

Evaluación Fotocatalítica de Sílices Mesoporosas SBA-15 Modificadas con Mn y Ti: una Antesala al Ajuste Fino de Sus Vías Radicalarias

Photocatalytic Evaluation of Mn and Ti-Modified SBA-15 Mesoporous Silica: a Prelude to Fine Tuning Their Radical Pathways

Presentación: 08/10/2024

Doctorando:

Fabrizio Emiliano VIALE

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina
fviale@frc.utn.edu.ar

Directores:

Gabriel Orlando FERRERO

Griselda Alejandra EIMER

Codirectoras:

Tamara Belén BENZAQUÉN

Verónica Rita ELÍAS

Resumen

La fotocatalisis heterogénea es un tipo de proceso avanzado de oxidación de gran desarrollo en los últimos años debido a que permite la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos mediante la generación de especies radicalarias en la superficie de un semiconductor irradiado, sin requerir otros reactivos. El semiconductor más utilizado es el TiO_2 debido a sus propiedades fisicoquímicas y su costo. Sin embargo, éste es de difícil recuperación y requiere irradiación de alta energía para que resulte fotocatalíticamente activo. Para mejorar su desempeño, se ha propuesto la dispersión de TiO_2 en la superficie de un material inerte de gran superficie tal como las sílices mesoporosas y la co-modificación con otros metales de transición. En este trabajo se sintetizaron y evaluaron sílices mesoporosas SBA-15 coimpregnadas con Ti y distintas cargas de Mn. Los materiales se caracterizaron ópticamente por DRS y fueron evaluados fotocatalíticamente, siguiendo los resultados por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) para poder establecer sus vías radicalarias. Se observó que, a cargas mayores de Mn, el *band gap* de los materiales desciende y generan más especies reactivas de oxígeno (ROS), principalmente radical superóxido.

Palabras clave: Fotocatalisis heterogénea, Sílices mesoporosas, Manganeso, Radicales libres, EPR.

Abstract

Heterogeneous photocatalysis is a type of advanced oxidation process of high development in recent years because it allows the degradation and mineralization of organic pollutants by generating radical species on the surface of an irradiated semiconductor, without requiring other reactants. The most used semiconductor is TiO_2 due to its physicochemical properties and cost. However, it is difficult to recover and requires high-energy irradiation to be photocatalytically active. TiO_2 dispersion over the surface of an inert, high surface material

such as mesoporous silica and co-modification with other transition metals have been proposed to improve TiO₂ performance. SBA-15 mesoporous silica co-impregnated with Ti and different Mn loads were synthesized and evaluated in this study. The resulting materials were optically characterized by DRS and photocatalytically evaluated, monitoring the performance by electronic paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) to determine their radical pathways. It was observed that the band gap of the materials decreases with higher Mn loads and they generate more reactive oxygen species (ROS), particularly superoxide radical.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Mesoporous silica, Manganese, Free radicals, EPR.

Introducción

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) son un conjunto de técnicas ecoamigables que implican la generación de ROS tales como los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) para la remoción y mineralización de contaminantes orgánicos (Pandis et al., 2022). Estas técnicas se han desarrollado ampliamente en los últimos años debido a que resultan tecnológicamente sencillas (Yuan et al., 2020).

Entre los diversos PAOs se encuentran técnicas tan diversas como los procesos Fenton, la ozonización y la fotocatálisis (Pandis et al., 2022). La fotocatálisis heterogénea resulta de particular interés ya que no requiere el agregado de reactivos. La misma se realiza irradiando la superficie sólida de un semiconductor, proveyéndole de energía tal que se produzca la promoción de un electrón de la banda de conducción a la de valencia del mismo. Esta diferencia de energía se denomina *band gap* del material, la cual se debe vencer para fotoinducir electrones y huecos (h^+) en la superficie del semiconductor. Estos pares electrón-hueco generan radicales al interactuar con O₂ y agua, estableciendo una serie de reacciones redox que permiten la generación de diversas ROS, principalmente $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{O}_2^-$ (Nosaka y Nosaka, 2017).

