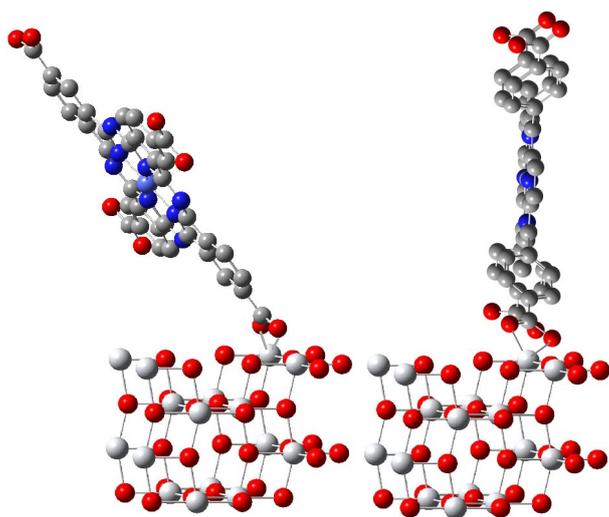


UIS

Actividad Fotocatalítica Inducida con Luz Visible de Porfirinas de Co, Cu, Zn y H Adsorbidas sobre TiO_2 : GENERACIÓN DE $\bullet\text{OH}$



Gilma Granados Oliveros

Magister en Química

Doctora en Química

Escuela de Química

Universidad Industrial de Santander

ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA INDUCIDA CON LUZ VISIBLE DE
PORFIRINAS DE Co, Cu, Zn y H ADSORBIDAS SOBRE TiO₂:
Generación de •OH

GILMA GRANADOS OLIVEROS, Química M. Sc.

Requisito parcial para adquirir el grado de

Doctora en Química

Directores:

Profesor **EDGAR A. PÁEZ MOZO**
Profesor **FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA**

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga, Colombia
Junio, 2009

Dedicado a:
Dios, mi Familia
y en especial, a mi bella **Sara Sofía**

*...porque esta gran humanidad ha dicho “Basta” y ha echado a andar
y su marcha de gigantes no se detendrá
hasta alcanzar la verdadera independencia...*

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que contribuyeron muy gentilmente en la realización de mi estudio doctoral.

En primer lugar, agradezco a COLCIENCIAS, proyecto 1102-05-13560, por la financiación de este trabajo; y especialmente, al programa de Apoyo a Doctorados Nacionales por la beca doctoral.

A los profesores Edgar Páez y Fernando Martínez de la Universidad Industrial de Santander, quienes me brindaron la oportunidad de realizar mi estudio doctoral bajo su tutoría en su equipo de investigación; y agradezco su constante guía durante mis estudios de postgrado.

Expreso mi inmensa gratitud a los profesores Jean-Marc Chovelon y Corinne Ferronato de Université de Lyon-1 e IRCELYON por brindarme la oportunidad de realizar una parte importante de este trabajo en su equipo de investigación y agradezco su valiosa contribución en mi formación investigativa y su incondicional apoyo durante y después de mi trabajo en IRCELYON.

Al profesor Enrique Mejía y Rafael Cabanzo del laboratorio de Espectroscopía Molecular de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración en los experimentos de fluorescencia.

Al profesor Eduardo Di Mauro de Universidade Estadual de Londrina, Brazil por su colaboración en las mediciones de EPR.

Al profesor Jorge Peón y a su equipo de trabajo de la Universidad Autónoma de México, William Rodríguez y Rodrigo Morales, quienes contribuyeron en las medidas de la dinámica de los estados excitados de los sensibilizadores.

A Ciro Eduardo Roza del Grupo de Bioquímica Teórica de la Universidad Industrial de Santander por su valiosa asesoría en los cálculos mecano-cuánticos.

Al Profesor Jairo Puente Brugés, por su confianza durante mis estudios universitarios.

A, Marcello Brigante, Polya Stoykova, Pierre Conchon, David Cazoir, Antoine Lair, Daniel Vildoza, Mohamad Sleiman por los buenos momentos en Lyon.

A Giovanni Villalba y a su familia, mis amigos de siempre.

A los profesores Aristóbulo Centeno y Martha Niño del CICAT, a mis compañeros del CICAT y de la UIS (Liz, Edgar, Leo, Lina, Amner, Isabel, Hans, John, Carlos, Nelson, Pros, Freddy, Jose y a los que de pronto olvido) gracias porque de alguna forma colaboraron con esta meta.

A todos, mil gracias.

DIVULGACIÓN

Durante mi estudio doctoral, se divulgaron los siguientes trabajos en revistas internacionales y en congresos nacionales e internacionales:

Publicaciones

Gilma Granados-Oliveros, E. A. Paez-Mozo, F. M. Ortega, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, Degradation of atrazine using metalloporphyrins supported on TiO₂ under visible light irradiation. *Applied Catalysis B Environmental* (2009), doi:10.1016/j.apcatb.2009.01.001.

Gilma Granados O., C. Páez M., F. Martínez O., E. Páez-Mozo. Photocatalytic degradation of phenol on TiO₂ and TiO₂/Pt sensitized with metallophthalocyanines. *Catalysis Today*, 2005, 107-108, 589-594 (**ISSN: 0920-5861**)

Comunicaciones en Simposios y Congresos

Gilma Granados, F. Martínez, Edgar Páez, Generación de O₂^{•-} y •OH en suspensión acuosa de TcPPCu/TiO₂ asistido con luz visible. VI Simposio Colombiano de Catálisis, 2009

F. Martinez, E Paez Mozo, **Gilma Granados**, E Mauro, C. L Barosa, M. T Piccinato. EPR of tetracarboxyphenylporphyrins anchored in TiO₂ In: EUROMAR 2008, 2008, San Petersburgo.

Gilma Granados-Oliveros, E A Páez-Mozo, F Martínez Ortega, C Ferronato, J-M Chovelon, Efecto del centro metálico de porfirinas soportadas sobre el TiO₂ en la degradación de Atrazina bajo radiación con luz visible XXI SICAT –Iberoamerican Symposium on Catalysis, Malaga, España, junio 2008 (**ISBN: 978-84-691-4234-9**)

C E. Diaz, **Gilma Granados**, E Paez, F Martínez O. Fotooxidación del antraceno con tetracarboxifenilporfirinas adsorbidas sobre TiO₂ y SiO₂ en presencia de radiación visible, XXI SICAT –Iberoamerican Symposium on Catalysis, Malaga, España, junio 2008 (**ISBN: 978-84-691-4234-9**)

Gilma Granados-Oliveros, F Martínez Ortega, E A Páez-Mozo, C Ferronato, J Chovelon, Efecto del centro metálico en la degradación de Atrazina utilizando metaloporfirinas ancladas sobre el TiO₂ y radiación visible V Congreso Colombiano de Catálisis, Bucaramanga, Colombia, Octubre 11-13 de 2007 (ISBN: 978-958-8187-72-3)

Gilma Granados Oliveros, L A Rojas, L E Sánchez, F Martínez Ortega, E A Páez-Mozo. Active species photogenerated by metallophthalocyanines anchored to TiO₂; XX SICAT – XX Iberoamerican Symposium on Catalysis, Brazil, September 2006 (ISBN 968-489-033-B).

Gilma Granados Oliveros, B Eugenia Moreno, Y Magally Rincón, F. Martínez Ortega, E. Páez-Mozo, Aristóbulo Centeno. Hydrogen production photocatalytic by metallophthalocyanines anchored on TiO₂. XX Iberoamerican Symposium on Catalysis, Brazil, September 2006 (ISBN 968-489-033-B).

Gilma Granados Oliveros, F B Ávila, F Martínez Ortega, E Páez-Mozo. Photocatalytic activity of TiO₂ material synthesized by sol-gel method. 3rd International Sol gel Science and Applications Congress VI Congreso Nacional de Materiales Sol-Gel, Guanajuato Mexico, September 3-9 de 2006

Gilma Granados Oliveros, F B Ávila Díaz, F Martínez Ortega, E A Páez-Mozo. Preparación, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO₂ mesoporoso. Simposio Latinoamericano de Procesos Avanzados de Oxidación en Sistemas de Potabilización y Tratamientos de Aguas Residuales. SILAPAO, 2006, Cali, Colombia.

Tabla de contenido

Lista de Figuras	
Lista de Tablas	
Lista de símbolos	
Resumen	
Abstract	
Introducción	1
1. Estado del Arte	8
1.1 La Fotosensibilización de TiO ₂ como estrategia en la degradación de moléculas orgánicas	9
1.2 Procesos competitivos de la Fotosensibilización de TiO ₂	14
1.2.1 Decaimiento del sensibilizador excitado.....	15
1.2.2 Recombinación de carga.....	17
1.3 Teoría de transferencia de carga.....	17
1.3.1 Transferencia de electrones entre un estado donador y un estado aceptor	18
1.3.2 Transferencia de electrones interfacial.....	20
1.3.2.1 Acoplamiento electrónico	23
1.3.2.2 Velocidad de transferencia de carga en función de la energía del estado excitado del adsorbato	25
1.4 Sensibilizadores.....	27
1.4.1 Porfirinas metálicas	29
1.4.1.1 Propiedades espectrales de Porfirinas.....	30
2. Síntesis y Caracterización de Porfirinas Adsorbidas sobre TiO₂	34
2.1 Introducción	35
2.2 Parte Experimental	38

2.2.1	Reactivos.....	38
2.2.2	Síntesis de sensibilizadores	39
2.2.3	Adsorción de sensibilizadores sobre TiO ₂	39
2.2.4	Espectroscopía FT-IR y EPR	40
2.2.4.1	Experimentos de EPR	40
2.2.5	Cálculos teóricos	40
2.2.6	Espectroscopía UV-vis	41
2.3	Resultados	42
2.3.1	Espectros FT-IR	42
2.3.2	Medidas de EPR	46
2.3.3	Cálculos DFT (B3LYP/ LANL2DZ)	51
2.3.3.1	Optimización Geométrica	51
2.3.3.2	Cargas atómicas	57
2.3.3.3	Estructura electrónica y orbitales moleculares	57
2.3.4	Espectroscopía UV-vis	63
2.3.5	TcPPM adsorbidas sobre TiO ₂	66
2.3.6	Cantidad de complejo adsorbido en la superficie	68
2.4	Conclusiones	69
3.	Propiedades de O₂^{•-} y •OH formados en suspensiones acuosas de TcPPM/TiO₂ bajo irradiación visible	74
3.1	Introducción	75
3.2	Parte Experimental	76
3.2.1	Reactivos	76
3.2.2	Equipos	77
3.2.3	Catalizadores	77
3.2.4	Reacciones fotocatalíticas.....	78

3.2.4.1 Degradación de luminol.....	79
3.2.4.2 Oxidación de tereftalato de sodio (AT)	83
3.2.4.3 Descomposición de H ₂ O ₂	84
3.2.4.4 Oxidación de iones yoduro (I ⁻).....	85
3.3 Resultados y Discusión	88
3.3.1 Degradación de luminol	88
3.3.2 Fotooxidación de AT	92
3.3.3 Consumo de H ₂ O ₂ con luz visible.....	97
3.3.4 Fotooxidación de iones I ⁻	98
3.3.5 Efecto de donores de electrones.....	99
3.3.6 Estabilidad de los fotocatalizadores	100
3.4 Conclusiones	103

4. Fotoactividad de TcPPM/TiO₂ (M = Cu, Co, Zn y H) con luz visible: influencia del centro metálico	105
4.1 Introducción	106
4.2 Parte experimental	108
4.2.1 Catalizadores	108
4.2.2 Reacciones fotocatalíticas con TcPPM/TiO ₂	108
4.2.3 Reacciones Fotocatalíticas con TcPPM en solución	109
4.3 Resultados y Discusión	109
4.3.1 Degradación de luminol empleando metaloporfirinas en solución.....	109
4.3.2 Degradación de luminol empleando metaloporfirinas adsorbidas sobre TiO ₂	110
4.3.3 Fotoactividad de porfirinas libres y adsorbidas al TiO ₂ en función del factor energético	114
4.3.3.1 Fotoactividad de TcPPM/TiO ₂ vs E _{LUMO}	114

4.3.3.1.1 Acoplamiento electrónico.....	115
4.3.3.1.2 Energía reorganizacional.....	115
4.3.3.1.3 Influencia de la longitud de onda incidente.....	118
4.3.3.2 Fotoactividad de Porfirinas en solución vs E _{LUMO}	121
4.3.3.2.1 Acoplamiento electrónico.....	121
4.3.4 Efecto de H ₂ O ₂ en la fotoactividad de TcPPM/TiO ₂	123
4.4 Conclusiones	127

5. Degradación de Atrazina en medio acuoso con radiación visible empleando porfirinas metálicas adsorbidas sobre TiO₂ 130

5.1 Introducción	131
5.2 Parte Experimental	132
5.2.1 Reactivos	132
5.2.2 Catalizadores	132
5.2.3 Fuente de Luz	133
5.2.4 Determinaciones analíticas	135
5.3 Resultados y Discusión	136
5.3.1 Degradación de atrazina	136
5.3.2 Efecto de H ₂ O ₂ en la degradación.....	140
5.3.3 Intermediarios en la degradación de atrazina.....	142
5.3.4 Degradación de atrazina empleando TcPPM/TiO ₂ (M = Co, Zn, Cu, y H)	144
5.4 Conclusiones	146

6. Conclusiones generales y perspectivas 149

7. Información de soporte 150

7.1 Dinámica de los estados excitados del sensibilizador	154
7.1.1 Introducción	154
7.1.2 Parte Experimental	156

7.1.2.1 Preparación de las muestras	156
7.1.2.2 Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias	157
7.1.3 Resultados	157
7.1.3.1 Porfirinas en solución	158
7.1.3.2 Solución coloidal de TcPPCo/TiO ₂	161
7.2 Acoplamiento electrónico	165
7.3 Transferencia de carga en solución empleando porfirinas y ftalocianinas metálicas.	168
7.3.1 Introducción	168
7.3.2 Parte Experimental	169
7.3.2.1 Equipos.....	169
7.3.2.2 Síntesis de 4,4',4'',4'''-Tetracarboxiftalocianinas metálicas (TcPcM, M = Zn(II), Cu(II)).	169
7.3.2.3 Reacciones fotocatalíticas	170
7.3.3 Resultados	171
7.3.3.1 Espectros FT-IR	171
7.3.3.2 Medidas EPR.....	172
7.3.3.3 Espectroscopía UV-vis	173
7.3.3.4 Degradación del luminol en solución	176
7.3.3.5 Transferencia de Carga en solución	178
7.4 Determinación del flujo fotónico incidente	181
8. Referencias.....	185

Lista de Figuras

Figura 1.1 Mecanismo de fotosensibilización del TiO ₂ , S es el sensibilizador	11
Figura 1.2. Diagrama de Jablonski que indica los diferentes tipos de transiciones que ocurren en los niveles de energía	16
Figura 1.3 Diagrama de energía potencial como una función de la configuración nuclear de la inyección de electrones desde un colorante (o adsorbato) excitado hacia la banda de conducción del TiO ₂ (BC). El estado reactante (S [*] /BC) se conecta con un continuo de estados del producto (S ⁺ /BC ⁻), correspondiendo al electrón en los diferentes niveles de energía de la banda de conducción.	21
Figura 1.4 Posibles modos de enlace de grupos -COOH con el TiO ₂	51
Figura 1.5 Representación de la interacción de los orbitales moleculares <i>d</i> del TiO ₂ y los orbitales π de los grupos carboxilo del adsorbato.	24
Figura 1.6 Complejos polipiridílicos de Ru(II) empleados como sensibilizadores de TiO ₂	28
Figura 1.7 Representación de fenilporfirinas metálicas sustituidas por grupos carboxilo. En azul átomos de N; en rojo, átomos de O; en gris, átomos de C; y en rosa, el ión metálico	30
Figura 1.8 Posibles transiciones electrónicas para las porfirinas	31
Figura 1.9 Niveles de energía de porfirinas de Zn y Co.	33
Figura 2.1 Espectro FT-IR (pastilla KBr) en la región de 4000-500 cm ⁻¹ de tetracarboxifenilporfirinas (TcPPH)	43

Figura 2.2 Espectro FT-IR (pastilla KBr) en la región de 1000-1800 cm^{-1} de a) <i>meso</i> -tetracarboxifenilporfirina libre, (b) TcPPH/ TiO_2 , (c) TiO_2 empleando muestras sólidas.	45
Figura 2.3 Modo de coordinación de las porfirinas sustituidas por grupos carboxilo sobre la superficie de TiO_2	46
Figura 2.4 Espectros EPR de TcPPCo, TcPPZn y TcPPH en banda-X y a temperatura ambiente	48
Figura 2.5 Espectros de EPR de TcPPCu a temperatura ambiente (A) banda-X; (B) banda-W.	49
Figura 2.6 Espectro EPR de TcPPCu a temperatura ambiente, banda-W	50
Figura 2.7 Espectros EPR de TcPPCo, TcPPZn y TcPPH ancladas sobre TiO_2 en banda-X y a temperatura ambiente	52
Figura 2.8 Estructura molecular optimizada de tetrakis(4-carboxifenilporfirina) metálica con el nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ. A) cara lateral; B) cara frontal	53
Figura 2.9 Distancias de enlace M-N calculadas para tetracarboxifenilporfirinas de Co, Cu, Zn. Para TcPPH, M-N equivale a la mitad de la distancia de enlace N-N.	55
Figura 2.10 Distancias de enlaces N-C y C-C de (A) Porphirinas calculadas por B3LYP/LANL2DZ	56
Figura 2.11 Densidad electrónica de los cuatro orbitales de Gouterman de TcPPCo, TcPPCu, TcPPZn, TcPPH. Las áreas verdes y rojas denotan regiones de signo opuesto de la función de onda	60
Figura 2.12 Energía de los orbitales moleculares de fenilporfirinas de Cu, Zn y sin centro metálico	62
Figura 2.13 Espectros de reflectancia difusa de TcPPCo, TcPPCu, TcPPZn, TcPPH en el rango de 390 – 600 nm. Los espectros en color azul corresponden al zoom (x5) de las bandas Q	64

Figura 2.14 Espectros de reflectancia difusa de TcPPCo, TcPPCu, TcPPZn, TcPPH adsorbidas sobre TiO ₂ en el rango de 390 – 750 nm	68
Figura 2.15 Anclaje de tetracarboxifenilporfirinas a la superficie de TiO ₂ , según modelo obtenido por B3LYP/LANL2DZ En rojo, los átomos de oxígeno, en blanco, los átomos de Ti, en gris, los átomos de C, en azul, los átomos de N	72
Figura 3.1 Oxidación de luminol en 3-aminofalato por radicales hidroxilo y aniones superóxido	76
Figura 3.2 Oxidación del tereftalato de sodio (AT) por radicales hidroxilo	77
Figura 3.3 Representación de la porfirina metálica adsorbida sobre TiO ₂	79
Figura 3.4 Reactor empleado en la degradación de luminol	81
Figura 3.5 Fluorescencia de luminol a diferentes intervalos de tiempo de irradiación con luz visible, empleando TcPPCu/TiO ₂ , como catalizador	82
Figura 3.6 Reactor empleado en la oxidación de AT	84
Figura 3.7 Espectro de absorción UV-vis del ATOH a 312 nm obtenido a diferentes periodos de irradiación, con luz visible, y empleando TcPPCu/TiO ₂ como catalizador	86
Figura 3.8 Espectro de absorción UV-vis de I ₂ formado obtenido a diferentes periodos de irradiación, con luz UV, y empleando TiO ₂ como catalizador	87
Figura 3.9 Degradación de luminol bajo radiación visible empleando TiO ₂ (Degussa P-25), TcPPCu/TiO ₂ y TcPcCu/TiO ₂ , en presencia de O ₂ . Condiciones experimentales: luminol = 2.7 μmol, volumen de reacción: 20 mL, [catalizador] = 1g.L ⁻¹ , T = 20 ± 2°C, I ₀ = 7 x 10 ⁻⁵ Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹	89

Figura 3.10 Efecto de las trampas radicalarias en la degradación de luminol bajo radiación visible empleando TcPPCu/TiO ₂	90
Figura 3.11 Degradación de luminol empleando TiO ₂ .bajo radiación UV y efecto de trampas radicalarias en la reacción	91
Figura 3.12 Formación de ATOH empleando TiO ₂ , TcPPCu/TiO ₂ en presencia de H ₂ O ₂ y con o sin O ₂ . Condiciones Experimentales: [AT] = 4 mM, [H ₂ O ₂] = 0.05 M, volumen = 10 mL, [TcPPCu/TiO ₂] = 1g.L ⁻¹ , T = 20 ± 2°C; I ₀ = 3.3 x 10 ⁻⁵ Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹ .	93
Figura 3.13 Efecto de las trampas radicalarias en la formación de ATOH con luz visible, empleando TcPPCu/TiO ₂ en presencia de H ₂ O ₂ y O ₂ .	94
Figura 3.14 Formación de ATOH empleando TiO ₂ .bajo radiación UV y efecto de trampas radicalarias en la reacción. Condiciones Experimentales: [AT] = 4 mM, volumen = 10 mL, [TiO ₂] = 1 g.L ⁻¹ , T = 20 ± 2°C, λ > 320 nm, I ₀ = 3 x 10 ⁻⁶ Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹	95
Figura 3.15 Comparación entre el consumo de H ₂ O ₂ y la formación de ATOH con luz visible (λ > 420 nm) y en presencia de O ₂ empleando TcPPCu/TiO ₂ Condiciones experimentales: [H ₂ O ₂] = 0.05 M, [AT] = 4 mM, volumen = 10 mL, [TcPPCu/TiO ₂] = 1 g.L ⁻¹ , T = 20 ± 2°C, I ₀ = 3.3 x 10 ⁻⁵ M	97
Figura 3.16 Formación de I ₂ por: TiO ₂ y luz UV, y por TcPPCu/TiO ₂ y luz visible. Condiciones experimentales: [KI] = 4 mM, volumen de reacción 10 mL, [TiO ₂] = 1g.L ⁻¹ , T = 20 ± 2°C	100
Figura 3.17 Degradación de luminol por radiación visible empleando porfirina TcPPCu/TiO ₂ y en presencia de diferentes electro-donores.	101

Figura 3.18 Degradación de luminol empleando TcPPCu/TiO ₂ reciclado como catalizador. Condiciones experimentales: luminol = 2.7 μmol, volumen de reacción: 20 mL, [TcPPCu/TiO ₂] = 1g.L ⁻¹ , T = 20 ± 2°C, I ₀ = 7 x 10 ⁻⁵ Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹	103
Figura 4.1 Porcentaje de degradación de luminol empleando porfirinas metálicas en solución básica (pH 8).	111
Figura 4.2 % degradación de luminol empleando porfirinas metálicas adsorbidas sobre TiO ₂ .	113
Figura 4.3 Representación de la transferencia de carga desde LUMO de una metalofenilporfirina hacia el TiO ₂ . A) Vista lateral; B) vista frontal	116
Figura 4.4 Porcentaje de degradación de luminol por TcPPM/TiO ₂ en función de la energía de LUMO de las metaloporfirinas calculada por B3LYP/LANL2DZ	117
Figura 4.5 Transferencia de carga hacia BC y reducción de O ₂ luego de la excitación a 420 nm y a 500 nm, tomado de Ramakrishna, 2006	120
Figura 4.6 Diagrama de orbitales moleculares del oxígeno molecular calculado por DFT (B3LYP/LANL2DZ). Las áreas verdes y rojas denotan regiones de signo opuesto de la función de onda	122
Figura 4.7 % Degradación de luminol por TcPPM en solución en función de la energía de LUMO de las metaloporfirinas calculada por B3LYP/LANL2DZ	123
Figura 4.8 Formación de ATOH empleando TcPPM/TiO ₂ bajo radiación visible (λ > 420 nm) y en presencia de O ₂	124
Figura 4.9 % Descomposición de H ₂ O ₂ empleando TcPPM/TiO ₂ bajo radiación visible (λ > 420 nm) y en presencia de O ₂ .	125

Figura 4.10	Formación de ATOH por TcPPM/TiO ₂ en función de la energía de LUMO de las porfirinas.	
Figura 5.1	Reactor empleado en la degradación de atrazina	133
Figura 5.2	Espectro de lámpara de Xenón empleada en la degradación de la atrazina	134
Figura 5.3	(A) Cromatograma de la solución de atrazina y H ₂ O ₂ antes de iniciar la irradiación (B) Cromatograma de la atrazina y fotoproductos (sin identificar) después de 60 minutos de irradiación.	137
Figura 5.4	Degradación de atrazina en función del tiempo de irradiación ($\lambda > 420$ nm) empleando TcPPCu/TiO ₂ en presencia de H ₂ O ₂ , con y sin oxígeno. Condiciones experimentales: concentración de Atrazina = 20 ppm; concentración de H ₂ O ₂ = 0.05 M; carga de catalizador = 1 g.L ⁻¹ ; volumen de reacción = 20 mL, $\lambda > 420$ nm, $I_o = 1.1 \times 10^{-4}$ Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹	138
Figura 5.5	Degradación de atrazina en función del tiempo de irradiación en empleando TcPPCu/TiO ₂ , O ₂ y H ₂ O ₂ ; en la presencia de SOD y manitol. Condiciones experimentales: concentración de Atrazina = 20 ppm; concentración de H ₂ O ₂ = 0.05 M; carga de catalizador = 1 g.L ⁻¹ ; volumen de reacción = 20 mL, $\lambda > 420$ nm, $I_o = 1.1 \times 10^{-4}$ Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹ .	140
Figura 5.6	Efecto de la concentración de H ₂ O ₂ en la degradación de atrazina	141
Figura 5.7	Esquema propuesto de la degradación de atrazina y formación de fotoproductos bajo radiación con luz visible	143

Figura 5.8 Degradación de la atrazina en función del tiempo de irradiación, empleando TcPPMs/TiO ₂ (con M = Cu, Co, Zn y sin metal), H ₂ O ₂ y luz visible.	145
Figura 7.1 Diagrama de niveles de energía de TcPPZn y TcPPCo. Las flechas punteadas indican los procesos de relajación del colorante	158
Figura 7.2 Espectro de fluorescencia de las metaloporfirinas en THF (λ_{exc} 410 nm)	158
Figura 7.3 Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias de TcPPCo en THF ($\lambda_{fluorescencia}$ = 500 nm; $\lambda_{excitación}$ = 400 nm). La línea continua representa el ajuste de los datos a la función multiexponencial.	159
Figura 7.4 Espectro de absorción de la porfirina de Co disuelta en etanol y de una solución coloidal de TcPPCo y TiO ₂	162
Figura 7.5 Difractograma de rayos X de nanopartículas de TiO ₂ (difractómetro de polvo RIGAKU modelo D/MAX IIIB con radiación CuK α 1) Los picos anchos y débiles de difracción pueden indicar un tamaño muy pequeño de los cristales (en nano-escala) (Ren <i>et al.</i> , 2003).	163
Figura 7.6 Ftalocianina metálica con M = Zn(II), Cu(II)	170
Figura 7.7 Espectro FT-IR (KBr) en la región de 4000-500 cm ⁻¹ de tetracarboxifalocianina de Zn.	171
Figura 7.8 Espectros EPR de TcPcZn y TcPcCu en banda-X y a temperatura ambiente	173
Figura 7.9 Espectros de reflectancia difusa de TcPcCu y TcPcZn, en el rango de 310 – 700 nm	174
Figura 7.10 Densidad electrónica de los cuatro orbitales de Gouterman de TcPcCu y TcPcZn. Las áreas verdes y rojas denotan regiones de signo opuesto de la función de onda.	175

Figura 7.11 Porcentaje de degradación de luminol en medio básico empleando ftalocianinas de Zn y Cu y luz visible ($\lambda > 420$ nm). Condiciones experimentales: luminol = $2.7 \mu\text{mol}$, volumen de reacción: 20 mL, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $I_0 = 7 \times 10^{-5}$ Einstein.L⁻¹.s⁻¹

Figura 7.12 Eficiencia fotónica de la degradación de luminol en solución empleando porfirinas y ftalocianinas de Cu y Zn, en función de la energía de LUMO.

179

Figura 7.13 A) Formación de SCN⁻ generado a partir de la fotólisis de la Sal de Reinecke de potasio en función del tiempo de irradiación ($\lambda \geq 420$ nm). B) Espectro de absorción del complejo coloreado de SCN⁻ en función del tiempo de irradiación. Condiciones experimentales: Concentración del actinómetro = (0,01 M), volumen de reacción = 10 mL, $\lambda_{\text{irrad}} = 420$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$.

183

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Lista de reactivos empleados	38
Tabla 2.2 Distancias de enlace (Å) calculados por B3LYP/LANL2DZ de TcPPM (M = Co, Cu, Zn y H)	54
Tabla 2.3 Carga atómica (en e) para TcPPZn, TcPPCu, TcPPCo y TcPPH calculada por B3LYP/ LANL2DZ.	58
Tabla 2.4 Niveles de energía (en eV) de algunos orbitales moleculares más altos ocupados (HOMO) y más bajos desocupados (LUMO) de TcPPCo, TcPPCu, TcPPZn y TcPPCu calculados por B3LYP/ LANL2DZ	61
Tabla 2.5 Energías experimentales (eV) de las bandas en el espectro de absorción UV-vis de porfirinas metálicas (en estado sólido) y valores calculados (eV) por B3LYP/LANL2DZ	66
Tabla 2.6 Cantidad de porfirina adsorbida en la superficie de TiO ₂	69
Tabla 3.1 Lista de reactivos empleados	78
Tabla 4.1 bandas de absorción de porfirinas adsorbidas sobre TiO ₂ , energía de LUMO y eficiencia fotónica de la degradación de luminol a diferentes λ de irradiación	119
Tabla 5.1 Lista de reactivos empleados	132
Tabla 5.2 Identificación de los intermediarios de la fotodegradación de atrazina por la técnica de GC-MS	142
Tabla 7.2 Rendimiento cuántico de la formación de SCN ⁻ (Wegner y Adamson, 1997)	181

Lista de símbolos

A	Absorbancia
A	Aceptor de electrones
A ^{•-}	Aceptor de electrones reducido
¹ A	Configuración electrónica del estado basal singulete de porfirinas de Zn
a _{1u}	Configuración electrónica correspondiente al orbital HOMO
a _{2u}	Configuración electrónica correspondiente al orbital HOMO
¹ B	Segundo estado electrónico excitado correspondiente a la excitación de la banda B
BC	Banda de conducción de TiO ₂
BV	Banda de valencia de TiO ₂
Banda Q	Banda de absorción correspondiente a la transición HOMO→LUMO
Banda Soret o B	Banda de absorción correspondiente a la transición HOMO-1→LUMO
² Γ	Configuración electrónica del estado basal doblete de porfirinas de Co
ΔG _{TE}	Energía libre de Gibbs de la transferencia de carga hacia TiO ₂
ΔG _R	Energía libre de Gibbs de la reacción de recombinación
d	Orbitales d de un ion metálico
D	Donor de electrones
D ⁺	Donor de electrones oxidado
η	Eficiencia fotónica
ε	Coeficiente de extinción (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
e ⁻ _{BC}	Electrones de la banda de conducción
eV	Electronvoltios
e _g	Configuración electrónica del orbital molecular LUMO
E°(S ⁺ /S [*])	Potencial redox del estado excitado del sensibilizador
E°(S ⁺ /S)	Potencial redox del estado basal del sensibilizador
E°(BC)	Potencial redox de la banda de conducción del TiO ₂
EPR	Resonancia paramagnética de electrones
Einsteins	Moles de fotones
φ _{TE}	Rendimiento cuántico de la transferencia de carga
FS	Fotosensibilizador

FS/TiO ₂	Fotosensibilizador soportado en la superficie de TiO ₂
fs	Femtosegundos
FT-IR	Espectroscopía infra-rojo transformada de Fourier
h	Constante de planck (6.63 x 10 ⁻³⁴ J.s)
h ⁺ _{BC}	Huecos de la banda de valencia
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
I _o	Flujo fotónico incidente (Einsteins.s ⁻¹)
k _o	Constante de degradación. Se determina con la pendiente de las gráficas correspondientes a la degradación de un sustrato en función del tiempo (M.s ⁻¹)
k _{TE}	Constante de velocidad de transferencia de carga hacia TiO ₂
k _R	Constante de velocidad de recombinación
k _f	Constante de velocidad de fluorescencia
k _{isc}	Constante de velocidad de inter cruzamiento de sistemas
k _p	Constante de velocidad de formación de productos
k _{desact}	Contante de velocidad de relajación del sensibilizador excitado
k _{ic}	Constante de velocidad de conversión interna
λ	Longitud de onda (nm)
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
MLCT	Banda de absorción de transferencia de carga metal-ligando
μs	microsegundos
ms	milisegundos
nm	nanómetros
ns	nanosegundos
v	Frecuencia de la luz (Hz)
O ₂ •-	Anión radical superóxido
•OH	Radicales hidroxilo
•OOH	Radicales hidroperoxilo
¹ O ₂	Oxígeno singulete
OH-	Iones hidroxilo de la superficie de TiO ₂
³ O ₂	Oxigeno molecular en estado basal (tripleto)
π-π*	Transición electrónica desde el orbital π enlazante (ligando) hasta el orbital π* del ligando
ps	picosegundos
¹ Q	Primer estado electrónico excitado correspondiente a la excitación de la banda Q

s	segundos
S	sensibilizador
S*	Sensibilizador excitado
S ⁺	Sensibilizador oxidado
	Estado basal del sensibilizador
S ₀	
S ₁	Primer estado excitado singulete del sensibilizador
S ₂	Segundo estado excitado singulete del sensibilizador
S _n	Estado excitado del sensibilizador
¹ T	Estado excitado triplete más bajo
T ₁	Estado excitado triplete más bajo
TcPPM	Meso-tetrakis(4-Carboxifenil)porfirina metálica (M = Co(II), Zn(II), Cu(II) y H (sin metal))
TcPPM/TiO ₂	Meso-tetrakis(4-Carboxifenil)porfirina metálica anclada sobre TiO ₂
TE	Transferencia de electrones
UV-vis	Espectroscopía de absorción UV-vis

ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA INDUCIDA CON LUZ VISIBLE DE PORFIRINAS DE Co, Cu, Zn y H ADSORBIDAS SOBRE TiO₂: Generación de •OH*

Por **Gilma Granados Oliveros****

Palabras claves: Sensibilización de TiO₂, degradación de contaminantes, metaloporfirinas, radiación visible.

Resumen

En este trabajo se estudió la actividad fotocatalítica inducida con luz visible de tetra(4-carboxifenil)porfirina de Co(II), Cu(II), Zn(II) y sin metal, adsorbidas en la superficie de TiO₂ (TcPPM/TiO₂) en solución acuosa y en presencia de O₂. En estas condiciones, los aniones radicales superóxido (O₂•-) son las especies principalmente generadas. Sin embargo, no son suficientemente oxidantes para realizar la degradación de la mayoría de contaminantes orgánicos recalcitrantes disueltos en agua, limitando la aplicabilidad de este tratamiento.

Con el objeto de mantener la ventaja de la radiación visible, una cantidad de peróxido de hidrógeno se agregó a la suspensión generando especies más reactivas que O₂•-, como los radicales hidroxilo (•OH). En estas condiciones, se logró la degradación de la atrazina que es un contaminante común de aguas y suelos. El rol de las especies formadas se evidenció mediante reacciones prueba. La formación de O₂•- se evidenció mediante la degradación de luminol y la formación de •OH se evidenció mediante la oxidación de tereftalato de sodio. Desde el punto de vista ecológico, la formación de oxidantes poderosos como •OH con luz visible es de gran interés y surge como una alternativa en el tratamiento de aguas residuales contaminadas.

Adicionalmente, se examinó la influencia del centro metálico en la fotoactividad de TcPPM/TiO₂. Puesto que el metal perturba la nube electrónica- π de las porfirinas, la fotoactividad se interpretó en términos de la energía del orbital LUMO (determinado por cálculos cuánticos, B3LYP/LANL2DZ) y del tiempo de vida media del estado excitado del sensibilizador (tomado de reportes de la literatura). Las tendencias obtenidas muestran que el factor energético es el más importante, lo cual puede contribuir en el diseño de nuevos fotosensibilizadores con mayores eficiencias fotocatalíticas.

* Tesis doctoral

** Facultad de ciencias, Escuela de Química

Director: Edgar Alberto Páez, Codirector: Fernando Martínez

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY USING Co, Cu, Zn AND METAL-FREE PORPHYRINS ADSORBED ON TiO₂ UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION: Production of •OH*

By Gilma Granados Oliveros**

Keywords: Dye-sensitized TiO₂, pollutants degradation, metalloporphyrins, visible light irradiation.

ABSTRACT

In this work, tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin with different metal centers (Co(II), Cu(II), Zn(II) and metal-free) adsorbed on the TiO₂ surface were synthesized and characterized and their photocatalytic activity was studied. In aerated aqueous suspensions of TcPPM/TiO₂, superoxide anions (O₂•-) are mainly formed. However these species are not sufficiently oxidant for degrade recalcitrant organic pollutants what is a limit of this treatment.

To maintain the advantage of degradation under visible light irradiation, it has been shown that the addition of an amount of hydrogen peroxide in the solution is used. Under this condition, hydroxyl radicals (•OH), more reactive than O₂•-, were efficiently formed and degradation of pollutants like atrazine was obtained. Atrazine is a common soil and water pollutant and a selective herbicide used worldwide to the control of broadleaf and grassy weeds on both agricultural and nonagricultural land. The role of the formed species was evidenced by probe reactions. Luminol degradation was used to evidence the formation of O₂•- and sodium terephthalate oxidation was used to evidence •OH. In ecological terms, formation of •OH with solar light irradiation is interesting and could be considered as an alternative treatment of polluted waste waters and soils.

Additionally, TcPPM/TiO₂ photoactivity was examined as a function of metallic center. Since metal affects porphyrins's π -system, photoactivity was interpreted according to LUMO energy (determined by quantum calculus, B3LYP/LANL2DZ) and excited state lifetime (taken from literature) of the sensitizers. The tendencies show that the energetic factor is the most important, what can be applied to design new photosensitizer molecules with higher efficiencies.

* Doctoral thesis

** Facultad de ciencias, Escuela de Química

Director: Edgar Alberto Páez, Codirector: Fernando Martínez

Introducción

El objetivo principal de esta investigación fue el desarrollo de nuevos procesos catalíticos que por acción de la luz visible conduzcan a la degradación avanzada de moléculas orgánicas recalcitrantes. Con este fin, se emplearon como fotocatalizadores las fenilporfirinas metálicas adsorbidas en la superficie de TiO_2 (**TcPPM/TiO₂**). El óxido de titanio es un semiconductor ampliamente empleado en la oxidación avanzada de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, sus propiedades oxido-reductoras se inducen con radiación UV. Este hecho, desde el punto de vista ecológico, limita sus aplicaciones ambientales puesto que solo el 5% de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre es UV. La actividad fotocatalítica de TiO_2 puede extenderse a la región visible del espectro mediante la adsorción de colorantes en la superficie del semiconductor.

Debido a su interesante función en la fotosíntesis natural (como antenas que captan la energía lumínica), en este trabajo se emplearon las porfirinas como sensibilizadores de TiO_2 . Bajo radiación visible, se realiza la transferencia electrónica hacia la banda de conducción (BC) del TiO_2 , desde un estado excitado de la porfirina. Los electrones inyectados reducen el oxígeno del medio generando aniones radicales superóxido, $\text{O}_2^{\bullet-}$, los cuales pueden atacar selectivamente ciertas moléculas orgánicas; o pueden ser los precursores de otras especies más reactivas que $\text{O}_2^{\bullet-}$, como los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$).

En esta investigación, el comportamiento de $\text{O}_2^{\bullet-}$ generado en suspensiones acuosas de TcPPM/ TiO_2 irradiadas con luz visible se determinó empleando como reacciones prueba: la degradación de luminol, la oxidación de ácido

tereftálico (AT) a ácido 2-hidroxitereftálico, y la degradación de contaminantes recalcitrantes, como la atrazina. Los resultados muestran, que las especies $O_2^{\bullet-}$ atacan selectivamente el luminol, mientras que, son menos efectivos para iniciar la degradación de AT y atrazina. Con el fin de iniciar la oxidación de tales moléculas y mantener la ventaja de emplear la luz visible, se empleó H_2O_2 , como una molécula electroaceptora. Las moléculas de H_2O_2 pueden reducirse tanto por $O_2^{\bullet-}$ o por los electrones inyectados a la BC formando las especies $\bullet OH$. Debido a que uno de los subproductos de la descomposición de H_2O_2 es H_2O , el peróxido de hidrógeno es considerado como un reactivo ambientalmente amigable.

Este trabajo muestra que la formación de $\bullet OH$ con luz visible puede constituir una nueva alternativa para el tratamiento de contaminantes orgánicos en medio acuoso.

Adicionalmente, en esta investigación se varió el centro metálico de las porfirinas con el fin de afectar la fotoactividad de TiO_2 en la región visible de acuerdo con la naturaleza del centro metálico. La coordinación de un metal afecta el amplio sistema- π de las porfirinas, originando corrimientos en la posición relativa de orbitales moleculares y en el tiempo de vida media del estado excitado del sensibilizador.

Las metalofenilporfirinas de Zn, Co, Cu y la porfirina de hidrógeno (TcPPH), se dividieron en dos grupos: **diamagnéticas** o de capa llena (TcPPZn, TcPPH) las cuales se caracterizan por presentar un largo tiempo de vida media en estado excitado, y las **paramagnéticas** (TcPPCo, TcPPCu) que se caracterizan por presentar cortos tiempo de vida media en estado excitado.

Los sensibilizadores deben presentar una adecuada posición energética para que la transferencia electrónica a BC sea termodinámicamente favorable. En concordancia con la teoría de transferencia electrónica de Marcus (comportamiento que corresponde a la región normal de Marcus), la velocidad de transferencia de carga aumenta a medida que incrementa la posición relativa del orbital LUMO (con respecto a BC) puesto que se incrementa la probabilidad de inyectar carga al TiO₂. Este efecto se realiza cuando el acoplamiento electrónico entre el estado donador y los estados aceptores y la energía reorganizacional se mantienen constantes (Asbury *et al.*, 2001).

La energía reorganizacional (λ) se compone del factor nuclear (λ_i) y el solvatacional (λ_s). El factor nuclear, se refiere al cambio de las distancias de enlace que sufre una molécula, luego de la transferencia de carga. Sensibilizadores con amplio sistema- π , no experimentan cambios significativos en su estructura, luego de la transferencia de carga hacia un aceptor. Por tanto λ_i es menos importante (específicamente, para las porfirinas λ_i es despreciable). λ_s se mantiene constante, cuando las reacciones de transferencia de carga se realizan en un mismo solvente (Guo *et al.*, 1995; Gaal *et al.*, 2000).

El acoplamiento electrónico se mantiene constante cuando el estado donador (orbital LUMO) es de similar naturaleza y cuando se emplea igual tipo de semiconductor (para el TiO₂, los estados aceptores corresponden a los orbitales d de Ti⁴⁺) (Asbury *et al.*, 2001). De acuerdo con los cálculos mecano-cuánticos realizados en este trabajo (DFT, B3LYP/LANL2DZ) las transiciones electrónicas de las diferentes metaloporfirinas en la región visible son de igual naturaleza (π - π^*). Por tanto, el acoplamiento electrónico

se mantiene constante con la coordinación de un ión metálico. Consecuentemente, la fotoactividad de TcPPM/TiO₂ (que puede ser proporcional a la velocidad de transferencia de carga a BC) puede interpretarse en términos de la energía de LUMO.

Este trabajo se compone de 8 capítulos. En el **capítulo 1** se presentan las generalidades de la fotocatalisis de colorantes adsorbidos sobre el TiO₂ y las características del sensibilizador que pueden afectar la transferencia de carga hacia el TiO₂.

En el **capítulo 2** se describe la síntesis de porfirinas de Zn, Co, Cu, y de hidrógeno (H) sustituidas por grupos carboxilo (-COOH), e igualmente, se indica la metodología empleada para enlazar químicamente los colorantes en la superficie TiO₂. El enlace químico entre el sensibilizador y la superficie de TiO₂ se evidenció por las técnicas: FT-IR y EPR (resonancia paramagnética de electrones). Específicamente, los espectros FT-IR muestran la quimisorción del sensibilizador sobre la superficie del semiconductor.

Adicionalmente, se caracterizan por métodos cuánticos (DFT, Teoría de Funcionales de Densidad) y por absorción UV-vis las propiedades electrónicas de las porfirinas metálicas libres. Se identificaron las bandas Soret y Q en los espectros UV-vis de muestras sólidas de los sensibilizadores, observándose una correlación entre los espectros electrónicos de los sensibilizadores libres y los valores obtenidos cuánticamente. La sustitución metálica produce corrimientos de las bandas Soret y Q de los sensibilizadores. Los colorantes soportados sobre TiO₂ mostraron corrimiento hacia el rojo en los espectros electrónicos, en comparación con los sensibilizadores libres, el cual sugiere un acoplamiento electrónico entre los colorantes y los orbitales *d* del Ti⁴⁺.

El **capítulo 3** presenta los resultados de las reacciones fotocatalíticas de la porfirina de Cu adsorbida sobre TiO₂. La excitación de las bandas de absorción ($\pi \rightarrow \pi^*$) de los colorantes induce la transferencia de carga hacia el TiO₂ y posteriormente, los electrones en BC reducen el oxígeno molecular formando aniones radicales superóxido (O₂^{•-}). La producción de O₂^{•-} se determinó a través de la degradación de luminol. La oxidación de ácido tereftálico (AT) a ATOH, en presencia de H₂O₂, sugiere igualmente la formación de O₂^{•-}. Las reacciones se desarrollaron en presencia de trampas radicalarias, con el fin de afectar la degradación y evidenciar las especies de oxígeno formadas.

En el **capítulo 4** se interpretan los resultados fotocatalíticos con respecto a las propiedades de los sensibilizadores (específicamente, con el tiempo de vida media del estado excitado y posición energética de LUMO). Las tendencias de los sensibilizadores soportados se comparan con las tendencias de los sensibilizadores en solución.

En el **capítulo 5** se presenta la degradación de contaminantes recalcitrantes, como la atrazina. Los principales intermediarios formados en la fotodegradación con luz visible de la atrazina se identificaron por GC-MS y HPLC. Los resultados muestran que las porfirinas metálicas adsorbidas sobre TiO₂ son potenciales catalizadores en la transformación de moléculas altamente contaminantes, en presencia de O₂, H₂O₂ y luz visible.

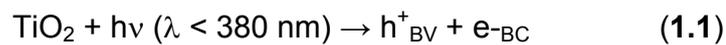
Finalmente, en el **capítulo 6** se presentan las conclusiones y perspectivas de esta investigación y en el **capítulo 7** se muestran experimentos de soporte: *i)* dinámica de relajación de los estados excitados de la porfirina de Co (medida por fluorescencia por suma de frecuencias), *ii)* Acoplamiento electrónico *iii)*

fotocatálisis de ftalocianinas en solución y **iv)** determinación del flujo fotónico incidente (medido por actinometría química).

1. Estado del Arte

1.1 La Fotosensibilización de TiO₂ como estrategia en la degradación de moléculas orgánicas

El dióxido de titanio es un prometido catalizador empleado en la fototransformación de compuestos orgánicos e inorgánicos debido a su habilidad para generar especies de oxígeno activas bajo irradiación con luz UV (Gravelle *et al.*, 2003). El proceso se inicia por la excitación del semiconductor con $\lambda < 380$ nm, promoviendo un electrón a la banda de conducción e^-_{BC} y dejando un hueco en la banda de valencia (h^+_{BV}). El par fotogenerado migra a la superficie y reacciona con moléculas adsorbidas: los e^-_{BC} interaccionan con moléculas electro-aceptoras, como el oxígeno, originando radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y los h^+_{BV} reaccionan con el agua adsorbida formando radicales hidroxilo ($\bullet OH$) (Hirakawa *et al.*, 2001; Yu *et al.*, 2000; Isibashi *et al.*, 1998; Martin *et al.*, 1998). Las reacciones fotoinducidas con TiO₂ y luz UV, se muestran a continuación:



La capacidad de generación de especies oxigenadas reactivas a través del TiO₂ puede extenderse en la región visible del espectro por medio de la adsorción de fotosensibilizadores (**FS**) en la superficie del semiconductor (**FS/TiO₂**).

