DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL POR TiO₂ Y TiO₂/Pt SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINAS . METÁLICAS

GILMA GRANADOS OLIVEROS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA POSGRADO EN QUÍMICA BUCARAMANGA 2004

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL POR TiO₂ Y TiO₂/Pt SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINAS METÁLICAS

GILMA GRANADOS OLIVEROS

Tesis de Grado como requisito para optar el título de Magíster en Química

Director: Dr. EDGAR PÁEZ MOZO Codirector: Dr. FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA POSGRADO EN QUÍMICA BUCARAMANGA 2004

A Dios; A mis padres, Alfonso y Gilma; A mis hermanos, Francia, Laura y Alfonso; Por estar siempre conmigo.

AGRADECIMIENTOS

A Colciencias y a la División de Investigaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander, por su aporte financiero. Al Dr. Edgar Páez y al Dr. Fernando Martínez, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo. A CIBIMOL, de la Universidad Industrial de Santander, por los análisis cromatográficos. Al laboratorio de Catálisis de la Universidad de Poitiers, Francia, por los análisis Raman y BET. A los profesores y compañeros del CICAT por su colaboración; y muy especialmente, a *Carlos Alberto Páez Martínez*, protagonista anónimo de esta obra.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. ESTADO DEL ARTE	20
2. PARTE EXPERIMENTAL	38
2.1 REACTIVOS	38
2.2 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR	39
2.2.1 Síntesis de Tetracarboxiftalocianina de Zn(II) y Co(II)	39
2.2.2 Fotodeposición de platino sobre TiO ₂ .	40
2.2.3 Anclaje de las TcPcMs a la superficie del TiO_2	40
2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS TCPCMS LIBRES Y	
ANCLADAS	41
2.4 FOTORREACTOR Y FUENTE DE LUZ.	42
2.5 PROCEDIMIENTOS DE IRRADIACIÓN Y ANÁLISIS.	43
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.	45
3.1.1 Síntesis y Caracterización de las TcPcMs libres	45
3.1.1 Caracterización de las TcPcMs ancladas	49
3.1.2 Cuantificación de la cantidad de TcPcM anclada sobre el TiO ₂ .	51
3.1.3 Determinación del área superficial de los sistemas anclados.	52
3.2 FOTODEGRADACIÓN DEL FENOL POR TcPcM/TiO ₂	53
3.2.1 Efecto de la cantidad de sensibilizador anclado sobre el TiO_2 en la	

degradación del fenol	57
3.2.2 Efecto de la fotodeposición del platino sobre el TiO ₂ sensibilizado en	
la degradación del fenol	60
4. CONCLUSIONES	64
5. RECOMENDACIONES	65
6. BIBLIOGRAFÍA	66
APÉNDICE	72

LISTA DE TABLAS

	Pag
<i>Tabla 1.</i> Asignaciones de las frecuencias características de resonancia Raman de las TcPcMs libres.	48
<i>Tabla 2.</i> Área superficial BET para el TiO ₂ puro y modificado.	53

LISTA DE FIGURAS

	Pag
<i>Figura 1.</i> Representación esquemática de la excitación del TiO_2 por radiación UV.	21
<i>Figura 2.</i> Mecanismo de excitación del TiO_2 y su interacción con O_2 y compuestos orgánicos.	22
<i>Figura 3.</i> Captura de electrones de la banda de conducción del TiO_2 por depósitos de platino.	23
<i>Figura 4.</i> Conversión de luz a energía eléctrica por TiO ₂ sensibilizado.	26
<i>Figura 5</i> . Representación esquemática de la fotosensibilización del TiO ₂ .	28
<i>Figura 6.</i> Anclaje de la TcPcM(II) a la superficie del TiO ₂ .	31
<i>Figura7.</i> Esquema representativo de la síntesis de las tetracarboxiftalocianinas de Zn^{II}	39
<i>Figura 8.</i> Esquema de la TcPcM anclada sobre el TiO ₂ .	41
Figura 9. Esquema del fotorreactor.	42
<i>Figura 10</i> . Espectro de absorción de TcPcM en ácido sulfúrico concentrado.	45

<i>Figura 11.</i> Espectro FT-IR de las tetracarboxiftalocianinas de Co ^{II} y Zn ^{II} .	46
<i>Figura 12.</i> Espectro de Resonancia Raman de TcPcCo y TcPcZn.	47
<i>Figura 13.</i> Espectro de reflectancia difusa del TiO_2 puro, TiO_2/Pt y TiO_2 funcionalizado con TcPcM.	49
<i>Figura 14.</i> FT-IR del TiO ₂ y TiO ₂ funcionalizado con TcPcM.	50
<i>Figura 15.</i> Espectro de Resonancia Raman del TiO ₂ , TcPcZn/TiO ₂ y TcPcCo/TiO ₂ .	50
<i>Figura 16.</i> Espectro de absorción UV/vis de los sensibilizadores a diferentes concentraciones en ácido sulfúrico concentrado.	51
<i>Figura 17.</i> Cuantificación de la cantidad absorbida de TcPcCo sobre la superficie de TiO_2 .	52
<i>Figura 18.</i> Concentración del fenol vs tiempo de irradiación a diferentes cargas de TiO ₂ , bajo irradiación a $\lambda > 430$ nm.	54
<i>Figura 19.</i> Representación de la interacción de la luz incidente y partículas del fotocatalizador.	55
<i>Figura 20.</i> Fotodegradación del fenol en función del tiempo a diferentes cargas de catalizador funcionalizado con TcPcM bajo irradiación con luz	
visible (λ >430 nm).	56

Figura 21. Dependencia de la eficiencia fotónica en la degradación del

fenol por variación de la concentración del fotocatalizador.	57
<i>Figura 22.</i> Efecto de la variación de la cantidad de TcPcM anclada sobre el TiO_2 en la velocidad de degradación del fenol.	58
<i>Figura 23.</i> Eficiencia fotónica de la degradación del fenol en función de la variación de la cantidad de TcPcM anclada sobre el TiO ₂ bajo irradiación con $\lambda > 430$ nm.	59
<i>Figura 24.</i> Efecto de la platinización del TiO_2 sensibilizado en la degradación del fenol en función del tiempo inducida por luz visible.	60
<i>Figura 25.</i> Efecto de la platinización del TiO_2 sensibilizado en la eficiencia fotónica de la degradación del fenol inducida por luz visible.	61
<i>Figura 26.</i> Comparación del efecto de la platinización en la degradación de diferentes sustratos orgánicos	62
<i>Figura 27.</i> Efecto de la platinización en los procesos de sensibilización del TiO ₂ .	63

LISTA DE APÉNDICE

	Pag
Apéndice 1. Determinación del flujo fotónico	72
Apéndice 2. Determinación del Fenol	75
Apendice 3. Curvas de calibración de TcPcM en ácido sulfúrico	
concentrado	76

ABREVIATURAS

e _{BC}	Electrones en la banda de conducción
$h^+_{\rm BV}$	Huecos en la banda de valencia
>TiOH	Superficie hidroxilada
TcPcM	Tetracarboxi ftalocianina metálica
TcPcMs	Tetracarboxi ftalocianina metálicas
MPc	Ftalocianina metálica
Pc	Ftalocianina sin metal
*TcPcM	Tetracarboxi ftalocianina metálica excitada
TcPcM/TiO ₂	Tetracarboxi ftalocianina metálica soportada sobre TiO ₂
TcPcM*/TiO ₂	Tetracarboxi ftalocianina metálica excitada soportada sobre TiO ₂
TcPcM/TiO ₂ /Pt	Tetracarboxi ftalocianina metálica soportada sobre TiO2 platinizado
$^{1}O_{2}$	Oxígeno singulete
ko	Constante de velocidad inicial
\mathbf{k}_{iny}	Contante de velocidad de inyección de electrones
O_2^{-}	Radical superóxido
HOO ⁻	Radical hidroperóxido
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
ms	Milisegundo
fs	Femtosegundo
ps	Picosegundo
ns	Nanosegundo
COO	Grupo carboxilo
SO ₃ ⁻	Grupo sulfónico
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
НОМО	Orbital molecular más alto ocupado

 ν Frecuencia λ Longitud de onda Φ Rendimiento cuántico η Eficiencia fotónica

TÍTULO: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL POR TiO₂ Y Pt/TiO₂ SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINAS METÁLICAS^{*}

AUTORES: GRANADOS OLIVEROS, Gilma; MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando; ** PÁEZ MOZO, Edgar **

PALABRAS CLAVES: TiO₂, ftalocianinas metálicas, platino, fenol, luz visible.

DESCRIPCIÓN: En este trabajo se investigó una aplicación de la fotocatálisis del TiO₂ sensibilizado. La funcionalización de la superficie del TiO₂ con tetracarboxiftalocianina de Zn(II) y Co(II) mostró ser una alternativa valiosa para aumentar la capacidad oxidativa del semiconductor en la región visible manifestándose en la degradación del fenol (sustrato modelo). La eficiencia fotónica de la oxidación del sustrato para TcPcCo10%/TiO₂ y TcPcZn10%/TiO₂ fue 0.043 y 0.033, respectivamente; manteniendo un flujo de fotones incidente constante y controlado (I_o = 3.52 µEinsteinL⁻¹s⁻¹ en el rango de longitud de onda de 430-560 nm,). El alto grado de mineralización del fenol se llevó a cabo por la transferencia de electrones desde el sensibilizador excitado a la banda de conducción (BC) del semiconductor. Según la literatura, estos electrones pueden interactuar con el oxígeno molecular formando el anión radical superoxo, especie conocida por su alta capacidad oxidativa. Un incremento dramático en la fotooxidación del fenol fue observado cuando los sistemas TcPcM/TiO₂ se modificaron con depósitos de platino. Este efecto se debe, a la efectividad del platino para atrapar los electrones de la BC aumentando la probabilidad de formar radicales. La confirmación de la degradación del sustrato orgánico se realizó cuantificando el CO₂ producido, obteniéndose 1.95 mol CO₂/mol sustrato para TcPcZn/TiO₂/Pt y 3.5 mol CO₂/mol sustrato para TcPcCo/TiO₂/Pt.

^{*} Tesis de grado de Maestría en Química

^{**} Director de tesis. Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

TITLE: PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF THE PHENOL BY TiO₂ AND Pt/TiO₂ SENSITIZED WITH METALLOPHTHALOCYANINES*

AUTHORS: GRANADOS OLIVEROS, Gilma; MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando; ** PÁEZ MOZO, Edgar **

KEY WORDS: TiO₂, metallophthalocyanines, platinum, phenol, visible light.

DESCRIPTION: In this work, we investigated an application of the photocatalysis of the sensitized TiO₂. The modification of the TiO₂ surface with tetracarboxiphthalocyanine of Zn(II) and Co(II) showed to be an alternative to extent the oxidative capacity of the semiconductor to the visible spectral region. The photonic efficiency of the degradation of the phenol (substrate model) by TcPcCo10%/TiO₂ and TcPcZn10%/ TiO₂ were 0.043 and 0.033 respectively; with an photonic flux constant and controlled (I_o = 3.52 μ EinsteinL⁻¹s⁻¹ in the 430-560 nm range). According to the literature, these electrons react with the molecular oxygen to form the superoxide radical anion, which has high oxidative capacity. The enhanced activity of the photocatalysts for the oxidation of the phenol is attributed to the injecting electrons from the photoexcited sensitizer to the conduction band of the semiconductor. Photodeposition of platinum on the TcPcM/TiO₂ systems drastically enhanced the degradation rate of phenol. This effect is due to the fact that electron trapping in Pt increasing the probability of the generation of radicals with the oxygen molecular. The confirmation of these results was realized quantifying the CO2 Produced, which was 1.95 mol CO₂/mol substrate to TcPcZn/TiO₂/Pt and 3.5 mol CO₂/mol substrate to TcPcCo/TiO₂/Pt.

^{*} Tesis de grado de Maestría en Química

^{**} Director de tesis. Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

INTRODUCCIÓN

La oxidación fotocatalítica con TiO₂ es una prometedora opción en la remediación ambiental y ofrece la posibilidad de desarrollar un sistema catalítico con la capacidad de operar con luz solar y oxígeno molecular. Sin embargo, el restringido rango espectral ($\lambda < 380$ nm) en que opera el TiO₂ ha motivado la creación de sistemas que aprovechan, de una mejor forma, la abundante energía lumínica que llega a la superficie terrestre y, por consiguiente, llevan a cabo la efectiva degradación de sustratos orgánicos.

Para cumplir con esta meta, se han diseñado diferentes sistemas basados en la modificación de la superficie del semiconductor con compuestos capaces de absorber luz visible para promover las transformaciones fotoredox. Estos compuestos se conocen, comúnmente como fotosensibilizadores. Inicialmente, fueron aplicados en la construcción de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía lumínica en corriente eléctrica¹. En estos sistemas el fotosensibilizador, realiza la misma función que la clorofila en las plantas: absorbe la luz solar incidente y aprovecha la energía lumínica para inducir una reacción de transferencia de electrones. En lugar de la membrana lipídica en las plantas verdes, el TiO₂ actúa como un soporte para el sensibilizador y funciona como un aceptor y conductor electrónico.^{2,3} Así, estos interesantes dispositivos han servido de inspiración en la creación de fotocatalizadores aplicados en el delicado problema de la remediación ambiental.

Las ftalocianinas metálicas, gracias a su estabilidad química y térmica y que tienen grupos cromóforos que absorben en la región visible del espectro, ofrecen la

¹ Bisquert, J.; Zaban, A.; Salvador, P. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 8774

² O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature, **1991**, 353, 737.

³ Hagfeldt, M.; Grätzel, M, Chem. Rev. 1995, 95, 49.

posibilidad de ser aplicadas como fotosensibilizadores y por consiguiente, de funcionacionalizarlas con la superficie del TiO_2 si están sustituidas por grupos (por ejemplo, COOH, SO₃) capaces de formar enlaces fuertes, en condiciones apropiadas, con los grupos OH de la superficie del semiconductor.

Por otro lado, el tiempo de vida del estado excitado de las ftalocianinas metálicas está influenciado por la naturaleza del metal central. Algunos investigadores⁷⁷, en solución, han encontrado, por ejemplo, que ftalocianinas de Zn (metal diamagnético) con largo tiempo de vida en el estado excitado presentó mayor eficiencia en los procesos de sensibilización, en comparación con metales paramagnéticos; sin embargo quedaron inactivas al poco tiempo de irradiación. Otros investigadores⁴ encontraron, que aunque las ftalocianinas de cobre (metal paramagnético) no mostraron una eficiencia más alta que los complejos de zinc, presentaron gran estabilidad con largos tiempos de irradiación. De esta forma, es interesante aplicar sensibilizadores con diferentes propiedades magnéticas en reacciones fotorredox y determinar si es posible encontrar, posiblemente, diferentes comportamientos en la transformación de sustratos.

