

**DETERMINACIÓN DE ESPECIES ACTIVAS GENERADAS CON LUZ VISIBLE POR EL
TiO₂ SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINAS METÁLICAS.**

**LUZ ÁNGELA ROJAS PRADA
LAURA ELVIRA SÁNCHEZ CONTRERAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2006**

**DETERMINACIÓN DE ESPECIES ACTIVAS GENERADAS CON LUZ VISIBLE POR EL
TiO₂ SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINAS METÁLICAS.**

**LUZ ÁNGELA ROJAS PRADA
LAURA ELVIRA SÁNCHEZ CONTRERAS**

Tesis de Grado como requisito para optar el título de
Químico

Directores:

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

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

*A Dios y a nuestros padres
por brindarnos su comprensión y apoyo para
culminar exitosamente esta etapa tan
importante de nuestras vidas.*

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de Investigación en Fotocatálisis por la financiación del proyecto. A nuestros queridos jefes, los Dres. Edgar Páez Mozo y Fernando Martínez Ortega por ser nuestros guías en la realización de esta investigación. A Gilma Granados por entendernos y apoyarnos, a nuestros compañeros por hacer más agradable nuestro trabajo en el CICAT.

CONTENIDO

	Pag
INTRODUCCIÓN	1
1. ESTADO DEL ARTE	4
2. METODOLOGÍA	17
2.1. Reactivos.	18
2.2. Preparación del fotocatalizador.	18
2.2.1. Síntesis de Tetracarboxifalocianinas	18
2.2.2. Anclaje de las TcPcMs a la superficie del TiO ₂	19
2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS TcPcMs LIBRES Y ANCLADAS	20
2.4 DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES ACTIVAS GENERADAS CON LUZ VISIBLE POR LOS SISTEMAS TcPcMs-TcPcH₂ /TiO₂.	20
2.4.1. Fotorreactor y determinación del flujo fotónico	21
2.4.2. Foto-oxidación del disodio tereftalato	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Síntesis y caracterización de fotocatalizadores.	24
3.1.1 Caracterización de las TcPcMs y TcPcH ₂ libres	24
3.1.2. Caracterización de las TcPcs ancladas al TiO ₂	28
3.1.3. Cuantificación de la cantidad de TcPcMs y TcPcH ₂ anclada sobre el TiO ₂ .	32

3.2	Determinación de las especies activas generadas con luz visible.	34
3.2.1	Determinación del flujo fotónico	
3.2.2	Determinación de radicales hidroxilo generados por TiO ₂ , TcPcM/TiO ₂ (M = Co ^{II} , Zn ^{II} , Cu ^{II} , Cd ^{II}) y TcPcH ₂ /TiO ₂ .	35
3.2.3	Determinación del anion radical superoxido y electrones generados con luz visible por TiO ₂ , TcPcM/TiO ₂ (M = Co ^{II} , Zn ^{II} , Cu ^{II} , Cd ^{II}) y TcPcH ₂ /TiO ₂ .	43
4.	CONCLUSIONES	51
5.	RECOMENDACIONES	52
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
	APÉNDICE	62

LISTA DE TABLAS

	Pag
<i>Tabla 1.</i> Porcentaje del contenido metálico de las TcPcM.	25
<i>Tabla 2.</i> Propiedades espectrofotométricas de las tetracarboxifalocianinas.	25
<i>Tabla 3.</i> Asignación de las frecuencias características de las TcPc observadas en el FT – IR.	28
<i>Tabla 4.</i> Asignaciones para los picos de absorción máxima de los fotocatalizadores.	30
<i>Tabla 5.</i> Cantidad de TcPc anclada al TiO ₂ , determinada por espectrofotometría UV-Vis.	34
<i>Tabla 6.</i> Eficiencias fotónicas para los sistemas fotocatalíticos TcPcH ₂ /TiO ₂ y TcPcM/TiO ₂	48

LISTA DE FIGURAS

	Pag
<i>Figura 1.</i> Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	5
<i>Figura 2.</i> Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	6
<i>Figura 3.</i> Representación esquemática de la fotosensibilización del TiO ₂ .	7
<i>Figura 4.</i> Estructura de la tetracarboxifalocianina metálica (TcPcM).	8
<i>Figura 5.</i> . Representación de los orbitales moleculares del TiO ₂	10
<i>Figura 6.</i> Estructuras de coordinación del ión carboxilato	11
<i>Figura 7.</i> Reacción del luminol con especies oxigenadas activas (método de quimiluminiscencia)	13
<i>Figura 8.</i> Reacción del ácido tereftálico con especies oxigenadas activas.	14
<i>Figura 9.</i> Esquema para la hidroxilación aromática vía radical hidroxilo.	14
<i>Figura 10.</i> Dinámica de para la reducción de los iones SCN ⁻ por los h ⁺ fotogenerados en la BV del TiO ₂ .	15

¹. Darwent J. R.; Douglas, P A.; Harriman, G.; Porter, M-C., Richoux. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83.

Figura 11. Esquema representativo de la síntesis de las tetracarboxifalocianinas de Zn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Cd^{II} (TcPcMs) y sin centro metálico (TcPcH ₂).	19
Figura 12. Esquema de la TcPcM anclada sobre el TiO ₂ .	20
Figura 13. Esquema del fotorreactor..	21
Figura 14. Espectro de absorción de las TcPcMs y de la TcPcH ₂ en ácido sulfúrico concentrado.	26
Figura 15. Espectro FT-IR de las TcPcMs (Cu^{II} , Cd^{II} , Co^{II} y Zn^{II}) y TcPcH ₂ .	27
Figura 16. Espectro de reflectancia difusa del TiO ₂ puro y TiO ₂ funcionalizado con TcPcM y TcPcH ₂ .	29
Figura 17. Comparación del espectro UV-Vis de la TcPcZn/TiO ₂ y la TcPcZn (en solución).	30
Figura 18. Espectro IR del TiO ₂ .	31
Figura 19. Espectros de ATR-IR del TiO ₂ y TiO ₂ funcionalizado con TcPcM y TcPcH ₂ .	32
Figura 20. Espectros de absorción UV/vis de los sensibilizadores a diferentes concentraciones en ácido sulfúrico concentrado.	33
Figura 21. Concentración de los productos generados a partir de la fotólisis de cada uno de los actinómetros químicos en función del tiempo. (A) ferrioxalato y (B) sal de Reinecke.	35

Figura 22. Efecto de la concentración de disodio tereftalato en el índice de formación del disodio 2-hidroxitereftalato detectado por el incremento en la señal de absorción a $\lambda = 312$ nm después de 1 h de irradiación.	36
Figura 23. Producción de radicales $\bullet\text{OH}$ bajo radiación con $\lambda \sim 250$ nm. En ambiente de O_2 .	37
Figura 24. Producción de radicales $\text{HO}\bullet$ bajo radiación con $\lambda \sim 250$ nm.	38
Figura 25. Efecto del manitol en la producción de radicales $\text{HO}\bullet$ [Manitol] = 1×10^{-3} M.	39
Figura 26. Espectro de UV-Vis para los complejos formados a partir de los iones SCN^- (A) y del I_2 (B) en solución.	41
Figura 27. Índice de producción de radicales $\text{HO}\bullet$ bajo radiación con $\lambda > 400$ nm, en presencia de O_2 .	42
Figura 28. Reacción del disodio tereftalato con TiO_2 , $\text{TcPcM}/\text{TiO}_2$ y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ bajo radiación con $\lambda > 500$ nm. En ambiente de O_2	43
Figura 29. Índice de formación de radicales $\bullet\text{OH}$ generados por $\text{TcPcZn}/\text{TiO}_2$ en presencia del H_2O_2 bajo irradiación con $\lambda > 500$ nm y en ambiente de O_2 , en función de la concentración de H_2O_2 .	44
Figura 30 Formación de radicales $\text{HO}\bullet$ originada por las suspensiones acuosas de TiO_2 , $\text{TcPcM}/\text{TiO}_2$ y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ en presencia de H_2O_2 , bajo radiación con $\lambda > 500$ nm y en atmósfera de O_2 , en función del tiempo.	45

- Figura 31.** Formación de radicales HO• originada por las suspensiones acuosas de TiO₂, TcPcM/TiO₂ y TcPcH₂/TiO₂ en presencia de H₂O₂, bajo radiación con $\lambda > 500$ nm y en atmósfera de N₂, en función del tiempo. 46
- Figura 32.** Eficiencia fotónica para la formación de radicales HO• generados por TcPcM/TiO₂ y TcPcH₂/TiO₂ con luz visible en ambiente de N₂ y O₂. 48
- Figura 33** Producción de radicales hidroxilo para los sistemas catalíticos, en presencia de O₂ y N₂. 49
- Figura 34.** Comparación de los potenciales redox de las ftalocianinas Pc⁺/Pc¹ con el potencial de reducción de H₂O₂/HO• y la energía de la banda de conducción del TiO₂ en V vs NHE. 49

LISTA DE CUADROS

	Pag
<i>Cuadro 1.</i> Propiedades físicas de las tetracarboxifalocianinas.	24
<i>Cuadro 2.</i> Propiedades físicas de los catalizadores.	27

LISTA DE APÉNDICE

	Pag
<i>Apéndice 1.</i> Determinación del flujo fotónico incidente.	62
<i>Apéndice 2.</i> Síntesis del disodio 2 – hidroxitereftalato.	67
<i>Apéndice 3.</i> Determinación de especies activas.	68
<i>Apéndice 4.</i> Curvas de calibración de TcPcM en ácido sulfúrico concentrado.	70

ABREVIATURAS

e^-_{BC}	Electrones en la banda de conducción
h^+_{BV}	Huecos en la banda de valencia
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
TiO ₂	Dióxido de titanio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
>TiOH	Superficie hidroxilada
TcPcM	Tetracarboxi ftalocianina metálica
TcPcMs	Tetracarboxi ftalocianina metálicas
Pc	Ftalocianina sin metal
*TcPcM	Tetracarboxi ftalocianina metálica excitada
TcPcM/TiO ₂	Tetracarboxi ftalocianina metálica soportada sobre TiO ₂
*TcPcM/TiO ₂	Tetracarboxi ftalocianina metálica excitada soportada sobre TiO ₂
TcPcM ^{•+} /TiO ₂	Catión radical de la tetracarboxiftalocianina soportada sobre TiO ₂
O ₂ ^{•-}	Anión radical superóxido
•OH	Radical hidroxilo
HOO•	Radical hidroperóxido
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
ns	Nanosegundo
COO ⁻	Grupo carboxilo
SCN ⁻	Ión tiocianato
I ⁻	Ión yoduro
SOD	Superóxido dismutasa
AT	Ácido tereftálico
ATOH	Ácido 2-hidroxitereftálico
QL	Quimioluminiscencia
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado

HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
ATR	Reflectancia total atenuada
I_0	Flujo fotónico
ν	Frecuencia
λ	Longitud de onda
Φ	Rendimiento cuántico
η	Eficiencia fotónica

DETERMINACIÓN DE ESPECIES ACTIVAS GENERADAS CON LUZ VISIBLE POR EL TiO₂ SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINAS METÁLICAS

Luz Angela Rojas Prada^{*}, Laura Elvira Sánchez Contreras^{*}, Fernando Martínez Ortega[†],
Edgar Páez Mozo[†]

Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Escuela de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

RESUMEN

Las reacciones fotocatalíticas del TiO₂ son considerablemente atractivas para ser aplicadas a problemas medio ambientales, puesto que permiten la descomposición y mineralización de contaminantes en agua y aire. Estas reacciones proceden mediante la contribución de especies activas tales como, el anión radical superóxido (O₂^{•-}), el radical hidroxilo (•OH), electrones y fotohuecos. La fotosensibilización del TiO₂ con ftalocianinas metálicas, permite la formación de estas especies bajo irradiación con luz visible.

En éste sentido para la determinación de las especies activas se utilizaron las tetracarboxiftalocianinas (TcPcMs) metálicas (M=Zn(II), Co(II), Cu(II) y Cd(II)) y sin centro metálico (TcPcH₂) ancladas al TiO₂, bajo irradiación con luz visible. Los valores de eficiencia fotónica para las reacciones donde intervienen el O₂^{•-} y los e⁻, sugieren la posible aplicación de estos fotocatalizadores en la foto-oxidación de sustratos orgánicos.

Palabras claves: Dióxido de titanio, ftalocianinas metálicas, anión radical superóxido, radical hidroxilo, huecos fotogenerados, luz visible.

^{*} Trabajo de grado en Química

[†] Directores de Tesis. Facultad de Ciencias, Escuela de Química.

ACTIVE SPECIES DETERMINATION GENERATED WITH WHITE LIGHT BY TiO₂ SENSITIZED WITH METALLIC PHTHALOCYANINES

Luz Angela Rojas Prada^{*}, Laura Elvira Sánchez Contreras^{*}, Fernando Martínez Ortega[†],
Edgar Páez Mozo[†]

Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Escuela de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

ABSTRACT

Photocatalytic reactions of TiO₂ are considerable attractive for environmental issues, allowing degradation and mineralization of water and air contaminants. These reactions proceed by the contribution of active species such as the superoxide anion radical (O₂^{•-}), the hydroxyl radical ([•]OH), electrons and holes. TiO₂ photosensitized with metallic phthalocyanines allows these species generation under white light irradiation.

To determine the active species were used metallic tetracarboxiphthalocyanines (TcPcMs) (M=Zn(II), Co(II), Cu(II) and Cd(II)) attached to TiO₂ and without a metallic core (TcPcH₂), under white light irradiation. The reactions where O₂^{•-} and the e⁻ are present have photonic efficiency values suggesting the possible application of these photocatalyzers in organic substrates photooxidation.

Key Words: Titanium dioxide, metallic phthalocyanine, anion radical superoxide, hydroxile radical, photogenerated holes, white light.

^{*} Trabajo de grado en Química

[†] Directores de Tesis. Facultad de Ciencias, Escuela de Química.

INTRODUCCIÓN

La foto-oxidación de compuestos orgánicos en la superficie del dióxido de titanio (TiO_2), es estudiada ampliamente y utilizada para la mineralización de contaminantes ambientales. Sin embargo la actividad fotocatalítica del TiO_2 se limita a la irradiación con longitudes de onda en la región UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$), permitiendo la utilización efectiva de la energía solar en un 3 – 5 % del espectro solar total.

El TiO_2 es un semiconductor estable con respecto a la fotocorrosión y a la corrosión química, además es biológicamente y químicamente inerte. Dado que el TiO_2 absorbe sólo radiación del rango UV, se desarrollaron sistemas catalíticos capaces de generar eficientemente especies activas y de este modo ampliar la foto-respuesta del semiconductor hacia la región del visible. La modificación de la superficie TiO_2 , con colorantes (fotosensibilizador) capaces de absorber radiación visible, permite su activación en la región visible. En estos sistemas el fotosensibilizador aprovecha la energía lumínica para inducir una reacción de transferencia de electrones desde el nivel LUMO del sensibilizador hacia la banda de conducción del semiconductor, el cual actúa como un aceptor y conductor electrónico, promoviendo de esta manera la formación especies activas que finalmente reaccionan con compuestos orgánicos por medio de transformaciones fotoredox.^{2,3}

El uso de colorantes, como Rosa bengala, clorofila, ftalocianinas y porfirinas, permite el aprovechamiento de la inyección de carga desde los estados excitados del colorante adsorbido hacia la banda de conducción del TiO_2 . La absorción de luz puede generar estados excitados singulete (espín 0) o triplete (espín 1). Si bien ambos estados pueden

² Fox, M. semiconductor A.; Dulay, M., *Chem. Rev.*, **1995**, 83, 341.

³ Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.

inyectar carga al semiconductor, numerosos estudios indican que el estado singulete del colorante adsorbido es la especie principalmente responsable de la inyección de carga.⁴

En principio, el tipo de interacción entre el sensibilizador y el semiconductor determina cuál de los estados excitados participa en el proceso de sensibilización, cuando el colorante interactúa fuertemente con la superficie del semiconductor el estado excitado singulete es el participante principal en la inyección de electrones; en contraste cuando el tipo de interacción es débil se espera que únicamente el estado excitado triplete participe en la inyección de carga.

Las ftalocianinas son ligandos macrocíclicos π -conjugados muy estables que pueden formar complejos con casi todos los elementos metálicos. Estas moléculas son bien conocidas como colorantes, por su estabilidad química y térmica, y a que presentan una fuerte absorción óptica en la región visible, la llamada banda Q.⁵ Hodak y colaboradores⁶, y Héquet y colaboradores⁷, han demostrado que el catión radical generado por la inyección de electrones desde las ftalocianinas al semiconductor, es el oxidante en sistemas iluminados solamente con luz visible.

De este modo, las ftalocianinas son compuestos aptos para la sensibilización del TiO₂; este proceso se facilita con la funcionalización en la periferia del macrociclo π -conjugado con grupos carboxilato (-COOH) los cuales interaccionan fuertemente con la superficie del semiconductor por complejación del Ti(IV).

Recientemente, Granados, *et al*⁸. emplearon TiO₂ sensibilizado con tetracarboxiftalocianinas metálicas de zinc y cobalto para la degradación fotocatalítica del fenol en suspensiones acuosas bajo irradiación con luz visible, encontrando la generación de especies oxidantes que asisten la degradación de este sustrato orgánico.

⁴ Patrick, B.; Kamat, P.V., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 1423-1248.

⁵ Leznoff, C. C.; Lever, A. B., *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Eds.; Wiley-VCH: Cambridge, **1989-1996**; Vols. 1-4.

⁶ Hodak, J.; Quinteros, C.; Litter, M.I.; San Román, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92(24), 508.

⁷ Héquet, V.; Le Cloirec, P.; González, C.; Meunier, B., *Chemosphere*, **2000**, 41, 379.

⁸ Granados, G.; Paéz, C.; Paéz, E.; Martínez, F., *Catálisis Today*, **2005**, 107, 589.

En este trabajo, se utilizaron las tetracarboxifalocianinas (TcPcMs) metálicas (M=Zn(II), Co(II), Cu(II) y Cd(II)) y sin centro metálico (TcPcH₂) ancladas al TiO₂, para determinar la generación de especies activas tales como el anión radical superoxido (O₂^{•-}), el radical hidroxilo (•OH), electrones y posibles huecos fotogenerados con luz visible. El uso de los diferentes metales de transición, se realizó con el fin de evaluar el efecto de la naturaleza del metal central en la generación de especies activas.

1. ESTADO DEL ARTE

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador, es hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. De otro modo, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental, constituyéndose este proceso, como un claro ejemplo de tecnología sostenible.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones oxidación y reducción de sustratos orgánicos, sin que este sufra cambios químicos.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La Figura 1 muestra los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso de tiempo deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d)⁹. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa térmicamente. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente)⁹.

El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.

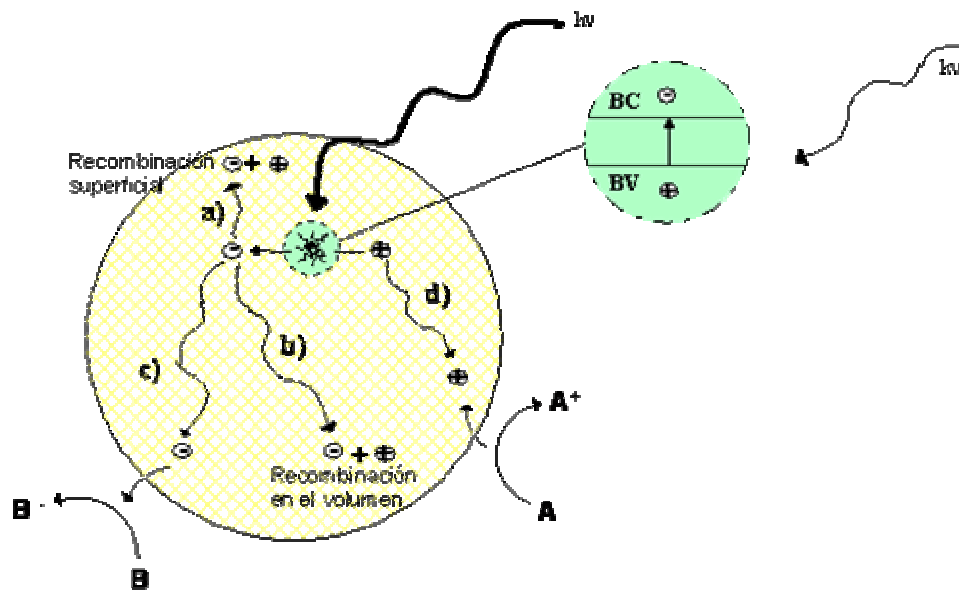


Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación¹⁰

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente, el TiO₂, el cual presenta una elevada

⁹ Mills, A.; Le Hunte, S., *J.Photochem. Photobiol. A.*, **1997**, 108, 1-35.

