

**OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL POR
TETRACARBOXIFENILPORFIRINAS METÁLICAS TcPPM, (M = H, Co (II),
Cu (II), Fe (III)) ADSORBIDAS SOBRE EL TiO₂ BAJO IRRADIACION CON
LUZ VISIBLE**

LIZETH JOHANNA ALVARADO RUEDA

Magíster en Química



Universidad
Industrial de
Santander

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT
FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2009.**

OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL POR
TETRACARBOXIFENILPORFIRINAS METÁLICAS TcPPM, (M = H, Co (II),
Cu (II), Fe (III)) ADSORBIDAS SOBRE EL TiO₂ BAJO IRRADIACION CON
LUZ VISIBLE

LIZETH JOHANNA ALVARADO RUEDA, Química

Requisito parcial para optar el título de
Magister en Química.

Directores:

Dr. FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA
Dr. EDGAR A. PÁEZ MOZO

Codirectora:

Dra. Gilma Granados Oliveros

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT
FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2009.

***Con inmenso amor para mi madre quien no pierde nunca su
fe en mi.***

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas que me apoyaron durante este proceso de formación.

Agradezco a los profesores Edgar Páez y Fernando Martínez de la Universidad Industrial de Santander, por brindarme la oportunidad trabajar en esta investigación bajo su tutoría junto con su grupo de investigación.

Agradezco de forma especial a Gilma Granados, co-directora de este trabajo, por todo el acompañamiento y guía en la elaboración de esta investigación.

Al profesor Enrique Mejía y la profesora Martha Niño, por sus aportes durante la evaluación de este trabajo.

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

A los profesores de La escuela de Química porque a ellos debo mi formación académica, gracias por compartir conmigo todos sus conocimientos.

A mis compañeros del CICAT y de posgrado porque de alguna forma colaboraron con esta meta.

Mil gracias a todos mis amigos los viejos; los de siempre, los que nunca se han ido y a los nuevos que se han sumado; Ciro, Hans, Lina, Gilma, Carlitos, Amner, gracias por desearme siempre lo mejor y contagiarme de buena energía, los llevo en mi corazón.

Por el apoyo y la confianza en mí que me brindan, como siempre infinitas gracias a mi familia; mis hermanos, especialmente **mi mami, por ser el lugar de mí descanso siempre.**

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1. FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA.	3
1.2 EL DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR	4
1.3 DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	5
1.4. SENSIBILIZACIÓN DEL TiO ₂	11
1.5 ANTECEDENTES CICAT	26
2 PARTE EXPERIMENTAL	28
2.1 SINTESIS DE LOS SENSIBILIZADORES	28
2.1.1 Reactivos	28
2.1.2 Síntesis de la meso-tetracarboxifenilporfirina sin metal. (TcPPH)	29
2.1.3 Síntesis de la meso (4-carboxifenilporfirinas metálicas). (TcPPM)	29
2.1.4 Adsorción de los foto-sensibilizadores (TcPPM) sobre el TiO ₂	29
2.1.5 Análisis Espectroscópico.	30
2.2 FOTODEGRADACIÓN DE FENOL	30
2.2.1 Reactivos.	30
2.2.2 Seguimiento de la reacción.	31
2.2.3 Descripción del montaje de reacción.	31
2.2.4 Reacciones de fotodegradación de fenol	33
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	34
3.1 Caracterización de los catalizadores	34
3.1.1 Espectroscopia ultravioleta-visible.	34
3.1.2. Espectroscopia FT-IR.	38

3.2 Reacciones de degradación	41
3.2.1. TcPPH/TiO ₂ y luz visible	43
3.2.2. Papel de O ₂ ^{•-}	45
3.2.3 Papel de [•] OH	47
3.2.4. Papel de ¹ O ₂ .	49
3.2.5. Efecto de la adición de H ₂ O ₂	53
3.2.6. Análisis de los Productos Intermediarios de la degradación de fenol con luz visible	55
3.2.7. TcPPM/TiO ₂ y luz visible (M = Fe (III), Co (II), Cu (II))	60
4. CONCLUSIONES	64

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Proceso de formación de especies activas en medio acuoso, mediante irradiación UV de TiO ₂ y ecuaciones de fotogeneración de especies	5
Figura 2. Diagrama de Jablonski de un sensibilizador. Procesos fotofísicos de las transiciones electrónicas.	12
Figura 3. Estructura molecular de a) porfirinas y b) ftalocianinas sin centro metálico.	15
Figura 4. Espectro de absorción típico de tetrafenil porfirinas. a) sin centro metálico y b) Con Zn	16
Figura 5. Proceso de fotosensibilización del TiO ₂ mediante el anclaje de un colorante a su superficie.	22
Figura 6. Esquema del micro fotorreactor empleado. (1) y (2) Entrada/Salida de la solución de dicromato hacia el sistema de refrigeración; (3) Filtro de dicromato de potasio (K ₂ Cr ₂ O ₇); (4) ensamble para la toma de muestras; (5) Lámpara de halógeno; (6) sistema de reacción; (7) Entrada de gases.	32
Figura 7. Espectro UV-Vis en DMF de la TcPPH , en el rango 380-750 nm	35
Figura 8. Modelo de los cuatro orbitales de Gouterman de las porfirinas	36
Figura 9. Espectros de reflectancia difusa de TcPPCo, TcPPCu, TcPPFe y TcPPH/TiO ₂	38
Figura 10. Espectro FT-IR (pastilla KBr) en la región de 4000-500 cm ⁻¹ de porfirinas sin centro metálico (TcPPH).	39
Figura 11. Espectro FT-IR (pastilla KBr) en la región de 800-1800 cm ⁻¹ de porfirina sin centro metálico adsorbida sobre la superficie del TiO ₂ (TcPPH/TiO ₂)	41
Figura 12. Variación de la concentración de fenol en 1 hora de reacción con luz UV. <i>Condiciones experimentales:</i> [Fenol] = 20 ppm, [TiO ₂] = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL. pH ≈7.0	42

Figura 13. Variación de la concentración de fenol en 1 hora de reacción con luz visible. <i>Condiciones experimentales:</i> [Fenol] = 20 ppm, [TcPPH/TiO ₂] = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL. pH≈7	44
Figura 14. Efecto de la adición de <i>p</i> -benzoquinona en la reacción de degradación de fenol <i>condiciones experimentales:</i> [Fenol] = 20 ppm, [TcPPH/TiO ₂] = 1g/L, [<i>p</i> -BQ] = 1.0 x 10 ⁻³ , Volumen de reacción: 10 mL. pH≈7	46
Figura 15. Efecto de la concentración de manitol en la degradación de fenol empleando TcPPH/TiO ₂ y O ₂ . <i>Condiciones experimentales:</i> Fenol = 20 ppm, TcPPH/TiO ₂ = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL. pH≈7	48
Figura 16. Efecto de la concentración de azida de sodio en la degradación de fenol empleando TcPPH/TiO ₂ y O ₂ . <i>Condiciones experimentales:</i> Fenol = 20 ppm, TcPPH/TiO ₂ = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL. pH≈7	50
Figura 17. Efecto del solvente en la reacción de degradación de fenol bajo irradiación con luz visible. <i>Condiciones experimentales:</i> [Fenol] = 20 ppm, [TcPPH/TiO ₂] = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL.	52
Figura 18. Efecto de la adición de H ₂ O ₂ sobre la degradación de fenol con luz visible. <i>Condiciones experimentales:</i> [Fenol] = 20 ppm, [TcPPH/TiO ₂] = 1g/L, [H ₂ O ₂] = 0.05M, Volumen de reacción: 10 mL, Tiempo de reacción: 1 hora. pH ≈ 7.0	54
Figura 19. Evolución de intermediarios aromáticos durante la degradación de fenol con luz visible. <i>Condiciones experimentales:</i> [Fenol] = 20 ppm, [TcPPCu/TiO ₂] = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL, Tiempo de reacción: 1 hora.	56
Figura 20. Esquema de degradación del fenol y formación de fotoproductos por TcPPM/TiO ₂ , bajo irradiación con luz visible	58
Figura 21. Variación de la concentración de fenol en 1 hora de reacción con luz visible. <i>Condiciones experimentales:</i> [Fenol] = 20 ppm, [TcPPM/TiO ₂] = 1g/L; (M: Fe, Co, Cu, H), Volumen de reacción: 10 mL. pH ≈ 7	60
Figura A1. Espectros EPR de TcPPCo, y TcPPH en banda-X	73
Y a temperatura ambiente	73

Figura A2. Espectro EPR de TcPPCCu en banda X, a temperatura ambiente.	75
Figura A3. Espectro EPR de TcPPCu en banda W y a temperatura ambiente.	76
Figura A4. Espectro EPR de TcPPFe en banda X, a temperatura ambiente.	77
Figura B1. Espectro de absorción UV/Vis del complejo formado entre el fenol y la 4-aminoantipirina	79
Figura B2. Patrones de calibración utilizados para la determinación de la concentración de fenol.	80
Figura C1. Espectro de absorción del complejo coloreado de SCN ⁻ en función del tiempo de irradiación Condiciones experimentales: Concentración del actinómetro = (0,01 M), volumen de reacción = 10 mL, $\lambda_{\text{irrad}} > 420 \text{ nm}$, T = 25°C.	82
Figura C2. Formación de SCN ⁻ generado a partir de la fotólisis de la Sal de Reinecke de potasio en función del tiempo de irradiación ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$).	83
Figura D1. Degradación de luminol empleando TiO ₂ .bajo radiación UV y efecto de trampas radicalarias en la reacción.	85
Figura D2. Degradación de luminol bajo radiación visible empleando TiO ₂ (Degussa P-25) y TcPPCu/TiO ₂ , en presencia de O ₂ .	86
Condiciones experimentales: luminol = 2.7 μmol , volumen de reacción: 20 mL, [catalizador] = 1g.L ⁻¹ , T = 20 \pm 2°C.	86
Figura D3. Efecto de la presencia de trampas radicalarias en la degradación de luminol bajo radiación visible empleando TcPPCu/TiO ₂ .	87

LISTA DE ESQUEMAS

	pág.
Esquema 2. Mecanismo de reacción propuesto para la degradación del fenol a partir de sus intermediarios.	8
Esquema 3. Degradación del fenol, participación de intermediarios hidroxilados y formación de compuestos alifáticos.	10
Esquema 4. Degradación del fenol y productos de oxidación, por la acción del $^1\text{O}_2$ fotogenerado.	18
Esquema 5. Formación de un endoperóxido intermediario por la acción del $^1\text{O}_2$ en la fotodegradación del fenol.	20
Esquema 6. Productos alifáticos en la fotodegradación del fenol mediante la formación del anión fenóxido	23

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Bandas máximas de absorción UV-Vis de TcPPM (M: Fe, Cu, Co y H)	35
Tabla 2. Principales bandas de absorción IR de la porfirina sin centro metálico (TcPPH)	39
Tabla 1C. Rendimiento cuántico de la formación de SCN ⁻ (Wegner y Adamson, 1997)	81

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Análisis EPR de los catalizadores TcPPM/TiO ₂	72
Anexo B:Análisis de fenol. Método colorimétrico de la 4-aminoantipirina.	78
Anexo C:Determinación del flujo fotónico incidente.	81
Anexo D:Degradación de luminol	85

RESUESPA

TITULO:

OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL FENOL POR TETRACARBOXIFENILPORFIRINAS METÁLICAS TcPPM, (M = H, Co (II), Cu (II), Fe (III)) ADSORBIDAS SOBRE EL TiO₂ BAJO IRRADIACION CON LUZ VISIBLE *

AUTOR:

Lizeth Johanna Alvarado Rueda**

PALABRAS CLAVES:

Degradación de fenol, sensibilización del TiO₂, porfirinas metálicas.

RESUMEN:

En este trabajo, se degradaron soluciones acuosas de fenol utilizando como fotocatalizadores tetra (4-carboxifenil porfirina) de Fe (III), Co (II) y Cu (II) y sin metal, adsorbidas a la superficie del TiO₂ (**TcPPM/TiO₂**). La reacción se realizó en presencia de oxígeno y el sistema fue activado con luz visible. En las condiciones de reacción de, la descomposición del fenol fue atribuida principalmente a la acción del radical hidroxilo ([•]OH) el cual fue generado a partir del precursor, anión radical superóxido (O₂^{•-}) que no posee un poder oxidante suficiente para realizar la degradación.

La participación de las especies O₂^{•-}, [•]OH y ¹O₂ en la reacción de degradación fue evidenciada mediante la adición de trampas radicalarias al medio de reacción. De acuerdo a los resultados obtenidos en la identificación de los productos de oxidación se puede corroborar la generación de radicales [•]OH dado que los intermediarios correspondían a compuestos aromáticos hidroxilados. La generación de radicales [•]OH con luz visible surge como alternativa en el tratamiento de aguas contaminadas con fenol.

Adicionalmente se observó que mediante la incorporación de un metal en el macrociclo aromático se incremento la fotoactividad de **TcPPM/TiO₂**, de acuerdo a estudios previos (de la literatura) esta actividad es debida a factores relacionados con la energía de los orbitales HOMO y LUMO de las porfirinas utilizadas.

* Tesis de maestría

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Fernando Martínez Ortega, Edgar Alberto Páez Mozo. Codirectora: Gilma Granados Oliveros.

RESUMEN

TÍTULO:

PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF PHENOL USING METAL TETRACARBOXYPHENYL PORPHYRINS TcPPM, (M = H, Co (II), Cu (II), Fe (III)) ADSORBED ON TiO₂ WITH VISIBLE LIGHT *

AUTOR

Lizeth Johanna Alvarado Rueda**

KEYWORDS:

Phenol degradation, dye sensitized TiO₂, metalloporphyrins.

DESCRIPTION:

In this work, phenol was degraded using tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin with different metal centers Fe (III), Co (II) y Cu (II) and metal free adsorbed on TiO₂ surface (**TcPPM/TiO₂**). Phenol degradation was carried out in aerated solutions and system activation by visible light.

The role of O₂⁻, [•]OH y ¹O₂ in the phenol degradation was elucidated by quenchers addition to reaction. Phenol decomposition was attributed to hydroxyl radical ([•]OH), generated by superoxide radical anion precursor (O₂⁻), according to the identified products. The [•]OH generation by visible light could be a promising alternative treatment of phenol polluted waste waters.

The photoactivity of **TcPPH/TiO₂** was enhanced by the substitution of metal center in the aromatic complex. This fact has been related (in a previous work) to orbital HOMO and LUMO energies.

* Chemistry MSc thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Fernando Martínez Ortega, Edgar Alberto Páez Mozo. Codirector: Gilma Granados Oliveros.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se evaluó la actividad de fenilporfirinas metálicas adsorbidas en la superficie del TiO_2 (**TcPPM/TiO₂**) en la degradación fotocatalítica del fenol. Es conocido que la descomposición del fenol ocurre principalmente por la acción de radicales $\cdot\text{OH}$ generados mediante la irradiación de suspensiones acuosas de TiO_2 con luz U.V. Dicho semiconductor ha sido muy utilizado como fotocatalizador en reacciones de remediación ambiental sin embargo, su rango de absorción espectral se encuentra en la región ultravioleta del espectro ($\lambda < 380 \text{ nm}$). Teniendo en cuenta que la cantidad de radiación UV que llega a la superficie de la tierra proveniente del sol no supera el 5%, es necesario desarrollar procesos catalíticos que aprovechen de forma eficaz la luz visible y que conduzcan a la degradación de este tipo de contaminante, por lo cual la adsorción de colorantes a la superficie del TiO_2 se convierte en una alternativa para este tipo de procesos.

Las porfirinas mediante la excitación con luz visible realizan una transferencia electrónica hacia la banda de conducción (BC) del TiO_2 , desde un estado excitado de la porfirina. Los electrones inyectados reducen el oxígeno del medio generando aniones radicales superóxido, $\text{O}_2^{\cdot-}$, los cuales pueden atacar selectivamente ciertas moléculas orgánicas; o pueden ser los precursores de otras especies más reactivas que $\text{O}_2^{\cdot-}$, como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).

En esta investigación se muestra que los sistemas (**TcPPM/TiO₂**) bajo irradiación con luz visible, generan radicales $\cdot\text{OH}$ que conducen a la degradación del fenol. Este hecho fue verificado mediante la identificación de productos aromáticos hidroxilados.

Adicionalmente en este trabajo se buscó relacionar la fotoactividad en la región visible de los sistemas (**TcPPM/TiO₂**) variando el centro metálico de las porfirinas. La coordinación de un metal con el complejo aromático de las porfirinas afecta las posiciones de sus orbitales moleculares y el tiempo de vida media del estado excitado del sensibilizador.

En este trabajo durante la fotodegradación del fenol, se observó una mayor actividad con luz visible de las porfirinas **paramagnéticas**, TcPPFe, TcPPCo, TcPPCu que se caracterizan por presentar cortos tiempo de vida media en estado excitado, en contraste con la porfirina TcPPH **diamagnética**, la cual se caracteriza por presentar un largo tiempo de vida media en estado excitado.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA.

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que se ha implementado en una gran variedad de reacciones químicas tales como oxidaciones, remoción de contaminantes en agua y aire, entre otras; y se considera una tecnología de oxidación avanzada en los procesos de descontaminación ambiental.

A diferencia de los procesos catalíticos heterogéneos clásicos, donde la activación del catalizador se realiza térmicamente, en fotocatalisis heterogénea la activación ocurre por la absorción de fotones en la superficie del catalizador. En sólidos semiconductores se aprovecha la capacidad para adsorber y absorber simultáneamente reactivos y fotones. (Herrmann., 1999). Una vez los fotocatalizadores absorben fotones de energía apropiada, ocurren una serie de reacciones químicas fotoinducidas que dan origen a radicales libres, los cuales finalmente realizan las reacciones de oxidación de los reactivos.

Después del desarrollo de la fotoelectroquímica en los años 1970 y 1980 se ha incrementado el desarrollo de semiconductores útiles en la fotocatalisis, varios óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 y sulfuros como el CdS , ZnS , etc. han sido utilizados como fotocatalizadores destacando entre todos el dióxido de titanio (TiO_2) (Gogate *et al.*, 2004).

1.2 EL DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR

El TiO_2 es un sólido que existe en dos fases cristalinas (Anatasa y Rutilo) y ambas son utilizadas en fotocatalisis. La anatasa por su bajo costo, alta fotoactividad, y alta estabilidad química y térmica, es la más utilizada en oxidación de contaminantes utilizando luz UV (Charterjee *et al.*, 2005).

El proceso de degradación de contaminantes orgánicos, usando el sistema UV/ TiO_2 (**Figura 1**), se inicia cuando al semiconductor se le suministra una energía mayor a la energía del *band gap* (3.2 eV), la cual produce la transferencia de un electrón desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) dejando un hueco en la BV (h^+_{BV}) (**Ecuación 1**) de esta manera, tanto el electrón transferido como el hueco pueden participar en el proceso redox. En medio acuoso, el hueco positivo puede oxidar directamente el contaminante o puede reaccionar con el agua para producir radicales $\cdot\text{OH}$ (**Ecuación 2 y 3**) mientras que el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno adsorbido sobre el TiO_2 formando la especie superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$ (**Ecuación 4**) que reacciona con protones H^+ (OH adsorbidos sobre el TiO_2) formando el radical hidropéroxido (HO_2^{\cdot}). El ataque repetitivo de estas especies radicalarias a los compuestos contaminantes es lo que conduce a su degradación.

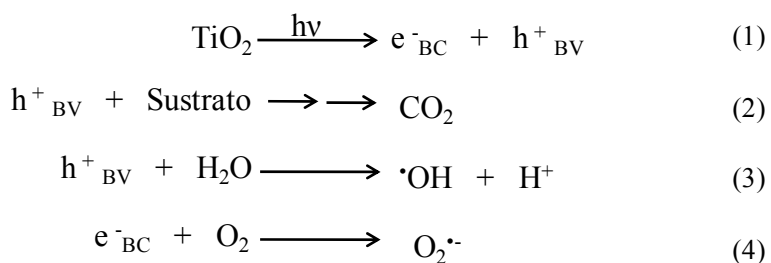
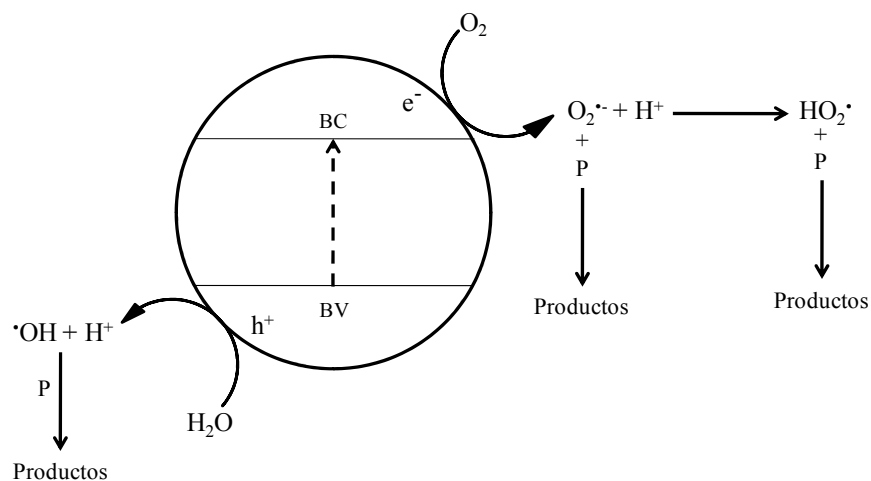
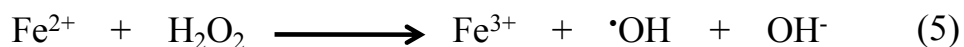


Figura 1. Proceso de formación de especies activas en medio acuoso, mediante irradiación UV de TiO₂ y ecuaciones de fotogeneración de especies

1.3 DEGRADACIÓN DE FENOL MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

El fenol es uno de los principales contaminantes presentes en agua residuales, debido a su amplia utilización en diferentes industrias, como la petroquímica, textil, pesticidas, pinturas, etc. Debido a su efecto bactericida, no es posible eliminar el fenol, por medio de métodos biológicos cuando está

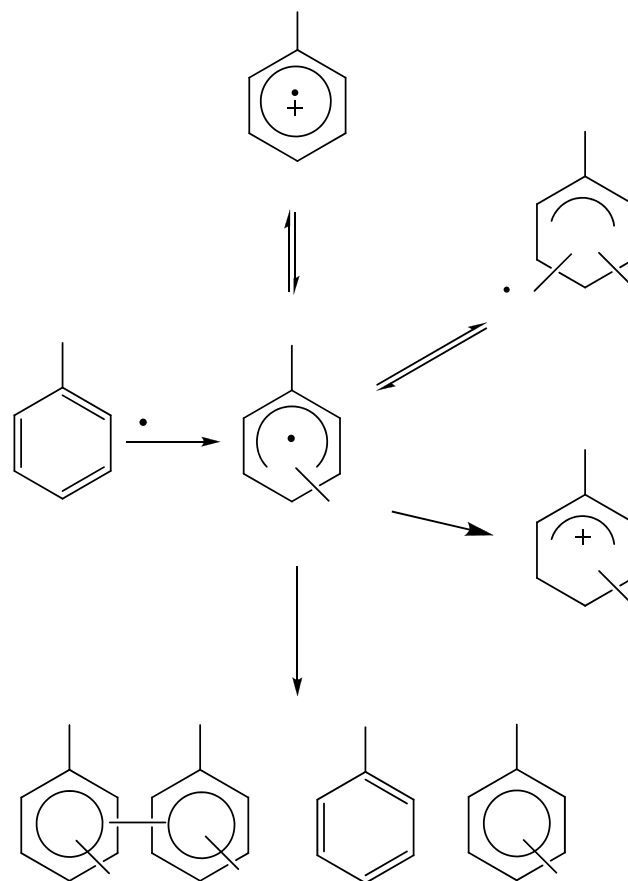
presente en altas concentraciones en las aguas residuales (Massa., 2007). Por lo cual, se recurre a otros métodos alternativos, que faciliten su eliminación, conocidos como procesos de oxidación avanzados (AOP), como reacciones tipo Fenton, ozonización, oxidación electroquímica y fotoquímica, fotólisis con peróxido de hidrógeno y ozono, radiólisis, y fotocátalisis. Este tipo de procesos se fundamenta en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), un agente oxidante mucho más fuerte ($E^0 = 2.8 \text{ V}$) que otros agentes oxidantes utilizados tales como el ozono ($E^0 = 2.0 \text{ V}$) o el peróxido de hidrógeno ($E^0 = 1.8 \text{ V}$) y que tienen la capacidad de mineralizar completamente contaminantes orgánicos. (Zazo., 2005). Por ejemplo, en las reacciones tipo Fenton, el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) se descompone dando origen a radicales $\cdot\text{OH}$ mediante irradiación con luz U.V por acción del Fe^{2+} (**Ecuación 5**) en medio ácido; pH entre 3 y 3.5. (Bauer.,1995).