En este trabajo, la funcionalización de la superficie del TiO₂ con tetracarboxiftalocianina de Zn(II) y Co(II) (TcPcM) mostró ser una alternativa valiosa para aumentar la capacidad oxidativa del semiconductor en el visible. La disminución de la concentración del fenol (molécula modelo) se usó como una reacción prueba para evaluar la actividad del fotocatalizador bajo irradiación con λ > 430 nm. La mayor eficiencia fotónica de la fotooxidación del fenol se obtuvo para el catalizador TcPcCo10%/TiO₂ comparado con TcPcZn10%/TiO₂ (0.043 y 0.033, respectivamente) mientras que para el semiconductor puro la eficiencia fue igual a cero. El alto grado de degradación fotocatalítica del fenol puede ser explicado, según la literatura^{5,6}, por el fenómeno, que realizan los fotocatalizadores, de transferencia de

⁴ Xu, Y.; Chen, Z. Chem. Letters, 2003, 32, 592.

⁵ Hoffmann, M. Martin, S. Choi, W. Bahnemann, D. Chem. Rev, 1995, 95, 69

electrones desde el nivel LUMO de la ftalocianina a la banda de conducción del semiconductor llevando a la formación de radicales superóxido, especies capaces de oxidar sustratos orgánicos.

Un incremento significativo en la fotooxidación del fenol fue observado cuando el TiO₂ funcionalizado con ftalocianinas metálicas, se modificó, además, con depósitos de platino. El aumento obtenido de la actividad de los fotocatalizadores, está de acuerdo con lo propuesto por la literatura,^{7,8} donde sugieren que gracias a la efectividad del Pt para atrapar los electrones, se incrementa la probabilidad de interacción de los electrones de la banda de conducción con el oxígeno molecular para formar de especies oxidativas y por consiguiente, disminuir la posible promoción de los electrones con el estado fundamental del sensibilizador.

⁶ Fox, M. A.; Dulay, M. T. Chem. Rev. **1993**, 93, 341.

⁷ Linsebigler, A. Lu, G. Yates, J. Chem. Rev. 1995, 95, 735

⁸ Siemon, U. Bahnemann, D. Testa, J. Rodríguez, D. Bruno, N. Litter, M. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **2002**, *148*, 247.

1. ESTADO DEL ARTE

La descomposición oxidativa de sustratos orgánicos e inorgánicos por medios fotocatalíticos empleando oxígeno molecular y energía solar para llevar a cabo procesos redox, es uno de los grandes retos de la tecnología, hoy en día, para la descontaminación de aguas residuales y purificación del aire.^{5,6, 9, 10} En estas reacciones se han empleado especialmente semiconductores de la familia de óxidos metálicos (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃), sulfuros (ZnS, CdS)y selenuros,^{3,11,12,13} pero tal vez el dióxido de titanio ha sido el que mayor número de aplicaciones presenta debido a su alta eficiencia, estabilidad química e inactividad biológica.^{4,7,14}

Las propiedades fotocatalíticas de semiconductores como el TiO₂ se deben principalmente a su estructura electrónica, la cual se caracteriza por tener una banda de valencia (BV) llena y una banda de conducción (BC) vacía, separadas entre sí por una energía equivalente a 3.2 eV (λ <380 nm). Cuando el TiO₂ es iluminado por fotones con una energía igual o mayor que la energía de interbandas del semiconductor, un electrón, , es promovido de la banda de valencia a la banda de conducción e⁻_{BC} dejando un hueco en la banda de valencia, h⁺_{BV} (figura 1). Estas especies (e⁻/h⁺) pueden recombinarse y disipar la energía en forma de calor, quedar atrapados en estados superficiales metaestables o finalmente reaccionar con moléculas donoras/aceptaras de electrones sobre la superficie del TiO₂.

⁹ Kamat, P. V. Chem. Rev. 1993, 93, 267

¹⁰ Ollis. D. F.; Al-Ekabi, H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elseiver, Amsterdam, 1993

¹¹ Rossetti, R.; Beck, S.; Brus, L. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 980

¹² Sclafani, A.; Palmisano, L.; Davi, E. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1991, 56, 113

¹³ Gravelle, S.; Langham, B.; Geisbrecht, B. J. Chem. Ed. 2003, 8, 911

¹⁴ Calvo, M.; Candal, R.; Bilmes, S. Environm. Sci. Technol. 2001,35, 4132

Los radicales OH se forman por la interacción de los h_{BV}^+ con el agua o con los grupos OH de la superficie del sólido (>TiOH); a su vez los e_{BC}^- pueden reaccionar con el oxígeno presente originando especies oxigenadas muy inestables ($^{-}O2$, HO_2 , ^{-}OH)¹⁵ y por consiguiente, dar inicio a la oxidación avanzada de una amplia variedad de hidrocarburos alifáticos^{1,16,17,18} y aromáticos, ^{1,2,3,19,20,21,22} produciendo CO₂, H₂O y ácidos inorgánicos⁴ (figura 2).



Figura 1. Representación esquemática de la excitación del TiO₂ por radiación UV.

La rápida recombinación del par electrón/hueco fotogenerado es una desventaja de los sistemas catalíticos que operan con luz solar y oxígeno molecular debido a la disminución de la velocidad de oxidación de los sustratos. Para evitar este efecto, la modificación de la superficie del TiO₂, por ejemplo con depósitos de metales

¹⁵ Perkins, C.; Henderson, M. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 3856

¹⁶ Liao, L-F.; Wu, W.; Chen, C.; Lin, J. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 7678

¹⁷ Zhang, Y.; Xiong, G.; Yao, N.; Yang, W.; Fu, X. Catal. Today, 2001, 68, 89

¹⁸ El-Morsi, T.; Budakowski, W.; Abd-El-Aziz, A.; Friesen, K. Environm. Sci. Technol. 2000, 34, 1018.

¹⁹ Muggli, D.; Ding, L. Appl. Catal. B: Environ. 2001, 32, 181

²⁰ Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch, M. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 309

²¹ Li, X.; Cubbage, J.; Tetzlaff, T. Jenks, W. J. Org. Chem. 1999, 64, 8509

²² Li, X.; Cubbage, J.; Tetzlaff, T. Jenks, W. J. Org. Chem. 1999, 64, 8536

nobles,^{23,24,25} ha mostrado ser una herramienta útil en el incremento de la actividad fotocatalítica del semiconductor en la región UV del espectro.



Figura 2. Mecanismo de excitación del TiO₂ y su interacción con O₂ y compuestos orgánicos.

Por ejemplo, Ohtani et al.²⁶ encontraron que la deshidrogenación fotocatalítica de 2propanol se incrementó drásticamente con depósitos de Pt (0.3%) sobre el TiO₂. Chen et al.²⁷ observaron un incremento en la velocidad de oxidación del metanol sobre TiO₂ platinizado comparado con el TiO₂ puro. De igual forma, Hufschmidt et al.²⁸ incrementaron significativamente la eficiencia fotónica de la mineralización del

²³ Einaga, H.; Futamura, S.; Ibusuki, T. Environm. Sci. Technol. 2001, 35, 1880

²⁴ Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 11439.

²⁵ Chen, S.; Luo, S. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 547.

²⁶ Ohtani, B.; Iwai, K. Nishimoto, S. Sato, S. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 3349

²⁷ Chen, J.; Ollis, D.; Rulkens, W.; Bruning, H. Water Res. 1999, 33, 661

²⁸ Hufschmidt, D.; Bahnemann, D.; Testa, J.; Emilio, C.; Litter, M. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002, 148, 223.

4-clorofenol en un 50% por medio de la platinización del TiO₂. Gan et al.²⁹, Linsebigler et al.³⁰ y otros^{8,31,32,33,34,35} sugirieron que el incremento de la actividad fotocatalítica del TiO₂ modificado con depósitos de platino, se debe a que en la interfase metal-semiconductor se forma un barrera de potencial (conocida como barrera de Schottky), la cual dificulta el regreso del electrón a su estado original evitando la recombinación del par electrón/hueco. Por consiguiente, se incrementa el tiempo de vida de los electrones en la BC ($\approx 1 \mu s$) y la facilidad de interacción de los posibles huecos y electrones generados con los reactantes adsorbidos sobre la superficie del TiO₂. Así, los electrones atrapados en el platino interaccionan con mayor probabilidad con el oxigeno molecular llevando a cabo la oxidación fotocatalítica del sustrato orgánico.



Figura 3. Captura de electrones de la banda de conducción del TiO₂ por depósitos de platino²⁸

Por otro lado, la actividad fotocatalítica del TiO_2 se restringe a longitudes de onda correspondientes a la región UV limitando el efectivo uso de la energía solar

²⁹ Gan, S.; Liang, Y.; Baer, D.; Sievers, M.; Herman, G.; Peden, C. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 2412.

³⁰ Linsebigler, A.; Rusu, C.; Yates, J. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 5284

³¹ Park, H.; Choi, W. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 3885

³² Ozer, R.; Ferry, J. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 3242.

³³ Kim, S.; Choi, W. J. Phys. Cem. B 2002, 106, 13311

³⁴ Kamat, P. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 7729

³⁵ Lee, J.; Park, H.; Choi, W. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 5462.

(alrededor del 3-5% de la energía que llega a la superficie terrestre).³⁶ En la búsqueda de un mejor aprovechamiento de la energía lumínica, la fotosensibilización del TiO₂ es una propuesta potencial y efectiva para extender la absorción de luz y capacidad oxidativa del TiO₂ en la región visible del espectro. Además, de mejorar eficiencia de costos, ofrece la ventaja de transformar compuestos orgánicos e inorgánicos evitando la formación de subproductos altamente tóxicos, tales como dioxinas, dibenzofuranos e hidrocarburos policlorados.³⁷

Para sensibilizar el TiO₂ en la región visible, se han propuesto diversos sistemas basados en la modificación del sólido por medio de compuestos capaces de absorber luz a $\lambda > 400$ nm. Uno de estos sistemas consiste en el acoplamiento del TiO₂ con semiconductores que requieren de menor energía para excitarse (CdS ≈ 2.5 eV, PbS ≈ 0.4 eV) y son capaces de promover reacciones redox por irradiación con luz visible.³⁸ Lettmann et al³⁹ desarrollaron una técnica por medio de la cual se modificó el TiO₂ con diferentes óxidos (como WO₃ y SnO₂) para la degradación efectiva del 4-clorofenol con luz visible, además, no observaron actividad fotocatalítica de los óxidos solos. Kang et al⁴⁰ modificaron el TiO₂ con CdS para disminuir la brecha de energía del TiO₂ y mejorar su respuesta en el visible; sin embargo, la principal desventaja de este sistema fue la fotocorrosión del CdS con incrementos del tiempo de irradiación.

Otro método que, además de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ en el visible, disminuye la recombinación del par electrón/hueco es el dopaje del sólido con algunos metales de transición^{41,42} (por ejemplo Fe³⁺ y V⁴⁺). Estos sistemas se han

³⁶ Ranjit, K.; Willner, I.; Bossmann, S. J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 9397

³⁷ Vidnogopal, K.; Wynkoop, D.; Kamat, P. Environm. Sci. Technol. 1996, 30, 1660

³⁸ Schmelling, D. Gray, K. Kamat, P. Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 2547

³⁹ Lettmann, C. Hinrichs, H. Maier, W. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3168

⁴⁰ Kang, S. Han, H. jim, K. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1999, 125, 119

⁴¹ Paola, A. Marci, C. Palmisano, L. Schiavello, M. Uosaki, K. Ikeda, S. Ohtani, B. J. Phys. Chem. B, **2002**, 106, 637

⁴² Cones, J. Soria, J. Augugliaro, V. Palmisano, L. in Fox, A. Dulay, M. Chem. Rev. 1993, 93, 341

aplicado efectivamente en la fotoreducción del CO_2^{43} (produciendo ácido glioxílico, ácido fórmico, ácido acético y formaldehido) mientras que en la fotooxidación de sustratos orgánicos en soluciones acuosas, no ha mostrado el incremento esperado en la actividad fotocatalítica.⁴⁴ Desde el punto de vista químico, este dopaje equivale a la introducción de sitios defectuosos, tales como Ti³⁺, dentro de la red cristalina del semiconductor, así, la densidad de huecos aumenta, incrementando por tanto la formación de radicales OH.

La funcionalización de la superficie del TiO₂ con colorantes es otra alternativa para aumentar la sensibilidad del semiconductor en el rango visible. Los estudios de fotosensibilización a nivel ambiental se han aplicado en la degradación de un gran número colorantes (por ejemplo, ácido azul 80,⁴⁵ Sulforhodamina-B 9,⁴⁶ Squarylium cyanine,⁴⁷ entre otros) presentes en aguas de desecho de la industria textil. Estos trabajos son interesantes, ya que los colorantes además de proveer un color no deseado al agua, también, pueden originar subproductos a través de oxidación, hidrólisis u otras reacciones químicas que tienen lugar en fase acuosa. La degradación se lleva a cabo sobre el TiO₂ donde el colorante orgánico sirve como sensibilizador y sustrato al mismo tiempo.

Recientemente, la fotosensibilización del TiO₂ por medio de complejos coloreados metálicos se ha aplicado en la construcción de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía lumínica en corriente eléctrica¹. En estos sistemas el complejo metálico, realiza la misma función que la clorofila en las plantas: absorbe la luz solar incidente y aprovecha la energía lumínica para inducir una reacción de transferencia de electrones. En lugar de la membrana lipídica en las plantas verdes, el TiO₂ actúa

⁴³ Wong, W.; Malati, M. Sol. Energy, 1986, 36, 163

⁴⁴ Marci, G.; Palmisano, L.; Sclafani, A.; Venecia, A.; Campostrini, R.; Carturan, G. J. Chem. Soc. Farad. Trans. **1996**, *92*, 819.

⁴⁵ Bianco, A.; Baiocchi, C.; Pramauro, E.; Savarino, P.; Augugliaro, V.; Marci, G.; Palmisano, L. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*

⁴⁶ Liu, G.; Li, X.; Zhao, J. Environm. Sci. Technol., 2000, 34, 3982

⁴⁷ Wu, T.; Lin, T.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N.; *Environm. Sci. Technol*, **1999**, *33*, 1379

como un soporte para el sensibilizador y funciona como un aceptor y conductor electrónico^{3,48}.