El semiconductor más utilizado en fotocatálisis es el TiO₂ debido a que presenta buenas propiedades mecánicas y electrónicas, es de bajo costo y no es tóxico (Anastasescu et al., 2018). Sin embargo, este óxido puede resultar difícil de recuperar y tiende a generar aglomerados que disminuyen su superficie activa. Se puede mejorar su desempeño al dispersarlo sobre un material silíceo inerte de gran superficie que sirva de plataforma sin alterar las propiedades catalíticas. Una de las matrices que ha encontrado gran uso en fotocatálisis es el material SBA-15, una sílice mesoporosa que presenta una estructura de poros hexagonales altamente arreglados y de diámetro controlado (Yuan et al., 2020).

Otra dificultad que presenta el TiO₂ es que su valor de *band gap* es relativamente elevado y no absorbe luz en el rango del visible (Pandis et al., 2022). Una alternativa que se presenta es la de su combinación con otro metal de transición que actúe sinérgicamente con él y modifique sus propiedades ópticas para lograr la promoción electrónica a longitudes de onda superiores al UV. En los últimos años hubo un gran desarrollo de materiales fotocatalíticos con Mn debido a que es un metal abundante, no tóxico y que genera óxidos con diversas estructuras y en distintos estados de oxidación, formando parte inclusive de *clusters* activos en procesos de fotosíntesis natural (Ristig et al., 2015).

Las ROS generadas en PAOs son difíciles de determinar debido a su gran reactividad y corta vida media (Nosaka y Nosaka, 2017). La técnica de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) mediante *spin trapping* ha emergido como la de mayor sensibilidad a pesar de su complejidad. Esta técnica se basa en la reacción entre una especie diamagnética llamada *spin trap* y un radical libre, generando un aducto paramagnético de mayor estabilidad que puede absorber microondas al someterlo a un cierto campo. Cada aducto genera una serie de líneas de resonancia que son asignables a una especie radicalaria particular por medio de sus parámetros hiperfinos (Davies, 2016).

En este trabajo se muestra la síntesis de sílices mesoporosas SBA-15 que fueron modificadas posteriormente por impregnación húmeda con Mn (en distintas cargas nominales) y Ti. Los materiales modificados se caracterizaron ópticamente y se evaluaron fotocatalíticamente, siguiendo los resultados por EPR mediante *spin trapping*, teniendo en cuenta que $\bullet\text{O}_2^-$ se observa como radical hidroperóxido, $\bullet\text{OOH}$ ($\bullet\text{O}_2^-$ protonado).

Posteriormente se repitió la evaluación fotocatalítica agregando isopropanol, el cual es un atrapador o *scavenger* de $\bullet\text{OH}$ (Goto et al., 2004), a la solución con el fin de determinar qué vía radicalaria sigue cada material.

Materiales y métodos

Se sintetizaron sílices mesoporosas de tipo SBA-15 utilizando el método sol-gel (Zhao et al., 1998), con tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de Si, Pluronic Acid P123 como agente director de estructura y solución de HCl para hidrólisis y regulación de pH. El sólido resultante se filtró y lavó con agua de grado Milli-Q, secándose luego a 60 °C. Posteriormente se removió todo el material orgánico por calcinación a 500 °C por 8 h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

El material obtenido se separó en tres lotes y se modificó post-síntesis por impregnación húmeda para depositar Mn (en cargas nominales de 5 y 10%) y Ti (en carga nominal del 20%) sobre la superficie de la matriz silícea. Primero se realizaron soluciones de agua destilada y $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con concentraciones equivalentes a la carga nominal buscada para los dos lotes que serían coimpregnados (Ti/Mn). Los respectivos lotes de materiales SBA-15 obtenidos en el paso anterior fueron luego suspendidos en estas soluciones. El solvente se separó posteriormente mediante un evaporador rotatorio a 70 °C. El sólido obtenido se secó a 60 °C y calcinó a 500 °C por 5 h con una rampa de calentamiento de 8 °C/min. Una vez obtenidos los materiales modificados con Mn, se repitió el procedimiento sobre los tres lotes, incluyendo aquel de SBA-15 sin modificar en primera instancia, para impregnarlos con Ti, pero a partir de una solución de isopropanol y n-butóxido de Ti ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$) y evaporando a 55 °C. Los materiales fueron nombrados Ti/SBA-15, Ti/Mn(5%)/SBA-15 y Ti/Mn(10%)/SBA-15, según corresponda.

