



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

ESTUDIO DE LA SENSIBILIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON
TETRASULFOFTALOCIANINAS METÁLICAS ($\text{TiO}_2\text{-TSPcM}$, $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$)
EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CICLOHEXENO

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial
para optar por el título de Magister en Química.

Director:

Edgar Alberto Páez Mozo, Ph.D.

Codirector:

Dr. Fernando Martínez Ortega

Bucaramanga, 2005

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme una nueva oportunidad para vivir.

A los profesores Edgar Páez y Fernando Martínez por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo y sus apropiadas indicaciones.

A la UIS y COLCIENCIAS por el soporte económico.

Al profesor Ricardo Gómez (UAM-I) por ampliar mi visión sobre la catálisis heterogénea.

Al profesor Ramiro Martínez por la formación impartida en cinética química y sus acertadas recomendaciones para el desarrollo de éste trabajo.

A los profesores (Orlando Aya, Rafael Cabanzo, Arturo Plata, María del Carmen Lasprilla, Sonia Giraldo, Aristóbulo Centeno, Martha Niño, Cesar Sierra y Cristian Blanco), técnicos (Alejandro Torres, Javier Gaitán y Guillermo Acero), compañeros y amigos (Juan José Bravo, Zarith Pachón, Carlos Medina, Olger Mendoza y Fabián Castellanos) por su amable colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A mis padres y hermanos por su constante apoyo.

Y en especial a mi novia Adriana J. Becerra por sus brillantes comentarios y sugerencias.

*Dedicado a Frank Scaybber,
quien me ayudó a regresar a la vida y me enseñó que
siempre hay algo más allá de lo evidente.*

Este trabajo está inspirado en la obra del químico suizo Alfred Werner (1866-1919), quien en 1893 enunció la teoría de la coordinación o de las valencias residuales, basado en su trabajo de grado realizado a los 24 años de edad y apoyado en su tesis doctoral. Parte de su genialidad consistió en reinterpretar los resultados experimentales que otros científicos, como el químico danés Sophus Mads Jorgensen (1837-1914), habían obtenido. En 1913 le fue concedido el Premio Nóbel de Química “en reconocimiento a su trabajo sobre los enlaces de los átomos en las moléculas, gracias al cual se clarificaron investigaciones anteriores y se abrieron nuevos campos de investigación, especialmente en química inorgánica”.

*« Cuando se abran las puertas de la percepción, el hombre verá las cosas como son en realidad:
infinitas »*

William Blake

Tomado de Jim Morrison: Una plegaria americana y otros poemas (1970).

« Fácil era pero ninguno lo hizo »

Cristóbal Colón

Se cuenta que al regreso de su primer viaje muchas fiestas se obsequiaron a Colón; entre ellas un banquete ofrecido por el cardenal Pedro González de Mendoza. El Almirante ocupaba el primer lugar, y conversando durante la comida, uno de los comensales envidioso sostuvo que si él no hubiera descubierto aquella ruta al Nuevo Mundo, no habrían faltado hombres de talento y habilidad para ejecutar la misma empresa. A lo cual Colón contestó tomando un huevo duro e invitando a los presentes a que lo pararan sobre uno de sus extremos. El huevo dio vuelta a la mesa y nadie pudo conseguirlo. Cuando lo regresaron a Colón, éste lo golpeó sobre la mesa suavemente por su extremidad, logrando que se mantuviese derecho; entonces exclamó:

« Facile est inventis addere »

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	1
1. REVISIÓN TEÓRICA	2
1.1. FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS FOTOCATALÍTICOS	2
1.2. GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ESPECIES DE OXÍGENO ACTIVO	3
1.3. EL DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR	4
1.4. MODIFICACIONES DEL DIÓXIDO DE TITANIO	5
1.5. SENSIBILIZADORES TIPO FTALOCIANINA	7
1.6. SISTEMAS DIÓXIDO DE TITANIO-FTALOCIANINA	7
2. ANTECEDENTES	9
2.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	9
2.1.1. Preparación	9
2.1.2. Caracterización	10
2.2. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	10
2.2.1. Descripción del fotorreactor	10
2.2.2. Descripción de los experimentos	12
2.2.3. Metodología	12
2.2.4. Resultados	13
2.3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	14
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	15
3.1.1. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible	15
3.1.2. Análisis termogravimétrico	16
3.1.3. Microscopía electrónica de barrido	16
3.1.4. Microanálisis elemental por energías dispersivas de rayos X	16
3.1.5. Análisis textural	16
3.2. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	17