Como fotosensibilizadores se han empleado complejos metálicos polibipiridínicos (Balzani *et al.*, 2006), porfirinas (Boschloo *et al.*, 1996; Watson *et al.*, 2004), ftalocianinas (He *et al.*, 2001), viológenos (Cinnsealach *et al.*, 1999), rodamina B (Fujihira, 1990), entre otros (Ramakrishna y Gosh, 2001; Huber *et al.*, 2000).

El mecanismo de la fotosensibilización de TiO₂ se ilustra en la **Figura 1.1** (Grätzel *et al.*, 1995, 2003). Bajo radiación visible, se transfieren electrones desde un estado electrónico excitado del colorante hacia la banda de conducción del semiconductor (Liu *et al.*, 2000). Posteriormente, los electrones inyectados migran a la superficie del semiconductor (e_{-BC}) reduciendo moléculas aceptoras adsorbidas. La transferencia de carga a BC y la reducción de electro-aceptores sugieren la aplicación de FS/TiO₂ como fotocatalizador.

Por mediciones de EPR (Resonancia Paramagnética de Electrones), se ha reportado el anión superóxido, O₂^{•-}, como la principal especie formada en suspensiones de TiO₂ sensibilizado con colorantes (por ejemplo, con porfirinas) y radiación visible (Yu *et al.*, 2004).

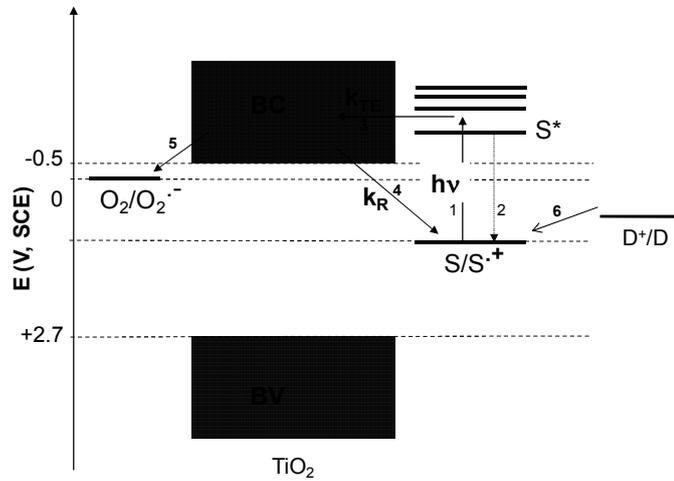
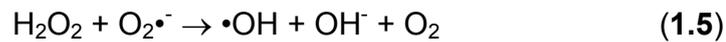
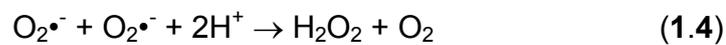


Figura 1.1 Mecanismo de fotosensibilización del TiO_2 , S es el sensibilizador: **1)** excitación del S; **2)** decaimiento del estado excitado del S, **3)** inyección de electrones desde el S excitado a la BC del TiO_2 , **4)** recombinación del e_{BC} con el S oxidado. **5)** migración y transferencia interfacial de electrones al O_2 u otras moléculas aceptoras y **6)** regeneración del S por donores de electrones.

En medio acuoso ligeramente ácido, la dimerización de $\text{O}_2^{\bullet-}$ produce H_2O_2 , el cual se reduce (por e_{BC} o $\text{O}_2^{\bullet-}$) formando radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), de acuerdo con las siguientes reacciones (Fu *et al.*, 1996):



La formación de $\bullet\text{OH}$ es importante puesto que es un oxidante más fuerte que otros oxidantes químicos (ozono, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio) (Glaze *et al.*, 1995).

La sensibilización de TiO_2 se ha aplicado ampliamente en la construcción de celdas solares para la conversión de la energía lumínica en corriente eléctrica (Grätzel, 2003). Por otro lado, la sensibilización se ha aplicado en el desarrollo de fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos. Sin embargo, con el fin de alcanzar la oxidación avanzada, las reacciones fotocatalíticas se han inducido con luz UV.

Por ejemplo, Ranjit evaluó la actividad fotocatalítica de TiO_2 modificado con ftalocianina de Fe(III) (PcFe/TiO_2) en la degradación de algunas moléculas orgánicas (ácido *p*-aminobenzoico, ácido *p*-nitrobenzoico, ácido *p*-clorofenoxiacético, ácido salicílico y anilina), con luz UV y en presencia de O_2 . Luego de 1h de irradiación, la actividad de PcFe/TiO_2 fue mayor, en comparación con el TiO_2 puro (Ranjit *et al.*, 1998). Bajo radiación UV, porfirinas de Fe (III)¹ adsorbidas a la superficie del TiO_2 y en presencia de oxígeno molecular mostraron una importante actividad en la monooxigenación de hidrocarburos, en contraste con el TiO_2 puro (Amadelli *et al.*, 1992; Molinari *et al.*, 2000).

Mele evaluó la actividad fotocatalítica de muestras policristalinas de TiO_2 impregnado con porfirinas² y ftalocianinas³ de Cu(II) y sin metal. Con radiación UV ($\lambda > 370$ nm), la degradación de 4-nitrofenol se realizó más

¹ *meso*-(tetrakis(2,6-di-clorofenil)porfirina

² [(5,10,15,20-tetra(4-tertbutilfenil)]porfirina

³ tetrakis[4-(2,4-bis-(1,1-dimetilpropil)fenoxi)]ftalocianina

rápidamente con el TiO₂ impregnado con porfirina de Cu, en comparación con TiO₂ o con las muestras impregnadas con ftalocianina (Mele *et al.*, 2003).

La mineralización de moléculas orgánicas con luz visible y a través de la sensibilización de TiO₂ no es proceso fácil, y solo ciertas moléculas pueden oxidarse completamente (Richter *et al.*, 1988; Briviba *et al.*, 1997; Geoffroy *et al.*, 2000; Grune *et al.*, 2001; De-Rosa y Crutchley, 2002). Por ejemplo, se ha realizado la degradación avanzada de Na₂S y Na₂S₂O₃, en presencia de TiO₂ impregnado con ftalocianinas de Co(II), Cu(II) y sin metal y con radiación visible ($\lambda > 400$ nm) (Iliev *et al.*, 2003). Con largos periodos de irradiación ($\lambda > 400$ nm), y en presencia de O₂, Mele efectuó la degradación completa de 4-nitrofenol empleando como fotocatalizador muestras de TiO₂ policristalino impregnadas con porfirinas⁴ (Mele *et al.*, 2007). Igualmente, el fenol se degradó empleando carboxiftalocianinas de Co(II) y Zn(II) soportadas sobre TiO₂, en presencia de oxígeno molecular y luz visible (Granados *et al.*, 2005).

El grupo de Bae ha degradado con luz visible diferentes moléculas orgánicas halogenadas (tetracloruro de carbono, ácido tricloroacético) empleando complejos bipyridílicos de Ru(II) soportados sobre el TiO₂ (Degussa P25). Los electrones transferidos a la banda de conducción de TiO₂ atacan selectivamente los átomos de cloro de las moléculas halogenadas conduciendo a su reducción (Bae *et al.*, 2001, 2003, 2004).

Recientemente, se emplearon láminas de TiO₂ impregnado con fenilporfirina de Ni(II) en la destrucción de bacterias fitopatogénicas (*Enterobacter cloacae* SM1, *Erwinia carotovora* subsp. y *E. coli*), inducida con radiación visible.

⁴ 5,10,15,20-tetra-[4-(3-fenoxi)propoxi]fenil porfirina de Cu(II) y sin metal

Esta metodología se proyecta como una nueva herramienta en la protección de plantas (Yao *et al.*, 2007).

Posiblemente, el tipo de especie formada en medio acuoso por colorantes adsorbidos a la superficie de TiO_2 (por ejemplo, $\text{O}_2^{\bullet-}$) ha generado bajos rendimientos en la degradación de moléculas orgánicas recalcitrantes (más estables que los fenoles), limitando el proceso inducido con luz visible como tecnología para la remediación ambiental. Por tal motivo, el objetivo principal de esta tesis doctoral fue determinar el comportamiento de las especies $\text{O}_2^{\bullet-}$, formadas en suspensiones acuosas de **FS/TiO₂** irradiadas con luz visible, en la degradación de diferentes moléculas orgánicas. Adicionalmente, y teniendo en cuenta las **reacciones 1.5 y 1.6**, se desarrollaron nuevos procesos fotocatalíticos inducidos con luz visible para conseguir la rápida degradación de los contaminantes.

El segundo punto a tratar en este trabajo consiste en los procesos que compiten con la transferencia de carga hacia BC desde el sensibilizador excitado, los cuales se describen a continuación.

1.2 Procesos competitivos de la Fotosensibilización de TiO_2 .

Los procesos que afectan principalmente la sensibilización del TiO_2 son (ver **Figura 1.1**):

- i)* Decaimiento del sensibilizador excitado (**proceso 2**).
- ii)* Recombinación del electrón inyectado con el sensibilizador oxidado (**proceso 4**).
- iii)* Regeneración del catión colorante (**proceso 6**) y puede conseguirse mediante la oxidación de moléculas electrodonoras

que se encuentran en solución, como las moléculas de agua (Bae y Choi, 2003).

1.2.1 Decaimiento del sensibilizador excitado.

En solución, el exceso de energía del sensibilizador, después de la absorción de luz, se disipa a través de procesos de decaimiento característicos (Turro *et al.*, 1977, 1986; Phillips, 1997):

- a) *Fluorescencia*: la molécula en estado excitado regresa rápidamente a su estado basal emitiendo luz (k_f).
- b) *Conversión interna*: proceso no-radiactivo similar a la fluorescencia (k_{ic}).
- c) *Intercruzamiento de sistemas*: el estado excitado singulete del FS (S_1), se convierte en su correspondiente estado excitado triplete (k_{isc}).
- d) *Fosforescencia*: el sensibilizador en estado excitado triplete regresa a su estado basal emitiendo luz (k_p).

La **Figura 1.2** muestra el diagrama de Jablonski de un fotosensibilizador.

En solución, el sensibilizador en un estado electrónico excitado puede interactuar con el oxígeno del medio generando especies oxigenadas por medio de dos reacciones:

- i) Reducción de O_2 a $O_2^{\bullet-}$, como resultado de una reacción de transferencia de electrones; (**reacción 1.7**) (Held, 1993; Nuñez *et al.*, 2005).

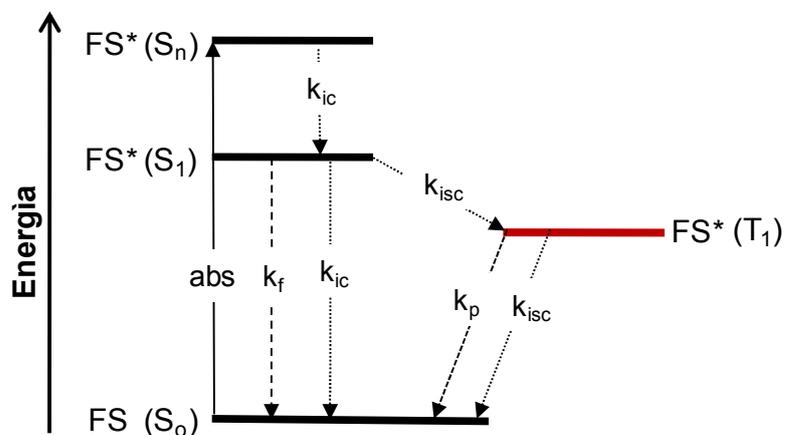
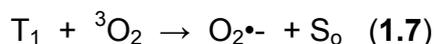


Figura 1.2. Diagrama de Jablonski que indica los diferentes tipos de transiciones que ocurren en los niveles de energía, donde S_0 es el estado basal singulete, S_n and S_1 son los estados singulete excitados y T_1 es el estado excitado triplete más bajo. Las transiciones radiativas se indican por flechas (— — —) y las transiciones no radiativas se indican por flechas punteadas (····).

ii) Formación de oxígeno singlete (1O_2), como resultado de la transferencia de energía ($22.53 \text{ Kcalmol}^{-1}$) desde el estado excitado triplete del fotosensibilizador, T_1 , hacia el oxígeno molecular (**reacción 1.8**) (Gutierrez *et al.*, 1997; Yavin *et al.*, 2001; Diaz *et al.*, 2005).



La formación de 1O_2 y/o $O_2^{\bullet-}$ depende del tiempo de vida de los estados excitados del fotosensibilizador (FS). Fotosensibilizadores con largo tiempo de vida en estado triplete excitado (μs - ns) presentan un alto rendimiento en la formación de especies oxigenadas. Sensibilizadores con un rápido (ps -

fs) decaimiento del colorante excitado puede afectar la producción de las especies reactivas (Lagorio *et al.*, 1993; San Román, 1996; Mehrdad *et al.*, 2002; Schweitzer *et al.*, 2003).

1.2.2 Recombinación de carga

Posteriormente a la transferencia de electrones (**TE**) a BC, la carga puede retornar al estado basal del colorante. Este proceso puede afectar la eficiencia global de la sensibilización del TiO₂ (ya sea, medida por la conversión de luz o por la eficiencia fotocatalítica). Usualmente, el proceso de recombinación de carga (k_R) es un proceso más lento (μs) que la transferencia de carga hacia el TiO₂ (fs) (Moser *et al.* 1992; Desilvestro *et al.*, 1985; Kamat *et al.*, 1996; Huang *et al.*, 1997; Asbury *et al.*, 1998, 1999, 2001; Yan *et al.*, 2000; Guangming *et al.*, 2002; Galopinni, 2002, 2004; Clifford *et al.*, 2002, 2004; El-Khouly *et al.*, 2003).

1.3 Teoría de Transferencia de carga

La transferencia de electrones (**TE**) entre adsorbatos moleculares y semiconductores envuelve la transferencia de electrones entre estados moleculares discretos y una diversa densidad de niveles electrónicos altamente deslocalizados en el semiconductor. La estructura teórica para describir la transferencia de electrones en la interface solido/liquido fue desarrollada por Marcus (Marcus, 1965), Gerisher (Gerisher, 1970), Levich y Dogonadeze (Levich *et al.*, 1959).

1.3.1 Transferencia electrónica entre un estado donador y un estado aceptor

La transferencia de electrones entre un estado donador y un estado aceptor discreto (en solución) puede escribirse por la teoría convencional del estado de transición:

$$K_{TE} = k_e \nu_{ef} \exp^{-E^*/k_B T} \quad (1.9)$$

donde ν_{ef} es la frecuencia efectiva del movimiento a lo largo de la coordenada de reacción y k_e es el factor de transmisión electrónico. La barrera de activación (E^*) se relaciona con la energía libre de reacción (ΔG^0) y con la energía de reorganización total (λ): $E^* = (\lambda + \Delta G^0)^2/4\lambda$

El factor de transmisión se obtiene con el coeficiente de Landau-Zener:

$$k_e = \frac{2P_o}{(1 + P_o)} \quad P_o = 1 - \exp \left[-\frac{|H_{if}|^2 \pi^{3/2}}{h \nu_{ef} \sqrt{k_B T \lambda}} \right] \quad (1.10)$$

donde H_{if} es la matrix de acoplamiento electrónico. En el límite de acoplamiento débil (límite no-adiabático) la función exponencial puede expandirse y limitarse al segundo término, llevando a la expresión para la velocidad de transferencia de electrones no-adiabática (Marcus y Sutin, 1985; Newton, 1991):

$$K_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|H|^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (1.11)$$

En el límite de acoplamiento fuerte, el factor transmisión electrónico es 1 y la velocidad de transferencia de carga se describe por la expresión (Marcus y Sutin, 1985; Newton, 1991):

$$K_{TE} = v_{ef} e^{-E^*/k_B T} \quad (1.12)$$

La ecuación 1.12 indica una dependencia parabólica de la constante de velocidad de transferencia de electrones con la energía libre de la reacción: la velocidad de transferencia de electrones se incrementa con el incremento de la energía libre de la reacción (o con el incremento del valor negativo de la energía libre) produciendo una disminución de la barrera de la energía de activación hasta que la energía reorganizacional es igual al cambio de la energía libre de la reacción ($\lambda = -\Delta G$). En este punto, se obtiene el máximo de la velocidad de transferencia de electrones. Un posterior incremento en la energía libre implica la reaparición de la barrera de la energía de activación y por consiguiente, la disminución de K_{TE} .

La teoría de TE concibe tres regiones cinéticas en función de ΔG° : **i)** región normal donde K_{TE} crece a medida que crece $-\Delta G^\circ$ ($-\Delta G^\circ < \lambda$), **ii)** región de desactivación o de máxima velocidad de transferencia de carga ($-\Delta G = \lambda$) y **iii)** región invertida para reacciones fuertemente exoenergéticas ($-\Delta G > \lambda$) donde la velocidad de transferencia de carga disminuye cuando crece $-\Delta G^\circ$ (Marcus y Sutin, 1985; Newton, 1991).

1.3.2 Transferencia electrónica interfacial

Las expresiones (1.9 - 1.12) son derivadas para la TE entre dos estados electrónicos discretos. En el caso de TE interfacial, se tienen en cuenta el sistema de bandas continuas y la distribución de la banda de conducción del semiconductor. Así, el estado reactante corresponde a los electrones excitados del colorante (adsorbato) y el producto corresponde al sistema de bandas de BC. Luego, solamente un estado reactante se conecta con un continuo de estados del producto (cada estado corresponde al electrón en los diferentes niveles electrónicos de BC) como se observa en la **Figura 1.3** (Gao y Marcus, 2000; Gosavi y Marcus 2000; Gao *et al.*, 2000).

En el límite no-adiabático (acoplamiento electrónico débil), la velocidad de TE total desde el colorante en estado excitado hacia el semiconductor, se expresa como la suma de las velocidades de TE en todos los posibles estados aceptores del semiconductor. Con base en la teoría de TE de Marcus, la expresión para la velocidad de TE total desde el adsorbato al semiconductor es (Gao y Marcus, 2000; Gosavi y Marcus 2000; Gao *et al.*, 2000):

$$K_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{\infty} dE \rho(E) |H(E)|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{(\lambda + \Delta G^0 - E)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (1.13)$$

donde ΔG^0 es la diferencia de energía entre el estado excitado del adsorbato (ES^*) y la banda de conducción (E_{BC}); $\rho(E)$ es la densidad de estados desde el borde de la banda de conducción; $H(E)$ es el acoplamiento electrónico promedio entre el estado excitado del adsorbato y los diferentes estados k en

el semiconductor con igual energía (E); y λ es la energía de reorganización total.

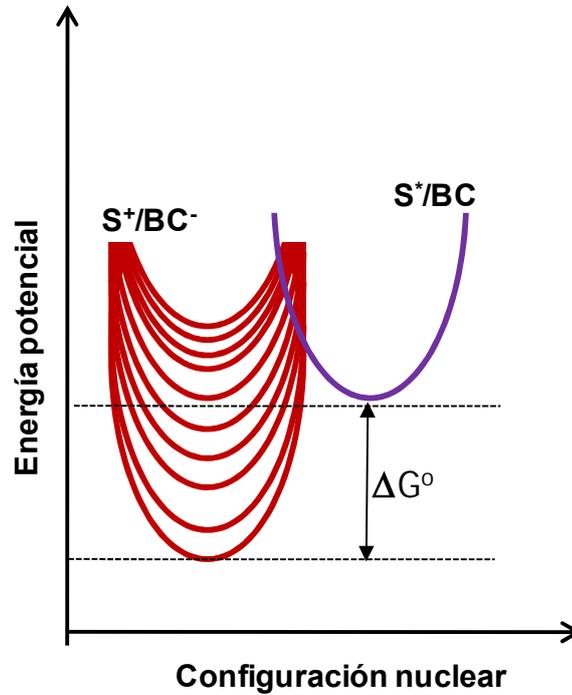


Figura 1.3. Diagrama de energía potencial como una función de la configuración nuclear de la inyección de electrones desde un colorante (o adsorbato) excitado hacia la banda de conducción del TiO_2 (BC). El estado reactante (S^*/BC) se conecta con un continuo de estados del producto (S^+/BC^-), correspondiendo al electrón en los diferentes niveles de energía de la banda de conducción.

En una distribución heterogénea adsorbato/semiconductor se tiene una distribución de matrices de acoplamiento electrónico, H , y de velocidades de inyección. Si se propone una función de distribución $g(H)$, la población de electrones inyectados, $N_e(t)$, se obtiene por la integración sobre la distribución:

$$N_e(t) = N_o \left[1 - \int_0^\infty g(H) e^{-K_{TE}(H)t} dH \right] \quad (1.14)$$

donde N_o es el número total de moléculas excitadas.

Para obtener un comportamiento cualitativo de la velocidad de TE, la **ecuación 1.13** puede evaluarse en modelos más simples: los estados cerca del borde de BC consisten solamente de una banda. La densidad de estados puede relacionarse con la siguiente relación (Asbury *et al.*, 2001):

$$\rho(E) dE = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE \quad (1.15)$$

donde m^* es la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción. Si el acoplamiento electrónico efectivo es independiente de la energía, se puede evaluar la velocidad de inyección de carga K_{TE} , como una función de ΔG° . Es decir, la velocidad de TE se incrementa con el incremento de la diferencia de energía entre el estado excitado del adsorbato y el borde de BC [$E(S^*) - E_{BC}$]. Como consecuencia, K_{TE} incrementa cuando la energía del estado excitado del adsorbato incrementa. Este comportamiento se obtiene con bajos valores de ΔG° , es decir, cuando $\Delta G^\circ < \lambda$ (región normal de Marcus) (Asbury *et al.*, 2001).

La inyección de carga puede competir con los procesos de relajación del colorante. El rendimiento cuántico de la transferencia de carga hacia BC (ϕ_{TE}) se expresa como la fracción de fotones absorbidos por el colorante por la cantidad de electrones transferidos a la banda de conducción. ϕ_{TE} puede determinarse por un modelo competitivo entre la inyección de carga y los mecanismos de relajación del adsorbato excitado:

$$\phi_{TE} = K_{TE}/(k_{desact} + K_{TE}) \quad (1.16)$$

donde k_{desact} es la suma de las constantes de velocidad de los procesos de relajación. Para conseguir un alto valor de ϕ_{TE} , k_{TE} debe ser ~ 100 veces más rápida que k_{desact} (Grätzel, 2005).

1.3.2.1 Acoplamiento electrónico.

Adsorbatos, como complejos polibiridínicos de Ru(II) (RuN_3), cumarina-343, antocianina, ftalocianinas y porfirinas, se han sustituido por grupos carboxilo, hidroxamato o fosfonato, con el fin de establecer un enlace con la superficie del TiO_2 (**Figura 1.4**). Típicamente, el estado electro-donor que transfiere carga hacia BC de estos ligandos son los orbitales π^* (orbital molecular más bajo desocupado, LUMO).

El acoplamiento electrónico entre los orbitales π^* del ligando (estados donores) y los orbitales d de la banda de conducción del TiO_2 (estados aceptores) es fuerte (**Figura 1.5**) por lo cual la transferencia de carga hacia el TiO_2 ocurre en el límite adiabático y se realiza ultra-rápidamente, alrededor de 100 fs (Vittadini *et al.*, 2000; Hara *et al.*, 2002, Greije *et al.*, 2004).

Además del TiO_2 , otros semiconductores con la banda de conducción de carácter d (WO_3 y Nb_2O_3) han mostrado, igualmente, una rápida TE hacia BC desde un orbital π^* del adsorbato. En contraste, el acoplamiento electrónico de los orbitales π^* es menos favorable con semiconductores de BC de carácter s (por ejemplo, SnO_2 , CdS , $CdSe$). Como un resultado, la TE hacia BC es un proceso más lento.

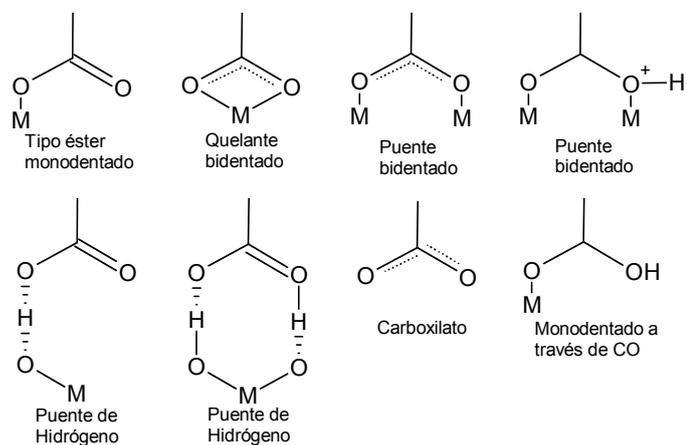


Figura 1.4 Posibles modos de enlace de grupos -COOH con el TiO₂.

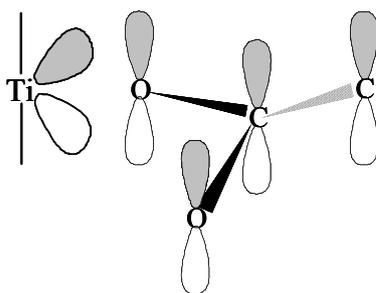


Figura 1.5 Representación de la interacción de los orbitales moleculares *d* del TiO₂ y con los orbitales π de los grupos carboxilo del adsorbato (Ma *et al.*, 2000).

El acoplamiento electrónico se disminuye incrementando la distancia entre el adsorbato y el semiconductor; por ejemplo, incorporando unidades CH₂ entre el adsorbato y la superficie del TiO₂, se ha observado que K_{TE} disminuye exponencialmente. Con estos sistemas, TE se encuentra en el límite no-adiabático (sistemas débilmente acoplados) y TE hacia el TiO₂, es un proceso más lento.

1.3.2.2 Velocidad de transferencia de carga en función de la energía del estado excitado del adsorbato.

La reacción de electro-transferencia hacia el TiO₂ es termodinámicamente favorable si la energía del estado excitado del sensibilizador es mayor que la energía de la BC. Adicionalmente, se ha reportado que la transferencia de carga hacia BC sigue un comportamiento característico de la región normal de Marcus: K_{TE} crece cuando crece ΔG° (Rehm y Weller, 1970; Meyer *et al.*, 1991; Heimer *et al.*, 1993; Makov, 1995; Prasad y Gopidas, 2000).

La velocidad de TE, desde un estado excitado del adsorbato, puede relacionarse con ΔG° (donde $\Delta G^{\circ} = E(S^*) - E_{BC}$) si se mantiene constante la naturaleza del semiconductor, el acoplamiento electrónico y la energía reorganizacional.

El acoplamiento electrónico entre los estados donores y los estados aceptores se mantiene constante, con adsorbatos con el mismo orbital donante e igual grupo anclante (Asbury *et al.*, 2001).

La energía reorganizacional (λ) se compone del factor nuclear (λ_i) y el solvatacional (λ_s). El factor nuclear, se refiere al cambio de las longitudes de enlace que sufre una molécula, luego de la transferencia de carga. Sensibilizadores con amplio sistema- π , no experimentan cambios significativos en su estructura cuando donan electrones hacia un aceptor, por tanto λ_i es menos importante. λ_s se mantiene constante, cuando las reacciones de transferencia de carga se realizan en un mismo solvente (Guo *et al.*, 1995; Gaal *et al.*, 2000).

Debido a que K_{TE} es un factor importante en la fotoactividad de **FS/TiO₂**, en esta investigación se buscó relacionar la fotoactividad con la energía del estado donador del adsorbato (es decir del orbital LUMO del sensibilizador) (Gaal *et al.*, 2000). Con este fin, se emplearon como sensibilizadores las fenilporfirinas debido principalmente a que sus propiedades electrónicas (energías de los orbitales moleculares) pueden manipularse con la sustitución metálica o con la sustitución periférica del anillo aromático. Además, debido a su amplio sistema- π , luego de la electrotransferencia, los cambios en su estructura molecular son despreciables por lo cual el factor λ_i no es importante en el proceso (Gaal *et al.*, 2000).

A continuación, se muestran algunos aspectos relevantes de la eficiencia de inyección de carga según el tipo de sensibilizador. Las propiedades de las porfirinas se discuten más detalladamente en la **sección 1.4.1**.

1.4 Sensibilizadores

En celdas solares, los complejos bipyridínicos de Ru(II) (**Figura 1.6**) han mostrado hasta el momento, la mayor eficiencia en la conversión de energía lumínica en corriente eléctrica. La banda máxima de absorción en la región visible, corresponde a una banda de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) ($\epsilon = 14 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 541 nm), que es una transición d (del Ru(II); HOMO) $\rightarrow \pi^*$ (del ligando; LUMO). La transferencia de carga hacia BC con este sensibilizador ocurre en un tiempo >100 fs (Nazeeruddin *et al.*, 1993; 2005; Grätzel, 2005).

Las propiedades electrónicas de los complejos de Ru(II) pueden modificarse variando el ligando. Por ejemplo, la sustitución de los ligandos bipyridínicos por el ligando 4,4'-dicarboxi-2,2'-biquinolina ocasiona corrimientos de la banda MLCT hacia la región del rojo. Este complejo mostró una baja eficiencia de inyección de carga a BC, (y baja eficiencia de conversión lumínica en corriente eléctrica) debido a la disminución de la energía del orbital LUMO, con respecto a los complejos RuN₃ (Nazeeruddin *et al.*, 1993; 1997; Islam *et al.*, 2000).

En el caso de azaporfirinas y sus derivados, son colorantes que se caracterizan por presentar un amplio sistema π -conjugado y sus principales bandas de absorción en la región visible, corresponden a transiciones π (del ligando, HOMO) $\rightarrow \pi^*$ (del ligando, LUMO). Con este tipo de sensibilizadores, la inyección de carga a BC se ha determinado en el rango de tiempo de ps – fs, con $\phi_{TE} \geq$ a 90% (Tachibana *et al.*, 1996; Heimer *et al.*, 1997, 2000; Moser y Grätzel 1998; Kalyanasundaram *et al.*, 1998;

Zimmermann *et al.*, 2001; Benkö *et al.*, 2002-2004; Kallioinen *et al.*, 2002; Sundström, 2004).

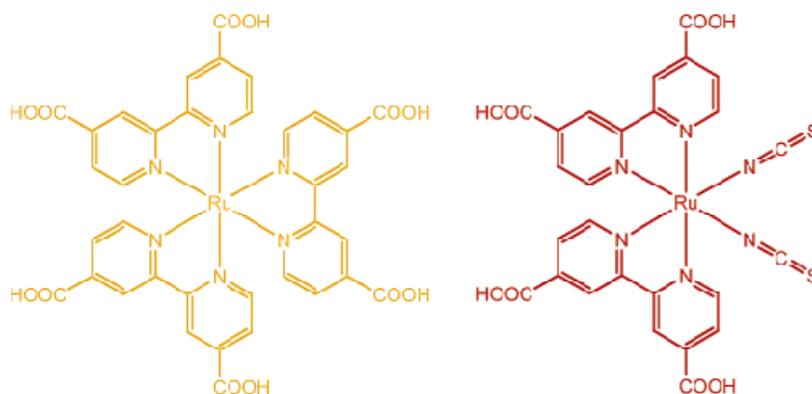


Figura 1.6 Complejos polipiridílicos de Ru(II) empleados como sensibilizadores de TiO₂.

Con otro tipo de complejos, como el ácido (2,2'-bipiridil-5,5'-dicarboxi)(3,4-toluenditiolato) de Pt, la eficiencia de inyección de carga a TiO₂ disminuye cuando se sustituye el ligando con grupos electrodonores debido a que ocasionan la disminución del orbital LUMO (Geary *et al.*, 2003).

Puede considerarse como una estrategia, emplear sensibilizadores con absorción en la región del rojo, debido a que requieren de poca energía para su excitación ($h\nu < 2.5$ eV) (Amirnasr *et al.*, 2000). Sin embargo, la absorción en la región del rojo implica la disminución de la energía del orbital LUMO, por consiguiente, la inyección de carga hacia BC no es totalmente eficiente

(Asbury *et al.* 2001; Argazzi *et al.*, 1998; Nazeeruddin *et al.*, 2001; Hara *et al.*, 2001; Tachibana *et al.*, 2002; Ramakrishna *et al.* 2002; Jiang *et al.*, 2006).

1.4.1 Porfirinas Metálicas

Las porfirinas pueden desempeñarse como sensibilizadores de TiO₂. Las porfirinas son colorantes empleados comúnmente en dispositivos electrónicos y fotovoltaicos (Toshifumi *et al.*, 2005; Kadish *et al.*, 2000). Estos compuestos se encuentran frecuentemente en la naturaleza y son indispensables en ciertos mecanismos biológicos: catalizan reacciones enzimáticas y son responsables del transporte de oxígeno en el cuerpo humano (Kadish *et al.*, 2000). Las clorofilas, cobalaminas, hemoglobinas son compuestos porfirínicos bioinorgánicos. Las porfirinas se caracterizan por su estabilidad térmica y química y su extensa química redox (Dolphin, 1978).

Las porfirinas metálicas (**Figura 1.7**) presentan interesantes propiedades espectrales, absorben en la región azul-verde. La incorporación de un metal y la sustitución periférica de los macrociclos varían algunas propiedades, principalmente, las energías de los orbitales HOMO y LUMO y los tiempos de vida en el estado excitado (Ozoemena *et al.*, 2001; Hequet *et al.*, 2001; Campbelle *et al.*, 2004). (Rensmo *et al.*, 1998; Vannelli *et al.*, 2000; Hanack *et al.*, 1998, 2000; Schlettwein *et al.*, 1994, 2001; Zagal *et al.*, 2000 - 2003). Estas características pueden afectar la fotoactividad del semiconductor en la región visible.

1.4.1.1 Propiedades espectrales de las Porfirinas

El espectro de absorción de las porfirinas se caracteriza por una banda intensa alrededor de 400 nm correspondiente a la transición al segundo estado excitado ($S_0 \rightarrow S_2$) (**banda Soret o B**) y una banda débil en ~ 520 nm correspondiente a la transición al primer estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$) (**banda Q**).

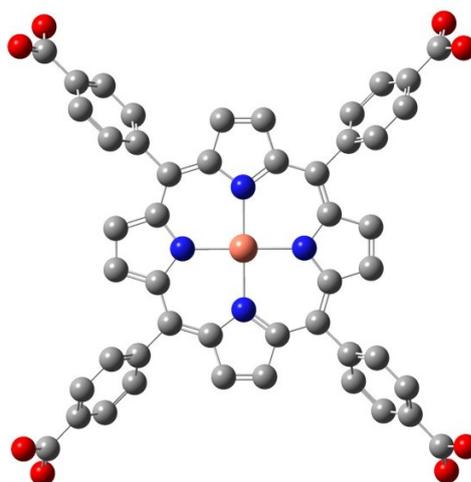


Figura 1.7 Representación de fenilporfirinas metálicas sustituidas por grupos carboxilo. En azul átomos de N; en rojo, átomos de O; en gris, átomos de C; y en rosa, el ión metálico

El modelo de Gouterman (Gouterman, 1959, 1961) explica adecuadamente el espectro de absorción electrónico de las porfirinas metálicas. Las transiciones (π, π^*) se derivan de [$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$] y [$a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$], donde $a_{1u}(\pi)$ y $a_{2u}(\pi)$ son los orbitales moleculares ocupados más bajos (HOMO_S) y $e_g(\pi^*)$ es el orbital molecular desocupado más alto LUMO. En el caso de las porfirinas $a_{2u} > a_{1u}$ (**Figura 1.8**).

La incorporación de un metal afecta las energías de los orbitales moleculares y los tiempos de vida en el estado excitado del sensibilizador. Por ejemplo, las porfirinas de Zn (metal diamagnético), presenta un largo tiempo de vida en estado excitado en contraste con metales paramagnéticos, que presentan tiempos más cortos en estado excitado. Principalmente, las diferencias de los tiempos de vida de estos complejos se deben a la estructura electrónica.

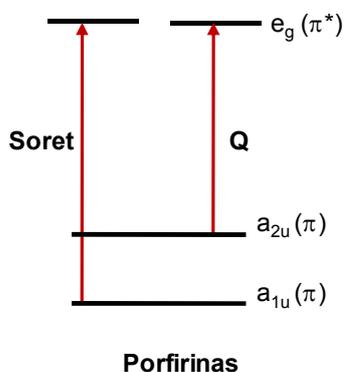


Figura 1.8 Posibles transiciones electrónicas para las porfirinas

La **Figura 1.9** compara los diagramas de energía de los estados excitados de las porfirinas de Zn y de Co. En los complejos de Zn, los orbitales *d* se

encuentran ocupados, luego, los estados excitados son singulete $^1Q(\pi, \pi^*)$ y triplete $^3T(\pi, \pi^*)$, con el estado triplete de menor energía. El decaimiento de $^1Q(\pi, \pi^*)$ se realiza en el rango de tiempo de 2 - 15 ns (Gentemann *et al.*, 1997). Similar estructura electrónica y comportamiento de relajación presentan los macrociclos sin metal (con el orbital π totalmente ocupado): la desactivación del estado excitado de PP se realiza en la escala de tiempo de ns (Zewail *et al.*, 1998).

En contraste, la porfirina de Co, con orbitales d parcialmente ocupados, presentan una estructura electrónica más compleja: el estado basal es un doblete ($^2\Gamma$) y sus estados excitados son: sindoblete $^2Q(\pi, \pi^*)$, tripdoblete $^2T(\pi, \pi^*)$ y tripcuartete $^4T(\pi, \pi^*)$, con $^4T(\pi, \pi^*)$ de menor energía que $^2T(\pi, \pi^*)$ (el prefijo “trip” denota el carácter $^3\pi-\pi^*$ de la transición y el sufijo doblete y cuartete se refiere a la multiplicidad de espín).

Debido al electrón desapareado en los orbitales d , se origina un estado de transferencia de carga **CT** generado por la transición desde un orbital π del ligando al orbital d del metal [$a_{2u}(\pi) \rightarrow d_z^2$] (Ake y Gouterman, 1969; Antipas y Gouterman, 1983; McMillin *et al.*, 1998). Debido a la presencia de los estados $^2T(\pi, \pi^*)$, $^4T(\pi, \pi^*)$ y CT la desactivación de 2Q se realiza más rápidamente (alrededor de 200 fs), en comparación con los complejos de Zn (Zewail *et al.*, 1998).

En términos energéticos, la transferencia de carga hacia la banda de conducción de TiO_2 es termodinámicamente favorable desde los estados Q del sensibilizador (**Figura 1.9**) (Ramakrishna *et al.*, 2006); y es menos probable desde los estados de menor energía triplete y CT (Nazeeruddin *et al.*, 1999).

En trabajo se emplearon porfirinas de Zn, Co, Cu y sin metal como sensibilizadores del TiO_2 , observándose que la naturaleza del centro metálico afecta significativamente la fotocatalisis del TiO_2 en la región visible del espectro.

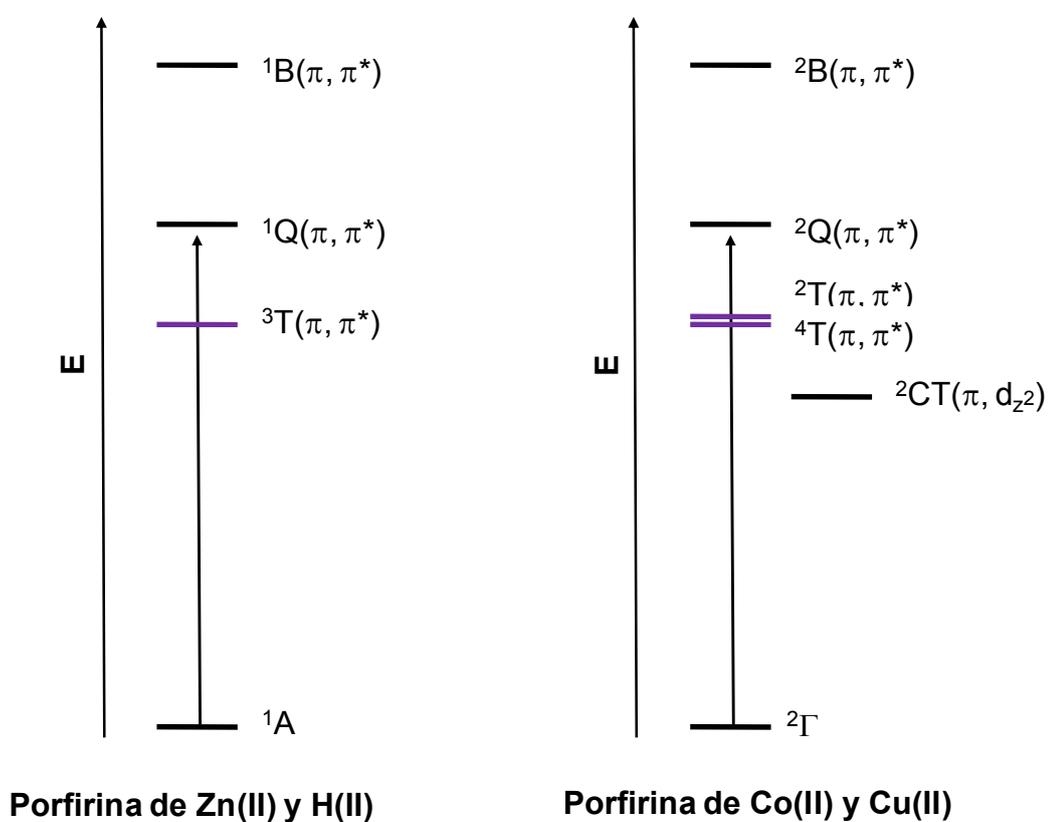


Figura 1.9 Niveles de energía de porfirinas de metálicas

2. Síntesis y Caracterización de Metaloporfirinas Libres y Adsorbidas sobre TiO₂

2.1. Introducción

Las porfirinas son macrociclos con un amplio sistema π (Cárdenas-Jirón *et al.*, 2001; Rios-Escudero *et al.*, 2003). Debido a sus interesantes propiedades fotofísicas, fotoquímicas y electroquímicas, estos macrociclos desarrollan funciones importantes en actividades biológicas, tales como, fotosíntesis y transporte de oxígeno (Lahtinen *et al.*, 2000; Konishi *et al.*, 2005). Las porfirinas metálicas son empleadas en terapia fotodinámica (para la supresión de tumores) (Dudkowiak *et al.*, 2006; Leznoff *et al.* 1993; Armstrong, 2000) y en dispositivos opto-electrónicos (Anderson *et al.*, 1994).

La fotoexcitación de las porfirinas y sus derivados produce estados electrónicamente excitados singulete y triplete que pueden estudiarse por espectroscopia **EPR** (Resonancia Paramagnética de Electrones) cuando se originan los siguientes procesos: *i*) transferencia de electrones intramolecular en sistemas donador-aceptor fotoexcitados y *ii*) interacciones magnéticas intermoleculares entre la porfirina en estado fotoexcitado triplete y los radicales libres (Blank *et al.*, 2001). Adicionalmente, el oxígeno puede reaccionar con la porfirina y consecuentemente, pueden emplearse potencialmente como materiales para oximetría por EPR in vivo e in vitro (Walker *et al.*, 1985; Swartz y Clarkson, 1998).

En esta investigación se emplearon carboxifenilporfirinas como fotosensibilizadores de TiO_2 . Los grupos carboxilo de los sensibilizadores son importantes debido a que puede establecerse un acoplamiento electrónico con el TiO_2 , a través de la formación de un enlace químico. Este acoplamiento se realiza con la superposición de los orbitales π^* del ligando y los orbitales **3d** del titanio (Nazeeruddin *et al.*, 2003). El acoplamiento

electrónico facilita la transferencia de carga hacia la banda de conducción de TiO_2 (Grätzel, 2003).

En el Centro de Investigaciones en Catálisis se han sintetizado porfirinas de diferentes metales y otros derivados aza-porfirínicos, como las ftalocianinas. Sin embargo, las fenilporfirinas son solubles en un amplio rango de solventes, lo cual facilita su purificación, adsorción sobre matrices inorgánicas y su aplicación en la catálisis homogénea y/o heterogénea.

En este capítulo, se describe la síntesis de tetracarboxifenilporfirinas de Co(II) , Cu(II) , Zn(II) y sin metal. Igualmente, se describe la metodología de la adsorción de los sensibilizadores libres en la superficie de TiO_2 . El modo de adsorción sobre la matriz semiconductor se investigó por espectroscopía FT-IR y medidas de EPR.

Debido a que la estructura electrónica (posición de los niveles electrónicos, densidades electrónicas de los orbitales moleculares) de las porfirinas puede manipularse con la introducción de un ion metálico (Walker, 2004; Nakamura, 2006), en este capítulo la estructura energética se estudió por métodos cuánticos DFT (teoría de funcionales de densidad) B3LYP/LANL2DZ (Zhang *et al.*, 2004-2006). Las transiciones electrónicas más importantes de las porfirinas libres calculadas cuánticamente se compararon con el comportamiento experimental obtenido en los espectros de absorción UV-vis (reflectancia difusa).

Adicionalmente, se caracteriza las porfirinas adsorbidas en la superficie del TiO_2 por espectroscopía UV-vis, observándose significativos desplazamientos hacia la región del rojo de las bandas de absorción, en comparación con las metaloporfirinas libres. Este desplazamiento puede

indicar un acoplamiento electrónico entre los orbitales moleculares del sensibilizador y Ti^{4+} , el cual es fundamental en el proceso de transferencia de carga hacia el TiO_2 .

2.2. Parte Experimental

2.2.1 Reactivos

La **Tabla 2.1** muestra los reactivos empleados en esta sección experimental que se emplearon como se recibieron. TiO_2 , de Degussa P-25, conformado por las fases cristalinas: 80% Anatasa y 20% rutilo, y con área superficial BET $50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Tabla 2.1 Lista de reactivos empleados

Compuesto	Casa Comercial	Pureza
Cloruro de Zn, Co y Cu	Aldrich	98%
Acetato de Zn	Carlo erba	98%
Nitrobenceno	Aldrich	30%
Pirrol	Aldrich	99%
N,N'-dimetilformamida	Aldrich	99%
Hidróxido de Sodio	Merck	98%
Etanol	Aldrich	99%
Ácido clorhídrico	Merck	99.90%
Acetona	Mallinckrodt	99%
Cloruro de metileno	Aldrich	99%

2.2.2 Síntesis de sensibilizadores

2.2.3.1 Síntesis de meso-tetracarboxifenilporfirinas metálicas (TcPPM, M = Zn(II), Co(II), Cu(II)) y de hidrógeno(TcPPH).

Síntesis de TcPPH. Una cantidad de pirrol previamente destilado (30mmol) se añadió a una mezcla de 4-carboxibenzaldehido (30 mmol), ácido propiónico (105 mL) y nitrobenzono (45 mL). La mezcla se calentó a 120 °C durante 1h. El solvente se removió por destilación (al vacío) y el sólido obtenido se disolvió con una solución de NaOH (0.1 M). La porfirina se reprecipitó con una solución de HCl 1M, se redisolvió en etanol y se recristalizó por evaporación del solvente (Adler *et al.*, 1967, 1970; Schiavon *et al.*, 2000).

Las *metalo porfirinas* se prepararon colocando en reflujo TcPPH (0.33 mmol) con cloruro de cobre(II), acetato de zinc(II), cloruro de cobalto(II) (1.82 mmol) en N,N'-dimetilformamida (70 mL) durante 12 h. DMF se removió por destilación y TcPPM se precipitó adicionando agua. El precipitado se disolvió en una solución de NaOH (0.1 M) y se recristalizó con un solución de HCl (1M). Finalmente, las porfirinas se filtraron y secaron a temperatura ambiente (Adler *et al.*, 1970).

2.2.3 Adsorción de sensibilizadores sobre TiO₂.

La adsorción de TcPPM en la superficie de TiO₂ (TcPPM/TiO₂) se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento (Clifford *et al.*, 2002): 0.25 g de TiO₂ se añadieron a 250 mL de una solución etanólica de TcPPM (0.2 mM). La suspensión se calentó a 60 °C durante 12 h. El sólido se filtró, y se lavó con

etanol con el fin de remover el colorante sin adsorber y finalmente se secó a temperatura ambiente.

2.2.4 Espectroscopía FT-IR y EPR.

Los espectros FT-IR (pastilla KBr) se tomaron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27.

2.2.4.1 Experimentos de EPR

Los experimentos de EPR se realizaron con la colaboración del profesor Eduardo Di Mauro del laboratorio LAFLURPE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brazil. Algunas muestras se caracterizaron en la división de EPR de Alemania (EPR Division Bruker-BioSpin GmbH).