Todos los materiales modificados fueron posteriormente caracterizados por espectrofotometría de reflectancia difusa (DRS) entre 200 y 500 nm de longitud de onda mediante un equipo Jasco V650 equipado con esfera integradora. A su vez, la energía de *band gap* (E_g) que presentan los materiales fue estimada a partir de los espectros obtenidos mediante esta técnica utilizando el método gráfico basado en ajustar la ecuación de Kubelka-Munk (K-M) como una función de la energía, tomando el valor de la intersección entre el eje de las abscisas y la tangente de la curva (Jamil et al., 2021).

La evaluación catalítica de los materiales Ti/Mn(5%)/SBA-15 y Ti/Mn(10%)/SBA-15 se realizó mediante la técnica de EPR por *spin trapping*, utilizando un espectrómetro Bruker ELEXSYS II-E500 a temperatura ambiente (15 °C). Para ello se prepararon suspensiones de 200 μg de material en 200 μL de agua de grado Milli-Q. 50 μL de solución acuosa del *spin trap* N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina (DMPO) en dimetil sulfóxido (DMSO) fueron agregados en cada caso. Las suspensiones fueron luego expuestas por 10 min a radiación de una lámpara LED UV/Vis de 30 W con un pico a 390 nm. Una alícuota de la suspensión irradiada en cada caso se colocó posteriormente en un tubo capilar de cuarzo de 2 mm de espesor, calibrándose el espectro con un cristal de MgO dopado con trazas de Mn^{2+} . Los espectros obtenidos se ajustaron finalmente mediante el software SPIN, identificando hasta seis especies paramagnéticas distintas mediante los correspondientes parámetros hiperfinos (Mn^{2+} y los aductos de DMPO con los radicales $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$, $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{N}$ y $\bullet\text{C}(\text{OH})\text{R}$). Las experiencias se repitieron posteriormente agregando isopropanol a la suspensión acuosa hasta un valor de 8% V/V para atrapar radicales $\bullet\text{OH}$ y evitar su recombinación. En todos los casos los resultados se compararon con los de un blanco en donde las soluciones acuosas correspondientes con el agregado de alícuota de DMPO/DMSO fueron irradiadas en ausencia de material.

Resultados

Para verificar el efecto de la carga de Mn como metal co-modificante junto al Ti se verificaron las propiedades ópticas de los materiales obtenidos mediante DRS entre 200 y 500 nm. Como se puede ver en la figura 1a, el agregado de Mn lleva a un aumento de la absorbancia de los materiales hacia longitudes de onda correspondientes al ultravioleta cercano (UV_A) y el visible. A medida que se agrega una mayor carga de Mn, este aumento se sigue produciendo, aunque de manera muy leve. Por otro lado, al estimar gráficamente el valor de E_g a través del ajuste de la ecuación de K-M como función de la energía, se puede observar que existe un leve descenso de la energía que resulta necesario proveer al material (3,51 eV en el caso de Ti/SBA-15, 3,36

eV en el caso de Ti/Mn(5%)/SBA-15 a 3,26 eV para Ti/Mn(10%)/SBA-15 para producir el salto electrónico y generar ROS. Como la coimpregnación con Mn resultó exitosa para el descenso de E_g , no se incluyó Ti/SBA-15 en la evaluación fotocatalítica.