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	18
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	18
4.1.1. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible	18
4.1.2. Análisis termogravimétrico	20
4.1.3. Microscopía electrónica de barrido	21
4.1.4. Microanálisis elemental por energías dispersivas de rayos X	22
4.1.5. Análisis textural	23
4.2. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	24
5. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO	25
5.1. CÁLCULO DE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN	25
5.2. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN DE CICLOHEXENO CON TiO ₂	26
5.3. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN DE CICLOHEXENO CON TiO ₂ -TSPcM	28
5.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA CINÉTICA	29
5.5. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CONSTANTE REACCIÓN	32
6. PLANTEAMIENTO DE UN MECANISMO DE SENSIBILIZACIÓN	34
6.1. CONSIDERACIONES GENERALES	34
6.2. ASPECTOS ENERGÉTICOS	35
6.3. ESQUEMA DE REACCIONES	38
CONCLUSIONES	42
RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	52

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Conversión y selectividad alcanzadas en la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno, reportadas en el trabajo de grado.	13
Tabla 2. Picos de absorción VIS del TiO ₂ -TSPcM y las TSPcM.	19
Tabla 3. Porcentaje de muestra remanente obtenido por termogravimetría.	20
Tabla 4. Características texturales de los catalizadores.	23
Tabla 5. Conversión y selectividad alcanzadas en la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno.	24

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares para el oxígeno molecular (O_2), el anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y el oxígeno singulete (1O_2).	4
Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO_2 .	5
Figura 3. Partícula de TiO_2 con una molécula de TSPcM anclada por medio del 3-aminopropiltriethoxisilano (TiO_2 -TSPcM).	9
Figura 4. Representación esquemática del fotorreactor utilizado.	11
Figura 5. Espectros <i>UV-VIS DRS</i> de los fotocatalizadores sensibilizados TiO_2 -TSPcM.	18
Figura 6. Espectros <i>UV-VIS</i> de los sensibilizadores TSPcM (solución acuosa 1×10^{-5} M).	19
Figura 7. Imágenes <i>SEM</i> a 500 x. a) TiO_2 , b) TiO_2 -TSPcCo.	21
Figura 8. Imágenes <i>SEM</i> a 3000 x. a) TiO_2 , b) TiO_2 -TSPcCo.	21
Figura 9. Espectros <i>EDX</i> del TiO_2 y el TiO_2 -TSPcCo.	22
Figura 10. Influencia de la concentración inicial de ciclohexeno C_0 en la velocidad inicial de reacción r_0 .	26
Figura 11. Ajuste de los datos cinéticos al modelo de Langmuir-Hinshelwood linealizado.	27
Figura 12. Influencia de la temperatura T en la velocidad inicial de oxidación de ciclohexeno r_0 usando TiO_2 como fotocatalizador ($C_0 = 1$ M).	29
Figura 13. Influencia de la temperatura T sobre: a) la constante aparente de reacción k , b) la constante de adsorción de ciclohexeno K .	31
Figura 14. Diagrama de Arrhenius para la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno usando TiO_2 y TiO_2 -TSPcCo.	32
Figura 15. Aspectos energéticos del mecanismo de sensibilización del TiO_2 por las TSPcM y la generación de especies activas en su superficie.	37

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
Anexo 1. Método cromatográfico utilizado.	53
Anexo 2. Termogramas y resultados del análisis termogravimétrico.	56
Anexo 3. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno y resultados del análisis textural.	63

TÍTULO: ESTUDIO DE LA SENSIBILIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO CON TETRASULFOFTALOCIANINAS METÁLICAS (TiO₂-TSPcM, M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CICLOHEXENO*

Autor: PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés**

Palabras Claves: Fotocatálisis heterogénea; Dióxido de titanio; Fotosensibilización; Tetrasulfoftalocianinas metálicas; Oxidación selectiva; Ciclohexeno; Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood; Transferencia fotoinducida de electrones

Descripción o contenido: Este trabajo de investigación recoge, valida, complementa y profundiza el estudio realizado en el trabajo de grado "Oxidación fotocatalítica de ciclohexeno con oxígeno ambiental por óxido de titanio(IV) sensibilizado con tetrasulfoftalocianinas metálicas" y estuvo orientado a un mejor entendimiento del fenómeno fotocatalítico en los sistemas híbridos TiO₂-sensibilizador en fase orgánica.