Se ha propuesto que la oxidación del fenol por el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), ocurre inicialmente por la adición del radical al anillo aromático produciendo un radical sustituido (hidroxiciclohexadienil) **I** (**Esquema 1**), que dependiendo de las condiciones de pH y de la disponibilidad de agentes oxidantes o reductores, puede reaccionar de la siguiente forma: *a*) eliminación de agua catalizada por ácido formando el catión radical (**A**), *b*) formación de un radical aducto de dióxigeno (**B**), *c*) oxidación, generando un catión ciclohexadienil (**C**) *d*) acoplamiento, cuando los procesos *b* y *c* no se llevan a cabo.

En la reacción del radical hidroxilo con el fenol se obtienen los correspondientes productos hidroxilados mostrados en el **esquema 2** (Chen *et al.*, 1997; Beltran de Heredia *et al.*, 2001; Kang *et al.*, 2001). Los

principales productos son dihidroxibencenos; mayoritariamente el catécol; debido a la hidroxilación del anillo aromático en la posición *orto*; seguido de la hidroxilación en la posición *para* (Hidroquinona) y finalmente la hidroxilación *meta* (Resorcinol). La presencia de benzoquinonas puede ser debido a que se encuentran en equilibrio redox con los respectivos dihidroxibencenos (Alnaizy *et al.*, 2000).



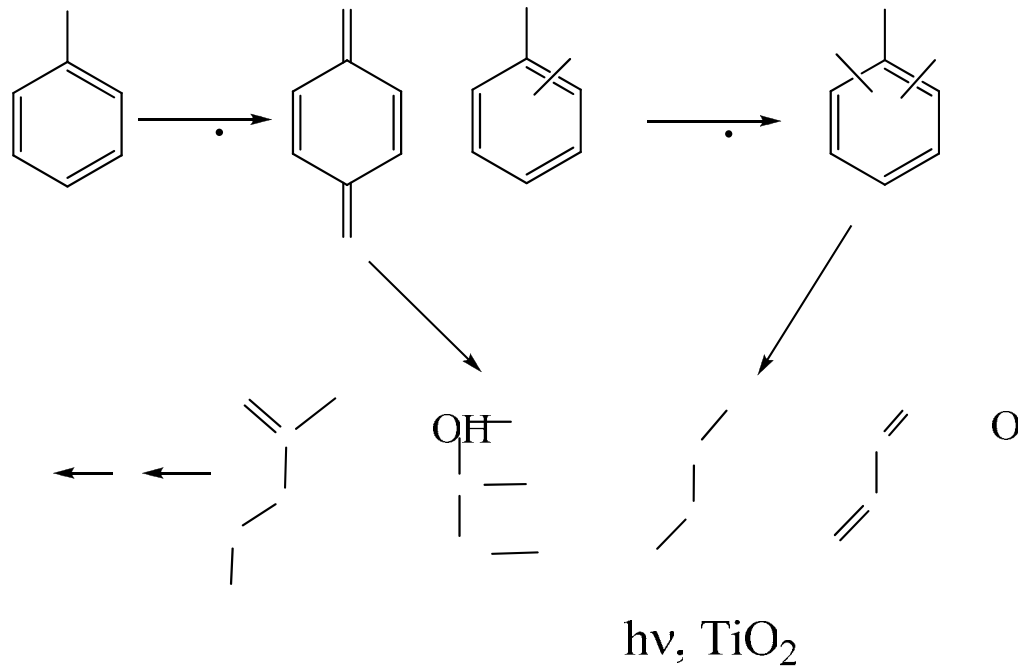
Esquema 1. Mecanismo de adición de radicales OH• al anillo bencénico del fenol y posibles rutas de formación de productos

En procesos de descontaminación y degradación de compuestos orgánicos, la fotocatalisis ha surgido como un proceso de gran importancia para llevar a cabo la mineralización completa bajo condiciones moderadas de presión y temperatura; además de la posibilidad de utilizar luz visible, como una alternativa para el aprovechamiento de la radiación solar.

La degradación fotocatalítica del fenol, puede realizarse por medio de dos rutas principales: una en la cual los contaminantes son oxidados por el oxígeno mediante el uso de semiconductores especialmente el TiO_2 y otra mediante el uso de “catalizadores moleculares” como colorantes, porfirinas y ftalocianinas.

La mineralización completa del fenol sobre la superficie del TiO_2 y bajo irradiación UV, procede a través de varios pasos, sin embargo, la explicación completa del mecanismo de degradación no ha sido establecido y se ha tratado de elucidar a través de la degradación de algunos de los posibles intermediarios aromáticos hidroxilados productos de la reacción como *p*-benzoquinona, hidroquinona, utilizando TiO_2 y radiación UV (Sobczynski *et al.*; 2004). La degradación del fenol ha sido atribuida a la acción de radicales $\cdot\text{OH}$ formados. Al cabo de tres horas de reacción determinaron hidroquinona, *p*-benzoquinona y catecol como principales productos intermediarios, también fue identificado el 1,3-dihidroxibenceno (resorcinol) por GC-MS (**Esquema 3**). De acuerdo al mecanismo de reacción expuesto, la *p*-benzoquinona se encuentra en equilibrio con la hidroquinona en soluciones aireadas, en presencia de TiO_2 y con iluminación UV. La *p*-benzoquinona puede ser formada por tres vías diferentes 1) Por el ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ sobre las moléculas de hidroquinona 2) Por la reacción de la

hidroquinona con los huecos fotogenerados en el TiO₂ y 3) Por la oxidación directa de la hidroquinona por el oxígeno disuelto en el agua.



Esquema 3. Degradación del fenol, participación de intermediarios hidroxilados y formación de compuestos alifáticos.

Dado que la degradación del fenol con TiO₂ y luz UV ocurre por el ataque de radicales hidroxilo lo que da origen a compuestos aromáticos hidroxilados, se ha sugerido que este proceso tiene una fuerte influencia de las condiciones de la reacción siendo la más importante el pH del medio.

Algunas investigaciones sugieren un pH de 6.5, 4 y 3 (Ortiz-Gomez *et al.*, 2007) como valores óptimos para la fotodegradación del fenol debido a que a pH neutro o ligeramente alcalino, la interacción entre la superficie del TiO₂ y el fenol aumenta favoreciendo el proceso de adsorción del mismo y por lo tanto la velocidad de degradación aumenta. Sin embargo cuando el pH es

ácido, se favorece la formación de especies reactivas de oxígeno como el radical $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{OH}_2$, las cuales son las responsables del fenómeno de degradación. (Chiou *et al.*, 2008).

Además del efecto sobre la velocidad de la reacción, el pH tiene influencia sobre el tipo y la cantidad de compuestos de oxidación obtenidos. Es así que a pH cercanos a 4, se ha obtenido cantidades significativas de *p*-hidroquinona y *o*-hidroquinona, sin embargo la obtención de este último no es posible a pH de 7 (Salaices *et al.*, 2004). Además de los compuestos aromáticos hidroxilados, se ha logrado identificar la *p*-benzoquinona como principal precursora de ácidos orgánicos de cadena corta, la presencia de esta ha sido explicada teniendo en cuenta que puede estar en equilibrio con la *p*-hidroquinona y que a su vez puede ser oxidada a *p*-benzoquinona por los electrones fotogenerados (Leyva *et al.*, 1998; Li *et al.*, 1999).

Otros parámetros tales como temperatura, concentración inicial de fenol, intensidad de la luz, cantidad de catalizador han sido tenidos en cuenta para el estudio del mecanismo de oxidación de fenol (Ksibi *et al.*, 2003), y se ha determinado que el proceso de fotodegradación se favorece a concentraciones bajas de fenol en el rango de 0.13 mM a 0.71mM dado que a concentraciones más altas, habrá menor número de sitios activos disponibles sobre la superficie del TiO_2 .

1.4. SENSIBILIZACIÓN DEL TiO_2

La descomposición de fenol y 4-clorofenol se ha realizado bajo irradiación con luz visible utilizando sensibilizadores como ftalocianinas (Kasuga *et al.*, 2000; Ozoemena *et al.*, 2001). Este proceso se inicia cuando el sensibilizador es fotoexcitado, es ese punto pueden ocurrir procesos competitivos que

afectaran la actividad catalítica de estos sistemas; estos procesos se muestran en el respectivo diagrama de Jablonski (**Figura 2**).

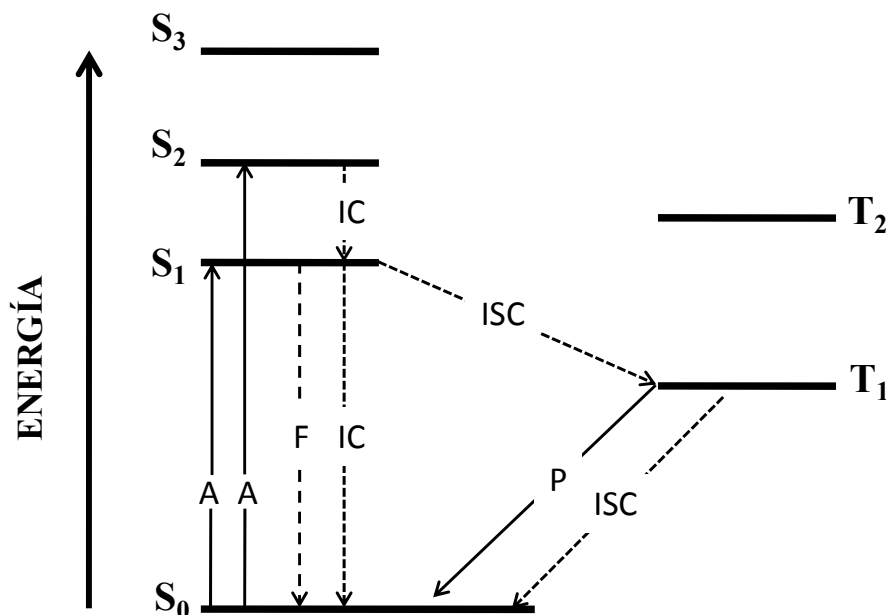
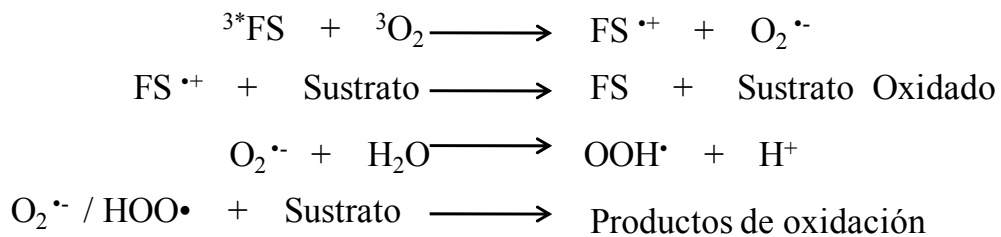


Figura 2. Diagrama de Jablonski de un sensibilizador. Procesos fotofísicos de las transiciones electrónicas.

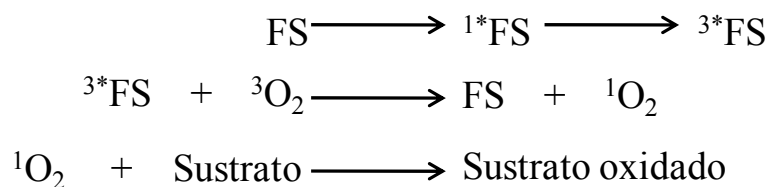
De acuerdo a este; por la acción de la radiación, un electrón es transferido desde el estado basal, (S₀) del sensibilizador hacia su primer estado singulete excitado (S₁) (*Proceso A*). Desde allí este puede relajarse mediante procesos radiativos; fluorescencia (*Proceso F*) o no radiativos; conversión interna (*Proceso IC*). Si el sensibilizador en su estado singulete excitado se transforma en su correspondiente estado triplete de menor energía; intercruciamiento de sistemas (*Proceso ISC*) puede por un proceso de transferencia de energía, desde este estado excitado interactuar con el oxígeno; para obtener oxígeno singulete (¹O₂); además de este tipo de reacción, la transferencia de un electrón fotoinducido entre el

fotosensibilizador y el oxígeno, conlleva a la formación del anión radical superóxido. En medio ácido el $O_2^{\cdot-}$ puede dar origen a radicales hidropéroxilo (HO_2^{\cdot}) cuya posterior reducción produce peróxido de hidrógeno H_2O_2 , el cual con cantidades apropiadas de catalizador puede generar radicales $\cdot OH$ que será el principal responsable de las reacciones de degradación (Maldotti *et al.*, 2002).

Los procesos que se llevan a cabo por la interacción del O_2 con el fotosensibilizador en su estado excitado triplete para dar origen a las especies reactivas de oxígeno se conocen como reacciones tipo II y tipo I.



TIPO I



TIPO II

Existe gran variedad de sensibilizadores que tienen la capacidad de absorber radiación en el rango del UV-Vis. Un sensibilizador debe cumplir algunas características entre las que se pueden destacar (De Rosa *et al.*, 2002):

- a) Un coeficiente de absorción alto en el rango de excitación de la luz.
- b) Un estado triplete con energía apropiada ($E_T \geq 95 \text{ kJ mol}^{-1}$) que permita una transferencia de energía eficiente hacia el estado basal del oxígeno.
- c) Alto rendimiento cuántico del estado triplete ($\Phi_T > 0.4$) y largo tiempo de vida del estado triplete ($\tau_T = 1\mu\text{s}$) debido a que la eficiencia del sensibilizador depende de las propiedades del estado triplete excitada de menor energía.
- d) Alta fotoestabilidad.

Algunos colorantes como eritrosina B, eosina, rosa de bengala, tionina, clorofila, rosa de bengala, azul de metileno, porfirinas y ftalocianinas, han sido empleados como fotosensibilizadores en diferentes reacciones de degradación de compuestos orgánicos. Estos sensibilizadores han mostrado ser efectivos en la generación de especies reactivas de oxígeno con significativos rendimientos cuánticos y se destacan en este grupo las ftalocianinas y porfirinas, (**Figura 3**) (Redmond *et al.*, 1999).

Tanto las ftalocianinas como las porfirinas son macrociclos pirrolicos que debido a su presencia en sistemas naturales los hace candidatos ideales para ser sensibilizadores, además estos compuestos poseen alta estabilidad térmica y no presentan toxicidad.

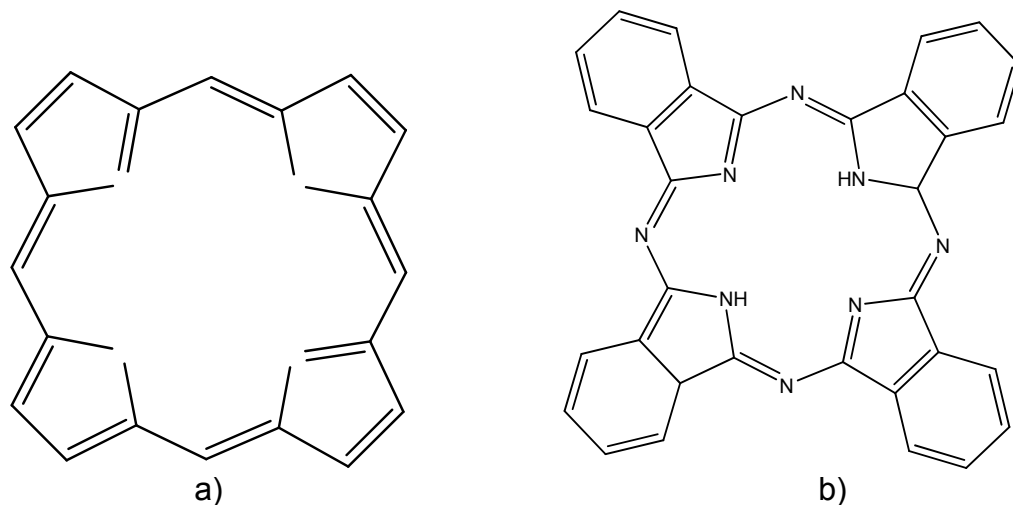


Figura 3. Estructura molecular de a) porfirinas y b) ftalocianinas sin centro metálico

Algunas ftalocianinas metálicas como la de Zinc (II) y Aluminio (III) han mostrado ser eficientes sensibilizadores en la generación de oxígeno singlete a través de reacciones de transferencia de energía por lo que han sido utilizadas en reacciones de fotooxidación y terapia fotodinámica (Iliev *et al.*, 1999; Spiller *et al.*, 1996).

En general, las ftalocianinas poseen una alta absorción en la región del rojo alrededor de los 680 nm por lo que sus bandas de absorción Q son muy intensas y pueden sufrir un desplazamiento hacia 640 nm por la inclusión de iones metálicos en su estructura. Sin embargo, esta alta absorción disminuye el tiempo de vida del estado excitado singlete, por lo que limita la utilidad de este estado para dar origen al respectivo estado triplete excitado. La naturaleza del ion metálico central tiene una gran influencia en estos dos aspectos, particularmente las ftalocianinas con un átomo central paramagnético, tienen cortos tiempos de vida del estado triplete (Cr^{III} $\tau_T = 20$

ns, Cu^{II} $\tau_T = 35$ ns) por lo que este tipo de compuestos son de uso limitado como sensibilizadores a pesar de que absorban una porción significativa de la luz solar (Darwent *et al.*, 1982).

Las porfirinas por su parte poseen características espectrales un tanto diferentes a las ftalocianinas ya que su rango de absorción no se extiende hacia el rojo; particularmente en el caso de las porfirinas metálicas cuya longitud de onda de absorción máxima se encuentra a longitudes de onda < 620 nm.

En un espectro UV-vis de porfirinas (**Figura 4**) se pueden apreciar bandas Q que corresponden a la transición al primer estado excitado ($S_0 \longrightarrow S_1$) de absorción débil y una banda de absorción intensa (banda Soret) entre los 400-420 nm debido a la transición al segundo estado excitado ($S_0 \longrightarrow S_2$).