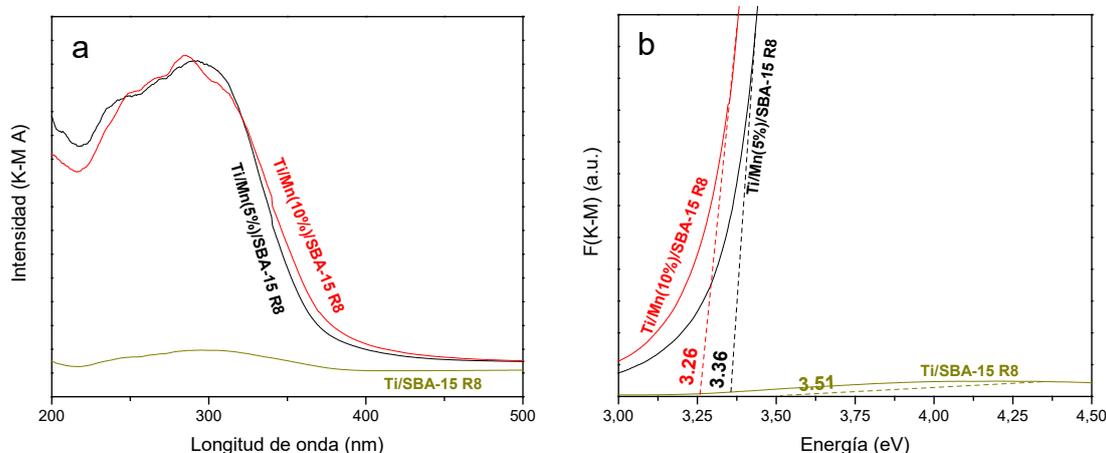


Figura 1: Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales SBA-15 modificados con Mn y Ti (a) y estimación gráfica de *band gap* por ajuste de ecuación de Kubelka-Munk (K-M) como función de la energía en eV (b).

Para verificar las vías fotocatalíticas que siguen los materiales coimpregnados, se analizó su actividad frente a irradiación de una lámpara LED de 390 nm mediante la técnica de EPR por *spin trapping*. Los espectros obtenidos al trabajar en una solución acuosa del *spin trap* DMPO se ven en la figura 2a. Como se puede observar en la figura, el blanco mismo, que sólo cuenta con una pequeña cantidad de DMSO, generó una pequeña cantidad de especies radicalarias por exposición a la luz. Sin embargo, la suspensión de partículas de Ti/Mn/SBA-15 aumentó considerablemente la cantidad de especies, detectadas por el aumento de intensidad de las líneas de resonancia en los espectros. Los espectros son muy distintos según la carga de Mn en el material sea de 5 ó 10%, lo cual en principio indicaría que los materiales siguen vías fotocatalíticas diferentes. Por otro lado, en la figura 2b se representa la actividad radicalaria total como el área bajo la curva de los espectros. Como se puede ver, una carga nominal de 10% de Mn implicó un mayor aumento en la generación total de radicales.

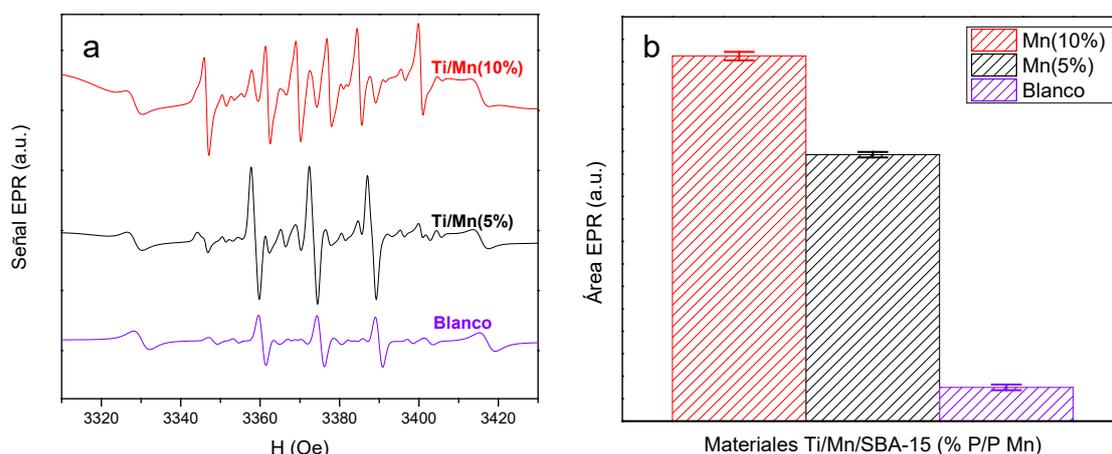


Figura 2: Espectro EPR tras irradiación (10 min) de materiales SBA-15 modificados con Mn y Ti y el blanco correspondiente (a) y estimación de la generación radicalaria total como área bajo la curva de EPR, con las barras de error refiriendo a los errores estándar (b).