Las muestras sólidas se introdujeron en tubos de cuarzo y se midieron directamente. Las muestras se analizaron por espectroscopía EPR en las bandas X (9 GHz) y W (94 GHz), a temperatura ambiente y a 77 K, con modulación del campo magnético de 100 kHz empleando el espectrómetro JEOL (JES-PE-3X) para la banda-X y el espectrómetro BRUKER ELEXSYS E680 para la banda-W. Los experimentos de EPR se realizaron en condiciones normales sin emplear trampas de espín.

2.2.5 Cálculos teóricos

El programa GAUSSIAN 03W (Frisch, *et al.* 1995) se empleó para calcular la geometría de las porfirinas, utilizando la función de correlación de intercambio B3LYP que contiene un híbrido de tres parámetros: los

intercambios de Hartree Fock, Slater y Becke. Además, contiene la función de correlación LYP, que es la función local de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) y la función no-local de Lee, Yang y Parr (LYP) (Becke, 1993; Lee *et al.*, 1998). El conjunto de bases empleado fue LANL2DZ (Hay *et al.*, 1985) con pseudopotenciales para los átomos de Co, Zn y Cu. Los cálculos se realizaron bajo el grupo punto C_1 .

Las densidades de los orbitales moleculares se graficaron empleando GaussView (Dennington *et al.*, 2003). Los cálculos de carga atómica se realizaron por el método de Mulliken.

La verificación del espectro Uv-vis de las porfirinas metálicas se realizó por la diferencia energética entre los orbitales moleculares calculados con B3LYP/LANL2DZ.

2.2.6 Espectroscopía UV-vis

Los espectros de Reflectancia difusa Uv-vis de las porfirinas metálicas libres y adsorbidas sobre TiO_2 se midieron en un espectrofotómetro Lambda 4 Perkin-Elmer, equipado con una esfera integradora.

La cantidad de sensibilizador adsorbido en TiO_2 se determinó suspendiendo 2 mg de TcPPM/ TiO_2 en 20 mL de una solución 1M de NaOH durante 2 h. Una alícuota de la solución sobrenadante se analizó por espectroscopía UV-vis a ~ 410 nm para TcPPM.

2.3 Resultados

2.3.1 Espectros FT-IR

El espectro FT-IR característico de TcPPM (libres) (pastilla KBr) se muestra en la **Figura 2.1**.

En 3412 cm^{-1} se observa una banda ancha característica del modo de vibración de alargamiento (asimétrico y simétrico) del enlace N-H, característico de aminas secundarias. Sin embargo, estas bandas son frecuentemente solapadas con las bandas correspondientes al estiramiento de los grupos O-H (de los grupos carboxilo o de las moléculas de H_2O).

La banda de absorción observada en 2900 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo C-H aromático. Las bandas correspondientes al estiramiento del anillo de la porfirina se observan, típicamente, en 1608, 1562, 1540, 1504, 1115 y 1006 cm^{-1} (Gräetzel *et al.*, 2005). La banda de estiramiento del grupo C=C (aromático) se encuentra en 1489 cm^{-1} . La banda de absorción en 870 cm^{-1} corresponde a la vibración de inflexión del grupo C-H aromático fuera del plano.

En 1701 cm^{-1} se observa la banda de absorción del estiramiento C=O de los grupos carboxilo. La vibración de inflexión del grupo O-H (del grupo carboxilo) se observa en 1405 cm^{-1} . Dos bandas en 1268 y 1225 cm^{-1} corresponden al estiramiento del grupo C-O.

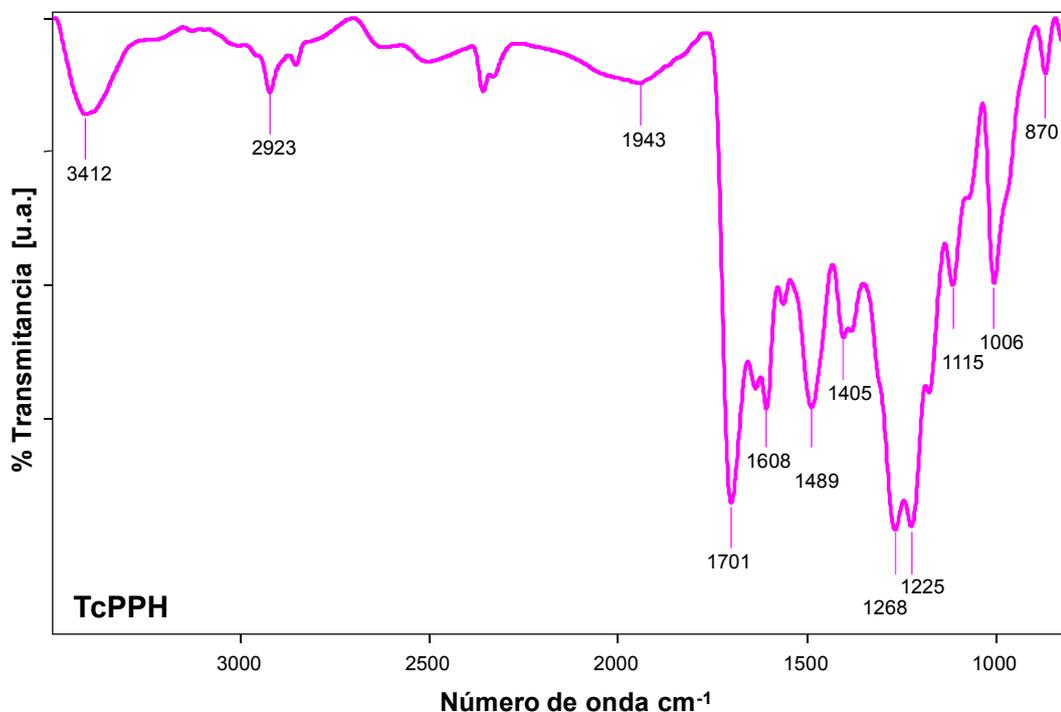


Figura 2.1 Espectro FT-IR (pastilla KBr) en la región de 4000-500 cm^{-1} de tetracarboxifenilporfirinas (**TcPPH**)

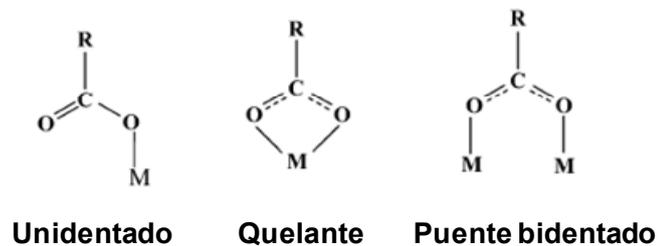
La **Figura 2.2** compara los espectros FT-IR (pastilla KBr) de las porfirinas libres y adsorbidas en la superficie de TiO_2 en la región de 1800-800 cm^{-1} . En 1560-1450 cm^{-1} se observan las bandas de absorción debidas al estiramiento del anillo aromático.

Debido a que las porfirinas pueden adsorberse a la superficie del TiO_2 a través de los ácidos carboxílicos, se observó una significativa disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los ácidos carboxílicos: 1700 y 1268-1225 cm^{-1} . Los espectros de las muestras adsorbidas muestran la presencia de las bandas asimétrica y simétrica de los grupos carboxilato: en

1647 cm^{-1} $\nu(-\text{COO}_{\text{as}}^-)$ y en 1386 cm^{-1} $\nu(-\text{COO}_{\text{s}}^-)$. Estos resultados indican que las porfirinas se encuentran absorbidas en forma de carboxilatos sobre la superficie del semiconductor.

Los espectros FT-IR de derivados carboxiporfirínicos soportados sobre el TiO_2 reportados por el grupo de Grätzel muestran que las bandas simétrica y antisimétrica de los grupos carboxilato aparecen en los espectros de los colorantes antes del anclaje. Sin embargo la intensidad de estas bandas se incrementa marcadamente cuando son adsorbidas sobre el TiO_2 (Grätzel *et al.*, 2005, 2007).

Un grupo carboxilo puede coordinarse a la superficie de TiO_2 a través de un modo unidentado, bidentado o puente bidentado como se muestra a continuación (Murakoshi *et al.*, 1995; Hannapel *et al.*, 1997):



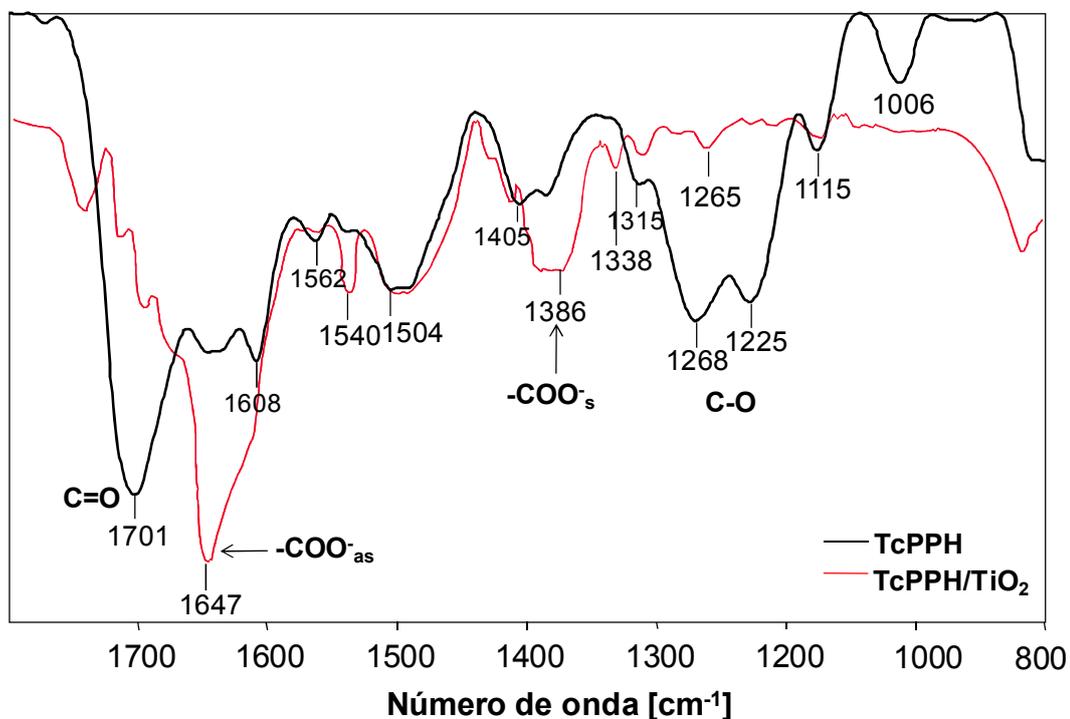


Figura 2.2 Espectros FT-IR (KBr) en la región de 800-1800 cm^{-1} de *meso*-tetracarboxifenilporfirina libre (TcPPH) y adsorbida en la superficie de TiO_2 (TcPPH/ TiO_2).

De acuerdo con Nazeeruddin, el tipo de adsorción más probable de los grupos carboxilo es el tipo quelante o bidentado, en contraste con el tipo unidentado (o enlace tipo éster), debido a que se distribuye la carga negativa sobre los grupos sustituyentes (Nazeeruddin *et al.*, 2003).

La **Figura 2.3** representa el posible modo de adsorción de las carboxifenilporfirinas sobre la superficie de TiO_2 (tipo quelante) (Vittadini *et al.*, 2000; Finnie *et al.*, 1998).

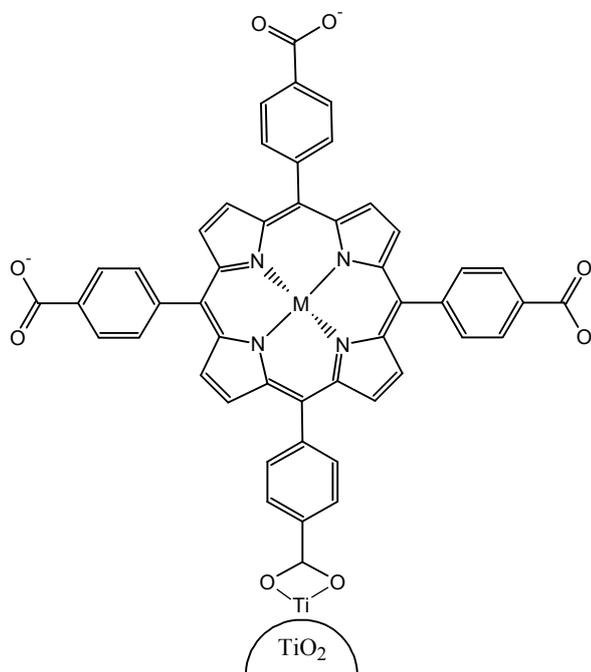


Figura 2.3 Modo de coordinación de las porfirinas sustituidas por grupos carboxilo sobre la superficie de TiO₂.

2.3.2 Medidas de EPR

La **Figura 2.4** muestra los espectros EPR de las porfirinas de Zn, Co y sin metal. La forma básica de los espectros EPR de todas las porfirinas es similar, y muestran una señal simple y fuerte. La diferencia de intensidad en las señales sugiere que los radicales libres ($g = 2.003$) producidos por las porfirinas son estables y pueden medirse por EPR en condiciones normales, a temperatura ambiente y sin la adición de trampas de espín.

Los radicales libres producidos por las porfirinas (formados sobre el anillo de la porfirina) son estables debido principalmente a que los electrones desapareados se deslocalizan en el amplio sistema π de las porfirinas. Adicionalmente, el centro paramagnético es protegido por el efecto resonante y por los grupos funcionales (Zheng *et al.*, 2008).

La **Figura 2.5** muestra los espectros EPR de TcPPCu (libre), los cuales exhiben líneas resueltas debidas a las propiedades paramagnéticas del ión Cu(II). Las señales EPR de las porfirinas pueden originarse de dos centros paramagnéticos: *i*) el electrón deslocalizado sobre el sistema- π de la porfirina y *ii*) los radicales dependientes de oxígeno (Lin y Yuan, 1985).

El electrón deslocalizado sobre el sistema- π de la porfirina origina la estructura hiperfina en el espectro EPR de TcPPCu. La interacción del electrón desapareado en los orbitales *d* del metal con todos los cuatro átomos de nitrógeno produce nueve líneas distintas (**Figura 2.5 B**) (Lin *et al.*, 1988; Partha, 2001).

Las señales fuertes de EPR generadas por TcPPCu²⁺, corresponden a las típicas propiedades paramagnéticas del Cu²⁺ y son capaces de solapar las señales de los radicales libres de las porfirinas (Lan *et al.*, 2007).

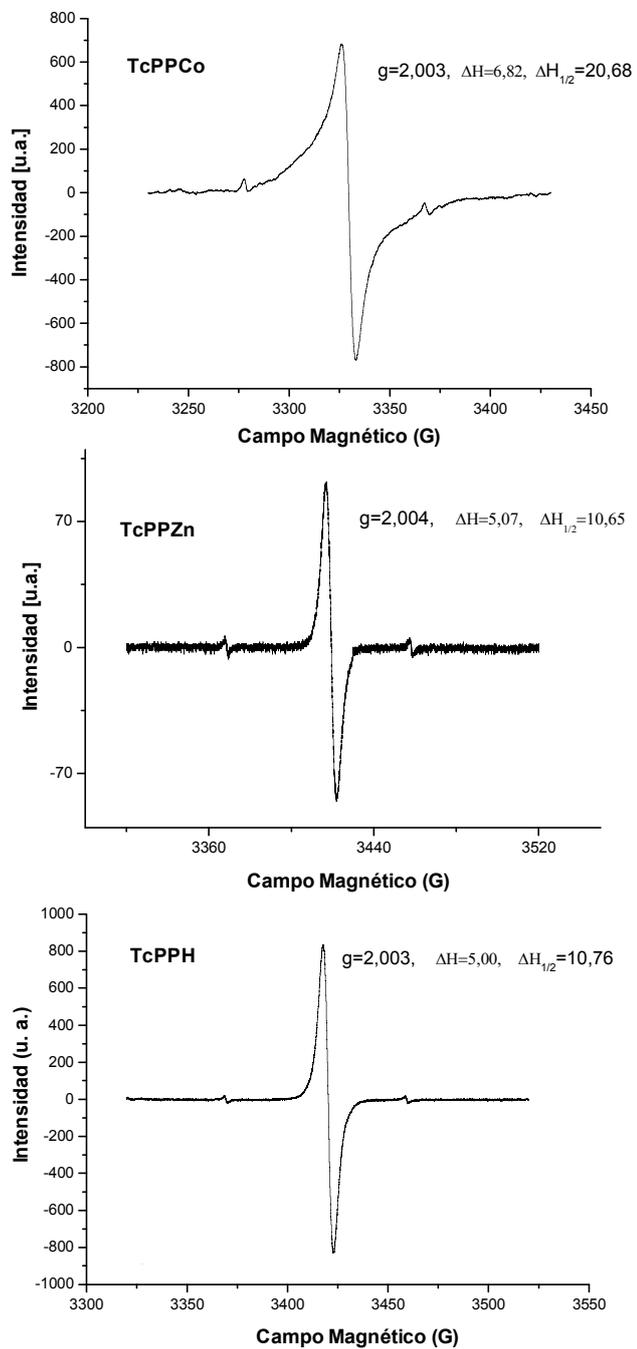
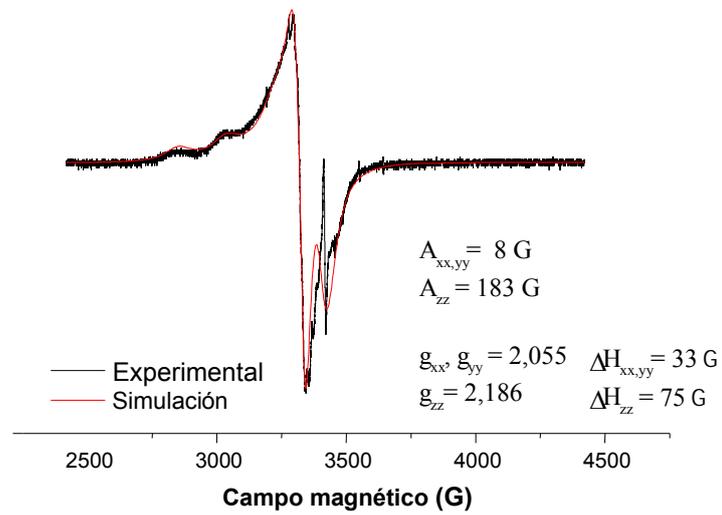
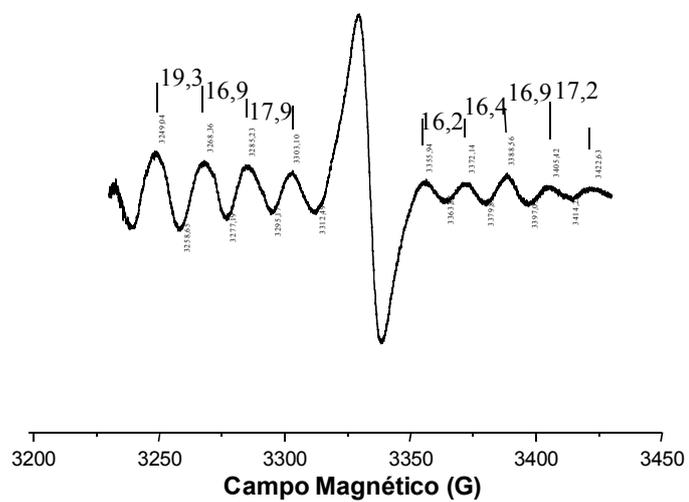


Figura 2.4 Espectros EPR de TcPPCo, TcPPZn y TcPPH en banda-X y a temperatura ambiente



A



B

Figura 2.5 Espectros de EPR de TcPPCu a temperatura ambiente (A) banda-X; (B) banda-W.

La **Figura 2.6** muestra el espectro EPR (banda-W) de los radicales oxigenados, en el cual se observa una señal fuerte y aguda generada por la foto-reacción de la porfirina con el oxígeno molecular.

La intensidad de la señal EPR mostró ser dependiente del efecto de saturación de la potencia de la microonda con respecto al punto isoeléctrico (valor de pH). La reacción fotoquímica es de orden cero con respecto al radical de oxígeno y es controlada por la difusión de oxígeno triplete en el sitio que rodea a la porfirina excitada (Lin *et al.*, 1988). Se conoce que las porfirinas libres en estado excitado triplete pueden generar $^1\text{O}_2$ o $\text{O}_2^{\bullet-}$ y su eficiencia depende fuertemente de su estructura química (Cannistraro *et al.*, 1978; Lan *et al.*, 2007).

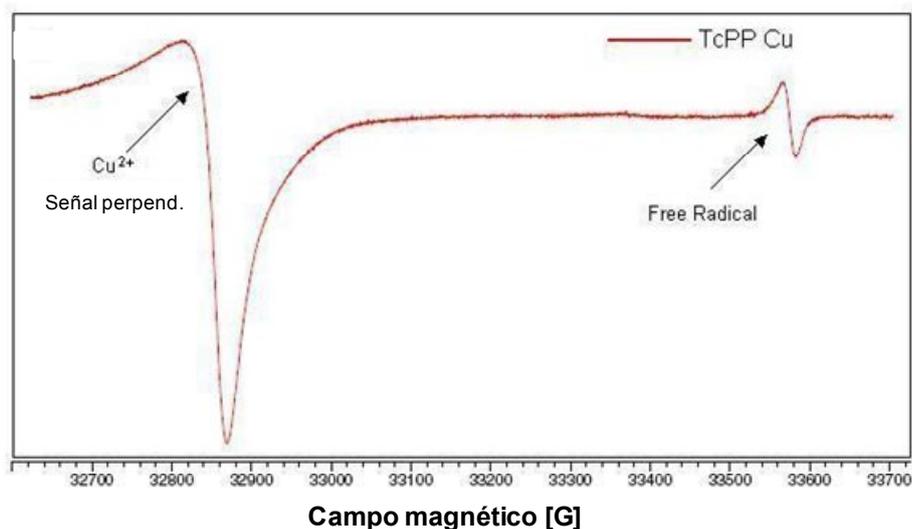


Figura 2.6 Espectro EPR de TcPPCu a temperatura ambiente, banda-W

La **Figura 2.7** muestra los espectros EPR de las metaloporfirinas adsorbidas sobre TiO₂. La forma de los espectros de las porfirinas adsorbidas es similar y muestra igualmente, las mismas señales de los compuestos libres, sin embargo las señales son de menor intensidad. Probablemente, el enlace formado entre los grupos carboxilo de las porfirinas y los átomos de Ti⁴⁺ de la superficie favorece el apareamiento de los electrones, conduciendo a la disminución del número de radicales libres en los sistemas.

Las significativas diferencias encontradas en los espectros FT-IR y EPR de TcPPM y TcPPM/TiO₂ sugieren la adsorción (muy posiblemente, adsorción química) de los sensibilizadores en la superficie del TiO₂.

2.3.3 Cálculos DFT (B3LYP/ LANL2DZ)

2.3.3.1 Optimización Geométrica

La estructura molecular optimizada por cálculos DFT (B3LYP/ LANL2DZ) de una tetracarboxifenilporfirina metálica (TcPPM) se muestra en la **Figura 2.8**. En términos generales, cada macrociclo metálico es una estructura plana y los cálculos predicen que los grupos fenilos están localizados perpendicularmente al ligando porfirínico.

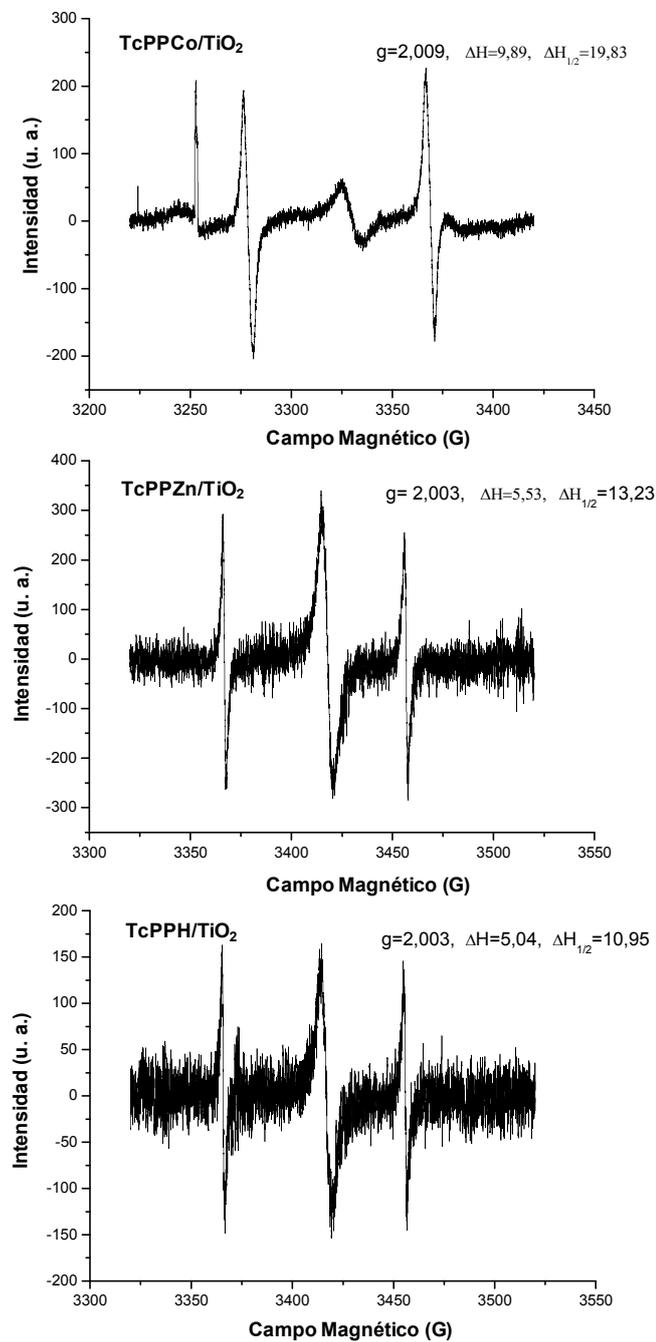


Figura 2.7 Espectros EPR de TcPPCo, TcPPZn y TcPPH ancladas sobre TiO₂ en banda-X y a temperatura ambiente.

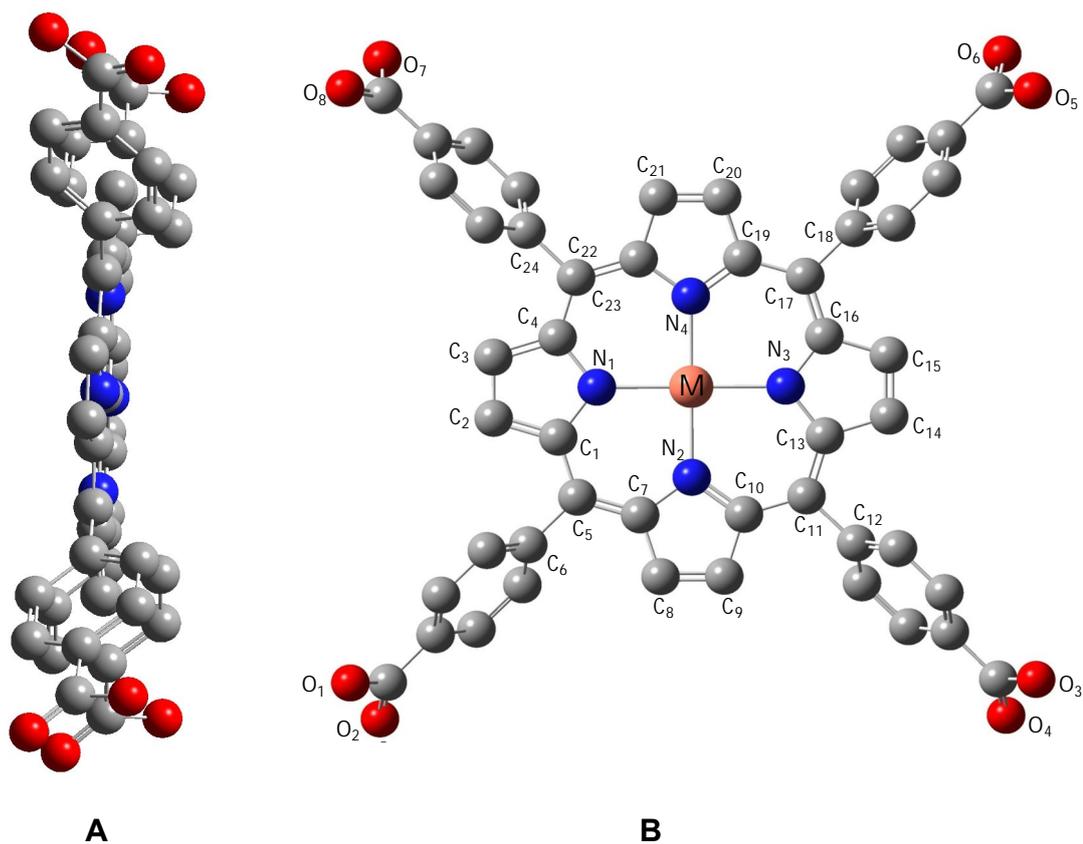


Figura 2.8 Estructura molecular optimizada de tetrakis(4-carboxifenilporfirina) metálica con el nivel de teoría B3LYP/LANL2DZ.
A) cara lateral; **B)** cara frontal

La **Tabla 2.2** compara las distancias de enlace N-N, M-N, C-C y C-N de TcPPM (con M = Co, Cu y Zn).

Tabla 2.2 Distancias de enlace (Å) calculados por B3LYP/LANL2DZ de TcPPM (M = Co, Cu, Zn y H)

Parámetro	TcPPCo	TcPPCu	TcPPZn	TcPPH
N₁-N₃	3.97541	4,06194	4.13898	4.24131
N₂-N₄	3.97502	4,06163	4.13943	4.09169
N₁-C₁	1,39601	1.39643	1.39516	1.39103
C₁-C₅	1,40675	1.40726	1.41621	1.41215
C₅-C₇	1,40675	1.40728	1.4162	1.41721
N₂-C₇	1,39601	1.39643	1.39509	1.38951
N₂-C₁₀	1,39601	1.39641	1.39512	1.38945
C₁₀-C₁₁	1,40652	1.40728	1.41623	1.41735
C₁₁-C₁₃	1,40652	1.40728	1.41623	1.41735
N₃-C₁₃	1,39601	1.39646	1.39516	1.39109
N₃-C₁₆	1,39601	1.39642	1.39512	1.39105
C₁₆-C₁₇	1,40680	1.40722	1.41619	1.41216
C₁₇-C₁₉	1,40675	1.40728	1.41623	1.41724
N₄-C₁₉	1,39601	1.39644	1.39513	1.38949
N₄-C₂₂	1,39601	1.39641	1.39513	1.38943
C₂₂-C₂₃	1,40675	1.40727	1.4162	1.41734
C₂₃-C₄	1,40680	1.40727	1.41621	1.41217

Las distancias N-N o M-N se relacionan con el tamaño de la cavidad de las porfirinas. La **Figura 2.9** compara las distancias de enlace M-N calculadas para los metalocomplejos. Para cada porfirina metálica, los cuatro enlaces M-N presentan igual longitud, en contraste con las distancias N-N de la

porfirina sin metal, indicando que las porfirinas metálicas son más simétricas que la respectiva porfirina sin metal (TcPPH).

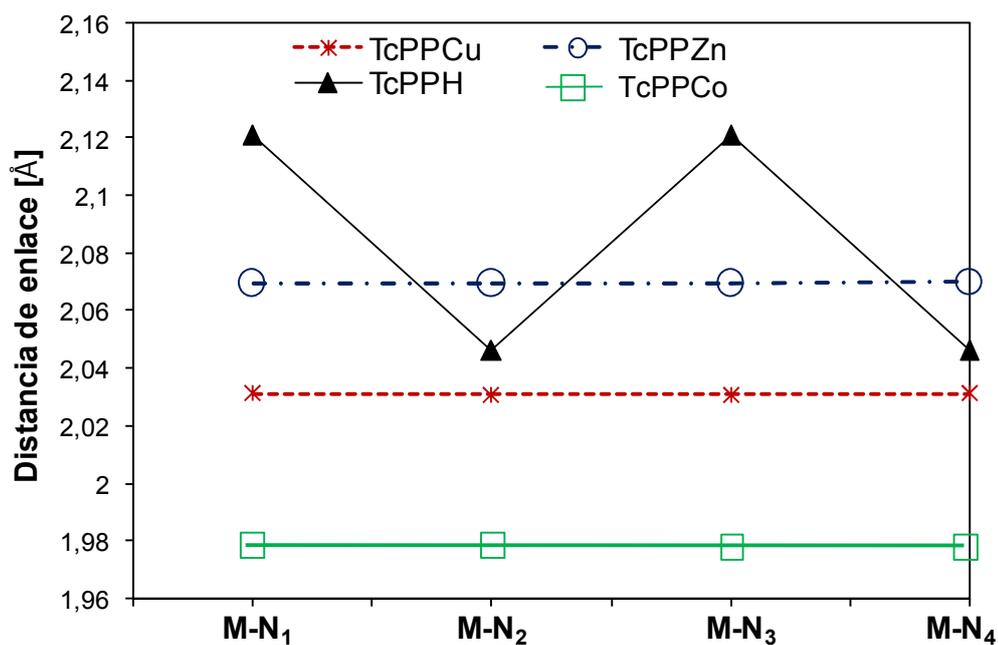


Figura 2.9 Distancias de enlace M-N calculadas para tetracarboxifenilporfirinas de Co, Cu, Zn. Para TcPPH, M-N equivale a la mitad de la distancia de enlace N-N.

Las distancias M-N (o N-N) varían según el centro metálico. Los cálculos muestran que las distancias M-N se incrementan en el orden: Co < Cu < Zn, el cual corresponde con el incremento del número de electrones en los orbitales *d* del metal.

La coordinación de un ión metálico afecta principalmente las distancias de enlace entre los átomos cercanos al metal. La **Figura 2.10** compara las distancias de enlace C-C y N-C para los metalocomplejos. Las longitudes del tipo N₁-C₁ se incrementan muy ligeramente en el orden Zn < Cu < Co. En contraste, las distancias del tipo C₁-C₅ (posiciones meso) se incrementan siguiendo un orden contrario (Co < Cu < Zn).

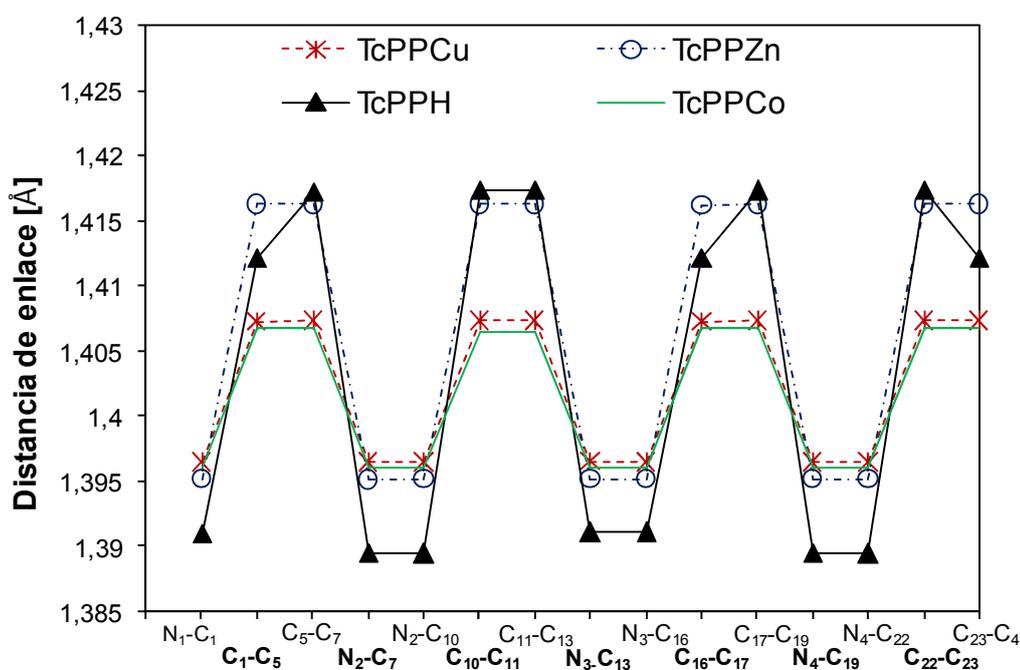


Figura 2.10 Distancias de enlaces N-C y C-C de (A) Porphirinas calculadas por B3LYP/LANL2DZ

Las distancias calculadas son similares a datos experimentales, obtenidos por difracción de rayos-X, (Brow, 1968; Mason, *et al.*, 1979; Scheidt y Dow, 1977, Collman *et al.*, 1975). Previamente, se ha reportado tendencias

similares entre derivados porfirínicos, de acuerdo con el centro metálico (Liu *et al.* 2007; Cramariu *et al.*, 2004; Bonifassi *et al.* 2006).

2.3.3.2 Cargas atómicas

La **Tabla 2.3** presenta las cargas atómicas de Mulliken calculadas para las metaloporfirinas. Las cargas atómicas sobre el centro metálico son positivas y se encuentran en el rango 0.7 y 1.25e. La carga atómica sobre el metal incrementa a medida que incrementa el número de electrones en los orbitales *d*: Co < Cu < Zn. Este orden se correlaciona con el orden en que incrementa las distancias de enlace M-N.

La carga sobre los nitrógenos pirrólicos se encontró entre -0.38 y -0.5e incrementando en el orden Co < Cu < Zn. La carga sobre el C_α (C₁) con respecto al N del pirrol es 0.13, para el C_β (C₂) es -0.34e y 0.27e para los carbonos en la posiciones *meso*. La carga sobre los átomos de C carboxílicos es 0.14e para todas las metaloporfirinas y para los oxígenos de los grupos carboxilo es -0.27e y -0.4e.

Los resultados obtenidos con respecto a la estructura y las cargas atómicas de las porfirinas, indican que el centro metálico afecta la nube electrónica- π del ligando porfirínicos. Este hecho, origina desplazamientos energéticos de los orbitales moleculares, los cuales se manifiestan en los espectros de absorción UV-vis. Estos aspectos se discuten a continuación.

Tabla 2.3 Carga atómica (en e) para TcPPZn, TcPPCu, TcPPCo y TcPPH calculada por B3LYP/ LANL2DZ.

Átomo	TcPPCo	TcPPCu	TcPPZn	TcPPH
M	0.609	0.711	1.095	
N₁	-0.350	-0.385	-0.449	0.120
N₂	-0.37	-0.385	-0.449	-0.081
C₁	0.130	0.137	0.13	0.088
C₂	-0.345	-0.345	-0.341	-0.067
C₅	0.152	0.153	0.142	0.144
C₆	0.275	0.276	0.27	0.320
C₂₅	0.140	0.141	0.142	-0.055
O₁	-0.473	-0.474	-0.474	-0.474
O₂	-0.281	-0.28	-0.281	-0.280

2.3.3.3 Estructura electrónica y orbitales moleculares

La **Figura 2.11** presenta las densidades electrónicas de los orbitales moleculares **HOMO** (orbital molecular más alto ocupado) y **LUMO** (orbital molecular más bajo ocupado) de tetrakis(4-carboxifenilporfirinas) de Zn, Cu, Co y sin metal. Los orbitales **HOMO-1**, **HOMO**, **LUMO** y **LUMO+1** son considerados como orbitales de frontera. En general, se encontró que estos orbitales están localizados principalmente sobre el ligando, mientras que, la densidad electrónica sobre el metal es de menor importancia. Esto puede deberse, a que el extenso sistema π -conjugado de las fenilporfirinas se superpone sobre los orbitales *d* del metal.

La densidad electrónica del HOMO de las porfirinas se localiza sobre los cuatro carbonos meso y sobre los cuatro nitrógenos pirrólicos, mientras que

el HOMO-1 se localiza sobre los carbonos del anillo del pirrol. En el caso de LUMO y LUMO+1, se localiza sobre los átomos de carbono *meso*, sobre dos nitrógenos pirrólicos localizados en posiciones opuestas y sobre los átomos de carbono de los anillos del pirrol. Los cálculos muestran que los orbitales LUMO y LUMO+1 son degenerados.

La densidad electrónica extendida sobre el amplio sistema- π de las metaloporfirinas implica que la transferencia de carga hacia el TiO_2 se realiza desde el ligando. En cada complejo se observa una contribución de los grupos carboxilo. Este aspecto es importante, debido a que los grupos carboxilo se enlazan con los átomos de Ti^{4+} , permitiendo establecer un acoplamiento electrónico con el semiconductor, favoreciendo la inyección de carga a la BC de TiO_2 .

Puesto que, la densidad electrónica del HOMO de las porfirinas se extiende sobre los nitrógenos del pirrol, la sustitución de un ion metálico afecta principalmente estos orbitales. Las energías de los orbitales moleculares de frontera desde de las metaloporfirinas calculadas por DFT se muestran en la **Tabla 2.4** y en la **Figura 2.12**.

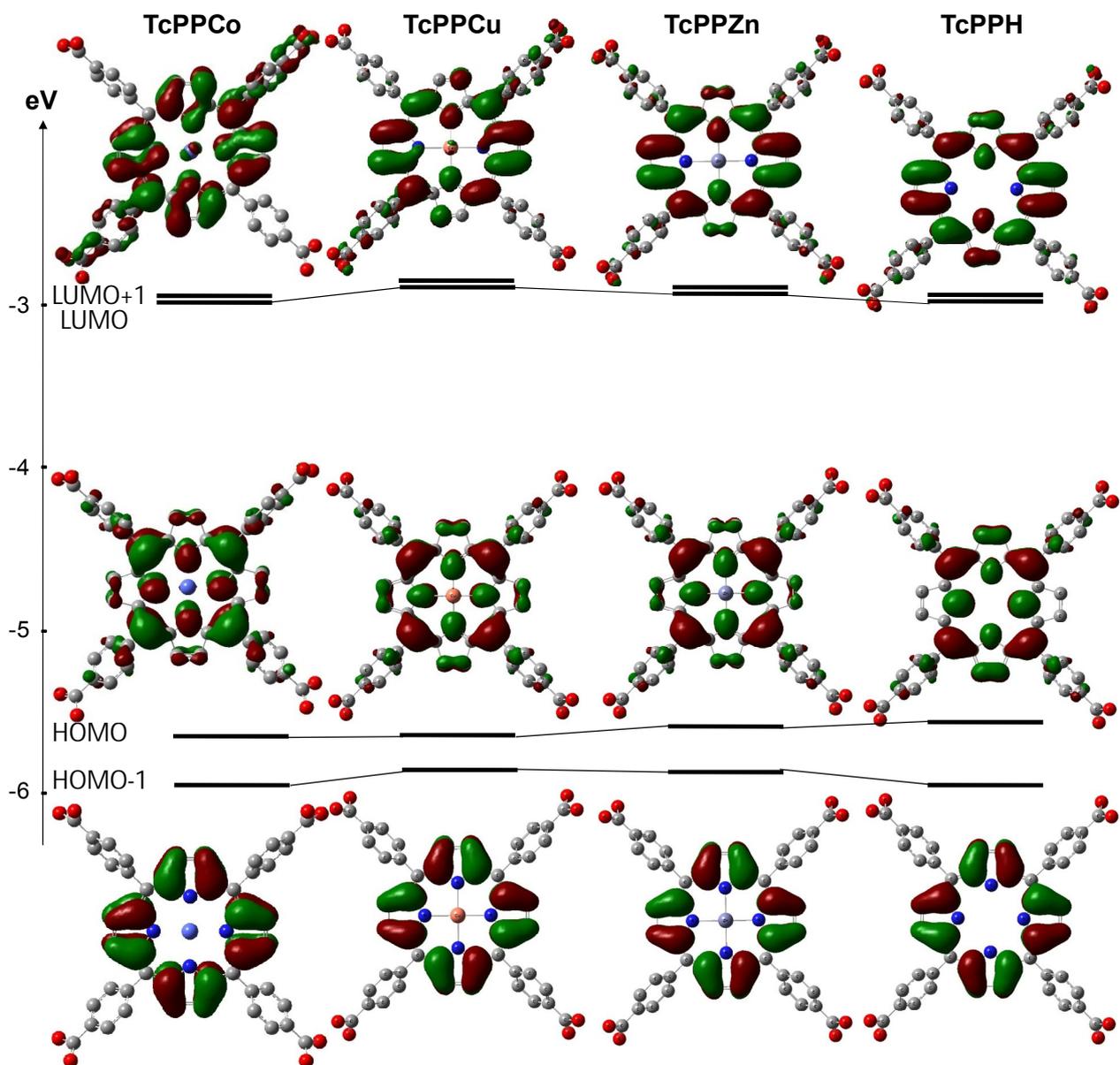


Figura 2.11 Densidad electrónica de los cuatro orbitales de Gouterman de TcPPCo, TcPPCu, TcPPZn, TcPPH. Las áreas verdes y rojas denotan regiones de signo opuesto de la función de onda.

Tabla 2.4 Niveles de energía (en eV) de algunos orbitales moleculares más altos ocupados (HOMO) y más bajos desocupados (LUMO) de TcPPCo, TcPPCu, TcPPZn y TcPPH calculados por B3LYP/ LANL2DZ.

OM	TcPPCo	TcPPCu	TcPPZn	TcPPH
LUMO+3	2,12238	-2,09517	2,01354	2,04075
LUMO +2	2,20401	-2,09517	2,09517	2,12238
LUMO+1	2,93868	-2,88426	2,91147	2,96589
LUMO	2,93868	-2,88426	2,91147	2,96589
ΔE	2,72	2,78	2,69	2,61
HOMO	5,65968	-5,65968	5,60526	5,57805
HOMO-1	5,95899	-5,87736	5,87736	5,95899
HOMO-2	6,74808	-6,77529	7,04739	6,82971
HOMO-3	6,99297	-7,0746	7,10181	6,93855
HOMO-4	7,12902	-7,0746	7,10181	7,37391
HOMO-5	7,21065	-7,10181	7,37391	7,42833

El HOMO de TcPPH se ubica en -5.57 eV y disminuye hasta -5.66 eV con la sustitución de un metal, en el orden: Co < Cu < Zn. En el caso del HOMO-1, para TcPPH se encuentra en -5.96 eV y aumenta hasta -5.88 eV con un ion metálico.

El LUMO y LUMO+1 (E_{LUMO}) son orbitales degenerados. La porfirina sin metal es la más estable (-2.97 eV) y con la sustitución metálica E_{LUMO} se incrementa en el orden: Co < Zn < Cu. Aparentemente, la interacción del

electrón desapareado en uno de los orbitales *d* del metal, desestabilizan más fuertemente la nube electrónica π del ligando, en contraste con los metalocomplejos con capa *d* llena (TcPPZn),

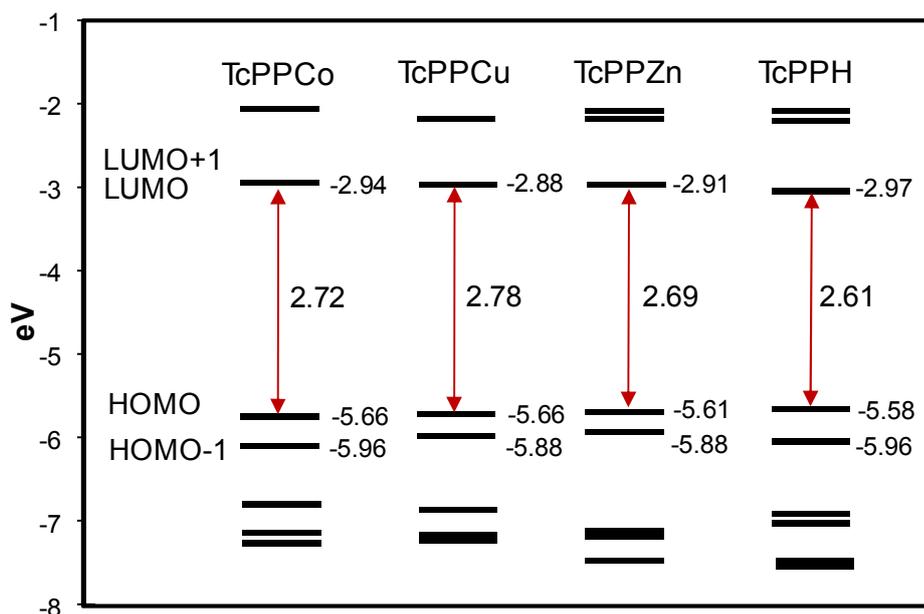


Figura 2.12 Energía de los orbitales moleculares de fenilporfirinas de Co, Cu, Zn y de hidrógeno.