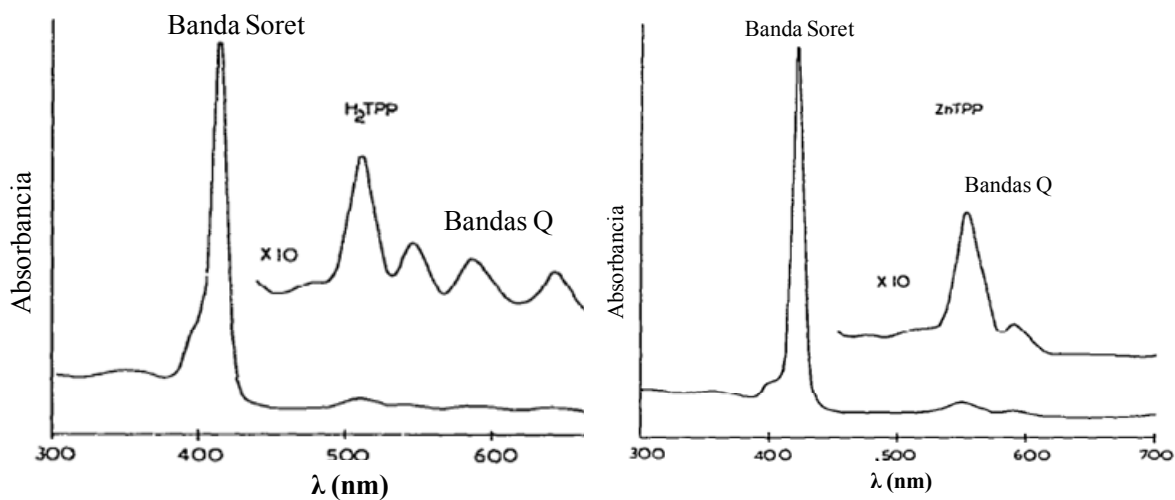


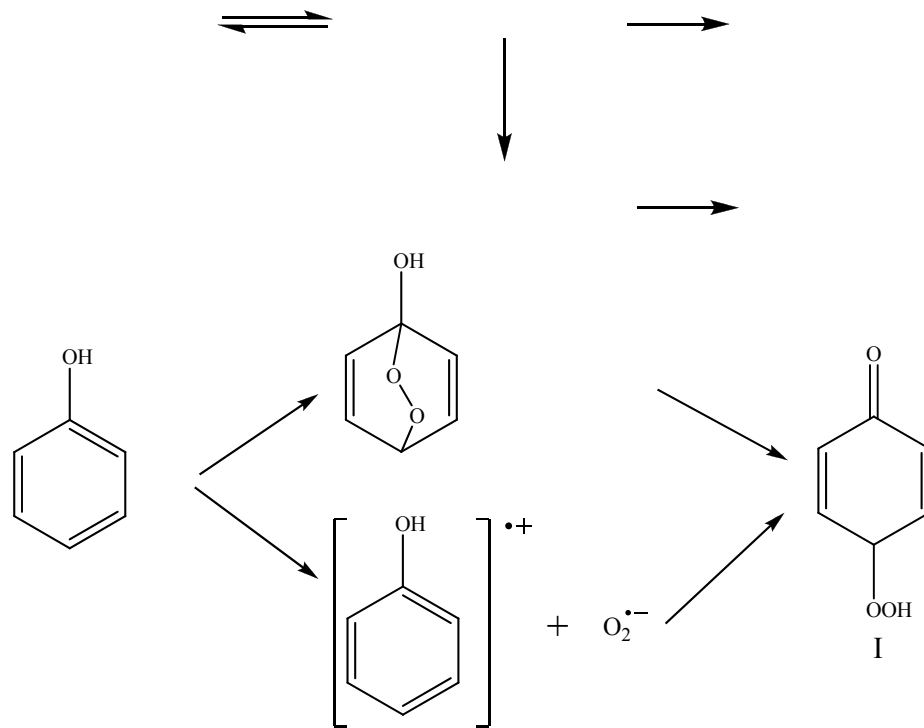
Figura 4. Espectro de absorción típico de tetrafenil porfirinas. a) sin centro metálico y b) Con Zn

La región de las bandas Q del espectro de absorción de las porfirinas, presenta generalmente dos bandas principales en las que la de menor energía y menor intensidad corresponde a la transición ($S_0 \longrightarrow S_1$) y su intensidad depende de la interacción del metal con el sistema π de la porfirina.

Las porfirinas metálicas poseen tiempos de vida del primer estado singulete más altos comparados con su correspondiente ftalocianina, por lo cual la generación del estado triplete de menor energía es mucho más probable. El uso de porfirinas que poseen metales paramagnéticos como; tetrafenil porfirina de cobre (TPPCu) y la tetrafenil porfirina de hierro (TPPFe) como sensibilizadores en solución, no es muy apropiado ya que poseen tiempos de vida del estado excitado cortos, por lo cual, se recomienda el uso de porfirinas que posean metales diamagnéticos, dado que poseen largos tiempos de vida del estado triplete excitado (Darwent *et al.*, 1982).

La participación del oxígeno en las reacciones de oxidación de fenol y sus derivados así como el estudio del mecanismo de reacción se ha investigado. Lang y colaboradores (Lang *et al.*, 1993), trataron de elucidar la cinética de la reacción de oxidación de fenol, 4-clorofenol y catecol entre otros; en presencia de sulfoftalocianinas de aluminio (AlSPc) y de zinc (ZnSPc). Los autores, determinaron que el tiempo de vida del estado triplete excitado de cada uno de los fotosensibilizadores es de 290 μ s y 165 μ s respectivamente. En presencia de oxígeno, el principal producto de oxidación del fenol y el 4-clorofenol fue la *p*-benzoquinona, debido a la reacción del oxígeno singulete (1O_2) fotogenerado por la ftalocianina.

De manera similar, Gerdes y colaboradores (Gerdes *et al.*, 1997) investigaron la fotooxidación de fenol y 4-clorofenol en solución acuosa utilizando complejos tetrasulfonados de las ftalocianinas y tetracarboxifenil porfirinas de Al (III), Zn (II) y Ga (III). Los resultados demostraron que el estado monomérico del fotosensibilizador es un factor determinante para su actividad en las fotorreacciones; la presencia de agregados facilita el proceso de disipación de la energía en el estado triplete, disminuyendo su fotoactividad. La formación de los productos de oxidación fue atribuida a la interacción del sustrato con el oxígeno singlete de acuerdo al **esquema 4**.

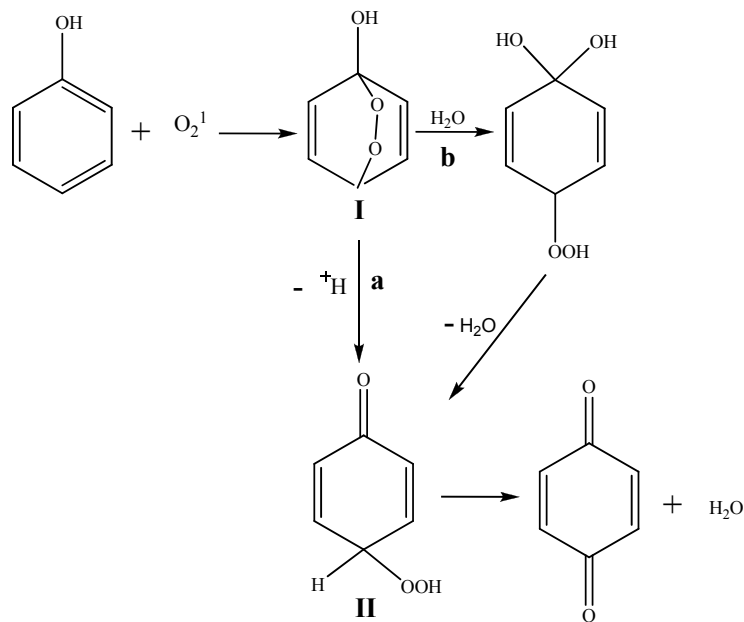


Esquema 4. Degradación del fenol y productos de oxidación, por la acción del 1O_2 (fotogenerado). Ph

$[O_2(^1\Delta_g)]$

De acuerdo al esquema 4, el fenol o derivados del fenol, forman exíplejos con el oxígeno singulete, el cual se relaja dando origen nuevamente a las moléculas separadas o puede reaccionar por medio de una cicloadición [2+4] para formar la hidropoxi ciclohexadienona I, cuya formación además es posible por el proceso de transferencia del electrón fotoinducido *via* catión radical fenóxido y anión superóxido $O_2^{\cdot-}$. La participación del oxígeno singulete, fue determinada por utilizando azida de sodio NaN_3 , como trampa de dicha especie.

La participación del 1O_2 , en la formación de los productos de oxidación del fenol, también se ha mostrado en presencia de complejos del ion tris (2.2'-bipiridin) rutenio (II), en agua y en acetonitrilo (Li *et al.*, 2000). El mecanismo propuesto en el proceso de oxidación incluye la explicación de la formación de un endoperóxido intermediario, formado por la interacción del 1O_2 **(Esquema 5)**.



Esquema 5. Formación de un endoperóxido intermediario por la acción del 1O_2 en la fotodegradación del fenol.

De acuerdo al esquema 5, la cicloadición 1,4 del 1O_2 al anillo aromático del fenol, produce un endoperóxido **I**, posteriormente uno de los átomos de oxígeno del endoperóxido realiza una abstracción intramolecular de un protón, para formar el intermediario hidroperoxíciclohexadienona **II** (antes de la formación de la *p*-benzoquinona), este proceso compite con la solvolisis (ruta b) a partir de la cual se forma otro intermediario inestable que también puede conducir a la formación de **II** mediante la eliminación de H_2O .

Aunque el uso del TiO_2 y la radiación UV en procesos fotocatalíticos han mostrado ser un método muy útil en la degradación de contaminantes como el fenol, este presenta una desventaja y es que dicho semiconductor absorbe solo una pequeña porción de la principal fuente de energía, la radiación solar.

Por lo cual con el fin de aumentar su fotoactividad hacia la región visible del espectro electromagnético, se ha propuesto efectuar ciertos cambios dentro del semiconductor que conlleven a utilizar la energía solar disponible de forma eficiente a través de un proceso conocido como fotensibilización (Chatterjee *et al.*, 2005).

El proceso de fotosensibilización se puede realizar mediante: a) formación de un enlace covalente entre el sensibilizador y la superficie del TiO₂, b) fisiorción del sensibilizador, c) inclusión del sensibilizador en los poros o cavidades del TiO₂ y d) interacciones hidrofóbicas entre el sensibilizador y el TiO₂ lo que favorece la adsorción de los sustratos. (Kalyanasundaram.*et al.*, 1998).

La formación de enlaces covalentes entre el sensibilizador y la superficie del semiconductor (anclaje) se ha realizado con compuestos coloreados que poseen la capacidad de absorber luz a $\lambda > 380\text{nm}$. Durante el proceso de sensibilización el compuesto anclado absorbe radiación visible y aprovecha de esta forma la energía lumínica para realizar transferencia de electrones **(Figura 5)**.

Debido a la interacción del sensibilizador con la luz, se pueden llevar a cabo los siguientes procesos: por la interacción del sensibilizador con la luz, ocurre una transferencia de electrones desde su orbital HOMO hacia su orbital LUMO de forma consecutiva; desde allí el electrón puede ser inyectado a la banda de conducción del TiO₂. (proceso 1); sin embargo además de este proceso, el electrón puede efectuar otros dos procesos diferentes: a) decaimiento; el electrón puede regresar nuevamente al nivel HOMO del fotosensibilizador (proceso 2); b) Recombinación; el electrón inyectado en la

banda de conducción del semiconductor puede recombinarse con el sensibilizador oxidado (proceso 3) y c) el electrón puede migrar a la superficie del TiO₂ (proceso 4) y reaccionar con el oxígeno molecular u otras moléculasceptoras de electrones, dando origen a especies reactivas (proceso 5) responsables de la oxidación de los sustratos orgánicos.

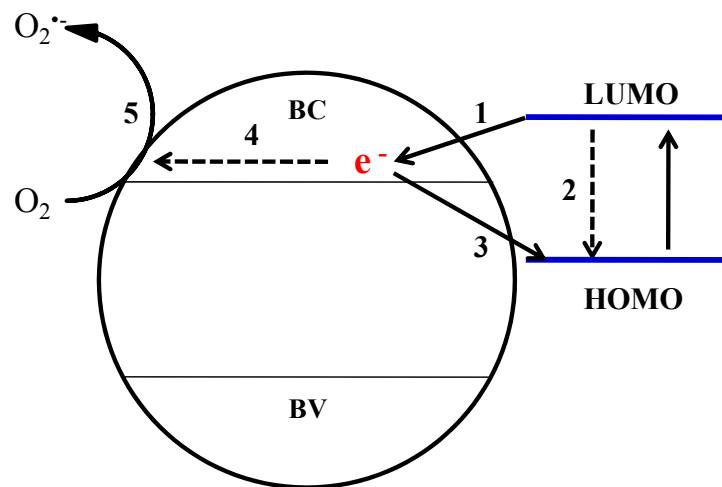
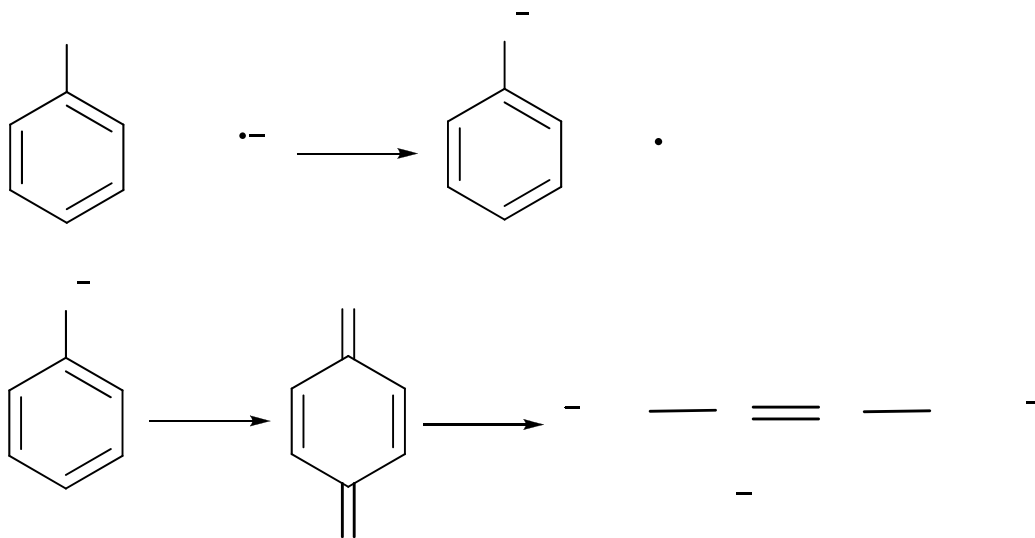


Figura 5. Proceso de fotosensibilización del TiO₂ mediante el anclaje de un colorante a su superficie.

El anclaje de colorantes a la superficie del TiO₂ se ha realizado por medio de diferentes grupos funcionales en los que se destacan; grupos carboxilo (-COOH), ácidos fosfónicos (-PO(OH)₂), grupos derivados del ácido carboxílico (ésteres, cloruros del ácido, sales de carboxilato o amidas) y grupos sulfónicos (-SO₃H). En el caso de las ftalocianinas y porfirinas metálicas el grupo funcional más utilizado es el ácido carboxílico a través del cual mediante la formación de un enlace tipo éster, se favorece la transferencia de

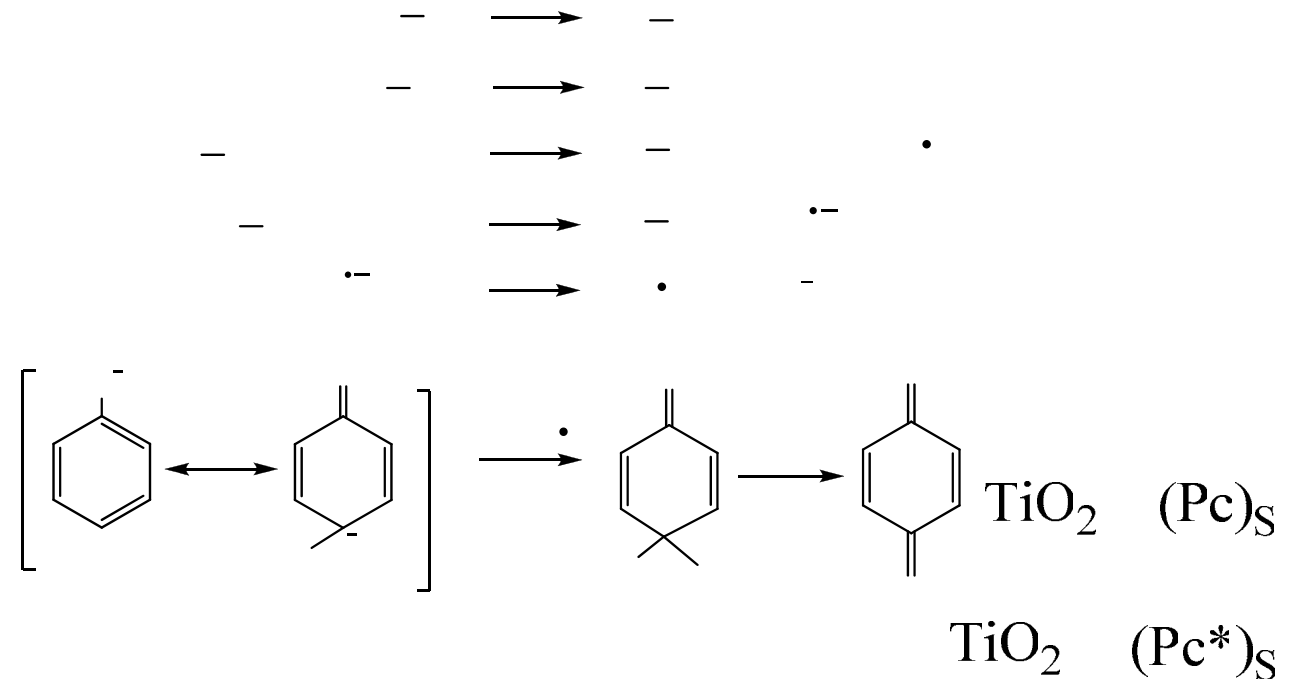
electrones desde el sensibilizador hacia la superficie del TiO₂ (Campbell *et al.*, 2004)

La participación de especies reactivas de oxígeno como el anión radical superóxido, O₂^{•-} generadas en sistemas FS/TiO₂ (donde FS representa un fotosensibilizador enlazado a la superficie del TiO₂) en la foto oxidación del fenol en medio acuoso y bajo irradiación con luz visible ($\lambda > 450$ nm) se ha investigado (Iliev. 2002). Algunos de los principales productos de oxidación identificados corresponden a la *p*-benzoquinona, CO₂ y una mezcla de ácidos fumárico y maleico (**Esquema 6**), obtenidos a partir de la oxidación del anión fenóxido, el cual puede ser formado a partir de la desprotonación del fenol por el anión superóxido O₂^{•-}.



Esquema 6. Productos alifáticos en la fotodegradación del fenol mediante la formación del anión fenóxido

Un mecanismo propuesto para explicar el proceso de oxidación mediante formación del ion fenóxido está dado por las siguientes ecuaciones:



Al irradiar el sistema, ocurre la excitación de las partículas de ftalocianina adsorbidas en la superficie (**Ecuación 6**) dichas partículas excitadas, efectúan una transferencia de carga en su banda de conducción (**Ecuación 7**) el anión fenóxido, reduce las partículas de ftalocianina excitadas, (**Ecuación 8**); mientras que el electrón en la banda de conducción se transfiere al oxígeno molecular conduciendo así a la formación de los radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) o hidropéroxido (HO_2^\cdot) (**Ecuaciones 9 y 10**). Los cuales reaccionan con el anión fenóxido para generar *p*-benzoquinona (**Ecuación 11**).

El proceso redox está dado por las ecuaciones 7 y 8 en la cuales se tiene en cuenta que sobre la superficie de la ftalocianina también se encuentran

adsorbidos, tanto el anión fenóxido (PhO^-) como el O_2 , por lo que el oxígeno molecular puede interactuar con los electrones en su banda de conducción incrementando la formación del anión superóxido, aumentando la actividad fotocatalítica del sistema Pc/TiO_2 en cuanto hay una mayor formación de especies oxidantes como el $^{\bullet}\text{OOH}$ (**Ecuación 10**).

Por otra parte cuando se irradian suspensiones de ftalocianina impregnadas a la superficie de la alúmina Al_2O_3 , la formación del anión superóxido se atribuye únicamente a la ftalocianina, la cual se comporta como un semiconductor tipo p, cuando se encuentra en el estado sólido, con una energía *band gap* de aproximadamente 2 eV (Popovic 1984).

Aunque las ftalocianinas metálicas han sido las más utilizadas como sensibilizadores en procesos de oxidación debido a que son más resistentes que las porfirinas a las condiciones de reacción tales como tiempo de irradiación, temperatura, intensidad de la luz, pH y modo de enlace con la superficie del semiconductor; las porfirinas han sido eficientes en reacciones de oxidación de contaminantes en los que se encuentran como fotosensibilizadores del TiO_2 (Kaliya *et al.*, 1999).

La degradación fotocatalítica del 4-Nitrofenol en suspensiones acuosas se ha realizado utilizando TiO_2 policristalino impregnado con porfirina sin metal y porfirina de cobre (II) y bajo irradiación con luz UV después de 5 horas de reacción, el sistema impregnado con porfirina sin metal mostró ser más fotoactivo que el TiO_2 , así mismo cuando se utilizó el sistema impregnado con porfirina de cobre, la fotoactividad fue mucho mayor, alcanzado una degradación completa del sustrato. Mediante el uso de los filtros de longitudes de onda dada, se logró establecer que es necesaria la

fotoactivación tanto del TiO_2 como del sistema porfirínico. La degradación del sustrato fue atribuida a especies oxidantes como radicales $\cdot\text{OH}$, además se propone la participación de $^1\text{O}_2$, generado en el sistema de reacción por el sistema porfirínico (Mele *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2007).

1.5 ANTECEDENTES CICAT

En el Centro de Investigaciones en Catálisis se han sintetizado porfirinas y derivados aza-porfirínicos como las ftalocianinas y su actividad fotocatalítica ha sido investigada en la degradación de compuestos contaminantes como el fenol (Granados., *et al.* 2005) y la atrazina (Granados., *et al.* 2009)

La fotooxidación del fenol en medio acuoso y bajo irradiación con luz visible se investigó empleando tetracarboxiftalocianinas (TcPcM) de Zn (II) y Co (II) ancladas a la superficie del TiO_2 mediante enlaces tipo ester. Se observó una disminución en la concentración del fenol correspondiente al 35% cuando se utilizó la ftalocianina de Zinc (II) y 45% para la ftalocianina de Co (II), lo cual indica una fuerte influencia de la sensibilización del TiO_2 . Cuando el sistema TcPcM/ TiO_2 fue modificado con depósitos de platino en la superficie del semiconductor, se observó un incremento significativo en la degradación del fenol debido a la creación de un potencial de Schottky que retarda la recombinación del par electrón/hueco en el fotocatalizador; por lo que se incrementa el tiempo de vida de los electrones en la banda de conducción. Esta capacidad del platino para atrapar los electrones fotogenerados de la banda de conducción y de esta manera aumentar su transferencia al oxígeno molecular, aumenta la formación del anión superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$; además se logró identificar CO_2 de forma gravimétrica como BaCO_3 (Granados 2005).