Debido a que los espectros de los materiales Ti/Mn/SBA-15 resultaron distintos entre sí, se deconvolucionaron en señales de seis especies paramagnéticas distintas (Mn^{2+} y cinco aductos de DMPO con especies radicalarias), los cuales se representan en la figura 3. Los radicales $\bullet OH$ se originan por la interacción con los propios h^+ del fotocatalizador, mientras que los $\bullet OOH$ se originan por interacción con el e^- del par. Los radicales $\bullet CH_3$ se originan por recombinación de otro radical con DMSO, mientras que la señal $\bullet N$ se desarrolla por la interacción del spin electrónico de una molécula de DMPO oxidada por otro radical con el spin nuclear de un átomo de N. Por último, los radicales $\bullet C(OH)R$ surgen de una reacción secundaria de un sustrato orgánico (posiblemente DMSO) con $\bullet OH$. Como se puede observar en la figura 3a, Ti/Mn(5%)/SBA-15 presentó

líneas de resonancia muy intensas para $\bullet\text{N}$, mientras que Ti/Mn(10%)/SBA-15 (figura 3b) mostró gran intensidad de señal para $\bullet\text{CH}_3$, sin presentar líneas para $\bullet\text{C(OH)R}$.

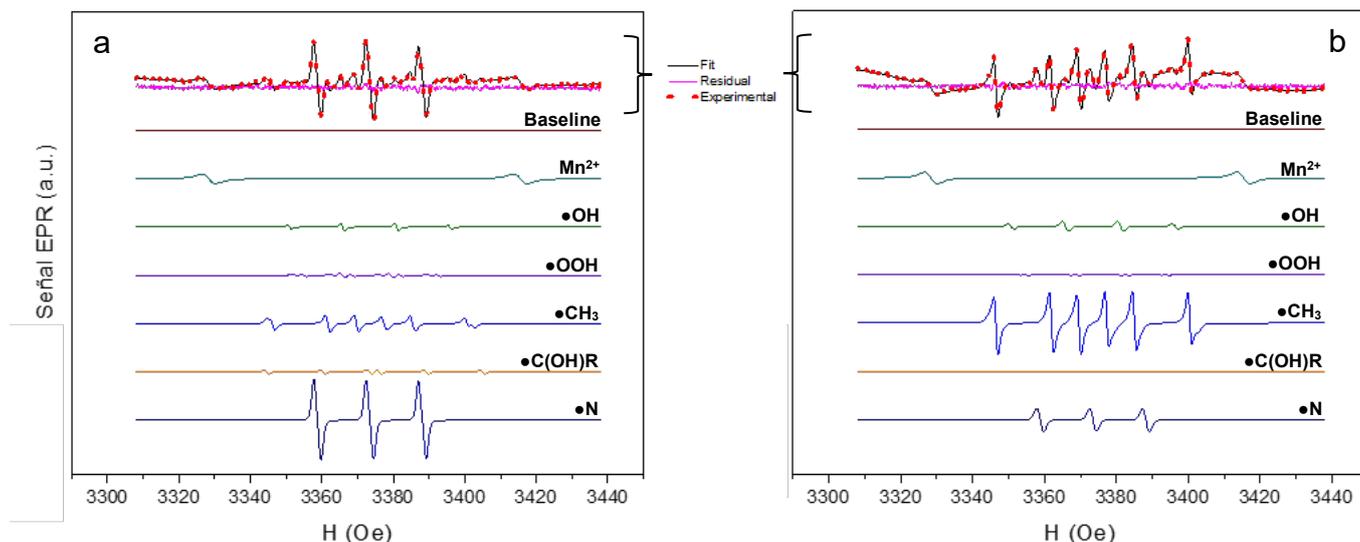


Figura 3: Espectros EPR con su correspondiente ajuste y residuales tras irradiación (10 min) de los materiales Ti/Mn(5%)/SBA-15 (a) y Ti/Mn(10%)/SBA-15 (b), deconvolucionando los aductos obtenidos con DMPO como contribuciones de seis especies paramagnéticas distintas.