Se realizó una caracterización complementaria de los fotocatalizadores TiO₂-TSPcM, M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), (0.77% en peso de TSPcM, equivalente a una relación molar de TiO₂:TSPcM = 1:6.4×10⁻⁴) por espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa, termogravimetría, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energías dispersivas de rayos X y adsorción/desorción de nitrógeno; así como también un estudio cinético de la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno usando el método de las velocidades iniciales y el modelo de Langmuir-Hinshelwood, y un análisis teórico de las propiedades fotofísicas y electroquímicas del TiO₂ y las TSPcMs.

Se analizó la influencia de la temperatura (en el rango de 283 a 343 K) sobre la constante aparente de reacción k y la constante de adsorción K , y se determinó el factor preexponencial A y la energía de activación E_a . Los resultados mostraron que la sensibilización incrementa únicamente la constante aparente de reacción k , específicamente el factor preexponencial A . Esto permitió, con ayuda de los potenciales redox reportados en la literatura, proponer un mecanismo satisfactorio para la sensibilización del TiO₂ con las TSPcMs y la oxidación fotocatalítica del ciclohexeno con estos materiales.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: PÁEZ MOZO, Edgar Alberto, Codirector: MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando

TITLE: STUDY OF TETRASULFOPHTHALOCYANINE-SENSITIZATION OF TITANIUM DIOXIDE (TiO₂-TSPcM, M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) IN THE PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF CYCLOHEXENE*

Author: PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés **

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; Titanium dioxide; Photosensitization; Metallic tetrasulfophthalocyanines; Selective oxidation; Cyclohexene; Langmuir-Hinshelwood kinetic model; Photoinduced electron transfer

Description or content: This research work collects, validates, complements and deepens on the study of the degree work "Photocatalytic oxidation of cyclohexene over phthalocyanine-modified titania-catalysts using molecular oxygen as an oxidant" and it was guided to a better understanding of the photocatalytic phenomenon in hybrid systems TiO₂-sensitizer in organic phase.

A complementary characterization of the photocatalysts TiO₂-TSPcM, M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), (0.77 wt. % of TSPcM, equivalent to a molar ratio of TiO₂:TSPcM = 1:6.4×10⁻⁴) was carried out by UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy, termogravimetry, scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy and nitrogen adsorption/desorption; as well as a kinetic study of the photocatalytic oxidation of cyclohexene by using the method of initial rates and the Langmuir-Hinshelwood model, and a theoretical analysis of the photophysical and electrochemical properties of TiO₂ and TSPcMs.

The influence of temperature (in the 283-343 K range) on the apparent reaction constant *k* and the adsorption constant *K* was analyzed, and the preexponential factor *A* and activation energy *E_a* were determined. The results show that the sensitization increases only the apparent reaction constant *k*, specifically the preexponential factor *A*. This allowed, with help of the redox potentials reported in the literature, to propose a satisfactory mechanism for the sensitization of the TiO₂ with the TSPcMs and the photocatalytic oxidation of cyclohexene with this materials.

* Research Work

** Faculty of Sciences, School of Chemistry, Director: PÁEZ MOZO, Edgar Alberto,
Co-director: MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando

INTRODUCCIÓN

En el trabajo de grado “Oxidación fotocatalítica de ciclohexeno con oxígeno ambiental por óxido de titanio(IV) sensibilizado con tetrasulfoftalocianinas metálicas” [1] se exploró experimentalmente la estrategia de sensibilización del TiO_2 con diferentes tetrasulfoftalocianinas metálicas (TSPcM, $M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$), buscando mejorar su actividad fotocatalítica en la oxidación del ciclohexeno. Como resultado se encontró un aumento semejante en la conversión con cualquiera de las TSPcMs ensayadas, sin que la selectividad se modificara.

Sin embargo, con respecto al papel del sensibilizador y al fenómeno fotocatalítico, quedaron planteadas las siguientes inquietudes:

¿Cuales son las especies de oxígeno activo que intervienen en la reacción fotocatalítica?

¿La oxidación del ciclohexeno ocurre en fase adsorbida o en fase homogénea?

¿Por qué la sensibilización del TiO_2 con cualquier TSPcM conduce al mismo incremento en la fotoactividad?