Así mismo la actividad fotocatalítica de tetracarboxifenil porfirinas con centro metálico (TcPPM/TiO₂ donde M: Fe, Zn, Cu y H) ancladas a la superficie del TiO₂, se evaluó en la fotodegradación de la atrazina. Se estudió la participación de las especies reactivas de oxígeno generadas por el sistema fotocatalítico, tales como el O₂^{•-}; el cual no participa de forma directa en el proceso de degradación sino que es precursor en la generación de otras especies más oxidantes como el radical [•]OH cuando se le adiciona el sistema de reacción peróxido de hidrógeno. La adición de H₂O₂ conduce a un 82% de degradación de al utilizar TcPPCu/TiO₂ al cabo de 1 h de irradiación. La participación de las especies fue verificada mediante reacciones con inhibidores de radicales. (Granados *et al.*, 2009).

En este trabajo de investigación se estudió la actividad fotocatalítica de los sistemas TcPPM/TiO₂, en la oxidación del fenol bajo luz visible. También se analizó la participación de especies reactivas de oxígeno tales como el anión superóxido (O₂^{•-}), radical hidroxilo (OH[•]) y oxígeno singulete (O₂¹) a fin de elucidar un posible esquema de reacción.

2 PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este trabajo se realizó de la siguiente forma:

- 1) Síntesis de los foto-sensibilizadores y anclaje a la superficie del TiO_2
- 2) Reacciones de fotodegradación del fenol
- 3) Evaluación de la participación de especies reactivas de oxígeno.

En este trabajo de investigación se estudió la actividad fotocatalítica de los sistemas TcPPM/ TiO_2 , en la oxidación del fenol bajo luz visible. También se analizó la participación de especies reactivas de oxígeno tales como el anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), radical hidroxilo (OH^{\cdot}) y oxígeno singulete (O_2^1) a fin de proponer un posible esquema de reacción.

2.1 SINTESIS DE LOS SENSIBILIZADORES

2.1.1 Reactivos

Todos los reactivos que se nombran a continuación fueron empleados tal y como se recibieron sin ninguna purificación previa a su uso. El TiO_2 P-25 fue adquirido de Degussa, el cual está conformado por las fases cristalinas: 80% Anatasa y 20% rutilo, y con área superficial BET $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Cloruro de Hierro (III) hexahidratado (J.T. Baker); Cloruro de Cobre (II) (ALdrich); cloruro de cobalto(II) (Aldrich); Nitrobenceno, 30% (Aldrich); Pirrol,

99% (Aldrich); N,N'-dimetil formamida, 99% (Aldrich); Hidróxido de Sodio (Merck); Etanol anhidro (Mallinckrodt); Ácido Clorhídrico, 37% (Merck); Acetona para análisis (Mallinckrodt); Cloruro de Metileno, 99% (Mallinckrodt).

2.1.2 Síntesis de la meso-tetracarboxifenilporfirina sin metal. (TcPPH)

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

2.1.3 Síntesis de la meso (4-carboxifenilporfirinas metálicas). (TcPPM).

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

2.1.4 Adsorción de los foto-sensibilizadores (TcPPM) sobre el TiO₂.

La adsorción de las TcPPM en la superficie de TiO₂ (TcPPM/TiO₂) se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento (Clifford *et al.*, 2002): 0.25 g TiO₂

se añadieron a 250 mL de una solución etanólica de TcPPM (0.20 mM). La suspensión se calentó a 60 °C durante 12 h. El sólido se filtró, y se lavó con etanol con el fin de remover el colorante sin adsorber y finalmente se secó a temperatura ambiente.

2.1.5 Análisis Espectroscópico.

Los foto-sensibilizadores (FS) fueron caracterizados por espectroscopia UV-Vis en un espectrofotómetro UV-Vis HP 8453. Tanto las TcPPM como los sistemas TcPPM/TiO₂ se analizaron por reflectancia difusa UV-vis en un espectrofotómetro Lambda 4 Perkin-Elmer, equipado con una esfera integrada. Los espectros FT-IR (pastilla KBr) se tomaron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27. Adicionalmente los catalizadores fueron caracterizados por EPR en la Universidade Estadual de Londrina, Brazil, bajo la orientación del profesor Eduardo Di Mauro (**Anexo A**)

2.2 FOTODEGRADACIÓN DE FENOL

2.2.1 Reactivos.

Fenol (99%) (Merck); 4-aminoantipirina (Merck); Fosfato de Potasio Dibásico (J.T. Baker); Fosfato de Potasio monobásico (J.T. Baker); Ferricianuro de Potasio (Merck); Azida de Sodio de alta pureza (Merck); *p*-Benzoquinona (Merck); Manitol (Carlo Erba); Peróxido de Hidrogeno (30%) (Merck); Acetonitrilo grado HPLC (Mallinckrodt); agua grado HPLC (Mallinckrodt). Las

soluciones de fenol y todas las demás soluciones fueron preparadas con agua previamente destilada y desionizada. Todos los reactivos fueron grado analítico y se utilizaron sin purificación previa a su uso.

2.2.2 Seguimiento de la reacción.

El cambio en la concentración de fenol se determinó en un espectrofotómetro UV-Vis HP 8453, utilizando el método de colorimétrico de la 4-aminantipirina. **(Anexo B).**

La identificación y cuantificación de algunos productos de oxidación se realizó por HPLC (Agilent 1100) utilizando un detector de arreglo de diodos y una columna Agilent Zorbax C₁₈ como fase estacionaria. Se utilizó un flujo isocrático de la fase móvil (70% acetonitrilo y 30% agua) de 1mL/min. Las concentraciones de fenol y los intermediarios aromáticos ajustando el detector UV en $\lambda = 210$ nm (fenol, hidroquinona, catecol) y 254 nm (*p*-benzoquinona).

2.2.3 Descripción del montaje de reacción.

Las reacciones de fotodegradación del fenol, se realizaron en un micro fotorreactor de cuarzo de 15 mL descrito en la figura 6. Se utilizó una lámpara de halógeno marca Phoenix de 220 V insertada dentro de la chaqueta de enfriamiento, la cual contenía una solución 0.01 M de dicromato de potasio, enfriada por un sistema de refrigeración acoplado al montaje de

reacción a través del cual se mantuvo la temperatura del sistema de reacción entre $25^{\circ}\text{C} \pm 2$. La solución de dicromato filtra la luz UV; de esta forma se asegura que los experimentos se realizaran con luz visible ($\lambda \geq 430$), además los experimentos fueron hechos bajo atmósfera de nitrógeno y de oxígeno. La intensidad de la luz incidente sobre el sistema de reacción se determinó por *actinometría química* (**Anexo C**).

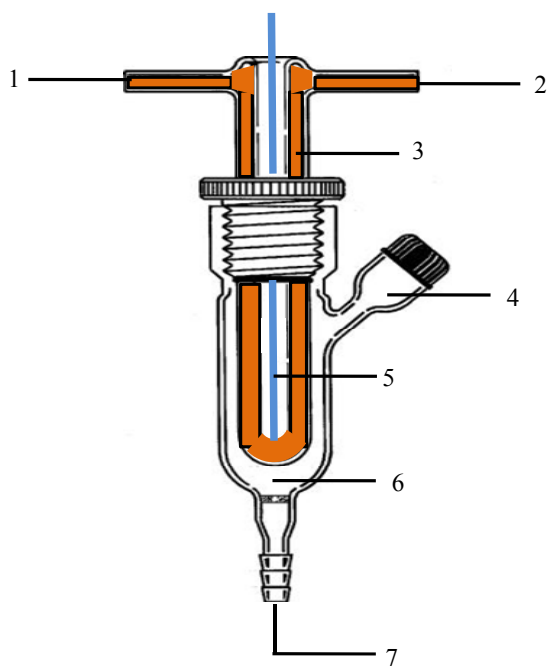


Figura 6. Esquema del micro fotorreactor empleado. (1) y (2) Entrada/Salida de la solución de dicromato hacia el sistema de refrigeración; (3) Filtro de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); (4) ensamble para la toma de muestras; (5) Lámpara de halógeno; (6) sistema de reacción; (7) Entrada de gases.

2.2.4 Reacciones de fotodegradación de fenol

Las reacciones de fotodegradación se realizaron irradiando durante 1 h suspensiones acuosas de 10 mL de fenol (20ppm) utilizando 1 g/L de catalizador. Antes de la irradiación, las suspensiones se agitaron durante 1 h en oscuridad con el fin de asegurar el equilibrio adsorción/desorción del fenol sobre la superficie del catalizador (Ksibi *et al.*, 2003). Cada una de las reacciones se realizó con burbujeo de N₂ y O₂. Durante intervalos de irradiación se recolectaron y filtraron 1 mL de muestra. El cambio en la concentración de fenol se determinó por espectrofotometría UV-Vis utilizando el método de la 4- aminoantipirina (Ettinger *et al.*,1951; Standard Methods, 1992). Para evidenciar la participación de especies de oxígeno fotogeneradas, se adicionaron al sistema de reacción soluciones 1mM de manitol, *p*-benzoquinona y azida de sodio para desactivar $\cdot\text{OH}$, O₂⁻ y ¹O₂ respectivamente.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los catalizadores

3.1.1 Espectroscopia ultravioleta-visible.

En la **figura 7**, se muestra el espectro de UV-Vis de la porfirina sin metal. La banda a 419 nm corresponde a la banda Soret, las otras cuatro bandas con máximos de absorción en 514, 548, 588 y 645 nm son atribuidas a las bandas Q.

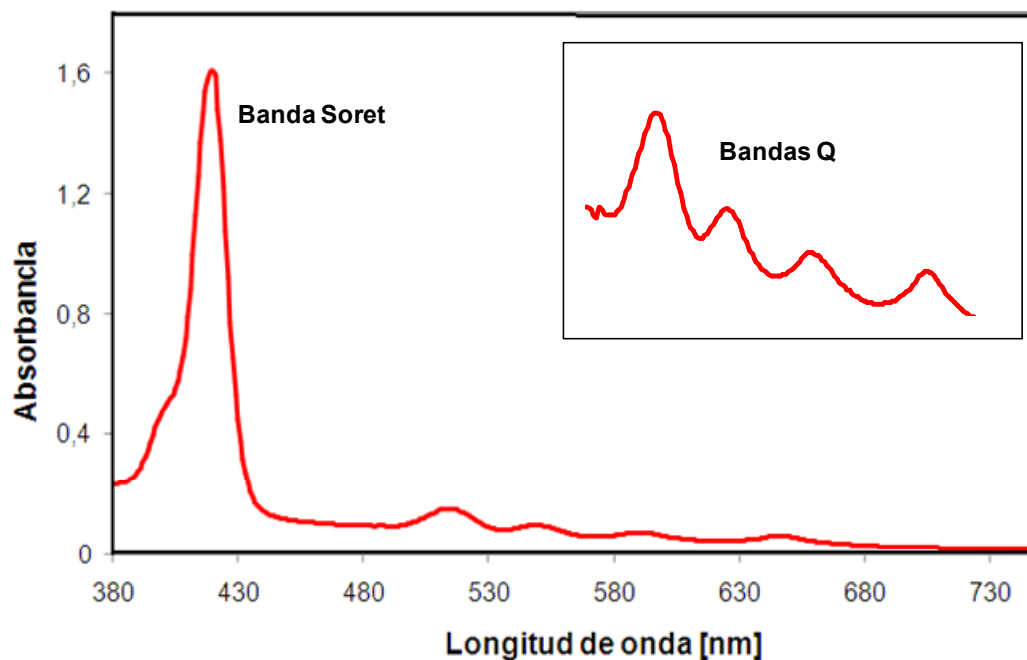


Figura 7. Espectro UV-Vis en DMF de la TcPPH , en el rango 380-750 nm

En la tabla 1 se muestran las bandas máximas de absorción UV-Vis de las porfirinas metálicas de Fe(III), Cu(II) y Co(II).

Tabla 1. Bandas máximas de absorción UV-Vis de TcPPM (M: Fe, Cu, Co y H)

<i>TcPPM</i>	<i>Banda Soret</i> (nm)	<i>Bandas Q</i> (nm)
H	419	514, 548, 588, 645
Fe	400	531
Cu	413	536
Co	410	520

El modelo de Gouterman (Gouterman, 1959, 1961) explica adecuadamente el espectro de absorción electrónico de las porfirinas metálicas. Las transiciones (π, π^*) se derivan de [$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$] y [$a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$], donde $a_{1u}(\pi)$ y $a_{2u}(\pi)$ son los orbitales moleculares ocupados más bajos (HOMO_S) y $e_g(\pi^*)$ es el orbital molecular desocupado más alto LUMO. En el caso de las porfirinas $a_{2u} > a_{1u}$ (**Figura 8**).

La interacción del metal con la nube electrónica π del macrociclo produce desplazamientos de las bandas Soret y Q. En los complejos de Fe, Co y Cu (orbitales d parcialmente ocupados) se observa un desplazamiento de las bandas de absorción hacia la región azul, en comparación con los complejos de Zn y H (compuestos de capa llena).

Este efecto puede deberse a la desestabilización de la nube electrónica π del ligando por los iones metálicos con orbitales d parcialmente ocupados, incrementado la energía de los orbitales moleculares y por consiguiente la energía de la transición (Zheng *et al.*, 2008).

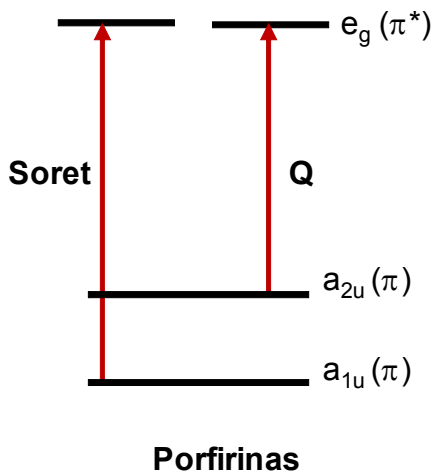


Figura 8. Modelo de los cuatro orbitales de Gouterman de las porfirinas

Cuando las porfirinas metálicas se adsorbieron en la superficie del TiO_2 se observó un desplazamiento hacia el rojo de todas las bandas de absorción (**Figura 9**). Este desplazamiento podría ser atribuido a una fuerte interacción entre la porfirina y la superficie del TiO_2 a través de la interacción de los orbitales del grupo carboxilo con los orbitales d del Ti^{4+} (Ma *et al.*, 2002).

Mediante el anclaje químico (**Ver espectro FT-IR**) se logra un acoplamiento electrónico entre el orbital π^* de la TcPPM y los orbitales d del TiO_2 . Este acoplamiento estabiliza el orbital π^* disminuyendo su energía, lo cual explica el desplazamiento de las bandas de absorción. (Ma *et al.*, 2002; Martino *et al.*, 1997)

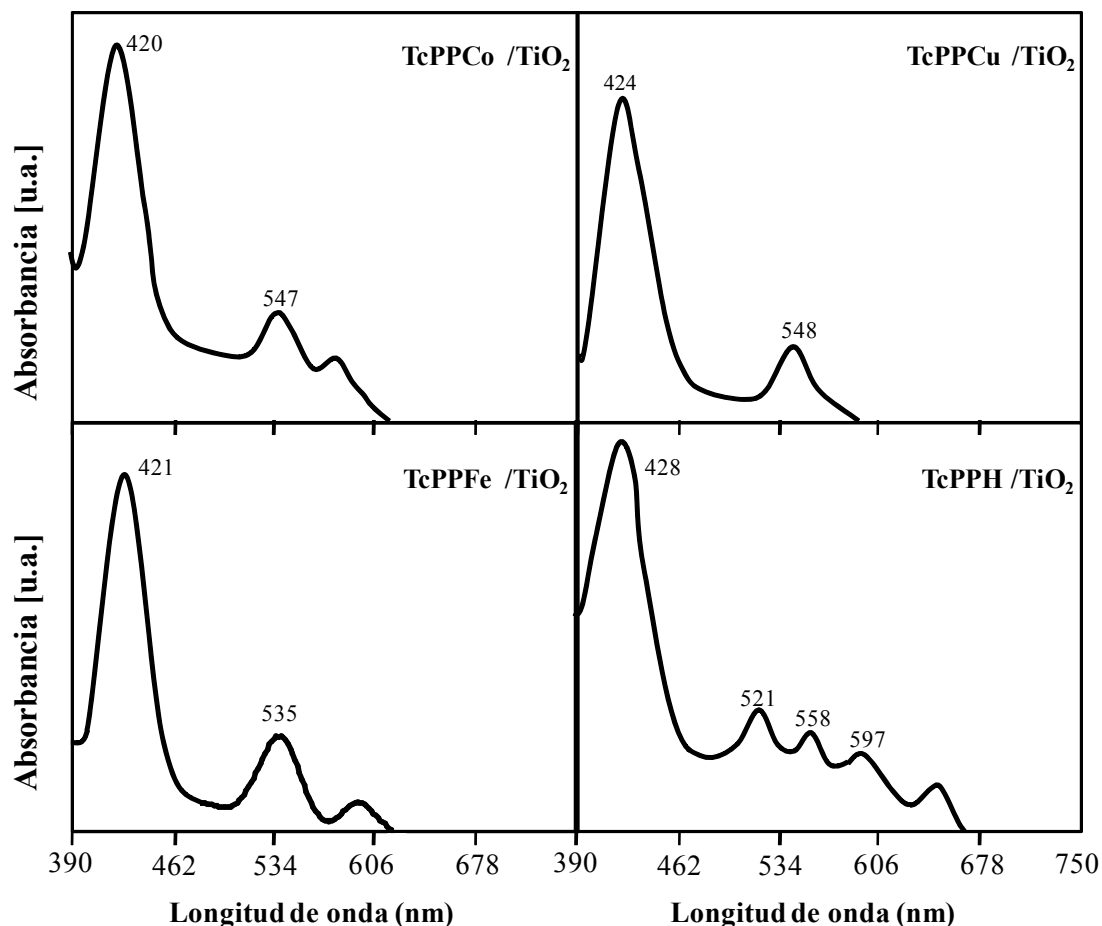


Figura 9. Espectros de reflectancia difusa de TcPPCo, TcPPCu, TcPPFe y TcPPH/TiO₂

3.1.2. Espectroscopia FT-IR.

La **figura 10** muestra un espectro IR típico de la porfirina sin metal. Los espectros FT-IR se obtuvieron mediante pastilla de KBr y se asignaron las principales bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales (**Tabla 2**).

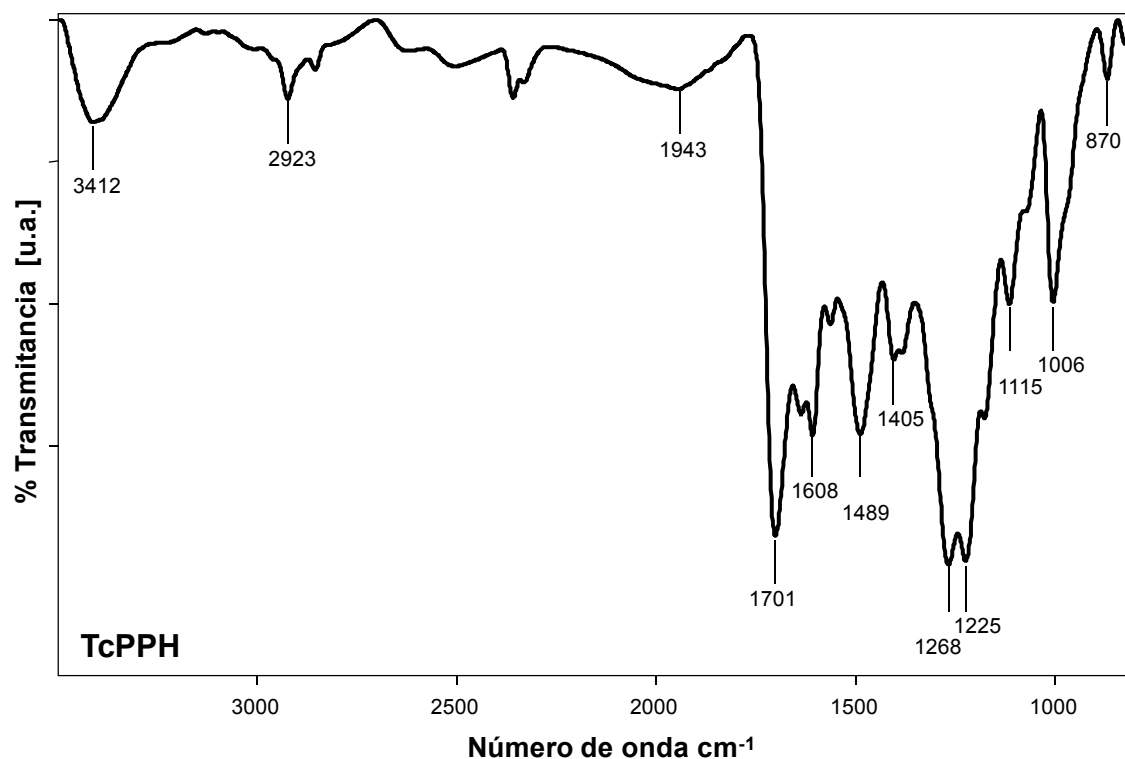


Figura 10. Espectro FT-IR (pastilla KBr) en la región de 4000-500 cm^{-1} de porfirinas sin centro metálico (TcPPH).

Tabla 2. Principales bandas de absorción IR de la porfirina sin centro metálico (TcPPH)

Numero de onda (cm^{-1})	Asignación
3412	Alargamiento del enlace N-H
2900	Estiramiento del grupo C-H aromático.
1608, 1562, 1540, 1504, 1115 y 1006	Estiramiento del anillo aromático

Numero de onda (cm ⁻¹)	Asignación
1489	Estiramiento del grupo C=C (aromático)
870	Inflexión del grupo C-H aromático fuera del plano
1701	Estiramiento C=O de los grupos carboxilo.
1405	Inflexión del grupo O-H (del grupo carboxilo)
1268- 1225	Estiramiento del grupo C-O

De acuerdo a la metodología utilizada para el anclaje de las porfirinas a la superficie del TiO₂ se esperaba que se realizara un enlace tipo éster. Este hecho se evidencia en el espectro IR de las porfirinas ancladas al TiO₂ (**Figura 11**).

Cuando las porfirinas son adsorbidas sobre el TiO₂ mediante enlaces carboxílicos, observa una disminución de las bandas correspondientes a los ácidos carboxílicos. Además se observa la aparición de bandas correspondientes a grupos carboxilato; la primera; centrada en 1647 cm⁻¹ ν(-COO_{as}⁻) y la segunda centrada en 1386 cm⁻¹ ν(-COO_s⁻); lo que indica que la adsorción de las porfirinas se llevo a cabo a través de enlaces carboxilato entre la porfirina y la superficie del TiO₂.