Para poder identificar el origen de las especies $\bullet\text{CH}_3$ y $\bullet\text{N}$ se repitieron las experiencias agregando isopropanol a la solución acuosa hasta llegar a un 8% V/V para que actúe como *scavenger* de radicales $\bullet\text{OH}$. Como se puede observar en la figura 4a, se produjo una gran disminución de los tres picos anchos en el centro del espectro para la suspensión Ti/Mn(5%)/SBA-15, las cuales, de acuerdo con la figura 3a, fueron asignadas a $\bullet\text{N}$. Por otro lado, al comparar las señales obtenidas con Ti/Mn(10%)/SBA-15 en presencia o ausencia de isopropanol (figuras 4a y 3b) no se detectaron mayores modificaciones entre los espectros. Por consiguiente, se pudo deducir que los radicales $\bullet\text{N}$ se producen por interacción de DMPO con $\bullet\text{OH}$, mientras que los radicales $\bullet\text{OOH}$ se recombinan con DMSO para generar los radicales $\bullet\text{CH}_3$. De esta manera, tal como se puede observar en la figura 4b, se pudo separar la actividad radicalaria total generada por los materiales Ti/Mn/SBA-15 por las vías de $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{OOH}$, demostrándose que una carga de 10% de Mn lleva a una considerablemente mayor producción por la vía de $\bullet\text{OOH}$.

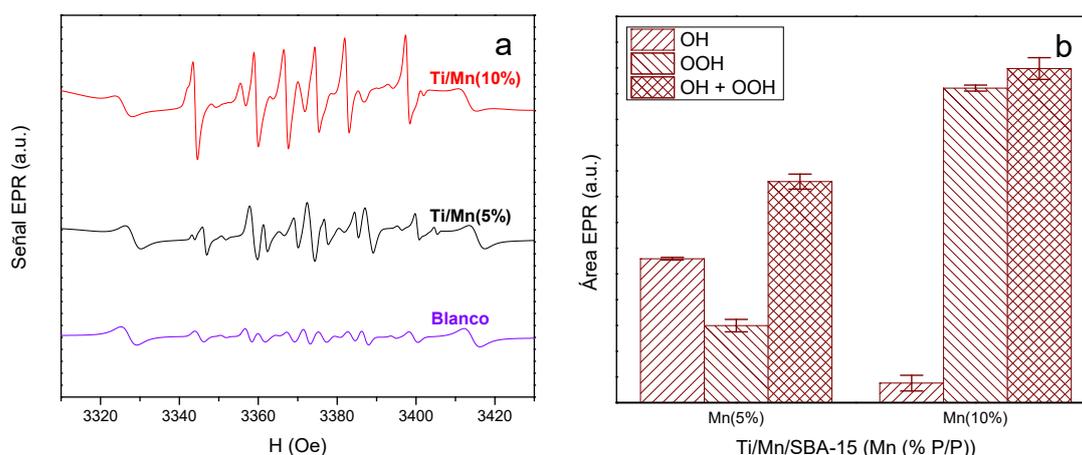


Figura 4: Espectro EPR tras irradiación (10 min) de materiales SBA-15 modificados con Mn y Ti y el blanco correspondiente de agua fortificada con isopropanol (a) y estimación de la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{OOH}$ como área bajo la curva de EPR, con las barras de error refiriendo a los errores estándar, considerando a las contribuciones de $\bullet\text{N}$ como propias de $\bullet\text{OH}$ y las de $\bullet\text{CH}_3$ como señales de $\bullet\text{OOH}$ (b).

Conclusiones

Se logró sintetizar materiales SBA-15 modificados con los metales de transición Mn y Ti. La co-impregnación con cantidades crecientes de Mn llevó a un mayor descenso del *band gap* del material, tal como se pudo ver por el ajuste realizado con los resultados de la caracterización óptica mediante DRS.

