modelo de Langmuir-Hinshelwood propone utilizar la recta generada en los primeros 20 minutos de la gráfica y con la pendiente poder estimar la velocidad inicial ( $r_o$ ). El procedimiento se repitió para el resto de las concentraciones de PNP ensayadas y para todos los nuevos fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-Nucleótidos.

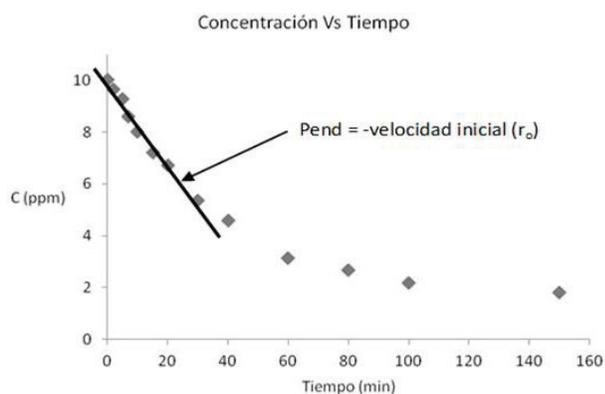


Figura 6. Determinación de la velocidad inicial a partir de 10 ppm de *p*-nitrofenol a pH 6 y TiO<sub>2</sub>. Intensidad de radiación promedio 19,68  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>.

Con los datos obtenidos para cada concentración y sistema catalítico, se realizó el ajuste lineal característico del modelo L-H. A partir del inverso de la velocidad inicial ( $1/r_o$ ) y del inverso de la concentración ( $1/[PNP]_o$ ), se obtuvieron los parámetros de L-H utilizando la ecuación:

$$-\frac{1}{r_o} = \frac{1}{kK_{L-H}} * \frac{1}{[PNF]_o} + \frac{1}{k}$$

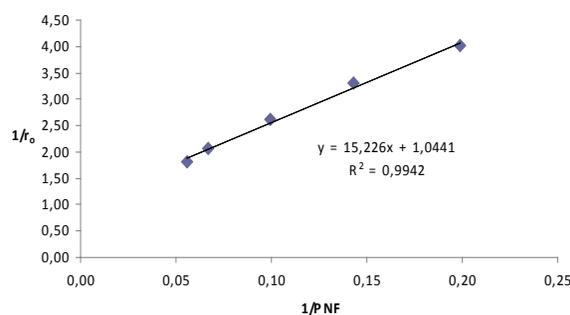


Figura 7. Gráfica de  $1/r_o$  vs  $1/PNF$  utilizando TiO<sub>2</sub>-AMP'3 a pH 6.

La Figura 7 muestra la linealización de los datos experimentales de acuerdo al modelo cinético de L-H para el sistema TiO<sub>2</sub>-AMP'3.

La linealidad de los datos experimentales expuestos en la Figura 7 confirma la validez del modelo de Langmuir-Hinshelwood. Este modelo sugiere que para iniciar la degradación de cualquier sustrato es imprescindible que se establezca el equilibrio de adsorción-desorción entre la superficie del semiconductor y la fase fluida. Así, una vez establecido este equilibrio comienza la degradación de la molécula mediante un mecanismo que involucra la reacción superficial entre los radicales hidroxilos y el compuesto orgánico, ambos adsorbidos.

Al aplicar el modelo de Langmuir-Hinshelwood, se obtuvo que el mayor valor de la constante de equilibrio de adsorción ( $K_{L-H}$ ) se generó para el óxido de titanio precursor. Este comportamiento era predecible debido a que los TiO<sub>2</sub>-modificados tienen una fracción de los sitios activos ocupados por nucleótidos y por lo tanto el proceso de adsorción del PNP sobre la superficie del semiconductor se hace más lento y en menos extensión.

Al evaluar la isomería de posición se comparan los catalizadores TiO<sub>2</sub>-AMP'5 y TiO<sub>2</sub>-AMP'3, se observó que el isómero 5 tiene un valor de  $K_{L-H}$  mayor con respecto al 3. Debido a que los fotocatalizadores modificados poseen aproximadamente el mismo recubrimiento (TiO<sub>2</sub>-AMP'5 = 24,45 mg nucleótido/g TiO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub>-AMP'3 = 23,81 mg nucleótido/g TiO<sub>2</sub>), entonces se puede inferir que la diferencia en la adsorción del PNP radica en el efecto estérico que ejerce la Adenina sobre los sitios activos adyacentes del fotocatalizador.

Al comparar las constantes cinéticas de degradación ( $k$ ) a pH 6 se encontró que el TiO<sub>2</sub>-AMP'3 > TiO<sub>2</sub>-AMP'5, lo que implica que la posición del grupo fosfato afecta la cinética del proceso. Se infiere que el nuevo fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-AMP'3, durante la irradiación, tendrá las cargas fotogeneradas ( $h^+$  y  $e^-$ ) disponibles

por tiempo más prolongado para promover la formación de los radicales •OH, quienes finalmente serán los que ataquen al PNP.