La diferencia energética (ΔE) entre HOMO - LUMO corresponde a la transición electrónica de más baja energía. ΔE se encuentra entre 2.61 – 2.78 eV para las metaloporfirinas. Aparentemente, ΔE aumenta a medida que disminuye el número de electrones en los orbitales *d* (Zn < Co < Cu). Esta tendencia implica que los complejos con orbitales *d* parcialmente

ocupados (Co, Cu) muestran un desplazamiento hacia el azul de la banda de absorción correspondiente a la transición de ΔE . Transiciones hacia orbitales de mayor energía (LUMO+2, LUMO+3...) genera transiciones en la región UV, las cuales son menos importantes en el efecto de la sensibilización de TiO₂.

El valor de ΔE se explica en términos de las bandas de absorción Uv-vis, que son interpretadas según el teorema de los cuatro orbitales de Gouterman (ver sección 2.3.4).

2.3.4 Espectroscopía UV-vis

El espectro UV-vis (reflectancia difusa) de las porfirinas metálicas se muestra en las **Figura 2.13**, donde se observan las bandas de absorción **Soret** y **Q** características de las porfirinas.

Las porfirinas metálicas muestran la banda Soret intensa alrededor de 410 nm ($\epsilon > 80000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y la banda Q alrededor de 520 nm de menor intensidad ($\epsilon > 13000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). En las porfirinas sin metal se originan varias bandas Q, las cuales disminuyen con la metalación. Estas bandas se relacionan con la simetría de la molécula: a mayor simetría menor número de bandas Q en el espectro UV-vis. Luego la disminución de las bandas Q de los complejos metálicos, con respecto a la porfirina sin metal, manifiesta el grado de simetría de la porfirina cuando se coordina con un metal (Zheng *et al.*, 2008). La simetría de la metaloporfirina se soporta con los cálculos B3LYP/LANL2DZ.

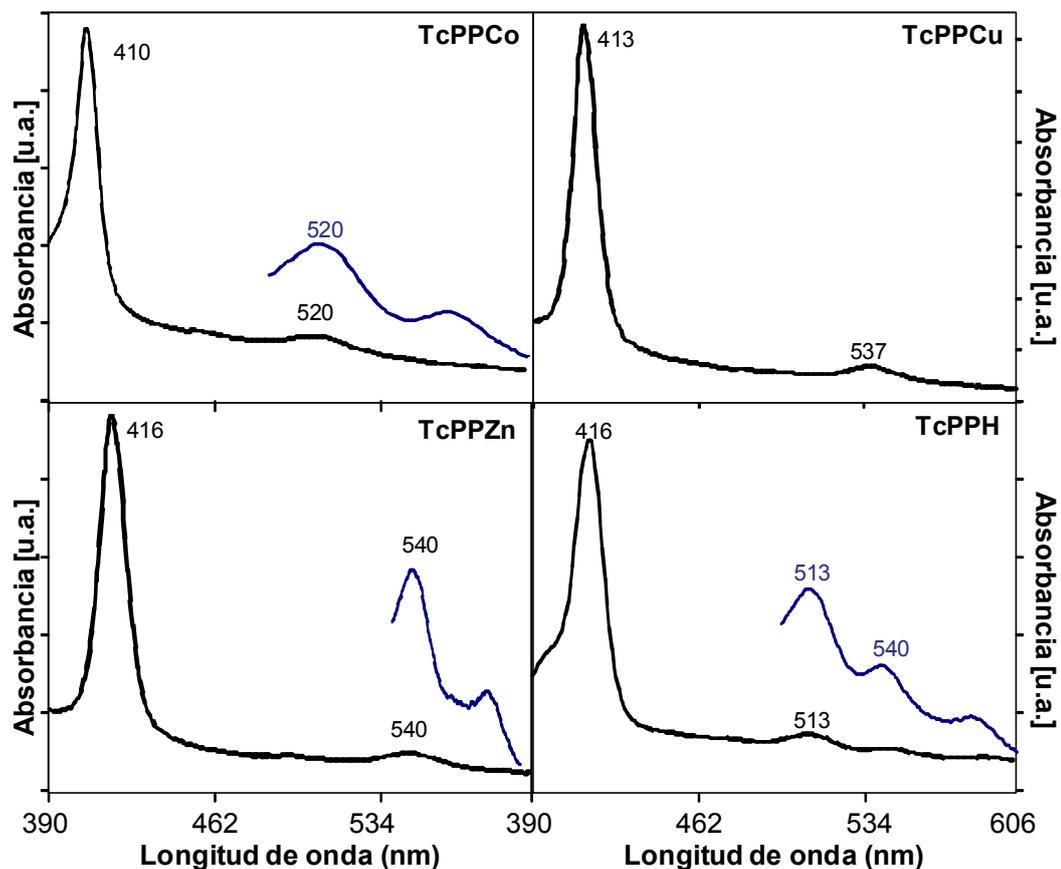


Figura 2.13 Espectros de reflectancia difusa de TcPPCo, TcPPCu, TcPPZn, TcPPH en el rango de 390 – 600 nm. Los espectros en color azul corresponden al zoom (x5) de las bandas Q. El valor corresponde a la λ_{max} .

La metalación produce desplazamientos de las bandas Soret y Q, indicando la interacción del metal con la nube electrónica π de los macrociclos. En los complejos de Co y Cu se observa un desplazamiento de las bandas de absorción hacia la región azul, indicando que, posiblemente, los iones

metálicos desestabilizan la nube electrónica π del ligando, incrementado la energía de los orbitales moleculares y por consiguiente la energía de la transición (Zheng *et al.*, 2008).

De acuerdo con el **modelo de los cuatro orbitales de Gouterman** las bandas de absorción se derivan de las transiciones entre HOMO y HOMO-1, y los dos LUMOs (LUMO and LUMO+1) (Gouterman *et al.*, 1959, 1961, 1978). En esta investigación, se asignó (a nivel teórico) la **banda Soret** a las transiciones (de igual energía): HOMO-1 (π) \rightarrow LUMO (π^*) y HOMO-1 (π) \rightarrow LUMO+1 (π^*); y la **banda Q** a las transiciones HOMO(π) \rightarrow LUMO(π^*) y HOMO(π) \rightarrow LUMO+1(π^*) (Hush *et al.*, 1991; Cramariuc *et al.*, 2004; Berríos *et al.* 2007).

La **Tabla 2.5** compara las transiciones electrónicas, asociadas con las bandas Soret y Q, obtenidas experimentalmente con las transiciones calculadas por B3LYP/LANL2DZ. Las diferencias entre los valores calculados y experimentales se encuentran entre 0.25 eV (9.5%) y 0.53 eV (19%) para la banda Q y entre 0.07 eV (2.4%) y 0.11 eV (3.8%) para la banda Soret.

Los resultados experimentales y teóricos muestran un corrimiento de las bandas de absorción hacia la región del rojo, para las porfirinas de capa llena (Zn y H).

Tabla 2.5 Energías experimentales (eV) de las bandas en el espectro de absorción UV-vis de porfirinas metálicas (en estado sólido) y valores calculados (eV) por B3LYP/LANL2DZ

Bandas de absorción	TcPPCo		TcPPCu		TcPPZn		TcPPH	
	E _{Cal}	E _{exp}						
Banda Q	2,72	2,32 (19)	2,78	2,24 (13)	2,69	2,21 (16)	2,61	2,36 (20)
Banda Soret	3,02	2,95 (80)	2,99	2,91 (120)	2,97	2,88 (134)	2,99	2,88 (150)

En paréntesis, coeficiente de extinción molar, en $10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, determinado de los espectros en solución

Banda Q = HOMO→LUMO

Banda Soret = HOMO-1→ LUMO

2.3.5 TcPPM adsorbidas sobre TiO₂

La **Figura 2.14** muestra el espectro de absorción de las porfirinas adsorbidas sobre TiO₂. Las bandas de absorción son anchas y de menor intensidad, con respecto a los espectros de los sensibilizadores libres, debido posiblemente a los efectos de dispersión de la luz originados por la presencia de TiO₂.

Como un resultado, las bandas de absorción UV-vis de los colorantes adsorbidos muestran un corrimiento hacia la región del rojo. Los orbitales HOMO y LUMO de los complejos se encuentran distribuidos sobre los anillos aromáticos y sobre los sustituyentes carboxilo de los ligandos. Mediante la adsorción de TcPPM en la superficie de TiO₂, se produce una interacción de

los grupos carboxilo con los orbitales *d* del Ti⁴⁺. Así, la donación de densidad electrónica desde los grupos carboxilato hacia los átomos de Ti⁴⁺, reduce la energía de los orbitales moleculares, la cual puede asociarse con el corrimiento hacia la región del rojo de los sensibilizadores adsorbidos en la superficie de TiO₂ (Ma *et al.*, 2002).

Similares corrimientos se han observado en el espectro de absorción de eosina Y (Moser y Grätzel, 1984), cumarina 343 (Martino *et al.*, 1997), complejos bipyridínicos de Ru(II), entre otros colorantes adsorbidos sobre TiO₂ (Asbury *et al.*, 2001; Ramakrishna *et al.*, 2001; Pan *et al.*, 2002), y se ha sugerido un acoplamiento entre los átomos de titanio y los grupos carboxilo de los colorantes, este acoplamiento favorece la transferencia de carga hacia la BC.

La transferencia de carga hacia la banda de conducción del TiO₂ implica una interacción entre el sensibilizador y el colorante. La excitación de las bandas Soret y Q inducen la transferencia de carga hacia el LUMO y luego, los electrones pueden transferirse a la banda de conducción del TiO₂ para conseguir finalmente, reducir las moléculas aceptoras del medio. La relación entre los niveles energéticos de los colorantes con la capacidad reductora de los sistemas adsorbidos se discute en el **capítulo 6**.

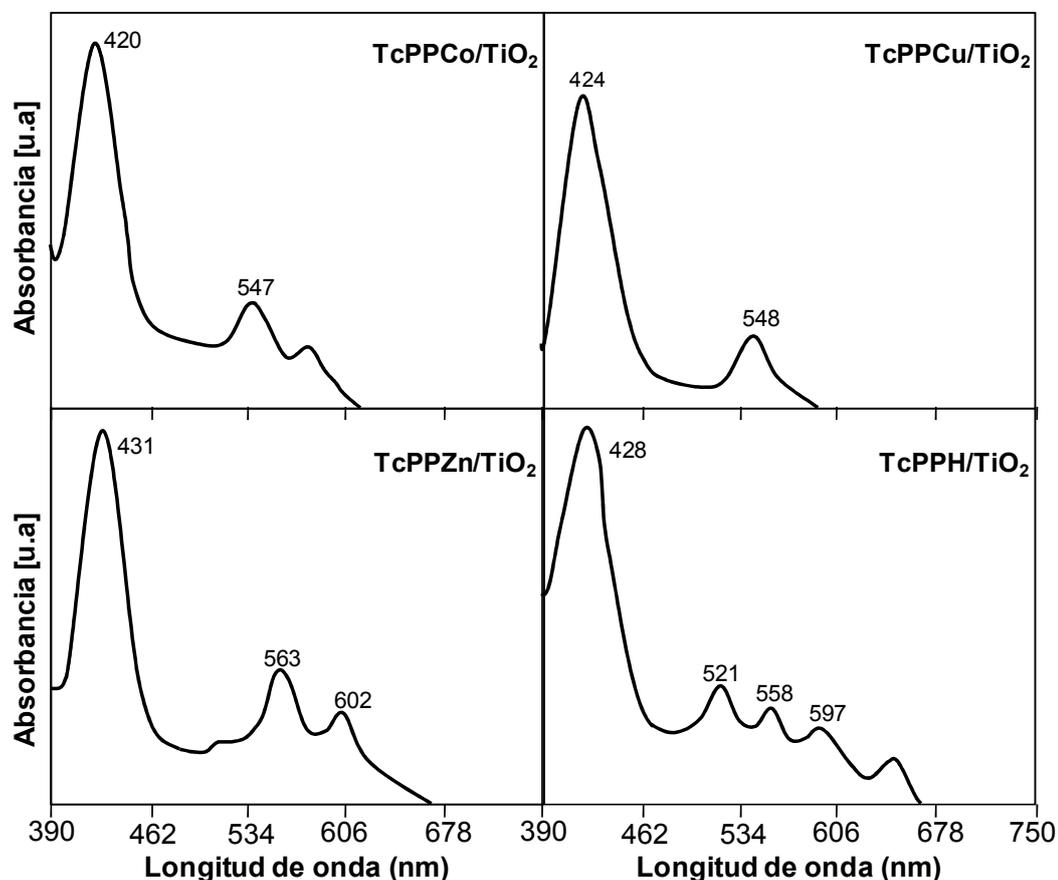


Figura 2.14 Espectros de reflectancia difusa de TcPPCo, TcPPCu, TcPPZn, TcPPH adsorbidas sobre TiO₂ en el rango de 390 – 750 nm
El valor corresponde a la λ_{max} .

2.3.6 Cantidad de complejo adsorbido en la superficie

La **Tabla 2.6** muestra la cantidad de sensibilizador adsorbido en la superficie de TiO₂. Los resultados muestran que la cantidad de porfirina adsorbida fue

$\sim 4 - 6 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Teniendo en cuenta que el área de superficie específica de TiO_2 es $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ y asumiendo que las moléculas presentan una geometría plana con un área de $\sim 2.3 \text{ nm}^2$, el área de superficie de semiconductor cubierta por las moléculas de sensibilizador es alrededor de 17%.

Tabla 2.6 Cantidad de porfirina adsorbida en la superficie de TiO_2

Porfirina	$\mu\text{mol.g}^{-1}$	Monocapa de TiO_2 cubierta [%]
TcPPH	6,14	17
TcPPZn(II)	4,3	12
TcPPCu(II)	3,6	10
TcPPCo(II)	6	16

2.4 Conclusiones

Los espectros FT-IR de porfirinas soportadas sobre TiO_2 mostraron que los sensibilizadores se encuentran adsorbidos en la superficie de TiO_2 en forma de carboxilato.

Los espectros EPR de las porfirinas adsorbidas sobre el TiO_2 mostraron que el TiO_2 afecta la atmósfera electrónica del sistema conjugado de las porfirinas. El enlace formado entre los grupos carboxilo de los sensibilizadores y la superficie de TiO_2 favorecen el apareamiento de electrones, disminuyendo el número de radicales libres en los sistemas.

Los métodos cuánticos (B3LYP/LANL2DZ) empleados para caracterizar cuánticamente las estructuras moleculares y electrónicas de porfirinas metálicas (libres) es apropiada y se correlaciona con datos experimentales y teóricos reportados previamente por la literatura.

Se observa que las estructuras moleculares y electrónicas de los macrociclos son similares. Entre los aspectos más importantes observados se encuentran:

i) La cavidad de las porfirinas (longitudes de enlace M-N, N-N) se incrementa a medida que incrementa el número de electrones en los orbitales **d** de los metales: Co < Cu < Zn.

ii) Igualmente, la carga atómica de Mulliken sobre el metal se incrementa a medida que incrementa el número de electrones en los orbitales **d** de los ligandos: Co < Cu < Zn. La carga atómica sobre los grupos carboxilo es similar para los dos tipos de ligando y no varía con el metal.

iii) Las densidades electrónicas de los orbitales HOMO y LUMO se extiende sobre los ligandos en cada metalocomplejo. La contribución de los grupos carboxilo sobre los orbitales LUMO y LUMO+1 es significativa.

iv) Aunque, la contribución de los metales sobre la densidad electrónica de los orbitales no es significativa, se encontró que influye fuertemente sobre las energías de los orbitales HOMO, LUMO y LUMO+1.

v) Los espectros UV-vis se correlacionaron con las transiciones establecidas con la teoría de los cuatro orbitales de Gouterman: las bandas Soret y Q se originan por las transiciones HOMO-1 → LUMO y HOMO → LUMO, respectivamente (con los orbitales LUMO y LUMO+1 degenerados).

vi) Los cálculos cuánticos y los datos experimentales muestran un corrimiento hacia el rojo de las bandas de absorción de los macrociclos de capa llena (Zn y H).

vii) Los espectros de absorción de los colorantes adsorbidos en la superficie de TiO₂ muestran un corrimiento hacia el rojo, que se debe, posiblemente, al acoplamiento electrónico entre el colorante y el semiconductor. Este acoplamiento se origina por el enlace químico entre los grupos carboxilo y los átomos de Ti⁴⁺ (**Figura 2.15**). La interacción química entre el sensibilizador y la superficie de TiO₂, es fundamental para conseguir la transferencia de carga hacia BC.

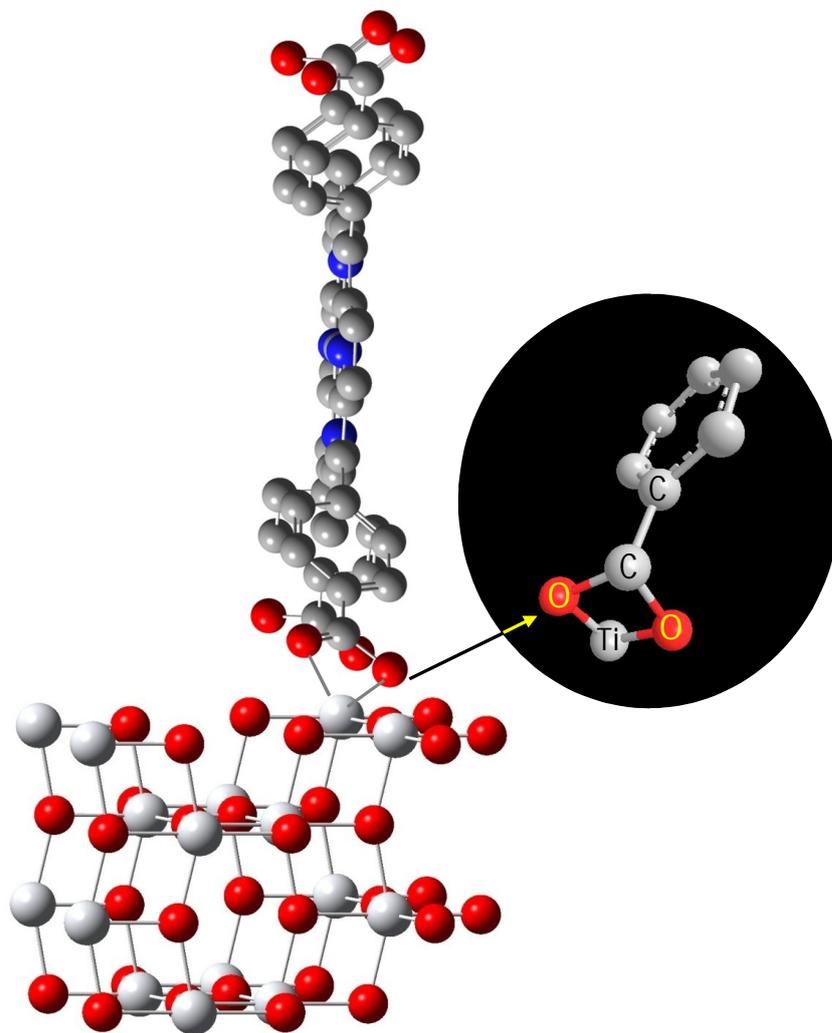


Figura 2.15 Anclaje de tetracarboxifenilporfirinas a la superficie de TiO_2 , según modelo obtenido por B3LYP/ LANL2DZ
En rojo, los átomos de oxígeno, en blanco, los átomos de Ti, en gris, los átomos de C, en azul, los átomos de N.

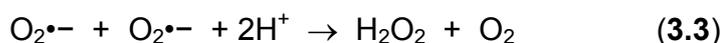
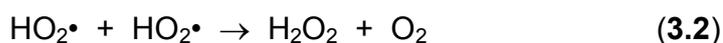
**3. Propiedades de $O_2^{\bullet-}$ y $\bullet OH$
formados en suspensiones acuosas de TcPPM/ TiO_2
bajo irradiación visible**

3.1 Introducción

El TiO₂ es inactivo bajo radiación visible. Un método de extender su fotorespuesta en la región visible es con la adsorción de colorantes en la superficie del semiconductor, ampliamente empleado en la construcción de celdas solares (O'Regan y Grätzel, 1991) y en la construcción de dispositivos optoelectrónicos (Grätzel, 2003).

La fotosensibilización de TiO₂ se logra cuando el colorante se excita con radiación visible transfiere electrones a la banda de conducción del TiO₂ (e_{BC}). Luego, los electrones transferidos reducen el oxígeno molecular formando aniones radicales superóxido, O₂^{•-}, (Liu *et al.*, 2000, Watson *et al.*, 2004; Nogueira *et al.*, 2004). La reducción de O₂ es de vital importancia puesto que puede evitar la recombinación de e_{BC} con el estado basal del colorante (Chatterjee y Mahata, 2001-2004), o bien puede inducir la generación de otras especies activas.

Las especies reductoras O₂^{•-} son inocuas en medio orgánico, y solamente pueden atacar cierto tipo de moléculas - por ejemplo, (nitro)fenoles. Sin embargo en medio acuoso, pueden dimerizarse formando H₂O₂, el cual se descompone consecutivamente generando radicales hidroxilo, •OH, de acuerdo con las siguientes reacciones: (Fu *et al.*, 1996, Hoffmann *et al.*, 1995; Schwarz *et al.*, 1997; Iliev *et al.*, 2003; Mele *et al.*, 2003).



Los radicales $\bullet\text{OH}$ son poderosos oxidantes que atacan la mayoría de las moléculas orgánicas produciendo su mineralización (O'Shea *et al.*, 1999). Los métodos convencionales emplean luz UV para inducir la producción de $\bullet\text{OH}$ (por ejemplo, reacciones tipo Foto-fenton, y la fotocatalisis de TiO_2 puro). Hasta el momento, son escasos los estudios reportados sobre la generación de radicales hidroxilo por acción de la luz visible.

Con el fin de estudiar el comportamiento de $\text{O}_2^{\bullet-}$, en suspensiones acuosas de TcPPM/ TiO_2 irradiadas con luz visible, como el principal intermediario que ataca moléculas orgánicas y como precursor de otras especies oxigenadas (como $\bullet\text{OH}$), se emplearon diferentes reacciones prueba. Para evidenciar la generación de especies reactivas se han empleado algunas metodologías: análisis de los productos hidroxilados formados de la oxidación de metanol (Sun y Bolton, 1996,) espectroscopia de resonancia de espín de electrones (ESR) para la detección de $\bullet\text{OH}$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Grela *et al.*, 1996).

El luminol es una molécula interesante debido a que puede reaccionar, selectivamente, con las especies $\text{O}_2^{\bullet-}$ o $\bullet\text{OH}$ formando 3-aminofталato, como muestra la **Figura 3.1** (Nosaka *et al.*, 1997; Hirakawa y Nosaka, 2002).

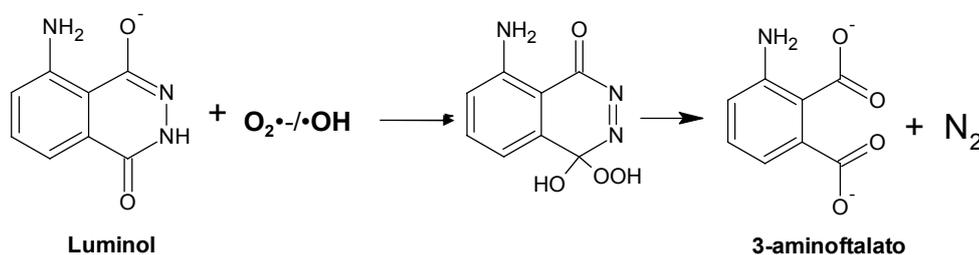


Figura 3.1 Oxidación de luminol en 3-aminofталato por radicales hidroxilo y aniones superóxido

El ácido tereftálico (AT) es una molécula ampliamente empleada para la detección de $\cdot\text{OH}$. Tanto en experimentos de sonoquímica como en los experimentos foto-inducidos con luz UV se ha encontrado que los radicales hidroxilo atacan selectivamente a AT formando el ácido 2-hidroxitereftálico (ATOH) como único producto (**Figura 3.2**) (Ishibashi *et al.*, 2000; Hirakawa y Nosaka, 2002).

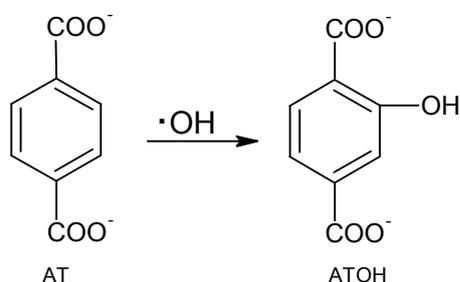


Figura 3.2 Oxidación del tereftalato de sodio (AT) por radicales hidroxilo

En este capítulo, las propiedades de $\text{O}_2^{\cdot-}$ generados en suspensiones acuosas de TcPPM/ TiO_2 son examinadas mediante la degradación de luminol y del tereftalato de sodio. Con el fin de determinar el papel de $\text{O}_2^{\cdot-}$ como precursor de otras especies reactivas (i. e. $\cdot\text{OH}$), la oxidación de AT se realizó en presencia de H_2O_2 , considerado como un reactivo ambientalmente amigable debido a que su descomposición genera H_2O como subproducto. Debido a que el principal objetivo de esta tesis doctoral, es generar especies que puedan atacar y degradar efectivamente moléculas orgánicas recalcitrantes, por acción de la luz visible, en esta sección del trabajo se estudian nuevas rutas fotocatalíticas que conducen especialmente a la

generación de $\bullet\text{OH}$; resultando como una metodología de gran interés desde el punto de vista ecológico.

3.2 Parte Experimental

3.2.1 Reactivos

La **Tabla 3.1** muestra los reactivos empleados en esta sección experimental y fueron empleados como se recibieron. Ácido 2-hidroxitereftálico (ATOH) se sintetizó por hidrólisis del ácido 2-bromotereftálico, de acuerdo al método reportado por la literatura (Field *et al.* 1970). Las soluciones de luminol, H_2O_2 , manitol y superóxido dismutasa (SOD), se prepararon empleando agua purificada del sistema Millipore Waters Milli-Q ($18 \mu\text{S cm}^{-1}$).

Tabla 3.1 Lista de reactivos empleados

Compuesto	Casa Comercial	Pureza
Ácido 2-bromotereftálico	Aldrich	98%
Ácido tereftálico (AT)	Aldrich	99%
Sal de sodio de luminol	Aldrich	99%
Superóxido dismutasa (SOD)	Aldrich	4500 units/g
Manitol	Aldrich	99.90%
Peróxido de Hidrógeno	Aldrich	30%
Cloruro de sodio	Merck	99%
Sal de Reinecke	Aldrich	99%
Yoduro de potasio	Merck	98%
Isopropanol	Aldrich	99.90%
Almidón	Merck	Analítico
Cloruro de titanio(IV)	Aldrich	98%

3.2.2 Equipos

Los espectros UV-vis se midieron en un espectrofotómetro HP 8453, los espectros de fluorescencia se realizaron en un espectrofluorímetro Jasco FP-6505.

3.2.3 Catalizadores

En este capítulo se muestra como ejemplo, el comportamiento obtenido con la *meso*-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina de Cu(II) adsorbida al TiO₂ (TcPPCu/TiO₂). La **Figura 3.3** representa el fotocatalizador empleado.

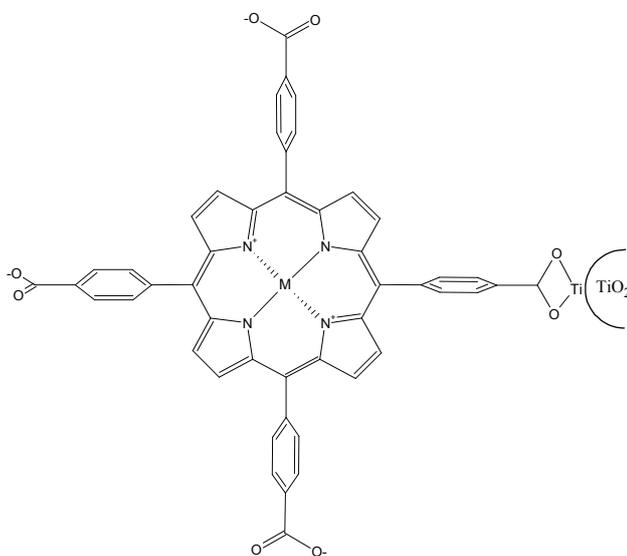


Figura 3.3 Representación de la porfirina metálica adsorbida sobre TiO₂

3.2.4 Reacciones fotocatalíticas

3.2.4.1 Degradación de luminol

Las reacciones de degradación de luminol se realizaron en el Instituto de Investigadores de Catálisis y del Medio Ambiente de Lyon (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, IRCELYON, Francia) con la tutoría de los profesores Jean-Marc CHOVELON y Corinne FERRONATO.

La degradación de luminol se realizó en un reactor cilíndrico de borosilicato (Pyrex) de 100 mL (**Figura 3.4**) equipado con un agitador magnético. Como fuente de luz se utilizó una lámpara de mercurio (125W, Heraeus) y se empleó un filtro óptico GG395 (SCHOTT) con el fin de eliminar la radiación de $\lambda < 420$ nm, un filtro OG500 (SCHOTT) para remover la radiación de $\lambda < 550$ nm y un filtro de agua para eliminar la radiación IR. La radiación incidente se determinó por medio de actinometría química empleando la sal de Reinecke (ver detalles en la **sección 7.4** de información de soporte).

La degradación de luminol se realizó empleando el siguiente procedimiento: 0.02 g de catalizador se dispersaron en 20 mL de una solución acuosa de luminol (2.7 μmol), con agitación magnética. La suspensión se agitó durante una hora en la oscuridad antes de proceder a la irradiación, con el fin de asegurar el equilibrio de adsorción/desorción. Los experimentos se realizaron burbujeando oxígeno o nitrógeno en la suspensión.

Adicionalmente, la degradación de luminol se llevó a cabo irradiando con luz UV ($\lambda \geq 320$ nm) suspensiones acuosas de TiO_2 (P-25) con el fin de

comparar los resultados reportados en la literatura. Para realizarlo, se retiró el filtro óptico del reactor descrito anteriormente.

Durante la irradiación, se tomaron alícuotas (200 μL) de las suspensiones acuosas, las cuales se filtraron empleando filtros de nylon de 0.45 μm (Millipore) para remover las partículas de catalizador.



Figura 3.4 Reactor empleado en la degradación de luminol

El seguimiento de la reacción se realizó por la fluorescencia de luminol a 430 nm (λ de excitación = 387 nm). La concentración de luminol se determinó de la intensidad de fluorescencia de soluciones de luminol de concentración conocida (**Figura 3.5**).

La contribución de $O_2^{\bullet-}$ formado en la superficie del catalizador se confirmó añadiendo 3 mg de SOD (que es una trampa selectiva de $O_2^{\bullet-}$) a la suspensión antes de la irradiación. 100 μ L de una solución de manitol 0.1 M (trampa de $\bullet OH$) se añadieron a la suspensión con el fin de evidenciar la presencia de $\bullet OH$.

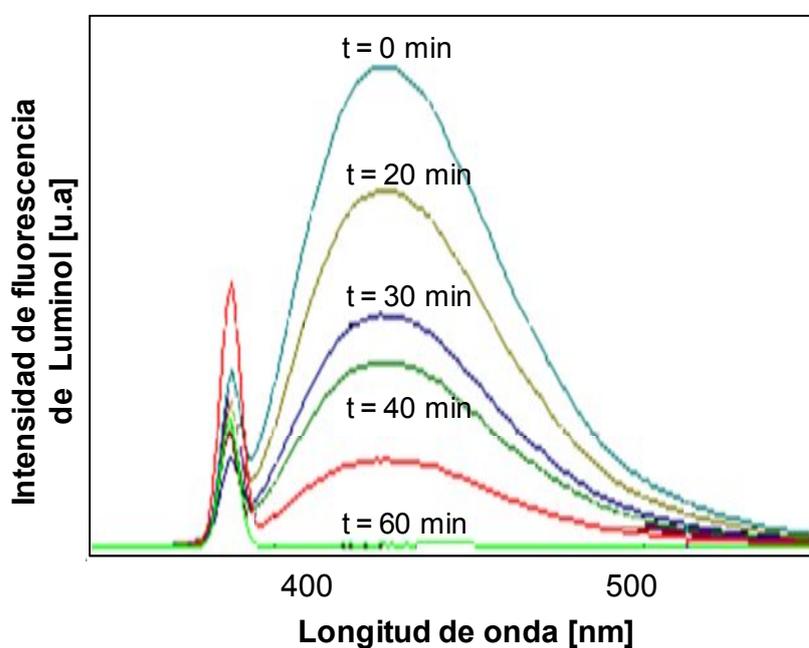


Figura 3.5 Fluorescencia de luminol a diferentes intervalos de tiempo de irradiación con luz visible, empleando TcPPCu/TiO₂, como catalizador

Algunas reacciones se realizaron en presencia de iones inorgánicos, tales como I^- (4 mM), SCN^- (4 mM); y de isopropanol (1M), en los 20 mL de reacción con el fin de estudiar el efecto de moléculas electro-donadoras en

solución en la regeneración del colorante. Las reacciones se realizaron siguiendo las condiciones descritas en la degradación de luminol.

4.2.4.2 Oxidación de tereftalato de sodio (AT)

Las reacciones de oxidación de AT se realizaron en el Centro de Investigaciones de Catálisis-CICAT de la Universidad Industrial de Santander.

La oxidación de AT se realizó en un reactor cilíndrico de cuarzo de 15 mL, adquirido en ACE GLASS, equipado con una lámpara de inmersión de halógeno (100 W, OSRAM) y se empleó una solución recirculante de $K_2Cr_2O_2$ (0.1 M) como filtro para la radiación UV (**Figura 3.6**). La luz incidente se determinó por actinometría química empleando la sal de Reinecke.

La oxidación de AT se realizó empleando el siguiente procedimiento: 0.01 g de catalizador se dispersaron en 10 mL de una solución acuosa de AT (0.04 mmol), con agitación magnética. La suspensión se agitó durante una hora en la oscuridad antes de proceder a la irradiación, con el fin de asegurar el equilibrio de adsorción/desorción. Algunos experimentos se realizaron empleando una cantidad de H_2O_2 (0.05 M en los 10 mL de reacción) y burbujeando oxígeno o nitrógeno en la suspensión.

Durante la irradiación, se tomaron alícuotas (200 μ L) de las suspensiones acuosas a diferentes intervalos de tiempo, las cuales se filtraron empleando filtros de nylon de 0.45 μ m (Millipore) para remover las partículas de catalizador.



Figura 3.6 Reactor empleado en la oxidación de AT

El producto, ácido 2-hidroxitereftálico (ATOH), se determinó por espectrofotometría UV-vis a $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$ (**Figura 3.7**) (Ishibashi *et al.*, 2000). Finalmente, se observó el efecto de las trampas radicalarias (SOD y manitol) en la producción de ATOH, siguiendo el procedimiento descrito en la oxidación luminol (**sección 3.3.1**).

4.2.4.3 Descomposición de H_2O_2

Puesto que, el peróxido de hidrógeno se agregó a las soluciones de reacción, con el fin de inducir la formación de radicales hidroxilo, la

disminución de la concentración de H_2O_2 con luz visible, se realizó siguiendo las mismas condiciones de reacción empleadas en la oxidación de AT: 0.01 g de catalizador se dispersaron en 10 mL de una solución acuosa de H_2O_2 (0.05 M), bajo agitación magnética. La suspensión se agitó durante una hora en la oscuridad antes de proceder a la irradiación, con el fin de asegurar el equilibrio de adsorción/desorción. Los experimentos se realizaron burbujeando oxígeno en la suspensión.

Durante la irradiación, se tomaron alícuotas de las suspensiones acuosas, las cuales se filtraron empleando filtros de nylon de $0.45 \mu\text{m}$ (Millipore) para remover las partículas de catalizador.

La concentración de H_2O_2 se determinó empleando el método de cloruro de titanio(IV): el reactivo de titanio se preparó añadiendo 10 mL de cloruro de titanio(IV) gota a gota a 10 mL de una solución 6N de ácido clorhídrico. La mezcla se diluyó a 1 L con HCl 6N. $200 \mu\text{L}$ de la solución irradiada de H_2O_2 se mezclaron con 4 mL del reactivo de titanio. La concentración del ácido peroxititanio formado (de color amarillo) se midió por espectrofotometría UV-vis a 415 nm (Karpel *et al.*, 1997).

3.2.4.4 Oxidación de iones Yoduro (I^-)

El TiO_2 es inactivo en la región visible, luego, no se generan h^+ en la banda de valencia (BV). Con el fin de confirmar la inactividad de BV, se empleó como reacción prueba, la oxidación de iones I^- , los cuales pueden oxidarse a I_2 por los h^+ formados (Nosaka *et al.*, 1997).

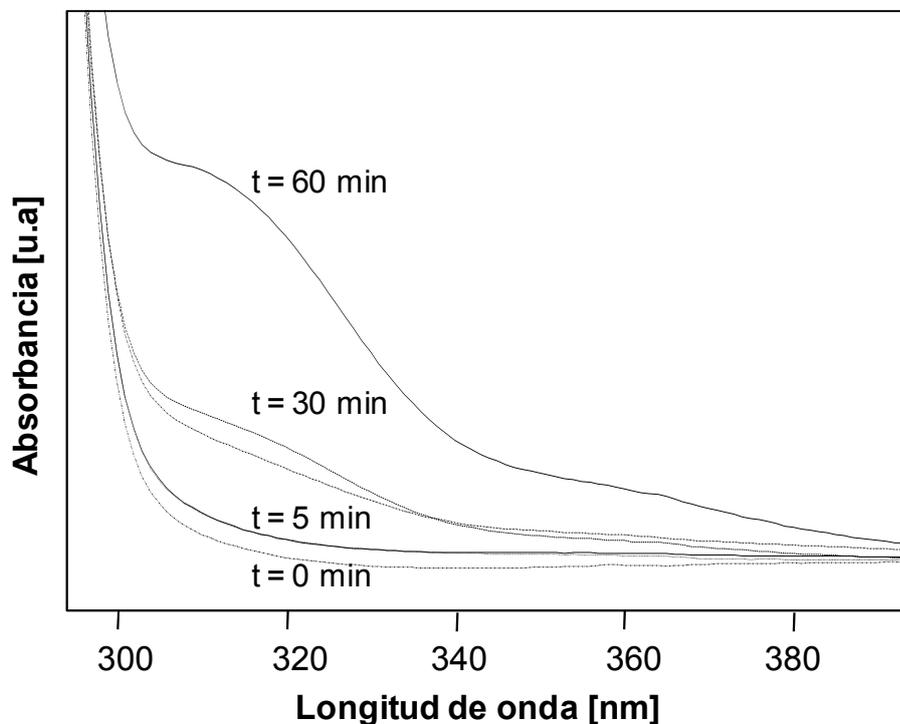


Figura 3.7 Espectro típico de absorción UV-vis del ATOH a 312 nm, obtenido a diferentes periodos de irradiación, con luz visible, y empleando TcPPCu/TiO₂ como catalizador

Inicialmente, la formación de huecos en la banda de valencia se evidenció irradiando suspensiones acuosas de TiO₂ con luz UV. Las reacciones se realizaron en el fotoreactor descrito en la **sección 4.2.4.2**, empleando una lámpara de mercurio (ACEGLASS) y se utilizó una solución de sulfato de Cu(II) (0.05 M) para remover la radiación de $\lambda < 300$ nm.

La oxidación fotocatalítica de KI (sustrato prueba) con luz visible se realizó empleando el reactor y las condiciones de irradiación empleadas en la

oxidación de AT (**Figura 3.6**) y como catalizador se empleó TiO_2 puro y TcPPM/ TiO_2 .

Una reacción típica de la oxidación de KI se realizó empleando el siguiente procedimiento: 0.01 g de catalizador (TiO_2 o TcPPM/ TiO_2) se dispersaron en 10 mL de una solución acuosa de KI (0.04 mmol), con agitación magnética. La suspensión se agitó durante una hora en la oscuridad antes de proceder a la irradiación ($\lambda > 420$ nm), con el fin de asegurar el equilibrio de adsorción/desorción. Los experimentos se realizaron burbujeando oxígeno en la suspensión.

Durante la irradiación (UV o vis), se tomaron alícuotas (200 μL) de las suspensiones acuosas a diferentes intervalos de tiempo durante una hora de irradiación. Las muestras se filtraron empleando filtros de nylon de 0.45 μm (Millipore) para remover las partículas de catalizador. El seguimiento del I_2 generado se realizó por espectrofotometría UV-vis mediante la formación de un complejo coloreado con una solución de almidón, de acuerdo al procedimiento recomendado por la literatura (Mason *et al.*, 1994), ver **Figura 3.8**.

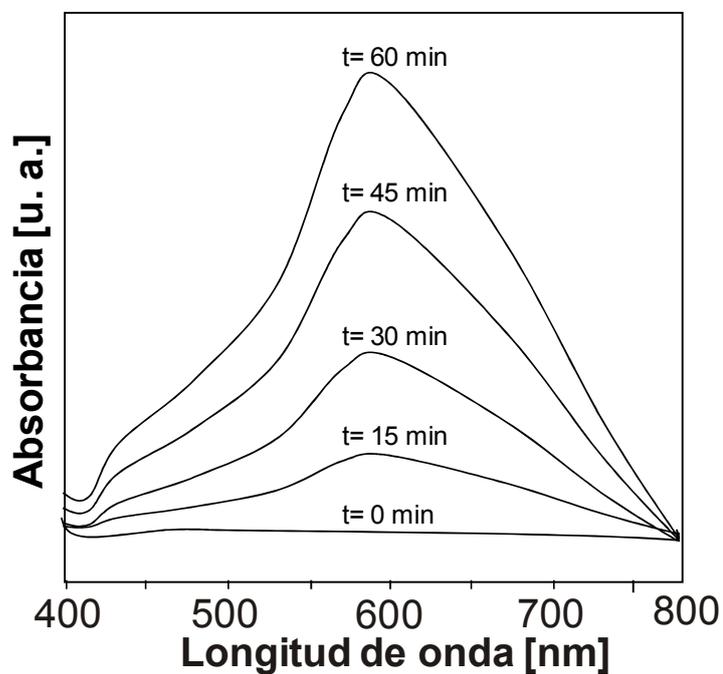


Figura 3.8 Espectro de absorción UV-vis de I₂ formado obtenido a diferentes periodos de irradiación, con luz UV, y empleando TiO₂ como catalizador

3.3 Resultados y Discusión

3.3.1. Degradación de luminol

La **Figura 3.9** muestra la degradación de luminol con luz visible ($\lambda > 420$ nm) empleando TiO₂ puro, TcPPCu/TiO₂, en atmósfera de oxígeno. *No se observó degradación de luminol con TiO₂*. En contraste, después de 1 h de irradiación, TcPPCu/TiO₂ redujo en un 60 ± 2 % la concentración inicial de luminol.

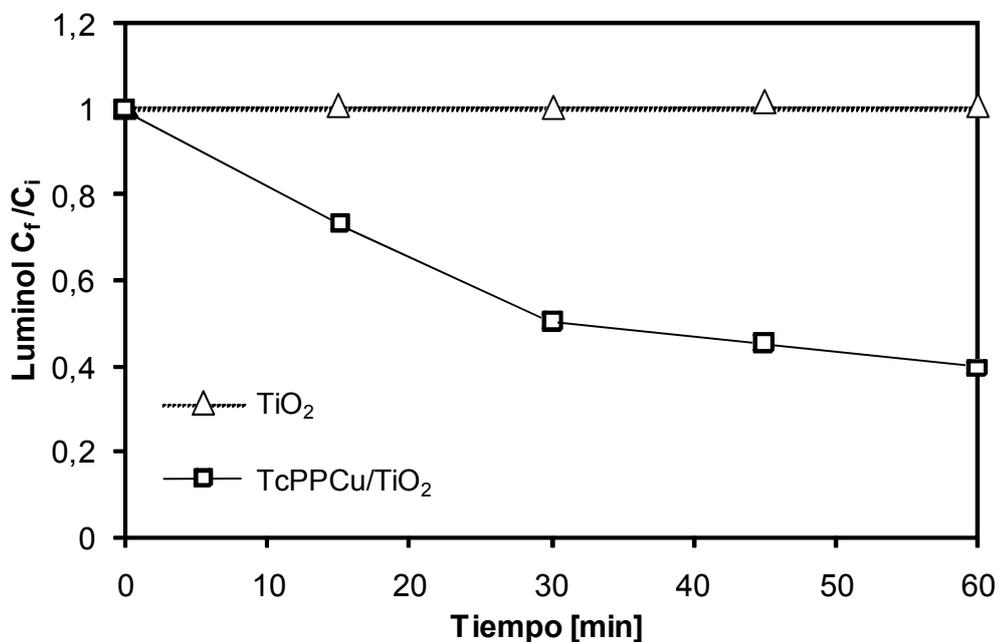


Figura 3.9 Degradación de luminol bajo radiación visible empleando TiO₂ (Degussa P-25) y TcPPCu/TiO₂, en presencia de O₂. Condiciones experimentales: luminol = 2.7 μmol, volumen de reacción: 20 mL, [catalizador] = 1g.L⁻¹, T = 20 ± 2°C, I₀ = 7 x 10⁻⁵ Einstein.L⁻¹.s⁻¹

La adición de SOD (que atrapa O₂^{•-}) afectó significativamente la cinética de degradación de luminol, mientras que la presencia de manitol, el cual atrapa OH[•], no cambió la cinética de la reacción (**Figura 3.10**). La disminución de la degradación en presencia de SOD se debe a la reacción competitiva de SOD con O₂^{•-} (Mothilal *et al.*, 2004).

Estos resultados indican que O₂^{•-} es la principal especie formada en suspensiones acuosas de porfirinas adsorbidas sobre TiO₂, irradiadas con luz visible, en concordancia con Yu que determina O₂^{•-} adsorbido en la

superficie de TiO_2 sensibilizado con anisiltritoli porfirina por ESR a temperatura ambiente y con irradiación láser a 532 nm (Yu *et al.*, 2004).

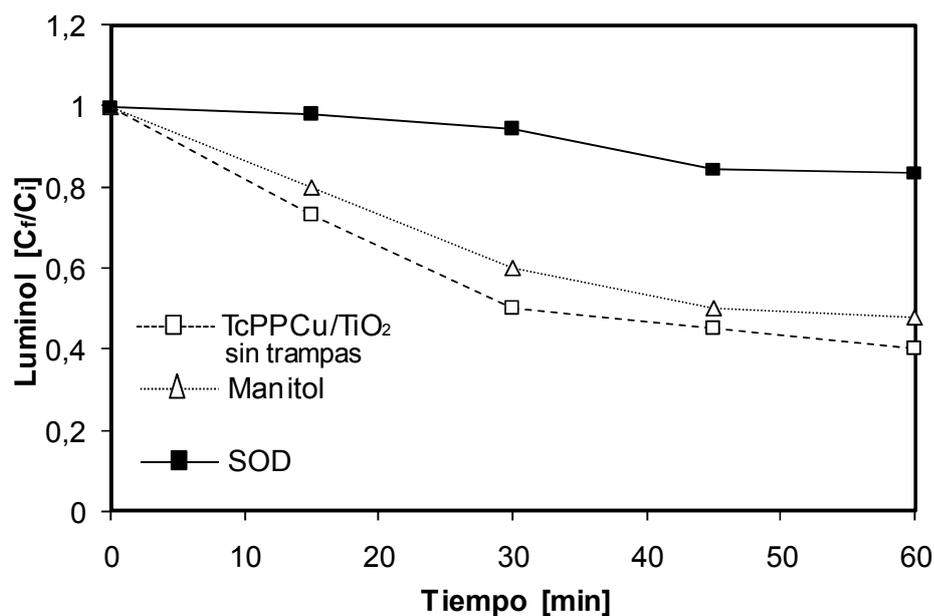


Figura 3.10 Efecto de la presencia de trampas radicalarias en la degradación de luminol bajo radiación visible empleando TcPPCu/TiO₂.