¹⁰ CYTED, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Ed. Miguel A. Blesa, Buenos Aires, **2001**.

estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A).

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfase es la diferencia de energía entre los niveles energéticos del semiconductor (banda de valencia, banda de conducción) y el potencial redox de las especies adsorbidas.

En la Figura 2 se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfase: los huecos fotogenerados (h^+) dan lugar a la reacción de oxidación superficial $Ox \rightarrow Red$, mientras que los electrones de la banda de conducción (e^-) dan lugar al proceso de reducción $Red \rightarrow Ox$. Los semiconductores generalmente presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

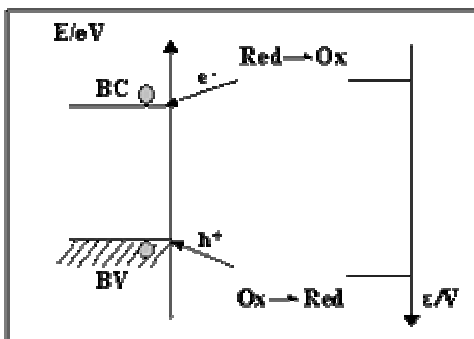


Figura 2. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más importantes es la elevada probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas.

La fotosensibilización del semiconductor, es un método apropiado para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda, y el depósito de metales nobles permite incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación.^{11-12.}

El semiconductor se puede modificar por medio del anclaje de fotosensibilizadores (FS) a su superficie, la sensibilización del TiO₂ y los principales pasos del proceso se muestran en la figura 3. La absorción de radiación promueve a la molécula fotosensibilizadora a un estado excitado en el cual el nivel LUMO (orbital molecular vacío de menor energía) se puebla (proceso 1). Generalmente se produce una cesión de electrones desde el estado excitado del colorante a la BC del semiconductor (proceso 2), en compañía de la conversión del fotosensibilizador a su catión radical (FS^{•+}). Los electrones en la BC pueden reaccionar con moléculasceptoras tales como el O₂ (proceso 3); o bien puede decaer al nivel HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) del colorante (recombinación, proceso 4). Es decir, la banda de conducción del TiO₂ actúa como un mediador de la transferencia de electrones desde el sensibilizador a las moléculasceptoras de electrones, permaneciendo inafectada la banda de valencia¹⁴⁻²²

¹¹ Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Hasselmann, G.; Meyer, G. J., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4533.

¹² Nazeeruddin, Md.; Pechy, K. P.; Renourd, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G.; Bignozzi, C.; Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1613.

¹³ Hara, K.; Sugihara, H.; Singh, L. A.; Islam, R.; Kath, M.; Yanagida, K.; Sayama, S.; Murata, H.; Arakawa, J., *Photochem. Photobiol. A.*, **2001**, 145, 117.

¹⁴ Hara, K.; Horiuchi, H.; Katoh, R.; Singh, L.; Sugihara, H.; Sayama, K.; Murata, S.; Tachiya, M.; Arakawa, H., *J. Phys. Chem B.*, **2002**, 106, 374

¹⁵ Nazeeruddin, Md. K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.B.; Murrer, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**, 719.

¹⁶ He, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S-E; Grennberg, H.; Korodi, F.; Sun, L.; Akermark, B., *Langmuir*, **2001**, 17, 2743.

¹⁷ Cinnsealach, R.; Boschloo, G.; Rao, S.N.; Fitzmaurice, D., *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **1999**, 57, 107.

¹⁸ Fujihira, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 183, 59.

¹⁹ Ramakrishna, G.; Gosh, H.N., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 7000.

²⁰ Huber, R.; Spörlein, S.; Moser, J.E.; Grätzel, M.; Wachtveitl, J., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 8995.

²¹ Nogueira, A. F.; Furtado, L. F. O.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Inorg. Chem. (Commun.)*, **2004**, 43, 396.

²² Grätzel, M., *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.*, **2003**, 4, 145.

²³ Hagfeldt, A.; Grätzel, M., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49

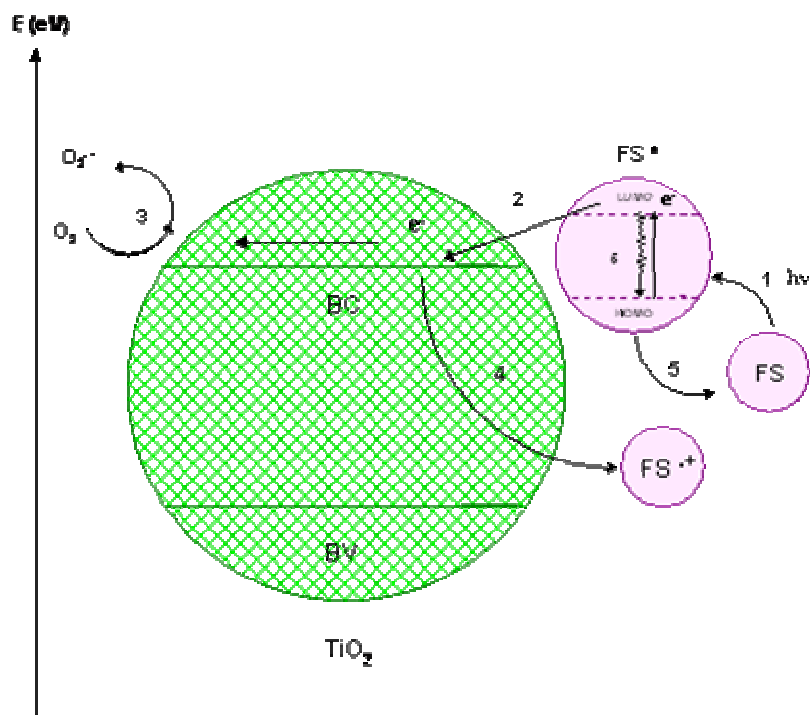


Figura 3. Representación esquemática de la fotosensibilización del TiO_2

No obstante, la inyección de electrones hacia la BC (proceso 2) compite con la relajación del estado excitado del sensibilizador (proceso 5). Así, para que la inyección de electrones ocurra eficientemente, esta tiene que ser mucho más rápida que el decaimiento unimolecular del estado excitado del sensibilizador.

Los electrones en la BC del TiO_2 puede reducir las especies oxidantes quimádsorbidas en su superficie, generalmente oxígeno para producir especies oxidantes tales como $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{HO}_2$, entre otras, que puede conducir a reacciones de foto-oxidación.^{24, 25}

²⁴ Liu, G.; Li, X.; Zhao, J.; Hidaka, N.; Serpone, N., *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 3982.

²⁵ Fu, X.; Zeltner, W. A.; Anderson, M. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, 103, 445.

Desde luego para que la sensibilización del TiO₂ por colorantes sea efectiva, el sistema debe cumplir con ciertos requisitos teóricos: *i*) El orbital molecular LUMO del colorante debe tener una energía más alta que la banda de conducción del semiconductor para facilitar la inyección de electrones. *ii*) el colorante debe unirse fuertemente a la superficie del semiconductor para facilitar la inyección de los electrones en la banda de conducción del TiO₂. *iii*) la recombinación de carga entre el electrón inyectado y el colorante oxidado debe ser lenta para promover las reacciones redox en la superficie del catalizador, y *iv*) el colorante debe ser químicamente estable para largos tiempos de exposición a la luz solar.^{26, 27}

Las ftalocianinas metálicas son complejos muy estables y gran número de sus propiedades contribuyen a su gran versatilidad. Entre estas se encuentran, su actividad redox, su alta estabilidad térmica y su no toxicidad. De este modo las ftalocianinas metálicas son compuestos apropiados para la sensibilización de la superficie del TiO₂. De hecho las ftalocianinas como las de Hierro y Manganeso han sido utilizadas para la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos en presencia a de H₂O₂.^{28, 29}

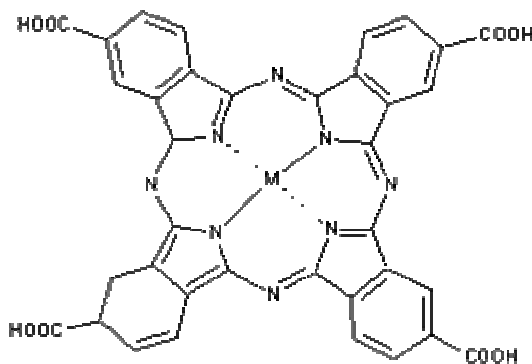


Figura 4. Estructura de la tetracarboxiftalocianina metálica (TcPcM)

²⁶ He, J.; Benkö, G.; Korodi, F.; Polivka, T.; Lomoth, R.; Ákemark, B.; Su, L.; Hagfeldt, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4922.

²⁷ Nazeeruddin, K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Wöhrle, D.; Schnurpfeil, G.; Schneider, G.; Hirth, A.; Trombach, N., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, *3*, 230.

²⁸ Kamo, N.; Kurosawa, S. *Langmuir*, **1992**, *8*, 254.

²⁹ Iliev, V.; Tomova, D.; Bilyarska, L.; Prahov, L.; Petrov, L., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, *159*, 281.

La activación del TiO₂ en el visible por ftalocianinas metálicas es factible debido a la estructura electrónica y propiedades redox del macrociclo. Sin embargo, estas propiedades pueden variar con la sustitución en la periferia de la ftalocianina, la funcionalización del ligando con grupos carboxilato da lugar a fuertes interacciones químicas entre la superficie del catalizador y el sensibilizador por complejación superficial de los orbitales 3d del Ti(IV) (figura 5) con los orbitales π^* del sistema conjugado.³⁰ Este procedimiento se facilita por las propiedades químicas de la superficie del TiO₂. Se conoce que el TiO₂ tiene un punto isoeléctrico a pH = 6.5, es decir, a pH>6.5 la superficie del semiconductor se carga negativamente, mientras que, a pH<6.5 se carga positivamente [$>TiOH^+$].^{31-35.}

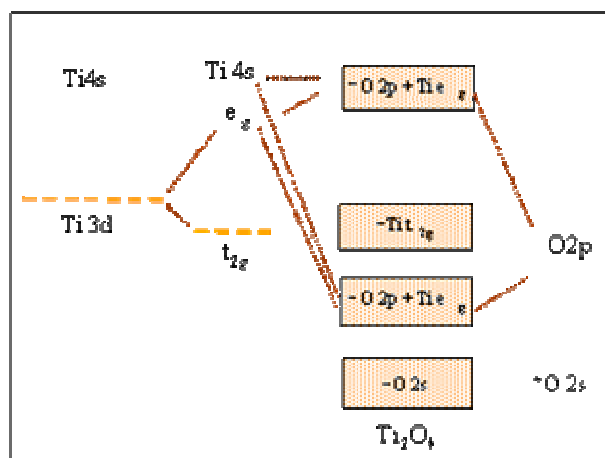


Figura 5. . Representación de los orbitales moleculares del TiO₂

La figura 6. muestra los posibles tipos de coordinación del ión carboxilato con la superficie del semiconductor³⁷

³¹ Jing, B.; Zhang, H.; Zhang, M.; Lu, Z.; Shen, T., *J Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2055.

³² Grätzel, M., *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 459.

³³ Gerisher, H.; Tributsch, H.; Ber., *Bunsen-Ges Phys. Chem.*, **1968**, 72, 437.

³⁴ Galoppini, E.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1283.

³⁵ Heimer, T.; D'Arcangelis, S. T.; Farzad, F.; Stipkala, M.; Meyer, G., *J. Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5319.

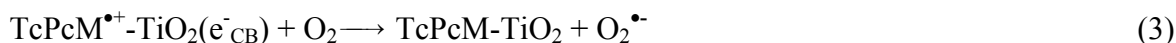
³⁶ He, J.; Benkö, G.; Korodi, F.; Polivka, T.; Lomoth, R.; Åkermark, B.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Sundström, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4922.

³⁷ Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1986**, Ed. 4, 231.



Figura 6. Estructuras de coordinación del ión carboxilato

Considerando los reportes previos sobre la oxidación fotocatalítica del TiO₂ sensibilizado con colorantes,³⁸ ha sido propuesto el siguiente esquema para explicar la formación de especies activas presentes (reacciones 1-8) utilizando la TcPcM como sensibilizador:



Por iluminación con luz visible, la TcPcM es excitada (reacción 1) y efectúa la transferencia de carga a la banda de conducción del semiconductor (reacción 2). Los electrones inyectados en la BC del TiO₂ son transferidos al oxígeno molecular (O₂) (reacción 3) formando radicales superóxido/hidroperóxido (O₂^{•-} / HOO[•]).^{39-40.}

³⁸ Cho, Y.; Choi, W.; Lee, C.; Hyeon, T.; Lee, H., *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 966.

³⁹ Zhao, J.; Wu, K.; Wu, T.; Oikawa, K.; Hidaka, H.; Serpone, N., *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 2394.

⁴⁰ Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N., *Environm. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 1379.

Asbury *et al* ⁴² observaron mediante espectroscopia de absorción transitoria que la velocidad de inyección de electrones es más rápida (< 10 ps) que el decaimiento de luminiscencia del sensibilizador (25 ns) y los procesos de recombinación ocurren muy lentamente, aproximadamente en el orden de milisegundos. Posibilitando la transferencia de carga entre el semiconductor y el sensibilizador.^{43-45.}

Así, para estudiar las reacciones fotocatalíticas del TiO₂, los •OH y O₂^{•-} han sido investigado por diversos métodos. Entre los que se encuentra la prueba de quimiluminiscencia (QL) con soluciones de luminol, esta se basa en el seguimiento por espectrofotometría de fluorescencia del 3-aminofalato generado por la reacción del luminol con especies activas (•OH y O₂^{•-}), emitiendo radiación a 370-550 nm.^{47-49.}

Nosaka *et al.*,⁵¹ cuantificaron radicales formados durante la irradiación con luz UV, llevando a cabo la oxidación del luminol por O₂ (ver figura 7).^{3,7,52,53} Ellos adicionaron manitol y la enzima superóxido dismutasa (SOD) (como trampas para radicales •OH y O₂^{•-}, respectivamente) a la solución de luminol para identificar la principal especie oxigenada; observaron que la adición de manitol no afectaba la reacción. Este efecto indica que los radicales •OH atrapados por el manitol no existen como especies principales en la superficie del TiO₂. En contraste, el SOD disminuyó drásticamente la intensidad de luminiscencia mostrando que el O₂^{•-} era la especie que permanecía principalmente después de la irradiación.

⁴¹ Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N., *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, *103*, 4862.

⁴² Asbury, J.; Hao, E.; Wang, Y.; Ghosh, H.; Lian T., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, *105*, 4545

⁴³ Tachibana, Y.; Moser, J.; Grätzel, M.; Klug, D.; Durrant, J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 20056

⁴⁴ Kuciauskas, D.; Freud, M.; Gray, H.; Winkler, J.; Lewis, N., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, *105*, 392.

⁴⁵ Tachibana, Y.; Haque, S.; Mercer, I.; Durrant, J.; Klug, D., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, *104*, 1198.

⁴⁶ Heimer, T.; Heilweil, E.; Bigozzi, C.; Meyer, G. *J. Phys. Chem. A.*, **2000**, *104*, 4256.

⁴⁷ Hirakawa, T.; Nakaoka, Y.; Nishino, J.; Nosaka, Y., *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, *103*, 4399.

⁴⁸ Schwarz, P.; Turro, N., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, *101*, 7127.

⁴⁹ Hirakawa, T.; Kominami, H.; Ohtani, B.; Nosaka, Y., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, *105*, 6993.

⁵⁰ Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, *104*, 4934.

⁵¹ Ishibashi, K.; Nosaka, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A., *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, *102*, 2117.

⁵² Nosaka, Y.; Yamashita, Y.; Fukuyama, H., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, *101*, 5822-5827.

⁵³ Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, *104*, 4934-4938

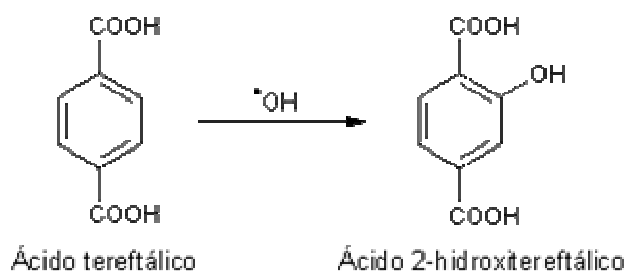


Figura 8. Reacción del ácido tereftálico con los radicales $\cdot\text{OH}$.

Además, el ácido 2- hidroxitereftálico presenta una banda de absorción a $\lambda = 312 \text{ nm}$, lo cual hace factible su seguimiento por espectrofotometría de UV-Vis.

La hidroxilación aromática puede llevarse a cabo vía radicales hidroxilo y vía catión radical. El rendimiento absoluto así como el relativo para esta reacción son afectados por condiciones tales como iones metálicos oxidantes y reductores, oxígeno y pH. La hidroxilación aromática vía $\cdot\text{OH}$ se lleva a cabo de acuerdo al esquema.^{61-64.}

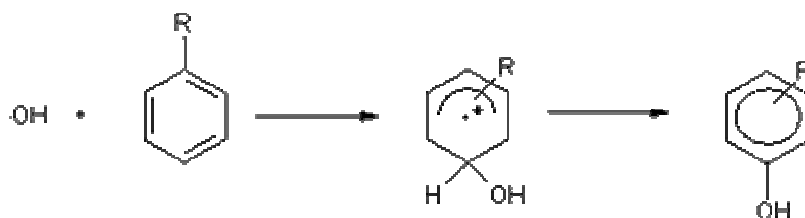


Figura 9. Esquema para la hidroxilación aromática vía radical hidroxilo.

Duonghong, *et al*⁶⁶. exploraron la participación de la banda de valencia de TiO_2 (BV) bajo irradiación con luz UV empleando reacciones modelo con especies donores de electrones tales como el ión tiocianato (SCN^-) y el ión yoduro (I^-).^{51, 67} Estos pueden ser oxidados por los huecos fotogenerados en la BV del TiO_2 , manifestándose con la aparición de especies

⁶¹ Walling, C.; *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 125.

⁶² Walling, C.; Camaioni, D. M.; Kim, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4814

⁶³ Eberhardt, M. K. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 832.

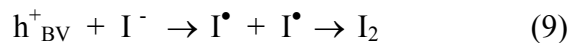
⁶⁴ Eberhardt, M. K.; Ramirez, G.; Ayah, E. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5922

⁶⁵ Hirakawa, T.; Nosaka, Y.; *Langmuir*, **2002**, 18, 3247-3254

⁶⁶ Duonghong, D.; Ramsden, J.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2977-2985.

⁶⁷ Mason, T.J.; Lorimer, J.P.; Bates, D.M.; Zhao, Y. *Ultrasonics Sonochem.* **1994**, 1, S91

fácilmente detectables por espectrofotometría UV-Vis de acuerdo a las reacciones: ⁶⁸⁻⁶⁹.



Los pasos involucrados en el proceso de oxidación del ion SCN^- se ilustran en la figura 10, de forma similar se lleva a cabo la oxidación del I^- a I_2 .