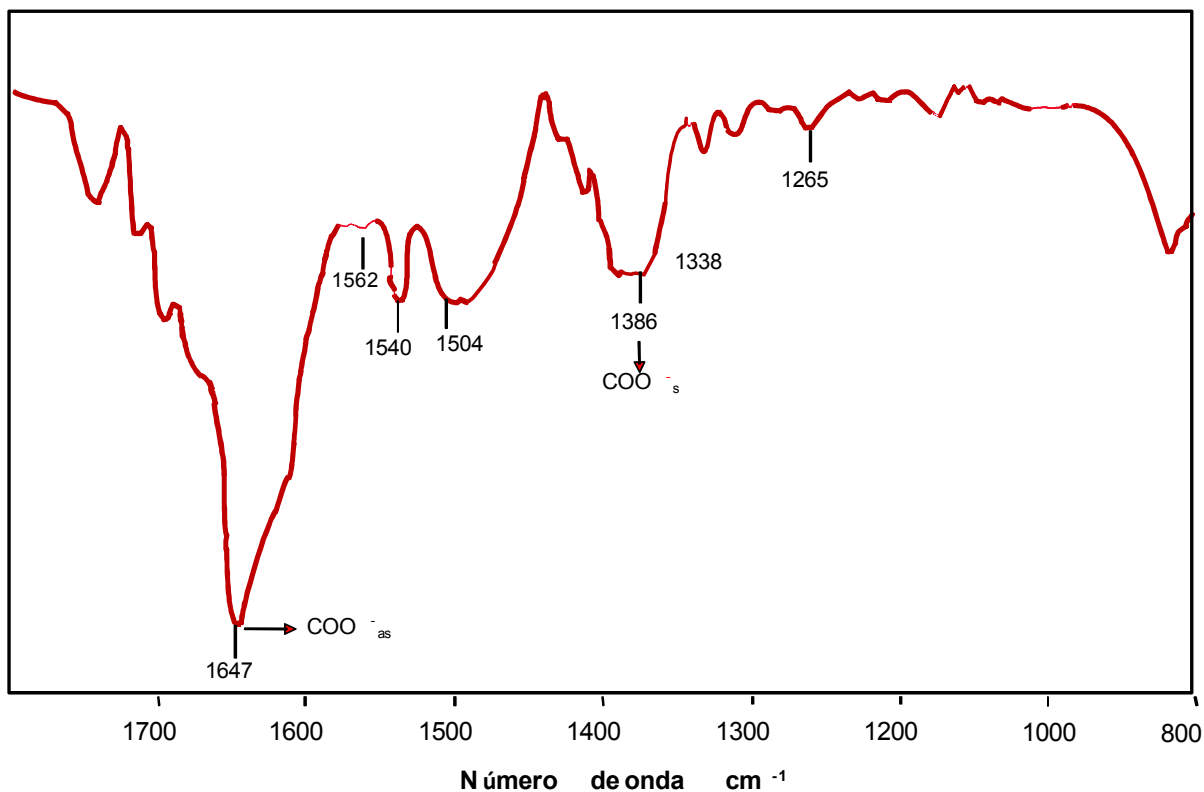


Figura 11. Espectro FT-IR (pastilla KBr) en la región de 800-1800 cm⁻¹ de porfirina sin centro metálico adsorbida sobre la superficie del TiO₂ (TcPPH/TiO₂)

3.2 Reacciones de degradación

Al irradiar suspensiones acuosas de TiO₂ con UV se genera un par electrón/hueco que induce la formación de O₂⁻ y [•]OH, que atacan el fenol. Luego, en esta investigación, la degradación del fenol con TiO₂/UV, se empleó como reacción fotocatalítica modelo.

La **figura 12** muestra la degradación del fenol con TiO_2 (Degussa P-25) y UV en presencia y ausencia de O_2 . Antes de irradiar, no se observó disminución de fenol. Luego de 1 hora de irradiación ($I_0 = 3 \times 10^{-6} \text{ Einstein. s}^{-1}$) en presencia de O_2 , el fenol se degradó hasta un 49 %. Sin O_2 el fenol se degradó el 5 % indicando la importancia del oxígeno en la formación de especies reactivas.

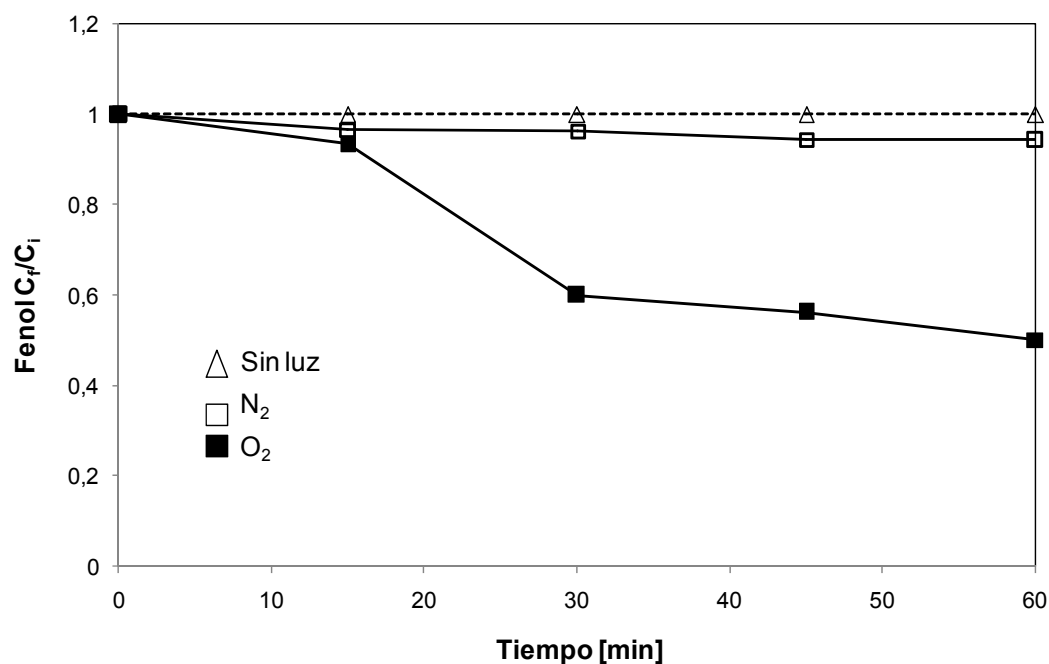


Figura 12. Variación de la concentración de fenol en 1 hora de reacción con luz UV. Condiciones experimentales: [Fenol] = 20 ppm, [TiO₂] = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL. pH ≈7.0

Previamente se reportó que con TiO_2 y luz UV y empleando condiciones similares a las utilizadas en este trabajo, la concentración de $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ y

huecos h^+ formados (determinado por la degradación de luminol) es 1.28×10^{-4} M, 6.75×10^{-6} M y 1.60×10^{-4} respectivamente (Granados. 2009).

La producción de h^+ , es mucho más alta que la de $\cdot OH$. Puesto que la degradación de fenol fue del 49 % equivalente a 1.03×10^{-4} M se puede sugerir que el fenol se degradó por $O_2^{\cdot -}$ o por los h^+ dado que se encuentran en la misma escala de concentración. Se conoce que los h^+ son especies mucho más oxidantes (1.50 V vs NHE) y reactivas que $O_2^{\cdot -}$ (-0.33 V vs NHE) luego el fenol pudo degradarse principalmente por h^+ , siendo $\cdot OH$ (1.90 V vs NHE) menos importante (Hirakawa *et al.*, 2002).

En otras palabras, el fenol es atacado primariamente por h^+ seguido de la formación de $\cdot OH$. Similar comportamiento de h^+ se ha reportado en otros estudios (Ishibashi *et al.*, 2000).

3.2.1. TcPPH/TiO₂ y luz visible

Con el fin de determinar la adsorción del fenol, se agitó magnéticamente en la oscuridad una solución de fenol (20 ppm) en presencia de TcPPH/TiO₂. Se encontró que el equilibrio adsorción/desorción se alcanzó rápidamente (15 min) y solamente el 5% de fenol se adsorbió en la oscuridad después de 60 min de reacción. Este resultado corresponde a un cubrimiento de superficie menor a 0.1 molécula nm^{-2} ; consecuentemente los siguientes experimentos se realizaron agitando las soluciones de fenol durante 1 hora en la oscuridad con el fin de asegurar el equilibrio adsorción/desorción.

La **figura 13** muestra la degradación del fenol en medio acuoso (pH≈7) empleando TiO₂ puro y TcPPH/TiO₂, en presencia de O₂ y luz visible. No se

observó oxidación de fenol, indicando que la energía de la irradiación no es suficiente para excitar el semiconductor. Cuando la porfirina se adsorbió sobre el TiO_2 , la concentración inicial de fenol se redujo en un 27% indicando que el sistema porfirínico favorece la degradación de fenol, posiblemente por un proceso de sensibilización. En los experimentos control: fenol/luz visible, no se observó degradación del sustrato.

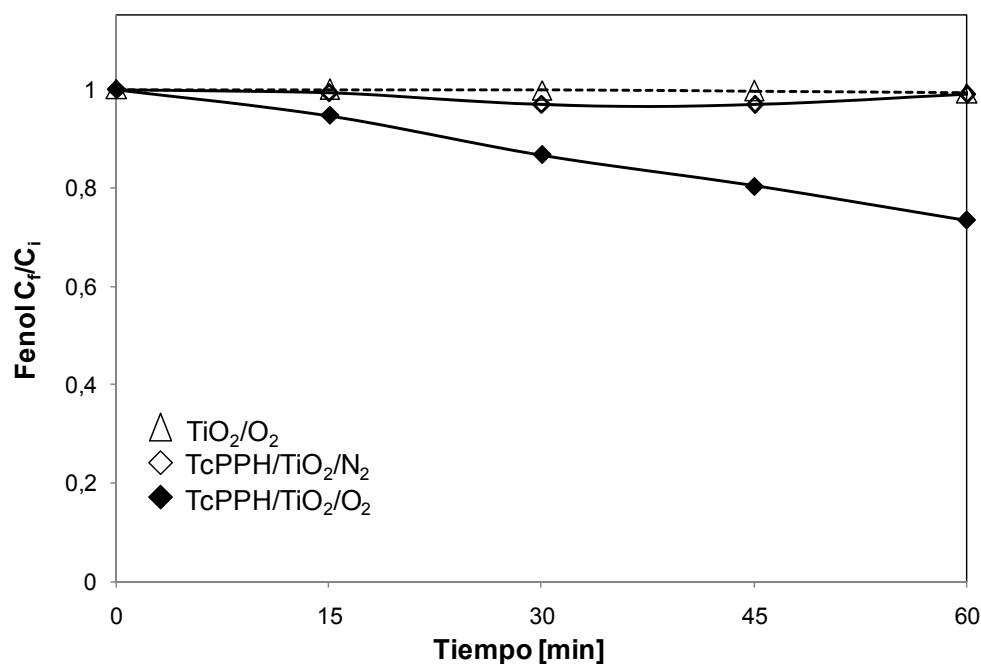


Figura 13. Variación de la concentración de fenol en 1 hora de reacción con luz visible. Condiciones experimentales: [Fenol] = 20 ppm, [TcPPH/TiO₂] = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL. pH≈7

Con el burbujeo de N_2 , la degradación del fenol se redujo en un 93% con respecto a $\text{TcPPH}/\text{TiO}_2\text{-O}_2$ esto indica que la presencia de oxígeno en el medio es importante para la degradación del sustrato.

La degradación de fenol con TiO_2 y UV fue ~ 2 veces mayor en comparación con las reacciones catalizadas por TcPPH/ $\text{TiO}_2\text{-O}_2$ y luz visible. Estos resultados sugieren que la formación de especies activas se realizan por caminos diferentes: con luz UV, se activa el TiO_2 formando $\text{OH}\cdot$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$. En contraste, con luz visible se induce una transferencia de carga hacia BC formando $\text{O}_2^{\bullet-}$, principalmente. Consecuentemente, se destaca la función de los sensibilizadores en la ampliación de la respuesta del semiconductor en la región visible, y adicionalmente, la capacidad de TcPPM/ TiO_2 en la degradación de moléculas orgánicas contaminantes.

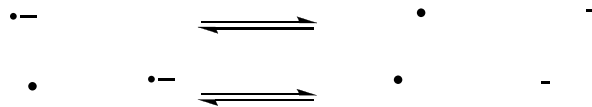
Cuando el sistema TcPPH/ TiO_2 es irradiado con luz visible, la porfirina es fotoexcitada y efectúa la transferencia de electrones a BC de TiO_2 . Los electrones reaccionan con el O_2 adsorbido en la superficie formando $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Yu *et al.*, 2004; Granados *et al.*, 2009) y posiblemente otras especies reactivas. ($\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , $^1\text{O}_2$) (Mele *et al.*, 2007). Todas estas especies pueden atacar al fenol.

La generación de especies reactivas durante la reacción de fotodegradación se evidenció mediante la adición de trampas radicalarias: manitol que captura selectivamente el $\cdot\text{OH}$, *p*-benzoquinona (*p*-BQ) que dismuta el $\text{O}_2^{\bullet-}$ y azida de sodio NaN_3 que captura el $^1\text{O}_2$.

3.2.2. Papel de $\text{O}_2^{\bullet-}$

Previamente, se evidenció que $\text{O}_2^{\bullet-}$ es la principal especie formada en suspensiones acuosas de porfirinas adsorbidas sobre TiO_2 , irradiadas con

De acuerdo con los resultados de esta investigación, la reacción fotocatalítica produce 1.96×10^{-4} M de $O_2^{\cdot-}$ aproximadamente. Los resultados encontrados en la degradación de luminol indicaron que se formó 5.40×10^{-5} M de $O_2^{\cdot-}$ (**Anexo D**). Las diferencias observadas sugieren que las especies $O_2^{\cdot-}$ son inestables en las condiciones de reacción (solvente: agua; pH 6-7). Una parte de $O_2^{\cdot-}$ induce la formación de otras especies oxigenadas tales como HOO^{\cdot} y $^{\cdot}OH$ (**Ecuaciones 13 y 14**) (Raja. P. 2005).



3.2.3 Papel de $^{\cdot}OH$

Con el fin de determinar la formación de $^{\cdot}OH$, la degradación de fenol se realizó en presencia de manitol. Hasta el momento no se ha reportado la formación directa de estas especies en suspensiones de colorantes adsorbidos al TiO_2 con luz visible. La **figura 15**, muestra el efecto de manitol en la degradación del sustrato; la concentración de manitol se varió entre 1.0×10^{-4} M y 1.0×10^{-3} M.

Los resultados muestran que la degradación del fenol disminuye gradualmente, incrementando la concentración de manitol. La degradación disminuyó un 85% (Concentración manitol: 1.0×10^{-3} M) respecto al experimento control, lo cual indica que $^{\cdot}OH$ se generó en el sistema inducido con luz visible. La concentración encontrada de $^{\cdot}OH$ es 1.70×10^{-4} M.

Esto sugiere que $O_2^{\cdot-}$ no es la única especie fotogenerada. Los radicales $\cdot OH$ pueden atacar el fenol debido a su capacidad oxidante, estas especies han sido consideradas como las responsables en la mineralización de una gran cantidad de contaminantes orgánicos en aguas residuales (Zhang *et al.*, 2008)

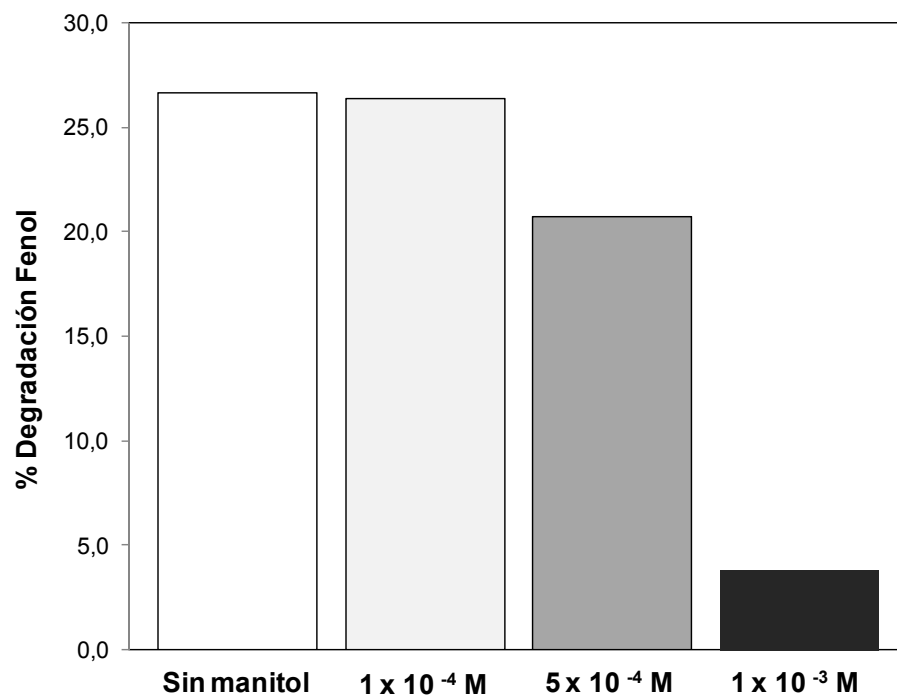


Figura 15. Efecto de la concentración de manitol en la degradación de fenol empleando TcPPH/TiO₂ y O₂. Condiciones experimentales: Fenol = 20 ppm, TcPPH/TiO₂ = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL. pH≈7

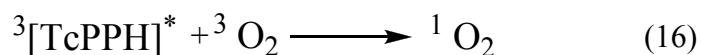
Recientemente, se empleó la reacción prueba de oxidación del ácido ftalico a ácido 2-hidroxiftalico, para la determinación en

suspensiones acuosas de porfirina adsorbidas al TiO₂ con luz visible (Granados, 2009) y como un resultado no se evidenció la formación de [•]OH. En contraste con esta investigación, se observa un efecto de los radicales [•]OH en la degradación del fenol, indicando que el fenol es una especie más susceptible al ataque de [•]OH resultando en una reacción más eficiente para la determinación de especies radicalarias [•]OH.

Adicionalmente se encuentra que la concentración de O₂^{•-} es ligeramente menor a la de [•]OH, esto puede indicar que la tendencia de O₂^{•-} es inducir la formación de [•]OH en lugar de atacar el sustrato orgánico.

3.2.4. Papel de ¹O₂.

Con radiación visible la porfirina pasa a un estado excitado singulete de corto tiempo de vida media, posteriormente puede pasar a un estado excitado triplete de mayor tiempo de vida media (≈ 2 ns) (**Ecuación 15**), desde este estado puede generar oxígeno singulete por una reacción de transferencia de energía (**Ecuación 16**).



Estudios previos, han reportado la generación de ¹O₂ empleando sensibilizadores soportados sobre TiO₂ (Li *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2008; Mele. G. 2003). Con el fin de evidenciar la generación de ¹O₂ con TcPPH/TiO₂, O₂ y luz visible, las reacciones se realizaron en presencia de azida de sodio (NaN₃), que es conocido por su rápida reacción con ¹O₂

(Zhang et al., 2008). La concentración de N_3 se varió entre 1.0×10^{-4} M y 1.0×10^{-3} M.

La **figura 16** muestra el efecto de la azida de sodio en la degradación del fenol. Los resultados muestran que la degradación disminuye gradualmente con el incremento de la concentración de azida. La degradación disminuyó un 34% cuando la concentración de azida fue 1.0×10^{-3} M con respecto al experimento control, lo cual indica que 1O_2 se generó en el sistema inducido con luz visible. La concentración de 1O_2 generado fue $\sim 4.60 \times 10^{-5}$ M.

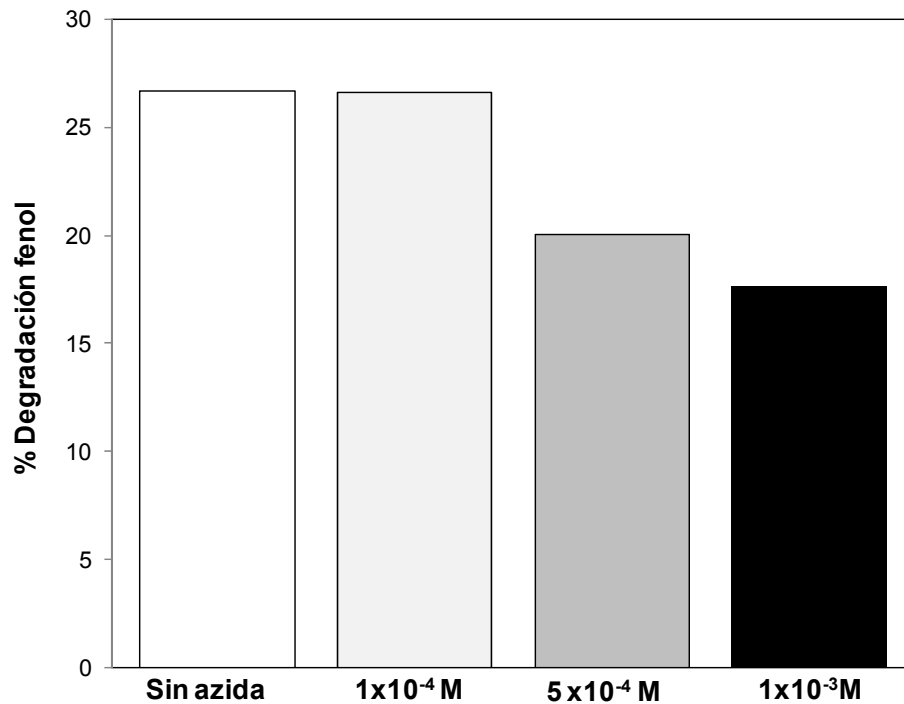


Figura 16. Efecto de la concentración de azida de sodio en la degradación de fenol empleando TcPPH/TiO₂ y O₂. Condiciones experimentales: Fenol = 20 ppm, TcPPH/TiO₂ = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL. pH≈7

De acuerdo con los resultados de esta investigación, la concentración de $^1\text{O}_2$ es ~ 10 veces menor en comparación con $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $\cdot\text{OH}$. Posiblemente, $^1\text{O}_2$ es la especie que menos influye en la degradación del fenol, este aspecto puede determinarse con el análisis de los productos intermediarios de reacción, lo cual se discute en la sección 3.2.6.