La eficiencia fotónica (η) de la degradación de luminol se calculó de la pendiente inicial de la degradación de luminol (k_0 , en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$), según la **Figura 3.9**, dividido por el flujo incidente de fotones (I_0), medido por actinometría química, y es equivalente a $7 \times 10^{-5} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Hirakawa y Nosaka, 2002). Para TcPPCu/TiO₂ η equivale a $23 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-6}$.

Con el fin de comparar la metodología empleada para la determinación de $\text{O}_2^{\bullet-}$ con la literatura, la degradación de luminol se llevó a cabo en

suspensiones acuosas de TiO_2 (P-25) bajo radiación UV (**Figura 3.11**). Después de 1 h de irradiación ($I_0 = 3 \times 10^{-6} \text{ Einstein}\cdot\text{s}^{-1}$), el luminol se degradó con $\eta = 6.7 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-3}$. La adición de SOD afectó importantemente la degradación de luminol, en contraste con las reacciones realizadas en presencia de manitol. Estos resultados indican que $\text{O}_2^{\bullet-}$ se forma en mayor proporción que $\bullet\text{OH}$.

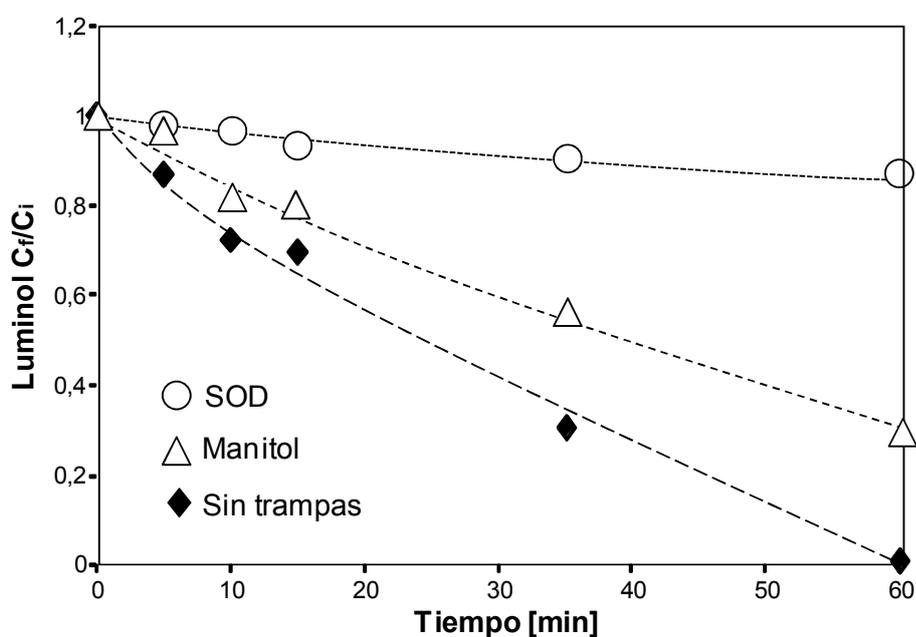


Figura 3.11 Degradación de luminol empleando TiO_2 bajo radiación UV y efecto de trampas radicalarias en la reacción.

De acuerdo con Hirakawa, la degradación de luminol se afecta más significativamente con SOD, que en presencia de manitol. Así, η de la formación de superóxido fue de 1.3×10^{-3} empleando una carga de catalizador (TiO_2 P-25) de $4.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y 10 minutos de irradiación UV (Hirakawa

y Nosaka, 2002). El efecto de las trampas radicalarias en la degradación de luminol con TiO_2 y luz UV observado en este trabajo está en concordancia con los resultados reportados por Hirakawa.

El valor η de la degradación de luminol por TiO_2 y luz UV fue ~ 10 veces más alto, en comparación con las reacciones fotocatalizadas por TcPPM/ TiO_2 y luz visible. Estos resultados muestran que la formación de especies activas se realizan por caminos diferentes: con luz UV, se activa el TiO_2 formando $\text{OH}\cdot$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$. En contraste, con luz visible se induce una transferencia de carga hacia BC formando $\text{O}_2^{\bullet-}$, principalmente. Consecuentemente, se destaca la función de los sensibilizadores en la ampliación de la respuesta del semiconductor en la región visible.

3.3.2 Fotooxidación de AT

La **Figura 3.12** muestra la eficiencia fotónica de la formación de ATOH, producido por la oxidación de AT, durante 1 h de radiación visible ($\lambda > 420$ nm, $I_0 = 3.3 \times 10^{-5}$ Einstein.L⁻¹.s⁻¹), empleando TiO_2 y TcPPCu/ TiO_2 y en presencia o ausencia O_2 . Con TcPPM/ TiO_2 , O_2 y radiación visible no se observó degradación de AT ni formación de ATOH. De acuerdo con los resultados de luminol, $\text{O}_2^{\bullet-}$ se produce principalmente; sin embargo, esta especie no ataca directamente al sustrato AT (Ishibashi *et al.* 2000).

Con el fin de evidenciar la transferencia de carga fotoinducida hacia BC y la reducción de moléculas aceptoras, se añadió H_2O_2 a la suspensión, el cual puede inducir la formación de especies activas, específicamente de radicales hidroxilo. Estas especies oxidan AT selectivamente a ácido 2-

hidroxitereftálico (Mason *et al.*, 1994; Hirakawa *et al.*, 1999). Los resultados muestran, claramente, que en presencia de H₂O₂ se produce ATOH (**Figura 3.12**). La máxima concentración de ATOH fue 0.17 ± 0.02 mM empleando TcPPCu/TiO₂, en presencia de H₂O₂ y O₂ y la eficiencia fotónica equivale a 2.7×10^{-3} .

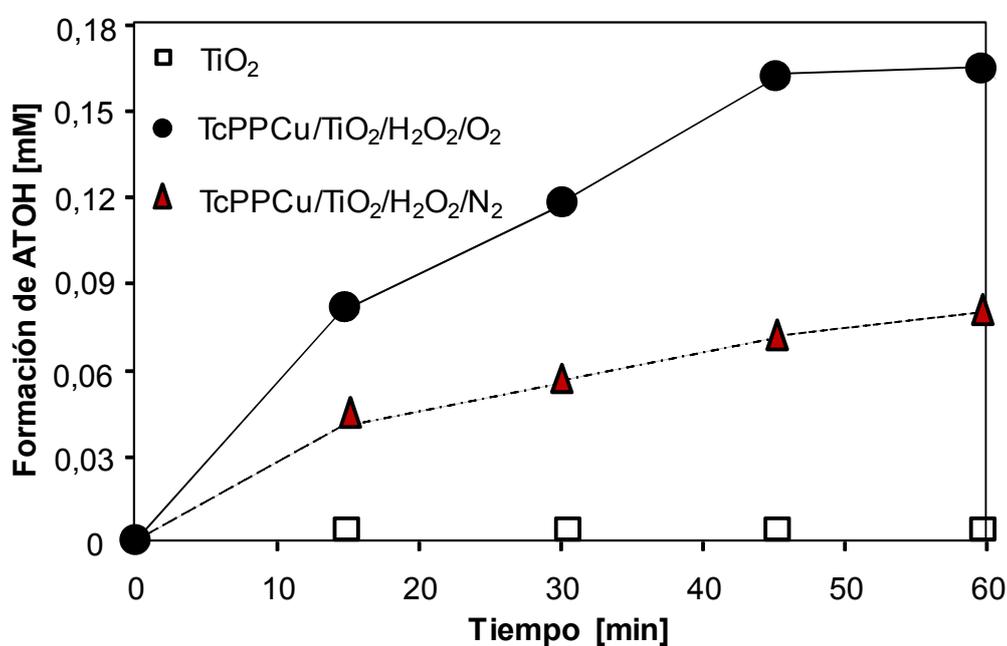
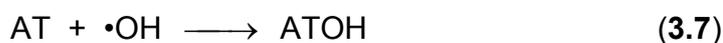
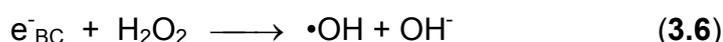
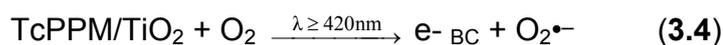


Figura 3.12 Formación de ATOH empleando TiO₂, TcPPCu/TiO₂ en presencia de H₂O₂ y con o sin O₂.
 Condiciones Experimentales: [AT] = 4 mM, [H₂O₂] = 0.05 M, volumen = 10 mL
 [TcPPCu/TiO₂] = 1g.L⁻¹, T = 20 ± 2°C; I₀ = 3.3 × 10⁻⁵ Einstein.L⁻¹.s⁻¹.

El peróxido de hidrógeno se reduce a $\bullet\text{OH}$ por $\text{O}_2^{\bullet-}$ (**reacción 3.5**) o por los electrones transferidos a la banda de conducción (**reacción 3.6**), desde un estado excitado del FS:



Con el burbujeo de N_2 en las suspensiones, se reduce la concentración de O_2 (**Figura 3.12**) afectando la formación de ATOH, la cual se redujo en un 56%. En estas condiciones la formación de $\bullet\text{OH}$ se realizó, posiblemente, por la reducción de H_2O_2 con e^-_{BC} (**reacción 3.6**). La concentración de ATOH disminuyó un 90% con la adición de manitol a las suspensiones oxigenadas de H_2O_2 , indicando que $\bullet\text{OH}$ son indispensables para la formación de ATOH. La adición de SOD a la suspensión redujo la concentración de ATOH en un 55%, indicando que $\text{O}_2^{\bullet-}$ contribuye a la formación de $\bullet\text{OH}$ y consecuentemente a la formación de ATOH (**Figura 3.13**).

Con luz visible, η de la degradación de luminol (realizada por $\text{O}_2^{\bullet-}$) fue ~ 10 veces menor que η de la formación de ATOH (realizada por $\bullet\text{OH}$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$). Esta diferencia puede atribuirse a que los radicales $\bullet\text{OH}$ son oxidantes poderosos (potencial redox de $\bullet\text{OH}$ es 1.9 V y de $\text{O}_2^{\bullet-}$ es 1.0 V; vs NHE) que atacan rápidamente y con poca selectividad la mayoría de las moléculas orgánicas (Hirakawa y Nosaka, 2002; Rodriguez *et al.*, 2002).

Con el fin de comparar la metodología empleada en este trabajo con la literatura, la oxidación de AT se realizó irradiando con $\lambda > 320$ nm suspensiones acuosas de TiO_2 (P-25), en atmósfera de oxígeno (**Figura 3.14**).

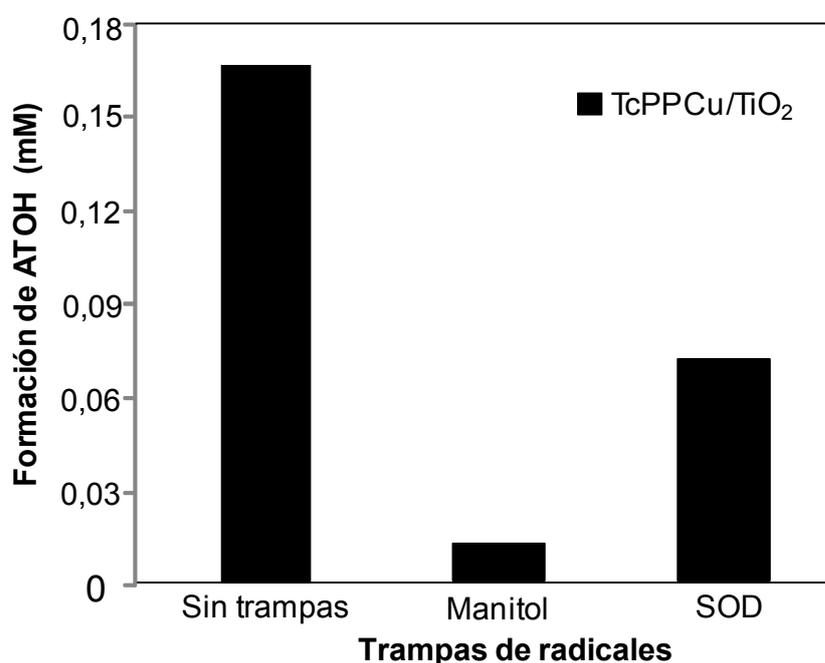


Figura 3.13 Efecto de las trampas radicalarias en la formación de ATOH con luz visible, empleando TcPPCu/ TiO_2 en presencia de H_2O_2 y O_2 .

Después de 1 h de irradiación ($I_0 = 3 \times 10^{-6}$ Einstein. s^{-1}), la máxima concentración de ATOH formada fue $1,0 \pm 0,02$ mM ($\eta = 1,7 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$). La adición de manitol afectó significativamente la formación de ATOH, mientras que SOD mostró un efecto menos importante. Estos resultados

indican que, con radiación UV, los radicales hidroxilo atacan efectivamente la molécula de AT formando ATOH, mientras que $O_2^{\bullet-}$ es menos importante en este proceso. Hirakawa observó similar efecto, con respecto al efecto de SOD y manitol en la formación de ATOH con TiO_2 y luz UV (Hirakawa y Nosaka; 2002). Por tanto, la metodología empleada en este trabajo es adecuada para determinar los radicales hidroxilo formados en suspensiones acuosas de TiO_2 .

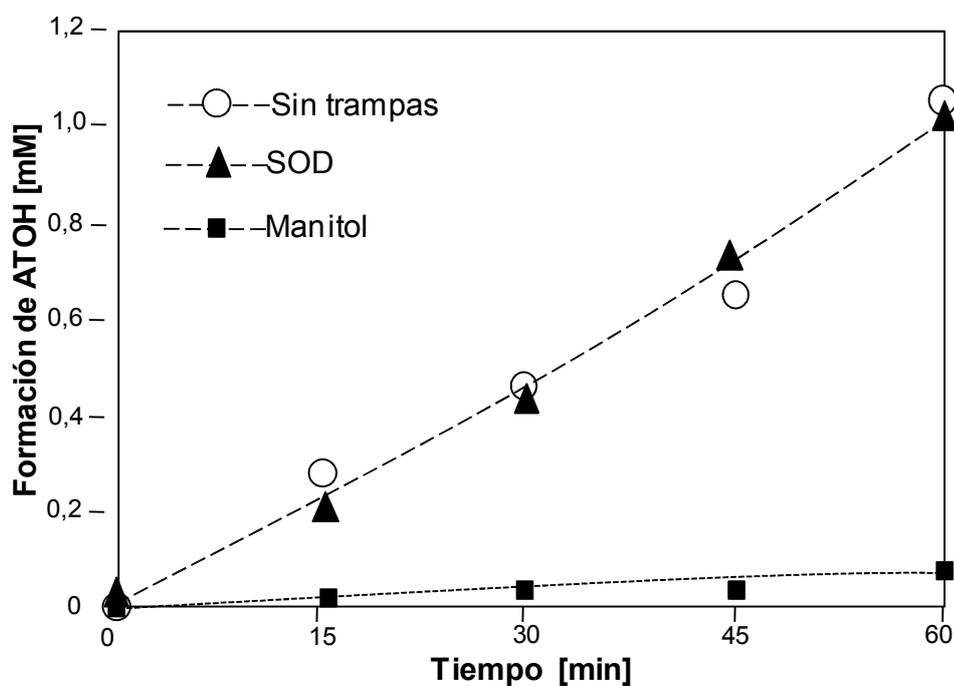


Figura 3.14 Formación de ATOH empleando TiO_2 bajo radiación UV y efecto de trampas radicalarias en la reacción.
Condiciones Experimentales: $[AT] = 4 \text{ mM}$, volumen = 10 mL, $[TiO_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\lambda > 320 \text{ nm}$, $I_0 = 3 \times 10^{-6} \text{ Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

3.3.3 Consumo de H₂O₂ con luz visible

Como se observó en la oxidación de AT, el H₂O₂ se reduce generando radicales hidroxilo con luz visible. Por esta razón, el consumo de H₂O₂ se evaluó empleando suspensiones acuosas de TcPPCu/TiO₂, en presencia de O₂. El seguimiento de H₂O₂ se realizó antes y después de iniciar la reacción.

Durante 1 h de reacción en la oscuridad, se observó una disminución de la concentración de H₂O₂ de ~18% con TcPPCu/TiO₂. Con TiO₂ puro, el H₂O₂ disminuyó ~12%. Antes de la irradiación, se efectúan los procesos de adsorción y desorción de H₂O₂ sobre la superficie de TiO₂. Adicionalmente, la porfirina de Cu puede reducirlo, formando radicales hidroxilo. Sin embargo, los radicales así formados, no fueron eficientemente evidenciados en la oxidación de AT, puesto que no se detectó formación de ATOH antes de iniciar la radiación.

La **Figura 3.15** compara el consumo de H₂O₂ con la formación de ATOH con TcPPCu/TiO₂, O₂ y radiación visible. Luego de 1 h de irradiación la concentración de H₂O₂ disminuyó $\sim 40 \pm 2 \%$ ($k = 8 \times 10^{-6} \text{ M.s}^{-1}$, $\eta = 0.24 \pm 0.03$) y se formó 0.17 mM de ATOH ($k = 9 \times 10^{-8} \text{ M.s}^{-1}$, $\eta = 2.7 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$). Las reacciones de control (H₂O₂ puro + luz visible o H₂O₂ + TiO₂ y luz visible) no redujeron la concentración de H₂O₂.

Los resultados muestran que de la descomposición de H₂O₂ es ~ 80 veces mayor que η de la formación de ATOH, sugiriendo que, inicialmente se realiza la adsorción de H₂O₂ sobre TcPPCu/TiO₂ y posteriormente se descompone, por acción de la luz visible formando •OH. Los radicales hidroxilo atacan el AT formando ATOH.

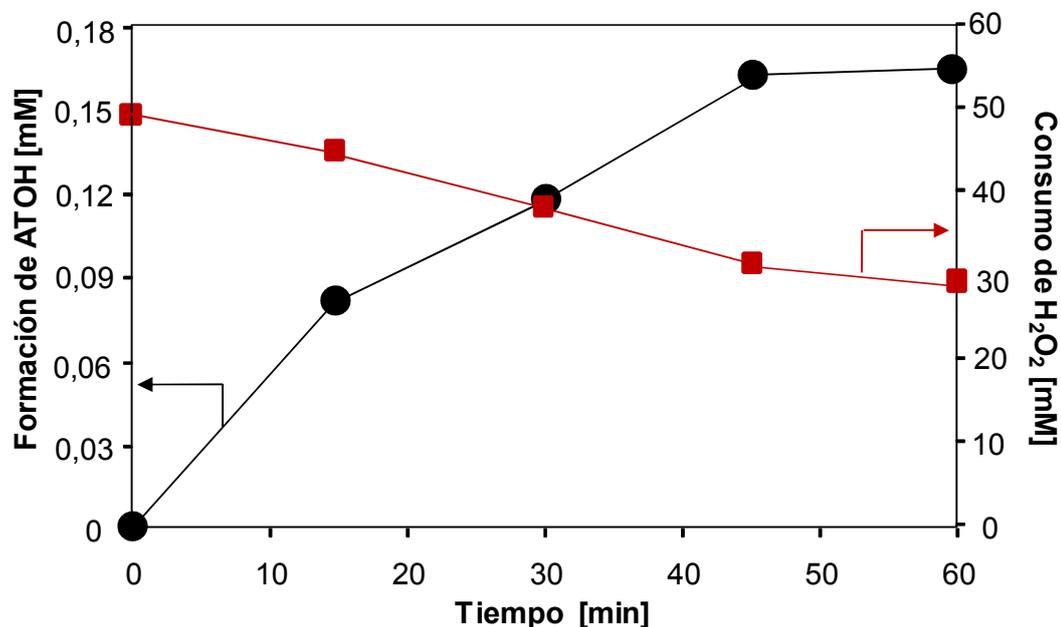
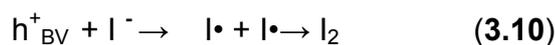
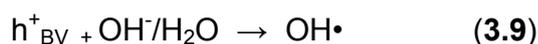
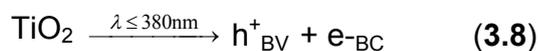


Figura 3.15 Comparación entre el consumo de H₂O₂ y la formación de ATOH con luz visible ($\lambda > 420$ nm) y en presencia de O₂ empleando TcPPCu/TiO₂. Condiciones experimentales: [H₂O₂] = 0.05 M, [AT] = 4 mM, volumen = 10 mL, [TcPPCu/TiO₂] = 1 g.L⁻¹, T = 20 ± 2°C, I₀ = 3.3 x 10⁻⁵ M

3.3.4 Fotooxidación de iones I⁻

Con el fin de confirmar la inactividad de TiO₂ bajo radiación con $\lambda > 420$ nm, se empleó como sustrato prueba, los iones yoduro. Al irradiar con UV suspensiones acuosas de TiO₂, los electrones son transferidos a BC dejando huecos en la banda de valencia, los cuales oxidan los iones yoduro formando I₂ (**Figura 3.16**) (Hirakawa y Nosaka, 2002).

Después de 1 h de irradiación ($\lambda < 320 \text{ nm}$, $I_0 = 3 \mu\text{Einstein}\cdot\text{s}^{-1}$), la máxima concentración de I_2 fue $0,082 \pm 0,003 \text{ mM}$ se observó una producción de I_2 con ($k = 0,05 \mu\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$; $\eta = 1,67 \times 10^{-2}$). Este valor es 10 veces mayor al encontrado en la formación de ATOH ($\eta = 1.7 \times 10^{-3}$), sugiriendo que los huecos en la BV son primariamente formados los cuales llevan a la formación de radicales hidroxilo, según las siguientes reacciones (Ishibashi *et al.*, 2000):



Al irradiar las suspensiones acuosas de porfirinas adsorbidas sobre TiO_2 con visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$), no se observó formación de I_2 indicando que no hay producción de fotohuecos. Este resultado confirma que la producción de $\cdot\text{OH}$ bajo radiación visible se realiza por el proceso de sensibilización de TiO_2 , es decir, por los electrones inyectados en BC, desde un estado excitado de la porfirina.

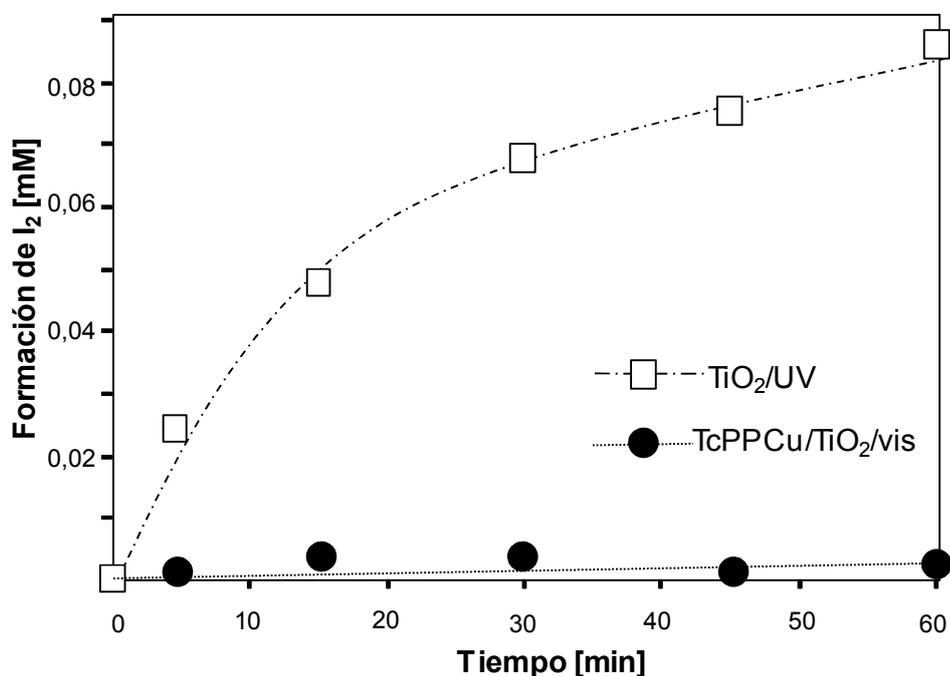


Figura 3.16 Formación de I₂ por: TiO₂ y luz UV, y por TcPPCu/TiO₂ y luz visible. Condiciones experimentales: [KI] = 4 mM, volumen de reacción 10 mL, [TiO₂] = 1g.L⁻¹, T = 20 ± 2°C.

3.3.5 Efecto de los donores de electrones

La transferencia de carga fotoinducida ($\lambda > 420$ nm) hacia BC desde un estado excitado del FS, requiere la regeneración del colorante con el objetivo de obtener un catalizador estable durante la irradiación. La **Figura 3.17** muestra la degradación de luminol en presencia de electro-donadores. La degradación de luminol no se alteró en presencia de isopropanol (20 mmoles), iones SCN⁻ (0.8 mmoles) y de iones I⁻ (0.8 mmoles).

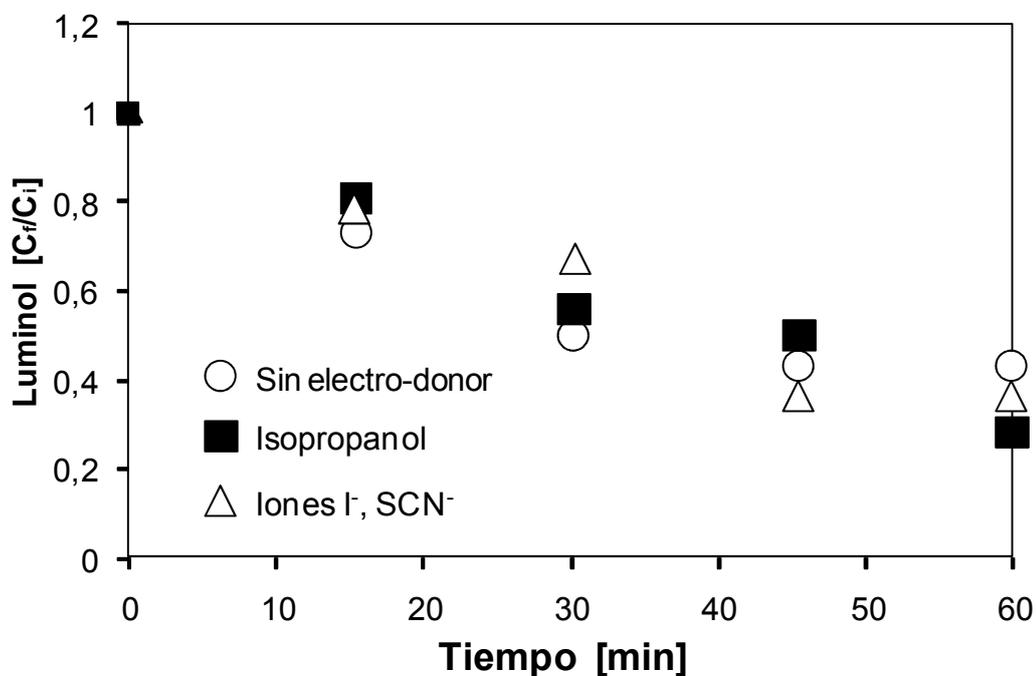
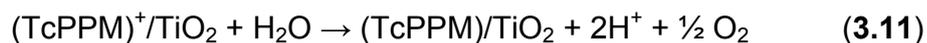


Figura 3.17 Degradación de luminol por radiación visible empleando porfirina TcPPCu/TiO₂ y en presencia de diferentes electro-donores. Condiciones experimentales: luminol = 2.7 μmol, volumen de reacción: 20 mL, [TcPPCu/TiO₂] = 1g.L⁻¹, T = 20 ± 2°C, I₀ = 7 x 10⁻⁵ Einstein.L⁻¹.s⁻¹

Las moléculas de agua se encuentran en mayor cantidad y pueden regenerar las porfirinas oxidadas, (TcPPM)⁺, de acuerdo con la reacción:



El potencial redox del par (TcPPM)⁺/TcPPM se encuentra entre 0.95 y 1.19 V_{NHE} (rango correspondiente a las diferentes porfirinas metálicas), mientras que el potencial de reducción estándar del par O₂/H₂O es 1.23 V_{NHE}

(Darwent, 1982; Bae *et al.*, 2004), por tanto la reducción de (TcPPM)⁺ por H₂O es termodinámicamente favorable.

Posiblemente, el efecto de los electrodonores en solución no se observó debido a su baja concentración, con respecto a las moléculas de H₂O.

4.3.6 Estabilidad de los fotocatalizadores

Las porfirinas adsorbidas sobre TiO₂ mostraron estabilidad bajo las condiciones de irradiación y mantuvieron su fotoactividad constante, luego de varios ciclos fotocatalíticos. Por ejemplo, la **Figura 3.18** muestra que TcPPCu/TiO₂ puede reciclarse hasta seis veces sin perder su actividad.

Posteriormente a la irradiación, no se observaron cambios en los espectros de absorción UV-vis y FT-IR, indicando que con las condiciones en que se realizaron los experimentos fotocatalíticos, las porfirinas no se descomponen y no sufren modificaciones químicas.

Todas las reacciones de este estudio se realizaron a pH ~ 7. Con pH ligeramente básico se observa la desorción de los sensibilizadores adsorbidos sobre TiO₂.

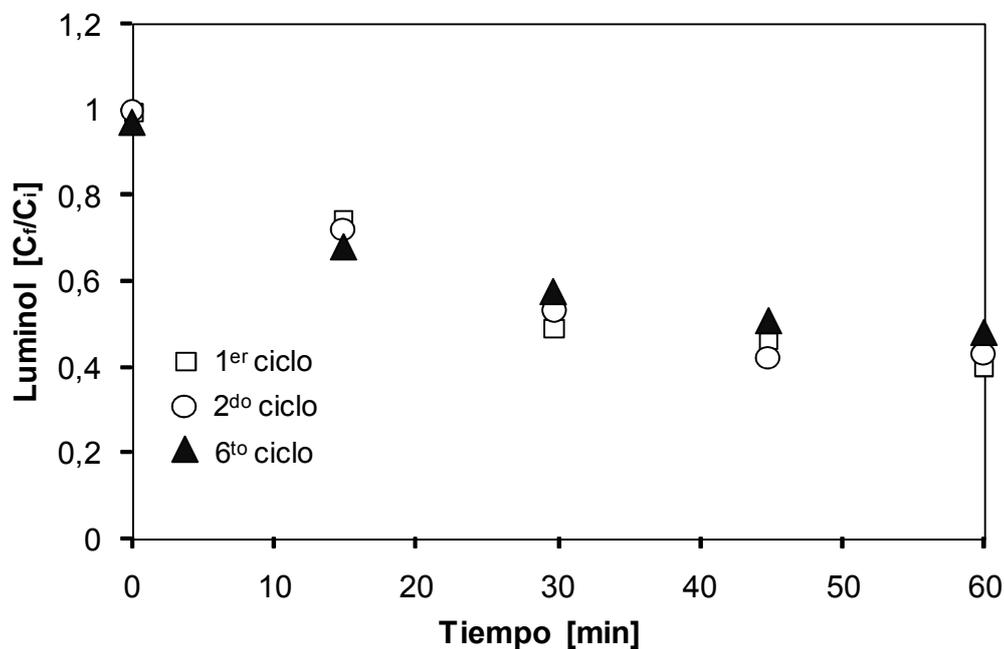


Figura 3.18 Degradación de luminol empleando TcPPCu/TiO₂ reciclado como catalizador. Condiciones experimentales: luminol = 2.7 μmol, volumen de reacción: 20 mL, [TcPPCu/TiO₂] = 1g.L⁻¹, T = 20 ± 2°C, I₀ = 7 x 10⁻⁵ Einstein.L⁻¹.s⁻¹

3.4 Conclusiones

En este capítulo se evidenció que las especies O₂•⁻ son principalmente formadas suspensiones acuosas de metaloporfirinas adsorbidas sobre TiO₂ irradiadas con luz visible y en presencia de O₂. Con H₂O₂, las especies O₂•⁻ son precursores de •OH, que son oxidantes más poderosos que O₂•⁻. La formación de radicales hidroxilo con luz visible se constituye como un potencial medio para la degradación de contaminantes en medio acuoso.

4. Fotoactividad de TcPPM/ TiO₂ (M = Co, Cu, Zn y H)
con luz visible: *Influencia del centro metálico*

4.1 Introducción

La coordinación de un ión metálico en las porfirinas afecta las propiedades redox fotofísicas y electrónicas de las porfirinas, las cuales pueden afectar la fotoactividad del TiO₂ asistida con luz visible. En este capítulo, se estudian la fotoactividad de porfirinas de Co, Cu, Zn y sin metal, libres y adsorbidas al TiO₂. Las porfirinas estudiadas se dividen en dos grupos: diamagnéticas o de capa llena (Zn²⁺ y H) y paramagnéticas con orbitales *d* parcialmente ocupados (Co²⁺ y Cu²⁺).

Para las porfirinas diamagnéticas en solución, la relajación del estado excitado singulete más bajo ¹(π, π^*) al estado triplete ³(π, π^*) se realiza entre 1 y 13 ns; mientras que para las porfirinas paramagnéticas la desactivación del estado excitado singulete se realiza ultra-rápidamente (~30 fs) (Darwent *et al.*, 1982; Zewail *et al.*, 1998; Chirvony *et al.*, 2002; Rogers *et al.*, 2003) (ver **información de soporte, sección 7.1**). Adicionalmente, los procesos redox en las porfirinas paramagnéticas pueden realizarse sobre el metal, en contraste con las porfirinas diamagnéticas en las que se realizan sobre el ligando (Darwent *et al.*, 1982).

En el **capítulo 2**, se observó que el metal afecta la nube electrónica- π , ocasionando desplazamientos en las posiciones energéticas de los orbitales moleculares. Este factor energético es importante, de acuerdo con la predicción cualitativa de la teoría de transferencia de carga interfacial (**ecuación 1.11, capítulo 1**): la velocidad de transferencia de carga (k_{TE}) desde el estado donador (orbital LUMO del adsorbato) hacia los estados aceptores (banda de conducción de TiO₂) se relaciona con la energía libre del proceso (ΔG°_{TE}), donde ΔG°_{TE} se determina por la diferencia energética

entre la posición relativa del LUMO y la banda de conducción del TiO_2 : $\Delta G_{\text{TE}}^{\circ} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{BC}}(\text{TiO}_2)$ (Asbury *et al.*, 2001). Esta relación puede asumirse cuando se mantiene constante la naturaleza del semiconductor, el acoplamiento electrónico y la energía reorganizacional (teniendo en cuenta que la transferencia electrónica hacia BC corresponde a un comportamiento de la región normal de Marcus, Graetzel *et al.*, 2003).

El acoplamiento electrónico se considera constante cuando los estados donores se extienden sobre amplios sistemas- π que contienen igual grupo anclante (R-COO^-) (por ejemplo, orbitales π^*); mientras que los estados aceptores corresponden a los orbitales d de Ti^{4+} (Asbury *et al.*, 2001).

La energía reorganizacional (λ) se compone del factor nuclear (λ_i) y el solvatacional (λ_s): ($\lambda = \lambda_i + \lambda_s$). El factor nuclear, se refiere al cambio de las longitudes de enlace que sufre una molécula, luego de la transferencia de carga. Sensibilizadores con amplio sistema- π (como las porfirinas), no experimentan cambios significativos en su estructura durante la transferencia electrónica, por tanto λ_i es menos importante. λ_s se mantiene constante, cuando las reacciones de transferencia de carga se realizan en un mismo solvente (Guo *et al.*, 1995; Gaal *et al.*, 2000).

En celdas solares, la eficiencia de conversión de la energía lumínica (luz visible) en corriente eléctrica se ha correlacionado con la posición energética de LUMO del sensibilizador: a medida que incrementa E_{LUMO} , aumenta la eficiencia de la conversión de la energía lumínica en corriente eléctrica debido a que se incrementa la probabilidad de inyectar carga a BC (O'Regan, *et al.*, 1991; Nazeeruddin *et al.*, 1993; Yanagida *et al.*, 2000; Geary *et al.*, 2003). Igualmente, k_{TE} se ha correlacionado con la posición relativa del

LUMO: k_{TE} incrementa a medida que incrementa la posición energética del orbital LUMO (Islam *et al.*, 2000, 2001; Geary *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2005; Halaoui *et al.*, 2005).

De acuerdo con lo anterior, en este capítulo se interpreta la fotoactividad de TcPPM/TiO₂ en términos del tiempo de vida media del estado excitado del sensibilizador y de la posición energética del orbital LUMO (implicado en la electrotransferencia hacia BC), manteniendo constante el solvente, el semiconductor, temperatura, cantidad de colorante adsorbido y carga del catalizador. La discusión de la fotoactividad de TcPPM/TiO₂ en términos de estas propiedades es importante debido a que contribuye con el diseño de fotocatalizadores capaces de inducir la degradación de moléculas orgánicas eficientemente con radiación visible.

4.2 Parte experimental

4.2.1 Catalizadores

Como sensibilizadores se emplearon *meso*-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina de Co(II), Zn(II), Cu(II) y H (**TcPPM**) libres y adsorbidas en la superficie del TiO₂ (Degussa P-25). Los catalizadores se prepararon y caracterizaron, como se describe en el **capítulo 2**.

4.2.2 Reacciones fotocatalíticas con TcPPM/TiO₂

La degradación de luminol, la oxidación de tereftalato de sodio y la descomposición de H₂O₂ con luz visible se realizaron empleando las condiciones de reacción descritas en el **capítulo 3**.

4.2.3 Reacciones fotocatalíticas con TcPPM en solución

Las reacciones de la degradación de luminol en solución se realizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento: 20 mL de una solución de porfirina (5 μ moles) en NaOH 0.1 M, conteniendo 2.7 μ mol de luminol fue irradiada con $\lambda \geq 420$ nm durante 1 h. Todas las reacciones se realizaron burbujeando O₂ en la solución a 25°C. El seguimiento de las reacciones se realizó midiendo la disminución de la fluorescencia de luminol, como se indicó en el **capítulo 3**.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Degradación de luminol empleando metaloporfirinas en solución

Se conoce que con radiación visible, complejos porfirínicos de capa llena presentan largos tiempo de vida media en estado excitado singulete (2-20 ns) y triplete (1200-1400 μ s) (Darwent *et al.* 1982, Zewail *et al.*, 1998). En estado excitado, los sensibilizadores pueden interaccionar con el oxígeno molecular formando O₂^{•-} (a través de una reacción de transferencia de electrones) o pueden generar ¹O₂ (oxígeno singulete, a través de la transferencia de energía del estado triplete del sensibilizador al O₂) (Iliev *et al.*, 1995). El tiempo de vida media del estado excitado del sensibilizador (τ_{S^*}) es fundamental para inducir la degradación de moléculas en solución y este ha sido un requisito en la selección de sensibilizadores empleados, por ejemplo, en terapia fotodinámica (Leznoff y Lever, 1989-1993).

El luminol se degrada selectivamente con las especies O₂^{•-} (y no con ¹O₂ - Ishibashi *et al.*, 2000), luego con esta reacción prueba es posible determinar

la formación de $O_2^{\bullet-}$ debido a la transferencia de carga entre el sensibilizador y el oxígeno molecular. La formación de $O_2^{\bullet-}$ ha mostrado dependencia con el tiempo de vida media del estado excitado del sensibilizador (San Román *et al.*, 1993).

La **Figura 4.1** muestra el porcentaje de degradación de luminol empleando soluciones de TcPPM (pH 8). El rango de degradación de luminol encontrado es 3 – 17%. Claramente, se observa que la fotoactividad de los sensibilizadores depende de la naturaleza del metal y se incrementa en el orden: $Co < Cu < H < Zn$. Los resultados muestran que la degradación de luminol (o formación de $O_2^{\bullet-}$ en solución) es mayor para las porfirinas diamagnéticas (con mayor τ_{S^*}), en contraste, la degradación fue menor con complejos paramagnéticos, de menor τ_{S^*} .

Un factor que puede afectar la fotodegradación de luminol en solución es la tendencia de los sensibilizadores a formar agregados. Los agregados disipan la energía del estado excitado conduciendo a la rápida relajación de sensibilizador y consecuentemente, disminuye el rendimiento en la generación de especies oxigenadas (Hanack *et al.*, 2001; Ogunsipe *et al.*, 2004). Este aspecto se observó en las mediciones de fluorescencia de sumatoria de frecuencias, donde la formación de agregados de los FS en solución, condujo a la rápida relajación del colorante dificultando las mediciones de la dinámica de relajación de la porfirina (**información de soporte, sección 7.1**).

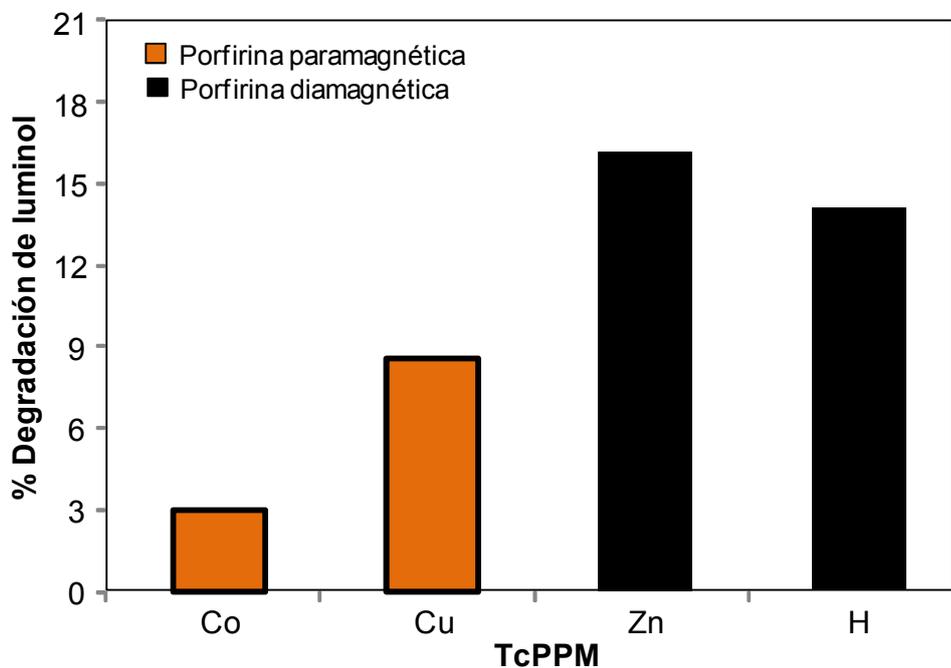


Figura 4.1 Porcentaje de degradación de luminol empleando porfirinas metálicas de Co, Cu, Zn y de hidrógeno en solución básica (pH 8).

La degradación de luminol en solución empleando ftalocianinas se presenta en el **capítulo 7, sección 7.3**. La tendencia mostrada por las metalofalocianinas se relaciona, igualmente, con el tiempo de vida del colorante excitado en solución, como se observó en las metaloporfirinas.

4.3.2 Degradación de luminol empleando metaloporfirinas adsorbidas sobre TiO₂

La **Figura 4.2** muestra el porcentaje de degradación de luminol con luz visible empleando diferentes porfirinas metálicas adsorbidas sobre TiO₂. La degradación del sustrato se encuentra en el rango 19 – 62% e incrementa en el orden: Co < H < Zn < Cu.

De acuerdo con la figura, la degradación de luminol ya no fue dependiente del tiempo de vida media del estado excitado del sensibilizador, como se observó con las reacciones realizadas en solución.

La porfirina de Zn adsorbida al TiO₂ presentó una importante actividad, que puede estar relacionarse con el largo tiempo de vida media del estado excitado, característico de esta porfirina. Diversos grupos de investigación han estudiado ampliamente las porfirinas de Zn y sin metal como sensibilizadores de TiO₂, debido, posiblemente, al largo tiempo de vida media del estado excitado del sensibilizador. Estudios de espectroscopía de absorción transitoria han mostrado que los procesos de relajación son menos importante con este tipo de sensibilizador. Estudios de espectroscopía laser han mostrado que la transferencia de carga hacia BC desde TcPPZn y TcPPH excitadas se realiza ultra-rápidamente (> 150 fs) (Tachibana *et al.*, 1996; (Dabestani, *et al.*, 1988; Vlachopoulos *et al.*, 1987; Kalyanasundaram *et al.*, 1987; Luo *et al.*, 2006).

TcPPCo/TiO₂ presentó la menor actividad fotocatalítica en la degradación de luminol. La porfirina de Co se caracteriza por presentar corto τ_{S^*} (> ps -

Zewail *et al.*, 1998).⁵ Probablemente, la ultra-rápida dinámica de relajación del colorante compite significativamente con la inyección de carga a BC (disminuyendo la probabilidad de la electrotransferencia). Debido a la compleja estructura electrónica de los complejos de Co (**Figura 7.1, capítulo 7**), hasta el momento, no se han reportado estudios de la dinámica de inyección de carga a BC.

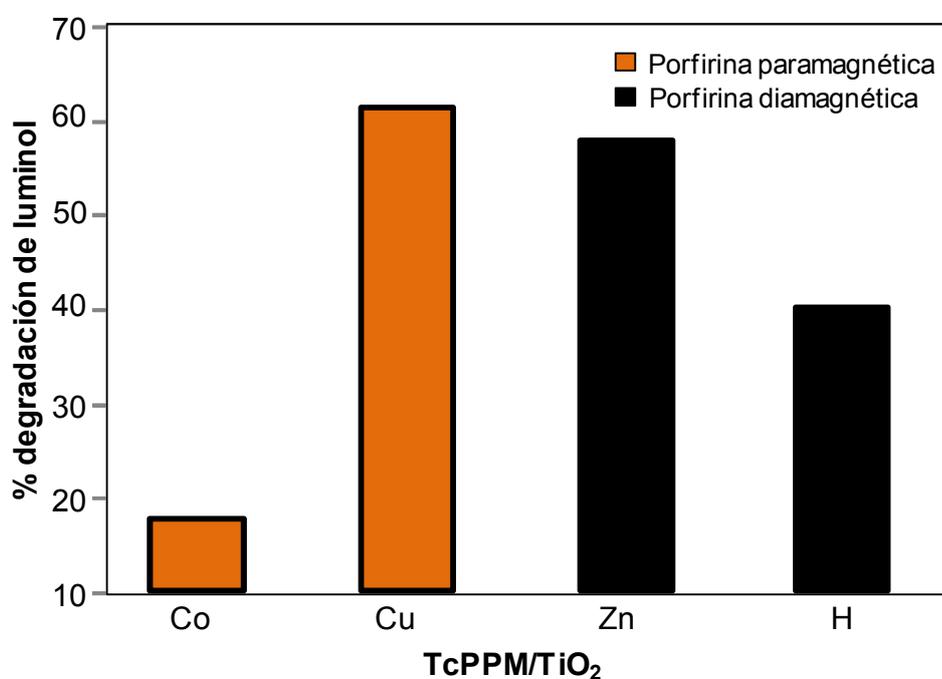


Figura 4.2 Porcentaje de degradación de luminol con luz visible empleando porfirinas de Co, Cu, Zn y H adsorbidas sobre TiO₂.

⁵ La dinámica de relajación de TcPPCo se determinó en THF empleando la técnica de Fluorescencia por suma de frecuencias. Sin embargo, la tendencia a la formación de agregados y la rápida relajación del colorante en etanol dificultaron las medidas de TcPPCo libre y en solución coloidal de TiO₂.

Aunque TcPPCu se caracteriza por presentar cortos tiempo de vida en estado excitado ($> \text{ps}$), lo cual puede afectar la electrotransferencia a BC, TcPPCu/TiO₂ mostró una importante fotoactividad (en contraste con TcPPCo/TiO₂). La transferencia electrónica hacia BC ha sido estudiada previamente, por ejemplo, Kirk observó que la inyección de electrones a BC se efectúa en $\sim 20\text{--}50 \text{ ps}$ (Kirk *et al.*, 1984). Debido a que TcPPCu/TiO₂ presentó un comportamiento similar al obtenido por TcPPZn/TiO₂, posiblemente, otros factores (como el factor energético) pueden afectar la fotocatalisis TcPPM/TiO₂. A continuación se discuten los resultados en términos de la teoría de transferencia de carga.