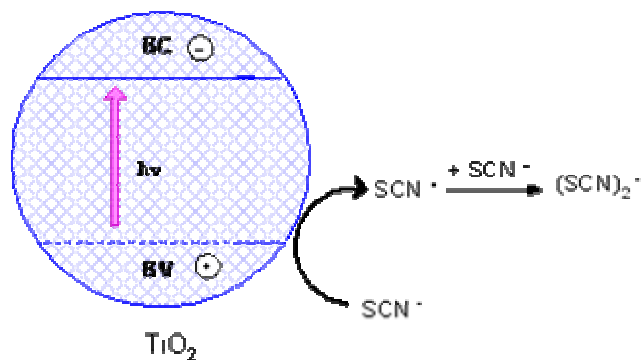


Figura 10. Dinámica de para la reducción de los iones SCN^- por los h^+ fotogenerados en la BV del TiO_2 .

Este tipo de reacciones se favorecen puesto que el potencial redox de las cuplas SCN^\bullet/SCN^- y I^\bullet/I^- (1.64 V y 1.35 V; V vs NHE respectivamente) tienen un valor menor que el de la banda de valencia del TiO_2 (2.39 V; V vs NHE), siendo de este modo un proceso termodinámicamente posible.

⁶⁸ Bahnemann, D.; Memming, R.; Higndroff, M., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101, 4265.

⁶⁹ Kamat, P., *Langmuir*, **1985**, 1, 608.

⁷⁰ Kormann, C.; Bahnemann, D.; Hoffmann, M., *J. Phys. Chem. B.*, **1988**, 92, 5196.

La presente propuesta tuvo como objeto estudiar la formación de las especies activas generadas con luz visible por el TiO_2 modificado con tetracarboxifalocianinas metálicas ($M = \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Cd(II)}$) (TcPcMs/TiO_2) y sin centro metálico ($\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$); mediante la foto-oxidación del disodio tereftalato en suspensiones acuosas de catalizador. Asimismo, se estudió el aporte de los posibles huecos fotogenerados en la BV del TiO_2 , utilizando compuestos donores de electrones (tales como el KSCN y el KI).

2. METODOLOGÍA

En el presente trabajo, se determinó la formación de especies oxidantes tales como $\cdot\text{OH}$ y $\text{O}_2^{\cdot-}$, generadas por los sistemas de TcPcMs-TcPcH₂ /TiO₂. La modificación de la superficie del semiconductor se realizó con el fin de extender la actividad foto-oxidativa del mismo en la región visible del espectro. Para llevar a cabo este objetivo, se sintetizaron las tetracarboxilftalocianinas de Co^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Cd^{II} y sin centro metálico las cuales se anclaron a la superficie del TiO₂.

Para determinar la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ se realizó la foto-oxidación del disodio tereftalato, seguido del análisis espectrofotométrico del disodio 2-hidroxitereftalato a $\lambda = 312 \text{ nm}$.

Además, el disodio tereftalato en presencia de peróxido de hidrógeno, permite determinar los $\text{O}_2^{\cdot-}$ y los electrones fotogenerados. En presencia de oxígeno, el peróxido de hidrógeno es reducido por los $\text{O}_2^{\cdot-}$ produciendo radicales $\cdot\text{OH}$; en ambiente inerte es transformado por los electrones existentes en el medio a radicales $\cdot\text{OH}$.

Por otro lado, para evaluar la participación de la banda de valencia (BV) del TiO₂, se realizaron reacciones modelo de foto-oxidación de iones inorgánicos tales como el ion tiocianato (SCN^-) y el ion yoduro (I^-).

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

Los siguientes reactivos se emplearon en este trabajo: TiO_2 (Degussa P25; 80% anatasa y 20% rutilo), Anhídrido trimelítico, Úrea, Cloruro de amonio, Molibdato de amonio (VI) hidratado, Sulfato de cobalto (II) heptahidratado, Sulfato de zinc (II) heptahidratado, Cloruro de cadmio(II), Cloruro de cobre (II), Nitrobenzeno, Ácido clorhídrico 37%, Ácido sulfúrico 98%, Cloruro de sodio, Hidróxido de sodio, Diclorometano, Metanol, Acetato de sodio, Ferrocianuro de potasio, Sulfato de hierro (II) heptahidratado, Cloruro de hierro (III) hexahidratado, Dicromato de potasio, Acetona, Agua desionizada, 1,10-fenantrolina, Ácido perclórico, Tiocianato de potasio, Nitrato de hierro (III), Sal de Reinecke, Hidróxido de potasio, Acido tereftálico, Acido 2-bromo tereftálico, Etoxido de sodio, Cobre en polvo, Fenoltaleína, Peroxido de hidrogeno 98%, Solución estandar de yodo 0.1 N, Yoduro de potasio, Almidón.

Los espectros de UV-Vis fueron medidos con un espectrofotómetro HP8453. Los espectros de infrarrojo fueron medidos con un espectrofotómetro Brucker.

2.2. PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

2.2.1 SÍNTESIS DE TETRACARBOXIFTALOCIANINAS ($[\text{M}^{\text{II}}\text{Pc}(\text{COOH})_4]$, y TcPcH_2).

Las ftalocianinas se sintetizaron siguiendo el método reportado por Achar et al.⁷¹ (figura 11):

⁷¹ Achar, B.; Fohlen, G.; Parker, A.; Keshavaya, J. *Ind. J. Chem.*, **1986**, 27, 411

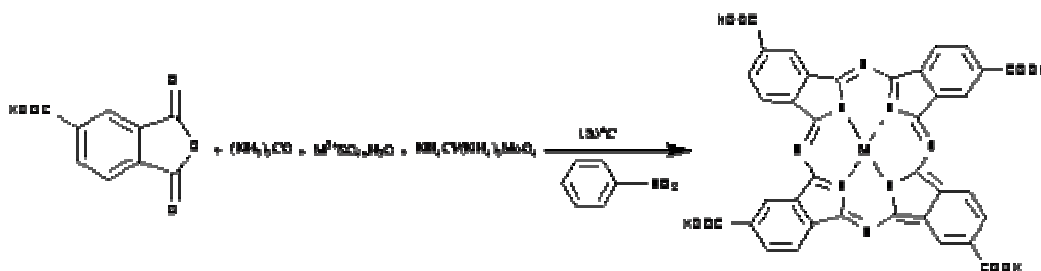


Figura 11. Esquema representativo de la síntesis de las tetracarboxifalocianinas de Zn^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Cd^{II} (TcPcMs) y sin centro metálico (TcPcH₂).

El sulfato de Zn^{II} y Co^{II}, y el cloruro de Cu^{II} y Cd^{II} (0.048 mol), anhídrido trimelítico (0.176 mol), exceso de urea (1 mol) y una cantidad de cloruro de amonio y molibdato de amonio (0.085 mol/ 0.004 mol) se trituron y se agregaron a 10 ml de nitrobenzeno, previamente calentado a 185 °C. La mezcla se calentó a reflujo durante 4 h y la temperatura se mantuvo en 185 °C ± 2. Finalmente se obtuvo un sólido el cual se purifico y recristalizó con NaOH 0.1 N y HCl 1N.

2.2.2 ANCLAJE DE LAS TcPcMs A LA SUPERFICIE DEL TiO₂

El anclaje de los sensibilizadores sobre la superficie del semiconductor (TiO₂) se realizo teniendo en cuenta que el área superficial recubierta del TiO₂ fuera del 50% para ello se preparo una solución de las TcPcMs (100 µM) en NaOH 0.1 N. El anclaje se realizó de la siguiente forma: en una solución de sensibilizador con la concentración deseada se suspendió una cantidad de TiO₂ (equivalente a 1g. L⁻¹) durante una hora por agitación magnética constante y se ajustó el pH a 3 con una solución de HCl 2M (figura 12).^{72,73}

⁷² Liu, G.; Li, X.; Zha, J., *Environm. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 3982.

⁷³ Martin, S.; Kesselman, J.; Park, D.; Lewis, N.; Hoffmann, M., *Environm. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 2535.

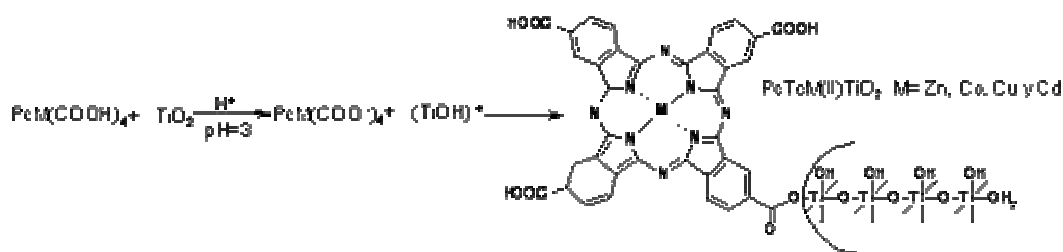


Figura 12. Esquema de la TcPcM anclada sobre el TiO₂

2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS TETRACARBOXIFALOCIANINAS LIBRES Y ANCLADAS

El espectro de absorción de las soluciones de las TcPcMs en H₂SO₄ concentrado obtuvo por medio del espectrofotómetro UV-visible y el espectro de absorción de la ftalocianinas ancladas sobre el TiO₂ se obtuvo con el espectrofotómetro UV-vis equipado con un aditamento de reflectancia difusa. El análisis elemental de la cantidad de metal (Zn^{II}, Co^{II}, Cu^{II} y Cd^{II}) sustituido en las TcPcMs se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica. Los análisis IR (pastilla KBr) e IR-ATR se realizaron con el fin de comparar las bandas de absorción características de las TcPcMs con la literatura y para confirmar la presencia de las TcPcMs sobre la superficie del TiO₂.

Adicionalmente, la cantidad de sensibilizador anclado sobre el TiO₂ se determinó por desorción de la TcPcMs en H₂SO₄ concentrado y el líquido sobrenadante se analizó por espectrofotometría UV/vis.

2.4. DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES ACTIVAS GENERADAS CON LUZ VISIBLE POR LOS SISTEMAS TcPcMs-TcPcH₂/TiO₂.

2.4.1. FOTORREACTOR Y DETERMINACIÓN DEL FLUJO FOTONICO.

Los experimentos de foto-oxidación del disodiotereftalato en medio acuoso se realizaron en un fotorreactor batch con lámpara de inmersión descrito en la figura 13, usando lámparas de halógeno de 100 W, Osram; y lámpara de UV ($\lambda \sim 250$ nm), colocadas dentro de un vaso cilíndrico pirex rodeado por una chaqueta de agua circulante y se mantuvo la temperatura en $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$, empleando un baño termostataado. Para las reacciones con luz visible se utilizó un filtro químico que consta de una solución 1 M de dicromato de potasio la cual se colocó dentro de la celda pirex con el fin de mejorar la homogeneidad de la intensidad de la luz y remover trazas de luz UV, asegurando que los experimentos de foto-oxidación se llevaran a cabo solo por luz visible ($\lambda > 430$ nm). Se empleó oxígeno o nitrógeno para las reacciones, éstos se burbujearon a intervalos de tiempo dentro del medio de reacción.

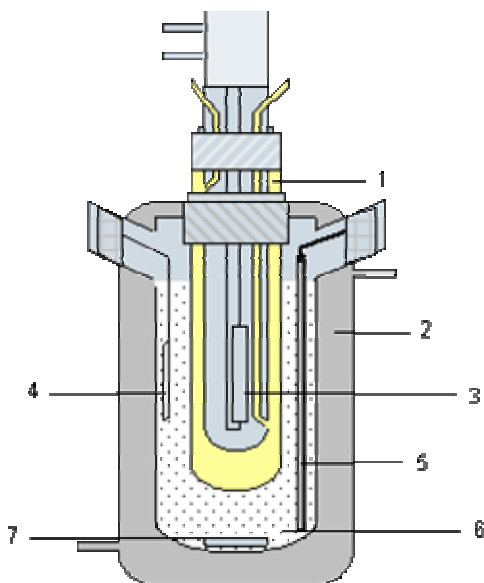
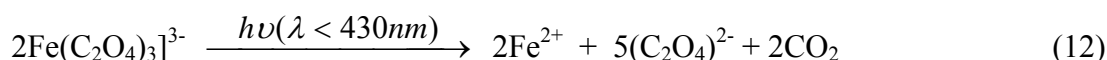


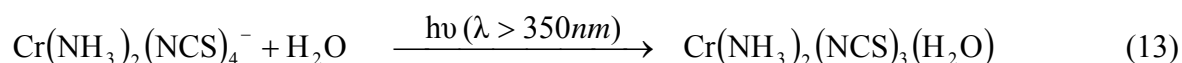
Figura 13. Esquema del fotorreactor. (1) Filtro químico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); (2) Chaqueta de enfriamiento de agua; (3) Lámpara; (4) Termocupla; (5) Burbujeo de aire; (6) Masa de reacción; (7) Barra de agitación.

Para determinar el flujo de fotones por unidad de volumen (I_0) se empleó la técnica de *Actinometría Química* utilizada para la cuantificación de la luz. Este método consiste en determinar el cambio fotoquímico que sufre una solución de rendimiento cuántico (Φ) conocido.⁷⁴

El flujo fotónico incidente de la lámpara UV se determinó utilizando 10 mL de una solución de ferrioxalato de potasio 0.15 M (1.5 mmol): $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ de acuerdo a la reacción (12), siguiendo el procedimiento recomendado por Calvert y Pitts⁷⁵ y Hatchard y Parker⁷⁶. (Ver apéndice 1.a).



La sal de Reinecke de potasio, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$, es un actinómetro químico que puede ser utilizado en la región UV/vis del espectro, ya que presenta un rendimiento cuántico constante en el rango de 316–750 nm. La sal de Reinecke irradiada en el rango visible libera ion tiocianato (SCN^-), según la reacción 13; el cual puede ser medido fácilmente por métodos espectrofotométricos para determinar la velocidad de la reacción. Se empleó el procedimiento recomendado por Wegner y Adamson⁷⁷ y Cornet y Marty.⁷⁸ (Ver apéndice 1.b).



⁷⁴ Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R.; *Pure Appl. Chem.*, Vol. 76, No. 12, **2004**, pp. 2105–2146.

⁷⁵ Calvert, J.; Pitts, N. *Photochemistry*, Willey, New York, **1966**, p. 780

⁷⁶ Hatchard, G.; Parker, C.; *Proc. R. Soc. London, A* **1956**, 235, 518

⁷⁷ Wegner, E. E.; Adamson, A. W.; *J. Am. Chem. Soc.* 88, **1966**, 394–404

⁷⁸ Cornet, J. F.; Marty, A.; Gros, J. B.; *Biotechnol. Prog.* 13, **1997**, 408–415.

2.4.3. FOTO-OXIDACIÓN DEL DISODIO TEREFTALATO

Aprovechando el hecho de que el disodio tereftalato reacciona con los radicales hidroxilo generando el disodio 2-hidroxitereftalato, el cual absorbe radiación alrededor de 312 nm, se llevo a cabo el monitoreo del mismo por espectrofotometría de UV-Vis.

El disodio 2-hidroxitereftalato, se sintetizó siguiendo el método reportado por Field⁷⁹, con el fin de determinar la concentración del producto de la reacción en base a la curva de calibración. (Ver apéndice 2)

Se determinaron las especies activas en los experimentos de foto-oxidación del disodio tereftalato a diferentes longitudes de onda (radiación con $\lambda \sim 250$ nm, > 400 nm y > 500 nm). Así mismo, se realizaron éstas pruebas en presencia de peróxido de hidrógeno y en ambiente aeróbico ó inerte, con el objeto de evaluar la generación de anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y electrones por los sistemas catalíticos bajo irradiación con $\lambda > 500$ nm. También se estableció la ausencia de huecos en la BV del TiO_2 empleando las pruebas de oxidación de sustratos inorgánicos tales como el yoduro y el tiocianato de potasio. (Ver apéndice 3)

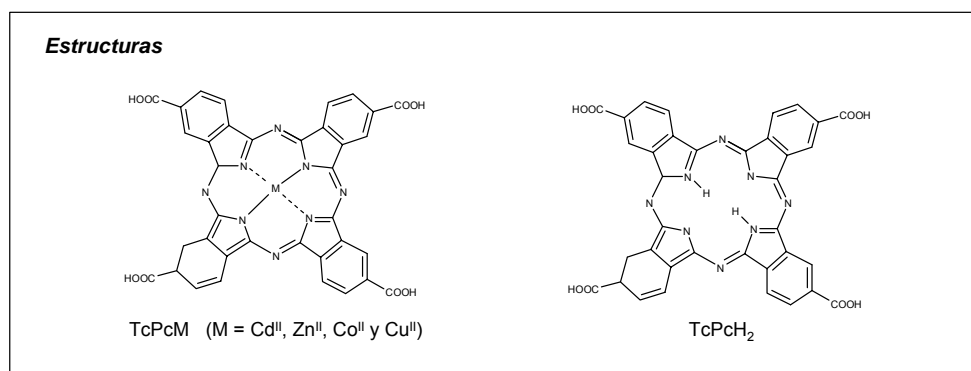
⁷⁹ Field, L.; Engelhardt, D.; *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 3647.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.

3.1.1 Caracterización de las TcPcMs y TcPcH₂ libres

El cuadro 1 muestra la estructura y propiedades físicas de las tetracarboxifalocianinas.



Compuesto	Propiedades Físicas			
	Fórmula empírica	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Color	Solubilidad
TcPcZn	C ₃₆ H ₁₂ N ₈ O ₈ Zn	753.96	Verde	H ₂ SO ₄ 96%
TcPcCo	C ₃₆ H ₁₂ N ₈ O ₈ Co	747.50	Azul	H ₂ SO ₄ 96%
TcPcCu	C ₃₆ H ₁₂ N ₈ O ₈ Cu	752.13	Azul	H ₂ SO ₄ 96%
TcPcCd	C ₃₆ H ₁₂ N ₈ O ₈ Cd	800.99	Verde	H ₂ SO ₄ 96%
TcPcH ₂	C ₃₆ H ₁₄ N ₈ O ₈	690.59	Verde	H ₂ SO ₄ 96%

Compuesto	Análisis elemental (% Teórico)				
	C	H	N	O	M
TcPcZn	57.37	1.61	14.86	16.98	8.41
TcPcCo	57.84	1.62	14.99	17.12	7.88
TcPcCu	57.42	1.61	14.90	17.02	8.45
TcPcCd	53.98	1.51	13.99	15.98	14.03
TcPcH ₂	62.60	2.05	16.23	18.53	0

Cuadro 1. Propiedades físicas de las tetracarboxifalocianinas.

El contenido metálico de las TcPcMs se determinó por Espectrofotometría de Absorción Atómica, los resultados se presentan en la tabla (1).

Compuesto	Contenido metálico (% M)
TcPcZn	6.8
TcPcCo	5.3
TcPcCu	6.1
TcPcCd	7.1

Tabla 1. Porcentaje del contenido metálico de las TcPcM.

Los espectros *UV/vis* muestran las señales propias de las de las TcPcMs sintetizadas, estos valores se encuentran recopilados en la tabla 2. La bandas de absorción observadas en la región de $\lambda = 580 - 700$ nm posiblemente corresponden, al dímero formado en solución.^{80,81}

Compuesto	Asignación de las bandas de absorción UV - Vis			
	Banda Soret ($\pi - \pi^*$)	Banda Q ($n - \pi^*$)	Picos de absorción máxima	Banda del Dímero en solución
TcPcZn	300 - 400	550 - 850	310, 772	688
TcPcCo	300 - 400	550 - 850	299, 758	
TcPcCu	300 - 400	550 - 850	748, 758	671
TcPcCd	300 - 400	550 - 850	800	644
TcPcH ₂	300 - 400	550 - 850	803	631

Tabla 2. Propiedades espectrofotométricas de las tetracarboxifalocianinas.

La figura 14 muestra el espectro de absorción de las TcPcMs y de la TcPcH₂, empleando como solvente H₂SO₄ concentrado.

⁸⁰ Cho, Y.; Choi, W.; Lee, C.; Hyeon, T.; Lee, H., *Environ, Sci. Technol.*, **2001**, 35, 966.