La figura 4 muestra como el sensibilizador, S, adsorbido sobre la superficie del TiO₂, cuando es fotoexcitado, S*, transfiere un electrón al semiconductor. El electrón puede recombinarse con el estado fundamental del sensibilizador, S, o en su defecto ser transferido al contraelectrodo (conductor electrónico) para así generar la corriente electrónica. La solución electrolítica contiene el par redox I^{-}/I_{3}^{-} , encargado de donar electrones al sensibilizador oxidado y por consiguiente, de incrementar el tiempo de vida de las celdas solares.^{49,50}



Figura 4. Conversión de luz a energía eléctrica por TiO₂ sensibilizado.

Para la construcción de estas celdas solares se han desarrollado diferentes (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) sensibilizadores, tales como derivados de Ru(II), ^{51, 52, 53, 54} Fe^{II}(CN)₆⁴⁻, ⁵⁵ derivados de hemicianinas, ^{56, 57, 58, 59} complejos

⁴⁸ O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature, **1991**, 353, 737

⁴⁹ Tachibana, Y.; Haque, S. Mercer, I.; Moser, J.; Lug, D.; Durrant, J. J. Phys. Chem. B 2001, 7424

⁵⁰ Benkö, G. Hilgendorff, M.; Yartsev, A.; Sundström, V. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 967

 ⁵¹ Cho, Y.; Choi, W.; Lee, C.; Hyeon, T.; Lee, H. *Environ, Sci. Technol.* 2001, *35*, 966
 ⁵² Yang, M.; Thompson, D.; Meyer, G.; Nazeeruddin, M.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* 1997. 1705

⁵³ Nazeeruddin, M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Murrer, B. Chem Commun. 1998, 719

polipiridínicos de renio,60 ftalocianinas,61,62 complejos derivados polipiridínicos de osmio(II), ⁶³ entre otros, los cuales han servido de inspiración de nuevos fotocatalizadores para aplicaciones ambientales. Por ejemplo, Iliev⁶⁴ estudió la influencia de óxidos metálicos (TiO2 y Al2O3) modificados superficialmente con ftalocianina sin metal central en la fotooxidación del fenol con luz visible. El autor reportó mayor actividad catalítica en el sistema Pc/TiO₂, en donde la oxidación del sustrato se realizó posiblemente por transferencia de electrones entre la ftalocianina y el semiconductor, mientras que en Pc/Al₂O₃ (soporte inactivo a la luz) la reacción se llevó a cabo por interacción directa entre la ftalocianina excitada y el oxígeno molecular. Recientemente, Cho et al⁵¹ redujeron fotocatalíticamente el tetracloruro de carbono por medio del complejo tris-(4,4'-2,2'-bipiridil)rutenio(II) soportado sobre TiO₂ e irradiación con luz visible. A diferencia del estudio de Iliev, la reducción del CCl₄, compite con el oxígeno molecular por los electrones provenientes de banda de conducción del TiO₂ para llevar a cabo la reacción.

El principio de la fotosensibilización del TiO₂ y los principales pasos de este proceso se muestran en la figura 5. Por fotoexcitación del compuesto sensibilizador (colorante), el nivel LUMO (orbital molecular vacío de menor energía) se puebla, subsecuentemente, un electrón se inyecta desde este nivel a la banda de conducción del TiO₂ (inyección de electrones; proceso 1). El electrón inyectado puede decaer al

⁵⁴ Hara, K.; Sugihara, H; Tachibana, Y.; Islam, A.; Katoh, R.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Murata, S.; Arakawa H. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2001, 145, 117

⁵ Khoudiakov, M.; Parise, A.; Brunschwig, B. J. Am. Chem. Soc. 2003

⁵⁶ Ehret, A.; Stuhl, L.; Spitler, M. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 9960

⁵⁷ Wang, Z.; Li, F.; Huang, C.; Wang, L.; Wei, M.; Jin, L.; Li, N. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 9676 ⁵⁸ Wuang, Z.; Li, F.; Huang, C. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 9210

⁵⁹ Savama, K.; Hara, K.; Mori, N.; Satsuki, M.; Suga, S.; Tsukagoshi, S.; Abe, Y.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Chem. Commun. 2000, 1173

⁶⁰ Asbury, J. Hao, E. Wang, Y. Lian, T. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 11957

⁶¹ He, J.; Benkö,G.; Korodi, F.; Polivka, T.; Lomoth, R.; Ákemark, B.; Su, L.; Hagfeldt, A. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4922

⁶² He, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.; Grenberg, H.; Korodi, F.; Sun, L.; Akermark, B. Langmuir, 2001, 17, 2743

⁶³ Sauvé, G.; Cass, M.; Doig, S.; Lauermann, I.; Pomykal, K.; Lewis, N. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 3488

⁶⁴ Iliev, V. J. Photochem. Photobiol. A: Chem 2002, 151, 195

nivel HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) del colorante (recombinación; proceso 2) y finalmente, los electrones en la banda de conducción del semiconductor migran a la superficie y reaccionan con el oxígeno molecular u otras moléculas aceptoras (proceso 3) dando origen a especies oxigenadas altamente reactivas responsables de los procesos de oxidación de sustratos orgánicos(proceso 4). En otras palabras, la banda de conducción del TiO₂ actúa como un mediador de la transferencia de electrones desde el sensibilizador a las moléculas aceptoras de electrones, permaneciendo inafectada la banda de valencia⁶⁵



Figura 5. Representación esquemática de la fotosensibilización del TiO₂

La inyección de electrones (proceso 1) compite con la relajación del estado excitado del colorante (proceso 5). Así, para que la inyección de electrones ocurra eficientemente, esta tiene que ser mucho mas rápida que el decaimiento unimolecular del estado excitado del colorante. Asbury et at⁶⁶ observaron mediante espectroscopia de absorción transitoria⁶⁷ que la velocidad de inyección de electrones es más rápida

⁶⁵ Hara, K.; Horiuchi, H.; Katoh, R.; Singh, L.; Sugihara, H.; Sayama, K.; Muarata, S.; Tachiya, M.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem B.* **2002**, *106*, 374

⁶⁶ Asbury, J.; Hao, E.; Wang, Y.; Ghosh, H.; Lian T. J. Phs. Chem. B 2001, 105, 4545

⁶⁷ Tachibana, Y.; Moser, J.; Grätzel, M.; Klug, D.; Durrant, J. J. Phys. Chem. 1996, 100, 20056

(<10 ps) que el decaimiento de luminiscencia del colorante (25 ns) y los procesos de recombinación ocurre muy lentamente, aproximadamente en el orden de milisegundos.^{68,69,70} posibilitando la transferencia de carga entre el semiconductor y el sensibilizador.

Para que la sensibilización del TiO₂ por colorantes sea efectiva, el sistema debe cumplir con ciertos requisitos teóricos: i) El orbital molecular LUMO del colorante debe tener una energía más alta que la banda de conducción del semiconductor para facilitar la invección de electrones, ii) el colorante debe unirse fuertemente a la superficie del semiconductor para inyectar los electrones en la banda de conducción del TiO₂, iii) la recombinación de carga entre el electrón inyectado y el colorante oxidado debe ser lenta para promover las reacciones redox en la superficie del catalizador y iv) el colorante debe ser químicamente estable para largos tiempos de exposición a la luz solar.⁶¹

Desde este punto de vista, las ftalocianinas metálicas pueden ser las más apropiadas debido a su estabilidad química, lumínica y térmica, tienen grupos cromóforos altamente absorbentes dentro del espectro solar, sus potenciales redox pueden variar según el metal central del macrociclo y tienen propiedades redox apropiadas para la sensibilización de la gran brecha de energía de semiconductores.⁷¹ Bard et al⁷². demostraron que películas delgadas de TiO₂ cubiertas con varios complejos metálicos de ftalocianinas (MPc, M = Mg, Zn, Co, Fe, AlCl, TiO) convirtieron la energía lumínica en corriente.

Las ftalocianinas más estudiadas para la sensibilización de semiconductores son ftalocianinas con o sin metal central, sustituidas por grupos de ácidos carboxilicos o

⁶⁸Kuciauskas, D.; Freud, M.; Gray, H.; Winkler, J.; Lewis, N. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 392

⁶⁹ Tachibana, Y.; Haque, S.; Mercer, I.; Durrant, J.; Klug, D. J. Phys. Chem. B. 2000, 104, 1198)

⁷⁰ Heimer, T.; Heilweil, E.; Bignozzi, C.; Meyer, G. J. Phys. Chem. A. 2000, 104, 4256

⁷¹ Leznoff, C.; Lever, A. B. P. Phthalocyanines: Properties and applications; Eds.; VCH: New Cork, ¹⁹⁹³ (Vol. 1), 1993 (Vol 2), 1993 (Vol. 3), 1996 (Vol. 4)
 ⁷² Giraudeau, A.; Fan, F. Bard, A. J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 2592

ácidos sulfónicos para facilitar el anclaje directo a la superficie del semiconductor.^{73,74,75} Estos sistemas han mostrado interesantes resultados, por ejemplo, Grätzel et al.⁷⁶ emplearon la ftalocianina tetracarboxilo de zinc en celdas solares fotoelectroquímicas obteniendo una eficiencia de conversión del 45% de la energía solar en electricidad.

Los sensibilizadores sustituidos con grupos electrodonantes, por ejemplo, COO⁻, SO₃^{-77,78,79} son los más utilizados para facilitar la unión entre el semiconductor y el colorante. Este procedimiento se ha llevado a cabo gracias a las propiedades químicas de la superficie del TiO₂.^{5,6} Se conoce que el TiO₂ tiene un punto isoeléctrico a pH = 5,^{80,81} es decir, a pH>5 la superficie del semiconductor se carga negativamente, mientras que, a pH<5 se carga positivamente [>TiOH+]. Por efectos electrostáticos entre la carga positiva del TiO₂ y la carga negativa de los grupos carboxilo del sensibilizador, generadas a pH menor de 5, se puede lograr el anclaje del sensibilizador (mediante la formación del enlace tipo éster) sobre la superficie del semiconductor, según la reacción 1:

$$>$$
TiOH + PcM(CO₂)₄ + H⁺ \rightarrow $>$ TiO₂-TcPcM + H₂O (1)

donde >TiOH representa los grupos hidroxilo de la superficie del TiO₂. Ciertos autores^{82,83,84} han observado un aumento en la eficiencia y velocidad de procesos de

⁷⁸ Zakeeruddin, S.; Nazeeruddin, K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. Inorg. Chem. 1998, 37, 5251

⁷³ Fang, J.; Wu, J.; Lu, X.; Shen, Y.; Lu, Z.; Chem. Phys. Lett. 1997, 270, 145

⁷⁴ Yanagi, H.; Chen, S.; Lee, P.; Nebesny, K;. Armstrong, N.; Fujishima, A. J. Phys. Chem. **1996**, 100, 5447

⁷⁵ Mao, H.; Xu, H. Chem. Pys. **1997**, 221, 323.

⁷⁶ Nazeeruddin, M.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphty-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382

⁷⁷ Argazzi, R.; Bignozzi, C.; Hasselman, G.; Meyer, G. J. Inorg. Chem. 1998, 37, 4533

⁷⁹ Wang, Z.; Huang C.; Li, F-Y.; Weng, S-F.; Ibrahim, K.; Liu, F-Q. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 4230

⁸⁰ Moser, J.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6557

⁸¹ Ghanem, R.; Xu, Y.; Hoffmann, T.; Anderson, J.; Polívka, T.; Pascher, T.; Styring, S.; Sun, L.; Sundström, V. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6258

⁸² Bauer, C.; Boschloo, G.;; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 5585

inyección (<100 fs a 10 ps) para muchos sensibilizadores anclados directamente a la superficie del TiO₂ a través de grupos carboxilo. La figura 6 representa el anclaje de la tetracarboxilo ftalocianina metálica (TcPcM) al semiconductor.



Figura 6. Anclaje de la TcPcM(II) a la superficie del TiO₂.

Sin embargo, existen otros métodos para modificar el TiO₂ con sensibilizadores. Por ejemplo, Iliev⁶⁴ impregnó el TiO₂ con una solución de Pc en ácido sulfúrico concentrado obteniendo resultados satisfactorios en la degradación del fenol. Por otro lado, Ranjit et al.³⁶ incorporaron la Pc de Fe(III) dentro de un gel de TiO₂ el cual, posteriormente fue calcinado para producir un catalizador activo en el visible.

Considerando los reportes previos sobre la oxidación fotocatalítica del TiO_2 sensibilizado por colorantes^{51,85,86} el siguiente esquema ha sido propuesto para la formación de especies activas presentes en la degradación de sustratos orgánicos (reacciónes 2-6) utilizando la TcPcM como sensibilizador:

 $TcPcM-TiO_2 \xrightarrow{h\nu} *TcPcM-TiO_2$ $*TcPcM-TiO_2 \longrightarrow TcPcM^+-TiO_2(e^-CB)$ (2)
(3)

⁸³ Iwai, S.; Hara, K.; Murata, S.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Arakawa, H. J. Chem. Phys. 2000, 113, 3366.

⁸⁴ Kamat, P.; Bedja, I.; Hotchandani, S.; Patterson, L. J. Phys. Chem. 1996, 100, 4900

⁸⁵ Chatterjee, D.; Mahata, A. Catal. Commun. 2001, 2, 1

⁸⁶ Domínguez, C.; García, J.; Pedraza, M.; Torres, A.; Galán, M. Catal. Today, 1998, 40, 85

$$TcPcM^{+}-TiO_{2}(e^{-}CB) + O_{2} \longrightarrow TcPcM-TiO_{2} + O_{2}^{-}$$
(4)

$$O_2^{\cdot \cdot} + H_2 O \longrightarrow HOO^{\cdot} + OH^{\cdot}$$
(5)

 O_2^{-} / HOO + Sustrato orgánico \longrightarrow Productos mineralizados o degradados (6)

Por iluminación con luz visible, la TcPcM es excitada (reacción 2) y efectúa la transferencia de carga a la banda de conducción del semiconductor (reacción 3). Los electrones inyectados en la BC del TiO₂ son transferidos al oxígeno molecular (O₂) (reacción 4) formando radicales superóxido/hidroperóxido (O2⁻⁻ / HOO⁻) los cuales son especies altamente inestables que llevan a la oxidación profunda del fenol, produciendo CO₂ y H₂O.^{87,88,89.}

Una de las explicaciones de la transferencia de electrones desde la TcPcM excitada a la banda de conducción del TiO₂ se debe a que la banda de conducción del TiO₂ y el orbital LUMO de las TcPcM se encuentran en -0.2 V y -0.5 V, (con respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno; NHE) respectivamente (figura 5). Por diferencia entre estas posiciones, el estado excitado de la ftalocianina se encuentra - 0.3 V vs NHE encima de la banda de conducción del TiO₂ por lo cual la inyección de electrones desde la TcPcM excitada a la banda de conducción del TiO₂ es termodinámicamente posible.^{51,90,91}

Se ha determinado experimentalmente que la principal especie reactiva en reacciones de fotooxidación de compuestos orgánicos, en ausencia de TiO_2 , es el oxígeno singulete, generado por transferencia de energía desde el estado excitado del fotosensibilizador al oxígeno molecular (reacciones 7-11).⁹² Por este efecto, el

⁸⁷ Zhao, J. Wu, K; Wu, T. Oikawa, K. Hidaka, H. Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2394

⁸⁸ Wu, T. Liu, G. Zhao, J. Hidaka, H. Serpone, N. Environm. Sci. Technol. 1999, 33, 1379

⁸⁹ Wu, T. Liu, G. Zhao, J. Hidaka, H. Serpone, N. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 4862

⁹⁰ Rossetti, R. Brus, L. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4336

⁹¹ Gutman, F. Lyons, L. en Fan, F. Bard, A. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 6139.