4.3.3 Fotoactividad de porfirinas libres y adsorbidas al TiO₂ en función del factor energético.

4.3.3.1 Fotoactividad de TcPPM/TiO₂ vs E_{LUMO}

La transferencia de carga hacia BC ocurre desde un estado excitado del colorante, los estados donores corresponden al orbital LUMO del sensibilizador y los estados aceptores corresponden a la BC de TiO₂ (constituida principalmente por los orbitales d de Ti⁴⁺). De acuerdo con Asbury, puede establecerse la relación de la transferencia de carga hacia BC con ΔG_{TE} (y por consiguiente de E_{LUMO}) si se mantiene constante el acoplamiento electrónico entre los estados donores y aceptores y la energía reorganizacional (Asbury *et al.*, 2001). A continuación se discuten estos factores.

4.3.3.1.1 Acoplamiento electrónico.

La **Figura 4.3** representa el LUMO de una metaloporfirina acoplado a la superficie de TiO₂. El LUMO y LUMO+1 (orbitales degenerados) de TcPPM se extienden principalmente sobre el ligando aromático y los sustituyentes carboxilo y no es importante la contribución del metal en la densidad electrónica de estos orbitales. Por tanto, el LUMO (estado donador) de todas las metaloporfirinas empleadas es de igual naturaleza (tipo π^*) y puesto que no se varió el semiconductor (estado aceptor), luego, el acoplamiento electrónico puede considerarse constante (en la **sección 7.2** se calcula el acoplamiento a partir de la ecuación de Mulliken-Hush).

4.3.3.1.2 Energía reorganizacional

La energía reorganizacional del solvente se calcula mediante la expresión:

$$\lambda_s = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{D} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) - \frac{1}{2R} \left(\frac{n_{TiO_2}^2 - n^2}{n_{TiO_2}^2 + n^2} \frac{1}{n^2} - \frac{\epsilon_{TiO_2}^2 - \epsilon^2}{\epsilon_{TiO_2}^2 + \epsilon^2} \frac{1}{\epsilon^2} \right) \right]$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ es la constante dieléctrica del solvente, n es el índice de refracción del solvente (H₂O), n_{TiO_2} y ϵ_{TiO_2} son las constantes dieléctrica del semiconductor ($n_{TiO_2} = 2.5$, $\epsilon_{TiO_2} = 86$). R es la distancia del complejo al TiO₂ y D es el radio de la molécula (para PP aproximadamente $R = 7 \text{ \AA}$ y $D = 6 \text{ \AA}$). El valor de λ_s se encuentra en ~ 0.5 eV, empleando H₂O como solvente (Martini *et al.*, 1998). λ total se ha calculado en 0.8 eV (Marcus, 1991; Kuciauskas *et al.*, 2001).

Puesto que, las reacciones fotocatalíticas se realizaron empleando como solvente H₂O y con similares condiciones de reacción (temperatura, presión, carga de catalizador), λ total permanece constante y la eficiencia fotónica puede correlacionarse con la posición energética del LUMO (determinada por B3LYP/LANL2DZ).

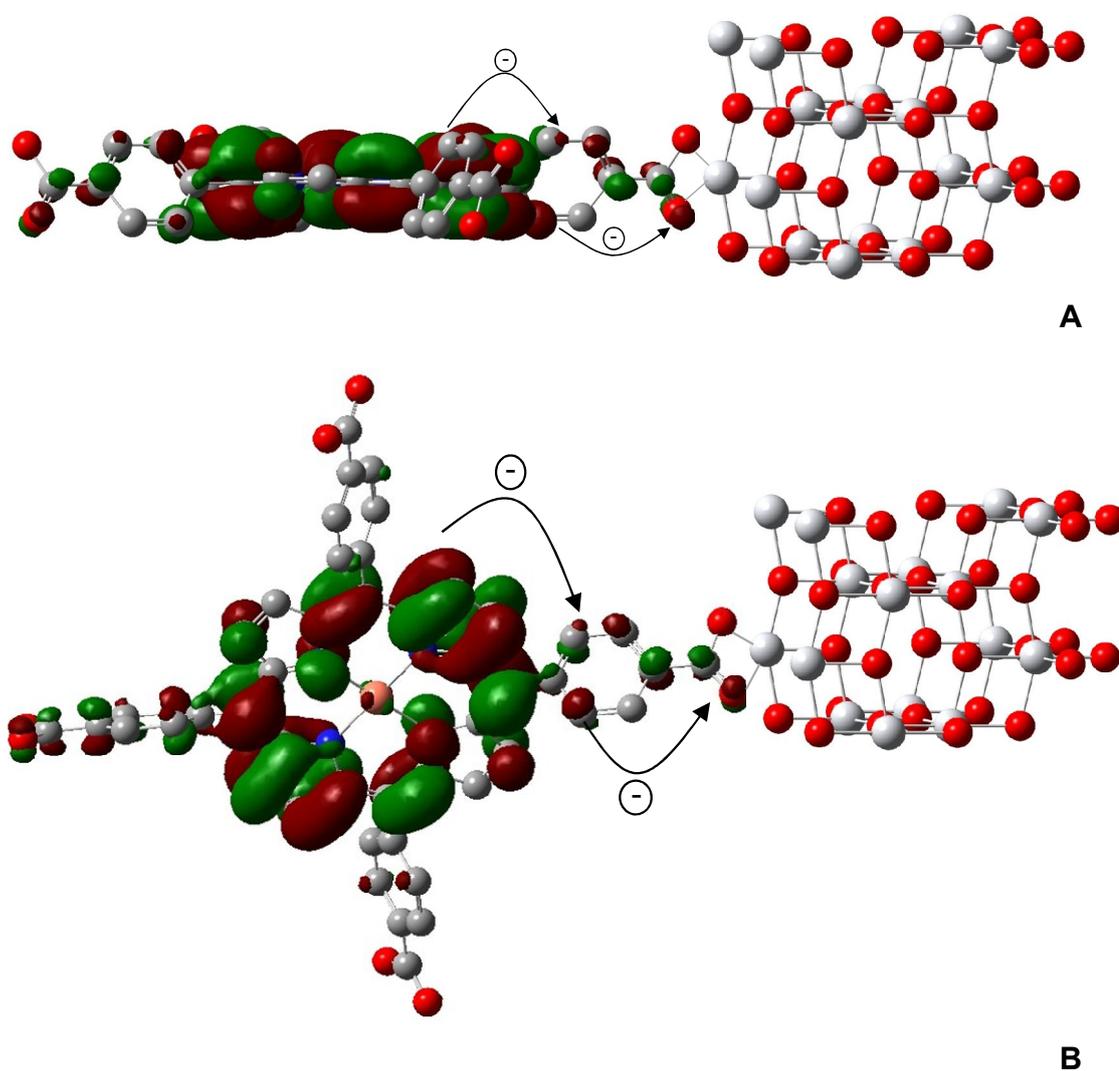


Figura 4.3 Representación de la transferencia de carga desde LUMO de una metalofenilporfirina hacia el TiO₂. **A)** Vista lateral; **B)** vista frontal

La **Figura 4.4** muestra el porcentaje de degradación de luminol en función de la posición energética del LUMO de los sensibilizadores. Para las fenilporfirinas E_{LUMO} se encuentra en el rango de -2.8 y -2.97 eV.⁶

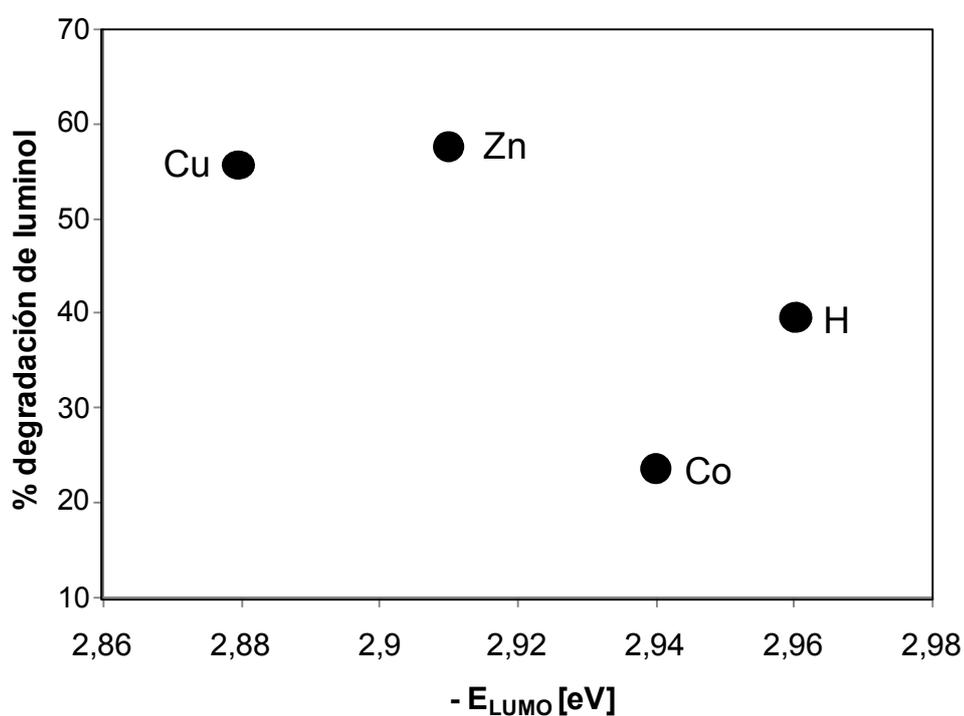


Figura 4.4 % degradación de luminol por TcPPM/TiO₂ en función de la energía de LUMO de las metaloporfirinas calculada por B3LYP/LANL2DZ

⁶ Los cálculos B3LYP/LANL2DZ de las energías de los orbitales moleculares desprecian los efectos de estabilización del solvente sobre la estructura electrónica del estado basal y no proveen una respuesta definitiva de la localización exacta del LUMO con respecto al borde de BC. Sin embargo, se obtiene una tendencia de la variación de la energía del LUMO con respecto al centro metálico (Guillemoles, *et al.*, 2002; Fantacci *et al.*, 2003).

La figura muestra que la degradación de luminol se incrementa a medida que incrementa la energía E_{LUMO} . Las porfirinas de Zn y Cu con mayor E_{LUMO} presentan mayor probabilidad de inyectar carga a BC, la cual se ubica alrededor de -4 eV (Yao *et al.*, 2003; Persson y Lundqvist, 2005). Por tal motivo, TcPPCu/TiO₂ y TcPPZn/TiO₂ presentan mayor probabilidad de reducir más rápidamente el oxígeno del medio y consecutivamente de degradar el luminol.

4.3.3.1.3 Influencia de la longitud de onda incidente.

El espectro de absorción de las porfirinas se caracteriza por la absorción de la banda Soret alrededor de 410 nm ($\epsilon = 80-150 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y la absorción de las bandas Q en la región de 500-600 nm ($\epsilon = 13-20 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La banda Soret corresponde a transiciones HOMO-1(π) \rightarrow LUMO(π^*) y la banda Q corresponde a transiciones HOMO($\pi \rightarrow$ LUMO (π^*)).

La degradación de luminol con $\lambda \geq 420$ nm se encontró en el rango de 19 – 62%. Con radiación de $\lambda \geq 500$ nm se redujo entre 40-60% (Tabla 4.1).

Los resultados muestran que el rango de longitud de onda incidente (λ_{irrad}) afecta la fotocatalisis de porfirinas adsorbidas al TiO₂. De acuerdo con el espectro electrónico, la irradiación con $\lambda \geq 420$ nm, excita las bandas Soret y Q de las porfirinas. Mientras que, con $\lambda \geq 500$ nm se excitan las bandas Q de las porfirinas.

Las bandas Soret y Q, tradicionalmente, se han identificado como transiciones $S_0 \rightarrow S_2$ y $S_0 \rightarrow S_1$, respectivamente. En concordancia con las medidas de fluorescencia de sumatorias de frecuencias realizadas por Diau empleando una porfirina de Zn adsorbida sobre TiO_2 , la relajación electrónica de S_2 a S_1 (a través de un proceso de conversión interna) se realiza ultrarrápidamente (<100 fs) (Diau *et al.*, 2006). La transferencia a BC, alrededor de 100 fs, puede realizarse desde los estados excitados S_2 y S_1 , los cuales son de mayor energía que BC (Ramakrishna *et al.*, 2006).

Tabla 4.1 Bandas de absorción de porfirinas adsorbidas sobre TiO_2 , energía de LUMO y porcentaje de degradación de luminol a diferentes λ de irradiación

Colorante	TcPPM/ TiO_2		% Degradacion de luminol	
	banda Soret	banda Q		
	λ_{max} , nm	λ_{max} , nm	$\lambda_{irrad} = 420$ nm	$\lambda_{irrad} = 500$ nm
TcPPH	428	521; 558	41	24
TcPPZn(II)	431	563	58	25
TcPPCu(II)	424	547	62	35
TcPPCo(II)	421	547	19	10

^a Datos experimentales obtenidos de los espectros de reflectancia difusa UV-vis de TcPPM/ TiO_2

^bDatos obtenidos por B3LYP/ LANL2DZ.

Aunque la degradación de luminol inducida con $\lambda > 500$ nm se redujo significativamente con TcPPM/ TiO_2 (debido posiblemente a que una menor cantidad de electrones se transfirieron a BC), los resultados muestran que la

excitación de la banda Q de las porfirinas puede igualmente activar el TiO₂ en la región visible.

La **Figura 4.5** representa los diferentes procesos envueltos en la dinámica de transferencia de carga empleando porfirinas y ftalocianinas adsorbida sobre TiO₂ después de la excitación con 420 nm.

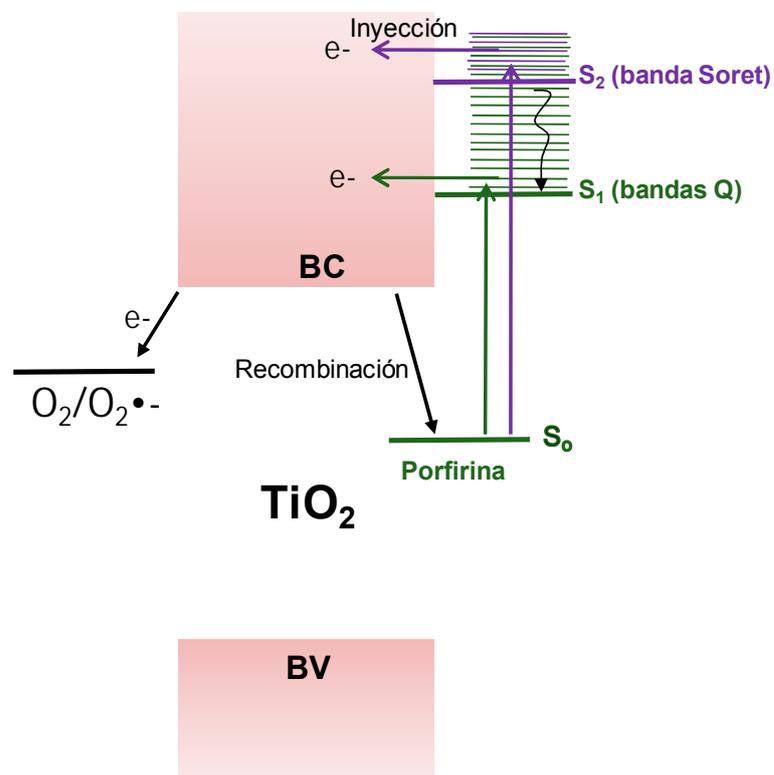


Figura 4.5 Transferencia de carga hacia BC y reducción de O₂ luego de la excitación a 420 nm y a 500 nm, tomado de Ramakrishna *et al.*, 2006

4.3.3.2 Fotoactividad de Porphirinas en solución vs E_{LUMO}

Como se indicó anteriormente, las metaloporfirinas en solución reducen el O_2 a $O_2^{\bullet-}$ a través de una reacción de transferencia de carga. A continuación se discute la degradación del luminol en fase homogénea en función del factor energético (E_{LUMO}), aplicando la teoría de transferencia de carga.

4.3.3.2.1 Acoplamiento electrónico

La **Figura 4.6** muestra los orbitales de frontera de la molécula de oxígeno en estado triplete ($^3\Sigma_g$). Los orbitales parcialmente ocupados del O_2 (HOMO y HOMO-1) de naturaleza π^* , se encuentran en -5.77 y -5.66 eV. Mientras que el orbital HOMO-2, de naturaleza π , se encuentra completamente ocupado.

En la transferencia de carga hacia el oxígeno molecular (en solución), el estado donador corresponde al orbital LUMO del sensibilizador y el orbital aceptor es el orbital HOMO (u HOMO-1) del oxígeno molecular. El acoplamiento electrónico permanece constante debido a que el estado donador (LUMO de las porfirinas) es similar para todos los metalocomplejos.

Debido a que la degradación del luminol en solución se realizó sin variar las condiciones del solvente (pH 8), la fotoactividad de las porfirinas libres puede relacionarse con la posición energética del LUMO de los sensibilizadores (E_{LUMO}), como se muestra en la **Figura 4.7**. De acuerdo con la figura, no se observa una clara relación entre la fotoactividad y E_{LUMO} de la degradación de luminol en fase homogénea. Estos resultados contrastan con los obtenidos en fase heterogénea (**Figura 4.4**) donde se observa una relación entre la fotoactividad de TcPPM/TiO₂ y E_{LUMO} .

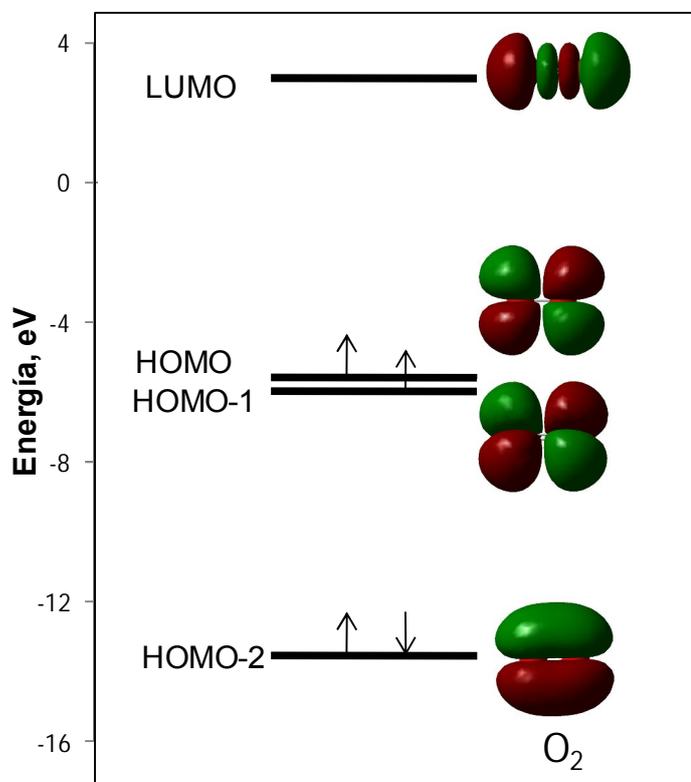


Figura 4.6 Diagrama de orbitales moleculares del oxígeno molecular calculado por DFT (B3LYP/LANL2DZ). Las áreas verdes y rojas denotan regiones de signo opuesto de la función de onda.

Como se muestra en la **Figura 4.1**, en solución, la formación de $O_2^{\bullet-}$ y consecutiva degradación de luminol dependen del tiempo de vida del estado excitado, en donde las porfirinas diamagnéticas con largos τ_{S^*} presentan mayor posibilidad de reducir el oxígeno del medio para formar los aniones superóxido.

4.3.4 Efecto de H_2O_2 en la fotoactividad de TcPPM/ TiO_2

Como se indicó en el **capítulo 3**, la presencia de H_2O_2 es fundamental para generar $\bullet OH$ con luz visible. H_2O_2 puede reducirse a $\bullet OH$ en medio acuoso mediante los electrones transferidos a BC y por $O_2^{\bullet -}$. Los radicales hidroxilo formados pueden determinarse mediante la oxidación del tereftalato de sodio a ácido 2-hidroxitereftálico.

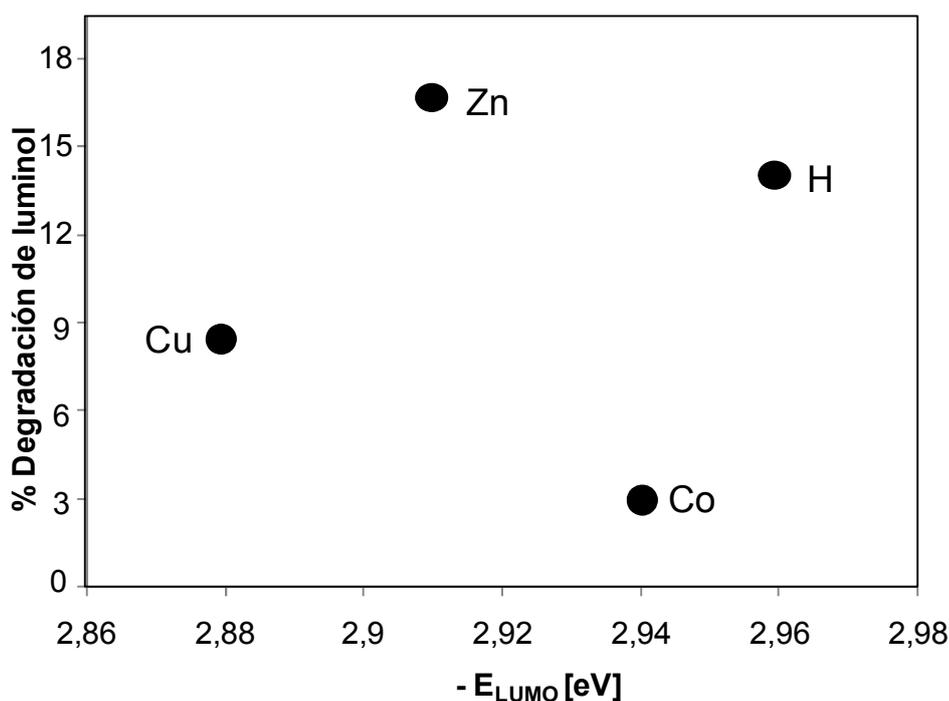


Figura 4.7 Porcentaje de degradación de luminol por TcPPM en solución básica en función de la energía de LUMO de las metaloporfirinas calculada por B3LYP/LANL2DZ

La **Figura 4.8** muestra la máxima concentración de ATOH formado con TcPPM/TiO₂ donde M = Co(II), Cu(II), Zn(II) y H, en presencia de H₂O₂, oxígeno molecular y luz visible ($\lambda > 420$ nm, $I_0 = 33$ Einstein.L⁻¹.s⁻¹). La concentración de ATOH se encontró entre 0,13 y 0,18 mM y se incrementa en el siguiente orden: H ~ Zn < Co < Cu.

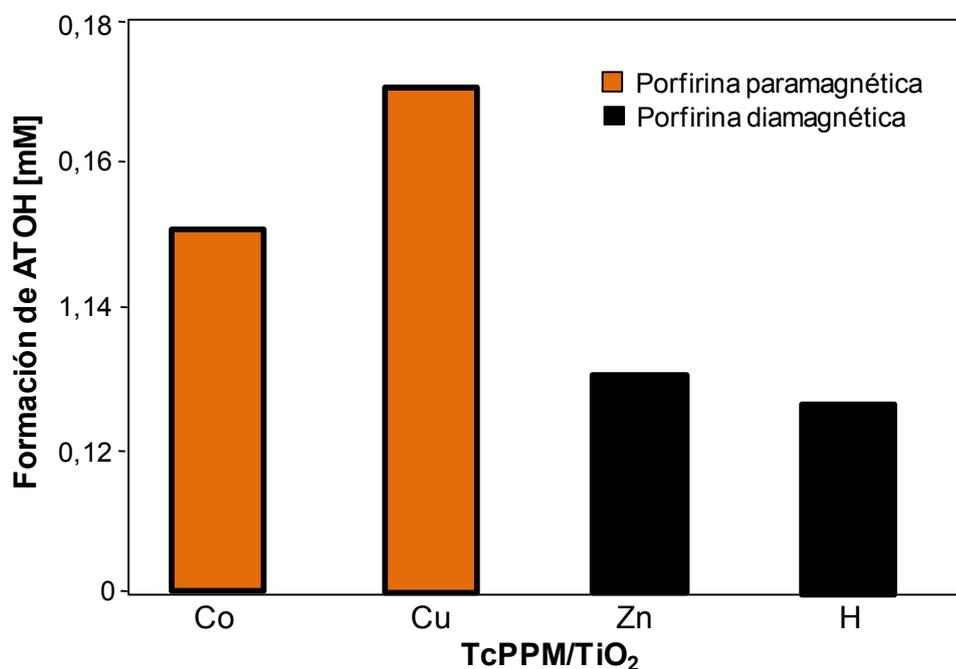
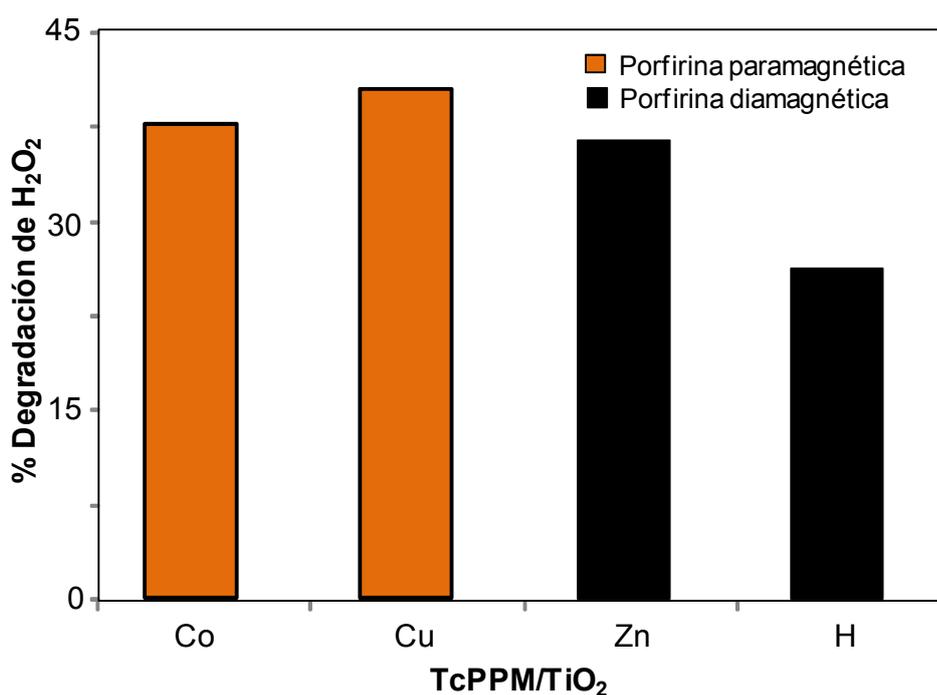


Figura 4.8 Formación de ATOH empleando TcPPM/TiO₂ bajo radiación visible ($\lambda > 420$ nm) y en presencia de O₂.

Los resultados muestran que la formación de ATOH (que es equivalente a la formación de •OH) no depende del tiempo de vida media del estado excitado

de la porfirina, puesto que las porfirinas paramagnéticas (Co, Cu) presentaron mayor eficiencia fotónica en la formación de $\bullet\text{OH}$.

Con el fin de confirmar esta tendencia, la **Figura 4.9** muestra el porcentaje de descomposición de H_2O_2 con luz visible. La degradación de H_2O_2 se encontró en el rango de 27 – 40% y se incrementa en el orden: $\text{H} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Cu}$, manteniendo la misma tendencia observada en la formación de ATOH, confirmando el hecho que en presencia de H_2O_2 la fotoactividad de TcPPM/ TiO_2 no es dependiente del tiempo de vida media del estado excitado del colorante.



4.9 Porcentaje descomposición de H_2O_2 empleando TcPPM/ TiO_2 bajo radiación visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) y en presencia de O_2 .

En cuanto al factor energético, la **Figura 4.10** compara la formación de ATOH con del sensibilizador. De acuerdo con la figura, puede considerarse que la oxidación de AT en presencia de H_2O_2 no es contralada por E_{LUMO} .

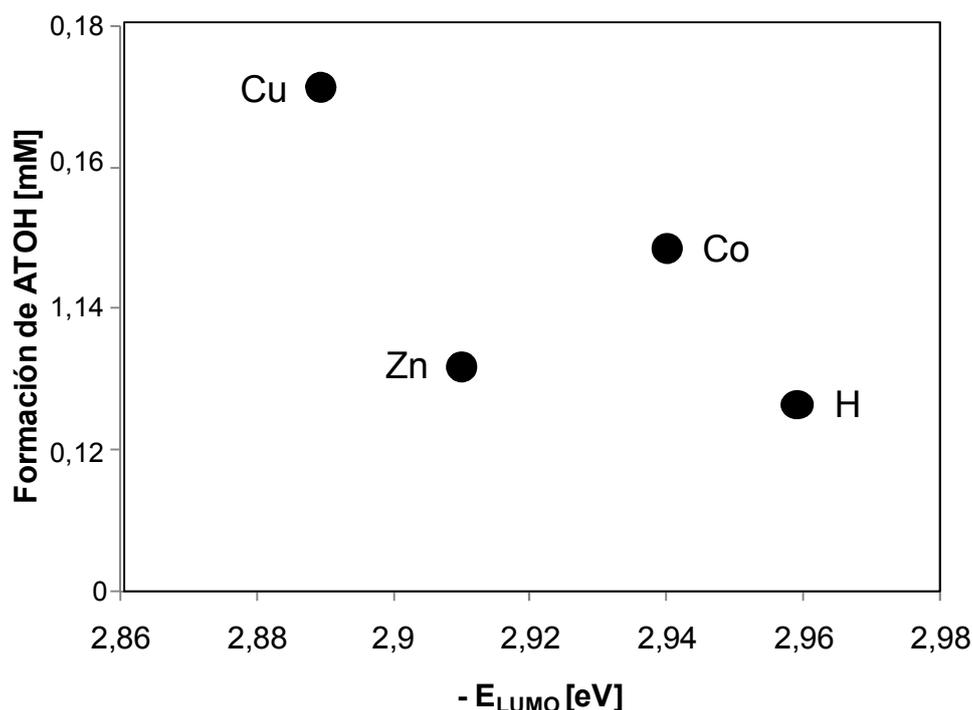
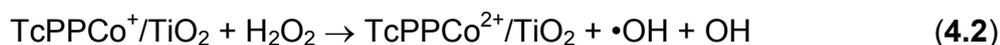


Figura 4.10 Formación de ATOH por TcPPM/ TiO_2 en función de la energía de LUMO de las porfirinas.

Las anteriores observaciones sugieren que la formación de radicales hidroxilo se origina mediante caminos alternativos. Se conoce que los procesos redox pueden realizarse sobre los metales de Co y Cu de las porfirinas. Por consiguiente, la importante fotoactividad de TcPPCu/ TiO_2 y TcPPCo/ TiO_2 en presencia de H_2O_2 puede deberse a la coordinación

reversible de H₂O₂ con los centros metálicos de Co y Cu. Posteriormente, puede realizarse la oxidación fotoinducida de H₂O₂ por los complejos oxidados produciendo HO₂• (**reacción 4.1**). La porfirina metálica reducida se oxida nuevamente con H₂O₂ generando finalmente las especies •OH (**reacción 4.2**) (Ranjit *et al.*, 1998, Rodriguez *et al.*, 2002, Lomova *et al.*, 2007).



Debido a que en los complejos de Zn y H, los procesos redox se realizan sobre los anillos aromáticos, es menos probable la interacción del centro metálico con H₂O₂ (Darwent *et al.*, 1982).

4.4 Conclusiones

En este capítulo, la actividad fotocatalítica de TcPPM libres y adsorbidas al TiO₂ con luz visible se interpretó en términos de la energía del orbital LUMO y del tiempo de vida media del estado excitado de la metaloporfirina. La degradación de luminol es dependiente de la naturaleza del centro metálico de porfirinas libres o adsorbidas sobre TiO₂.

En solución, el factor más significativo que controla la degradación del luminol es el tiempo de vida del estado excitado del complejo metálico. La tendencia observada indica que la reducción de O₂ a O₂•- es mayor para

complejos diamagnéticos (Zn y H) que se caracterizan por presentar largos tiempo de vida media del estado excitado.

Para los sistemas TcPPM/TiO₂, se observó que la formación de O₂^{•-} se incrementa a medida que incrementa **la energía del LUMO** de la porfirina. Esto puede deberse a que la probabilidad de la transferencia de carga a la BC de TiO₂ es mayor para altos valores de **E_{LUMO}**. La tendencia obtenida es válida con sensibilizadores con estados donores (orbital LUMO) de igual naturaleza y realizando las reacciones fotocatalíticas sin variar el solvente, carga de catalizador, cantidad de sensibilizador y la temperatura.

Con H₂O₂, las porfirinas de Co y Cu presentaron la mayor actividad debido a la coordinación del peróxido con el centro metálico conduciendo a la formación adicional de radicales hidroxilo.

**5. Degradación de Atrazina en medio acuoso
con radiación visible empleando
porfirinas metálicas adsorbidas sobre TiO₂**

5.1 Introducción

La Atrazina, un herbicida ampliamente empleado en la agricultura para el control de la maleza (Martin-Neto *et al.*, 2001), es considerada como un contaminante común del agua y del suelo que causa riesgo ambiental debido a su baja solubilidad en medio acuoso y lenta biodegradabilidad (Readman *et al.*, 1993).

La degradación fotocatalítica de atrazina se ha realizado en suspensiones acuosas de TiO_2 con radiación UV. Al final del proceso se obtiene ácido cianúrico como producto final, el cual es estable, biodegradable y de baja toxicidad (Hequet *et al.*, 2001; McMurray *et al.*, 2006). En estos trabajos, la degradación se ha inducido por la presencia de radicales hidroxilo en el medio de reacción.

En contraste, no se ha reportado la degradación de la atrazina por acción de la luz visible. En la fotosensibilización, los electrones de la BC y los radicales $\text{O}_2^{\bullet-}$ son las especies principalmente formadas, las cuales pueden iniciar la transformación de ciertas moléculas orgánicas: fenoles (Iliev, 2002; Granados *et al.*, 2002), (nitro)fenoles (Mele *et al.*, 2007) y moléculas halogenadas (Cho *et al.*, 2001; Bae *et al.*, 2004). Sin embargo, la atrazina puede presentar un comportamiento diferente puesto que la reactividad hacia estas especies es diferente.

En este capítulo, se realizó la degradación de la atrazina con luz visible empleando porfirinas metálicas adsorbidas sobre TiO_2 en presencia de H_2O_2 y O_2 . En estas condiciones, se logra efectivamente la formación de $\bullet\text{OH}$, en un proceso interesante para la degradación de moléculas contaminantes recalcitrantes en medio acuoso.

5.2 Parte Experimental

5.2.1 Reactivos

La degradación de la atrazina y la identificación de los productos de oxidación se realizó en IRCELYON, Francia, con la tutoría de los profesores Jean-Marc CHOVELON y Corinne FERRONATO.

La **Tabla 5.1** muestra los reactivos empleados en esta sección experimental los cuales fueron empleados como se recibieron. Las soluciones de atrazina, H₂O₂, manitol y superóxido dismutasa (SOD), se prepararon empleando agua purificada del sistema Millipore Waters Milli-Q (18 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

Tabla 5.1 Lista de reactivos empleados

Compuesto	Casa Comercial	Pureza
Atrazina	Aldrich	98%
Metanol	SDS (Peypin, Francia)	99.90%
Superóxido dismutasa	Aldrich	4500 units/g
Manitol	Aldrich	99.90%
Peróxido de Hidrógeno	Aldrich	30%

5.2.2 Catalizadores

Los sensibilizadores 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina de Co(II), Zn(II), Cu(II) (TcPPM) y sin centro metálico (TcPPH) fueron soportados en la superficie del TiO₂ (Degussa P-25), de acuerdo a la metodología presentada en el **capítulo 2**.

5.2.3 Fuente de Luz

Todos los experimentos se realizaron en un reactor Pyrex termostataado de 100 mL (**Figura 5.1**), con una ventana óptica de área de 11 cm² y equipado con un agitador magnético. Como fuente de luz se empleó una lámpara de xenón OSRAM y un filtro óptico 0-52 (SCHOTT) con el fin de eliminar $\lambda < 420$ nm. El espectro de la fuente de luz (sin filtro) se muestra en la **Figura 5.2**.



Figura 5.1 Reactor empleado en la degradación de atrazina

La cantidad de luz incidente se determinó por medio de actinometría química empleando la sal de Reinecke (Cornet *et al.*, 1997).

Las reacciones se realizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento: 0.02 g de catalizador se dispersaron mediante agitación magnética en 20 mL de

una solución acuosa de 20 ppm de atrazina. La suspensión se agitó durante una hora en la oscuridad antes de proceder a la irradiación, con el fin de asegurar el equilibrio de adsorción/desorción.

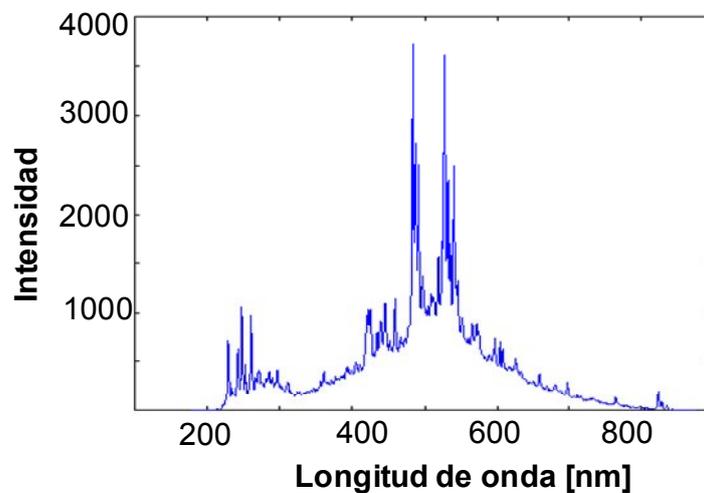


Figura 5.2 Espectro de lámpara de Xenón empleada en la degradación de la atrazina (sin filtro UV)

Algunos experimentos se realizaron empleando una cantidad de H_2O_2 (0.01 – 0.1 M) y burbujeando oxígeno o nitrógeno en la suspensión.

Para evidenciar la presencia de especies reactivas, la degradación de atrazina se realizó en presencia de trampas radicalarias: 3 mg de SOD se añadieron a la suspensión antes de la irradiación para evidenciar la

presencia de $O_2^{\bullet-}$; 100 μ L de una solución 0.1 M de manitol se agregaron a la suspensión para evidenciar la presencia de $\bullet OH$.

5.2.4 Determinaciones analíticas

Durante la irradiación, se tomaron alícuotas (200 μ L) de las suspensiones acuosas a diferentes intervalos de tiempo, las cuales se filtraron empleando filtros de nylon de 0.45 μ m (Millipore) para remover las partículas de catalizador.

Las muestras se analizaron a través de HPLC (High Performance Liquid Chromatographic) empleando un equipo Shimadzu HPLC, equipado con un detector de arreglo de diodos (DAD) y una columna Hypersil BDS C_{18} (fase estacionaria de 5 μ m, dimensiones 125 mm \times 4 mm). La fase móvil consistió de una mezcla de agua y metanol, con una relación de 45%v, y un flujo de 0.7 mL.min⁻¹. La longitud de onda empleada para la detección de atrazina fue 220 nm (ver **Figura 5.3**).

La identificación de algunos productos intermediarios de la degradación de la atrazina se realizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Para ello, se realizó una extracción en fase sólida (SPE) a 20 mL de la solución irradiada, empleando cartuchos Isolute C_{18} y 1 mL de metanol como eluyente (Sleiman *et al.*, 2006).

Los análisis GC-MS se realizaron empleando un equipo Perkin Elmer Clarus 500, equipado con una columna capilar Elite 5MS (longitud: 60 m, diámetro

interno: 0.25 mm, grosor de la película: 1.0 μm). La inyección se realizó a 280°C con relación de split 5:1. La columna se calentó a 100°C durante 5 minutos, luego se incrementó la temperatura hasta 270°C a una rata de calentamiento de 10°C.min⁻¹, y finalmente se mantuvo en 270°C durante 30 minutos. Los espectros de masas por ionización de electrones se identificaron empleando la biblioteca NIST 2002 y la mayoría de los productos de degradación de la atrazina se identificaron empleando la base de datos NIST library program.

5.3 Resultados y Discusión

5.3.1 Degradación de Atrazina

La **Figura 5.4** muestra la fotodegradación de atrazina bajo radiación visible, empleando la porfirina de Cu(II) soportada sobre TiO₂ y bajo diferentes condiciones experimentales. En presencia de O₂, TcPPMs/TiO₂ y luz visible ($\lambda > 420$ nm), no se observó degradación del pesticida. Como se mostró en el **capítulo 3**, el anión radical superóxido se genera principalmente, sin embargo los resultados sugieren que O₂^{•-} no ataca directamente la atrazina.

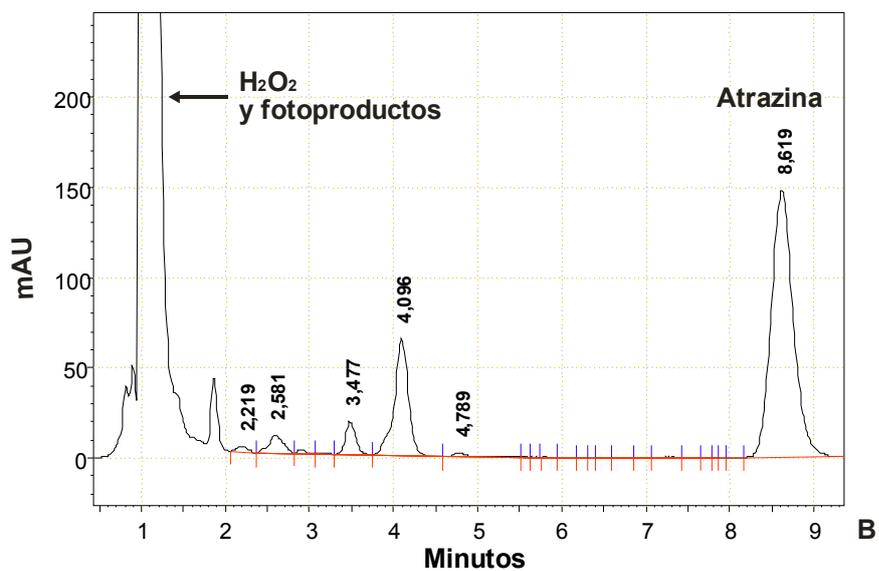
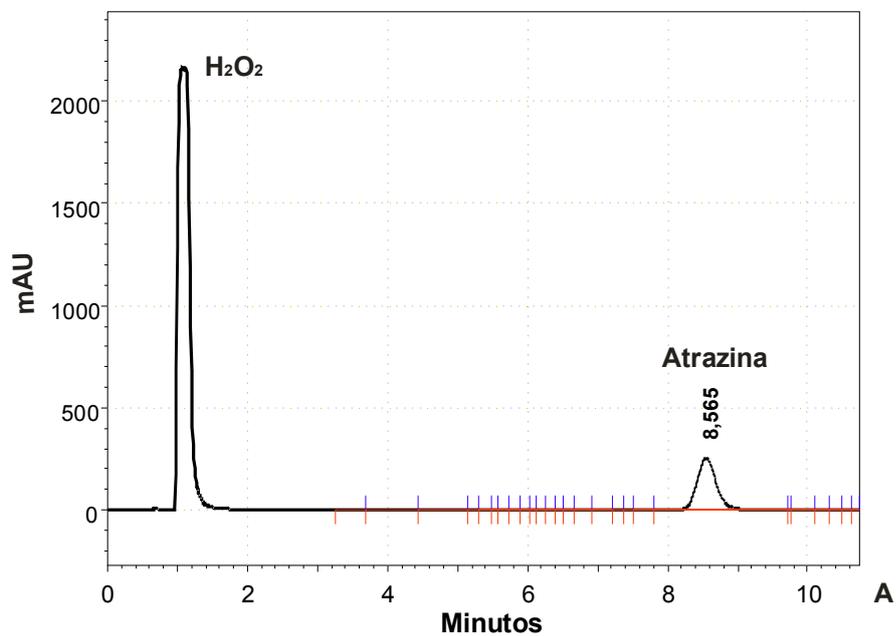


Figura 5.3 (A) Cromatograma de la solución de atrazina y H_2O_2 antes de iniciar la irradiación (B) Cromatograma de la atrazina y fotoproductos (sin identificar) después de 60 minutos de irradiación.

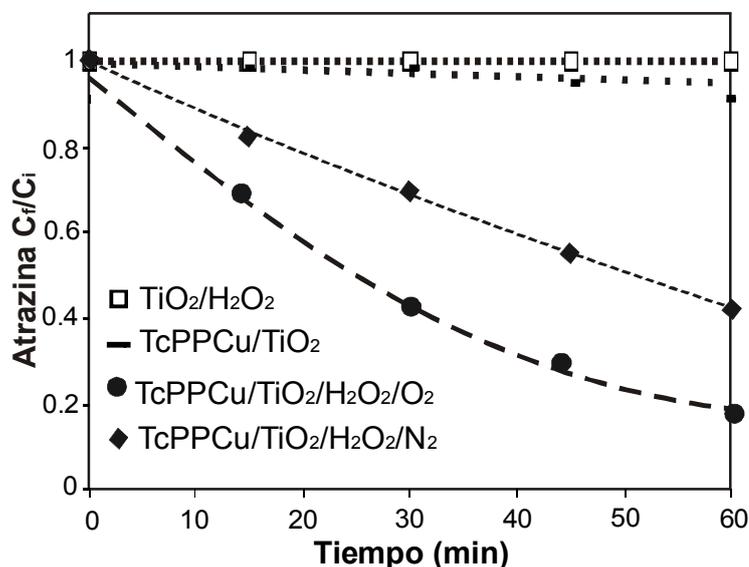


Figura 5.4 Degradación de atrazina en función del tiempo de irradiación ($\lambda > 420$ nm) empleando TcPPCu/TiO₂ en presencia de H₂O₂, con y sin oxígeno. Condiciones experimentales: concentración de Atrazina = 20 ppm; concentración de H₂O₂ = 0.05 M; carga de catalizador = 1 g.L⁻¹; volumen de reacción = 20 mL, $\lambda > 420$ nm, $I_0 = 1.1 \times 10^{-4}$ Einstein.L⁻¹.s⁻¹.

Bielski e Hiskia muestran que la degradación de la atrazina se inicia por •OH. Los radicales hidroxilo son especies fuertemente oxidantes (Bielski, 1978; Hiskia *et al.*, 2001;).

Con el fin de degradar el pesticida, se agregó una cantidad de H₂O₂ a la suspensión del catalizador antes de la irradiación, obteniendo un 82% de degradación con TcPPCu/TiO₂. Las reacciones de control (TiO₂ + luz visible, H₂O₂ + luz visible, H₂O₂ + TiO₂ + luz visible) mostraron que la atrazina no se degrada lo cual muestra la inactividad de TiO₂, la estabilidad de H₂O₂ y la estabilidad de la atrazina durante el periodo de irradiación.

Con el burbujeo de N₂ en la suspensión, se disminuyó la concentración de oxígeno afectando la degradación de la atrazina. En el caso de TcPPCu/TiO₂, la velocidad de degradación se redujo un 22% (**Figura 5.4**). Estos resultados sugieren que el oxígeno del medio (o específicamente O₂•-) cumple un papel en la degradación del pesticida.

Bajo radiación visible y en presencia de oxígeno molecular, suspensiones acuosas de TcPPM/TiO₂ pueden reducir eficientemente H₂O₂ produciendo •OH, de acuerdo con las siguientes reacciones (Mason *et al.*, 1994; Armstrong *et al.*, 1963):



La adición de manitol (que captura selectivamente •OH) y SOD (que captura O₂•-) en la suspensión afectó apreciablemente la degradación de la atrazina. Con SOD, la degradación con TcPPCu/TiO₂ disminuyó el 20 %, y con manitol disminuyó el 63%, en comparación con las reacciones de control. Estos resultados sugiere la formación de O₂•- y esta especie puede ser un precursor de •OH (**Figura 5.5**).