⁸¹ Hong, A.; Bahnemann, W.; Hoffmann, M., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 2109

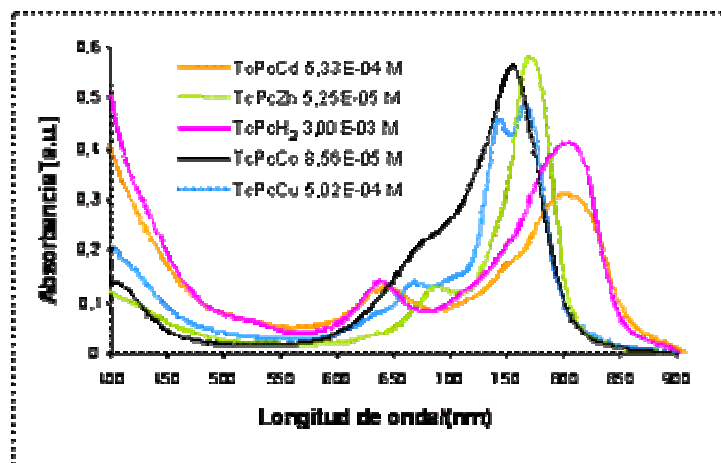


Figura 14. Espectro de absorción de las TcPcMs y de la TcPcH₂ en ácido sulfúrico concentrado.

La posición de la banda Q de las ftalocianinas metálicas está influenciada por las propiedades electrónicas del átomo metálico central, en consecuencia se observó un corrimiento hacia longitudes de onda menores respecto a la ftalocianina libre. Estos resultados son comparables con los reportados por la literatura,⁷⁰ en donde soluciones de los complejos metálicos en ácido sulfúrico 30 N mostraron absorción a 232, 300-306 y 736-780 nm.

Los espectros FT-IR de las tetracarboxiftalocininas se muestran en la figura 15., en ellos se observa una fuerte absorción hacia frecuencias bajas en la región de 1800 – 1200 cm⁻¹ debido a los grupos aromáticos, las bandas alrededor de 1700 – 1300 cm⁻¹ corresponden a las bandas características de los grupos –COOH, también se observa una banda ancha de absorción entre 3500 – 3300 cm⁻¹ debida al grupo O-H y N-H. Las asignaciones de frecuencia características para las TcPcs observadas en los espectros FT-IR se muestran en la tabla. 3. Los espectros son similares a los reportados por la literatura.^{40, 82-84.}

⁸² Bovill, A.; McConnell, A.; Nimmo, J.; Smith, W., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 569

⁸³ Stymne, B.; Sauvage, F.; Wettermark, G., *Spectrochim. Acta*, **1979**, 35, 1195

⁸⁴ Terzian, G.; Moubaraki, B.; Mossoyan-Deneux, M.; Benlian, D., *Spectroch. Acta*, **1989**, 45, 675

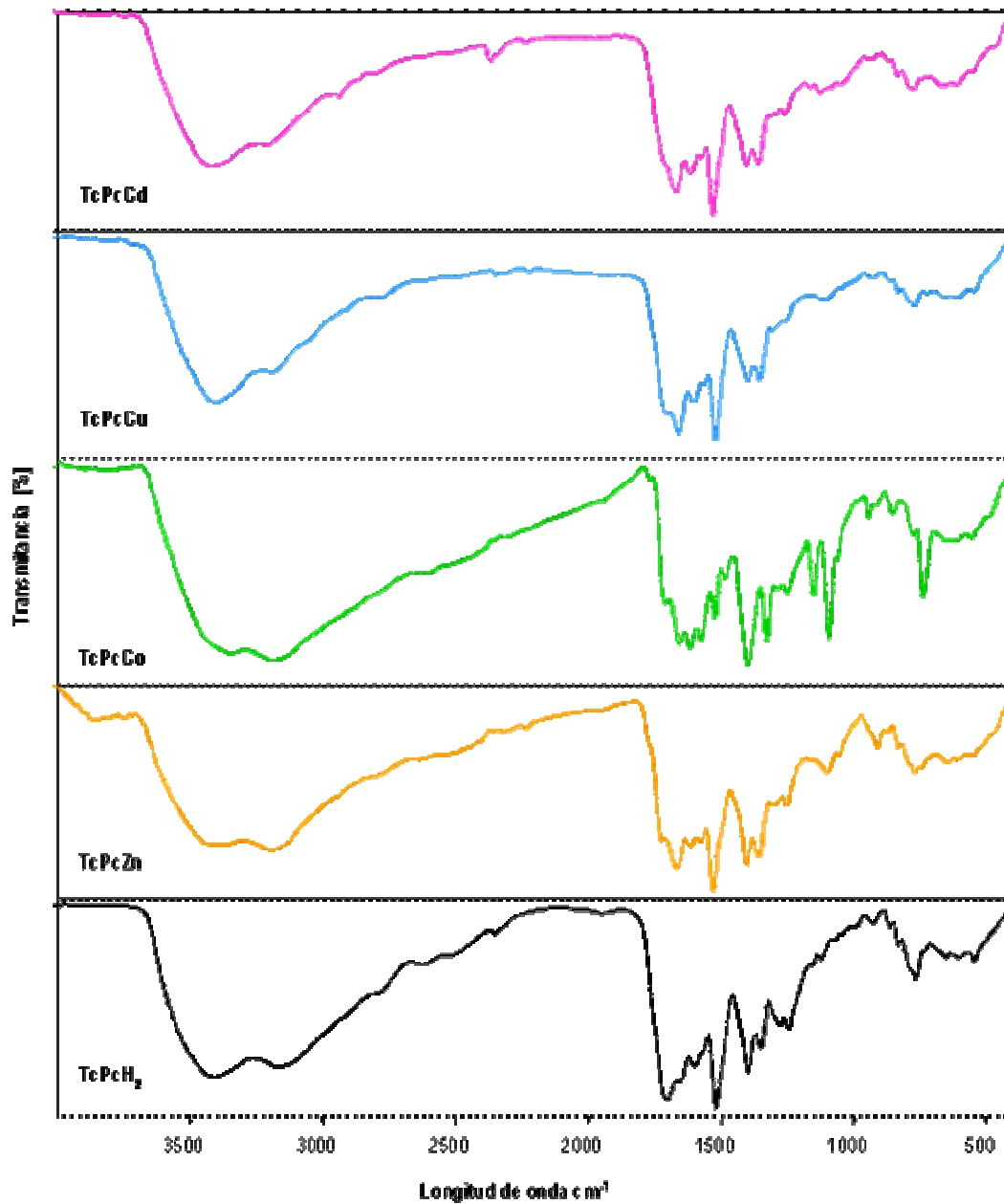


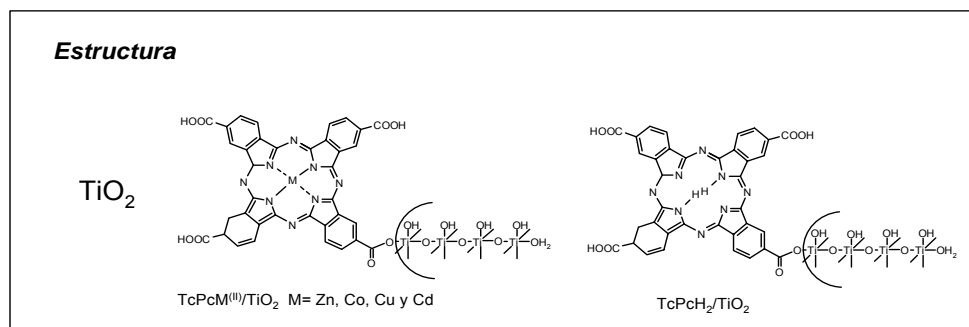
Figura 15. Espectro FT-IR de las TcPcMs (Cu^{II} , Cd^{II} , Co^{II} y Zn^{II}) y TcPcH₂.

Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)				
	TcPcZn	TcPcCo	TcPcCu	TcPcCd	TcPcH ₂
Tensión N-H	3184.52	3189.58	3418.25	3402.85	3423.24
Estiramiento C=O	1670.19	1657.16	1667.23	1664.64	1710.69
Estiramiento C=N	1662.33	1615.34	1648.65	1653.87	1658.13
Estiramiento C=C	1523.34	1521.93	1524.14	1523.05	1524.00
Inflexión O-H	1399.29	1398.52	1401.24	1399.72	1401.90
Estiramiento C-O	1352.34	1329.06	1355.64	1352.75	1355.09
Esqueleto de la Pc	1094.59	1093.67	1017.23	1093.77	766.34
	907.02	849.45	845.68	613.87	545.92
	766.13	739.59	748.57		

Tabla 3. Asignación de las frecuencias características de las TcPc observadas en el FT - IR

3.1.2 Caracterización de las TcPcs ancladas al TiO₂.

El cuadro 2 muestra la estructura y propiedades físicas del TiO₂ y los sistemas catalíticos, TiO₂ sensibilizado con tetracarboxifalocianinas.



Sistema catalítico	Propiedades físicas	
	Color	Solubilidad
TcPcZn/TiO ₂	Verde	Insoluble en agua
TcPcCo/ TiO ₂	Azul	Insoluble en agua
TcPcCu /TiO ₂	Azul	Insoluble en agua
TcPcCd/ TiO ₂	Blanco hueso	Insoluble en agua
TcPcH ₂ / TiO ₂	Verde	Insoluble en agua
TiO ₂	Blanco	Insoluble en agua

Cuadro 2. Propiedades físicas de los catalizadores.

La figura 16 presenta el espectro de reflectancia difusa de los fotocatalizadores, en esta se puede observar los cambios en las bandas espectrales UV-vis de las ftalocianinas soportadas sobre partículas de TiO_2 . El TiO_2 es traslúcido a la luz visible, mientras que cada espectro del TiO_2 funcionalizado con las ftalocianinas muestra un pico de absorción en la región Q del compuesto.

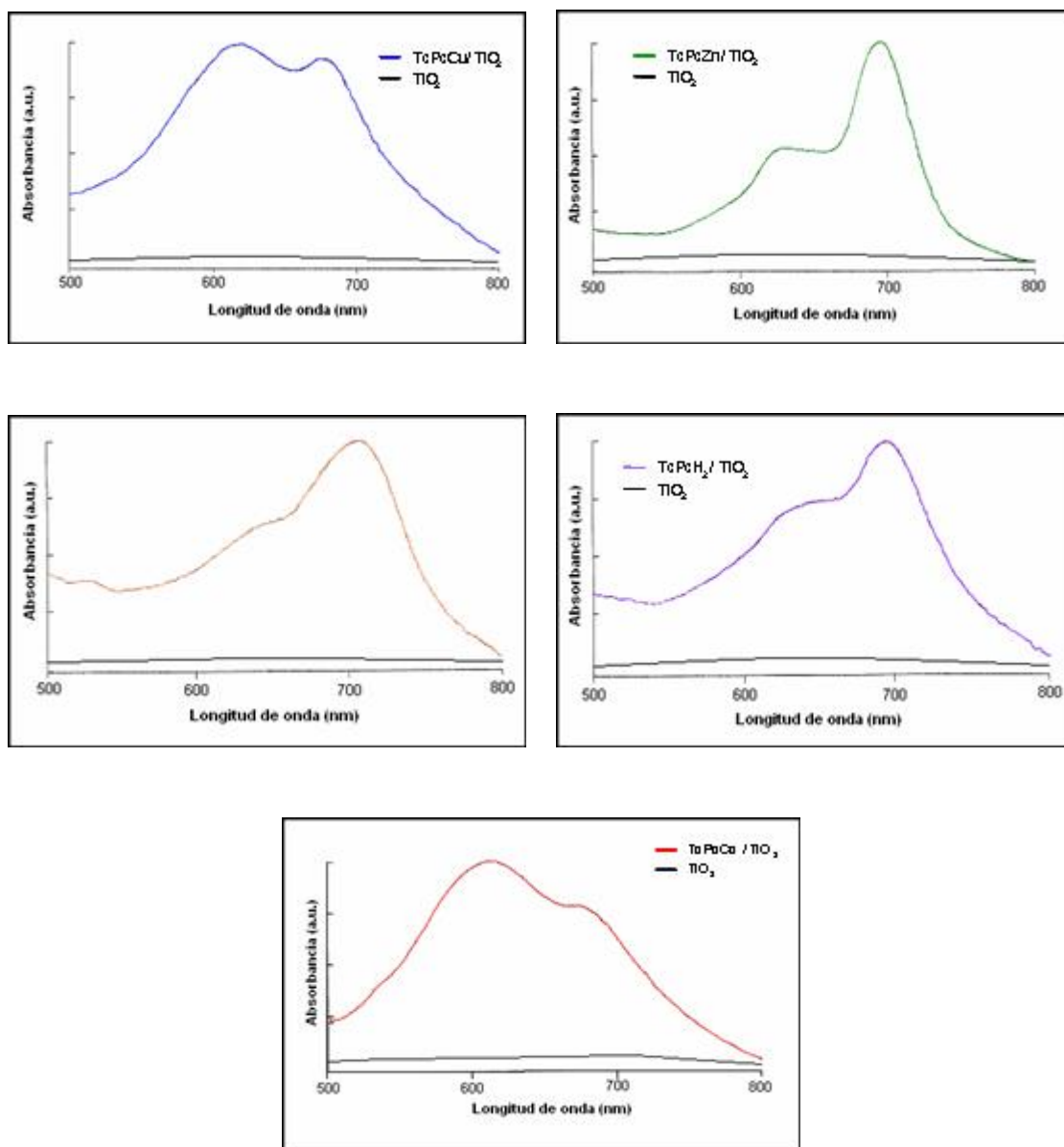


Figura 16. Espectro de reflectancia difusa del TiO_2 puro y TiO_2 funcionalizado con TcPcM y TcPcH₂.

Los fotocatalizadores presentan una banda ancha de absorción en la región entre 600 – 800 nm, los picos máximos de absorción para cada sistema se muestran en la tabla 4. Los espectros de los catalizadores exhiben el mismo perfil en la región de 600 -800 nm que el de las ftalocianinas en solución, figura 17.

Catalizador	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
TcPcCu/TiO ₂	617.6
TcPcZn/TiO ₂	695.60
TcPcCd/TiO ₂	705.88
TcPcH ₂ /TiO ₂	705.88
TcPcCo/TiO ₂	611.76

Tabla 4. Asignaciones para los picos de absorción máxima de los fotocatalizadores

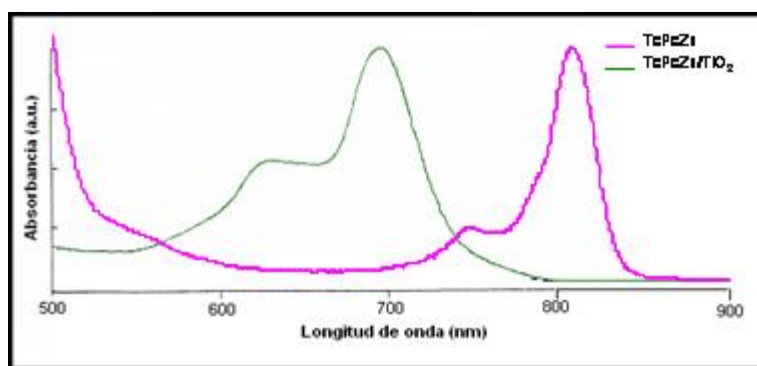


Figura 17. Comparación del espectro UV-Vis de la TcPcZn/TiO₂ y la TcPcZn (en solución).

El óxido de titanio en su espectro de IR presenta bandas características de tensión del grupo O–H en la región de 3416.41 cm⁻¹ y 1632.11 cm⁻¹, y las bandas características correspondientes a las tensiones del rutilo y la anatasa en las frecuencias bajas de 643.02 y 467.61 cm⁻¹ respectivamente, figura 18.

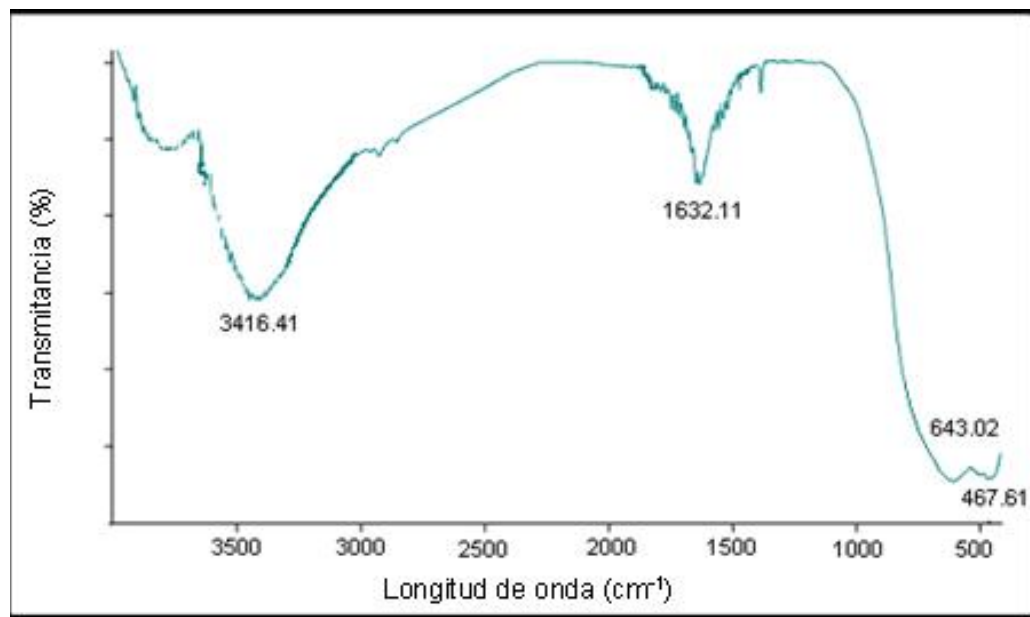


Figura 18. Espectro IR del TiO₂.

Las ftalocianinas metálicas funcionalizadas con grupos carboxilato en medio ácido pueden interactuar fuertemente con el semiconductor por medio de un enlace tipo éster con el grupo TiOH de la superficie.⁸⁵ La figura 19 muestra el espectro ATR-IR de los catalizadores. El ión carboxilato (CO₂⁻) presenta dos bandas: una banda fuerte de estiramiento asimétrico cerca de 1540 cm⁻¹ y una banda más débil de estiramiento simétrico alrededor de 1400 cm⁻¹. La banda en 1140 cm⁻¹ es asignada al modo de interacción **O=C-O-Ti**, el cual corresponde a la formación de un enlace tipo éster entre los grupos carboxilo de las ftalocianinas y la superficie del TiO₂.^{86, 87}

⁸⁵ Fillinger, A.; Parkinson, B., *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 4559

⁸⁶ Merrins, A.; Kleverlaan, C.; Hill, G.; Rao, S. N.; Scandola, F.; Fizmaurice, D., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, *105*, 2998.

⁸⁷ Anderson, S.; Constable, E.; Dare-Edwards, M. P.; Goodnough, J. B.; Hamnett, A.K.; Seddon, R.; Wright, R. D., *Nature*, **1979**, *240*, 571.