Para dar respuesta a estos interrogantes se realizó un estudio experimental sobre algunos aspectos cinéticos del proceso fotocatalítico, complementado por un profundo análisis teórico de las propiedades fotofísicas y electroquímicas del TiO_2 y las TSPcMs.

Los resultados permitieron establecer un modelo cinético para el proceso fotocatalítico y plantear un mecanismo satisfactorio para la sensibilización del TiO_2 con las TSPcMs y la oxidación fotocatalítica del ciclohexeno con estos materiales.

1. REVISIÓN TEÓRICA

1.1. FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

La oxidación de muchas moléculas orgánicas con oxígeno molecular es termodinámicamente permitida a temperatura ambiente y cinéticamente factible a través de catalizadores semiconductores excitados fotónicamente [2,3].

La fotocatalisis heterogénea se basa en la doble aptitud de los materiales semiconductores para absorber fotones y adsorber reactivos de manera simultánea. La excitación fotónica constituye el paso inicial de activación del catalizador. La energía del fotón es absorbida por el catalizador y no por los reactivos, a diferencia de un proceso fotoquímico en fase adsorbida [4].

Cuando un catalizador del tipo semiconductor (SC) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha de energía entre sus bandas, ocurre la absorción de estos fotones con la consecuente generación de pares electrón-hueco, electrones libres en la banda de conducción (e^-_{BC}) y fotohuecos en la banda de valencia (h^+_{BV}):



Simultáneamente, ocurre una adsorción espontánea de reactivos (líquidos o gaseosos) y de acuerdo a su potencial redox (o nivel de energía), se produce una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras o una transferencia de fotohuecos hacia las moléculas donoras:



En realidad la transferencia de fotohuecos corresponde a la transferencia de electrones desde las moléculas donoras hacia el semiconductor.

Posteriormente, cada ion reacciona para formar los intermedios y luego los productos finales.

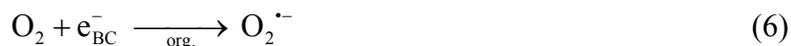
1.2. GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ESPECIES DE OXÍGENO ACTIVO

El estudio de los procesos fotocatalíticos se ha concentrado en sus aplicaciones ambientales¹, especialmente en la degradación fotocatalítica de contaminantes en fase acuosa [2-4], en tanto que sus aplicaciones en síntesis orgánica han recibido menor atención [1,5-20]. En ambos casos, las reacciones de oxidación han sido las más estudiadas, debido a la facilidad con que pueden generarse diferentes especies de oxígeno activo.

La formación de cada especie de oxígeno activo está limitada por el medio de reacción. Así, en fase acuosa pueden generarse el anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y el radical hidroxilo (HO^{\bullet}):



mientras en fase orgánica solamente puede generarse el anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$):



Aunque la formación del oxígeno singulete (1O_2) es termodinámicamente permitida a través de una segunda transferencia de electrones desde el anión radical superóxido:



tal proceso resulta estadísticamente poco probable [12].

En este trabajo, O_2 hace referencia al oxígeno molecular en su estado electrónico fundamental triplete ($O_2 (^3\Sigma_g^-)$) y 1O_2 denota al oxígeno molecular en su primer estado electrónico excitado singulete ($O_2 (^1\Delta_g)$).

En la Figura 1 se muestran los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares para el oxígeno molecular (O_2), el anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y el oxígeno singulete (1O_2).

¹ Una revisión reciente reporta más de 1200 referencias al respecto: D.M. Blake, Bibliography of Work on Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, NREL/TP-510-31319, National Renewable Energy Laboratory, Golden, (Colorado, USA), 2001.