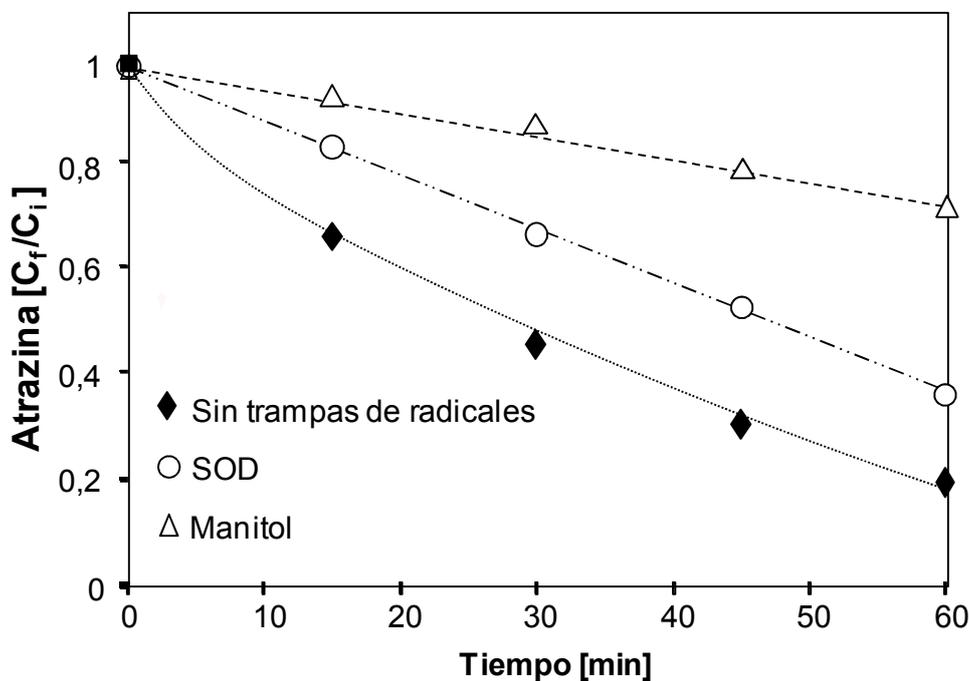


Figura 5.5 Degradación de atrazina en función del tiempo de irradiación en empleando TcPPCu/TiO₂, O₂ y H₂O₂; en la presencia de SOD y manitol. Condiciones experimentales: concentración de Atrazina = 20 ppm; concentración de H₂O₂ = 0.05 M; carga de catalizador = 1 g.L⁻¹; volumen de reacción = 20 mL, $\lambda > 420$ nm, $I_0 = 1.1 \times 10^{-4}$ Einstein.L⁻¹.s⁻¹.

5.3.2 Efecto de la concentración de H₂O₂

La **Figura 5.6** muestra el porcentaje de degradación de la atrazina en presencia de TcPPCu/TiO₂, O₂ y luz visible en función de la concentración de H₂O₂. Se obtuvo un incremento en la degradación de pesticida en el rango de concentración de H₂O₂ de 0.015 – 0.05 M. Para concentraciones de H₂O₂ mayores a 0.05 M no se observó un incremento en el porcentaje de degradación debido a que H₂O₂ puede reaccionar con •OH formando radicales peroxilo (•OOH) (**reacción 5.3**), que son oxidantes más débiles que

•OH. Los radicales hidroxilo pueden dimerizarse formando H₂O₂ (**reacción 5.4**) (Chang y Chu, 2005).

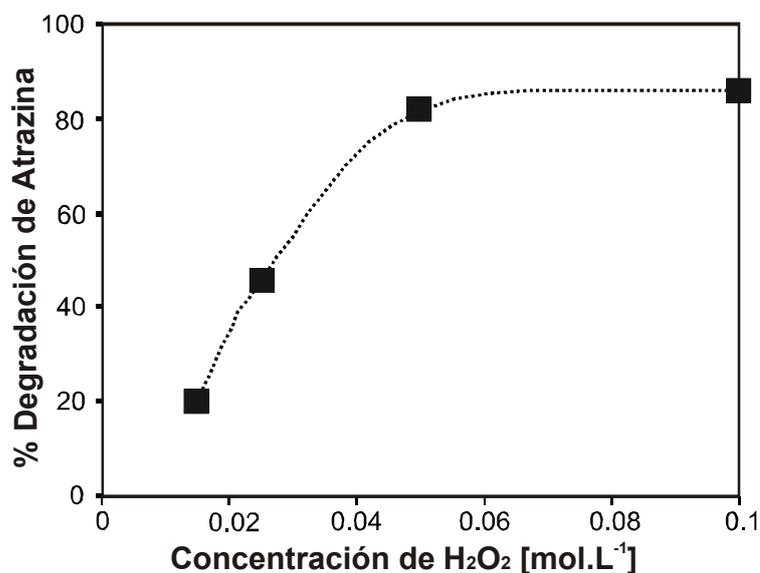
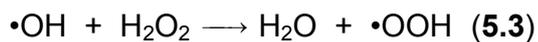


Figura 5.6 Efecto de la concentración de H₂O₂ en la degradación de atrazina empleando TcPPCu/TiO₂ y O₂. Condiciones experimentales: concentración de Atrazina = 20 ppm; concentración de H₂O₂ = 0.05 M; carga de catalizador = 1 g.L⁻¹; volumen de reacción = 20 mL, λ > 420 nm, I₀ = 1.1 × 10⁻⁴ Einstein.L⁻¹.s⁻¹.

5.3.3 Intermediarios en la degradación de Atrazina

Los intermediarios de la degradación de atrazina en suspensiones acuosas de TcPPCu/TiO₂ y en presencia de H₂O₂ y O₂, bajo radiación visible se identificaron por medio de GC-MS.

Después de una hora de irradiación, la concentración inicial de atrazina se redujo en un 82%. La degradación se inició con el ataque de •OH sobre las cadenas laterales aminoalquilo generando radicales orgánicos libres (ver **Figura 5.7** y **Tabla 5.2**) (Pelizzetti *et al.* 1990). Después de la oxidación alquímica, se forman los intermediarios II-IV, y la desalquilación conduce a la formación de los compuestos V-VII. Aunque el intermediario IV no se identificó por GC-MS, este compuesto se ha sugerido como un precursor de VI (Pelizzetti *et al.* 1990). La detección del intermediario VII sugiere que la oxidación de los átomos de carbono adyacentes a los grupos amino por •OH se realizó en la primera parte de la degradación.

Tabla 5.2 Identificación de los intermediarios de la fotodegradación de atrazina por la técnica de GC-MS.

Compuesto	Nombre	R _t ^a (min)	Espectro de masas ^b (m/z)
I	2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamina)-triazina	29.4	215
II	2-cloro-4-acetamida-6-isopropilamino-1,3,5-triazina	31.8	229
III	2-cloro-4-amida-6-isopropilamino-1,3,5-triazina	30.3	
IV	2-cloro-4-etilamino-6-(2-propanol)amino-1,3,5-triazina	No identificado	
V	desetilatrizona	27.2	187
VI	deisopropilatrizona	27	173
VII	desetildesisopropil atrizona	24.6	

a. Tiempo de retención; **b.** Análisis de GC-MS.

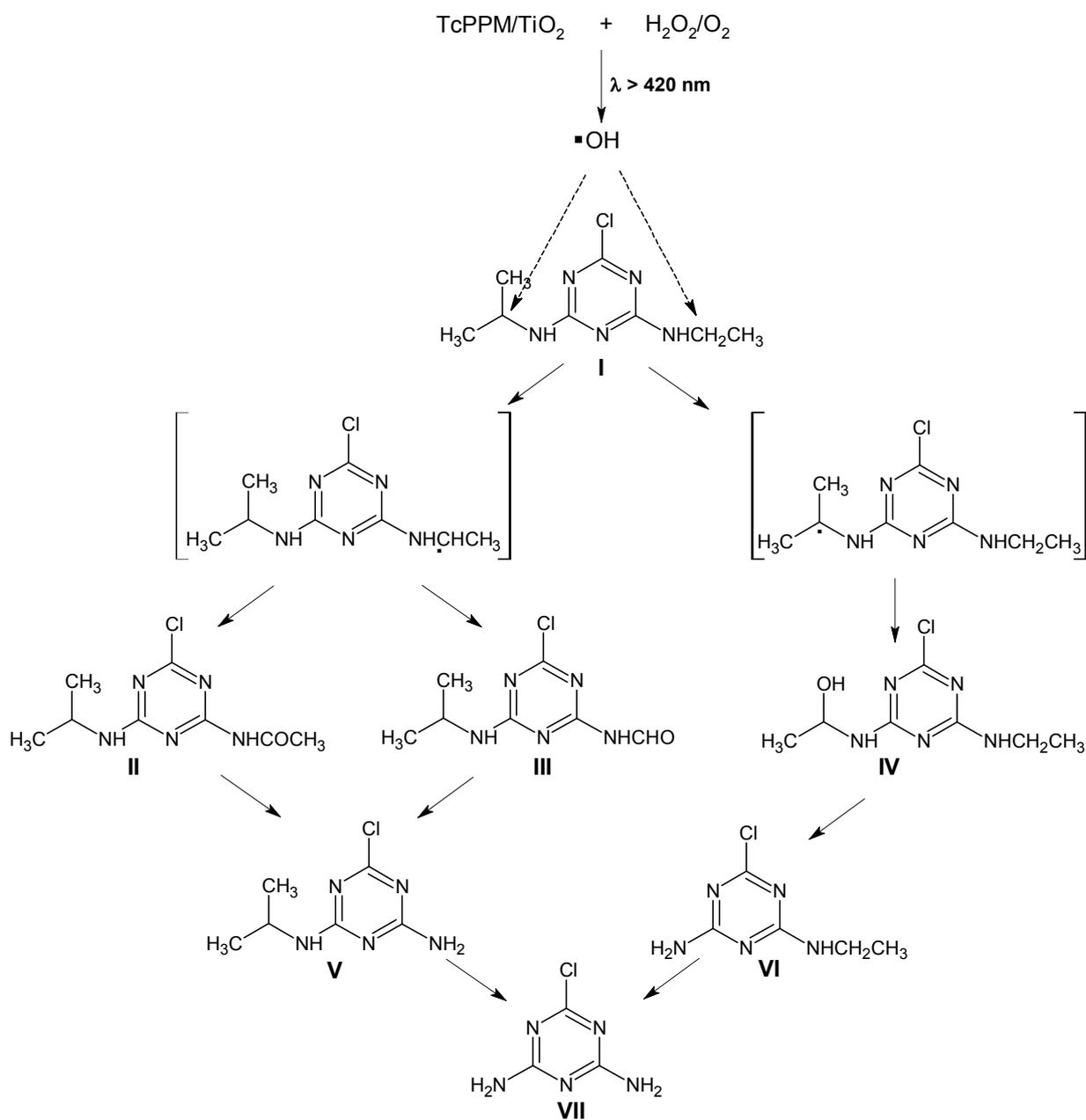


Figura 5.7 Esquema propuesto de la degradación de atrazina y formación de fotoproductos bajo radiación con luz visible.

Los electrones transferidos a BC tienden a atacar los átomos de cloro del pesticida (Martini *et al.*, 1998). Sin embargo, no se detectaron fotoproductos correspondientes a la deshalogenación. Esto puede indicar que los electrones reaccionan rápidamente con H_2O_2 y O_2 formando $\bullet\text{OH}$, el cual reacciona con la atrazina, y puede considerarse de menor importancia la reacción directa entre los electrones transferidos a BC y el pesticida.

El esquema de reacción propuesto en la **Figura 5.7** es consistente con estudios realizados sobre la fotodegradación de la atrazina, empleando como catalizador TiO_2 y luz UV (De Laat *et al.*, 1999, 2006). La irradiación con UV a suspensiones acuosas de TiO_2 durante largos periodos de tiempo, conduce a la formación de ácido cianúrico y de aniones inorgánicos (por ejemplo, iones nitratos) como productos finales de la degradación (Pelizzetti *et al.* 1990).

5.3.4 Degradación de atrazina empleando TcPPM/ TiO_2 ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{y H}$)

La actividad fotocatalítica de cuatro fenilporfirinas (TcPPCu, TcPPCo, TcPPZn, TcPPH) se estudió en la degradación de la atrazina en presencia de O_2 y H_2O_2 (**Figura 5.8**). Después de 1h de irradiación, TcPPCu con 82% de degradación del pesticida, con respecto a su concentración inicial. El catalizador de zinc degradó la atrazina en un 40% y los catalizadores de cobalto y sin centro metálico fue $\sim 25\%$. Estos resultados indican que el centro metálico produce un efecto importante en la fotoactividad del

catalizador y consecuentemente, la fotosensibilización del TiO_2 es función de las características del sensibilizador empleado.

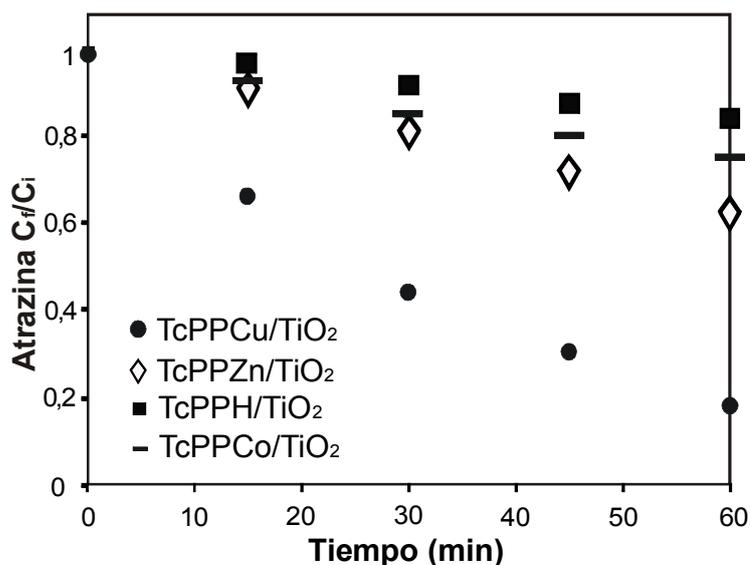


Figura 5.8 Degradación de la atrazina en función del tiempo de irradiación, empleando TcPPMs/ TiO_2 (con $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$ y sin metal), H_2O_2 y luz visible. Condiciones experimentales: concentración de Atrazina = 20 ppm; concentración de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.05 \text{ M}$; carga de catalizador = 1 g.L^{-1} ; volumen de reacción = 20 mL.

Como se indicó en el **capítulo 4**, las porfirinas de Zn, con mayores tiempo de vida en el estado excitado (ns) (Darwent *et al.*,1982), presentan mayor probabilidad de transferir electrones a BC, luego, pueden formar más eficientemente $\text{O}_2^{\bullet-}$. En contraste, las porfirinas de Co y Cu presentan un corto tiempo de vida en el estado excitado, disminuyendo la probabilidad de inyección de carga a BC. Sin embargo, en la presencia de H_2O_2 , la fotoactividad de la degradación de la atrazina empleando TcPPCu/ TiO_2 fue la

más importante. Este resultado puede deberse a la oxidación de TcPPCu(II) a TcPPCu(III), por H₂O₂ formando •OH antes de iniciar la irradiación (**reacción 5.5**). Posteriormente, puede realizarse la oxidación fotoinducida de H₂O₂ por los complejos oxidados produciendo HO₂• (**reacción 5.6**) (Ranjit *et al.*, 1998). Las **reacciones 5.5** y **5.6** pueden contribuir adicionalmente a la formación de •OH y a la consecutiva regeneración del colorante, manifestándose en un importante porcentaje de degradación del pesticida.



Las porfirinas metálicas y sin metal adsorbidas sobre TiO₂ son potenciales catalizadores para la degradación de moléculas contaminantes. La reacción se inició en presencia de luz visible, oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno, condiciones que originan efectivamente oxidantes poderosos como son los radicales hidroxilo. Estas especies atacan los grupos aminoalquilo de las cadenas laterales. Otras especies formadas (O₂•- y e_{-BC}) son igualmente importantes en la fototransformación del pesticida. Algunos factores pueden influenciar directamente la formación de •OH: la cantidad de H₂O₂, y el centro metálico.

5.4 Conclusiones

La actividad fotocatalítica de tetra(4-carboxifenil)porfirina de Co, Cu, Zn y sin metal adsorbidas sobre el TiO₂ se evaluó mediante la degradación de la atrazina en solución acuosa y con radiación visible. Se observó que las especies O₂•- no son suficientemente oxidantes para degradar directamente

la atrazina, siendo una limitante de este tipo de tratamiento. Sin embargo, con el fin de mantener la ventaja de la luz visible, se observó que con la adición de una cantidad apropiada de H_2O_2 en solución, se induce la degradación del pesticida. Bajo esta condición, se obtuvo hasta un 82% de degradación. La fotoactividad varió de acuerdo con el metal y se incrementa en el orden: TcPPH < TcPPCo < TcPPZn < TcPPCu. Se propone un esquema general de degradación, el cual envuelve la oxidación y dealquilación de los grupos aminoalquilo de las cadenas laterales del pesticida.

6. Conclusiones Generales y Perspectivas

En esta investigación, se buscaron las condiciones fotocatalíticas para inducir con luz visible la degradación avanzada de moléculas orgánicas contaminantes en solución acuosa.

Con la reacción prueba de luminol, se evidenció que suspensiones acuosas de TcPPM/TiO₂ irradiadas con visible generan aniones radicales superóxido.

Con el fin de generar especies más reactivas que O₂^{•-}, como los radicales hidroxilo, las reacciones se realizaron en presencia de peróxido de hidrógeno que es un reactivo ambientalmente amigable. Los electrones de la BC y las especies O₂^{•-} reducen la molécula H₂O₂ formando •OH.

En esta investigación se realizó la degradación de la atrazina, que es un herbicida recalcitrante comúnmente encontrado en aguas residuales y suelos. Luego de 1 h de irradiación visible la atrazina se redujo en un 82% empleando TcPPCu/TiO₂ en presencia de H₂O₂ y O₂. Los productos de reacción son característicos del ataque de •OH a las cadenas aminoalquílicas de la atrazina. Los resultados muestran que la formación de •OH con luz visible es una alternativa ecológicamente interesante y de gran potencial en el tratamiento de aguas residuales.

Adicionalmente, este trabajo interpreta la actividad fotocatalítica de TcPPM/TiO₂ en función del centro metálico. Específicamente, la fotoactividad se relaciona con el tiempo de vida media del estado excitado y con la posición energética del LUMO del sensibilizador (E_{LUMO}). La tendencia observada muestra que el factor energético es el más importante: la fotoactividad de TcPPM/TiO₂ se incrementa a medida que incrementa E_{LUMO}. La tendencia puede establecerse manteniendo constante el factor de acoplamiento electrónico y la energía reorganizacional (que depende del

solvente). El acoplamiento electrónico se mantuvo constante puesto que el LUMO de los metalocomplejos empleados son de similar naturaleza (tipo π^*). De acuerdo con los resultados obtenidos, las porfirinas de Zn y Cu mostraron potenciales condiciones para emplearse como fotosensibilizadores.

Debido a que la finalidad de este trabajo es generar $\bullet\text{OH}$ con luz visible, en presencia de H_2O_2 no se observó una relación con el factor energético ni con el tiempo de vida media del estado excitado. Los resultados muestran una importante actividad con TcPPCu/TiO_2 y TcPPCo/TiO_2 . Este efecto se debe a la coordinación de estos iones Co(II) y Cu(II) con H_2O_2 , generando adicionalmente $\bullet\text{OH}$ por caminos alternativos.

7. Información de soporte

7.1 Dinámica de los estados excitados de las porfirinas

7.1.1 Introducción

La variación del centro metálico altera las propiedades fotofísicas de las porfirinas. Diferentes porfirinas metálicas se han estudiado por espectroscopía de femtosegundos, especialmente, los estudios se han enfocado en las porfirinas de Zn, Ni y sin metal (Rodríguez *et al.*, 1989; O'Keefe *et al.*, 1996; Gurzadyan, *et al.*, 1998;).

La **Figura 7.1** compara los procesos y tiempos de relajación de las porfirina de Zn y Co.

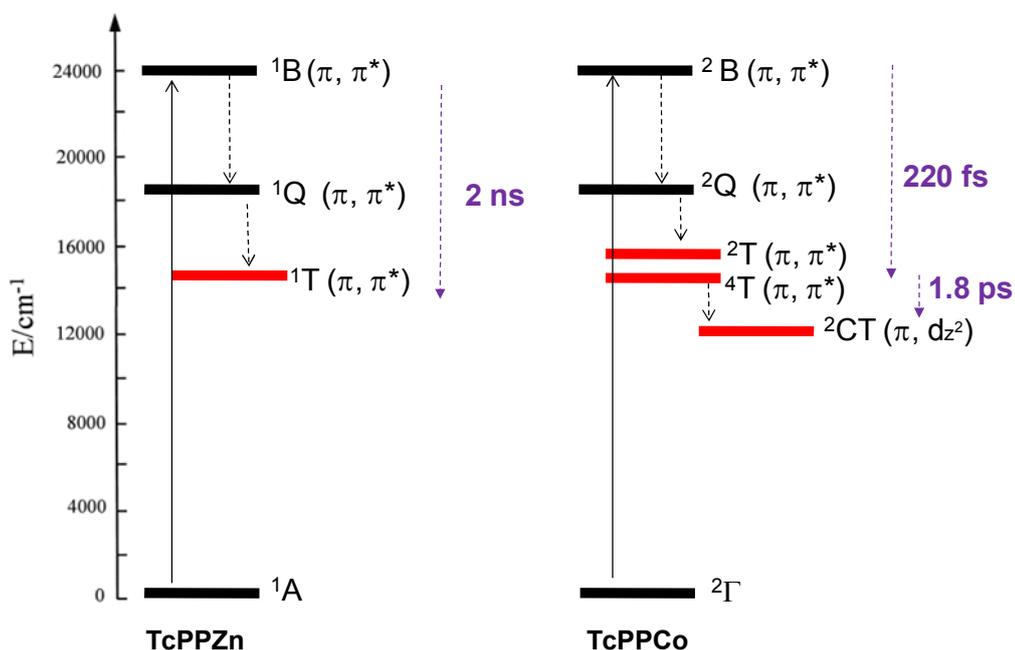


Figura 7.1 Diagrama de niveles de energía de TcPPZn y TcPPCo. Las flechas punteadas indican los procesos de relajación del colorante

Medidas de la relajación de la porfirina de Co, han mostrado que la relajación se realiza de acuerdo con el siguiente esquema: ${}^2Q(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^2T(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^2CT(\pi, dz^2) \rightarrow {}^2\Gamma$ (estado basal). La relajación del sistema π se realiza en ~ 220 fs y la relajación ${}^2T(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^2CT(\pi, dz^2)$ se realiza en 1.8 ps (Zewail *et al.*, 1998; Tait *et al.*, 1983).

En contraste, la porfirina de Zn y sin metal, que no presentan orbitales d desocupados, y los estados excitados corresponden a estados singulete y triplete, el decaimiento del sistema π se realiza en 2 ns.

Las diferencias en el tiempo de relajación entre los sensibilizadores de Zn y Co afectan fuertemente la transferencia de carga hacia la banda de conducción de TiO_2 . Estudios de la transferencia de carga hacia BC, empleando sensibilizadores de Zn y sin metal muestran que este proceso se realiza ultra-rápidamente (fs). Las porfirinas y sus derivados de Zn y sin metal son los colorantes más estudiados en la sensibilización de TiO_2 , en contraste con los complejos de Co.

Los resultados presentados en el **capítulo 4** muestran que la fenilporfirina de Zn es un fotosensibilizador más eficiente que la porfirina de Co. La ultra-rápida relajación que experimentan las porfirinas de Co en solución compite con la transferencia de carga hacia estados aceptores (la BC de TiO_2 , para las reacciones heterogéneas). Es decir, la alta probabilidad de formación del estado triplete combinado con el corto tiempo de vida del estado excitado singulete, desfavorece la transferencia de carga hacia TiO_2 (Hilgendorff *et al.*, 1998).

En esta sección se presentan medidas preliminares de la dinámica de relajación de los estados electrónicamente excitados (en femtosegundos) de porfirinas de cobalto en diferentes solventes. Estas mediciones se realizaron empleando la técnica de *fluorescencia por suma de frecuencias* y fueron desarrolladas en el Instituto de Química de la Universidad Autónoma de México (México D. F.) con la asesoría del profesor **Jorge Peón Peralta** y la colaboración del estudiante de doctorado *William Rodríguez*.

7.1.2 Parte Experimental

7.1.2.1 Preparación de las muestras

Los espectros de fluorescencia se tomaron a diferentes porfirinas metálicas (TcPPM, M = Co, Cu, Zn y H) disueltas en THF. Los espectros de fluorescencia se tomaron en una celda de cuarzo de 1 cm y empleando un espectrofotómetro Cary Eclipse (Varian).

Las pruebas fluorescencia por sumatoria de frecuencias se realizaron con la tetracarboxifenilporfirina de Co(II) disuelta en tetrahidrofurano (THF) y en etanol (EtOH).

Con el fin de medir la transferencia de carga hacia la banda de conducción del TiO₂, desde un estado excitado (singulete) de la porfirina, se prepararon soluciones coloidales de TcPPCo/TiO₂ de la siguiente forma: 150 mL de isopropanol se mezclaron con 1 mL de isopropóxido de Ti(IV). La mezcla se añadió gota a gota a 25 mL de H₂O (pH ~ 3), y se mantuvo en agitación magnética durante 24 h a 4°C. Posteriormente, se agregó una cantidad de TcPPCo (5 μmoles), con agitación magnética y se colocó la reacción en

reflujo durante 24 h a 60°C (O'Regan *et al.*, 1990). Esta solución coloidal, se empleó en las medidas de fluorescencia por sumatoria de frecuencias.

7.1.2.2 Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias

La técnica de fluorescencia por suma de frecuencias consiste en utilizar un pulso con longitud de onda del UV-vis (λ de excitación de las porfirinas = 410 nm) que, enfocado sobre una muestra, induce una población de estados excitados de las moléculas en solución las cuales son susceptibles a emitir radiación de fluorescencia. Esta fluorescencia es cuantificada a distintos intervalos para establecer la dinámica del estado excitado inicial.

7.1.3 Resultados

7.1.3.1 Porphirina en solución

Como se mencionó en el **capítulo 2**, el espectro de absorción de las porfirinas consiste de dos bandas, la banda Soret y la banda Q, tradicionalmente, identificadas como transiciones $S_2 \rightarrow S_0$ y $S_1 \rightarrow S_0$, respectivamente. En THF, el máximo de estas bandas encuentra en ~415 nm (banda Soret) y en ~520 nm (banda Q).

La **Figura 7.2** muestra los espectros de fluorescencia de diferentes porfirinas metálicas. Todas las porfirinas exhiben dos bandas intensas de fluorescencia en la región de 650-750 nm que corresponden a la emisión $S_1 \rightarrow S_0$. Para TcPPH, la emisión $S_1 \rightarrow S_0$ se observa en 655 y 720 nm,

mientras que, para las porfirinas metálicas se observa en 654 y 700nm. La emisión $S_2 \rightarrow S_0$ se observa en ~ 458 nm (no presentada).

La **Figura 7.3** muestra los resultados de fluorescencia por suma de frecuencia de TcPPCo en THF ($\lambda_{exc} = 410$ nm; $\lambda_{det} = 500$ nm) en el intervalo de tiempo de ps. Los datos se ajustan a una función multiexponencial: $I(t) = \alpha_1 \exp(-t/\tau_1) + \alpha_2 \exp(-t/\tau_2) + \alpha_3 \exp(-t/\tau_3)$, con $\tau_1 = 0.14$ ps, $\tau_2 = 22.11$ ps y $\tau_3 = 18$ ps.

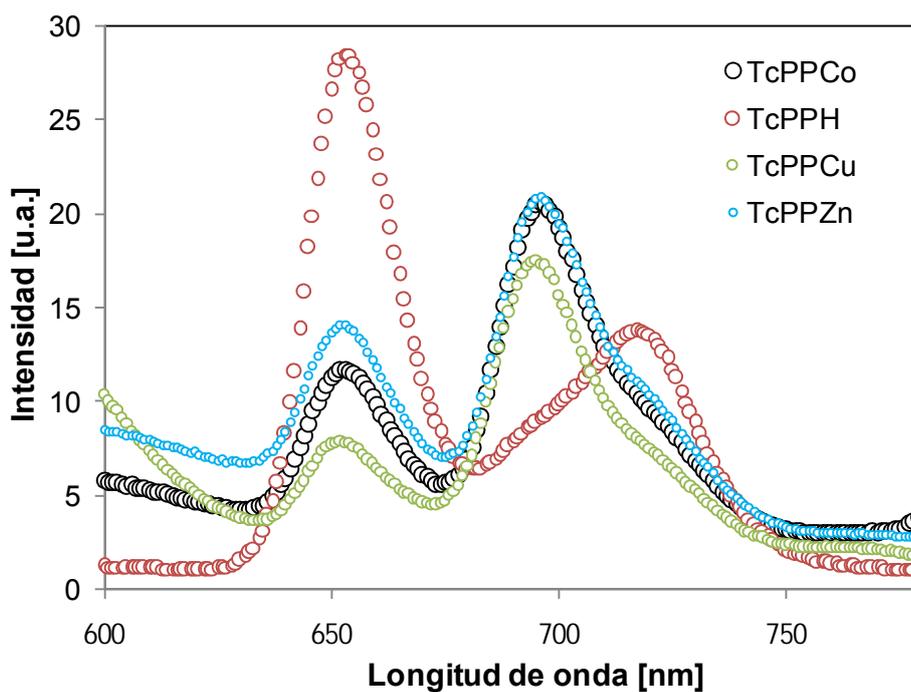


Figura 7.2 Espectro de fluorescencia de las metaloporfirinas en THF (λ_{exc} 410 nm)

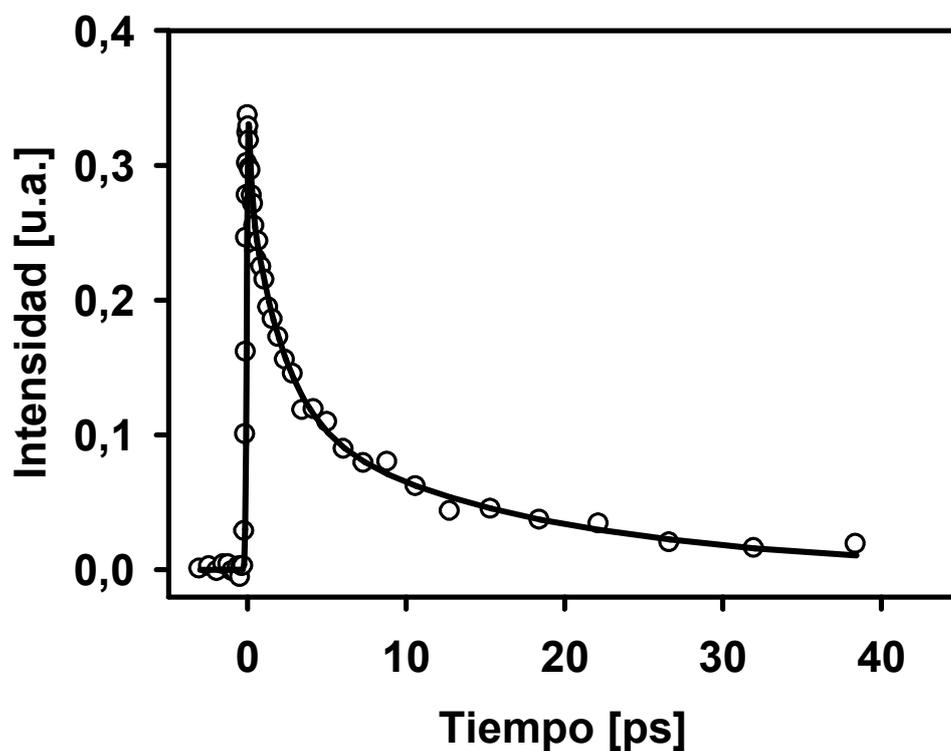


Figura 7.3 Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias de TcPPH en THF ($\lambda_{\text{fluorescencia}} = 500 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{excitación}} = 400 \text{ nm}$). La línea continua representa el ajuste de los datos a la función multiexponencial.

La emisión observada a 500 nm corresponde al comportamiento dinámico del estado electrónico excitado ${}^2B(\pi, \pi^*)$, (S_2). Posiblemente, el componente τ_1 corresponde a la conversión interna de ${}^2B(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^2Q(\pi, \pi^*)$ ($S_2 \rightarrow S_1$) de TcPPCo en THF que se realiza en $\sim 20 \text{ fs}$. En contraste, estudios de espectroscopía de femtosegundos para TcPPZn y otras porfirinas de Zn en

solución muestran que la relajación electrónica de $S_2 \rightarrow S_1$ ocurre en 1 - 2.4 ps (Mataga *et al.*, 2000; Luo *et al.*, 2006). La rápida relajación de TcPPCo se debe al efecto del metal sobre la nube electrónica- π . La porfirina de Co(II), con orbitales d parcialmente ocupados, d^7 , tiende a relajarse ultrarápidamente hasta ${}^2CT(\pi, d_z^2)$, retornando consecutivamente al estado basal.

Los componentes τ_2 y τ_3 en picosegundos pueden representar otros procesos de relajación como redistribución vibracional, enfriamiento y solvatación (Stratt *et al.*, 1996; Luo *et al.*, 2006).

Las propiedades del solvente, tales como polaridad y tendencia a la coordinación, pueden alterar las características de absorción y relajación de los estados excitados. En contraste con los resultados en THF, la porfirina de Co disuelta en etanol no mostró señal transitoria característica de la porfirina, indicando que la conversión interna ${}^2B(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^2Q(\pi, \pi^*)$, se realizó ultrarrápidamente (<100 fs).

Los resultados en etanol indican el apagamiento de la fluorescencia de la porfirina por la formación de agregados. La transferencia de energía intermolecular entre las porfirinas se realiza rápidamente compitiendo con la relajación de ${}^2B(\pi, \pi^*)$, por lo cual ocasiona el apagamiento de la intensidad de fluorescencia. En contraste, los resultados obtenidos en THF pueden indicar que las moléculas porfirínicas se encuentran en forma monomérica (separadas) (Zewail *et al.*, 1998; Luo *et al.*, 2006). En conclusión, la agregación de las porfirinas desempeña una función importante en la dinámica de relajación de los estados excitados.

8.1.3.2 Solución coloidal de TcPPCo/TiO₂

La **Figura 7.4** muestra el espectro de absorción de la porfirina de Co, en etanol, en una solución coloidal de TiO₂. Para TcPPCo, la banda Soret se observa en 414 nm y la banda Q se observa en 537 nm. Con la adición de nanopartículas de TiO₂ (solución coloidal), el espectro de absorción de las porfirinas es relativamente diferente: la banda Soret de TcPPCo es más ancha y se observa un ligero desplazamiento hacia la región del rojo. La solución coloidal de TiO₂ no muestra banda de absorción en la región visible y su pendiente es característica de las soluciones de TiO₂ coloidal.

Como se explicó en el **capítulo 3**, el desplazamiento de la banda Soret en la solución coloidal de TcPPCo/TiO₂ puede atribuirse al acoplamiento electrónico de la nube π de TcPPCo con los átomos de Ti. Estudios previos han discutido que nanopartículas de TiO₂ interactúan fuertemente con los grupos carboxilo del colorante manifestándose en el desplazamiento hacia el rojo de las bandas de absorción (Ramakrishna *et al.*, 2006).

La solución coloidal de TcPPCo/TiO₂ (en etanol) no mostró señal transitoria correspondiente a la dinámica de relajación de los estados excitados. El apagamiento de la fluorescencia de la porfirina puede deberse tanto a la formación de agregados como a la transferencia de carga interfacial entre la porfirina y el TiO₂.

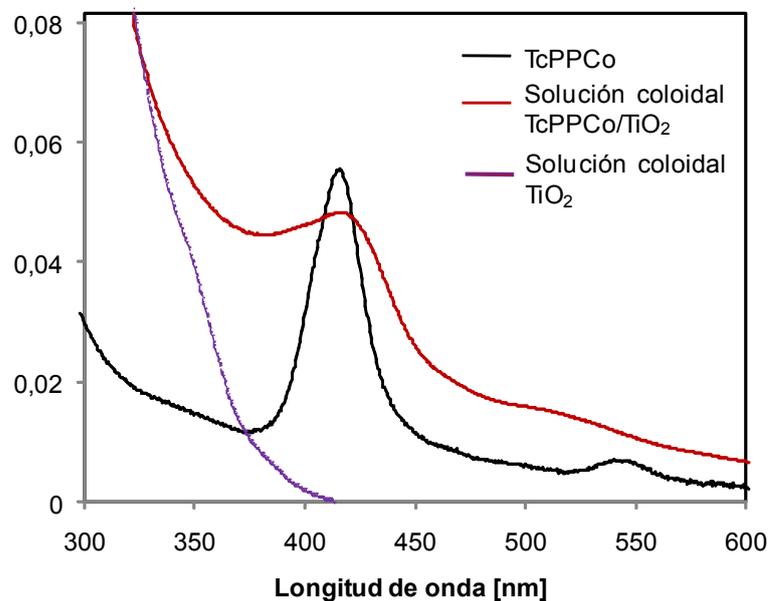


Figura 7.4 Espectro de absorción de la porfirina de Co disuelta en etanol y de una solución coloidal de TcPPCo y TiO₂

Las soluciones coloidales de TiO₂ se prepararon en etanol con el fin de conseguir la hidrólisis de isopropóxido de titanio y la cristalización de la anatasa, 60°C (la **Figura 7.6** muestra el difractograma de la solución coloidal de TiO₂, luego de la evaporación del solvente). Sin embargo, en etanol la porfirina tiende a agregarse, ocasionando la ultra-rápida transferencia de energía entre los agregados porfirínicos, efecto que evita la fluorescencia de la porfirina. La ultra-rápida relajación de ${}^2B(\pi, \pi^*)$ (< 100 fs) puede indicar igualmente la inyección de carga a BC. Tachibana estudió por absorción transitoria la inyección de carga a BC empleando TcPPZn (Tachibana *et al.*, 2000). Este proceso se realiza < 100 fs, en la misma escala de tiempo que ocurre la transferencia de energía intermolecular entre los agregados porfirínicos. De acuerdo con los experimentos de este trabajo, no es posible

diferenciar si el apagamiento de la fluorescencia de la porfirina se debe a la agregación o la transferencia electrónica a BC.

Con el fin de determinar la dinámica de relajación de los sensibilizadores libres y la dinámica de transferencia de carga hacia BC, se recomienda desarrollar metodologías de formación de anatasa en soluciones de THF o en solventes que disminuyan la agregación de los colorantes. Hasta el momento, no se conoce una metodología que conduzca a la cristalización anatasa en THF o solventes apolares a bajas temperaturas.

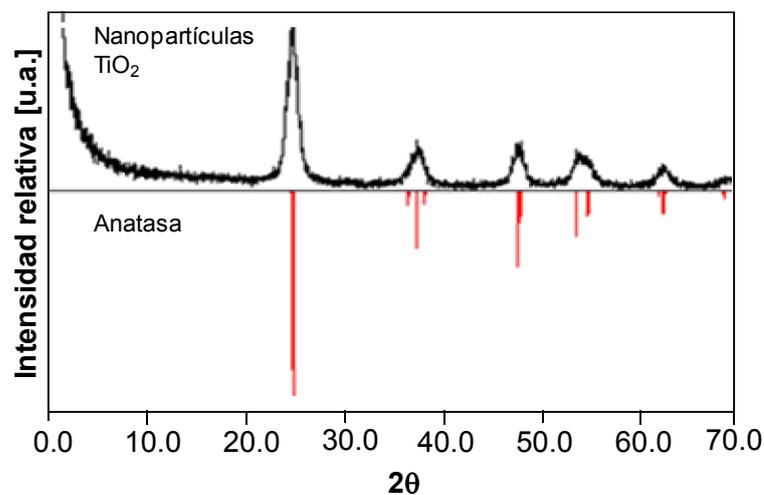


Figura 7.5 Difractograma de rayos X de nanopartículas de TiO₂ (difractómetro de polvo RIGAKU modelo D/MAX IIIB con radiación CuK α 1) Los picos anchos y débiles de difracción pueden indicar un tamaño muy pequeño de los cristales (en nano-escala) (Ren *et al.*, 2003).

7.2 Acoplamiento electrónico

Usualmente, la expresión de Mulliken y Hush se ha empleado para caracterizar el acoplamiento electrónico (H_{if}): $H_{if} = [2.06 \times 10^{-3} (\nu \varepsilon \Delta \nu_{1/2})^{1/2}] / r_{DA}$; donde ν es la energía de la banda espectral, ε es el coeficiente de extinción molar, $\Delta \nu_{1/2}$ es el ancho de la altura media de la banda espectral y r_{DA} es la separación donador-aceptor (en nm).

La **Tabla 7.1** muestra los valores de H_{if} obtenidos de la expresión de Mulliken-Hush para los sistemas TcPPM/TiO₂.

Tabla 7.1. Parámetros espectroscópicos y acoplamiento electrónico (H_{if}) de TcPPM/TiO₂

Colorante	λ_{max} (nm)	ν_{max} (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_{1/2}$ (cm ⁻¹)	ε_{max} (cm ⁻¹ .mol ⁻¹)	r_{DA} (Å)	H_{if} (cm ⁻¹)
TcPPCo	420	23809,52	347584,29	80000	9,94	53325,05
TcPPCu	424	23584,91	277777,78	120000	9,96	57991,50
TcPPZn	431	23201,86	277777,78	134000	9,97	60720,39
TcPPH	428	23364,49	295857,99	150000	9,96	66599,85

λ_{max} , $\Delta \nu_{1/2}$ obtenidos de los espectros de reflectancia difusa

ε obtenido de los espectros UV-vis de TcPPM en solución

r_{DA} obtenida de los cálculos DFT (B3LYP/LANL2DZ)

De acuerdo con los resultados, la magnitud de H_{if} para todos los metalocomplejos soportados se encuentran en el rango 53300 – 66600 cm⁻¹. Este valor se mantiene en el mismo orden para todos los metalocomplejos soportados.

En comparación con los resultados reportados para colorantes que se acomplejan fuertemente con el TiO₂ formando una banda de transferencia de

carga, H_{if} equivale a equivale a $3.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (alizarina/TiO₂; Huber *et al.*, 2000), 10×10^3 (rojo de pirogalol/TiO₂; Ramakrishna *et al.*, 2001) y $5.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (rojo de bromopirogalol/TiO₂; Ramakrishna *et al.*, 2001).

Los resultados de la **Tabla 7.1** son (al menos) 6 veces más altos que los resultados de Ramakrishna y Huber. La notable discrepancia es debido a que la expresión de Mulliken-Hush se aplica cuando se forma una nueva banda de transferencia de carga resultante de la interacción entre el sensibilizador y los orbitales d del TiO₂. En contraste, los espectros UV-vis (reflectancia difusa) de los TcPPM/TiO₂ muestran solamente un corrimiento hacia la región del rojo (en comparación con los espectros TcPPM) y no es evidente banda de transferencia de carga (entre un orbital π^* y un orbital d del TiO₂).

7.3 Transferencia de carga en solución empleando porfirinas y ftalocianinas metálicas.

7.3.1 Introducción

Las ftalocianinas son macrociclos con un amplio sistema π (Cárdenas-Jirón *et al.*, 2001; Rios-Escudero *et al.*, 2003). Estos complejos presentan similares propiedades fotofísicas, fotoquímicas y electroquímicas a las porfirinas.

La coordinación de un ión metálico, afecta la nube electrónica- π de las ftalocianinas modificando sus propiedades electrónicas y fotofísicas, de forma similar a la que ocurre con los derivados porfirínicos: los macrociclos con metales paramagnéticos (Cu, Co), en estado excitado se relajan ultrarápidamente (en fs) (Chirvony *et al.*, 2002). En contraste, la relajación del estado excitado de macrociclos con metales diamagnéticos o de capa llena (Zn, o sin metal) se realiza entre 1 y 13 ns (Darwent *et al.*, 1982; Zewail *et al.*, 1998; Rogers *et al.*, 2003).

Las ftalocianinas son catalizadores ampliamente empleados en la electroreducción de oxígeno molecular, en la oxidación de tioles, hidracina e hidroxilamina (Aguirre *et al.*, 1999; Zagal *et al.*, 1995). Algunos estudios teóricos correlacionan la actividad de ftalocianinas y porfirinas con su estructura electrónica o con los diagramas de orbital molecular (Zagal *et al.*, 2001).

En esta sección, se explica en términos cualitativos la eficiencia fotónica de la degradación de luminol en función de las propiedades del sensibilizador:

tiempo de vida en estado excitado y energía del estado excitado. Con este fin, se aplica la teoría de transferencia de carga entre los metalocomplejos y el oxígeno molecular.

7.3.2 Parte Experimental

7.3.2.1 Equipos

Los espectros FT-IR (pastilla Kr) se tomaron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27. Los experimentos de EPR se realizaron según la metodología descrita en el **capítulo 2**. Los espectros de reflectancia difusa se tomaron en un espectrofotómetro Lambda 4 Perkin-Elmer, equipado con una esfera integradora. La estructura geométrica y se determinó los niveles energéticos por cálculos DFT (B3LYP/LANL2DZ), empleando la metodología descrita en el **capítulo 2**.

7.3.2.2 Síntesis de 4,4',4'',4'''-Tetracarboxifalocianinas metálicas (TcPcM, M = Zn(II), Cu(II)).

Las ftalocianinas se sintetizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento (Achar *et al.*, 1986): cloruro de Zn(II) y Cu(II) (0.048 mol), anhídrido trimelítico, (0.176 mol) y úrea (1 mol) se mezclaron con cloruro de amonio (0.085 mol) y molibdato de amonio (0.004 mol), la mezcla se trituroó y añadió a 10 mL de nitrobenzeno (previamente calentado), y luego se colocó a reflujo a 185 °C durante 4 horas. El sólido azul oscuro obtenido se disolvió en una solución 0.1 N de NaOH y se reprecipitó con una solución 1N de HCl. El sólido se filtró y se secó a temperatura ambiente.

La **Figura 7.6** representa la estructura de la ftalocianina metálica.

7.3.2.3 Reacciones fotocatalíticas

Las reacciones de la degradación de luminol en solución se realizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento: 20 mL de una solución de ftalocianina (5 μ moles) en NaOH (0.1 M), conteniendo 2.7 μ mol de luminol fue irradiada con $\lambda \geq 420$ nm durante 1 h. Todas las reacciones se realizaron burbujando O_2 en la solución a 25°C. El seguimiento de las reacciones se realizó midiendo la disminución de la fluorescencia de luminol, como se indicó en el **capítulo 3**.

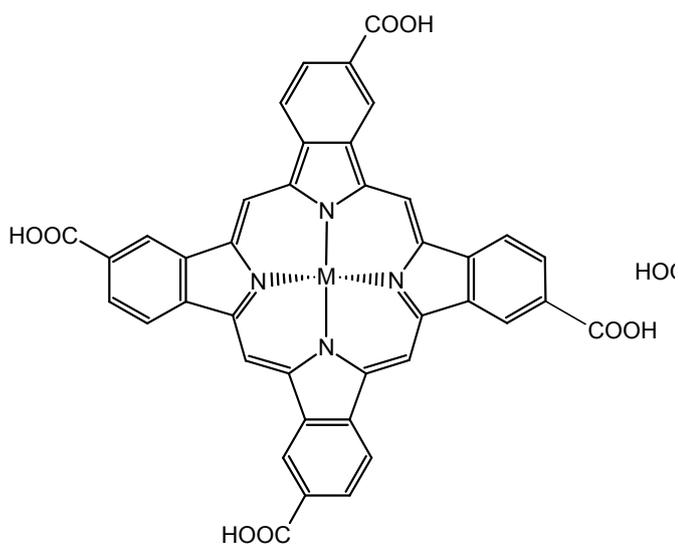


Figura 7.6 Ftalocianina metálica con M = Zn(II), Cu(II)

7.3.3 Resultados

7.3.3.1 Espectros FT-IR

El espectro FT-IR característico de TcPcM (pastilla KBr) se muestra en la **Figura 7.7**.