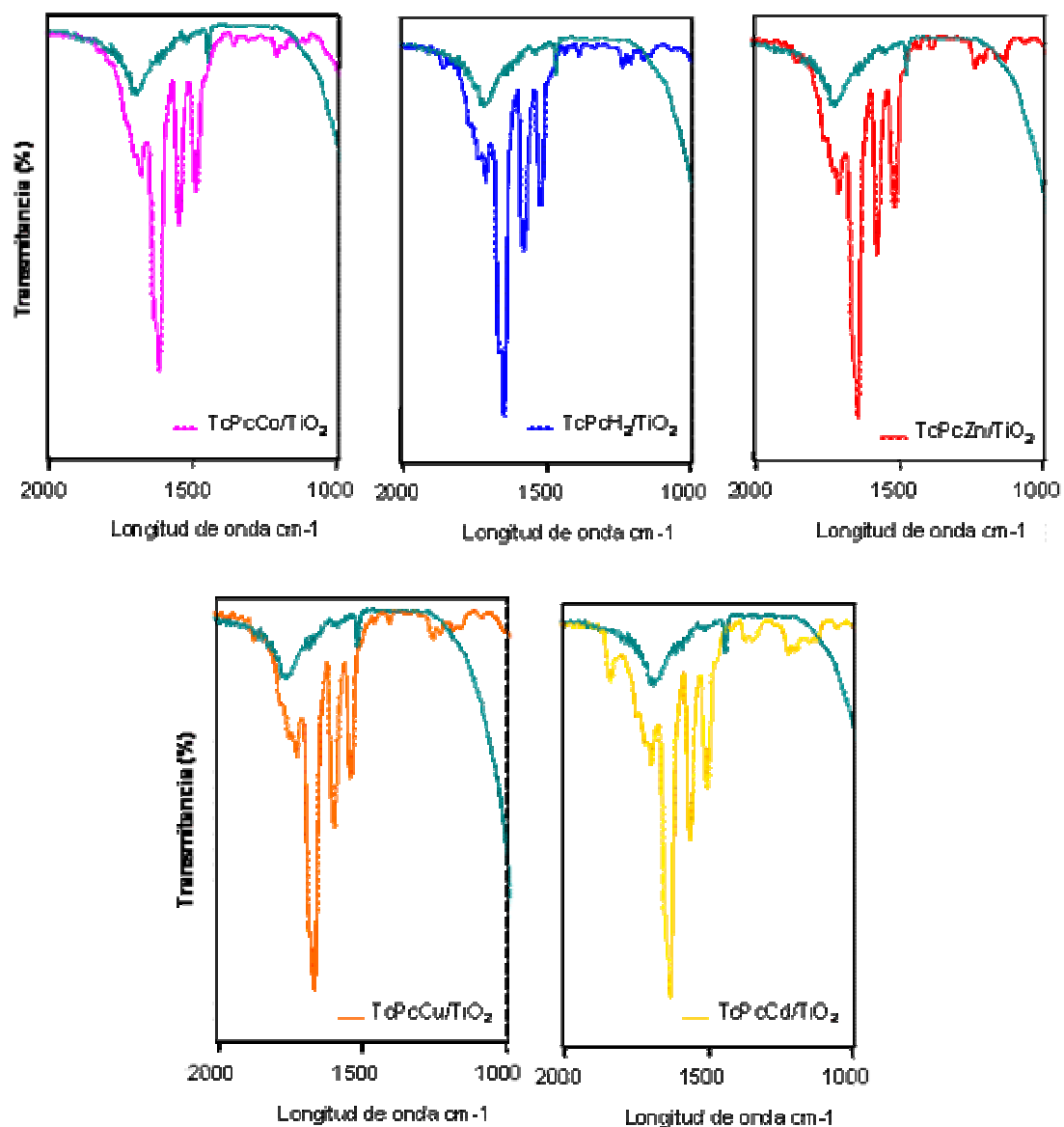


Figura 19. Espectros de ATR-IR del TiO₂ y TiO₂ funcionalizado con TcPcM y TcPcH₂

3.1.4. Cuantificación de la cantidad de TcPcMs y TcPcH₂ anclada sobre el TiO₂.

Para cuantificar la cantidad de TcPcMs y TcPcH₂ soportada sobre la superficie del semiconductor, se realizó la desorción del sensibilizador mediante la resuspensión del catalizador en H₂SO₄ concentrado, medio en el cual la ftalocianina es soluble

completamente. La determinación de la concentración de TcPcMs y TcPcH₂ anclada sobre el TiO₂ se determinó por medio de una curva de calibración. La figura 20 muestra el espectro UV/vis de éstas a diferentes concentraciones. (Las curvas de calibración para cada sensibilizador se muestran en el apéndice 4).

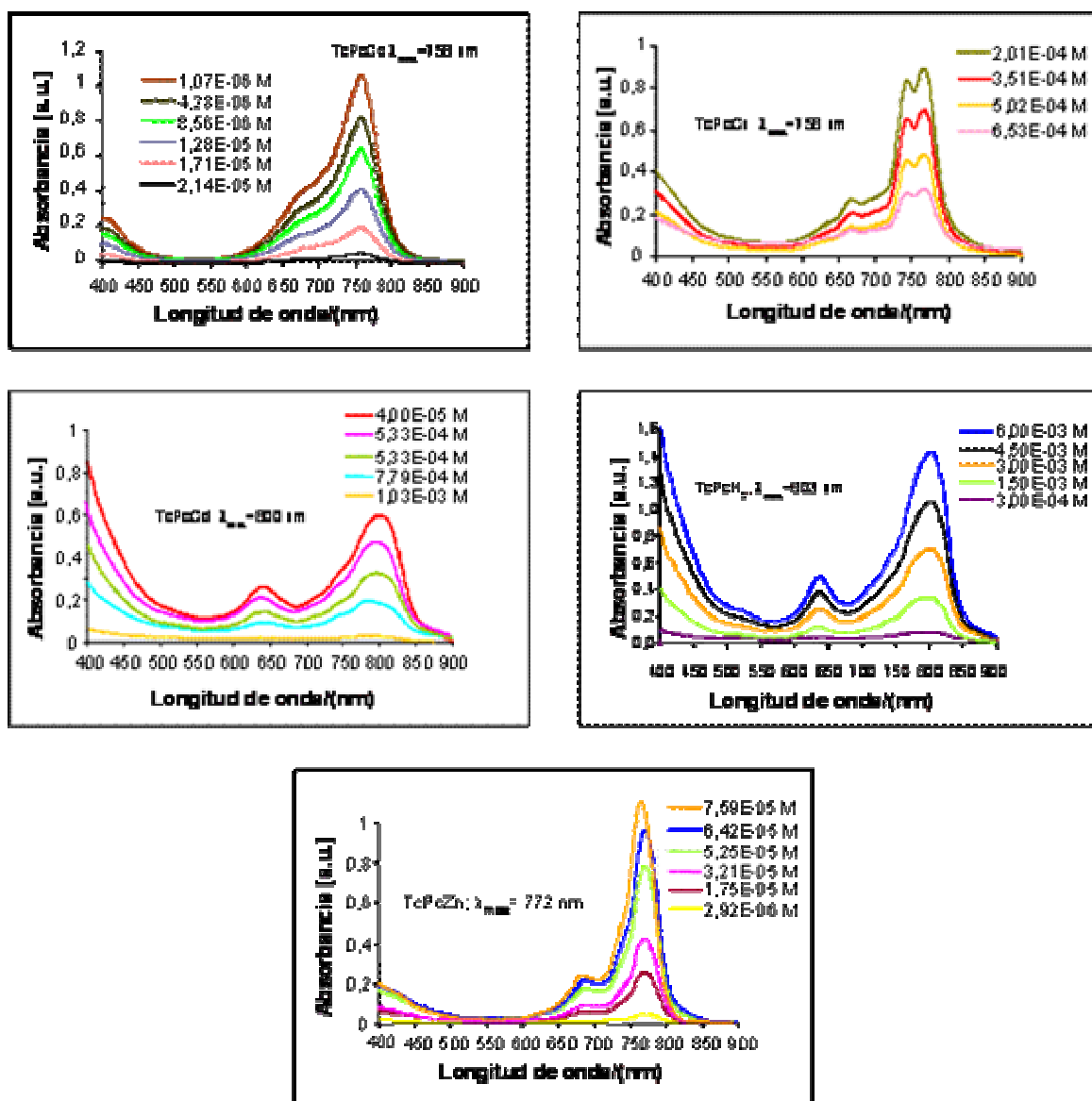


Figura 20. Espectros de absorción UV/vis de los sensibilizadores a diferentes concentraciones en ácido sulfúrico concentrado.

La tabla 5 presenta la cantidad de TcPc anclada al TiO₂ determinada a partir de las intensidades de absorbancia detectadas en los espectros de absorción UV/vis de las TcPcM y de la TcPcH₂ después del tratamiento del fotocatalizador con H₂SO₄ concentrado.

Compuesto	Cantidad TcPc _{Ads} ($\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{cat}}$)	Cantidad TcPc _{Ad} (% p/p)
TcPcZn/TiO ₂	0.057	4.77
TcPcCo/ TiO ₂	0.053	4.40
TcPcCu /TiO ₂	0.066	5.50
TcPcCd/ TiO ₂	0.033	2.97
TcPcH ₂ / TiO ₂	0.035	2.69

Tabla 5. Cantidad de TcPc anclada al TiO₂, determinada por espectrofotometría UV-Vis

3.2 DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES ACTIVAS GENERADAS CON LUZ VISIBLE.

3.2.1 DETERMINACIÓN DEL FLUJO FOTONICO

La determinación del flujo fotónico (I_0) se llevo a cabo empleando la técnica de *Actinometría Química*. Mediante la determinación del cambio fotoquímico que experimentaron las soluciones de ferrioxalato (para la lámpara UV) y la sal de Reinecke(para la lámpara de halógeno con filtro químico de dicromato de potasio), las cuales presentan un rendimiento cuántico (Φ) conocido. (Ver apéndice 1)

La figura 21 muestra la concentración de los productos generados a partir de la fotólisis de cada uno de los actinómetros químicos en función del tiempo. Los valores de flujo fotónico obtenidos fueron $0.08 \mu\text{Einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la lámpara UV y $3 \mu\text{Einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la lámpara de halógeno con filtro químico.

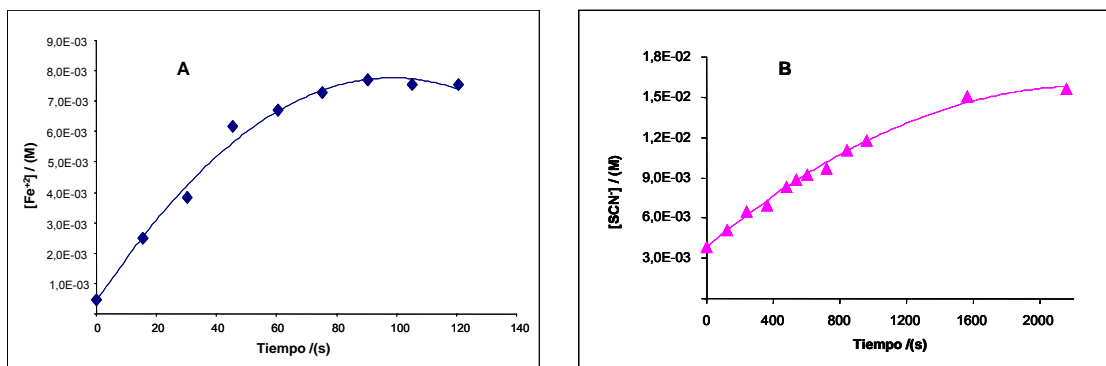


Figura 21. Concentración de los productos generados a partir de la fotólisis de cada uno de los actinómetros químicos en función del tiempo. (A) ferrioxalato y (B) sal de Reinecke.

3.2.2 DETERMINACIÓN DE RADICALES HIDROXILO GENERADOS POR TiO₂, TcPcM/TiO₂ (M = Co^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}) y TcPcH₂/TiO₂.

Foto-oxidación del disodio tereftalato con luz UV por el TiO₂.

El TiO₂ bajo irradiación con luz UV ($\lambda < 400$ nm) en presencia de oxígeno, genera eficientemente especies activas tales como O₂^{•-} y [•]OH, entre otras. Tomando como referencia este hecho se llevo a cabo la reacción de foto-oxidación del disodio tereftalato, para examinar su eficacia para la determinación de radicales [•]OH.

Se realizaron las reacciones fotocatalíticas con TiO₂ (1 g L⁻¹) a diferentes concentración del disodio tereftalato (5x10⁻⁴ M a 5x10⁻³ M, V_{reacción} = 10 mL, T=20±2 °C), con el fin de determinar la concentración adecuada para reaccionar rápidamente con los radicales [•]OH, y así poder determinar la producción de estos en función del concentración del disodio 2-hidroxitereftalato. La figura 22 muestra el índice de producción del disodio 2-hidroxitereftalato en función de la concentración del sustrato.

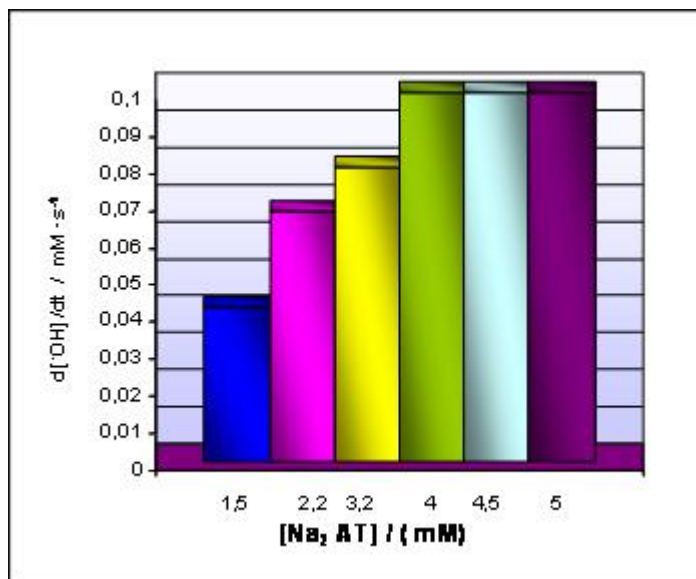


Figura 22. Efecto de la concentración de disodio tereftalato en el índice de formación del disodio 2-hidroxitereftalato detectado por el incremento en la señal de absorción a $\lambda = 312$ nm después de 1 h de irradiación con luz UV.

Estos resultados se pueden correlacionar con los datos reportados por Hirakawa³⁹ para la prueba de fluorescencia del AT, observándose una tendencia similar en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ para las suspensiones de TiO_2 irradiadas con luz UV.

La concentración empleada para los experimentos de foto-oxidación del disodio tereftalato en suspensiones acuosas de TiO_2 fue de 4×10^{-3} M, debido a que el índice de formación de radicales hidroxilo permanece constante a concentraciones mayores que ésta. No se observó la formación del producto hidroxilado en la oscuridad y sin catalizador; después de 1 h de irradiación con luz UV (flujo fotónico de $0.08 \mu\text{Einstein} (\text{dm}^3)^{-1} \text{s}^{-1}$) el índice de formación del producto hidroxilado fue de $1 \times 10^{-7} \text{mol} (\text{dm}^3)^{-1} \text{s}^{-1}$, con una selectividad del 26 %.

La figura 23 muestra el incremento de la banda a 312 nm, en función del tiempo, correspondiente a la formación del producto hidroxilado del disodio tereftalato.

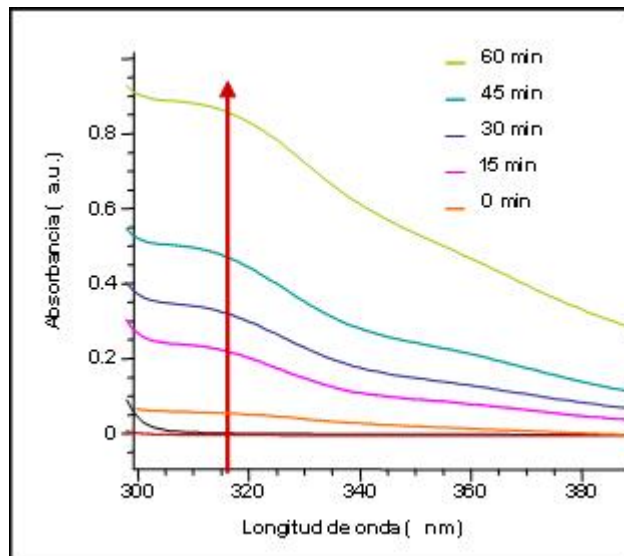


Figura 23. Producción de radicales $\bullet\text{OH}$ con radiación a $\lambda \sim 250$ nm. En ambiente de O_2 .

Igualmente, para ratificar la eficacia del método en la determinación de los $\bullet\text{OH}$ se realizó las fotólisis del peróxido de hidrógeno, en presencia de oxígeno y bajo irradiación de luz UV, dando como único producto radicales hidroxilo. Según la ecuaciones



Permitiendo confirmar la selectividad del radical hidroxilo hacia la formación del disodio 2-hidroxitereftalato.

La figura 24 muestra el comportamiento del disodio tereftalato para la detección de los radicales hidroxilos mediante el seguimiento por espectrofotometría de UV-Vis del producto hidroxilado ($\lambda = 312$ nm).

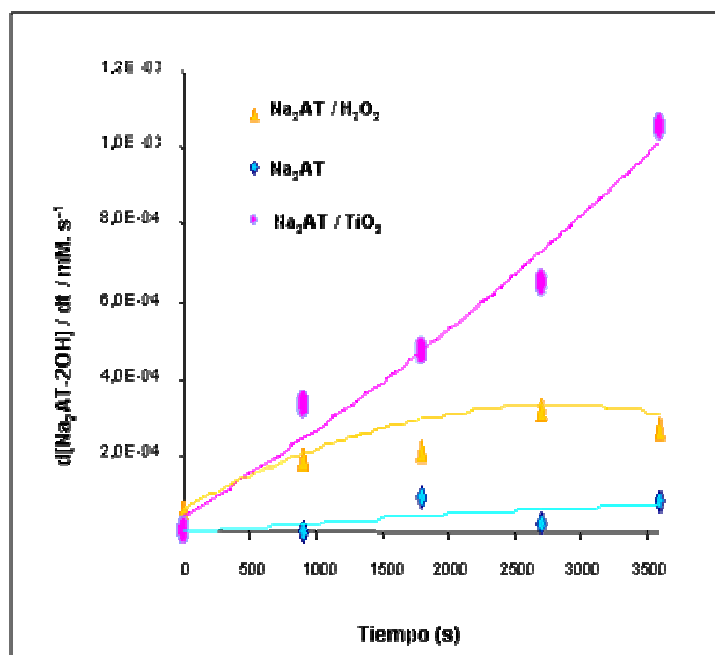


Figura 24. Producción de radicales HO• bajo radiación con $\lambda \sim 250$ nm.

Adicionalmente se llevo a cabo la reacción fotocatalítica de las suspensiones acuosas de TiO₂ en presencia de manitol. El manitol es un compuesto empleado como trampa para radicales •OH. La figura 25 muestra el efecto del manitol en la generación del producto hidroxilado.²³ El manitol disminuyó la concentración del disodio 2-hidroxitereftalato debido a que interacciona rápidamente con los HO• fotogenerados evitando la reacción de estos radicales con el disodio tereftalato; confirmando de este modo que la aparición de la nueva banda a $\lambda = 312$ nm se debe a la oxidación de éste vía radical hidroxilo.

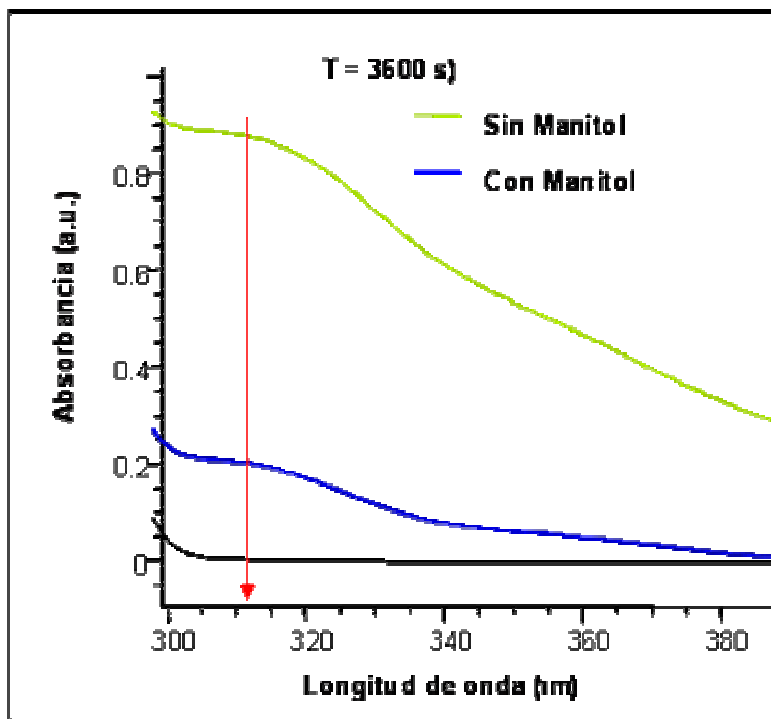


Figura 25. Efecto del manitol en la producción de radicales HO• [Manitol] = 1X10⁻³ M. (λ~250 nm)

También, los radicales •OH se pueden generar vía oxidación del agua por los huecos fotogenerados en la BV del TiO₂. Para confirmar la función de la BV del TiO₂ en la generación de radicales hidroxilo se han empleado reacciones de oxidación de sustratos donores de electrones, tales como el KSCN y el KI.