Los valores de  $k_{obs}$  no son comparables con el producto  $kK_{L-H}$ , debido a que el producto  $K_{L-H}[PNP]$  no resulta significativamente menor a la unidad, por tanto este hecho que evita que se pueda efectuar la aproximación  $k_{obs} = k * K_{L-H}$ . Por tanto, para este sistema se debe considerar que la constante de reacción de *pseudo* primer orden depende inversamente de la concentración del PNP según la relación L-H:  $k_{obs} = k * K_{L-H} / (1 + K_{L-H}[PNP])$ .

La fotodegradación del PNF está gobernada por la contribución del efecto cinético de la constante de degradación superficial ( $k$ ), mientras que el proceso de adsorción/desorción del contaminante no afecta determinadamente la tendencia de la constante de velocidad global ( $k_{obs}$ ) (Tabla 5).

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos de la fotodegradación del PNP utilizando distintos fotocatalizadores a pH 6.

Fotocatalizador	k (mg/L*min)	K (L/mg)	kK (min <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	0,300	0,326	0,098
TiO <sub>2</sub> -AMP*3	0,958	0,069	0,066
TiO <sub>2</sub> -AMP*5	0,909	0,076	0,069

## CONCLUSIONES

La adsorción de los nucleótidos sobre el TiO<sub>2</sub> se ajustó al modelo de Langmuir. Se determinó que el pH neutro fue la condición óptima para maximizar el recubrimiento de la superficie del semiconductor. Los espectros UV-Visibles y los IR demuestran que ocurrió la quimisorción de los nucleótidos sobre el TiO<sub>2</sub>. Los nuevos catalizadores TiO<sub>2</sub>-nucleótidos mejoraron la fotodegradación del *p*-nitrofenol en un amplio intervalo de pH, al compararlo con el precursor. La mayor fotoactividad se generó al utilizar los nuevos fotocatalizadores en la degradación del nitrocompuesto a pH 6. Al aplicar el modelo de Langmuir-Hinshelwood se determinó que la contribución del factor cinético ( $k$ ) gobierna la fotodegradación del contaminante.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANPO M. 2000. Utilization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in green chemistry. *Pure Appl. Chem.* 72(7):1265-1270.
- ARORA A, KAMALUDDIN A. 2007. Interaction of ribose nucleotides with zinc oxide and relevance in chemical evolution. *Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 298(3):186-191.
- ARORA A, TOMAR V, AARTI N, VENKATESWARARAO K, KAMALUDDIN A. 2007. Hematite-Water system on Mars and its possible role in the chemical evolution. *Int. J. Astrobiol.* 6(4):267-271.
- CAO Y, YANG W, CHEN Y, DU H, YUE P. 2004. Effect of chemisorbed surface species on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticulate films. *Appl. Surf. Sci.* 236(1-4):223-230.
- CLEAVES H, JONSSON C, SVERJENSKY D, HAZEN R. 2010. Adsorption of nucleic acid components on TiO<sub>2</sub>. *Astrobiology.* 10(3):311-323.
- COX M, NELSON D. 2006. *Lehninger Principles of Biochemistry.* 5<sup>th</sup> edition. Editorial Omega, Madrid, España, pp. 1216.
- DHANANJEYAN M, ANNAPOORANI R, RENGANATHAN R. 1997. A comparative study on the TiO<sub>2</sub> mediated photo-oxidation of uracil, thymine and 6-methyluracil. *J. Photochem. Photobiol. A- Chem.* 109(2):147-153.
- LÓPEZ T, SÁNCHEZ E, BOSCH P, MEAS Y, GÓMEZ R. 1992. FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub> sol-gel. *Mater. Chem. Phys.* 32(2):141-152.
- NAKATA K, FUJISHIMA A. 2012. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* 13(3):169-189.
- NÚÑEZ O, RIVAS C, VARGAS R. 2014. Photopotential decay delay on TiO<sub>2</sub> surface modified with *p*-benzaldehydes: Consequences and applications. *J. Phys. Org. Chem.* doi: 10.1002/poc.3312.
- RIVAS C, NÚÑEZ O. 2012. Evaluación de la fotodegradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol sobre la superficie modificada del TiO<sub>2</sub> con benzaldehidos disustituidos. *Catálisis.* 1:31-41.
- RIVAS C, NÚÑEZ O, LONGORIA F, GONZÁLEZ L. 2014. Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre el WO<sub>3</sub>. *Saber.* 26(1):43-49.
- RYCZKOWSKI J. 2001. IR spectroscopy in catalysis. *Catal. Today.* 68(4):263-381.