La generación de $^1\text{O}_2$ por TcPPM/ TiO_2 y luz visible se confirmó empleando un medio no acuoso que evite la participación de $\cdot\text{OH}$ en el proceso de degradación y en el cual el tiempo de vida media de $^1\text{O}_2$ sea mayor (**Figura 17**). En este caso se seleccionó el acetonitrilo (ACN) que es una molécula extremadamente estable, en este solvente, el tiempo de vida media del $^1\text{O}_2$ es $62 \mu\text{s}$ mientras que en agua es $3 \mu\text{s}$ (Foote. C.S. 1995; Mohamed et al., 2002; Vijaikumar et al., 2002).

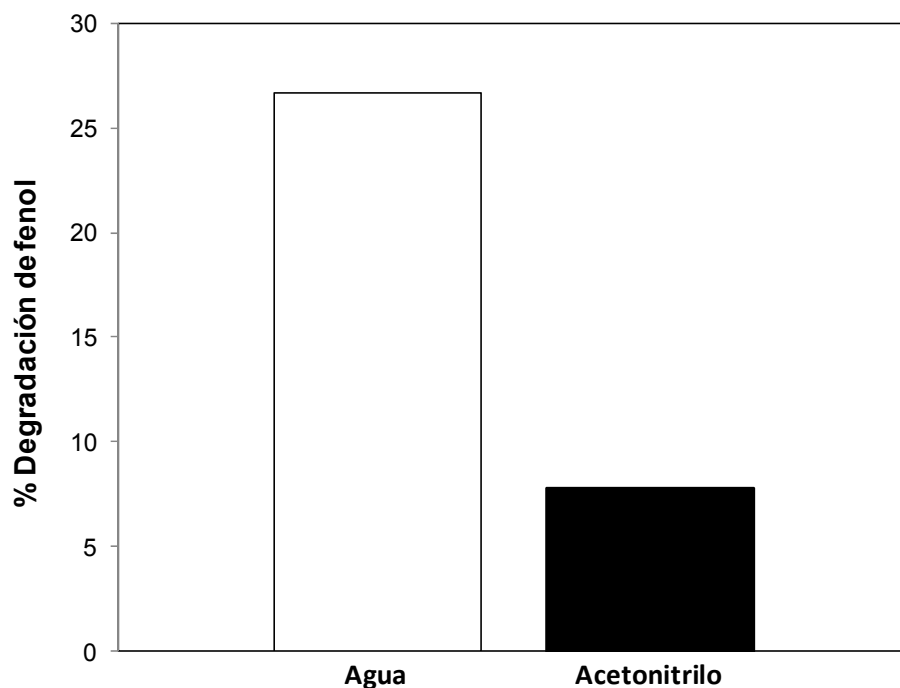


Figura 17. Efecto del solvente en la reacción de degradación de fenol bajo irradiación con luz visible. Condiciones experimentales: [Fenol] = 20 ppm, [TcPPH/TiO₂] = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL.

De acuerdo con los resultados de esta investigación, la degradación de fenol disminuyó considerablemente, en medio orgánico se degradó un 7%, mientras que en medio acuoso, la degradación fue del 26%. Estos resultados indican que posiblemente, la participación de ¹O₂ en el ataque al sustrato, no es importante. Como se determinó con la reacción en presencia de NaN₃, es la especie oxigenada con menor concentración formada en las suspensiones acuosas de TcPPM/TiO₂. Consecuentemente, es menor su influencia en la degradación del fenol.

3.2.5. Efecto de la adición de H₂O₂

La formación de radicales $\cdot\text{OH}$ a partir del precursor $\text{O}_2^{\cdot-}$ en suspensiones acuosas de porfirinas metálicas es interesante dado que son especies muy reactivas. Su formación ha sido reportada bajo irradiación visible $\lambda > 420 \text{ nm}$ (Granados. G. 2009).

En trabajos previos, la degradación de otros contaminantes como la atrazina se realizó utilizando H₂O₂ en concentraciones desde 0.015-0.05M. Cuando se utilizó H₂O₂ en concentraciones mayores a 0.05 M, no se observó cambios en la concentración del contaminante (Granados. G. 2009), por lo cual se selecciono 0.05 M como concentración de trabajo en nuestro caso.

Mediante la adición de una solución 0.05 M de H₂O₂ al medio de reacción se buscó incrementar la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ y de esta forma aumentar la actividad del sistema TcPPH/TiO₂ en la degradación de fenol (**Figura 18**).

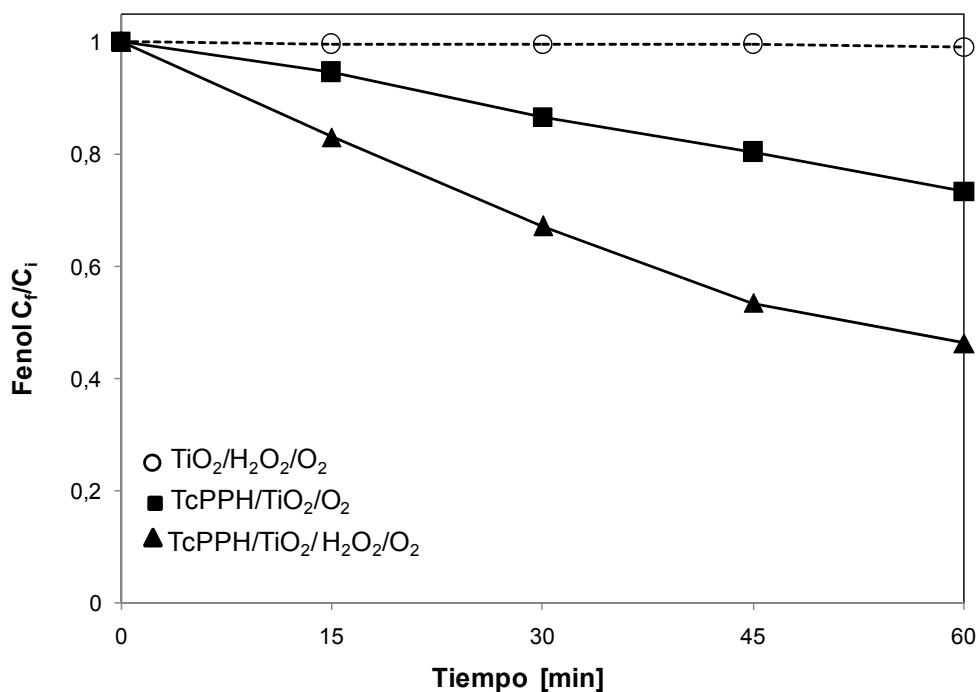
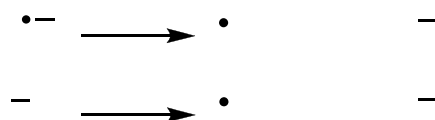


Figura 18. Efecto de la adición de H₂O₂ sobre la degradación de fenol con luz visible. Condiciones experimentales: [Fenol] = 20 ppm, [TcPPH/TiO₂] = 1g/L, [H₂O₂] = 0.05M, Volumen de reacción: 10 mL, Tiempo de reacción: 1 hora. pH ≈ 7.0

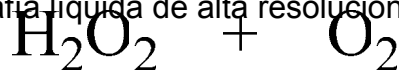
Con la adición de H₂O₂ al medio de reacción, se logró un aumento en la degradación del fenol (52%). No hubo cambios en la concentración del fenol cuando se irradiaron soluciones acuosas de fenol con TiO₂ y H₂O₂; El aumento en la degradación del fenol con luz visible, se puede asociar entonces a que la adición de H₂O₂ contribuye a la formación adicional de radicales 'OH y HOO' manifestándose en un aumento de la actividad del sistema TcPPH/TiO₂.

Bajo irradiación con luz visible y en presencia de oxígeno molecular, suspensiones acuosas de TcPPM/TiO₂ pueden reducir eficientemente el H₂O₂ según la **ecuación 17 y 18** (Masson 1994 y Amstrong 1963)

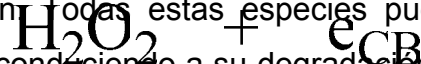


3.2.6. Análisis de los Productos Intermediarios de la degradación de fenol con luz visible

La cuantificación de los productos intermediarios de la degradación de fenol (20 ppm) en suspensiones acuosas de TcPPCu/TiO₂ en presencia de O₂ y luz visible se realizó por cromatografía líquida de alta resolución.



De acuerdo con los resultados previos, las especies O₂^{•-}, ¹O₂ y •OH son formadas en el medio de reacción. Todas estas especies pueden atacar directamente la molécula orgánica conduciendo a su degradación. El análisis de los productos intermediarios es importante puesto que puede evidenciar la principal especie que ataca el fenol.



Después de 1 hora de irradiación se identificaron tres productos intermediarios: catecol, hidroquinona y *p*-benzoquinona (**Figura 19**)

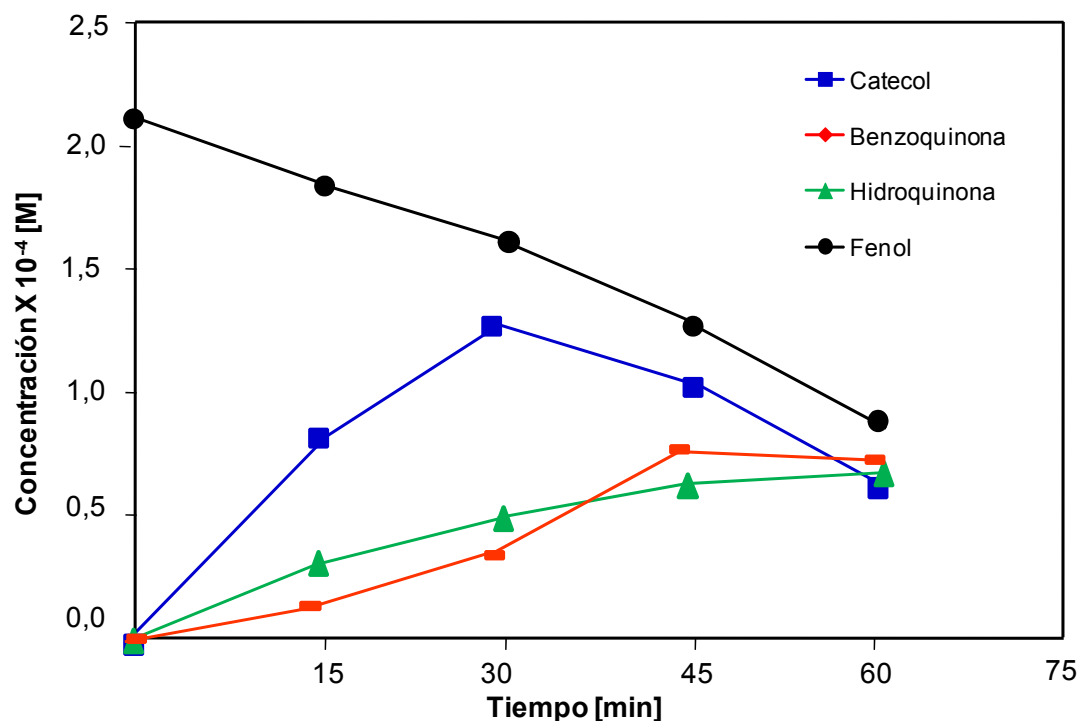


Figura 19. Evolución de intermediarios aromáticos durante la degradación de fenol con luz visible. Condiciones experimentales: [Fenol] = 20 ppm, [TcPPCu/TiO₂] = 1g/L, Volumen de reacción: 10 mL, Tiempo de reacción: 1 hora.

Durante la irradiación con luz visible, la primera etapa de la reacción está dada por la generación de especies reactivas de oxígeno, principalmente $O_2^{\cdot -}$, esta especie se produce luego de la electrotransferencia desde un estado excitado de la porfirina a la Banda de Conducción de TiO_2 . El $O_2^{\cdot -}$ es el precursor de especies más reactivas y oxidantes, como $\cdot OH$, (**Ecuaciones 13 y 14**) que llevan a cabo la reacción de degradación. Tanto el efecto de manitol (trampa de $\cdot OH$) en la degradación de fenol como la formación de los

productos hidroxilados, catecol e hidroquinona, indican la importante participación de los radicales hidroxilo en la degradación del sustrato prueba.

La degradación se inicia por el ataque de $\cdot\text{OH}$ al anillo aromático (I) (**Figura 20**). El radical $\text{OH}\cdot$ posee carácter electrofílico y prefiere atacar los átomos de carbono ricos en electrones (posiciones *orto* y *para* del fenol) generando un radical orgánico (Ia) que con el oxígeno disuelto da origen a dihidroxibencenos. Este hecho se evidencia por la formación de los respectivos intermediarios aromáticos, catecol (II) e hidroquinona (III). Posteriormente, el ataque de $\cdot\text{OH}$ a los productos hidroxilados conduce a la formación de p-benzoquinona (IV) y o-benzoquinona (V). Aunque, el intermediario V no fue identificado, este se ha sugerido en diferentes trabajos de oxidación catalítica de fenol (Iliev, 2002).

La irradiación continua de TiO_2 con luz UV ha llevado a la apertura del anillo de los intermediarios IV y V formándose consecutivamente, los ácidos 2,5-dioxo-3-hexenedioico y mucónico, y ácidos alifáticos de cadena corta, como el ácido maleico. La degradación del fenol hasta ácidos alifáticos ocurre por el ataque repetitivo del radical $\cdot\text{OH}$ sobre los intermediarios formados .

Aunque en nuestras condiciones de trabajo, no fue posible identificar otros compuestos formados como resorcinol, ácidos orgánicos de cadena corta; su participación se ha propuesto durante la degradación del fenol por radicales $\cdot\text{OH}$ (Alnaizy. R. 2000; Iliev. V. 2002).

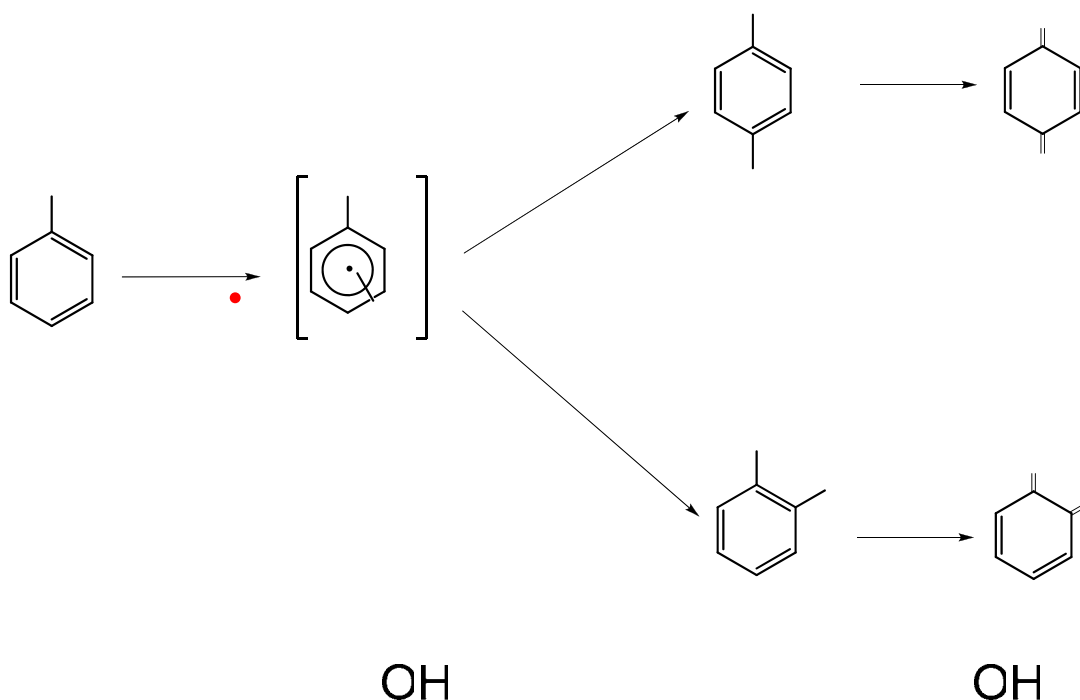


Figura 20. Esquema de degradación de fenol y formación de fotoproductos por TcPPM/TiO₂, bajo irradiación con luz visible

$\lambda > 430 \text{ nm}$ OH OH

Los productos intermedios (I) identificados (Figura 20) fueron igualmente obtenidos para cualquiera de las porfirinas metálicas soportadas sobre TiO₂ (TcPPM/TiO₂, M = Fe, Co, Cu y H), indicando que para todos los sistemas empleados en esta investigación, la degradación se realizó siguiendo el mismo esquema de reacción.

Con el fin de comparar los productos intermedios obtenidos por TcPPH/TiO₂ y luz visible, se irradió suspensiones acuosas de TiO₂ puro con luz UV. Se conoce, que este medio de reacción produce especies muy

reactivas y oxidantes como h^+ y $\cdot OH$ (Sobczynski et al., 2004; Ksibi et al., 2003).

En estas condiciones, los principales intermediarios encontrados fueron hidroquinona, catecol y benzoquinona. Los resultados obtenidos con TiO_2/UV , indican que el sistema TcPPM/ TiO_2 /visible es suficientemente activo para generar especies reactivas oxidantes como $\cdot OH$, resultando en una ventaja para el tratamiento del agua, de gran interés desde el punto de vista ecológico.

Aunque se determinó la formación de 1O_2 en suspensiones acuosas oxigenadas de TcPPM/ TiO_2 bajo radiación visible, no se identificó hidroperoxiciclohexadienona como intermediario de reacción. De acuerdo con estudios de la reacción entre 1O_2 y fenol, la cicloadición 1,4 del 1O_2 al anillo aromático produce un intermediario endoperóxido que es un precursor del intermediario hidroperoxiciclohexadienona para formar finalmente *p*-benzoquinona (**esquemas 4 y 5**) (Iliev, 2000).

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran que la especie 1O_2 es el intermediario menos importante en la degradación del fenol. Posiblemente la concentración de oxígeno singulete formada en el medio de reacción no es suficiente para competir con la capacidad oxidativa de los radicales hidroxilo, los cuales son suficientemente reactivos para atacar la molécula orgánica formando principalmente productos hidroxilados.

3.2.7. TcPPM/TiO₂ y luz visible (M = Fe (III), Co (II), Cu (II))

El efecto de sensibilización del TiO₂ por medio de TcPPM se estudió en esta investigación empleando porfirinas de Fe, Co y Cu. La actividad catalítica de las porfirinas metálicas con luz visible se relacionó con la naturaleza del metal (**Figura 21**).

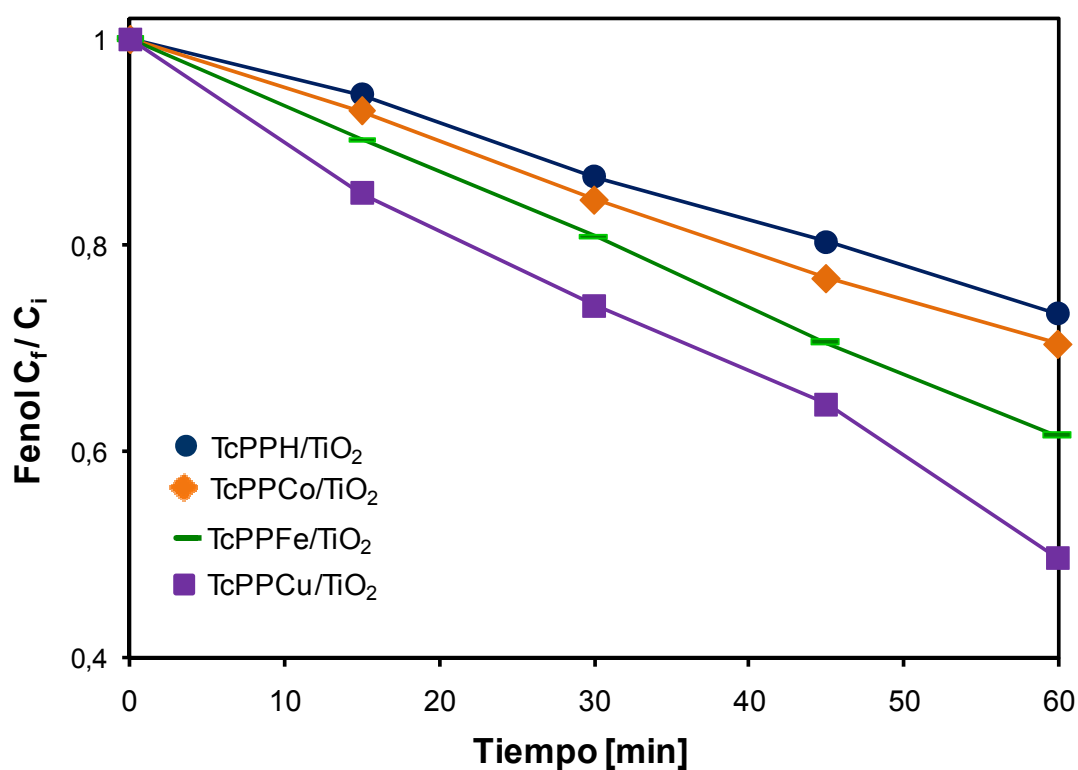


Figura 21. Variación de la concentración de fenol en 1 hora de reacción con luz visible. Condiciones experimentales: [Fenol] = 20 ppm, [TcPPM/TiO₂] = 1g/L; (M: Fe, Co, Cu, H), Volumen de reacción: 10 mL. pH ≈ 7

Se puede observar en la figura que mediante el uso de TcPPM/TiO₂ y luz visible ($\lambda > 420$ nm), se logró disminuir la concentración de fenol al utilizar las porfirinas metálicas TcPPM/TiO₂ y luz visible ($\lambda > 420$ nm). De acuerdo a los resultados, la porfirina de Cu mostró ser un sensibilizador más efectivo en la degradación del fenol en comparación con las otras porfirinas utilizadas (Co, Fe, H) también es posible señalar que aunque el macrociclo porfirínico es fotoactivo aun en ausencia del metal, el aumento en la degradación del fenol en presencia de porfirinas metálicas sugiere un efecto del centro metálico. La actividad de catalizadores en los que se ha incorporado un centro metálico ha sido relacionada con la energía de los orbitales moleculares y los tiempos de vida media en el estado excitado del colorante; por ejemplo, las porfirinas que poseen metales de transición diamagnéticos presentan tiempos de vida en el estado excitado más largo comparado con metales paramagnéticos y por lo tanto exhiben alta fotoactividad. (Yu. H.Z., *et al.* 1998).