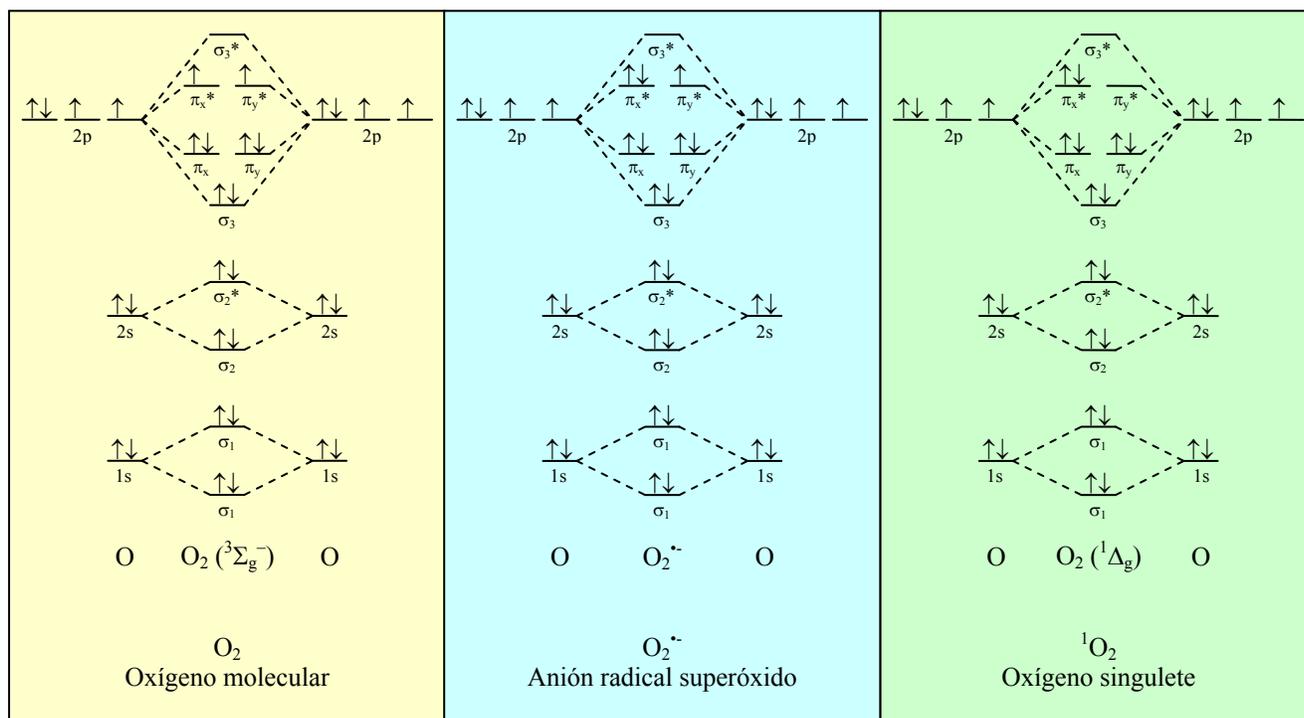


Figura 1. Diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares para el oxígeno molecular (O_2), el anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y el oxígeno singlete (1O_2).

1.3. EL DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR

El interés por las reacciones redox fotoinducidas sobre materiales semiconductores se debe a Fujishima y Honda [21], quienes en 1972 observaron que el agua podía dissociarse sobre un electrodo de TiO_2 cuando se le aplicaba un pequeño potencial eléctrico y el sistema era iluminado. Actualmente el dióxido de titanio sigue siendo el semiconductor más utilizado en aplicaciones fotocatalíticas debido a su notable fotoactividad, estabilidad, no toxicidad y bajo costo [22-30].

El TiO_2 existe principalmente en dos fases cristalinas, la anatasa y el rutilo. Sus estructuras contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados, y se muestran en la Figura 2 [3].

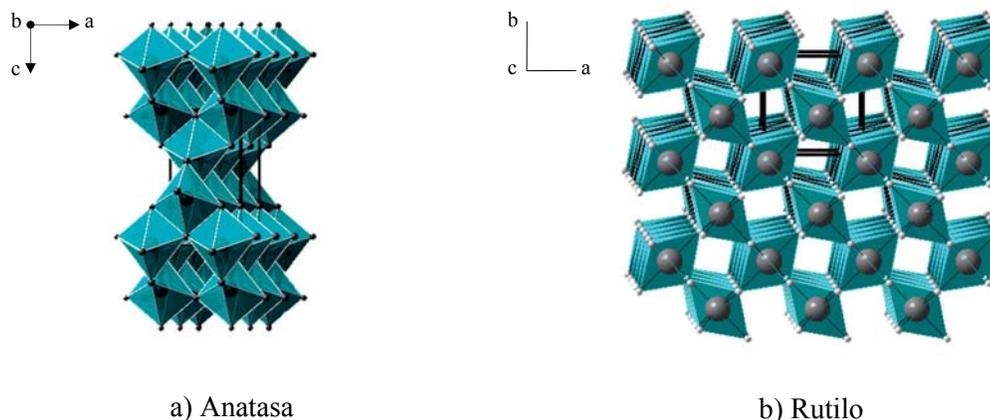


Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO_2 .