⁹² Gorman, A. In Advances in Photochemistry. Vol 17;Volman, D. Hammond, G. Neckers, D.C. Eds.; Wiley: New York, 1992, 217

proceso de transferencia de carga al TiO₂ puede competir con algunas reacciones que son ejecutadas únicamente por acción del sensibilizador.

$$TcPcM_{(aq)} \xrightarrow{h\nu} *TcPcM_{(aq)}$$
(7)

*TcPcM_(aq)
$$\longrightarrow$$
 TcPcM_(aq) + h v' (8)

*TcPcM_(aq) + O_{2(aq)}
$$\longrightarrow$$
 TcPcM_(aq) + ¹O_{2(aq)} (9)

$$^{1}O_{2(aq)} \longrightarrow O_{2(aq)} + h \upsilon'$$
(10)

$$^{1}O_{2(aq)}$$
 + Sustratos orgánicos_(aq) $\longrightarrow \longrightarrow$ Productos oxidados (11)

En solución, el sensibilizador excitado (reacción 7) rápidamente se relaja al estado basal a través de un proceso de fluorescencia (reacción 8; $k_o = 1.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$).⁹³ No obstante, en la presencia de TiO₂ la velocidad de inyección de electrones ($k_{iny} = 3.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)⁹⁴ es 80 veces más rápida que el decaimiento directo del sensibilizador al estado basal. Simultáneamente, la transferencia de electrones compite con la interacción directa del sensibilizador excitado y el oxígeno molecular (reacción 9; k = $3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)⁵⁸ para producir oxígeno singulete y llevar a cabo la oxidación del sustrato (reacción 11). Sin embargo, esta interacción es 10 veces más lenta que la inyección de electrones^{95,96,97} por lo cual, el principal efecto del oxígeno molecular es servir como aceptor de los electrones provenientes de la BC del TiO₂. De esta forma, la fotosensibilización del TiO₂ por medio la transferencia de electrones desde el estado excitado de la TcPcM es una ruta viable termodinámicamente permitida.

Diversos tipos de sensibilizadores se han probado, en solución, para la degradación fotocatalítica de contaminantes. Por ejemplo, Li y Hoffmann⁹⁸ estudiaron la oxidación del fenol por el ión tris(2,2'-bipiridina)rutenio(II) y encontraron que por

⁹³ Hoffmann, M.; Bolleta, F.; Moggi, L.; Hug, G. J. Phys. Chem. Ref. Data 1989, 18, 219

⁹⁴ Desilvestro, J.; Grätzel. M.; Kavan, L.; Moser, J.; Augustynski, J. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 2988.

⁹⁵ Sutin, N.; Creutz, C. Pure Appl. Chem. 1980, 52, 2717

⁹⁶ Mulazzanni, Q.; Sun, H.; Hoffman, M.; Ford, W.; Rodgers, M. J. Phys. Chem. 1994, 98, 1145

⁹⁷ Willkinson, F.; Herman, W.; Ross, A. J. Phys. Chem. Ref Data 1995, 24, 699

⁹⁸ C, Li; Hoffman, M. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 5998

acción del oxígeno singulete, el único producto obtenido fue la benzoquinona. Por otro lado, Steenken et al.⁹⁹ encontraron hidroquinona como principal producto de oxidación del fenol debido al ¹O₂ generado fotolíticamente del azul de metileno.

En la oxidación de clorofenoles y compuestos sulfurados, las metaloftalocianinas fueron eficientes fotosensibilizadores, en la presencia de luz visible y aire, obteniendo subproductos oxigenados que se degradan fácilmente en compuestos de bajo peso molecular o en compuestos oxigenados. 100,101,102,103 Gerdes et al. 101 en la oxidación del fenol, identificaron productos del rompimiento del anillo tales como dióxido de carbono y ácidos maleico y fumárico utilizando sulfoftalocianina de aluminio (AlPcS). Ozoemena et al.^{102,104} encontraron derivados de la benzoquinona en la oxidación del clorofenol. Aunque, Gerdes¹⁰¹ y Ozoemena et al.¹⁰² reportaron una alta actividad fotocatalítica para MPcS (M= Al, Zn, Sn), estos sensibilizadores no mostraron ser estables durante las reacciones inducidas por luz y sufrieron diferente grado de auto-fotodegradación.

Por otro lado, Xu y Chen⁴ encontraron en la sulfoftalocianina de cobre (CuPcS) un fotosensibilizador efectivo, con alta estabilidad en la eliminación de clorofenoles en medio acuoso pero con menor actividad que los fotosensibilizadores estudiados por Gerdes¹⁰¹ y Ozoemena.¹⁰² Gerdes y Ozoemena plantean que la alta fotoactividad catalítica puede ser debida al prolongado tiempo de vida que presenta el estado triplete de las Pcs de Zn y Al (PcZn = $245 \mu s$) (metales digmagnéticos), por lo cual se incrementa la posibilidad de interactuar con el oxígeno molecular y producir oxígeno singulete $({}^{1}O_{2}, {}^{1}\Delta_{g})$, ¹⁰⁵ mientras que, ftalocianinas con metales paramagnéticos como

⁹⁹ Briviba, K.; Devasagayam, T.; Sies, H.; Steenken, S. Chem. Res. Tox. 1993, 115, 4007

¹⁰⁰ Al- Ajlouni, A.; Bakac, A.; Espenson, J. Inorg. Chem. 1993, 32, 5792

¹⁰¹ Muráis, S.; Naota, T.; Miyaguchi, N.; Noda, S. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 2509

¹⁰² Gerdes, R.; Wohrle, W.; Spiller, G.; Schneider, G.; Schnurpfeil, G.; Schulz-Ekloff, G. J. Photocem. Photobiol., A. 1997, 111, 65.

 ¹⁰³ Ozoemena, N.; Kuznetsova, N.; Nyokong, T. J. Photochem. Photobiol. A. 2001, 19, 217
 ¹⁰⁴ Ozoemena, N.; Nyokong, T. J. Mol. Catal. A: Chem., 2001, 176, 29

¹⁰⁵ San Román, E, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **1996**, 102, 109

Co y Cu presentan menor tiempo de vida en el estado triplete y menor probabilidad de producir oxígeno singulete $(TcPcCo = 0.065 \ \mu s)^{106}$

La dimerización del sensibilizador también puede afectar la actividad fotocatalítica de los complejos de ftalocianina en medio homogéneo ya que incrementa la neutralización no-radiactiva del estado excitado, disminuyendo su reactividad.^{107,108} Xu et al.⁴ reportaron que la actividad fotocatalítica de las PcMs se ve afectada por la agregación del macrociclo, reduciendo 5-10 veces su actividad respecto a la forma monomérica. Por su parte, San Román¹⁰⁴ sugiere que para disminuir la dimerización de las PcMs, la mejor forma es soportarlas sobre matrices inorgánicas. En el caso de las TcPcMs la interacción entre los grupos carboxilo con los hidroxilo de la superficie del TiO₂ puede ser una estrategia para reducir la tendencia de agregación del colorante y por consiguiente incrementar su estabilidad.

Teniendo en cuenta la fotosensibilidad y estabilidad de las ftalocianinas metálicas y la posibilidad de sensibilizar el TiO₂ en el visible, en este trabajo se investigó la fotooxidación catalítica del fenol empleando tetracarboxiftalocianina de Zn(II) y Co(II) inmovilizadas sobre TiO₂. Por tanto, se pretende sensibilizar el TiO₂ y que por acción de la luz visible, la ftalocianina excitada pueda inyectar electrones a la banda de conducción del semiconductor y transferirlos al oxígeno para formar especies altamente reactivas (O₂⁻⁻) y por consiguiente llevar a cabo la degradación del sustrato orgánico, bajo condiciones ambientales de presión y temperatura.

Para demostrar que la fotosensibilización del TiO_2 por TcPcMs se llevó a cabo por la transferencia de electrones entre el semiconductor y el sensibilizador, se modificó, además, la superficie del TiO_2 con depósitos de platino, obteniéndose un incremento

¹⁰⁶ Iliev, V.; Alexei, V.; Bilyarska, L. J. Mol. Catal. A: Chem. 1999, 137, 15

¹⁰⁷ Iliev, V; Ileva, A. J. Mol. Catal. A. **1995**, 103, 147

¹⁰⁸ Spiller, W.; Wöhrle, D.; Schulz-Ekloff, G.; Ford, W.; Schneider, G.; Stark, J. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **1996**, 95, 161

en la velocidad de oxidación del fenol y un aumento significativo en la eficiencia fotónica, de acuerdo a lo que sugiere la literatura.

Similares sistemas (sensibilizador/TiO₂/Pt) han sido estudiados en la construcción de celdas solares, ^{109,110} sin embargo son escasas las aplicaciones de este tipo de fotocatalizadores en la degradación de sustratos orgánicos. Por ejemplo, Bae y Choi¹¹¹ depositaron metales nobles (Pt, Au, Ag y Pd) sobre el sistema RuL₃/TiO₂ (donde RuL₃ = Tris(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridil)-rutenio (II)) para la fotorreducción de CCl₄ por irradiación con luz visible. Ellos encontraron un aumento significativo en la velocidad de degradación del sustrato orgánico y un aumento en la eficiencia fotónica de la producción de iones cloruro con respecto al catalizador RuL₃/TiO₂.

Como se mencionó anteriormente, la deposición de platino y otros metales nobles sobre la superficie del TiO₂ incrementan el tiempo de vida de los electrones en la BC del TiO₂ a través de la formación de una barrera de potencial en la interfase Metal-Semiconductor.^{8,112} Este efecto aumenta la probabilidad de la interacción de los electrones capturados en la fase de platino con el oxígeno molecular llevando a cabo la oxidación fotocatalítica del sustrato orgánico. Además se reduce la posibilidad que se realicen otros procesos que afectan la actividad de los sistemas sensibilizador/TiO₂ como es la recombinación del electrón con el estado fundamental del sensibilizador (proceso 2, figura 5).¹¹¹

Con los sistemas propuestos (TCPcM/TiO₂ y TcPcM/TiO₂/Pt) se logró la efectiva oxidación fotocatalítica del fenol, un contaminante modelo reconocido ampliamente por su difícil oxidación, empleando luz visible y oxígeno gaseoso en condiciones

¹⁰⁹ Abe, R.; Hara, K.; Sayama, K.; Domen, K.; Arakawa, H. J. Photochem. Photobil. A **2000**, 136, 157

¹¹⁰ Hirano, K.; Suzuki, E.; Ishikawa, A.; Moroi, T.; Shiroishi, H.; Kaneko, M.; J. Photochem. Photobiol. A. 2000, 136, 157.

¹¹¹ Bae, E.; Choi, W. Environm, Sci. Technol. 2003, 37, 147.

¹¹² Linsebigler, A.; Lu, G. Yates, J. Chem. Rev. 1995, 95, 735

normales de presión y temperatura, siendo, de esta forma, una posible alternativa para ser aplicada en procesos de mayor escala.
2. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo, mediante el sistema Ftalocianina metálica/TiO₂ se buscó extender la actividad foto-oxidativa del TiO₂ en la región visible del espectro, posiblemente, por la transferencia de electrones desde la ftalocianina excitada a la banda de conducción del semiconductor, utilizando como sustrato modelo el fenol. Para llevar acabo este objetivo, se sintetizaron las tetracarboxiftalocianinas de Co^{II} y Zn^{II}, TcPcM, las cuales se anclaron a la superficie del TiO₂ por medio de un enlace tipo éster entre los grupos carboxilo de las ftalocianinas y los grupos hidroxilo de la superficie del semiconductor. Posteriormente, se estudió el efecto de la platinización en los sistemas TcPcM/TiO2 en la degradación del sustrato orgánico. De esta forma, se obtuvo un incremento en la eficiencia fotooxidativa de los catalizadores debido a la acumulación de electrones en la interfase semiconductor-metal; siendo, posiblemente, una prueba de la transferencia de carga entre el FS y el TiO₂.

2.1 REACTIVOS

Los siguientes reactivos se utilizaron en este trabajo: TiO₂ (Degussa P25; 80% anatasa y 20% rutilo), Anhídrido trimelítico (Aldrich), Úrea (Merck), Cloruro de amonio (J. T. Baker), Molibdato de amonio (VI) hidratado (Aldrich), Sulfato de cobalto (II) heptahidratado (Carlo Erba), Sulfato de zinc (II) heptahidratado (Carlo Erba), Nitrobenceno (J.T. Baker), Fenol (Merck), 4-aminoantipirina (Sigma), Ferrocianuro de potasio (Sigma), Fosfato de potasio dibásico (J.T. Baker), Fosfato de potasio monobásico (J. T. Baker), HCl (EM Science), H₂SO₄ (EM Science), Hidróxido de amonio (Merck), Sulfato de hierro (II) heptahidratado (Merck), Cloruro de sodio (Merck), Sulfato de hierro (II) heptahidratado (Merck), Cloruro de hierro (Mallinckrood), Metanol (J.T.Baker), Oxalato de potasio (Merck), Cloruro de hierro

(III) hexahidratado (J.T. Baker), 1,10-fenantrolina (Aldrich), Acetato de sodio (Carlo Erba), Hexacloroplatinato de potasio (Aldrich)

2.2 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

2.2.1 Síntesis de Tetracarboxiftalocianina de Zn(II) y Co(II) ([M^{II}Pc(COOH)4], TcPcM).

Los colorantes se sintetizaron siguiendo el método reportado por Achar et al.¹¹³ el cual se describe a continuación (figura 7):

El sulfato del metal (II) (0.048 mol), anhídrido trimelítico (0.176 mol), exceso de urea (1 mol) y una cantidad de cloruro de amonio y molibdato de amonio (0.085 mol/0.004 mol) se trituraron y se agregaron a 10 ml de nitrobenceno, previamente calentado a 185 °C. La mezcla se calentó a reflujo durante 4 h y la temperatura se mantuvo en 185 °C ± 2 durante 4 h. Finalmente se obtuvo un sólido azul oscuro el cual fue purificado y recristalizado con NaOH 0.1 N y HCl 1N. El contenido metálico de las TcPcMs se realizó disolviendo una cantidad conocida del complejo en ácido sulfúrico concentrado y la solución se analizó por espectrofotometría de absorción atómica.