El TiO₂ mediante la irradiación con luz UV, promueve un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generándose consecuentemente un hueco en la primera.^{88, 89}



Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas, ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en

⁸⁸ Al-Ekabi, H.; Serpone, N., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 82, 5726.

⁸⁹ Serpone, N.; Salinaro, A., *Pure & Appl. Chem.*, **1999**, 303.

la banda de conducción es moderadamente reductor. En los sistemas acuosos los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno molecular y otras especies disueltas.⁹⁰ Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos $-\text{OH}^-$ superficiales formando radicales hidroxilo, normalmente retenidos en la superficie del catalizador:⁹¹



Con base en lo anterior se realizaron inicialmente las reacciones de foto-oxidación de los sustratos inorgánicos (KSCN y KI) en suspensiones acuosas de TiO_2 bajo irradiación con $\lambda \sim 250$ nm y en ambiente de oxígeno, con el fin de corroborar la efectividad de los mismos en la determinación de los huecos en la BV del TiO_2 . Por acción de los h^+_{BV} el SCN^- es oxidado a $(\text{SCN})_2^-$ y el I^- que es oxidado a I_2 . Los h^+_{BV} , con potencial redox de 2.39 V vs NHE,⁹² pueden oxidar los iones I^- y SCN^- debido a que presentan un potencial de oxidación menor que los fotohuecos: $E^\circ(\text{I}^\bullet/\text{I}^-) = 1.35$ V, $E^\circ(\text{SCN}^\bullet/\text{SCN}^-) = 1.64$ V; vs NHE.^{65, 93}

La determinación de los h^+_{BV} fotogenerados en suspensiones acuosas de TiO_2 después de 1 h de irradiación, se efectuó mediante el seguimiento de la concentración de los iones SCN^- y la cuantificación del I_2 formado durante las reacciones.

En la figura 26 se observa la disminución de la concentración del ión tiocianato (SCN^-) el cual se cuantificó mediante la formación de un complejo coloreado con un reactivo de hierro (III) a una longitud máxima de 455 nm. (figura 26-A) y el aumento de la concentración del I_2 generado se determinó mediante el seguimiento del complejo formado

⁹⁰ Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.

⁹¹ Matthews, R. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1984**, 80, 457.

⁹² Duonghong, D.; Ramsden, J.; Graetzel, M., *Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2977.

⁹³ Wardman, P., *J. Phys. Chem.*, **1989**, 18, 1637.

con una solución de almidón a $\lambda_{\text{máx}} = 585 \text{ nm}$, (figura 26-B). La técnica empleada para este fin fue espectrofotometría de UV-Vis. (Ver apéndice 3)

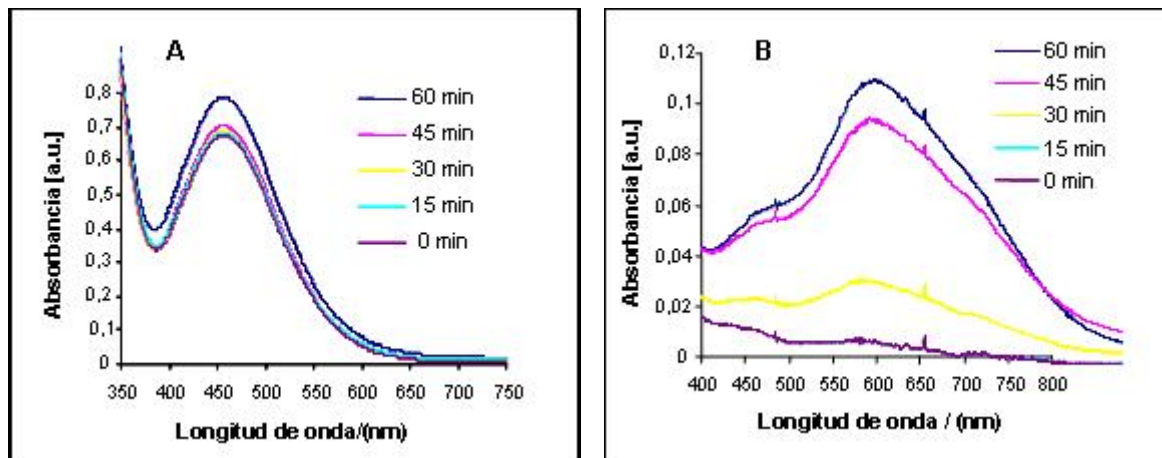


Figura 26. Espectro de UV-Vis para los complejos formados a partir de los iones SCN^- (A) y del I_2 (B) en solución.

Estos resultados indican que los iones SCN^- y los I^- son eficientes para la determinación de los huecos fotogenerados en la BV del TiO_2 , lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura.^{55, 41}

Foto-oxidación del disodio tereftalato con luz Visible por el TiO_2 , $\text{TcPcM}/\text{TiO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$, Zn^{II} , Cu^{II} , Cd^{II}) y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$.

La figura 27 muestra el índice de formación del disodio 2-hidroxitereftalato generado por las suspensiones acuosas del TiO_2 , $\text{TcPcM}/\text{TiO}_2$ y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ irradiadas con $\lambda > 400 \text{ nm}$. Las trazas de UV de la fuente incidente llevaron a la activación del TiO_2 ; sin embargo se obtuvo un menor rendimiento en la formación de radicales hidroxilo, con respecto a la reacción del TiO_2 irradiado con $\lambda \sim 250 \text{ nm}$, manifestándose en la disminución de la

selectividad hacia el producto hidroxilado ($\approx 4.2\%$). No se observó un efecto significativo en la producción de radicales HO^\bullet mediante los sistemas $\text{TcPcM}/\text{TiO}_2$ y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$.

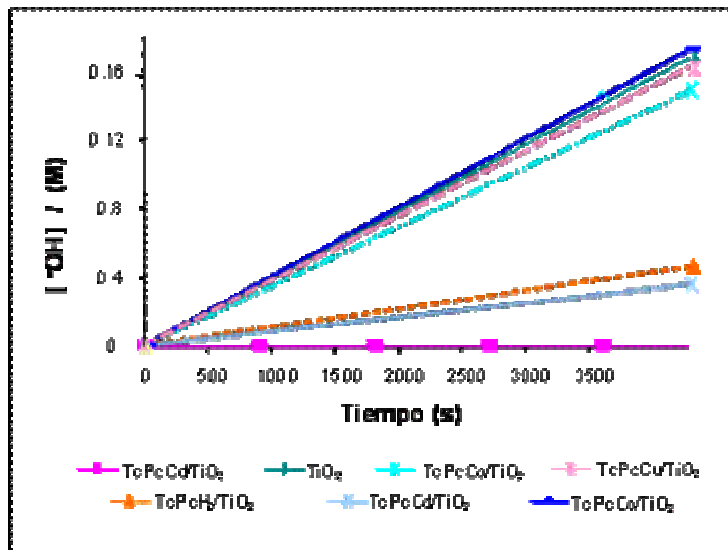


Figura 27. Índice de producción de radicales HO^\bullet bajo radiación con $\lambda > 400$ nm, en presencia de O_2 .

Con el fin de evaluar la contribución de la BV del TiO_2 en la generación de radicales OH^\bullet se realizó la foto-oxidación de los compuestos inorgánicos KSCN y KI por suspensiones acuosas de TiO_2 , $\text{TcPcM}/\text{TiO}_2$ y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ con luz visible ($\lambda > 500$ nm) y en ambiente de oxígeno, en estas reacciones no se observó ningún efecto en la concentración de los iones SCN^- ni la aparición del I_2 , indicando que la banda de valencia del TiO_2 no participa en el proceso de generación de especies activas.

En la figura 28, muestra el espectro del disodio tereftalato después de 1 h de irradiación, evidenciando la no formación del disodio 2-hidroxitereftalato por la ausencia de la banda en 312 nm indicando que la irradiación del TiO_2 , $\text{TcPcM}/\text{TiO}_2$ y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ con $\lambda > 500$ nm (flujo fotónico incidente de $3 \mu\text{Einstein} (\text{dm}^3)^{-1} \text{s}^{-1}$) no condujo a la formación de radicales HO^\bullet y por consiguiente no se detectó su presencia en el medio de reacción.

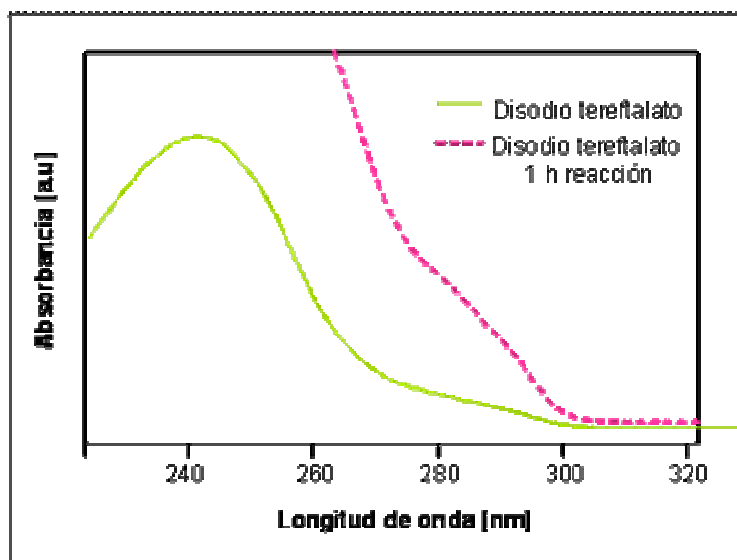


Figura 28. Reacción del disodio tereftalato con TiO_2 , TcPcM/TiO_2 y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ bajo radiación con $\lambda > 500 \text{ nm}$. En ambiente de O_2

Estos resultados indican la imposibilidad de los sistemas catalíticos para generar radicales hidroxilo y por ende se ve reflejado en la no producción del disodio 2-hidroxitereftalato.

3.2.3 DETERMINACIÓN DEL ANION RADICAL SUPEROXIDO Y ELECTRONES GENERADOS CON LUZ VISIBLE POR TiO_2 , TcPcM/TiO_2 ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$, Zn^{II} , Cu^{II} , Cd^{II}) y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$.

Foto-oxidación del disodio tereftalato en presencia de peróxido de hidrógeno y atmósfera de oxígeno

El estudio de las reacciones de transferencia de carga que involucran a los sistemas: TcPcM/TiO_2 y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$, se realizó mediante la descomposición del H_2O_2 a través de los electrones transferidos hacia la banda de conducción del TiO_2 (reacción 8) y/o del $\text{O}_2^{\bullet-}$ producido por la transferencia de carga hacia el oxígeno del medio (reacción de Harber-

Weiss).⁹⁴ Estas reacciones conducen a la generación de radicales HO•, por lo cual se realizó el seguimiento del producto hidroxilado del disodio tereftalato con la aparición de una banda de absorción máxima a 312 nm.

La figura 29 muestra el índice de formación de radicales hidroxilo en función de la concentración de peróxido de hidrógeno, para el sistema TcPcZn/TiO₂ luego de una hora de irradiación con $\lambda > 500$ nm en presencia de oxígeno. La máxima concentración radicales HO• se observó empleando una solución de H₂O₂ 0.12 M, ésta se utilizó para estudiar las reacciones de transferencia de carga que conducen a la generación de especies foto-activas.

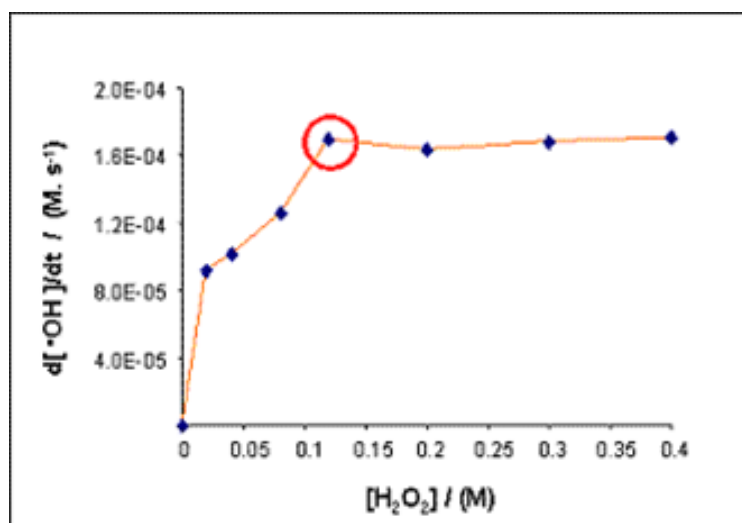


Figura 29. Índice de formación de radicales •OH generados por TcPcZn/TiO₂ en presencia del H₂O₂ bajo irradiación con $\lambda > 500$ nm y en ambiente de O₂, en función de la concentración de H₂O₂.

La figura 30 exhibe la concentración de radicales hidroxilo en función del tiempo generada por las suspensiones acuosas de TiO₂, TcPcM/TiO₂ y TcPcH₂/TiO₂ después de 1h de reacción, irradiadas con luz visible, en presencia de H₂O₂ y O₂. El índice de formación de radicales HO• es para el TcPcH₂/TiO₂ y TcPcCu/TiO₂ = 4×10^{-8} ; TcPcZn/TiO₂ y TcPcCo/TiO₂= 3×10^{-8} ; y TcPcCd/TiO₂= 1×10^{-8} , expresados en mol L⁻¹s⁻¹. Sin catalizador

⁹⁴ Halliwell, B.; Gutteridge, J. M., *Free Radical in Biology and Medicine*, New York, 3ª edición

y en la oscuridad no se detectaron intermediarios hidroxilados. El TiO_2 puro no presentó una significativa formación de radicales HO^\bullet .

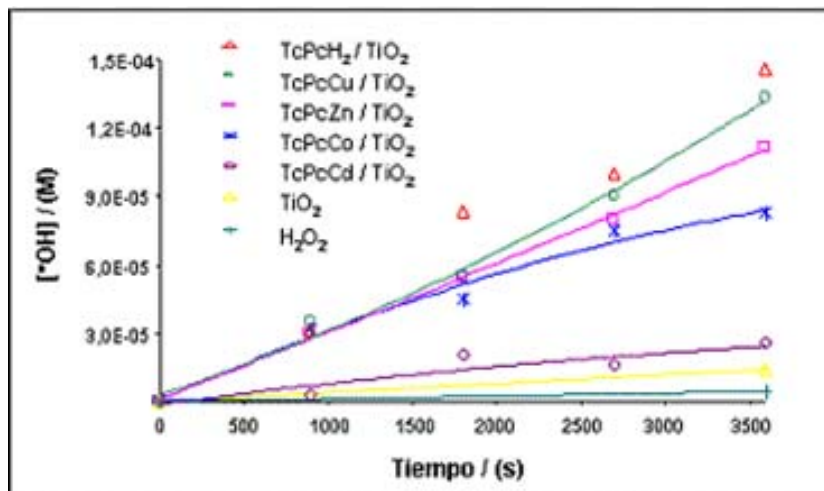


Figura 30 Formación de radicales HO^\bullet originada por las suspensiones acuosas de TiO_2 , TcPcM/TiO_2 y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ en presencia de H_2O_2 , bajo radiación con $\lambda > 500 \text{ nm}$ y en atmósfera de O_2 , en función del tiempo.

En presencia de oxígeno, la transformación de H_2O_2 en radicales HO^\bullet se realizó posiblemente mediante el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (reacción 7)⁹⁵, originado por la interacción de los electrones inyectados en la BC del semiconductor y el oxígeno del medio, según la reacción de Harber-Weiss. Sin embargo, es posible que bajo estas condiciones experimentales también se haya efectuado la reducción del H_2O_2 vía electrones inyectados en la BC del TiO_2 (reacción 8).⁹⁶

⁹⁵ Wei, T. Y.; Wang, Y.; Wan, Y., *J. Photochem. Photobiol. A.*, **1990**, 55, 115

⁹⁶ Al-Eabi, H.; Serpone, N., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 5726

Foto-oxidación del disodio tereftalato en presencia de peróxido de hidrógeno y atmósfera de nitrógeno.

Para confirmar la posible contribución de los electrones en la BC del TiO_2 se realizó la reducción del H_2O_2 por los sistemas fotocatalíticos: TiO_2 , $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ y $\text{TcPcM}/\text{TiO}_2$ en atmósfera de nitrógeno.

La figura 31 muestra la concentración de radicales hidroxilo generados por los sistemas fotocatalíticos, en presencia de H_2O_2 y atmósfera de nitrógeno, irradiados con luz visible. El índice de formación de radicales HO^\bullet más alto se obtuvo para los sistemas $\text{TcPcZn}/\text{TiO}_2$ ($d[\text{HO}^\bullet]/dt = 4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y $\text{TcPcCu}/\text{TiO}_2$ ($d[\text{HO}^\bullet]/dt = 3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$), para los sistemas de $\text{TcPcCo}/\text{TiO}_2$, $\text{TcPcCd}/\text{TiO}_2$ y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ fue $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. No se detectaron radicales hidroxilo en la oscuridad y no se observó la formación de especies hidroxiladas con el TiO_2 puro en presencia de H_2O_2 y bajo radiación con $\lambda > 500 \text{ nm}$.

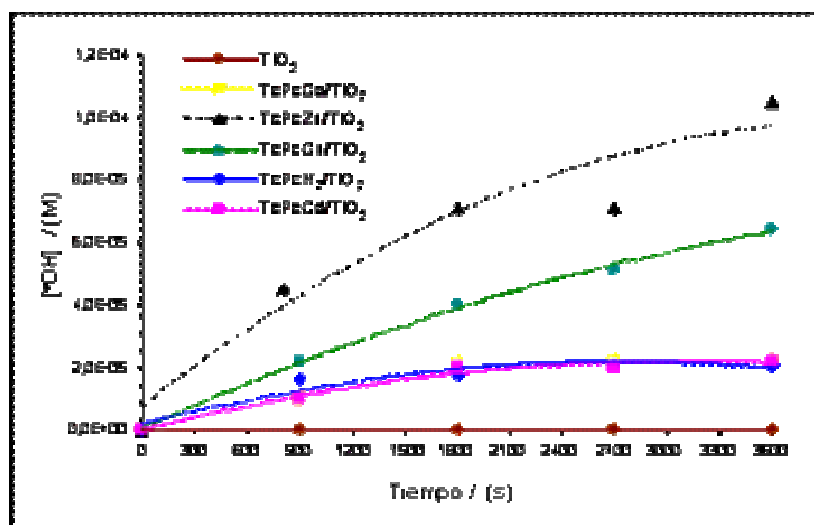


Figura 31. Formación de radicales HO^\bullet originada por las suspensiones acuosas de TiO_2 , $\text{TcPcM}/\text{TiO}_2$ y $\text{TcPcH}_2/\text{TiO}_2$ en presencia de H_2O_2 , bajo radiación con $\lambda > 500 \text{ nm}$ y en atmósfera de N_2 , en función del tiempo.

La reducción del peróxido por parte de los electrones en la banda de conducción del TiO₂ se debe al potencial de reducción del H₂O₂/HO• (0.87 V vs NHE) el cual es más positivo que el potencial redox de los e⁻_{BC} (-0.28 V vs NHE).⁸

Existen ciertos parámetros que son utilizados para caracterizar cuantitativamente los procesos fotoestimulados en sistemas heterogéneos.^{97,98} Uno de ellos es la eficiencia fotónica (η) la cual describe cuántas moléculas son degradadas o transformadas por fotón que llega al sistema y puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\text{Número de moléculas transformadas o producidas } (-dC/dt)}{\text{número de fotones incidentes dentro del reactor fotocatalítico } (I_0)} \quad (17)$$

donde $(-dC/dt)_{t=0}$ es la velocidad de reacción inicial de la degradación del sustrato orgánico e I_0 es el flujo fotónico incidente por unidad de volumen.⁹⁹

Se determinó la capacidad generadora de especies activas de los sistemas catalíticos TcPcM / TiO₂ y TcPcH₂ / TiO₂, comparando la eficiencia fotónica de las mismas en el proceso de oxidación del disodio tereftalato.