Aunque el rutilo es la fase más estable, la anatasa es la fase más activa pues presenta una mayor área superficial y una mayor densidad de sitios activos para la adsorción y la catálisis [4].

La forma comercial más popular de TiO_2 es producida por la compañía alemana Degussa bajo el nombre de P25, la cual contiene alrededor del 75% de anatasa y el 25% de rutilo. Ésta se caracteriza por su excelente fotoactividad [31,32].

Sin embargo, la aplicación del TiO_2 en procesos fotocatalíticos a gran escala esta limitada por la necesidad de radiación UV para su activación, debido a la amplia brecha entre sus bandas (3.23 eV para la fase anatasa). Esto dificulta el aprovechamiento de la radiación solar que es predominantemente visible (VIS, $\lambda \approx 400\text{-}700$ nm). Además presenta el inconveniente de la rápida recombinación de los pares electrón-hueco.

1.4. MODIFICACIONES DEL DIÓXIDO DE TITANIO

Diferentes modificaciones del TiO_2 se han ensayado en busca de un fotocatalizador más eficiente. Entre éstas se destacan la deposición de metales nobles, el dopaje con metales de transición y el anclaje de compuestos de coordinación [23].

La deposición de metales nobles (Pt, Au, Ag, Pd, Rh) en su superficie ha sido la estrategia más utilizada [33-39]. El contacto óhmico entre los depósitos metálicos y el TiO₂ genera un gradiente de potencial que atrae a los e⁻_{BC} hacia el metal y repele a los h⁺_{BV} en esta parte de la interfaz, proporcionando así la separación necesaria para retardar su recombinación (efecto Schottky) [40].

Si bien esta modificación ha resultado de gran utilidad para la oxidación avanzada cuando se desea producir CO₂, para la oxidación selectiva ha mostrado ser inadecuada, pues el depósito de metal noble promueve reacciones paralelas indeseadas [40]. Por otra parte, Herrmann y col. [14,15] encontraron que la actividad fotocatalítica del TiO₂ disminuye con el depósito de Pt en la oxidación selectiva de ciclohexano y otros hidrocarburos cíclicos, atribuyendo el hecho al desmejoramiento en la capacidad de fotoadsorción del O₂.

El dopaje del TiO₂ con metales de transición (Cr, Fe, V, Mo) también ha sido evaluado, ya que permite una reducción significativa de la brecha entre las bandas, por la introducción de niveles de energía localizados entre éstas [41-47]. Sin embargo, se ha reportado que en muchos casos este conduce a una disminución de la actividad fotocatalítica, pues modifica también otras propiedades físicas como el tiempo de vida media de los pares electrón-hueco y las características de adsorción.

El anclaje sobre el TiO₂ de compuestos de coordinación fotoactivos en el rango visible (porfirinas, ftalocianinas, antocianinas) ha permitido extender la respuesta del fotocatalizador a mayores longitudes de onda [48-52]. Estos compuestos, llamados sensibilizadores², se excitan al ser iluminados con determinada longitud de onda y en su proceso de relajación pueden transferir energía [53] o electrones [54] a las especies químicas circundantes.

Aunque la estrategia de sensibilización de los semiconductores empezó a estudiarse en los años 70's [55], el concepto generalizado de los sensibilizadores inyectando electrones en la banda de conducción del TiO₂ sólo fue introducido hasta en 1985 por Grätzel y col. [56]. En general, el progreso en la aplicación de ésta técnica ha sido bastante lento y el fenómeno de la transferencia interfacial de electrones aun está siendo revisado. Actualmente, este campo es objeto de intensa investigación pues ha demostrado ser una poderosa herramienta para la conversión de energía en celdas solares [57,58].

² **Sensibilizar:** FOT. Hacer sensible a la acción de la luz una superficie o materia. Tomado de: Diccionario Enciclopédico Planeta, Vol. 9, Planeta, Barcelona, 1984, p. 4358.

1.5. SENSIBILIZADORES TIPO FTALOCIANINA

Entre los sensibilizadores cabe señalar los complejos tipo ftalocianina, usados tradicionalmente como colorantes [59,60] y como catalizadores biomiméticos de oxidación [61-63]. En virtud de sus excelentes propiedades fotoquímicas [64,65], también han sido utilizados en su forma libre como fotocatalizadores de oxidación en fase homogénea [66] y en terapia fotodinámica [67].