Figura 7. Esquema representativo de la síntesis de las tetracarboxiftalocianinas de Zn^{II} y Co^{II} .

¹¹³ Achar, B.; Fohlen, G.; Parker, A.; Keshavaya, J. Ind. J. Chem. 1986, 27, 411

2.2.2 Fotodeposición de platino sobre TiO₂.

La platinización de las partículas de TiO₂ se realizó por el método de fotodeposición,¹¹¹ el cual se llevó a cabo irradiando con luz UV (lámpara de mercurio de 200 W, Osram) una suspensión acuosa de TiO₂ (0.5 g/L) durante 30 minutos en la presencia de metanol (1M, donor de electrones) y hexacloroplatinato de potasio (K₂PtCl₆) (1 x 10⁻⁴ M) (reacción 12). Después de la irradiación, el catalizador se filtró y lavó con agua destilada. La cantidad de platino sobre la superficie del TiO₂ fue aproximadamente 0.2 % p/p, comparando la concentración de cloroplatinato en solución antes y después de la fotodeposición.

$$4 \operatorname{TiO}_{2} (e^{\cdot}) + \operatorname{PtCl}_{6}^{2} 2\operatorname{H}_{2} O \xrightarrow{k\nu(4 < 360 \operatorname{nm})} \operatorname{Pt}^{0} + \operatorname{O}_{2} + 4\operatorname{H}^{+} + 6\operatorname{Cl}^{-}$$
(12)

2.2.3 Anclaje de las TcPcMs a la superficie del TiO₂

El anclaje de los sensibilizadores sobre la superficie del semiconductor (TiO₂ y TiO₂/Pt) se realizó con diferentes concentraciones de TcPcM partiendo de una solución stock de TcPcM (100 μ M) en H₂SO₄ 30 M. El anclaje se realizó de la siguiente forma: en una solución de sensibilizador con la concentración deseada (10 – 40 μ M) se suspendió una cantidad de TiO₂ (equivalente a 1 g/L) durante 30 minutos por agitación magnética y se ajustó el pH a 3.0 con NaOH 0.1 N o H₂SO₄ 0.1 N (figura 7).^{3,5,114,115} La cantidad de sensibilizador anclado sobre el TiO₂ se determinó por desorción de la TcPcM en H₂SO₄ concentrado y el líquido sobrenadante se analizó por espectrofotometría UV/vis.

¹¹⁴ Liu, G. Li, X. Zha, J. Environm. Sci. Technol. 2000, 34, 3982.

¹¹⁵ Martin, S. Kesselman, J. Park, D. Lewis, N. Hoffmann, M. Environm. Sci. Technol. 1996, 30, 2535



Figura 8. Esquema de la TcPcM anclada sobre el TiO_2

2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS TCPCMS LIBRES Y ANCLADAS

El espectro de absorción de las soluciones de las TcPcMs en H₂SO₄ concentrado se obtuvieron por medio del espectrofotómetro UV-visible (HP-8453) y el espectro de absorción de la ftalocianinas ancladas sobre el TiO₂ se obtuvieron con el espectrofotómetro UV-vis (Perkin-Elmer) equipado con un aditamento de reflectancia difusa. El análisis elemental de la cantidad de metal (Zn^{II} y Co^{II}) sustituido en la TcPcM y la cantidad de Pt depositado sobre la superficie de TiO₂ se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin-Elmer). Los análisis IR (pastilla KBr) (Benkor-Tensor) y Raman (Perkin Elmer GX NIR-FT Raman; 1064 nm) se realizaron (con el fin de comparar las bandas de absorción características de las TcPcMs con la literatura) para confirmar la presencia de las TcPcMs sobre la superficie del TiO₂.

La determinación del área superficial de los catalizadores se llevaron a cabo por el método BET y se siguió el siguiente procedimiento: una cantidad conocida de sólido es desgasificado bajo un flujo de 60 mL min⁻¹ de una mezcla compuesta de 30% de

 N_2 y 70% de He a 250 °C durante 4 horas. La medición se realizó por desorción del N_2 a 77 °K en un equipo Flowsorb II 2300 (Micromerits).

2.4 FOTORREACTOR Y FUENTE DE LUZ.

Los experimentos de fotooxidación del fenol en medio acuoso se desarrollaron en el fotorreactor descrito en la figura 9, usando una lámpara de halógeno de 125 W (Osram) colocada dentro de un vaso cilíndrico pirex rodeado por una chaqueta de agua circulante para mantener la temperatura en 20 °C ± 2. Una solución de dicromato de potasio se colocó dentro de la celda pirex con el fin de mejorar la homogeneidad de la intensidad de la luz y remover trazas de luz UV, asegurando que los experimentos de fotooxidación se llevaron a cabo solo por luz visible ($\lambda > 430$ nm). Todos los experimentos se realizaron en soluciones aireadas.



Figura 9. Esquema del fotorreactor. (1) Filtro químico $(K_2Cr_2O_7)$; (2) Chaqueta de enfriamiento de agua; (3) Lámpara de halógeno; (4) Termocupla; (5) Burbujeo de aire; (6) Masa de reacción; (7) Barra de agitación

Para determinar I_o se empleó una de las técnicas más conocidas y utilizadas en la cuantificación de la luz: la *Actinometría Química*. Este método requiere de una solución que sufre un cambio fotoquímico de rendimiento cuántico (Φ) conocido. La sal de ferrioxalato de potasio, [K₃Fe(C₂O₄)₃.3H₂O], es un actinómetro químico que ofrece la ventaja de ser empleado en la región UV/vis del espectro (λ entre 200 y 546 nm).^{116, 117} El flujo fotónico incidente es determinado por la reducción fotoquímica del ferrioxalato (Fe³⁺) en Fe²⁺ según la reacción 13 empleando el procedimiento recomendado por Calvert y Pitts¹¹⁸ y Hatchard y Parker¹¹⁹ (ver apéndice 1).

$$2Fe(C_2O_4)_3]^3 \xrightarrow{hv(4) + 3O_{BM}} 2Fe^{2+} + 5(C_2O_4)^2 + 2CO_2$$
(13)

De esta forma, la intensidad de luz utilizada en los experimentos de fotooxidación del fenol fue alrededor de $3.52 \ \mu \text{EinsteinL}^{-1}\text{s}^{-1}$ en el rango de longitud de onda de 430-560 nm.

2.5 PROCEDIMIENTOS DE IRRADIACIÓN Y ANÁLISIS.

Los experimentos de irradiación se realizaron en 200 ml de suspensiones acuosas de fenol (100 ppm) con la cantidad de catalizador deseada. Antes de la irradiación, las suspensiones se agitaron en la oscuridad durante 1 hora para establecer el equilibrio adsorción/desorción entre el fenol y la superficie del TiO₂. A diferentes intervalos de irradiación, se recolectaron y filtraron 100 μ l de muestra. La disminución del fenol se determinó por espectrofotometría UV-vis utilizando el método de 4-aminoantipirina (ver apéndice 2).¹²⁰

Después de finalizado el proceso fotocatalítico, la solución se saturó con NaCl, se acidificó con HCl 0.1 N (pH entre 2-3) y se extrajo tres veces con diclorometano para

¹¹⁶ Calabrese, G.; Christian-Maillet, M. Anal. Chem. 1992, 64, 120

¹¹⁷ Nussbaum, M.; Nekimken, H.; Nieman, T. Anal. Chem. 1987, 59, 211.

¹¹⁸ Calvert, J.; Pitts, N. Photochemistry, Willey, New York, 1966, p. 780

¹¹⁹ Hatchard, G.; Parker, C. Proc. R. Soc. London, A **1956**, 235, 518

¹²⁰ Ettinger, M.; Ruchhoft, C.; Linska, R. Anal. Chem. 1951, 23, 1783

identificar los posibles productos de oxidación por cromatografía de gases. La determinación de los productos de oxidación del fenol se realizó con un GC HP-6890, equipado con una columna HP-5 con fase estacionaria de fenil-metil siloxano (30 m x 0.25 diámetro interno) y un detector FID. La identificación de los productos de oxidación se realizó con un GC Angilent 6890 equipado con una columna HP-5 (100 m, 0.32 mm, 0.25 μ m) acoplado a un detector MS por bombardeo de electrones (Angilent 5973). El dióxido de carbono se analizó usando el método recomendado por la literatura,^{64, 102} en donde el CO₂ es atrapado en una solución saturada de Ba(OH)₂ y se cuantificó gravimétricamente como BaCO₃.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.

3.1.1 Síntesis y Caracterización de las TcPcMs libres

La tetracarboxiftalocianina de Zn^{II} y Co^{II} sintetizas por el método de Achar et al.¹¹³ se obtuvieron con un rendimiento aproximadamente del 50%. El análisis elemental realizado por Espectrofotometría de Absorción Atómica mostró que la cantidad de Co(II) y Zn(II) presente en la TcPcM fue de 75% y 68% p/p, respectivamente.

La figura 10 muestra el espectro de absorción de las TcPcMs disueltas en H_2SO_4 concentrado.



Figura 10. Espectro de absorción de TcPcM en ácido sulfúrico concentrado. TcPcCo 1.4E-05 M y TcPcZn 1.6E-05 M

Los espectros UV/vis muestran las siguientes señales propias de las de las TcPcMs sintetizadas: La banda Soret (π - π *) (TcPcCo_{λ max} = 232, 305, 410 y TcPcZn_{λ max} = 232, 310 nm) en el UV cercano y la banda Q (n- π *) en el rojo (TcPcCo_{λ max} = 760 y; TcPcZn_{λ max} = 690 y 778 nm). La bandas de absorción a 690 nm de la ftalocianina de Zn presumiblemente corresponde, al dímero formado en solución.^{51,121}

La diferencia en el corrimiento de la banda Q entre las dos ftalocianinas está influenciado por las propiedades electrónicas del átomo metálico central. Estos resultados son comparables con los reportados por la literatura,¹¹³ en donde soluciones de los complejos metálicos en ácido sulfúrico 30 N mostraron absorción a 232, 300-306 y 736-780 nm

Los espectros FT-IR de las tetracarboxiftalocininas de Co(II) y Zn(II) se muestran en la figura 11.



Figura 11. Espectro FT-IR de las tetracarboxiftalocianinas de Co^{II} y Zn^{II}.

Los espectros son similares a los reportados por la literatura.^{113,122,123,,124} Las bandas de absorción en la región 3310-3350 muestran un modo de vibración de alargamiento

¹²¹ Hong, A.; Bahnemann, W.; Hoffmann, M. J. Phys. Chem. **1987**, *91*, 2109

¹²² Bovill, A.; McConnell, A.; Nimmo, J.; Smith, W. J. Phys. Chem. 1986, 90, 569

(asimétrico y simétrico) del enlace N-H, característico de aminas secundarias, sin embargo, estas bandas son frecuentemente confundidas con las correspondientes bandas O-H.

Alrededor de 1716-1680 cm⁻¹ se observa la banda de absorción correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo ácido carboxílico conjugado (TcPcCo = 1700; TcPcZn = 1714). Dentro de este mismo grupo las vibraciones de inflexión del grupo O-H se observan entre 1440-1395 cm⁻¹ (TcPcCo = 1398; TcPcZn = 1385) y la banda de absorción debida al estiramiento del grupo C-O se observa en la región 1330-1350 (TcPcCo = 1328; TcPcZn = 1346). Alrededor de 1650 cm⁻¹ se observa la banda de absorción de estiramiento del grupo C=N (TcPcCo = 1642; TcPcZn = 1664) la cual es más fuerte que las bandas de estiramiento del grupo C=C en el anillo de cinco miembros, cerca a 1520 cm⁻¹ (TcPcCo = 1521; TcPcZn = 1522). La banda de absorción débil alrededor de 740 cm⁻¹ es debido a la vibración de inflexión del grupo C-H aromático fuera del plano (TcPcCo = 739; TcPcZn = 742).



Figura 12. Espectro de Resonancia Raman de TcPcCo y TcPcZn

¹²³ Stymne, B.; Sauvage, F.; Wettermark, G. Spectrochim. Acta, 1979, 35, 1195

¹²⁴ Terzian, G.; Moubaraki, B.; Mossoyan-Deneux, M.; Benlian, D.; Spectroch. Acta 1989, 45, 675

Los espectros de resonancia Raman de la TcPcZn y TcPcCo se muestran en la figura 12 y son similares a los reportados por la literatura.^{125,126} Las frecuencias de las bandas de absorción características de los complejos metálicos se presentan en la tabla 1. La banda de absorción débil en la región de 1616 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del grupo carbonilo, característico de ftalocianinas sustituidas con grupos carboxilicos. La influencia del metal central sobre el macrociclo ocasiona el corrimiento de la banda de absorción en la región de 1548-1516 debida al estiramiento del anillo benzopirrol (TcPcCo =1548 cm⁻¹ y TcPcZn = 1516 cm⁻¹). La banda de absorción debida al estiramiento M-N es característica para cada ftalocianina metálica.(v_{M-N} : TcPcCo = 335 cm⁻¹ y TcPcZn = 295 cm⁻¹).

Frecuencias caracterísiticas (cm [.] ¹)		
TcPcCo	T cPcZ n	ASIGNACIONES
1616	1611	Estiramiento C=O
1548	1516	Estiramiento del benzoperrol
1464	1490	Estiramiento del benzopirrol
1432	1426	Estiramiento del benzopurol
1343	1339	Estramiento del Prrol
1276	1282	Estiramiento C-O
1126	1137	Respiro del pirrol
972	966	Flexion C-H
853	847	Deformación C-H fuera del plano
751	747	Deformación del anillo dentro del plano
690	686	Deformación del anillo dentro del plano
598	610	Deformación del amilio
430	430	Deformación del anıllo fuera del plano
335	295	Estiramiento de M-N

Tabla 1. Asignaciones de las frecuencias características de resonancia Raman de las TcPcMs libres.