La tabla 6 presenta los valores obtenidos de eficiencia fotónica en la generación de especies activas para los fotocatalizadores empleados en presencia de O₂ y N₂.

⁹⁷ Serpone, N.; Salinaro, A., *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 303.

⁹⁸ Salinaro, A.; Emeline, A.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Ryabchuk, V.; Serpone, N., *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 321.

⁹⁹ Emeline, A.; Salinaro, A.; Serpone, N., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 11202.

Fotocatalizador	Eficiencia fotónica (η) / (mol/ μ Einsteins)	
	Atmósfera de O ₂	Atmósfera de N ₂
TcPcZn/TiO ₂	0.010	0.013
TcPcCo/ TiO ₂	0.010	0.0067
TcPcCu /TiO ₂	0.013	0.010
TcPcCd/ TiO ₂	0.0033	0.0033
TcPcH ₂ / TiO ₂	0.013	0.0033

Tabla 6. Eficiencias fotónicas para los sistemas fotocatalíticos TcPcH₂/TiO₂ y TcPcM/TiO₂

La figura 32 compara la eficiencia fotónica de los sistemas TcPcM/TiO₂ y TcPcH₂/TiO₂ en la generación de especies activas con luz visible en presencia de H₂O₂/N₂ y H₂O₂/O₂.

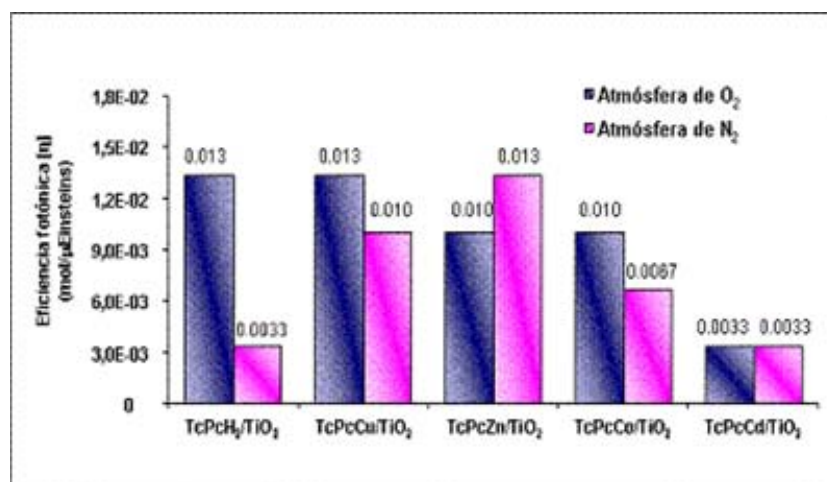


Figura 32. Eficiencia fotónica en la formación especies activas por TcPcM/TiO₂ y TcPcH₂/TiO₂ con luz visible en ambiente de N₂ y O₂.

En condiciones aeróbicas, el O₂ y el H₂O₂ contribuyen a la formación de radicales hidroxilo (reacciones 7 y 8). En estas condiciones el peróxido de hidrógeno actúa como trampa de electrones evitando la recombinación del electrón inyectado con el estado basal del colorante conduciendo a un incremento en la producción de radicales HO[•], en comparación con la reducción de H₂O₂ en ambiente de N₂. Esto se ilustra en la figura 33.

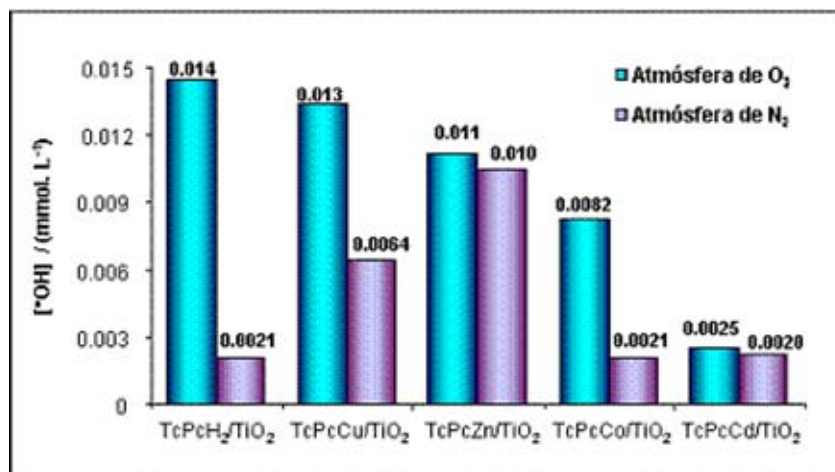


Figura 33 Producción de radicales hidroxilo para los sistemas catalíticos, en presencia de O₂ y N₂.

Este hecho es viable debido al apropiado potencial de reducción de H₂O₂/HO• con respecto al potencial redox de las ftalocianinas E°(Pc⁺/Pc). La figura 34 relaciona los potenciales redox de las ftalocianinas en estado basal con el potencial redox de H₂O₂/HO•.

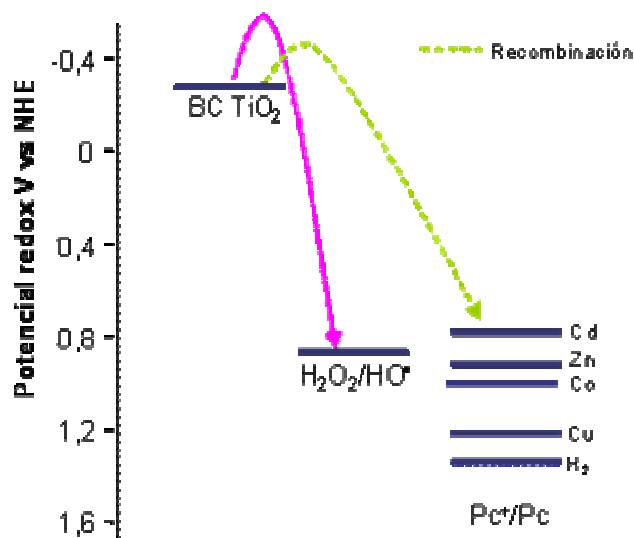


Figura 34. Comparación de los potenciales redox de las ftalocianinas Pc⁺/Pc¹⁰⁰ con el potencial de reducción de H₂O₂/HO• y la energía de la banda de conducción del TiO₂ en V vs NHE.

¹⁰⁰. Darwent J. R.; Douglas, P. A.; Harriman, G.; Porter, M.-C.; Richoux. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83.

El bajo rendimiento para la formación de radicales HO^\bullet obtenido por el sistema TcPcCd/TiO_2 se debe, posiblemente, a que presenta un potencial de oxidación (en estado basal) más energético que el potencial de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^\bullet$; por consiguiente, puede presentar mayor tendencia a la recombinación del electrón inyectado, disminuyendo la eficiencia para la formación de intermediarios hidroxilados.

De este modo se logró determinar la capacidad de los sistemas fotocatalíticos para la generación de especies activas, los valores de eficiencia fotónica para las reacciones donde intervienen el $\text{O}_2^{\bullet-}$ y los e^- , sugieren la posible aplicación de estos fotocatalizadores en la foto-oxidación de sustratos orgánicos. Este hecho concuerda con lo reportado en la literatura.

4. CONCLUSIONES

- Se determinó la presencia de radicales $O_2^{\bullet-}$ y electrones, adicionando peróxido de hidrógeno a las suspensiones acuosas con luz visible en ambiente de oxígeno y nitrógeno respectivamente.
- No se observó la generación de radicales $\bullet OH$ para los sistemas catalíticos TcPcM/TiO₂ y TcPcH₂/TiO₂, mediante la foto-oxidación del disodio tereftalato con luz visible, en ambiente de oxígeno.
- El método empleado para la determinación de radicales $\bullet OH$ puede ser aplicado a otro tipo de sistemas catalíticos, además el disodio tereftalato presenta una gran estabilidad bajo irradiación con luz UV y visible.
- El índice de formación de especies activas esta influenciado por los potenciales de oxidación en el estado basal y el estado excitado de las ftalocianinas metálicas y sin centro metálico (ancladas a la superficie del TiO₂ mediante enlaces tipo ester).
- La eficiencia fotónica obtenida a partir de las reacciones de oxidación del disodio tereftalato en ambiente de oxígeno, en presencia de H₂O₂ y bajo irradiación con luz visible, demuestran la capacidad oxidativa de estos fotocatalizadores lo cual los hace aptos para ser empleados en procesos de degradación de compuestos orgánicos. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura.⁷

5. RECOMENDACIONES

- Realizar las reacciones de foto-oxidación del disodio tereftalato empleando la enzima superoxido dismutasa, ya que ésta actúa como trampa para radicales $O_2^{\bullet-}$ y de este modo se puede corroborar la presencia de éstos en el medio de reacción.
- Evaluar los sistemas catalíticos utilizando la prueba de quimiluminiscencia con soluciones de luminol, luminol-manitol y luminol SOD para determinar la formación de las especies activas.
- Emplear los fotocatalizadores obtenidos realizando la mezcla mecánica de cada una de las TcPcMs y la TcPcH₂ con el TiO₂, con el fin de evaluar la influencia del tipo de interacción con la superficie del semiconductor en la generación de $\bullet OH$ y $O_2^{\bullet-}$.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Fox, M. semiconductor A.; Dulay. M., *Chem. Rev.*, **1995**, 83. 341.
2. Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.
3. Patrick, B.; Kamat, P.V., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 1423-1248.
4. Leznoff, C. C.; Lever, A. B., *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Eds.; Wiley-VCH: Cambridge, **1989-1996**; Vols. 1-4.
5. Hodak, J.; Quinteros, C.; Litter, M.I.; San Román, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92(24), 508.
6. Héquet, V.; Le Cloirec, P., González, C.; Meunier, B., *Chemosphere*, **2000**, 41, 379.
7. Granados, G.; Paéz, C.; Paéz, E.; Martinez, F., *Catálisis Today*, **2005**, 107, 589.
8. Mills, A.; Le Hunte, S., *J.Photochem. Photobiol. A.*, **1997**, 108, 1-35.
9. CYTED, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Ed. Miguel A. Blesa, Buenos Aires, **2001**.
10. Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Hasselmann, G.; Meyer, G. J., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4533.

11. Nazeeruddin, Md.; Pechy, K P.; Renourd, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G.; Bignozzi, C.; Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1613.
12. Hara, K.; Sugihara, H.; Singh, L A.; Islam, R.; Kath, M.; Yanagida, K.; Sayama, S.; Murata, H.; Arakawa, J.; *Photochem. Photobiol. A.*, **2001**, 145, 117.
13. Hara, K.; Horiuchi, H.; Katoh, R.; Singh, L.; Sugihara, H.; Sayama, K.; Muarata, S.; Tachiya, M.; Arakawa, H., *J. Phys. Chem B.*, **2002**, 106, 374.
14. Nazeeruddin, Md. K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.B.; Murrer, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**, 719.
15. He, J.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S-E; Grennberg, H.; Korodi, F.; Sun, L.; Akermark, B., *Langmuir*, **2001**, 17, 2743.
16. Cinnsealach, R.; Boschloo, G.; Rao, S.N.; Fitzmaurice, D., *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **1999**, 57, 107.
17. Fujihira, M.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 183, 59.
18. Ramakrishna, G.; Gosh, H.N., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 7000.
19. Huber, R.; Spörlein, S.; Moser, J.E.; Grätzel, M.; Wachtveitl, J., *J.Phys. Chem. B.*, **2000**,104, 8995.
20. Nogueira, A. F.; Furtado, L. F. O.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Inorg. Chem. (Commun.)*, **2004**, 43, 396.
21. Grätzel, M., *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.*, **2003**, 4, 145.

22. Hagfeldt, A.; Grätzel, M., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49.
23. Liu, G.; Li, X.; Zhao, J.; Hidaka, N.; Serpone, N., *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 3982.
24. Fu, X.; Zeltner, W. A.; Anderson, M. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, 103, 445.
25. He, J.; Benkő, G.; Korodi, F.; Polivka, T.; Lomoth, R.; Ákemark, B.; Su, L.; Hagfeldt, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4922.
26. Nazeeruddin, K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Wöhrle, D.; Schnurpfeil, G.; Schneider, G.; Hirth, A.; Trombach, N., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, 3, 230.
27. Kamo, N.; Kurosawa, S. *Langmuir.*, **1992**, 8, 254.
28. Iliev, V.; Tomova, D.; Bilyarska, L.; Prahov, L.; Petrov, L., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, 159, 281.
29. Jing, B.; Zhang, H.; Zhang, M.; Lu, Z.; Shen, T., *J Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2055.
30. Grätzel, M., *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 459.
31. Gerisher, H.; Tributsch, H.; Ber., *Bunsen-Ges Phys. Chem.*, **1968**, 72, 437.
32. Galoppini, E.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1283.
33. Heimer, T.; D'Arcangelis, S. T.; Farzad, F.; Stipkala, M.; Meyer, G., *J. Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5319.

34. He, J.; Benkő, G.; Korodi, F.; Polivka, T.; Lomoth, R.; Åkermark, B.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Sundström, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4922.
35. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1986**, Ed. 4, 231.
36. Cho, Y.; Choi, W.; Lee, C.; Hyeon, T.; Lee, H., *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 966.
37. Zhao, J.; Wu, K.; Wu, T.; Oikawa, K.; Hidaka, H.; Serpone, N., *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 2394.
38. Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N., *Environm. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 1379.
39. Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N., *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 4862.
40. Asbury, J.; Hao, E.; Wang, Y.; Ghosh, H.; Lian T., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 4545
41. Tachibana, Y.; Moser, J.; Grätzel, M.; Klug, D.; Durrant, J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 20056
42. Kuciauskas, D.; Freud, M.; Gray, H.; Winkler, J.; Lewis, N., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 392.
43. Tachibana, Y.; Haque, S.; Mercer, I.; Durrant, J.; Klug, D., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 1198.

44. Heimer, T.; Heilweil, E.; Bignozzi, C.; Meyer, G. *J. Phys. Chem. A.*, **2000**, *104*, 4256.
45. Hirakawa, T.; Nakaoka, Y.; Nishino, J.; Nosaka, Y., *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, *103*, 4399.
46. Schwarz, P.; Turro, N., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, *101*, 7127.
47. Hirakawa, T.; Kominami, H.; Ohtani, B.; Nosaka, Y., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, *105*, 6993.
48. Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, *104*, 4934.
49. Ishibashi, K.; Nosaka, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A., *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, *102*, 2117.
50. Nosaka, Y.; Yamashita, Y.; Fukuyama, H., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, *101*, 5822-5827.
51. Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, *104*, 4934-4938.
52. Hirakawa, T.; Nakaoka, Y.; Nishino, J.; Nosaka, Y.; *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, *103*, 4399-4403.
53. Sun, L.; Bolton J. R., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4127-4134.
54. Nosaka, Y.; Kishimoto, M.; Nishino, J. *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, *102*, 10279-10283.
55. Grela, M. A.; Coronel, M. E.; Colussi, A. J., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 16940-16946.

56. Brezova, V.; Stasko, A., *J. Catal.*, **1994**, *147*, 156-162.
57. Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K., *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *134*, 139-142.
58. Hirakawa, T.; Kominami, H.; Ohtani, B.; Nosaka, Y., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, *105*, 6993-6999.
59. Walling, C., *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 125.
60. Walling, C.; Camaioni, D. M.; Kim, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4814.
61. Eberhardt, M. K. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 832.
62. Eberhardt, M. K.; Ramirez, G.; Ayah, E. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5922.
63. Hirakawa, T.; Nosaka, Y.; *Langmuir.*, **2002**, *18*, 3247-3254.
64. Duinghong, D.; Ramsden, J.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2977-2985.
65. Mason, T.J.; Lorimer, J.P.; Bates, D.M.; Zhao, Y. *Ultrasonics Sonochem.* **1994**, *1*, S91.
66. Bahnemann, D.; Memming, R.; Higendroff, M., *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, *101*, 4265.
67. Kamat, P., *Langmuir*, **1985**, *1*, 608.
68. Kormann, C.; Bahnemann, D.; Hoffmann, M., *J. Phys. Chem. B.*, **1988**, *92*, 5196.
69. Achar, B.; Fohlen, G.; Parker, A.; Keshavaya, J. *Ind. J. Chem.*, **1986**, *27*, 411

70. Liu, G.; Li, X.; Zha, J., *Environm. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 3982.
71. Martin, S.; Kesselman, J.; Park, D.; Lewis, N.; Hoffmann, M., *Environm. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 2535.
72. Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R.; *Pure Appl. Chem.*, Vol. 76, No. 12, **2004**, pp. 2105–2146.
73. Calvert, J.; Pitts, N. *Photochemistry*, Willey, New York, **1966**, p. 780.
74. Hatchard, G.; Parker, C.; *Proc. R. Soc. London, A* **1956**, 235, 518.
75. Wegner, E. E.; Adamson, A. W.; *J. Am. Chem. Soc.* 88, **1966**, 394–404.
76. Cornet, J. F.; Marty, A.; Gros, J. B.; *Biotechnol. Prog.* 13, **1997**, 408–415.
77. Field, L.; Engelhardt, D.; *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 3647.
78. Cho, Y.; Choi, W.; Lee, C.; Hyeon, T.; Lee, H., *Environ, Sci. Technol.*, **2001**, 35, 966.
79. Hong, A.; Bahnemann, W.; Hoffmann, M., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 2109.
80. Bovill, A.; McConnell, A.; Nimmo, J.; Smith, W., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 569.
81. Stymne, B.; Sauvage, F.; Wettermark, G., *Spectrochim. Acta*, **1979**, 35, 1195.
82. Terzian, G.; Moubaraki, B.; Mossoyan-Deneux, M.; Benlian, D., *Spectroch. Acta*, **1989**, 45, 675.

83. Fillinger, A.; Parkinson, B., *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 4559.
84. Merrins, A.; Kleverlaan, C.; Hill, G.; Rao, S. N.; Scandola, F.; Fizmaurice, D., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 2998.
85. Anderson, S.; Constable, E.; Dare-Edwards, M. P.; Goodnough, J. B.; Hamnett, A.K.; Seddon, R.; Wright, R. D., *Nature*, **1979**, 240, 571.
86. Al-Ekabi, H.; Serpone, N., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 82, 5726.
87. Serpone, N.; Salinaro, A., *Pure & Appl. Chem.*, **1999**, 303.
88. Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69.
89. Matthews, R. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1984**, 80, 457.
90. Duonghong, D.; Ramsden, J.; Graetzel, M., *Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2977.
91. Wardman, P., *J. Phys. Chem.*, **1989**, 18, 1637.
92. Halliwell, B.; Gutteridge, J. M., *Free Radical in Biology and Medicine*, New York, 3^a edición.
93. Wei, T. Y.; Wang, Y.; Wan, Y., *J. Photochem. Photobiol. A.*, **1990**, 55, 115.
94. Al-Eabi, H.; Serpone, N., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 5726.
95. Serpone, N.; Salinaro, A., *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 303.

96. Salinaro, A.; Emeline, A.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Ryabchuk, V.; Serpone, N., *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 321.
97. Emeline, A.; Salinaro, A.; Serpone, N., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 11202.
98. Darwent J. R.; Douglas, P A.; Harriman, G.; Porter, M-C., Richoux. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 83.