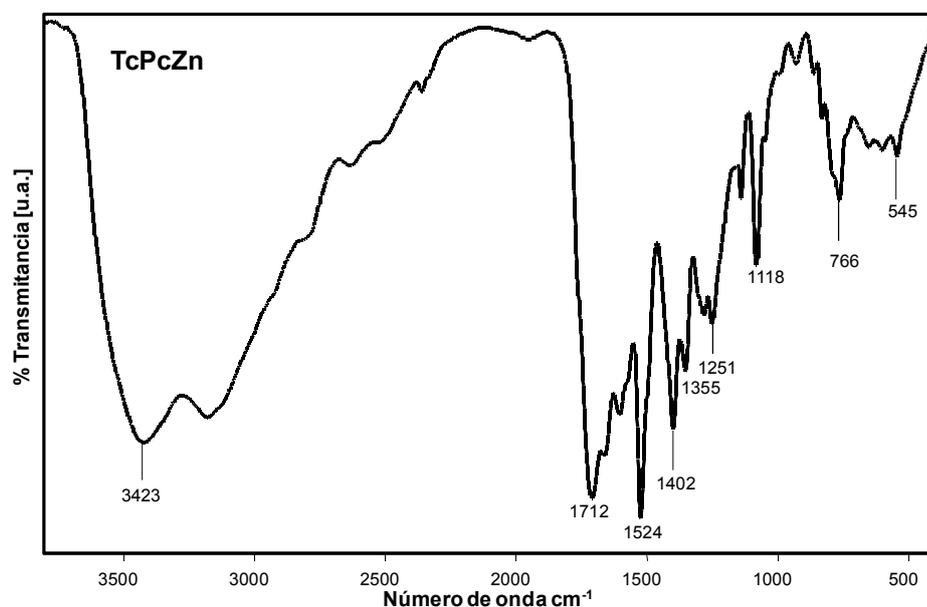


Figura 7.7 Espectro FT-IR (KBr) en la región de 4000-500 cm⁻¹ de tetracarboxifalocianina de Zn.

Las bandas de absorción en la región 3400 cm⁻¹ muestran un modo de vibración de alargamiento (asimétrico y simétrico) del enlace N-H; sin

embargo, estas bandas son solapadas con las bandas correspondientes al estiramiento de los grupos O-H.

La banda de estiramiento del grupo C-H aromático se observa en 3100 cm^{-1} . Las bandas de absorción en 766 cm^{-1} corresponden a la vibración de inflexión del grupo C-H aromático fuera del plano. Las bandas de estiramiento del grupo C-C aromático se encuentran en 1524 cm^{-1} . En las regiones de $1118\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ se observan las bandas correspondientes a la torsión de los macrociclos conjugados.

En 1712 cm^{-1} se observa las bandas de absorción del estiramiento C=O de los grupos carboxilo. La vibración de inflexión del grupo O-H se observa en 1402 cm^{-1} . En 1251 cm^{-1} para TcPcM se encuentra la banda de absorción debida al estiramiento del grupo C-O.

7.3.3.2 Medidas de EPR

La **Figura 7.8** muestra los espectros EPR de las ftalocianinas de Zn y Cu. Los espectros de TcPcZn exhiben solamente una línea que es atribuida a la formación de radicales libres del anillo de la ftalocianina y son similares a las señales obtenidas con las porfirinas. Las señales son fuertes indicando que los radicales libres ($g = 2.003$) formados sobre el anillo son estables y pueden detectarse en condiciones normales (Zheng *et al.*, 2008).

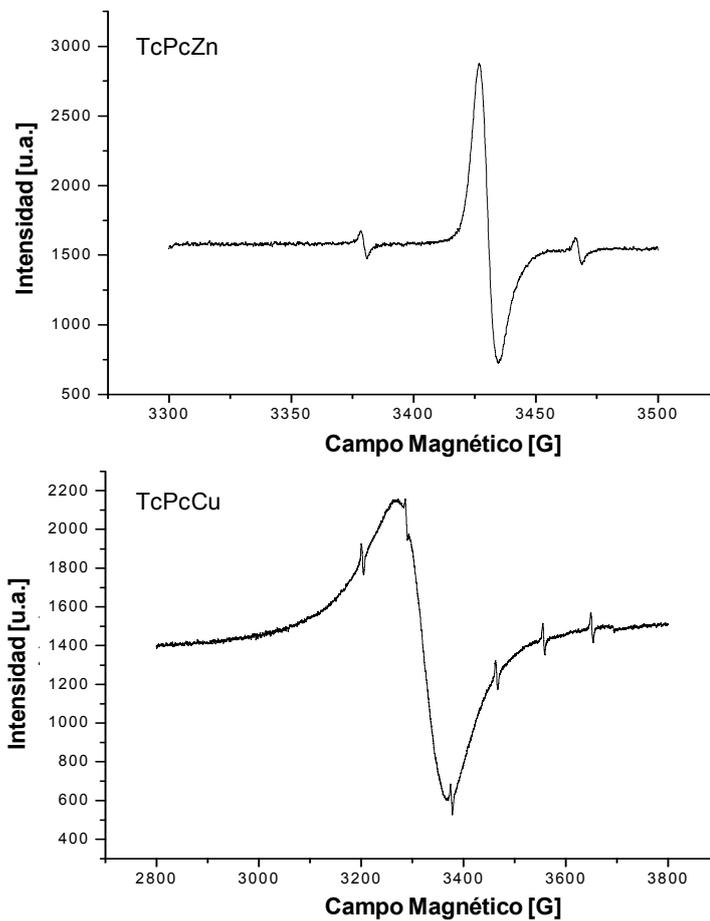


Figura 7.8 Espectros EPR de TcPcZn y TcPcCu en banda-X y a temperatura ambiente

7.3.3.3 Espectroscopía UV-vis

El espectro UV-vis (reflectancia difusa) de las ftalocianinas de Zn y Cu se muestra en la **Figura 7.9**. De igual forma que las porfirinas, el espectro electrónico se caracteriza por la banda Soret en 320 nm y la banda Q intensa alrededor de 600 nm.

Las bandas de absorción sufren ligeros desplazamientos con la sustitución de un ión metálico. La banda Q de la ftalocianina de Cu se desplaza hacia la región azul, con respecto a la ftalocianina de Zn. Como se explicó con las metaloporfirinas, la banda Q se desplaza hacia la región del rojo a medida que se incrementa el número de electrones en los orbitales *d*: Cu < Zn

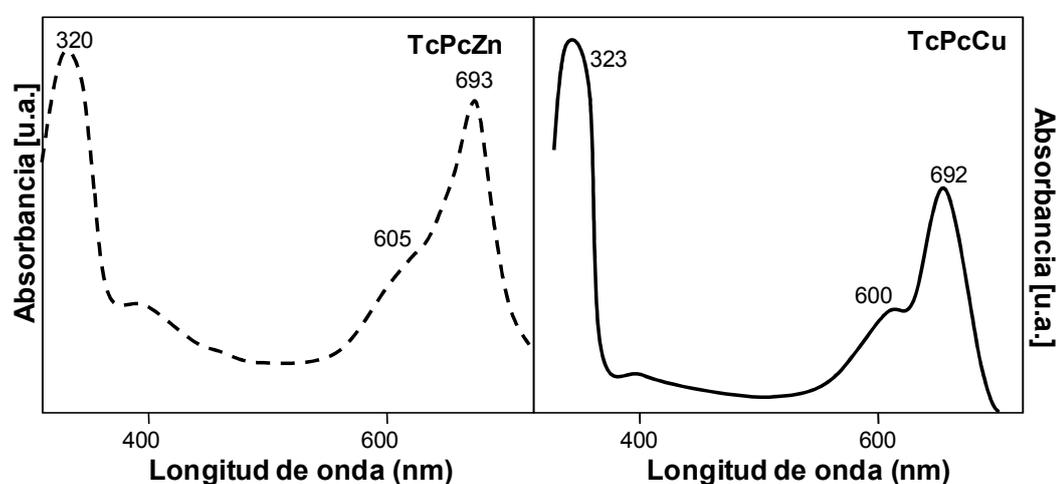


Figura 7.9 Espectros de reflectancia difusa de TcPcCu y TcPcZn, en el rango de 310 – 700 nm

Como en las porfirinas, el espectro de absorción de las metaloftalocianinas se describe de acuerdo con el **modelo de los cuatro orbitales de Gouterman**: la **banda Soret** se debe a la transición HOMO-1 (π) \rightarrow LUMO (π^*) y la **banda Q** se origina por la transición HOMO(π) \rightarrow LUMO(π^*) (Hush *et al.*, 1991; Cramariuc *et al.*, 2004; Berríos *et al.* 2007).

La **Figura 7.10** presenta las densidades electrónicas del HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 (orbitales de frontera) de las tetracarboxifalocianinas de Zn y Cu. De igual forma como se encontró con las fenilporfirinas, los orbitales de frontera están localizados principalmente sobre el ligando.

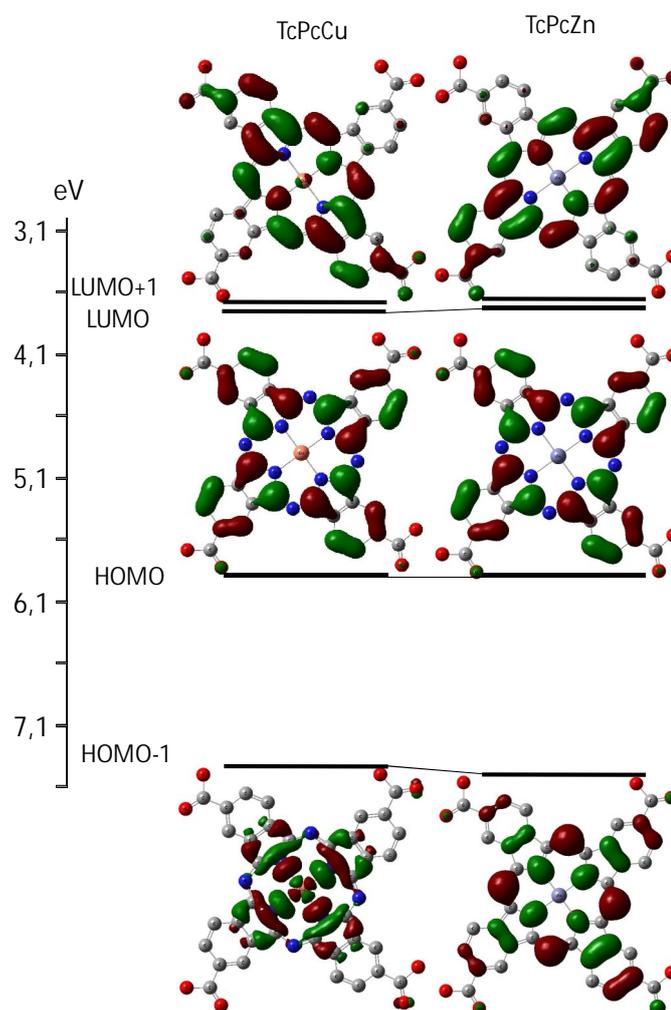


Figura 7.10 Densidad electrónica de los cuatro orbitales de Gouterman de TcPcCu y TcPcZn. Las áreas verdes y rojas denotan regiones de signo opuesto de la función de onda.

La mayor diferencia con respecto a la porfirinas, es que el HOMO de las ftalocianinas se localiza sobre los carbonos vecinos a los nitrógenos pirrólicos; mientras que el HOMO-1 se localiza sobre los nitrógenos del macrociclo.

En el caso de LUMO y LUMO+1, en las ftalocianinas se localiza sobre los átomos de carbono, los nitrógenos de dos anillos pirrólicos, y sobre los cuatro nitrógenos aza.

Puesto que, la densidad electrónica del HOMO-1 de las ftalocianinas se extiende sobre los nitrógenos del pirrol, la sustitución de un ion metálico afecta principalmente estos orbitales. El LUMO y LUMO+1 son orbitales degenerados (de igual energía) y se incrementa con la sustitución de un ión metálico en el orden: $Zn < Cu$.

8.2.3.4 Degradación del luminol en solución.

La **Figura 7.11** muestra el porcentaje de degradación de luminol empleando soluciones básicas de ftalocianina de Cu y Zn. La degradación de luminol se encontró en el rango de 3 – 12 %. La fotoactividad de los sensibilizadores se relaciona con la naturaleza del metal y se incrementa en el orden: $Cu < Zn$. La ftalocianina de Zn, con mayor tiempo de vida en el estado excitado, presenta mayor eficiencia fotónica en la degradación de luminol, en solución.

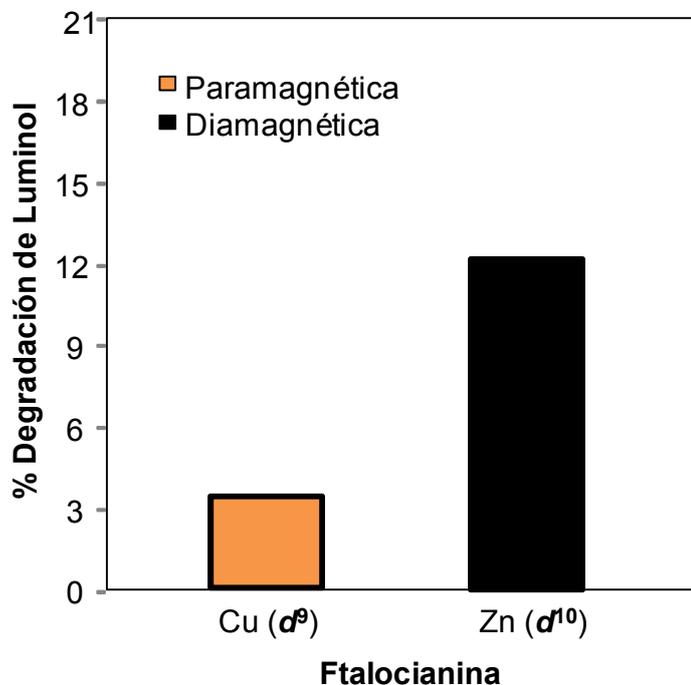


Figura 7.11 Porcentaje de degradación de luminol en medio básico empleando ftalocianinas de Zn y Cu y luz visible ($\lambda > 420$ nm).
 Condiciones experimentales: luminol = $2.7 \mu\text{mol}$,
 volumen de reacción: 20 mL, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $I_0 = 7 \times 10^{-5} \text{ Einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Como se indicó en el **capítulo 4**, la degradación de luminol es una reacción selectiva que determina la reducción de O_2 en $\text{O}_2^{\bullet-}$. En el caso de las reacciones en solución, $\text{O}_2^{\bullet-}$ se origina principalmente de la transferencia electrónica desde un estado fotoexcitado del sensibilizador hacia el oxígeno molecular.

La formación de $\text{O}_2^{\bullet-}$ se desfavorece por la rápida relajación del estado excitado. Sin embargo, es ampliamente conocido que los sensibilizadores de

Zn presentan largos tiempo de vida en estado excitado (singulete o triplete), aumentando consecuentemente la probabilidad de formación de $O_2^{\bullet-}$.

7.3.3.5 *Transferencia de Carga en solución*

Para las reacciones en solución, el acoplamiento electrónico entre el O_2 y las metaloporfirinas y ftalocianinas puede considerarse constante. Para los dos tipos de ligandos, el LUMO (tipo π^*) se extiende principalmente sobre los anillos aromáticos y los sustituyentes carboxilo. Así, el acoplamiento electrónico entre el LUMO de Pc y PP y los orbitales π^* del O_2 permanecen constante durante la transferencia de carga.

La coordinación de un ión metálico con los macrociclos afecta las posiciones energéticas de los orbitales moleculares. Sin embargo, no es significativa su contribución en la densidad electrónica de los orbitales HOMO y LUMO, por consiguiente, el acoplamiento electrónico es igualmente constante variando el centro metálico.

La **Figura 7.12** muestra el porcentaje de degradación de luminol en función de la posición energética del LUMO de los sensibilizadores. Para las ftalocianinas E_{LUMO} se encuentra entre -3.7 y -3.83 eV y para las fenilporfirinas E_{LUMO} se encuentra en el rango de -2.8 y -2.97 eV. Los complejos de Zn, con mayor tiempo de vida en estado excitado, presentaron mayor fotoactividad en la degradación de luminol. No se observa una relación entre E_{LUMO} y **la fotoactividad**.

Estos resultados confirman el hecho que la transferencia electrónica al oxígeno molecular desde el LUMO del sensibilizador no depende de la

posición energética del LUMO (estado donador). En solución, la tendencia a la agregación, la rápida relajación del sensibilizador excitado, y el tiempo de vida en estado excitado, son parámetros más importantes que pueden controlar la reducción de $O_2^{\bullet-}$ y por consiguiente la degradación de luminol.

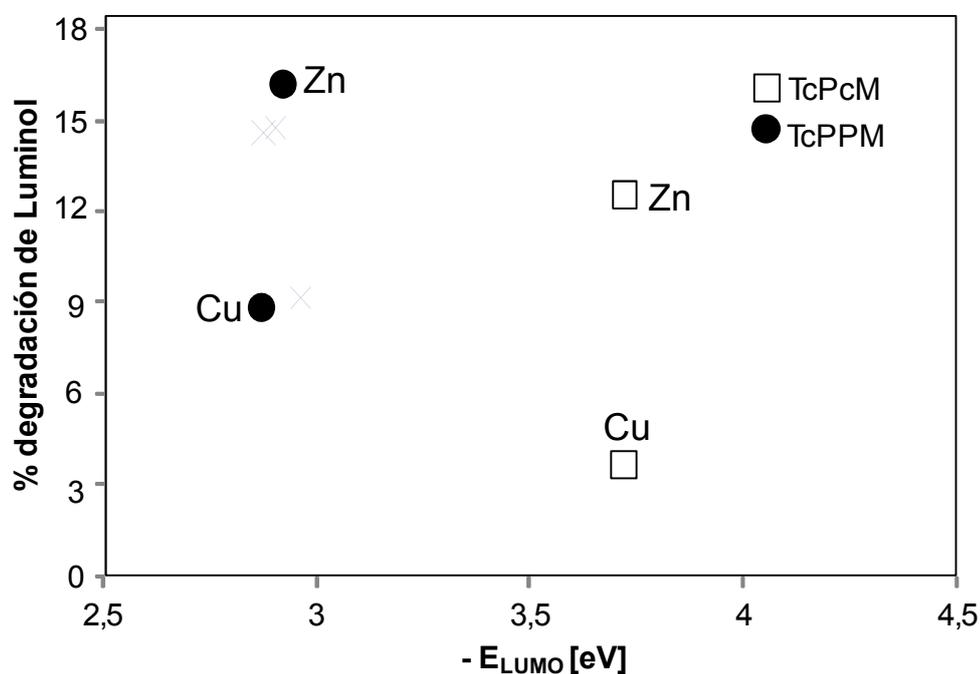


Figura 7.12 % Degradación de luminol en solución empleando porfirinas y ftalocianinas de Cu y Zn en función de la energía de LUMO.

7.4 Determinación del flujo fotónico incidente

El flujo fotónico incidente por unidad de volumen (I_0) se determinó por actinometría química empleando la sal de Reinecke (Wegner y Adamson, 1966; Cornet y Marty, 1997)



La absorción de fotones por el complejo actinométrico conduce a la formación de iones SCN⁻, los cuales son medidos por Espectrofotometría UV-vis. La fotólisis de la sal de Reinecke a SCN⁻, presenta un rendimiento cuántico conocido para la irradiación en un amplio rango de longitud de onda (316–750 nm) (**Tabla 7.2**).

Tabla 7.2 Rendimiento cuántico de la formación de SCN⁻ (Wegner y Adamson, 1997)

λ [nm]	Rendimiento cuántico (ϕ)	λ [nm]	Rendimiento cuántico (ϕ)
350	0,388	545	0,282
392	0,316	585	0,270
416	0,310	600	0,276
452	0,311	676	0,271
504	0,299	713	0,284
520	0,286	735	0,302
		750	0,273

La formación y cuantificación de SCN^- , partiendo de la fotólisis de la sal de Reinecke, se realizó con el siguiente procedimiento: 10 mL de una solución 0,01 [M] de la sal de Reinecke de potasio, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$ se irradió con $\lambda \geq 420$ nm. A determinados intervalos de tiempo, se toman alícuotas de 200 μL . Las alícuotas se mezclaron con 3 mL de una solución de hierro (una solución 0.1 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ preparada con una solución 0,5 mol.L de HClO_4). Las soluciones de SCN^- se aforaron a 5 mL y el complejo formado se cuantificó por absorción UV/vis a 452 nm.

La concentración de SCN^- se determinó con concentraciones de KSCN de concentración conocida.

La **Figura 7.13** muestra la formación de SCN^- a partir de la irradiación con luz visible de una solución del reactivo de Reinecke, en función del tiempo de irradiación. El flujo de fotones incidentes (I_o) se calcula según la ecuación:

$$I_o = \frac{k_o \left(\frac{\text{moles de SCN}^-}{\text{L.s}} \right)}{\phi} \quad (7.1)$$

donde k_o es la pendiente inicial de la gráfica de formación de iones SCN^- en función del tiempo de irradiación y ϕ es el rendimiento cuántico de la fotólisis de la sal de Reinecke con $\lambda \geq 420$ nm.

Según los resultados, $k_o = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M.s}^{-1}$ y $\phi = 0.2864$ (Cornet y Marty, 1997) luego, I_o es $7 \times 10^{-5} \text{ Einsteins.s}^{-1}$.

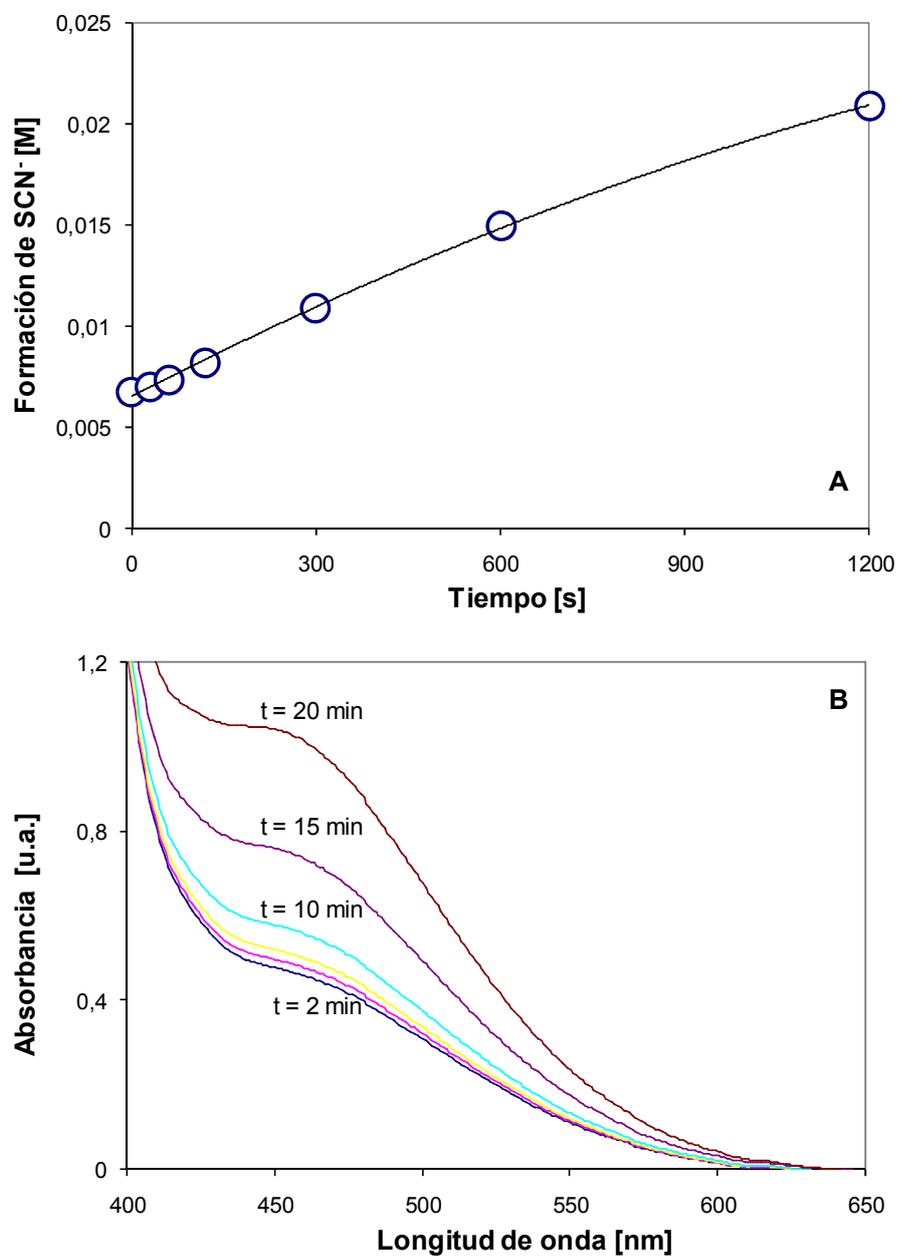


Figura 7.13 **A)** Formación de SCN^- generado a partir de la fotólisis de la Sal de Reinecke de potasio en función del tiempo de irradiación ($\lambda \geq 420$ nm). **B)** Espectro de absorción del complejo coloreado de SCN^- en función del tiempo de irradiación. Condiciones experimentales: Concentración del actinómetro = (0,01 M), volumen de reacción = 10 mL, $\lambda_{\text{irrad}} = 420$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$.

8. Referencias

- B. Achar, G. Fohlen, A. Parker, J. Keshavaya, *Ind. J. Chem.* 27 (1986) 411.
- A. Adler, F. Longo, J. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 476.
- A. Adler, F. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2445.
- M.J. Aguirre, G.I. Cardenas-Jiron, A. Toro-Labbe, J. H. Zagal, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 493 (1999) 219
- R.L. Ake, M. Gouterman, *Theoret. Chim. Acta* 15(1969)20
- Y. Amao, T. Komori, *Langmuir* 2003, 19, 8872-8875
- R. Amadelli, M. Bregola, E. Polo, V. Carassiti, A. Maldotti, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1992.1355
- M. Amirasr, M. K.Nazeeruddin, M.Gratzel, *Thermochim. Acta* 2000,348, 105-114
- H. L. Anderson, S. J. Martin, D. Bradley. *Angew Chem Int Ed Engl* 1994; 33:655-657
- F. Ann Walker, Bowen James. *J Am Chem Soc* 1985, 107, 7632e5.
- D. Antipas, M. Gouterman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4896.
- A. Armstrong, A. R. Facey, W. D. Grant, G. W. Humphreys, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 1575.
- J. Asbury, E. Hao, Y. Wang, H. Ghosh, T. Lian, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4545-4557
- E. Bae, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 147.
- E. Bae, W. Choi, J. Park, H. Suk Shin, S. Bin Kim, J. Sung Lee, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 14093-14101.
- V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* 1996, 96,759
- A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648-5651.

- L. Bellamy, *The infrared Spectra of Complex Molecules*, John Willey and Sons, New York, 1954, ch. 10.
- Benkö, G.; Kallioinen, J.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundström, V. J. *Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 489.
- Benkö, G.; Kallioinen, J.; Myllyperkiö, P.; Trif, F.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundström, V. J. *Phys. Chem. B* 2004, 108, 2862.
- C. Berríos, G. I. Cárdenas-Jirón, J. Marco, C. Gutiérrez, M. Ureta-Zañartu *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 2706-2714
- R. Bigda, *Chem. Eng. Progr.* 1995, 91, 62-66.
- B.H. Bielski, *J. Photochem. Photobiol.* 28 (1978) 645.
- R. A. Binstead, M. J. Crossiey, N. S. Hush, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1259.
- Blank A, Galili T, Levanon H. *J Porphyrins Phthalocyanines* 2001;5:58e66.
- P. Bonifassi, P. C. Ray, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* 431 (2006) 321.
- P. Bonifassi, Paresh C. Ray, J. Leszczynski *Chemical Physics Letters* 431 (2006) 321-325
- G. K. Boschloo, A. Goossens, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19489
- C.J. Brow, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2488.
- B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Storck, F. Willig, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16463.
- W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1363.
- S. Cannistraro, A. Van Vorst, G. Jorit, *Photochem Photobiol* 1978; 28 257-259.
- G. Cárdenas-Jirón, M. Gulppi, C. Caro, R. Rio, M. Páez. *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 3227
- G. I. Cardenas-Jiron, J. H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 55-60
- K.H. Chan, W. Chu, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 157.
- D. Chatterjee, A. Mahata, *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 119.
- D. Chatterjee, A. Mahata, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 153 (2002) 199.

- D. Chatterjee, A. Mahata, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 165 (2004) 19.
- V. S. Chirvony, M. Négrerie, J.-L. Martin, P.-Y. Turpin, J. Phys. Chem. A 2002, 106, 5760-5767
- Cheng Ru-Jen. Chemistry Chin Chem Soc Taipei, 1996, 54, 45.
- O. Cho, D. Choi, C. Lee, T. Hyeon, D. Lee, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 966.
- R. Cinnsealach, G. Boschloo, S.N. Rao, D. Fitzmaurice, Solar Energy Mater. Solar Cells 1999, 57, 107.
- J. Clifford, G. Yahioglu, L. Milgrom, J. Durrant. Chem. Commun. (2002) 1260.
- J. N. Clifford, E. Palomares, Md. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Nelson, X. Li, N. J. Long, J. R. Durrant. J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 5225.
- J. P. Collman, J. L. Hoard, N. Kim, G. Lang, C. A. Reed, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 2676.
- J. F. Cornet, A. Marty, J. B Gros, Biotechnol. Prog. 13 (1997) 408.
- O. Cramariuc, T. Hukka, T. Rantala, Chemical Physics 305 (2004) 13–26
- R. Dabestani, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White, J. Phys. Chem. 1988, 92, 1872.
- J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, Coord. Chem. Rev. 44, (1982) 83.
- J. De Laat, A. Gallard, Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 2726-2732
- J. De Laat, T. Giang Le, Applied Catalysis B: Environmental 66 (2006) 137–146
- R. Dennington II, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W.L. Hovell, R. Gilliland, Gauss View Version 3.08, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2003.
- D. Dolphin, The Porphyrins, vols. I–VII, Academic Press, NewYork, 1978.
- A. Dudkowiak, E. Teslak, J. Habdas, J Mol Struct 2006; 792-793: 93-98.
- Eichberger, R. Kietzmann, F. Willig, Angew Chem. 102 (1990) 690.
- Fantacci, S.; De Angelis, F.; Selloni, A. J. Am. Chem. Soc. 2003,125, 4381.
- X.-S. Feng, S.-Z. Kang, H.-G. Liu, J. Mu, Thin Solid Films 352 (1999) 223-227

- L. Field, D. Engelhardt, J. Org. Chem. 35 (1970) 3647.
- K. Finnie, J. Bartlett, J. Woolfrey, Langmuir, 14 (1998) 2744.
- D. Frackowiak, A. Planner, A. Waszkowiak, A. Boguta, R.M. Ion, K. Wiktorowicz, J. Photochem. Photobiol. A 141 (2001) 1001.
- X. Fu, W. A. Zeltner, M. A. Anderson, Stud. Surf. Sci. Catal. 103 (1996) 445.
- M. Fujihira, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990, 183, 59.
- D. A. Gaal, J. T. Hupp, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 10956.
- Gao, Y. Q.; Marcus, R. A. J. Chem. Phys. 2000, 113, 6351-6360.
- Gao, Y. Q.; Georgievskii, Y.; Marcus, R. A. J. Chem. Phys. 2000, 112, 3358-3369
- Gaussian 03, Revision D.1: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- E. Geary, N. Hirata, J. Clifford, J. R. Durrant, S. Parsons, A. Dawson, L. Yellowlees, N. Robertson, Dalton Trans., 2003, 3757-3762.
- S. Gentemann, N.Y. Nelson, L. Jaquinod, D.J. Nurco, S.H. Leung, C.J. Medforth, K.M. Smith, J. Fajer, D. Holten, J. Phys. Chem. B 101_1997.1247.
- R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, G.S. Ekloff, J. Photochem. Photobiol. A 111 (1997) 65.
- Gerischer, H. Semiconductor Electrochemistry. In *Physical Chemistry: An Advance Treatise*; Eyring, H., Henderson, D., Jost, W., Eds.; Academic Press: New York, 1970; Vol. 9A, p 463.
- Gosavi, S.; Marcus, R. A. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 2067-2072.
- J.-F. Guillemoles, V. Barone, L. Joubert, C. Adamo, J. Phys. Chem. A 2002, 106, 11354.
- M. Gouterman, J. Chem. Phys. 30 (1959) 1139.

- M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138.
- Gouterman, M. In *The Porphyrins*, Vol. III, Part A, Physical Chemistry; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978.
- G. Granados O., C. A. Páez M., F. Martínez O., Edgar A. Páez-Mozo, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 589.
- M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 2817.
- M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.* 4 (2003) 145.
- S. Gravelle, B. Langham, B. Geisbrecht, *J. Chem. Edu.* 2003, 8, 911.
- Grela, M. A.; Coronel, M. E.; Colussi, A. J. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 16940-16946
- Greijer, Agrell, R.; Lindgren, J.; Hagfeldt, A. *Photochem. Photobiol. A* 2004, 164, 23.
- L. Guo, S. Mukamel, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 546-547
- G.G. Gurzadyan, T.-H. Tran-Thi, T. Gustavsson, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 385.
- L. I. Halaoui, N. M. Abrams, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 6334-6342.
- M. Hanack, T. Schneider, M. Barthe, J. S. Shirk, R. S. Flor, R. S. G. Pong. *Coord. Chem. Rev.* 2001, 235, 219.
- Hannappel, T.; Burfeindt, B.; Storck, W.; Willig, F. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 6799.
- K. Hara, H. Horuchi, R. Katoh, L. P. Singh, H. Sugihara, K. Samaya, S. Murata, M. Tachiya, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 374.
- K. Hara, Z.-S. Wang, T. Sato, A. Furube, R. Katoh, H. Sugihara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 15476–15482
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 299-310.
- J. He, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, H. Grennberg, F. Korodi, L. Sun, B. Akermark. *Langmuir*, 2001, 17, 2743.
- C. Hequet, P. Gonzalez, Le Cloirec, *Water Res.* 35 (2001) 4253.
- M. Hilgendorff, V. Sundstrom, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 10505

- T. Hirakawa, Y. Nakaoka, J. Nishino, Y. Nosaka. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4399.
- T. Hirakawa, Y. Nosaka, *Langmuir*, 18 (2002) 3247.
- N. Hirata, J.-J. Lagref, E. J. Palomares, J. R. Durrant, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. DI Censo, *Chem.-Eur. J.* 10 (2004) 525.
- A. Hiskia, M. Ecke, A. Troupis, A. Kokorakis, H. Hennig, E. Papaconstantinou, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2358
- R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- W. H. Howie, F. Claeysens, H. Miura, L. M. Peter, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 1367-1375.
- R. Huber, S. Spörlein, J.E. Moser, M. Grätzel, *J. Wachtveitl. J.Phys. Chem. B* 2000, 104, 8995.
- Y. Hui, S. Qianhong, G. Jiwei, *Chin. J. Catal.* 2007, 28, 1072 – 1076.
- N. Hush. *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 557.
- V. Iliev, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, 151, 195
- V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, L. Prahov, L. Petrov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 281.
- D. Ino, K. Watanabe, N. Takagi, Y. Matsumoto *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 18018-18024
- K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A* 134 (2000) 139.
- A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata and H. Arakawa, *New J.Chem.*, 2000, 24, 343.
- Islam, A.; Hara, K.; Singh, L. P.; Katoh, R.; Yanagida, M.; Murata, S.; Takahashi, Y.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Chem. Lett.* 2000, 490.
- A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa and G. Fujihashi, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 5371.
- A. Islam, F.A. Chowdhury, Y. Chiba, R. Komiya, N. Fuke, N. Ikeda, L.Y. Han, *Chem. Lett.* 34 (2005) 344–345.

- K.J. Jiang, N. Masaki, J.B. Xia, S. Noda, S. Yanagida, *Chem. Commun.* 23 (2006) 2460–2462
- K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, 2000.
- Kallioinen, J.; Benkö, G.; Sundström, V.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P. J. *Phys. Chem. B* 2002, 106, 4396.
- Kalyanasundaram, K.; Vlachopoulos, N.; Krishnan, V.; Monnier, A.; Graätzel, M. J. *Phys. Chem.* 1987, 91, 2342.
- Karpel Vel Leitner, N.; Doré, M. *Water Res.* 1997, 31, 1383-1397.
- Katoh, A. Furube, K. Hara, S. Murata, H. Sugihara, H. Arakawa, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 12957-12964N.
- A. D. Kirk, C. H. Langford, C. Saint Joly, R. Lesage, D. K. Sharma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 961 – 962
- K. Kosaka, H. Yamada, S. Matsui, S. Echigo, K. Shishida, *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 3821-3824.
- Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14256–14257.
- G. A. Kumar, G. Jose, V. Thomas, N.V. Unnikrishnan, V.P.N. Nampoori, *Spectrochim. Acta Part A* 59 (2003) 1.
- H. Kurreck, M. Huber. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 849.
- M. G. Lagorio, L. E. Dicelio, E. San Román, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1993, 72, 153.
- R. K. Lammi, R. W. Wagner, A. Ambroise, J. R. Diers, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 5341.
- R. Lahtinen, D. J. Fermin, K. Kontturi, H. H. Girault, *J Electroanal Chem* 2000; 483:81-87.
- M. Lan, H. Zhao, H. Yuan, C. Jiang, S. Zuo, Y. Jiang, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 357.
- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* 1988, 37, 785-789.
- Levich, V. G.; Dogonadze, R. R. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1959, 124, 123.

- Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Eds. Phthalocynines. Properties and Applications; VCH: Weinheim, 1989-1993; Vols. 1-3.
- Q. S. Lin, L. B. Yuan, Chin. J. Microwave Radio-frequency Spectrosc. 1985, 2, 243-247.
- Q. S. Lin, T. L. Zhang, L. B. Yuan, Chin J Appl Chem 1988, 5, 1, 57-61.
- G. Liu, X. Li, J. Zhao, N. Hidaka, N. Serpone, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 3982.
- Z. M. Liu, A. A.Yasseri, J. S.Lindsey, D. F. Bocian, Science 2003, 302, 1543.
- Z. Q. Liu, X.X. Zhang, Y.X. Zhang, R.J. Li, J.Z. Jiang, Spectrochim. Acta Part A 65 (2006) 46
- Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang, Spectrochimica Acta Part A 67 (2007) 1232–1246.
- F. Lledías, W. Hansberg, Methods Enzymol 319 (2000) 110-119.
- H. Lu, J. N. Prieskorn, J. T. Hupp, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 4927.
- L. Luo, C. Lo, C. Lin, I. Chang, E. Wei-Guang Diao, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 410-419
VIII-7
- T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 152 (2002) 207.
- A. Machado, M. D. França, V. Velani, G. A.Magnino, H. Velani, Flávio S. Freitas, P. S. Müller Jr., C. Sattler, M. Schmücker, Intern. J. Photoenergy. 2008, 12.
- Marcus, R. A. J. Chem. Phys. 1965, 43, 679
- Marcus, R. A.; Sutin, N. Biochim. Biophys. Acta 1985, 811, 265.
- Marcus, R. A. J. Phys. Chem. 1991, 95, 2010.
- L. Martin-Neto, D.G.Traghetta, C.M. Vaz, S. Crestana, G. Sposito, J. Environ. Qual. 2001, 30, 520.
- I. Martini, J. H. Hodak, G. V. Hartland, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 9508-9517
- D. R. McMillin, K. M. McNett, Chem. Rev. 1998, 98, 1201-1219.
- T. A. McMurray, P. S. Dunlop, J.A. Byrne, J. Photochem. Photobiol A: Chem. 182 (2006) 43.

I. Martini, J. H. Hodak, G. V. Harland, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 607.

D. Martino, H. Willigen, M. Spitler, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 8914-8919

Mataga, N.; Shibata, Y.; Chosrowjan, H.; Yoshida, N.; Osuka, A. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 4001-4004.

R. Mason, G.A. Williams, P.E. Fielding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1979) 676.

Mason, T.J.; Lorimer, J.P.; Bates, D.M.; Zhao, Y. *Ultrasonics Sonochem.* 1994, 1, S91.

Z. Mehrdad, C. Schweitzer, R. Schmidt, *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 228.

G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, E. García-López, L. Palmesano, M. Schiavello. *J. Catal.* 2003, 217, 334.

G. Merenyi, J. Lind, T. E. Eriksen, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2320.

K. Mizuseki, C. Niimura, R.V. Majumder, A. A. Belosludov, Farajian, Y. Kwazoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 406

A. Molinari, R. Amadelli, L. Antolini, A. Maldotti, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 521.

J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6557.

C. Moser, J. Keske, K. Warncke, R. Farid, P. Dutton, *Nature* 335 (1992) 796.

J. E. Moser, M. Grätzel, *Chem. Phys.* 176 (1993) 493.

Moser, J. E.; Grätzel, M. *Chimia* 1998, 52, 160.

K.K. Mothilal, J.J. Inbaraj, R. Gandhidasan, R. Murugesan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162 (2004) 9–16.

R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes*; Wiley: New York, 1969.

K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto, S. Murasawa. *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 27.

Nakamura, M. *Coord. Chem. ReView.* 2006, 250, 2271-2294.

Md. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta*, 73 (1990) 1788.

Md. K.Nazeeruddin,; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382.

Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, D. Wöhrlé, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth, N. Trombach, J. Porphyr. Phthalocyan. 3 (1999) 230.

Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, and M. Gratzel, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 8981-8987.

M. Nazeeruddin, F. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 16835-16847

M. D. Newton, Chem. Rev. 1991, 91, 767.

A. F. Nogueira, L. F. Furtado, A. L. Formiga, M. Nakamura, K. Araki, H. Toma, Inorg. Chem. (Commun.) 43 (2004) 396.

Y. Nosaka, Y. Yamashita, H. Fukuyama, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 5822-5827

F. Odobel, E. Blart, M. Lagree, M. Villieras, H. Boujtita, N. El Murr, S. Caramori, C. A. Bigozzi, J. Mater. Chem. 2003, 13, 502

A. Ogunsipe, T. Nyokong. J. Mol. Struct. 2004, 689, 89

K. M. Oliveira, M. Trsic, J. Mol. Struct.: THEOCHEM 539 (2001) 107

G.E. O'Keefe, G.J. Denton, E.J. Harvey, R.T. Phillips, R.H. Friend, H.L. Anderson, J. Chem. Phys. 104 (1996) 805.

B. O'Regan, M. Gratzel, Nature 353 (1991) 737.

O'Shea, K. E.; Pernas, E.; Saiers, J. Langmuir 1999, 15, 2071- 2076.

J. Pan, G. Benkő, Y. Xu, T. Pascher, L. Sun, V. Sundström, T. Polivka, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 13949-13957.

E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Pramauro, O. Zerbinati, M. L. Tosato, Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 1559.

P. Persson, M. J. Lundqvist, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 11918-11924

G. Ramakrishna, H. N. Gosh. J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 7000.

G. Ramakrishna, H. Ghosh, A. K. Singh, D. K. Palit, J. Mittal, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 12786-12796

- G. Ramakrishna, S. Verma, D. Amilan Jose, D. Krishna Kumar, A. Das, D. K. Palit, H. N. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 9012-9021
- K. T. Ranjit, I. Willner, S. Bossmann, A. Braun, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 9397-9403.
- J. W. Readman, T. A. Albanis, D. Barcelo, S. Galassi, J. Tronczynski, G. P. Gabrielides, *Mar. Pollut. Bull.*, 26 (1993) 613
- J. M. Rehm, G. L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser, M. Gratzel. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9577.
- T. Z. Ren, Z.Y. Yuan, B. L. Su *Chem. Phys. Letters* 374 (2003) 170–175.
- H. Rensmo, S. Lunell, H. Siegbahn. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 111 (1998) 117-122
- A. Rios-Escudero, G. Estiv, J. Costamagna, G. Cárdenas-Jirón, *J. Coord. Chem.* 2003, 56, 1257
- J. Rodriguez, C. Kirmaier, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* 111 _1989.6501
- M. Rodriguez, Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, Ph. D. Thesis, Universitat de Barcelona, Barcelona, 2003.
- J. E. Rogers, K. A. Nguyen, D. C. Hufnagle, D. G. McLean, W. Su, K. M. Gossett, A. R. Burke, S. A. Vinogradov, R. Pachter, P. A. Fleitz *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 11331-11339.
- C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, P. Ballone, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 8914.
- E. San Román, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1996, 102, 109.
- W. R. Scheidt, W. Dow, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1101.
- M. A. Schiavon, L. Iwamoto, A. Ferreira, Y. Iamamoto, M. Zanoni, M. Assis. *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 458.
- P. F. Schwarz, N. J. Turro, S. H. Bossmann, A. M. Braun, A. Abdel, H. Dürr, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 7127.
- C. Schweitzer, Z. Mehrdad, A. Noll, E.-W. Grabner, R. Schmidt, 2003, 107, 2192.
- N. Serpone, *Res. Chem. Intermed.* 20 (1994) 953.

- S. A. Sibilina, S. Hu, C. Piffat, D. Melamed, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1013.
- M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J. M. Chovelon, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2006) 279.
- L. D. Sparks, C. J. Medforth, M. S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 581.
- R. M. Strat; Maroncelli, *M. J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12981
L. Sun, J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4127.
- H. M. Swartz, R. B. Clarkson. *Phys Med Biol* 1998; 43:1957-1975.
- Y. Tachibana, J. E Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 20056.
- Y. Tachibana, S. Haque, I. Mercer, J. R. Durrant, D. R. Klug, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1198.
- Y. Tachibana, I. V. Rubtsov, I. Montanari, K. Yoshihara, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 142 (2001) 215–220.
- Tachibana, Y.; Hara, K.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Chem. Mater.* 2002, 14, 2527.
- C.D. Tait, D. Holten, M. Gouterman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6653.
- T.A. Temofonte, K.F. Schoch, *J. Appl. Chem.* 65 (1989) 1350.
- K. Toshifumi, I. Atsushi, S. Seiji. *Tetrahedron*, 2005; 61: 4881-4899.
- Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P.; Graetzel, M. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 1300.
- Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Mcevoy, A. J.; Gratzel, M. *Surf. Sci.* 1987, 189, 823.
- H. Von Gersdoff, M. Hubber, H. Schubert, D. Niethammer, B. Kirste, M. Plato, K. Möbius, H. Hurreck, R. Walker, F. A. *Chem. Rev.* 2004, 104, 589-616.
- Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 15397-15409.
- F. Watson, A. Marton, A. M. Stux, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11680.
- E. Wegner, A. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 394.

- D. Wohrle, D. Meissner, *Adv Mater.* 3 (1991) 129.
- S. Yan, Y. Prieskorn, Y. Kim, J. Hupp. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10871.
- Yanagida, M.; Singh, L. P.; Sayama, K.; Hara, K.; Katoh, R.; Islam, A.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; Nazeeruddin, Md. K.; Q. Yao, F. Meng, F. Li, H. Tian, C. Huang, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 1048–1053
- K. S. Yao, D. Y. Wang, C. Y. Chang, K. W. Weng, L. Y. Yang, S. J. Lee, T. C. Cheng, C. C. Hwang, *Surf. Coat. Techn.* 202 (2007) 1329.
- H. Z. Yu, J. S. Baskin, B. Steiger, C. Z. Wan, F. C. Anson, A. H. Zewail, *Chemical Physics Letters* 293(1998) 1–8.
- J. C. Yu, J. Lin, D. Lo, S. Lam, *Langmuir*, 2000, 16, 7304.
- J. Yu, J. Chen, C. Li, X. Wang, B. Zhang, H. Ding *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 2781-2783
- S. F. Yuan, Z. R. Chen, *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 2582-2585
- J.H. Zagal, M.J. Aguirre, L. Basaez, J. Pavez, L. Padilla, A. Toro-Labbe, in: R.R. Adzic, F.C. Anson, K. Kinoshita (Eds.), *Oxygen Electrochemistry, The Electrochemical Society Proceedings Series*, vol. 89, 1995, p. 95.
- Zhang, X.; Zhang, Y.; Jiang, J. *Spectrochim. Acta* 2004, 60A, 2195.
- X. Zhang, Y.X. Zhang, J.Z. Jiang, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 673 (2004) 103.
- X. Zhang, Z.Q. Liu, N. Sheng, J.Z. Jiang, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 775 (2005) 179.
- W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 153-157.