¹²⁵ Kam, A.; Aroca, R. Chem. Mater. 2001, 13, 4463

¹²⁶ Shoute, L.; Loppnow, G. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 15636

3.1.1 Caracterización de las TcPcMs ancladas al TiO₂.

En el *espectro de reflectancia difusa* se observan los cambios en las bandas espectrales UV-vis de la ftalocianina, inmovilizada sobre partículas de TiO_2 y TiO_2/Pt , son reproducidas (figura 13). El TiO_2 y TiO_2 modificado con Pt son transparentes a la luz visible, mientras que cada espectro del TiO_2 funcionalizado con las ftalocianinas muestra un pico de absorción en la región Q del compuesto. El catalizador TcPcCo/ TiO₂ presenta una banda ancha de absorción ancha entre 600 nm y 800 nm y el catalizador TcPcZn/TiO₂ presenta dos máximos a 700m y 780 nm similares a los vistos en solución.



Figura 13. Espectro de reflectancia difusa del TiO₂ puro, TiO₂/Pt y TiO₂ funcionalizado con TcPcM: **(A)** TcPcCo; **(B)** TcPcZn.

Las ftalocianinas metálicas tienen cuatro grupos ácidos carboxílicos, los cuales en medio ácido pueden formar un enlace éster con el grupo TiOH de la superficie.¹²⁷ La figura 14 muestra el espectro FT-IR (Pastilla KBr) del TiO₂ y TcPcM/TiO₂ en la región de 900-1800 cm⁻¹. El ión carboxilato (CO₂⁻) presenta dos bandas: una banda fuerte de estiramiento asimétrico cerca de 1635 cm⁻¹ y una banda más débil de estiramiento simétrico alrededor de 1326 cm⁻¹. La banda en 1210 cm⁻¹ es asignada al

¹²⁷ Fillinger, A.; Parkinson, B. J. Electrochem. Soc. 1999, 146, 4559

modo de interacción **O=C-O-Ti**, el cual corresponde a la formación de un enlace tipo éster entre los grupos carboxilo de las ftalocianinas y la superficie del TiO_2 .



Figura 14. FT-IR del TiO₂ y TiO₂ funcionalizado con TcPcM: M= Co(II), Zn(II)

Los *espectros de resonancia Raman* del TiO₂ y de las TcPcMs ancladas sobre TiO₂ se muestran en la figura 15. El TiO₂ y el TiO₂/Pt presentan iguales modos vibracionales (v (TiO₂) = 638, 515, 445, 396, 193, 143; v (TiO₂/Pt) = 637, 514, 445, 396, 193, 142).



Figura 15. Espectro de Resonancia Raman del TiO₂, TcPcZn/TiO₂ y TcPcCo/TiO₂.

En el espectro de resonancia Raman de TcPcCo/TiO₂ y TcPcZn/TiO₂ se observa la banda de estiramiento simétrico del carboxilato ($-CO_2^-$) en 1388 y 1406 cm⁻¹, respectivamente.^{128,129} Estas bandas no se observan en los espectros de las TcPcMs libres debido a que los grupos ácidos carboxílicos están completamente protonados.

La aparición de la banda del grupo carboxilato en el espectro de resonancia Raman y en el espectro FT-IR de los sistemas anclados son una evidencia de la formación de un enlace tipo éster entre las TcPcMs y el grupo titanol (TiOH).

3.1.2 Cuantificación de la cantidad de TcPcM anclada sobre el TiO₂.

La determinación de la concentración de TcPcM anclada sobre el TiO₂ se determinó por medio de una curva de calibración. La figura 16 muestra el espectro UV/vis de TcPcZn y de TcPcCo a diferentes concentraciones. (Las curvas de calibración para cada sensibilizador se muestran en el apéndice 3).



Figura 16. Espectro de absorción UV/vis de los sensibilizadores a diferentes concentraciones en ácido sulfúrico concentrado. (A) TcPcCo; $\lambda_{max} = 760$ nm y (B) TcPcZn; $\lambda_{max} = 760$ nm.

¹²⁸ Meyer, T.; Meyer, G.; Pfennig, B.; Schoonoover, J.; Timpson, C.; Wall, J.; Kobusch, C.; Xiaohong, C.; Peek, B.; Wall, C.; Erickson, B.; Bignozzi, C.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3952.

¹²⁹ Finnie, K.; Bartlett, J. Woolfrey, J. Langmuir 1998, 14, 2744.

La figura 17 muestra el espectro de absorción UV/vis de la TcPcCo después del tratamiento del fotocatalizador con H_2SO_4 concentrado. Similares resultados presentó la TcPcZn/TiO₂ los cuales son comparables por aproximación con el peso molecular de ambos sensibilizadores. Por tanto, la cantidad de TcPcM anclada sobre el TiO₂ fue 67, 134 y 260 µmol/g correspondiente al 5, 10 y 20% p/p, respectivamente.



Figura 17. Cuantificación de la cantidad absorbida de TcPcCo sobre la superficie de TiO₂.

3.1.3 Determinación del área superficial de los sistemas anclados.

La tabla 2 muestra el área superficial del TiO₂ y del TiO₂ modificado con platino y TcPcM. Todos los catalizadores de TiO₂ modificado disminuyeron su área superficial específica respecto al TiO₂ sin modificar. Una disminución significativa se encontró en los sistemas de TcPcM/TiO₂ especialmente para los catalizadores de cobalto (21.7-35.7 m²/g).

Sólido	Área (m²/g)
T1O₂ (Degussa P-25)	49.7
TiO ₂ /Pt	44
TcPcCo(5%)/TiO2	23.6
TcPcCo(10%)/TiO2	21.7
TcPcCo(20%)/TiO2	35.7
TcPcCo(10%)/TiO/Pt	40.4
TcPcZn(5%)/TiO ₂	17.8
TcPcZn(10%)/TiO ₂	44 6
TcPcZn (10%)/TiOy∕Pt	40.9

Tabla 2. Área superficial BET para el TiO₂ puro y modificado

3.2 FOTODEGRADACIÓN DEL FENOL POR TcPcM/TiO₂ (M = Co^{II},Zn^{II})

Existen ciertos parámetros que son utilizados para caracterizar cuantitativamente los procesos fotoestimulados en sistemas heterogéneos.^{130,131} Uno de ellos es la eficiencia fotónica (η) la cual describe cuántas moléculas son degradas o transformadas por fotón que llega al sistema y puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

(ecuación 1)

donde $(-dC/dt)_{t=0}$ es la velocidad de reacción inicial de la degradación del sustrato orgánico e I_o es el flujo fotónico incidente por unidad de volumen.¹³²

¹³⁰ Serpone, N.; Salinaro, A. Pure Appl. Chem. 1999, 71, 303.

¹³¹ Salinaro, A.; Emeline, A.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Ryabchuk, V.; Serpone, N. Pure Appl. Chem. 1999, 71, 321.

¹³² Emeline, A.; Salinaro, A.; Serpone, N. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 11202.

La cuantificación de I_o determinada por *Actinometría Química*, utilizando la sal de ferrioxalato de potasio, fue $3.52 \mu \text{EinsteinL}^{-1}\text{s}^{-1}$ en el rango de longitud de onda de 430-560 nm, valor que se mantuvo constante en todos los experimentos fotocatalíticos.

Para probar si efectivamente es posible extender la actividad foto-oxidativa del TiO₂ en la región visible del espectro, por medio de la excitación de la ftalocianina metálica bajo irradiación con $\lambda > 430$ nm, se realizó la fotodegradación del fenol en medio acuoso empleando los sistemas TcPcM/TiO₂, donde M = Zn^{II} y Co^{II}. El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo observando la disminución de la concentración inicial del fenol y calculando la eficiencia fotónica de la fotodegradación del sustrato

Las ftalocianinas metálicas ancladas sobre el TiO₂ no mostraron actividad catalítica en la oscuridad. De igual forma, no se observó disminución de la concentración del fenol en la presencia del TiO₂ por iluminación a $\lambda >430$ nm, debido a que la energía mínima para excitar al semiconductor es 3.2 eV ($\lambda \le 380$ nm)¹ (figura 18).



Figura 18. Concentración del fenol vs tiempo de irradiación a diferentes cargas de TiO₂, bajo irradiación a $\lambda > 430$ nm. Condiciones experimentales: [Fenol] = 100 ppm; 200 ml. Temperatura = 20 ± 2 °C; Tiempo reacción = 1 hr

La fotodegradación del fenol se examinó, inicialmente, variando la concentración de las suspensiones de TcPcM/TiO₂ [10 % p/p] entre 0 y 2 gL⁻¹ para determinar la carga de catalizador más favorable durante los experimentos de irradiación. Estos resultados son importantes debido a que la absorción de la luz por parte del fotocatalizador puede ser afectada por la dispersión de la radiación ocasionada por la superficie refractiva del TiO₂. En otras palabras, cuando la luz incidente (I_o) proveniente de una lámpara coaxial, atraviesa una suspensión de TcPcM/TiO₂ ésta puede ser: *i*) transmitida (I_t), *ii*) absorbida por el catalizador fotoactivo a $\lambda > 430$ nm y llevar a cabo la transformación (I_a) y/o *iii*) dispersada por las partículas de TcPcM/TiO₂ (I_d).¹³³ (figura 19)



Figura 19. Representación de la interacción de la luz incidente y partículas del fotocatalizador.

Las figuras 20A y 20B muestran la disminución de la concentración del fenol en función del tiempo variando la carga del fotocatalizador en la suspensión. Bajo irradiación con luz visible, la velocidad de fotodescomposición del sustrato se incrementó sustancialmente hasta concentraciones de $\approx 1 \text{gL}^{-1}$, obteniendo una conversión del sustrato del 35% para TcPcZn/TiO₂ y del 45% para TcPcCo/TiO₂. Para concentraciones mayores de catalizador no se obtuvo un incremento significativo en la foto-oxidación del fenol. Con base en estos resultados, se calculó la eficiencia fotónica de la degradación del fenol en medio acuoso.

¹³³ Cornu, C.; Colussi, A.; Hoffmann, M. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 1351.



Figura 20. Fotodegradación del fenol en función del tiempo a diferentes cargas de catalizador funcionalizado con TcPcM bajo irradiación con luz visible (λ >430 nm). (A) TcPcZn/TiO₂ [10% p/p], (B) TcPcCo/TiO₂ [10% p/p]. Condiciones experimentales: [Fenol] = 100 ppm, 200 ml; Temperatura = 20 ± 2 °C; Tiempo de reacción 1 hr.

La figura 21 compara la eficiencia fotónica de la degradación del fenol por TiO_2 y TiO_2 funcionalizado en función de la carga del catalizador. En suspensiones diluidas de catalizador (entre 0-0.5 gL⁻¹ para TcPcZn/TiO₂ y 0-1 gL⁻¹ para TcPcCo/TiO₂), la eficiencia fotónica de la fotodescomposición del sustrato fue proporcional a la carga de TcPcM/TiO₂ en solución. En 1 gL⁻¹ se encontró la eficiencia fotónica más alta para ambos catalizadores (0.043 para TcPcCo/TiO₂ [10% p/p] y 0.033 para TcPcZn/TiO₂ [10% p/p]) mientras que, para el semiconductor puro la eficiencia fue igual a cero. Para concentraciones entre 1 y 2 g/l la eficiencia fotónica permaneció relativamente constante debido a la completa absorción de luz por el catalizador.

Con base en estos resultados se puede concluir que el TiO₂ modificado con ftalocianinas de Zn^{2+} y Co²⁺ está siendo sensibilizado en la región visible del espectro. Además hasta concentraciones de ≈ 2 gL⁻¹ no se observa algún efecto limitante del catalizador sobre la luz que afecte las reacciones, como el mencionado por Salinaro et al.¹³⁴ quien manifestó que el catalizador fotoactivo puede actuar como un "filtro interno" manifestándose en la disminución de la velocidad de degradación del sustrato orgánico.



Figura 21. Dependencia de la eficiencia fotónica en la degradación del fenol por variación de la concentración del fotocatalizador. Condiciones experimentales: [Fenol] = 100 ppm, 200 ml; $\lambda > 430$ nm; Temperatura = 20 ± 2 °C; Tiempo de reacción 1 hr.

3.2.1 Efecto de la cantidad de sensibilizador anclado sobre el TiO_2 en la degradación del fenol

Las figuras 22A y 22B muestran la disminución del fenol en función del tiempo con diferentes cantidades de TcPcM soportada sobre el TiO₂.

¹³⁴ Salinaro, A.; Emeline, V.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Ryabchuk, V.; Serpone, N. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 321.



Figura 22. Efecto de la variación de la cantidad de TcPcM anclada sobre el TiO₂ en la velocidad de degradación del fenol. A) TcPcCo^{II}/TiO₂; B)TcPcZn^{II}/TiO₂. Condiciones experimentales: [Fenol]_o = 100 ppm, 200 ml; carga de catalizador = 1 gL⁻¹; $\lambda > 430$ nm; Temperatura = 20 ± 2 °C; Tiempo de reacción = 1 hr.

Los resultados para TcPcCo/TiO₂ y TcPcZn/TiO₂ muestran una tendencia similar, es decir, se obtuvo un incremento de la velocidad de degradación del sustrato con incrementos de la cantidad de sensibilizador anclado sobre el semiconductor hasta un 10 % p/p. Con mayor cantidad de ftalocianina (hasta el 20 %p/p) no se observó un aumento significativo en la velocidad de degradación. Con base en estos resultados, se puede calcular la eficiencia fotónica de la fotooxidación del fenol en función de la cantidad de TcPcM anclada sobre el TiO₂ (figura 23).



Figura 23. Eficiencia fotónica de la degradación del fenol en función de la variación de la cantidad de TcPcM anclada sobre el TiO₂ bajo irradiación con $\lambda > 430$ nm. Condiciones experimentales: [Fenol]_o = 100 ppm, 200 ml; carga de catalizador = 1 gL⁻¹; Temperatura = 20 ± 2 °C; Tiempo de reacción = 1 hr.

La eficiencia fotónica de la degradación del fenol más alta se obtuvo para el catalizador de TcPcCo/TiO₂, el cual presenta un máximo cuando la cantidad de TcPcCo anclada sobre el semiconductor fue el 10 % p/p. Este valor se mantuvo constante con incrementos del complejo de cobalto soportado (entre el 10-20 % p/p). De igual forma, para TcPcZn/TiO₂ la eficiencia más alta se obtuvo con el 10 % de TcPcZn sobre el semiconductor sin observar diferencias significativas en la eficiencia fotónica con el aumento de la cantidad de TcPcZn unida al TiO₂. Sin embargo, con esta misma cantidad, la TcPcCo presentó una eficiencia menor (0.116 para TcPcZn y 0.086 para TcPcCo).