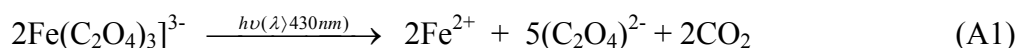
APÉNDICE

APÉNDICE 1

DETERMINACIÓN DEL FLUJO FOTÓNICO INCIDENTE

1.a) LÁMPARA DE UV $\lambda \sim 250$ nm

El flujo fotónico incidente, I_0 , se determinó por un método actinométrico estándar, basado en la conversión del ion ferrioxalato en Fe(II), como lo sugieren Calvert y Pitts⁷⁴:



La velocidad de generación de los iones Fe^{2+} (Ms^{-1}) se determinara espectrofotométricamente a 510 nm después de formar un complejo coloreado con 1,10-fenantrolina. La velocidad de aparición de Fe^{2+} es el producto de la luz incidente (I_0), el rendimiento cuántico ($\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$), y la fracción de luz absorbida por el compuesto ($f_{\text{Fe}^{3+}}$):

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = I_0 \phi_{\text{Fe}^{2+}} f_{\text{Fe}^{3+}} \quad (\text{A2})$$

$$f_{\text{Fe}^{3+}} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (\text{A3})$$

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

$$\alpha = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon b [\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{A4})$$

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

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

y reemplazando en (A2):

$$I_o = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \left(\frac{1}{\phi_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \left(\frac{1}{1 - 10^{-\xi b [\text{Fe}^{3+}]}} \right) \quad (\text{A6})$$

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

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

Longitud de onda (nm)	Concentración (M)	Eficiencia cuántica (mol formado / Einstein absorbido)
.254	0.006	1.25
254	0.006	1.22
297	0.006	1.24
313	0.006	1.24
334	0.006	1.23
358	0.006	1.25
365	0.006	1.21
392	0.006	1.13
405	0.006	1.14
416	0.006	1.12
436	0.15	1.01
468	0.15	0.93
480	0.15	0.94
509	0.15	0.86
546	0.15	0.15
577	0.15	0.013

Tabla A1. Valores de rendimiento cuántico de la formación de Fe^{2+} sugeridos por Calvert y Pitts⁴⁶

Determinación de $[\text{Fe}^{2+}]$. El flujo fotónico incidente se determinó inmediatamente después de la fotólisis de una solución de 10 ml ferrioxalato de potasio 0.15 M

[K₃Fe(C₂O₄)₃·3H₂O]. A determinados intervalos de tiempo, alícuotas de 100 μL se analizaran por absorción UV/vis a 510 nm 1 h después de agregar 2 ml de una solución 0.1% de 1,10-fenantrolina. La velocidad de producción de Fe(II) se determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares predeterminados. La figura A presenta la curva de calibración empleada para la determinación de la concentración de Fe²⁺, utilizando soluciones estándar de Fe²⁺SO₄·7H₂O.

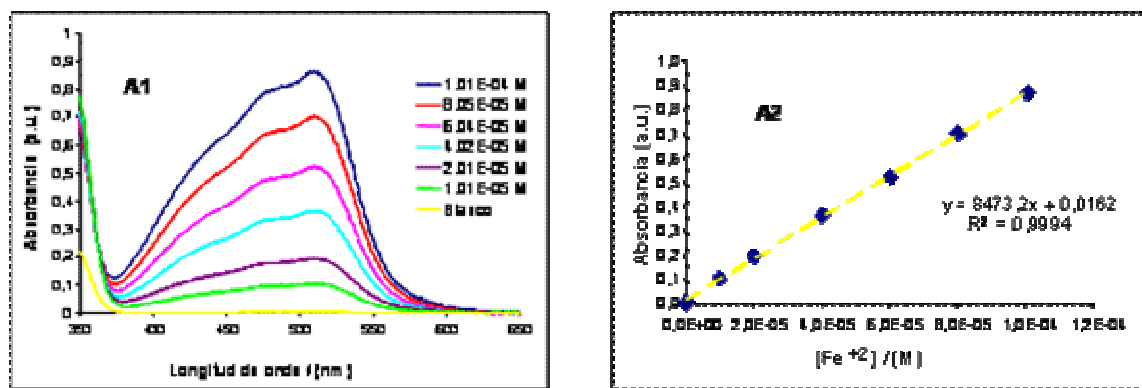
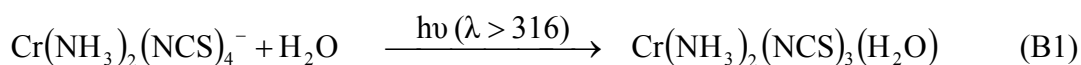


Figura A. (A1) Espectro UV/vis de Fe²⁺ a diferentes concentraciones; λ_{max} = 510 nm. (A2) Curva de calibración de Fe²⁺.

1.b) LÁMPARA DE HALÓGENO λ > 500 nm

El flujo fotónico incidente, I₀, se determinó por un método actinométrico estándar, basado en la liberación del ion tiocianato a partir de la sal de Reinecke, como lo sugieren Wegner y Adamson⁷⁶ y Cornet y Marty.⁷⁷



La velocidad de generación de los iones SCN⁻ (Ms⁻¹) se determinó espectrofotométricamente a 458 nm después de formar un complejo coloreado con un reactivo de hierro, preparado de la siguiente manera: 0.1 mol/L de Fe(NO₃)₃·9H₂O en una

solución 0.5 mol/L de HClO₄. Las expresiones que permiten calcular el valor del flujo fotónico por unidad de volumen se determinan de igual forma que cuando se emplea ferrioxalato como actinómetro químico (ver numeral 1.a de éste apéndice).

Longitud de onda (nm)	Concentración (mM)	Eficiencia cuántica (mol formado / Einstein absorbido)
350	3.0	0.388
392	5.0	0.316
416	8.0	0.310
452	10.0	0.311
504	5.0	0.299
520	4.0	0.286
545	5.75	0.282
585	10.0	0.270
600	25.0	0.276
676	45.5	0.271
713	46.2	0.284
735	44.2	0.302
750	49.2	0.273

Tabla B1. Valores de rendimiento cuántico de la formación de SCN⁻ sugeridos por Wegner y Adamson⁴⁶

Determinación de [SCN⁻]. El flujo fotónico incidente se determinó posteriormente de la fotólisis de una solución de 10 ml sal de Reinecke de potasio 0.1 M K[Cr(NH₃)₂(CNS)₄]. A determinados intervalos de tiempo, se analizaron alícuotas de 100 μL por absorción UV/vis a 450 nm inmediatamente después de agregar un volumen de la sal de Reinecke, 3 volúmenes del reactivo de hierro y 20 volúmenes de agua destilada y desionizada. La velocidad de producción de SCN⁻ se determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares establecidos. La figura B muestra la curva de calibración empleada para la determinación de la concentración de iones SCN⁻, empleando soluciones estándar de KSCN.

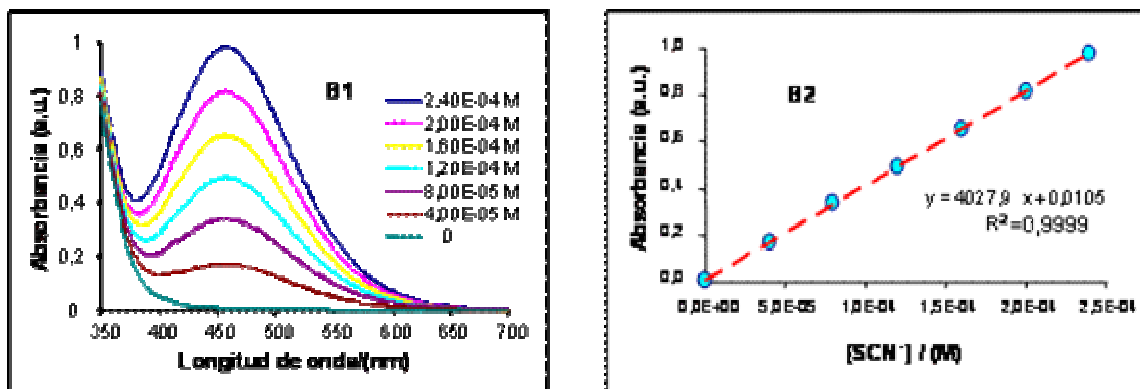


Figura B. (B1) Espectro UV/vis de SCN⁻ a diferentes concentraciones; $\lambda_{\text{max}} = 458$ nm. (B2) Curva de calibración de SCN⁻.

APÉNDICE 2

SÍNTESIS DEL DISODIO 2 - HIDROXITEREFTALATO

La síntesis de la sal del ácido 2-hidroxitereftálico se llevó a cabo por el método reportado por Field⁷⁸: se disolvió 1 g (4 mmoles) del ácido 2-bromotereftálico y 0.32 g (8 mmoles) de hidróxido de sodio en 20 mL de agua. A la mezcla se le adicionó 0.73 g (9 mmol) de acetato de sodio, 5.2 mg (4 mmoles) de cobre metálico y unas gotas de fenofaleina, bajo agitación magnética. La reacción se llevó a reflujo durante tres días y la alcalinidad de la mezcla se conservó mediante la adición de NaOH al 5%. El producto hidroxilado se precipitó por la adición de ácido clorhídrico 0.1 N. El producto blanco obtenido se disolvió en NaOH 0.1 N, se recristalizó con la adición de HCl 0.1 N y se secó a temperatura ambiente.

La figura C presenta la curva de calibración empleada para la determinación de la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$, usando soluciones estándar de disodio 2-hidroxitereftalato.

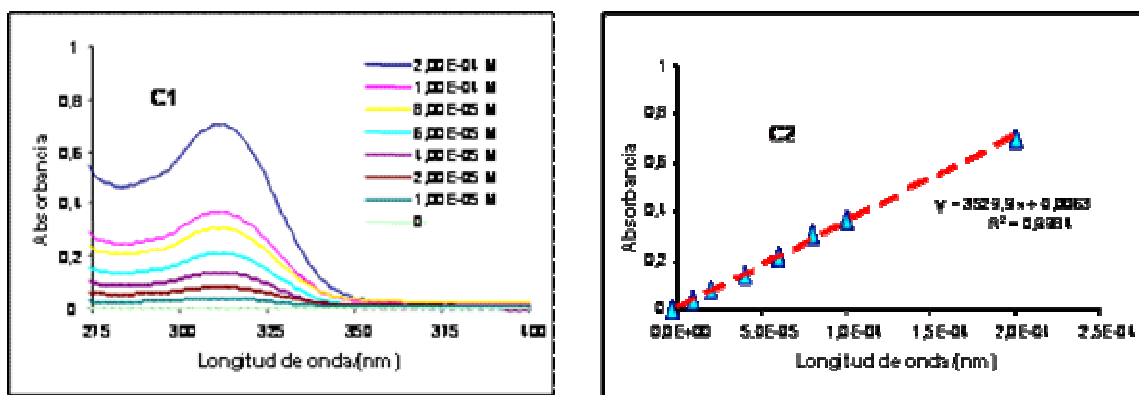


Figura C. (C1) Espectro UV/vis del disodio 2-hidroxitereftalato a diferentes concentraciones; $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$.
(C2) Curva de calibración de $\cdot\text{OH}$

APÉNDICE 3.

DETERMINACIÓN DE ESPECIES ACTIVAS

En un experimento típico para la cuantificación de radicales hidroxilo, a 10 mL de una solución acuosa de 4×10^{-3} M (0.04 mmol) del disodio tereftalato se le adicionaron 0.01 g de catalizador (1 g L^{-1}). Las suspensiones se agitaron en la oscuridad durante 1 h (para asegurar un equilibrio absorción/desorción del sustrato), se llevaron a cabo en atmósfera de oxígeno o nitrógeno, bajo radiación con $\lambda \sim 250 \text{ nm}$, $> 400 \text{ nm}$ y $> 500 \text{ nm}$. La formación del producto hidroxilado se monitoreó a $\lambda = 312 \text{ nm}$ por espectrofotometría de UV-Vis. (Ver curva de calibración apéndice 2)

La determinación de los posibles huecos fotogenerados en la banda de valencia del TiO_2 se realizó de la siguiente forma: 10 mL de una solución acuosa 4×10^{-3} M (0.04 mmol) de tiocionato de potasio y 0.01 g de catalizador (1 g L^{-1}) se irradiaron con $\lambda > 500 \text{ nm}$. La formación de los huecos en la banda de valencia del TiO_2 se determinó por la disminución de la concentración del ión tiocianato (SCN^-), el cual se cuantificó mediante la formación de un complejo coloreado por espectrofotometría de UV-Vis a una longitud máxima de 458 nm. El complejo de SCN^- se realizó mezclando una alícuota de 0.5 mL de la solución de SCN^- y 1.5 mL de un reactivo de hierro (que consta de: 0.1 mol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en una solución 0.5 mol L^{-1} de HClO_4) (ver apéndice 1a)⁷⁷. La formación de huecos en la banda de valencia del semiconductor se corroboró mediante la reacción de 10 mL de solución acuosa de yoduro de potasio 4×10^{-3} M (0.04 mmol) y 0.01 g de catalizador (1 g L^{-1}) irradiados con $\lambda > 500 \text{ nm}$. El seguimiento del I_2 generado se realizó por la formación de un complejo coloreado con una solución de almidón. La solución de almidón se preparó disolviendo 1 g de almidón en 10 mL de agua fría, la cual se adicionó lentamente a 200 mL de agua caliente. La solución se llevó a ebullición hasta ser traslúcida y después se enfrió a temperatura ambiente. La fracción sobrenadante de la solución de almidón se utilizó en los experimentos.

Determinación de I_2 . La cantidad de I_2 se determinó a establecidos intervalos de tiempo, se analizaron alícuotas de 1 mL por absorción UV/vis a 585 nm inmediatamente después de agregar 1 mL de una solución estándar de almidón, y se llevó a un volumen de 10 mL con agua destilada y desionizada. La velocidad de producción de I_2 se determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares establecidos. La figura D muestra la curva de calibración empleada para la determinación de la concentración de iones I_2 , empleando soluciones de la mezcla KI / I_2 .

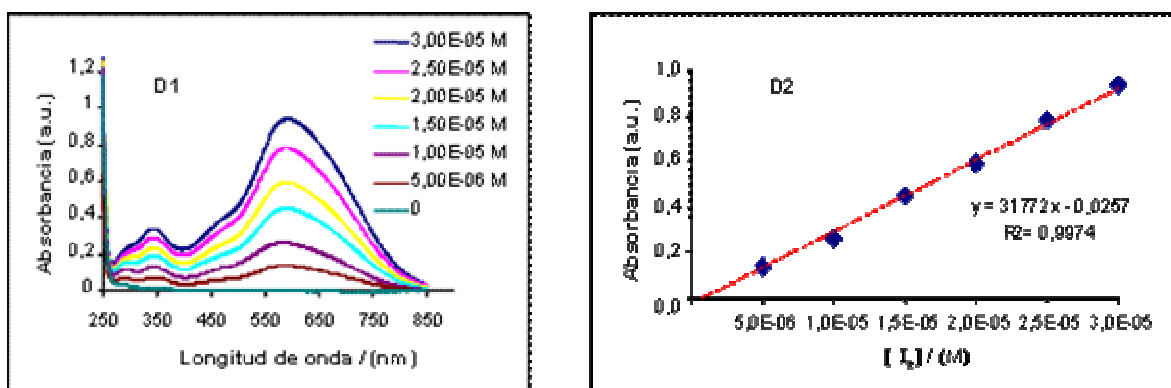


Figura D. C1 Espectro UV/vis de I_2 a diferentes concentraciones; λ_{\max} 585 nm. (D2) Curva de calibración de I_2 .

La cuantificación de especies fotoactivas generadas en la banda de conducción del TiO_2 se realizó adicionando a 10 mL de una solución compuesta de 1,2 mmol de H_2O_2 (0.12 M), y 0,04 mmol de la sal de sodio del ácido tereftálico ($4 \times 10^{-3} M$), 0.01 g de catalizador ($1 g L^{-1}$) y se irradió con $\lambda > 500 nm$ en ambiente de oxígeno y nitrógeno. La cantidad de H_2O_2 se determinó variando la concentración del peróxido entre 0.02 M (0.2 mmol) y 0.4 M (4 mmol) mediante la irradiación del sistema TcPcZn/ TiO_2 bajo atmósfera de oxígeno.

Todas las suspensiones del fotocatalizador se agitaron en la oscuridad durante 1 h (para asegurar un equilibrio absorción/desorción del sustrato empleado). Las reacciones se llevaron con atmósfera de O_2 y N_2 y bajo irradiación durante 1 h.

APÉNDICE 4

La determinación de la concentración de TcPcM y TcPcH₂ anclada sobre el TiO₂ se determinó por medio de una curva de calibración realizada a partir de las sensibilizador libres diluidas en H₂SO₄ concentrado. Las curvas de calibración para cada tetracarboxifalocianina se muestran en las figura E.

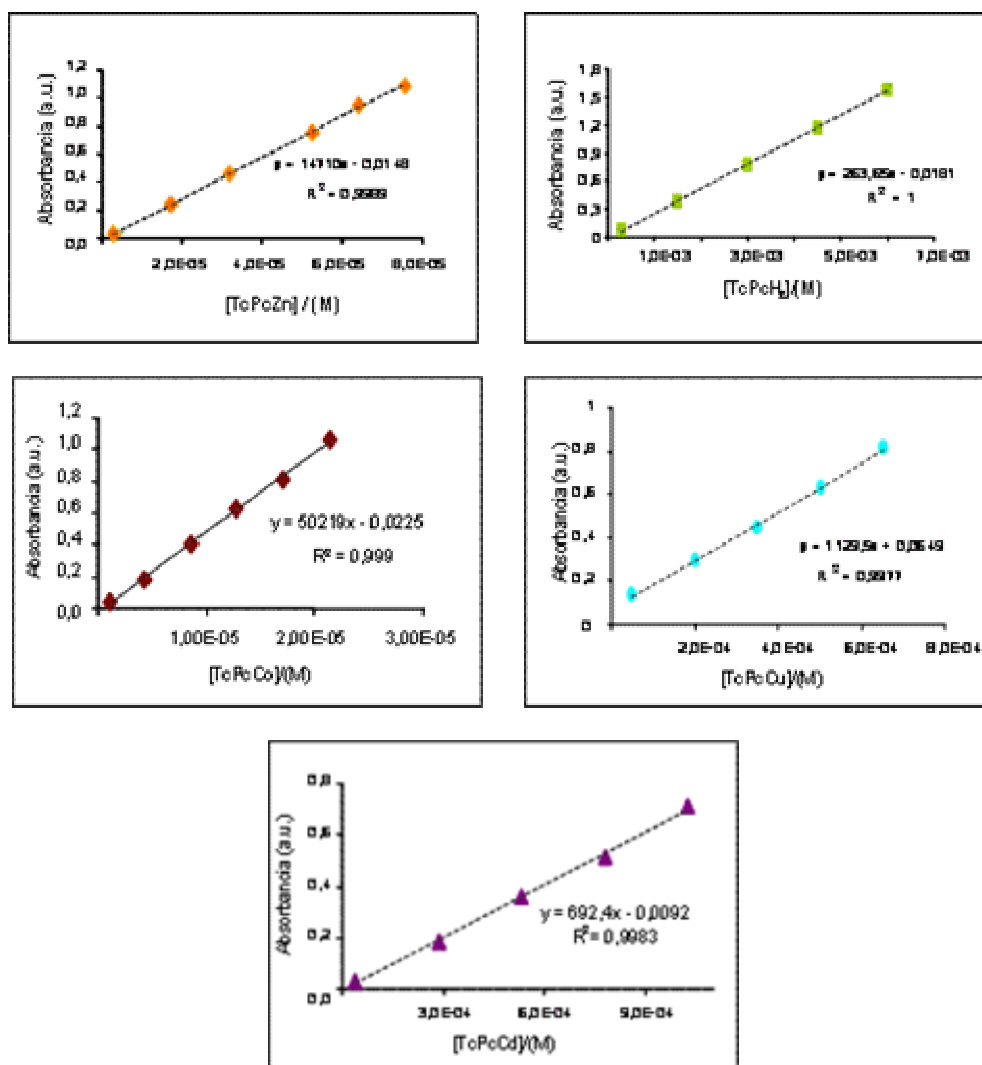


Figura E. Curvas de calibración de las TcPcM y TcPcH₂ en H₂SO₄ al 98 %.