En el caso de complejos de orbitales de capa llena, se ha encontrado que la desactivación del estado excitado ocurre en el rango de ns; resultados similares presentan los macrociclos sin centro metálico con el orbital π totalmente ocupado. En contraste compuestos con metales que poseen orbitales d parcialmente ocupados en la que la desactivación del estado excitado ocurre más rápidamente, en el orden de fs (Zewail *et al.*, 1998).

El incremento de la actividad de los catalizadores **TcPPM/TiO₂** con centro metálico paramagnético observada en esta investigación sugiere que probablemente dicha actividad no está relacionada directamente con el tiempo de vida en el estado excitado del sensibilizador sino a otro tipo de proceso, en los que el oxígeno se coordina con el centro metálico

(paramagnético) generando especies activas a través de otros caminos **(Ecuaciones 19 y 20)** (Ranjit *et al.*, 1998; Sorokin *et al.*, 2005).



En estudios previos de degradación de contaminantes mediante el uso de TcPPCu/TiO₂, H₂O₂, O₂ y luz visible se alcanzó un 82 % de degradación de atrazina; por lo cual se sugirió que bajo estas condiciones, suspensiones acuosas de TcPPM/TiO₂ reducen H₂O₂ aumentando la cantidad de •OH por lo cual la actividad del sistema se incrementa **(Ecuaciones 17 y 18)** (Granados, 2009). En contraste con esta investigación fue posible disminuir la concentración del fenol en ≈ 50 % sin la adición de H₂O₂ cuando se utilizó el sistema TcPPCu/TiO₂- O₂.

La actividad de sistemas en los que se ha utilizado porfirina de Cu como sensibilizador de TiO₂ ha sido reportado previamente y los resultados indican que durante el proceso de irradiación se lleva a cabo una transferencia de electrones desde la porfirina excitada hacia la banda de conducción del TiO₂ mucho más eficiente por lo que se incrementa la cantidad de especies oxidantes como: O₂^{-•}, •OH, H₂O₂ o ¹O₂ (Wang *et al.*, 2009)

La transferencia de electrones desde la porfirina excitada hacia BC del TiO₂ se ha relacionado con factores característicos de la porfirina como la posición relativa del orbital LUMO y el tiempo de vida de los estados excitados.

La posibilidad de inyección de carga a BC se incrementa a medida que la posición de este es mayor (Islam *et al.*, 2000, 2001; Geary *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2005; Halaoui *et al.*, 2005). Este hecho se verificó en trabajos previos en los que mediante el uso de cálculos teóricos, se encontró que las energías del orbital LUMO de las porfirinas de H, Co, Cu corresponde a -2.966, -2.938 y -2.884 eV respectivamente. (Granados. 2009)

4. CONCLUSIONES

Se logró la sensibilización del TiO_2 mediante la adsorción de porfirinas metálicas a través de un enlace tipo éster entre los grupos carboxilo sustituyentes y los átomos de Ti de la superficie del sólido. Este proceso de sensibilización que extiende la actividad del TiO_2 favoreció la degradación de soluciones acuosas de fenol con O_2 y luz visible.

En el proceso de sensibilización se generaron especies reactivas de oxígeno, principalmente $\text{O}_2^{\cdot-}$ el cual en medio acuoso es precursor de especies más oxidantes como el $\cdot\text{OH}$. La degradación del fenol ha sido atribuida a la acción del radical $\cdot\text{OH}$ por lo cual los productos de oxidación identificados corresponden a compuestos aromáticos hidroxilados como: 1,2-Dihidroxibenceno y 1,4-Dihidroxibenceno. Así el esquema de reacción propuesto concuerda con los ya reportados en la literatura en los que se atribuye la degradación del sustrato a la acción de dicha especie.

El centro metálico de las porfirinas utilizadas ejerce un efecto favorable en la reacción de degradación. El uso de porfirinas metálicas con centros paramagnéticos (Co, Cu y Fe) se proponen como catalizadores eficientes en la degradación de contaminantes orgánicos en presencia de oxígeno molecular y luz visible, por cuanto su actividad fue mayor en contraste con la porfirina de hidrogeno (diamagnética).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- A. Adler , F. Longo, F. Kampas, J. Kim. Inorg. Nucl Chem. 32 (1970) 2445
- R. Alnaizy. A. Akgerman. Adv. Environ. Res. 4 (2000) 233
- J. Beltran de Heredia, J. Torregrosa, J.R Dominguez, J.A. Peres. Chemosphere 45 (2001) 85
- W. Campbell, A. Burrell, D. Officer, K. Jolley. Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 1363.
- L. Cermenati, A Albin, P. Pichat P, C. Guillard. Res. Chem. Intermed. 26 (2000) 221
- J.F . Cornet, A. Marty, J.B. Gros. Biotechnol. Prog. 13 (1997) 408.
- D. Chartterjee, S. Dasgupta. J. Photochem. Photobiol. C. 6 (2005) 186
- R. Chen , J. Pignatello. Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2399
- S. Cherian, C. Wamser. J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 3624.
- C.H. Chiou, C. Y. Wu, R.S Juang. Separ. Purif. Tech. 62 (2008) 559.
- D. Martino, H. Willigen, M. Spitler, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 8914

J.M. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.C. Richoux. *Coord. Chem. Rev.* 44 (1982) 83.

De Rosa. M, Crutchley. R. *Coord. Chem. Rev.* 233 (2002) 351

A. Emeline, A. Salinaro, N. Serpone. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11202.

M. Ettinger, C. Ruchhoft, R. Linska. *Anal. Chem.* 23 (1951) 1783

E. Geary, N. Hirata, J. Clifford, J. R. Durrant, S. Parsons, A. Dawson, L. Yellowlees, N. Robertson, *Dalton Trans.*, 2003, 3757

R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, G.J. Schulz-Ekloff. *J. Photochem. Photobiol. A* 111(1997) 65

P.R. Gogate, A.B. Pandit. *Adv. Envir. Res.* 8 (2004) 501

G. Granados. *Actividad Fotocatalítica Inducida con Luz Visible de Porfirinas de Co, Cu, Zn y H Adsorbidas sobre TiO₂: GENERACIÓN DE [•]OH Tesis doctoral.* Escuela de Química Universidad Industrial de Santander. Colombia. 2009

G. Granados, C.A Páez, F. Martínez, E. Páez. *Catal. Today* 107 (2005) 589

G. Granados, E. Páez-Mozo, F. Martínez, C. Ferronato, J-M. Chovelon. *Appl. Catal. B.* 89 (2009) 448

L. I. Halaoui, N. M. Abrams, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6334

J-M. Herrmann. *Catal. Today* 53 (1999) 115

T. Hirakawa, Y. Nakaoka, J. Nishino, Y. Nosaka. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4399

V. Iliev, V. Alexiev, L. Bilyarska. *J. Mol. Catal. A.* 137 (1999) 15

V. Iliev. *J. Photochem. Photobiol. A.* 151 (2002) 195

A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa. *New J.Chem.* 24 (2000) 343.

Islam, A.; Hara, K.; Singh, L. P.; Katoh, R.; Yanagida, M.; Murata, S.; Takahashi, Y.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Chem. Lett.* 2000, 490.

A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa and G. Fujihashi, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 5371.

O. Kaliva, E.A. Lukyanets, G.N. Vorozhtsov. *J. Porph. Phthal.* 3 (1999) 592

K. Kalyanasundaram, M Grätzel. *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 347

N. Kang, D.S. Lee, J Yoon. *J. Chemosphere* 47 (2002) 915

K. Kasuga, A. Fujita, T. Miyazako, M. Handa, T. Sugimori. *Chem. Comm.* 3 (2000) 634

M. Ksibi, A. Zemzemi, R. Boukchina. *J. Photochem. Photobiol. A* 159 (2003) 61

K. Lang, D. Wagnerová, J. Brodilová. *J. Photochem. Photobiol. A* 72 (1993) 9

E. Leyva, E. Moctezuma, M.G. Ruíz, L. Torres-Martínez. *Catal. Today* 40 (1998) 367

X. Li, J.W. Cubbage, T.A. Tetzlaff, W.S. Jenks. *J. Org.Chem.* 64 (1999) 8509

C. Li, M.Z. Hoffman. *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 5998

M. Lan, H. Zhao, H. Yuan, C. Jiang, S. Zuo, Y. Jiang, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 357.

M. Nakamura. *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 2271–2294

M. S. Monsalves, P. Martins, R. Curi, O. R. Nascimento, Y. Lamamoto. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 233 (2005) 73–81

T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe. *J. Photochem. Photobiol. A* 152 (2002) 207

A. Maldotti, A. Molinari, R. Amadelli. *Chem. Rev.* 102. (2002) 3811

P. Massa, F. Ivorra, P. Haure, F. Medina Cabello, R. Fenoglio. *Catal. Comm.* 8 (2007) 424

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

MILLS et al. En: LI, C and HOFFMAN, M. *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 5999
Mohamed. O.S; Gaber. A. M.; Abdel-Wahab. A.A. *J. Photochem. Photobiol. A.* 148 (2002) 205

A. Ortiz-Gómez et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7394.

K. Ozoemena, N. Kuznetsova, T. Nyokong. *J. Photochem. Photobiol. A.* 139 (2001) 217

J.J. Pignatello, D. Liu, P. Huston. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1832

Z.D. Popovic.. *Chem. Phys.* 86 (1984) 311

F. Potter, J.A. Roth. *Hazard. Waste. Hazard. Mater.* 10 (1993) 157

Q. S. Lin, T. L. Zhang, L. B. Yuan, *Chin J Appl Chem.* 5-1 (1988), 57.

P. Raja, A. Bozzi, H. Mansilla, J. Kiwi. *J. Photochem. Photobiol. A.* 169 (2005) 271

K. T. Ranjit, I. Willner, S. Bossmann, A. Braun, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 9397-9403.

R.W. Redmond, J. N. Gamlin. *Photochem. Photobiol.* 70 (1999) 391

S. Cannistraro, A. Van Vorst, G. Jorit, *Photochem Photobiol* 1978; 28 257-259.

M. Salaices, B. Serrano, H. De Lasa. Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 3

A. Santos. et al. Appl. Catal. 39 (2002) 97

A. Sobczynski, E. Duczmal, A Dobosz, Sobczynski. Monatsh. Chem. 130 (1999) 372

W. Spacek, R. Bauer, G. Heisler. Chemosphere, 30 (1995) 477

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th ed., Washington, DC: American Public Health Association, 1992. p. 5–33.

B. Tryba. et al.. Appl. Catal. B. 65 (2006) 86.

S. Vijaikumar, N. Somasundaram, C. Srinivasan. Appl. Catal. A, 223 (2002) 129

Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15397.

W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang, Dyes and Pigments 77 (2008) 153.

C. Wang, J. Li, G. Mele, G-M Yang, F-X. Zhang, L. Palmisano, Vasapollo. Appl. Catal. B.76 (2007) 218.

C. Wang, G.M. Yang, J. Li, G. Mele, R. Slota, M.A. Broda, M.Y. Duan, G. Vasapollo, Z. Zhang, F-X. Zhang. Dyes and Pigments 80 (2009) 321.

E.E. Wegner, A.W. Adamson. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 394.

H.Z. Yu, J.S. Baskin, B. Steiger, C.Z. Wan, F.C. Anson F.C A.H. Zewail.
Chem. Phys. Lett. 293 (1998) 1.

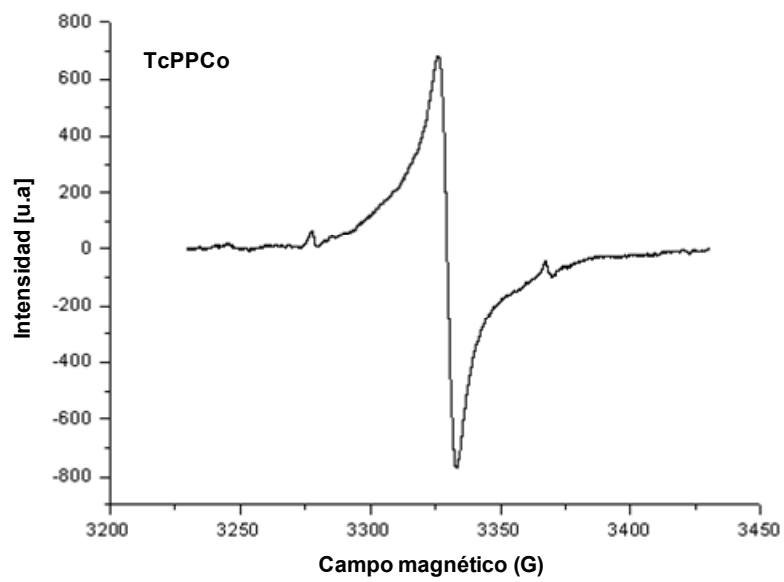
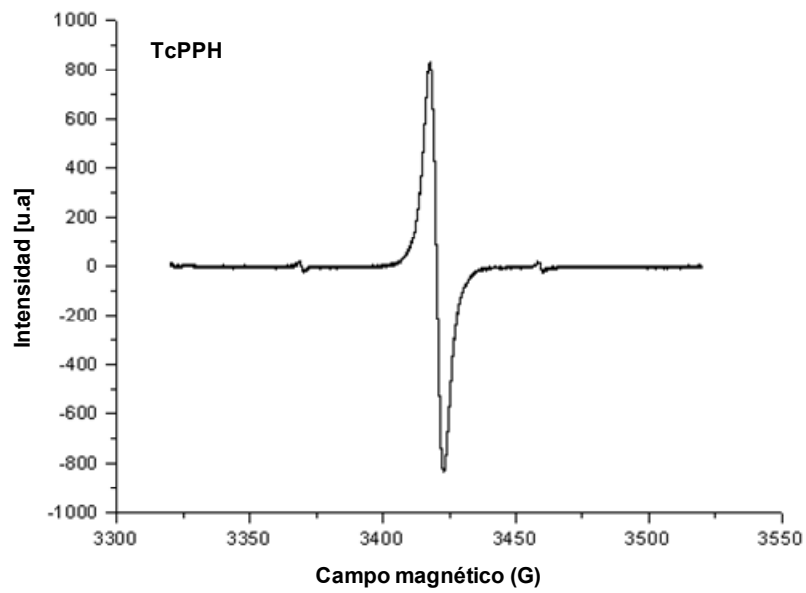
J.A. Zazo, et al. Appl. Catal. B 65 (2006) 261

J.A. Zazo, et al. Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 9295

Anexo A. Análisis EPR de los catalizadores TcPPM/TiO₂

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

El espectro EPR de las porfirinas de Co y sin metal, exhiben una sola línea intensa atribuida a la presencia de radicales libres ($g = 2.003$) (**figura A1**). La diferencia de intensidad en las señales sugiere que los radicales libres producidos por las porfirinas son estables y pueden medirse por EPR en condiciones normales, a temperatura ambiente y sin la adición de trampas de espín.



**Figura A1. Espectros EPR de TcPPCo, y TcPPH en banda-X
Y a temperatura ambiente**

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

Debido a la naturaleza del centro metálico, las señales EPR se ven afectadas. En la **figura A2**, se pueden observar las señales EPR de la porfirina de Cu.

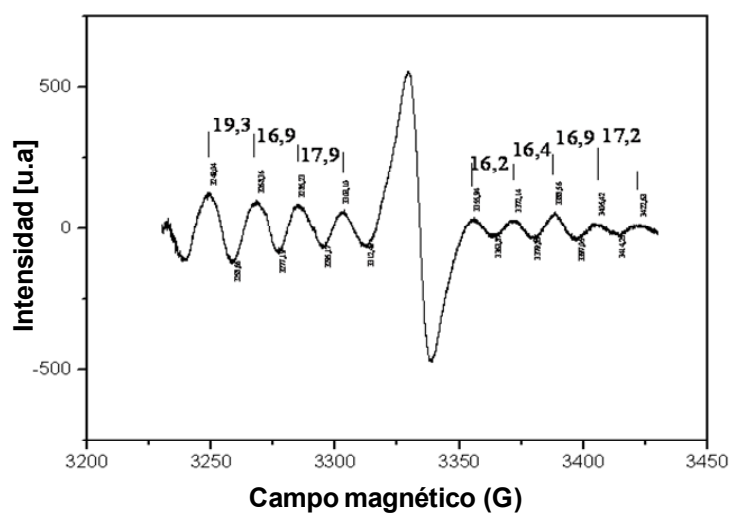
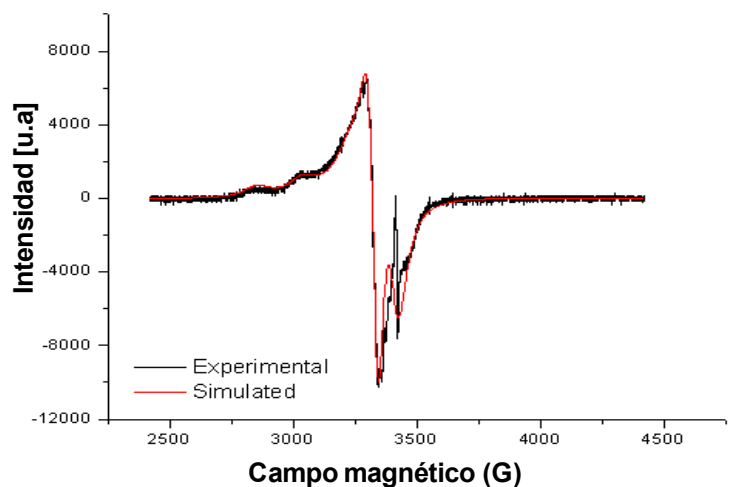


Figura A2. Espectro EPR de TcPPCu en banda X, a temperatura ambiente.

En el espectro se puede observar cuatro señales EPR intensas de la TcPPCu²⁺, característico de las señales de Cu²⁺. El electrón deslocalizado sobre el sistema- π de la porfirina origina la estructura hiperfina en el espectro EPR de TcPPCu. La interacción del electrón desapareado en los orbitales d

del metal con todos los cuatro átomos de nitrógeno produce nueve líneas distintas (Lin *et al.*, 1988; Partha, 2001).

La **figura A3** muestra el espectro EPR (banda-W) de los radicales oxigenados, en el cual se observa una señal fuerte y aguda generada por la foto-reacción de la porfirina con el oxígeno molecular.

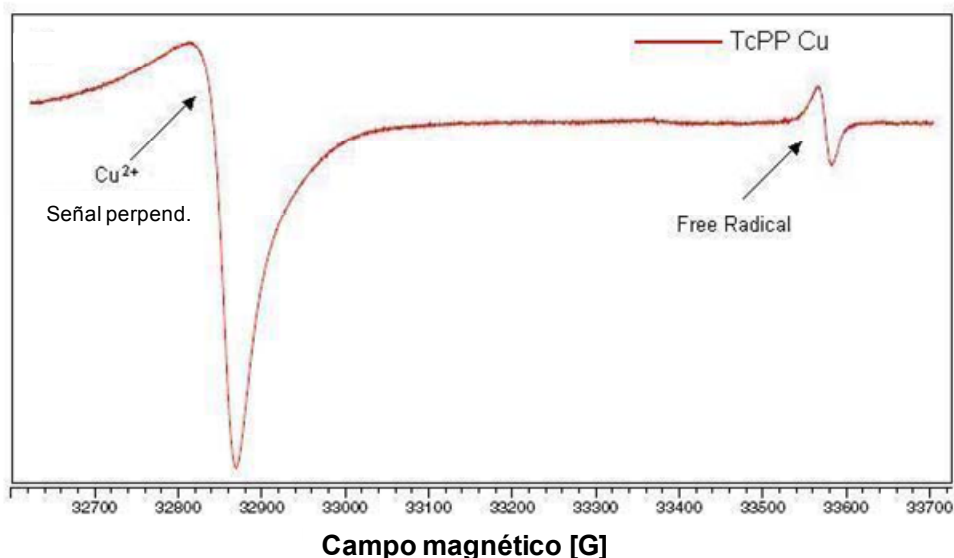


Figura A3. Espectro EPR de TcPPCu en banda W y a temperatura ambiente.

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

eficiencia depende fuertemente de su estructura química (Cannistraro *et al.*, 1978; Lan *et al.*, 2007).

La **figura A4** muestra el espectro EPR de la porfirina de Fe libre en banda X y a temperatura ambiente.

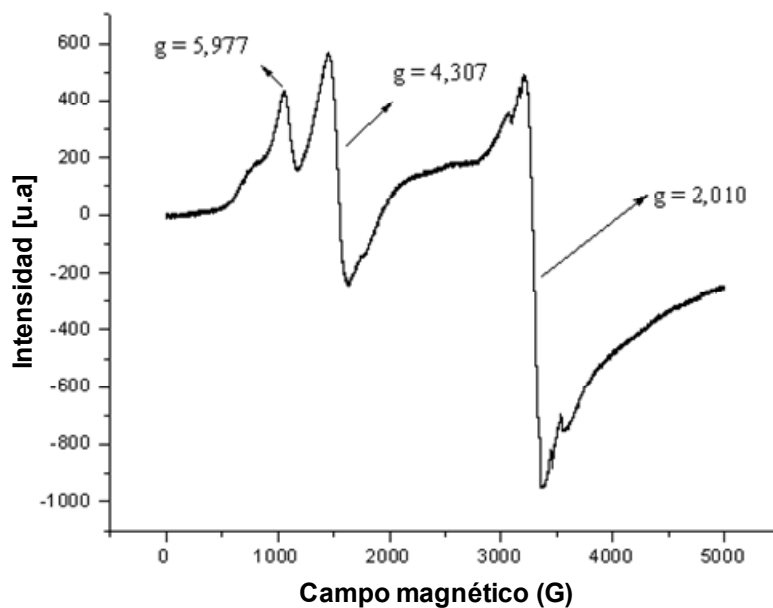


Figura A4. Espectro EPR de TcPPFe en banda X, a temperatura ambiente.