Ciertos autores^{61, 62} han demostrado que las moléculas de sensibilizador conectadas directamente al semiconductor son más efectivas en los procesos de inyección de electrones y que el exceso de moléculas de sensibilizador resulta perjudicial, ya que estas moléculas absorben luz y por consiguiente, actúan como filtro, disminuyendo la actividad del TiO₂ sensibilizado

3.2.2 Efecto de la fotodeposición del platino sobre el TiO₂ sensibilizado en la degradación del fenol

Para obtener alguna evidencia sobre el posible mecanismo que rige estas reacciones de fotosensibilización, se llevó a cabo la platinización del semiconductor modificado con ftalocianinas metálicas.



Figura 24. Efecto de la platinización del TiO₂ sensibilizado en la degradación del fenol en función del tiempo inducida por luz visible. Condiciones experimentales: $[TcPcM/TiO_2 = 10 \% p/p]$; $[Fenol]_o = 100 ppm$, 200 ml; carga de catalizador = 1 gL⁻¹; Temperatura = 20 ± 2 °C; Tiempo de reacción = 1 hr.

La figura 24 exhibe el efecto significativo de la platinización de TcPcCo/TiO₂ (10% p/p) y TcPcZn/TiO₂ (10% p/p) en la degradación del Fenol. El TiO₂/Pt sin sensibilizador no presentó actividad por irradiación con luz visible indicando que la degradación fotocatalítica del sustrato no estuvo afectada por las partículas de TiO₂ platinizado. En contraste, la velocidad de fotooxidación se incrementó notablemente en los sistemas de TcPcZn/TiO₂/Pt y TcPcCo/TiO₂/Pt.



Figura 25. Efecto de la platinización del TiO₂ sensibilizado en la eficiencia fotónica de la degradación del fenol inducida por luz visible. Condiciones experimentales: $[TcPcM/TiO_2 = 10 \% p/p]$; $[Fenol]_0 = 100 ppm$, 200 ml; carga de catalizador = 1 gL⁻¹; Temperatura = 20 ± 2 °C; Tiempo de reacción = 1 hr.

En la figura 25 se compara la eficiencia fotónica de los sistemas TcPcM/TiO₂ y TcPcM/TiO₂/Pt y TiO₂/Pt, en donde se observa que la eficiencia fotónica aumentó desde 0.033 a 0.098 para TcPcZn/TiO₂ y desde 0.043 a 0.11 para TcPcCo/TiO₂ /Pt. La platinización de la superficie del TcPcM/TiO₂ no afectó la tendencia de la actividad mostrada por el catalizador de cobalto, ya que en todos los experimentos presentó mejores resultados que el de zinc.

En las soluciones de reacción finales, tratadas con CH_2Cl_2 para determinar los productos finales de la degradación fotocatalítica del fenol por GC-MS no se encontró ningún compuesto de oxidación, sin embargo la degradabilidad del sustrato se confirmó por medio de la formación del CO_2 el cual se cuantificó gravimétricamente como BaCO₃. Así, se obtuvo 1.95 mol CO_2 /mol sustrato para TcPcZn/TiO₂/Pt y 3.5 mol CO_2 /mol sustrato para TcPcCo/TiO₂/Pt. Por tanto, se puede concluir que el CO_2 se formó como resultado de la foto-descomposición del fenol inducida por la sensibilización del TiO₂ en la región visible del espectro.



Figura 26. Comparación del efecto de la platinización en la degradación de diferentes sustratos orgánicos.*

El incremento de la degradación del fenol mostrado por los sistemas platinizados siguieron el mismo comportamiento reportado por la literatura (figura 26). Litter et al.²⁸ reportaron un incremento en la eficiencia fotónica de la degradación del ácido dicloroacético de 0.12 a 0.44 al irradiar el TiO₂/Pt con luz UV. De igual forma, encontró un comportamiento similar en la degradación del 4-clorofenol, un sustrato con mayor dificultad de oxidación, empleando TiO₂/Pt y λ < 380 nm (η =0.088 para el TiO₂ y 0.11 para el TiO₂/Pt). Bae y Choi¹¹¹ reportaron un incremento de la eficiencia fotónica de 8*10⁻⁴ para RuL₃/TiO₂ a 7*10⁻³ para RuL₃/TiO₂/Pt (donde L = ácido dicarboxibipiridínico) en la formación de iones cloruro, resultantes de la reducción del CCl₄ bajo irradiación con luz visible.



Figura 27. Efecto de la platinización en los procesos de sensibilización del TiO₂.¹¹¹

El incremento en la degradación del fenol en los sistemas TcPcZn/TiO₂/Pt y TcPcCo/TiO₂/Pt, como sugirieron Bae y Choi¹¹¹ se debe, principalmente, a la efectividad del Pt para atrapar los electrones y aumentar su tiempo de residencia en la banda de conducción del TiO₂ (en la fase de platino). De esta forma, se lleva a cabo la transferencia de carga desde el sensibilizador excitado hacia el oxígeno molecular y se aumenta la probabilidad de la formación de especies con alta actividad oxidativa como es el radical superoxo (O₂⁻⁻). Además, se disminuye la probabilidad de que se realicen otros fenómenos que influyen en las reacciones de fotosensibilizador (figura 27).

Por tanto, el aumento en la eficiencia fotónica y el alto grado de foto-descomposición del fenol, están de acuerdo con el hecho que la fotosensibilización del TiO_2 con ftalocianinas de Zn y Co permitió la degradación del fenol mediante la formación de radicales, según lo reportado con la literatura.¹³⁵

¹³⁵ Stipkala, J.; Castellano, F.; Heimer, T.; Kelly, C.; Livi, K.; Meyer, G. *Chem. Mater*, **1997**, *9*, 2341

4. CONCLUSIONES

- Los resultados de la fotosensibilización del TiO₂ con tetracarboxiftalocinina de Co^{II} y Zn^{II} bajo radiación correspondiente a la región visible del espectro (λ>430 nm), aplicada en la degradación del fenol, están de acuerdo a lo reportado por la literatura, en donde sugieren que la fotosensibilización del semiconductor se debe a mecanismos de transferencia de carga desde el sensibilizador excitado hacia la banda de conducción del TiO₂.
- El aumento significativo en la actividad fotocatalítica mostrada por los sistemas TcPcM/TiO₂ platinizados, están de acuerdo a lo reportado en la literatura donde explican que el aumento en la degradación de sustratos orgánicos es debido al aumento del tiempo de residencia de los electrones en la banda de conducción del semiconductor, en el proceso de transferencia de carga.
- La eficiencia fotónica mostrada por los procesos redox y el alto grado de degradación del sustrato, es un resultado de la formación predominante de radicales sobre la banda de conducción de las partículas del TiO₂.

5. RECOMENDACIONES

Debido a la actividad fotocatalítica de los sistemas TcPcM/TiO₂/Pt, estos fotocatalizadores pueden ser una ruta viable en el camino del desarrollo de nuevos sistemas capaces de operar con luz visible y oxígeno molecular aplicados los problemas de remediación ambiental. Los catalizadores fotocatalíticos estudiados en este proyecto pueden dar solución a los inconvenientes presentados en los sistemas que trabajan con luz UV, ya que además de producir la fototransformación de los sustrato pueden reducir costos al ser utilizados en condiciones atmosféricas.

Debido a los escasos estudios que se han realizado de metales nobles en sistemas de fotosensibilización del TiO₂ en la región visible, aplicado en la purificación de aguas residuales, y a la alta eficiencia fotónica que demostraron los catalizadores TcPcM/TiO₂ platinizados, sería interesante estudiar el comportamiento de otros metales nobles (por ejemplo Rh, Pd) en los procesos de fototransformación con luz visible.

Una posible ruta para establecer el mecanismo de las reacciones de transferencia de carga es emplear sustratos modelos como el CCl_4 , gracias a su facilidad de reducción a partir de los electrones que llegan a la banda de conducción del semiconductor.

BIBLIOGRAFÍA

- 1. Bisquert, J.; Zaban, A.; Salvador, P. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 8774.
- 2. O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature, 1991, 353, 737.
- 3. Hagfeldt, M.; Grätzel, M, Chem. Rev. 1995, 95, 49.
- 4. Xu, Y.; Chen, Z. Chem. Letters, 2003, 32, 592.
- 5. Hoffmann, M. Martin, S. Choi, W. Bahnemann, D. Chem. Rev, 1995, 95, 69.
- 6. Fox, M. A.; Dulay, M. T. Chem. Rev. 1993, 93, 341.
- 7. Linsebigler, A. Lu, G. Yates, J. Chem. Rev. 1995, 95, 735.

8. Siemon, U. Bahnemann, D. Testa, J. Rodríguez, D. Bruno, N. Litter, M. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002, 148, 247.

- 9. Kamat, P. V. Chem. Rev. 1993, 93, 267.
- 10. Ollis. D. F.; Al-Ekabi, H. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elseiver, Amsterdam, 1993.
- 11. Rossetti, R.; Beck, S.; Brus, L. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 980.
- 12. Sclafani, A.; Palmisano, L.; Davi, E. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1991, 56, 113.
- 13. Gravelle, S.; Langham, B.; Geisbrecht, B. J. Chem. Ed. 2003, 8, 911.
- 14. Calvo, M.; Candal, R.; Bilmes, S. Environm. Sci. Technol. 2001,35, 4132.
- 15. Perkins, C.; Henderson, M. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 3856.
- 16. Liao, L-F.; Wu, W.; Chen, C.; Lin, J. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 7678.
- 17. Zhang, Y.; Xiong, G.; Yao, N.; Yang, W.; Fu, X. Catal. Today, 2001, 68, 89.
- 18. El-Morsi, T.; Budakowski, W.; Abd-El-Aziz, A.; Friesen, K. Environm. Sci. Technol. 2000, 34, 1018.
- 19. Muggli, D.; Ding, L. Appl. Catal. B: Environ. 2001, 32, 181.
- 20. Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch, M. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 309.
- 21. Li, X.; Cubbage, J.; Tetzlaff, T. Jenks, W. J. Org. Chem. 1999, 64, 8509.
- 22. Li, X.; Cubbage, J.; Tetzlaff, T. Jenks, W. J. Org. Chem. 1999, 64, 8536.

- 23. Einaga, H.; Futamura, S.; Ibusuki, T. Environm. Sci. Technol. 2001, 35, 1880.
- 24. Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 11439.
- 25. Chen, S.; Luo, S. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 547.
- 26. Ohtani, B.; Iwai, K. Nishimoto, S. Sato, S. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 3349.
- 27. Chen, J.; Ollis, D.; Rulkens, W.; Bruning, H. Water Res. 1999, 33, 661.
- 28. Hufschmidt, D.; Bahnemann, D.; Testa, J.; Emilio, C.; Litter, M. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002, 148, 223.
- 29. Gan, S.; Liang, Y.; Baer, D.; Sievers, M.; Herman, G.; Peden, C. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 2412.
- 30. Linsebigler, A.; Rusu, C.; Yates, J. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 5284.
- 31. Park, H.; Choi, W. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 3885.
- 32. Ozer, R.; Ferry, J. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 3242.
- 33. Kim, S.; Choi, W. J. Phys. Cem. B 2002, 106, 13311.
- 34. Kamat, P. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 7729.
- 35. Lee, J.; Park, H.; Choi, W. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 5462.
- 36. Ranjit, K.; Willner, I.; Bossmann, S. J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 9397.
- 37. Vidnogopal, K.; Wynkoop, D.; Kamat, P. Environm. Sci. Technol. 1996, 30, 1660.
- 38. Schmelling, D. Gray, K. Kamat, P. Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 2547.
- 39. Lettmann, C. Hinrichs, H. Maier, W. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3168.
- 40. Kang, S. Han, H. jim, K. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1999, 125, 119.
- Paola, A. Marci, C. Palmisano, L. Schiavello, M. Uosaki, K. Ikeda, S. Ohtani, B. J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 637.
- 42. Cones, J. Soria, J. Augugliaro, V. Palmisano, L. in Fox, A. Dulay, M. Chem. Rev. 1993, 93, 341.
- 43. Wong, W.; Malati, M. Sol. Energy, 1986, 36, 163.
- 44. Marci, G.; Palmisano, L.; Sclafani, A.; Venecia, A.; Campostrini, R.; Carturan, G. J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1996, 92, 819.
- 45. Bianco, A.; Baiocchi, C.; Pramauro, E.; Savarino, P.; Augugliaro, V.; Marci, G.; Palmisano, L. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*.
- 46. Liu, G.; Li, X.; Zhao, J. Environm. Sci. Technol., 2000, 34, 3982.

- 47. Wu, T.; Lin, T.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N.; Environm. Sci. Technol, 1999, 33, 1379.
- 48. O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature, 1991, 353, 737.
- 49. Tachibana, Y.; Haque, S. Mercer, I.; Moser, J.; Lug, D.; Durrant, J. J. Phys. Chem. B 2001, 7424.
- 50. Benkö, G. Hilgendorff, M.; Yartsev, A.; Sundström, V. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 967.
- 51. Cho, Y.; Choi, W.; Lee, C.; Hyeon, T.; Lee, H. Environ, Sci. Technol. 2001, 35, 966.
- 52. Yang, M.; Thompson, D.; Meyer, G.; Nazeeruddin, M.; Péchy, P.; Grätzel, M. Chem. Commun. 1997,1705.
- 53. Nazeeruddin, M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Murrer, B. Chem Commun. 1998, 719.
- 54. Hara, K.; Sugihara, H; Tachibana, Y.; Islam, A.; Katoh, R.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Murata, S.; Arakawa H. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2001, 145, 117.
- 55. Khoudiakov, M.; Parise, A.; Brunschwig, B. J. Am. Chem. Soc. 2003.
- 56. Ehret, A.; Stuhl, L.; Spitler, M. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 9960.
- 57. Wang, Z.; Li, F.; Huang, C.; Wang, L.; Wei, M.; Jin, L.; Li, N. J. Phys. Chem. B. 2000, 104, 9676.
- 58. Wuang, Z.; Li, F.; Huang, C. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 9210.
- 59. Sayama, K.; Hara, K.; Mori, N.; Satsuki, M.; Suga, S.; Tsukagoshi, S.; Abe, Y.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Chem. Commun. 2000, 1173.
- 60. Asbury, J. Hao, E. Wang, Y. Lian, T. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 11957.
- 61. He, J.; Benkö,G.; Korodi, F.; Polivka, T.; Lomoth, R.; Ákemark, B.; Su, L.; Hagfeldt, A. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4922.
- He, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.; Grenberg, H.; Korodi, F.; Sun, L.; Akermark, B. *Langmuir*, 2001, *17*, 2743.
- 63. Sauvé, G.; Cass, M.; Doig, S.; Lauermann, I.; Pomykal, K.; Lewis, N. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 3488.
- 64. Iliev, V. J. Photochem. Photobiol. A: Chem 2002, 151, 195.
- 65. Hara, K.; Horiuchi, H.; Katoh, R.; Singh, L.; Sugihara, H.; Sayama, K.; Muarata, S.; Tachiya, M.; Arakawa, H. J. Phys. Chem B. 2002, 106, 374.
- 66. Asbury, J.; Hao, E.; Wang, Y.; Ghosh, H.; Lian T. J. Phs. Chem. B 2001, 105, 4545.
- 67. Tachibana, Y.; Moser, J.; Grätzel, M.; Klug, D.; Durrant, J. J. Phys. Chem. 1996, 100, 20056.
- 68. Kuciauskas, D.; Freud, M.; Gray, H.; Winkler, J.; Lewis, N. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 392.
- 69. Tachibana, Y.; Haque, S.; Mercer, I.; Durrant, J.; Klug, D. J. Phys. Chem. B. 2000, 104, 1198.