Este descenso del *band gap* se reflejó en las pruebas fotocatalíticas analizadas mediante EPR por *spin trapping*. Una mayor carga nominal de Mn en los materiales llevó a un aumento del área total de la señal de resonancia, aunque las líneas de resonancia que presentaron los materiales evaluados fueron muy distintas entre sí. Al deconvolucionar los espectros obtenidos, se pudo observar que las señales obtenidas se correspondían en gran medida con picos correspondientes a radicales $\bullet\text{CH}_3$ y $\bullet\text{N}$, obtenidos por recombinación de $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{OOH}$ con DMPO y DMSO. Evaluando los materiales en presencia de un *scavenger* de $\bullet\text{OH}$ tal como isopropanol, se logró ver un descenso muy pronunciado de las líneas de resonancia correspondientes a $\bullet\text{N}$, mientras que las líneas de $\bullet\text{CH}_3$ permanecieron sin mayores alteraciones. Por consiguiente, se pudo asignar la señal de $\bullet\text{N}$ a recombinación de $\bullet\text{OH}$ mientras que las líneas de $\bullet\text{CH}_3$ se asignaron a $\bullet\text{OOH}$. De esta manera, se logró observar que una carga nominal de 5% de Mn y 20% de Ti genera un material que presenta mayor actividad en la vía de $\bullet\text{OH}$, mientras que al aumentar la carga de Mn a 10% se genera un material ampliamente activo por la vía de $\bullet\text{OOH}$ (o $\bullet\text{O}_2^-$, como se mencionó previamente). De esta manera se pueden desarrollar materiales que se ajusten a propiedades fotocatalíticas específicas, ya que los radicales $\bullet\text{OH}$ son oxidantes más fuertes mientras que los radicales $\bullet\text{O}_2^-$ pueden servir de sustrato para enzimas como la superóxido dismutasa (SOD), catalizando la producción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Referencias

- Anastasescu, C., Negrila, C., Angelescu, D. G., Atkinson, I., Anastasescu, M., Spataru, N., Zaharescu, M., y Balint, I. (2018). Particularities of photocatalysis and formation of reactive oxygen species on insulators and semiconductors: Cases of SiO_2 , TiO_2 and their composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. *Catalysis Science and Technology*, 8(21), 5657–5668. doi:10.1039/c8cy00991k
- Davies, M. J. (2016). Detection and characterisation of radicals using electron paramagnetic resonance (EPR) spin trapping and related methods. *Methods*, 109, 21–30. doi:10.1016/j.ymeth.2016.05.013
- Goto, H., Hanada, Y., Ohno, T., y Matsumura, M. (2004). Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO_2 particles. *Journal of Catalysis*, 225(1), 223–229. doi:10.1016/j.jcat.2004.04.001
- Jamil, H., Dildar, I. M., Ilyas, U., Hashmi, J. Z., Shaukat, S., Sarwar, M. N., y Khaleeq-ur-Rahman, M. (2021). Microstructural and Optical study of polycrystalline manganese oxide films using Kubelka-Munk function. *Thin Solid Films*, 732. doi:10.1016/j.tsf.2021.138796
- Nosaka, Y., y Nosaka, A. Y. (2017). Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 117(17), 11302–11336. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00161
- Pandis, P. K., Kalogirou, C., Kanellou, E., Vaitsis, C., Savvidou, M. G., Sourkouni, G., Zorpas, A. A., y Argiris, C. (2022). Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. *ChemEngineering*, 6(1). doi:10.3390/chemengineering6010008
- Ristig, S., Cibura, N., y Strunk, J. (2015). Manganese Oxides in Heterogeneous (Photo)Catalysis: Possibilities and Challenges. *Green*, 5(1–6), 23–41. doi:10.1515/green-2015-0010
- Yuan, S., Wang, M., Liu, J., y Guo, B. (2020). Recent advances of SBA-15-based composites as the heterogeneous catalysts in water decontamination: A mini-review. *Journal of Environmental Management*, 254. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109787
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., y Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548–552. doi:10.1126/science.279.5350.548