En el espectro se puede observar tres señales características de las porfirinas de Fe, los valores espectroscópicos $g = 5.97$, 4.3 y 2.0 correspondientes a alto espín de Fe (III); que en todos los casos corresponde a una estructura rómbica de las porfirinas de hierro (Monsalves *et al.*, 2005, Nakamura, 2006).

Anexo B: Análisis de fenol. Método colorimétrico de la 4-aminoantipirina.

El análisis del fenol mediante este método se fundamenta en la reacción que ocurre entre la 4-aminoantipirina y el fenol a $\text{pH} = 7.9 \pm 0.1$ en presencia de ferricianuro de potasio para formar un compuesto coloreado con la antipirina. Este compuesto permanece en solución acuosa y su absorbancia se determina entre 500-510 nm

El cambio en la concentración de fenol, se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento: se tomó 1 mL de muestra y se aforaron a 10 mL con agua destilada y desionizada. A esta solución se agregó 250 μL de NH_4OH , 0.5 M y se ajustó el pH a 7.9 ± 0.1 con una solución buffer fosfatos ($\text{pH} = 6.80$). Inmediatamente, se agregó 100 μL de 4-aminoantipirina (20 g L^{-1}) y 100 μL de ferricianuro de potasio (80 g L^{-1}) con agitación constante y se dejó reposar durante 5 minutos. Se leyó la absorbancia a 508 nm (**Figura B1**).

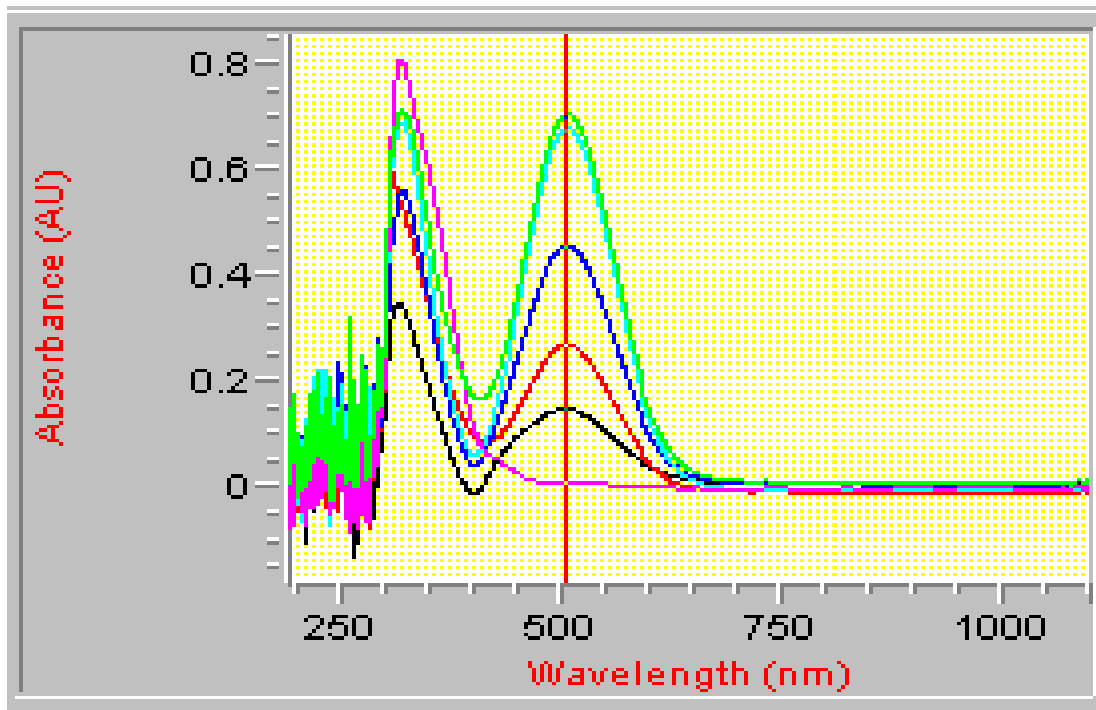


Figura B1. Espectro de absorción UV/Vis del complejo formado entre el fenol y la 4-aminoantipirina

El análisis de la concentración de fenol, se determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares predeterminados. La **figura B2** muestra la curva de calibración típica para dicha determinación.

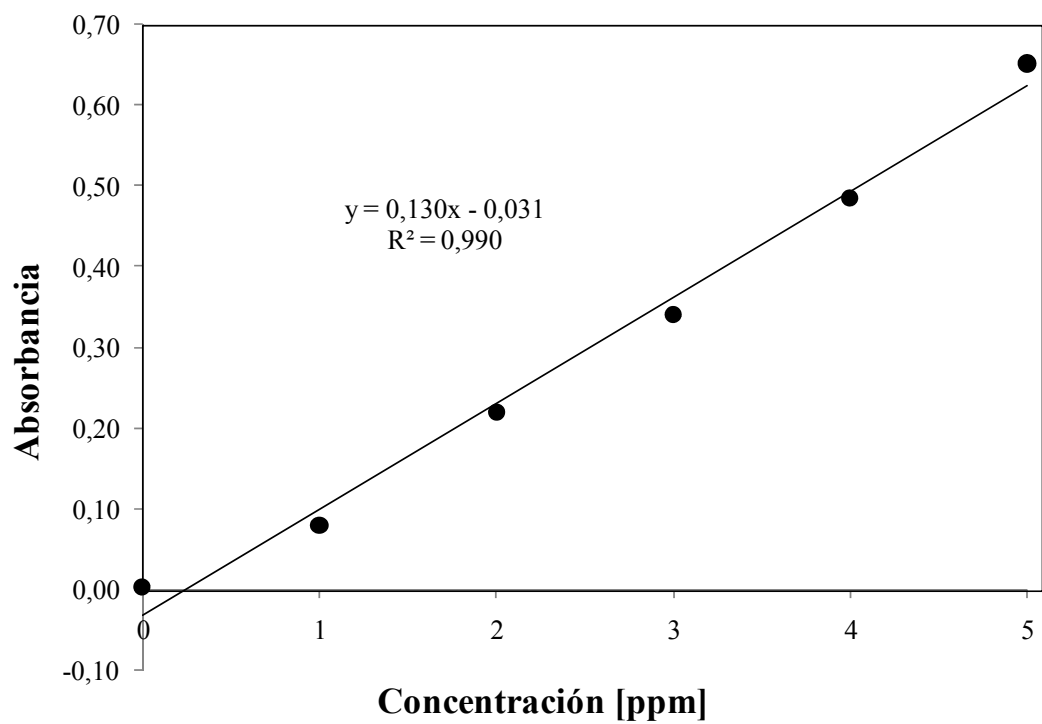


Figura B2. Patrones de calibración utilizados para la determinación de la concentración de fenol.

Anexo C: Determinación del flujo fotónico incidente.

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



La absorción de fotones por el complejo actinométrico conduce a la formación de iones SCN, los cuales son medidos por Espectrofotometría UV-vis. La fotólisis de la sal de Reinecke a SCN^- , presenta un rendimiento cuántico conocido para la irradiación en un amplio rango de longitud de onda (316–750 nm) (**Tabla 1C**).

Tabla 1C. Rendimiento cuántico de la formación de SCN^- (Wegner y Adamson, 1997)

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

La formación y cuantificación de SCN^- , partiendo de la fotólisis de la sal de Reinecke, se realizó con el siguiente procedimiento: 10 mL de una solución

0,01 [M] de la sal de Reinecke de potasio, $K[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$ se irradió con $\lambda \geq 420$ nm. A determinados intervalos de tiempo, se toman alícuotas de 200 μ L. Las alícuotas se mezclaron con 3 mL de una solución de hierro (una solución 0.1 M de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ preparada con una solución 0,5 mol.L de $HClO_4$). Las soluciones de SCN^- se aforaron a 5 mL y el complejo formado se cuantificó por absorción UV/vis a 452 nm (**Figura C1**)

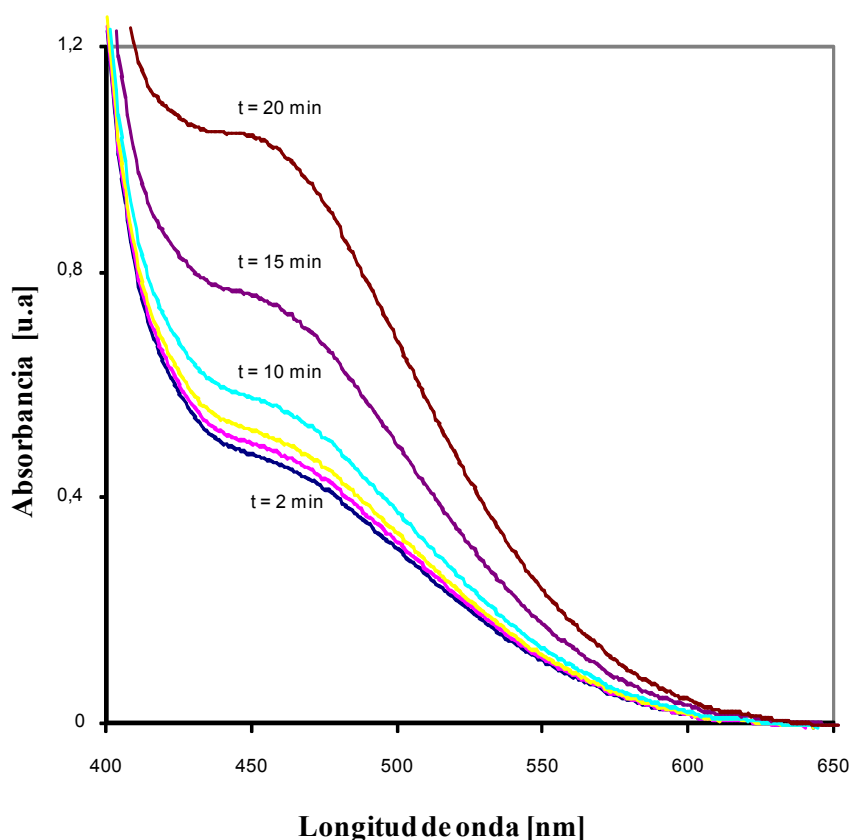


Figura C1. Espectro de absorción del complejo coloreado de SCN^- en función del tiempo de irradiación. Condiciones experimentales: Concentración del actinómetro = (0,01 M), volumen de reacción = 10 mL, $\lambda_{irrad} > 420$ nm, $T = 25^\circ C$.

La concentración de SCN^- se determinó con concentraciones de KSCN de concentración conocida. La **Figura C2** muestra la formación de SCN^- a partir

de la irradiación con luz visible de una solución del reactivo de Reinecke, en función del tiempo de irradiación.

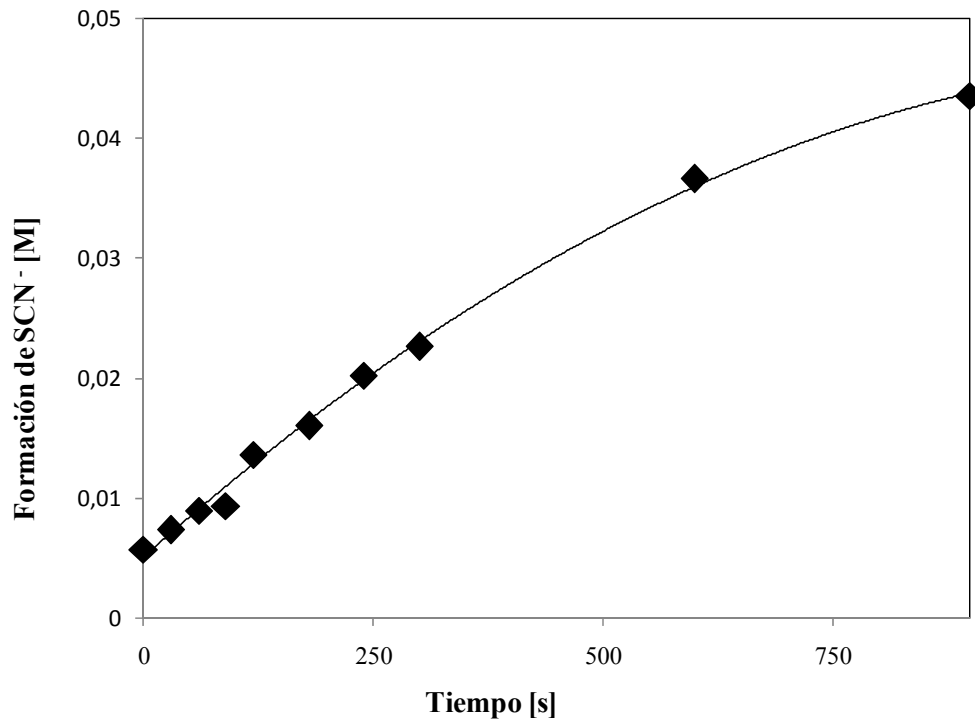


Figura C2. Formación de SCN^- generado a partir de la fotólisis de la Sal de Reinecke de potasio en función del tiempo de irradiación ($\lambda \geq 420$ nm).

El flujo de fotones incidentes (I_0) se calcula según la ecuación:

$$I_0 = \frac{k_0 \left(\frac{\text{moles de SCN}^-}{L \cdot s} \right)}{\phi}$$

donde k_0 es la pendiente inicial de la gráfica de formación de iones SCN^- en función del tiempo de irradiación y ϕ es el rendimiento cuántico de la fotólisis de la sal de Reinecke con $\lambda \geq 420 \text{ nm}$.

Según los resultados, $k_0 = 7.0 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ y $\phi = 0.2975$ (Cornet y Marty, 1997) luego, I_0 es $2.35 \times 10^{-4} \text{ Einsteins} \cdot \text{s}^{-1}$.

Anexo D: Degradación de luminol

La degradación de luminol en suspensiones acuosas de TiO_2 (P-25) bajo radiación UV (**Figura D1**). Después de 1 h de irradiación ($I_0 = 3 \times 10^{-6}$ Einstein. s^{-1}), el luminol se degradó con $\eta = 6.7 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-3}$. La adición de SOD afectó considerablemente la degradación de luminol, en contraste con las reacciones realizadas en presencia de manitol. Estos resultados indican que $\text{O}_2^{\bullet-}$ se forma en mayor proporción que $\bullet\text{OH}$.

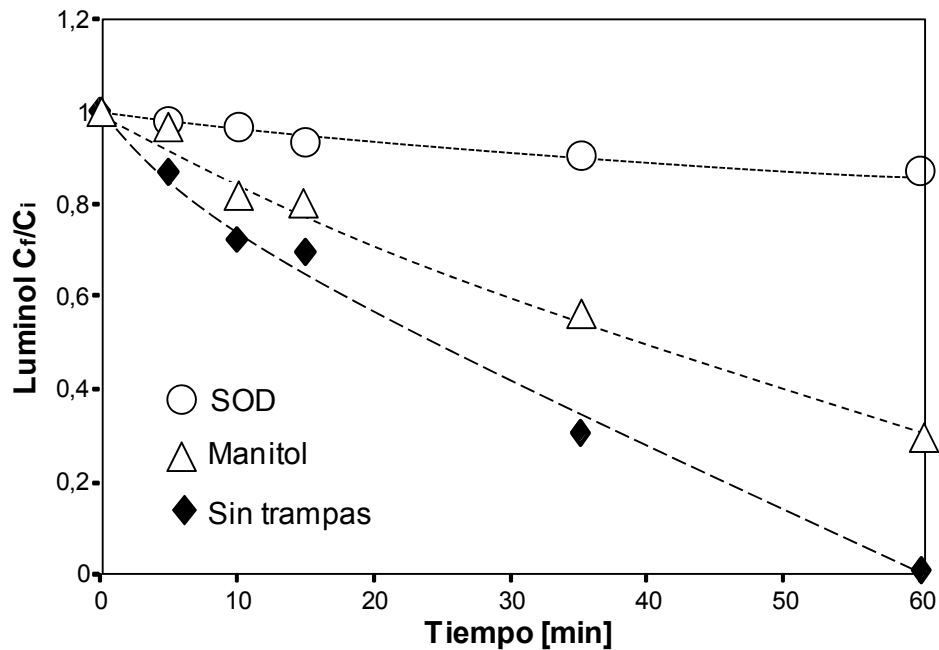


Figura D1. Degradación de luminol empleando TiO_2 bajo radiación UV y efecto de trampas radicalarias en la reacción.

La degradación de luminol se afecta más significativamente con SOD, que en presencia de manitol. Así, η de la formación de superóxido fue de 1.3×10^{-3}

empleando una carga de catalizador (TiO_2 P-25) de 4.3 g.L^{-1} y 10 minutos de irradiación UV (Hirakawa y Nosaka, 2002).

La degradación de luminol con luz visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) empleando TiO_2 puro, TcPPCu/TiO_2 , en atmósfera de oxígeno, no se observó degradación de luminol con TiO_2 . En contraste, después de 1 h de irradiación, TcPPCu/TiO_2 redujo en un $60 \pm 2 \%$ la concentración inicial de luminol (**Figura D2**)

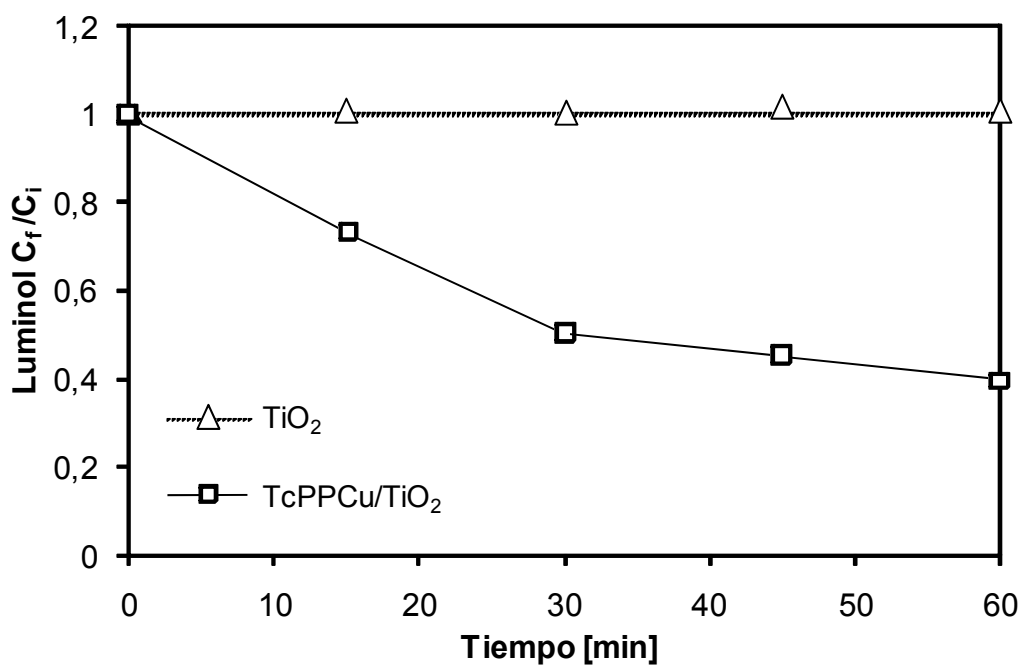


Figura D2. Degradación de luminol bajo radiación visible empleando TiO_2 (Degussa P-25) y TcPPCu/TiO_2 , en presencia de O_2 . Condiciones experimentales: luminol = $2.7 \mu\text{mol}$, volumen de reacción: 20 mL, [catalizador] = 1 g.L^{-1} , $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

La adición de SOD (que atrapa $O_2^{\bullet-}$) afecta significativamente la cinética de degradación de luminol, mientras que la presencia de manitol, el cual atrapa OH^{\bullet} , no cambió la cinética de la reacción (**Figura D3**).

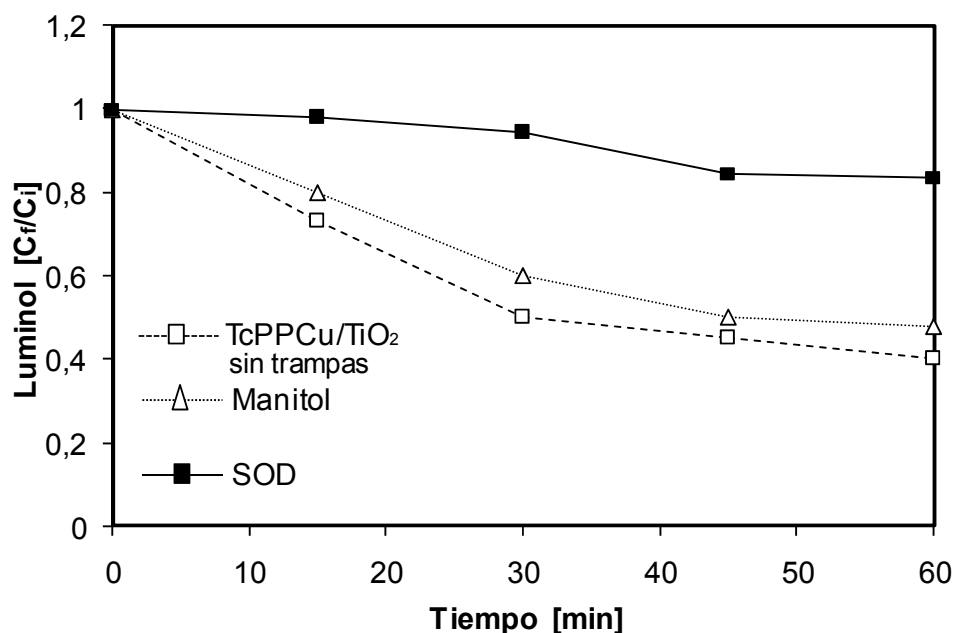


Figura D3. Efecto de la presencia de trampas radicalarias en la degradación de luminol bajo radiación visible empleando TcPPCu/TiO₂.

La disminución de la degradación en presencia de SOD se debe a la reacción competitiva de SOD con $O_2^{\bullet-}$ (Mothilal *et al.*, 2004).

Por lo que se indica que $O_2^{\bullet-}$ es la principal especie formada en suspensiones acuosas de porfirinas adsorbidas sobre TiO₂, irradiadas con luz visible, en concordancia con Yu que determina $O_2^{\bullet-}$ adsorbido en la superficie de TiO₂ sensibilizado con anisiltritilporfirina por ESR a temperatura ambiente y con irradiación láser a 532 nm (Yu *et al.*, 2004).