- 70. Heimer, T.; Heilweil, E.; Bignozzi, C.; Meyer, G. J. Phys. Chem. A. 2000, 104, 4256.
- 71. Leznoff, C.; Lever, A. B. P. *Phthalocyanines: Properties and applications*; Eds.; VCH: New Cork, 1993 (Vol. 1), 1993 (Vol 2), 1993 (Vol. 3), 1996 (Vol. 4).
- 72. Giraudeau, A.; Fan, F. Bard, A. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 2592.
- 73. Fang, J.; Wu, J.; Lu, X.; Shen, Y.; Lu, Z.; Chem. Phys. Lett. 1997, 270, 145.
- 74. Yanagi, H.; Chen, S.; Lee, P.; Nebesny, K;. Armstrong, N.; Fujishima, A. J. Phys. Chem. 1996, 100, 5447.
- 75. Mao, H.; Xu, H. Chem. Pys. 1997, 221, 323.
- 76. Nazeeruddin, M.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphty-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382.
- 77. Argazzi, R.; Bignozzi, C.; Hasselman, G.; Meyer, G. J. Inorg. Chem. 1998, 37, 4533.
- 78. Zakeeruddin, S.; Nazeeruddin, K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. Inorg. Chem. 1998, 37, 5251.
- 79. Wang, Z.; Huang C.; Li, F-Y.; Weng, S-F.; Ibrahim, K.; Liu, F-Q. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 4230.
- 80. Moser, J.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6557.
- Ghanem, R.; Xu, Y.; Hoffmann, T.; Anderson, J.; Polívka, T.; Pascher, T.; Styring, S.; Sun, L.; Sundström, V. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 6258.
- 82. Bauer, C.; Boschloo, G.;; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 5585.
- 83. Iwai, S.; Hara, K.; Murata, S.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Arakawa, H. J. Chem. Phys. 2000, 113, 3366.
- 84. Kamat, P.; Bedja, I.; Hotchandani, S.; Patterson, L. J. Phys. Chem. 1996, 100, 4900
- 85. Chatterjee, D.; Mahata, A. Catal. Commun. 2001, 2, 1.
- 86. Domínguez, C.; García, J.; Pedraza, M.; Torres, A.; Galán, M. Catal. Today, 1998, 40, 85.
- 87. Zhao, J. Wu, K; Wu, T. Oikawa, K. Hidaka, H. Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 2394.
- 88. Wu, T. Liu, G. Zhao, J. Hidaka, H. Serpone, N. Environm. Sci. Technol. 1999, 33, 1379.
- 89. Wu, T. Liu, G. Zhao, J. Hidaka, H. Serpone, N. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 4862
- 90. Rossetti, R. Brus, L. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4336.
- 91. Gutman, F. Lyons, L. en Fan, F. Bard, A. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 6139.
- 92. Gorman, A. In Advances in Photochemistry. Vol 17;Volman, D. Hammond, G. Neckers, D.C. Eds.; Wiley: New York, 1992, 217.

- 93. Hoffmann, M.; Bolleta, F.; Moggi, L.; Hug, G. J. Phys. Chem. Ref. Data 1989, 18, 219.
- 94. Desilvestro, J.; Grätzel. M.; Kavan, L.; Moser, J.; Augustynski, J. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 2988.
- 95. Sutin, N.; Creutz, C. Pure Appl. Chem. 1980, 52, 2717.
- 96. Mulazzanni, Q.; Sun, H.; Hoffman, M.; Ford, W.; Rodgers, M. J. Phys. Chem. 1994, 98, 1145.
- 97. Willkinson, F.; Herman, W.; Ross, A. J. Phys. Chem. Ref Data 1995, 24, 699.
- 98. C, Li; Hoffman, M. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 5998.
- 99. Briviba, K.; Devasagayam, T.; Sies, H.; Steenken, S. Chem. Res. Tox. 1993, 115, 4007.
- 100.Al- Ajlouni, A.; Bakac, A.; Espenson, J. Inorg. Chem. 1993, 32, 5792.
- 101. Muráis, S.; Naota, T.; Miyaguchi, N.; Noda, S. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 2509.
- 102.Gerdes, R.; Wohrle, W.; Spiller, G.; Schneider, G.; Schnurpfeil, G.; Schulz-Ekloff, G. J. Photocem. Photobiol., A. 1997, 111, 65.
- 103. Ozoemena, N.; Kuznetsova, N.; Nyokong, T. J. Photochem. Photobiol. A. 2001, 19, 217.
- 104. Ozoemena, N.; Nyokong, T. J. Mol. Catal. A: Chem., 2001, 176, 29.
- 105. San Román, E, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996, 102, 109.
- 106. Iliev, V.; Alexei, V.; Bilyarska, L. J. Mol. Catal. A: Chem. 1999, 137, 15.
- 107.Iliev, V; Ileva, A. J. Mol. Catal. A. 1995, 103, 147.
- 108. Spiller, W.; Wöhrle, D.; Schulz-Ekloff, G.; Ford, W.; Schneider, G.; Stark, J. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996, 95, 161.
- 109. Abe, R.; Hara, K.; Sayama, K.; Domen, K.; Arakawa, H. J. Photochem. Photobil. A 2000, 136, 157.
- 110.Hirano, K.; Suzuki, E.; Ishikawa, A.; Moroi, T.; Shiroishi, H.; Kaneko, M.; J. Photochem. Photobiol. A. 2000, 136, 157.
- 111.Bae, E.; Choi, W. Environm, Sci. Technol. 2003, 37, 147.
- 112.Linsebigler, A.; Lu, G. Yates, J. Chem. Rev. 1995, 95, 735.
- 113. Achar, B.; Fohlen, G.; Parker, A.; Keshavaya, J. Ind. J. Chem. 1986, 27, 411.
- 114. Liu, G. Li, X. Zha, J. Environm. Sci. Technol. 2000, 34, 3982.
- 115.Martin, S. Kesselman, J. Park, D. Lewis, N. Hoffmann, M. Environm. Sci. Technol. 1996, 30, 2535.
- 116. Calvert, J.; Pitts, N. Photochemistry, Willey, New York, 1966, p. 780.

- 117. Hatchard, G.; Parker, C. Proc. R. Soc. London, A 1956, 235, 518.
- 118. Ettinger, M.; Ruchhoft, C.; Linska, R. Anal. Chem. 1951, 23, 1783.
- 119. Hong, A.; Bahnemann, W.; Hoffmann, M. J. Phys. Chem. 1987, 91, 2109.
- 120.Bovill, A.; McConnell, A.; Nimmo, J.; Smith, W. J. Phys. Chem. 1986, 90, 569.
- 121. Stymne, B.; Sauvage, F.; Wettermark, G. Spectrochim. Acta, 1979, 35, 1195.
- 122. Terzian, G.; Moubaraki, B.; Mossoyan-Deneux, M.; Benlian, D.; Spectroch. Acta 1989, 45, 675.
- 123.Kam, A.; Aroca, R. Chem. Mater. 2001, 13, 4463.
- 124. Shoute, L.; Loppnow, G. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 15636.
- 125.Fillinger, A.; Parkinson, B. J. Electrochem. Soc. 1999, 146, 4559.
- 126. Wang, Z.; Li, F.; Huang, C.; Wang, L.; Wei, M.; Jin, L.; Li, N. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 967.
- 127.Meyer, T.; Meyer, G.; Pfennig, B.; Schoonoover, J.; Timpson, C.; Wall, J.; Kobusch, C.; Xiaohong, C.; Peek, B.; Wall, C.; Erickson, B.; Bignozzi, C.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3952.
- 128. Finnie, K.; Bartlett, J. Woolfrey, J. Langmuir 1998, 14, 2744.
- 129.Serpone, N.; Salinaro, A. Pure Appl. Chem. 1999, 71, 303.
- 130. Salinaro, A.; Emeline, A.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Ryabchuk, V.; Serpone, N. Pure Appl. Chem. 1999, 71, 321.
- 131.Emeline, A.; Salinaro, A.; Serpone, N. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 11202.
- 132. Calabrese, G.; Christian-Maillet, M. Anal. Chem. 1992, 64, 120
- 133.Nussbaum, M.; Nekimken, H.; Nieman, T. Anal. Chem. 1987, 59, 211.
- 134. Cornu, C.; Colussi, A.; Hoffmann, M. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 1351.
- 135.Salinaro, A.; Emeline, V.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Ryabchuk, V.; Serpone, N. Pure Appl. Chem. 1999, 71, 321.
- 136.Stipkala, J.; Castellano, F.; Heimer, T.; Kelly, C.; Livi, K.; Meyer, G. Chem. Mater, 1997, 9, 2341.

APÉNDICE

APÉNDICE 1

El flujo fotónico incidente, I_o, se determinó por un método actinométrico estándar, basado en la conversión del ion ferrioxalato en Fe(II), como lo sugieren Calvert y Pitts¹¹⁶:

$$2Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow{h\nu(\lambda)430nm} 2Fe^{2+} + 5(C_2O_4)^{2-} + 2CO_2$$
(A1)

La velocidad de generación de los iones Fe^{2+} (Ms⁻¹) se determinó espectrofotométricamente a 510 nm después de formar un complejo coloreado con 1,10-fenantrolina. La velocidad de aparición de Fe^{2+} es el producto de la luz incidente (I₀), el rendimiento cuántico (Φ_{Fe}^{2+}), y la fracción de luz absorbida por el compuesto (f_{Fe}^{+3}):

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = I_o \phi_{Fe^{2+}} f_{Fe^{3+}}$$
(A2)

$$f_{Fe^{3+}} = 1 - \frac{I}{I_o}$$
 (A3)

donde I es la intensidad de luz después de atravesar la muestra. Según ley de Beer-Lambert:

$$\alpha = \log\left(\frac{I}{I_{o}}\right) = \zeta b \left[Fe^{3+}\right]$$
(A4)

Donde α es absorbancia, ξ es la absortividad molar y b es la longitud del paso de luz. De las ecuaciones (A3) y (A4):

$$f_{Fe^{3+}} = 1 - 10^{-\xi b \left[Fe^{3+}\right]}$$
(A5)

y reemplazando en (A2):

$$I_{o} = \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \left(\frac{1}{\phi_{Fe^{2+}}}\right) \left(\frac{1}{1-10^{-\frac{1}{2}}[Fe^{3+}]}\right)$$
(A6)

Si trabajamos con $[Fe^{3+}]$ y paso de luz suficientemente alta, se puede hacer la cinética de esta reacción aproximadamente de orden cero. Así, la ecuación A6 se reemplaza por una constante de velocidad de orden cero y por consiguiente el flujo de luz incidente equivale a:

$$I_o = \frac{k_o}{\phi_{Fe^{2+}}}$$
(A7)

PIUS				
LONGITUD DE ONDA	Concentración	Eficiencia Cuántica (nol formada/Einstein abcorbido)		
(nm)	(M)			
254	0,006	1,25		
254	0,006	1,22		
297	0,006	1,24		
313	0,006	1,24		
334	0,006	1,23		
358	0,006	1,25		
365	0,006	1,21		
392	0,006	1,13		
40S	0,006	1,14		
416	0,006	1,12		
436	0,15	1,01		
468	0,15	0,93		
480	0,15	0,94		
509	0,15	0,86		
546	0,15	0,15		
577	0,15	0,013		

Tabla A1. Valores de rendimiento cuántico de la formación de Fe^{2+} sugeridos por Calvert yDitte¹¹⁶

Determinación de $[Fe^{2+}]$. El flujo fotónico incidente se determinó inmediatamente después de la fotólisis de una solución de 200 ml ferrioxalato de potasio 0.15 M $[K_3Fe(C_2O_4)_3.3H_2O]$. A determinados intervalos de tiempo, alícuotas de 100µL se analizaron por absorción UV/vis a 510 nm 1 h después de agregar 2 ml de una
solución 0.1% de 1,10-fenantrolina. La velocidad de producción de Fe(II) se determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares predeterminados. La figura A muestra la curva de calibración utilizada para la determinación de la concentración de Fe²⁺, utilizando soluciones estándar de Fe²⁺SO₄.7H₂O.



Figura A. (A1) Espectro UV/vis de Fe²⁺ a diferentes concentraciones; $\lambda_{max} = 510$ nm. (A2) Curva de calibración de Fe²⁺.

APÉNDICE 2

Análisis de Fenol. La eficiencia de la sensibilización del TiO₂ por ftalocianinas metálicas se siguió por la disminución de la concentración del fenol, la cual se determinó mediante el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina: 100 µL de muestra se aforaron a 10 ml con agua destilada. A esta solución se agregó 200 µL de NH₄OH 0.5 M y se ajustó el pH a 7.9 \pm 0.1 con una solución buffer de fosfatos (pH = 7). Inmediatamente, se agregó 100 µL de 4-aminoantipirina (20gL⁻¹) y 100 µL de ferricianuro de potasio (80 gL⁻¹). Se agitó durante 3 minutos y se midió la absorbancia a 510 nm. El análisis de la concentración se determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares predeterminados. La figura B muestra una curva de calibración típica para la determinación de la concentración del fenol.



Figura B. Curva de calibración del fenol. **(B1)** Espectro de absorción UV/vis del complejo formado entre 4-aminoantipirina y el fenol; $\lambda_{max} = 510$ nm. **(B2)** Patrones de calibración del fenol.

APÉNDICE 3

La determinación de la concentración de TcPcM anclada sobre el TiO₂ se determinó por medio de una curva de calibración realizada con la TcPcM libre diluida en H_2SO_4 concentrado. Las figuras C muestran el espectro UV/vis de las TcPc de Zn y Co a diferentes concentraciones. Las curvas de calibración para cada sensibilizador se muestran en las figuras C1 y C2.



Figura C. Curvas de calibración de las TcPcMs disueltas en ácido sulfúrico concentrado. (C1) TcPcCo $\lambda_{max} = 760$ nm y (C2)TcPcZn $\lambda_{max} = 780$