En fase homogénea y bajo irradiación con luz visible, el mecanismo primario de acción de los complejos tipo ftalocianina consiste en un proceso de transferencia de energía hacia el O_2 que conduce a la generación del muy reactivo 1O_2 , capaz de oxidar directamente casi todos los compuestos orgánicos.

La eficiencia del proceso de transferencia de energía, y por tanto la generación de 1O_2 , se favorece con los largos tiempos de vida media del estado excitado triplete que experimentan las ftalocianinas sin metal central o con metal central diamagnético, como el Zn(II) ($\tau_{^3TSPcZn^*} = 245 \mu s$); a diferencia de las ftalocianinas con metal central paramagnético, como el Co(II), el Ni(II) y el Cu(II), que presentan estados excitados triplete de muy corta duración ($\tau_{^3TSPcCo^*} = 0.04 \mu s$) [68,69].

Aunque una transferencia fotoinducida de electrones entre las ftalocianinas y los substratos orgánicos también puede llevarse a cabo; en varios casos se ha demostrado que su influencia en la velocidad de oxidación es despreciable [70,71].

1.6. SISTEMAS DIÓXIDO DE TITANIO-FTALOCIANINA

En sistemas híbridos TiO_2 -sensibilizador adicionalmente es posible la transferencia interfacial de electrones entre el sensibilizador y el TiO_2 , aportando electrones libres a su banda de conducción (e^-_{BC}) [72].

Si bien el mecanismo de acción de los complejos tipo ftalocianina libres, en fase homogénea, se ha establecido satisfactoriamente, éste no ha sido convenientemente explicado en sistemas híbridos tipo TiO_2 -ftalocianina.

Los trabajos realizados hasta el momento [73-80] indican que es posible la sensibilización del TiO_2 con ftalocianinas no metálicas, con metal central diamagnético o con metal central paramagnético, contrariamente a lo observado con las ftalocianinas en fase homogénea.

Palmisano y col. (2003) [79] supusieron que el refuerzo en la actividad fotocatalítica del TiO_2 cuando éste es sensibilizado con ftalocianinas se debe a la generación de oxígeno singulete, mediante un mecanismo análogo al de las ftalocianinas en fase homogénea; sin embargo, sus esfuerzos por cuantificarlo resultaron infructuosos y no pudieron detectar la generación de $^1\text{O}_2$ en estos sistemas.

Iliev y col. (2003) [80] atribuyeron dicho refuerzo a la generación adicional de aniones radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) sobre el TiO_2 , debido a la transferencia de electrones desde la ftalocianina excitada hacia la banda de conducción del TiO_2 .

Este trabajo, dedicado en gran parte a analizar la influencia del metal central de las ftalocianinas en el incremento de la fotoactividad en sistemas TiO_2 -ftalocianina, ha permitido esclarecer el mecanismo de sensibilización del TiO_2 con estos complejos³ y ha dado nuevas luces para el entendimiento de la oxidación fotocatalítica del ciclohexeno con estos materiales⁴.

³ El término mecanismo de sensibilización se reserva para describir el *proceso fotofísico* por el cual una entidad molecular denominada *fotosensibilizador*, en un estado excitado como resultado de la *absorción* previa de radiación, se desactiva a un estado de menor energía, mediante la transferencia de energía o de electrones a una segunda entidad molecular que pasa a un estado de mayor energía [81].

⁴ La distinción entre sensibilización y catálisis (interacción fisicoquímica del sustrato con el catalizador y el medio de reacción) juega un papel central en la fotoquímica molecular moderna [82].

2. ANTECEDENTES

En el trabajo de grado [1] se evaluó la estrategia de sensibilización del TiO_2 con diferentes tetrasulfoftalocianinas metálicas (TSPcM, $M = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Cu(II) , Zn(II)) en la oxidación del ciclohexeno. A continuación se presenta un resumen de los principales tópicos del citado trabajo.

2.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

2.1.1. Preparación

En la preparación de los catalizadores TiO_2 -TSPcM se emplearon TiO_2 (Degussa P25), TSPcNi y TSPcCu (Aldrich), y TSPcCo y TSPcZn preparadas en el laboratorio por el método de Weber y Busch [83]. El anclaje se realizó por medio del 3-aminopropiltriétoxissilano (Aldrich) de acuerdo al método descrito por Hoffmann y col. [73], como se muestra en la Figura 3.

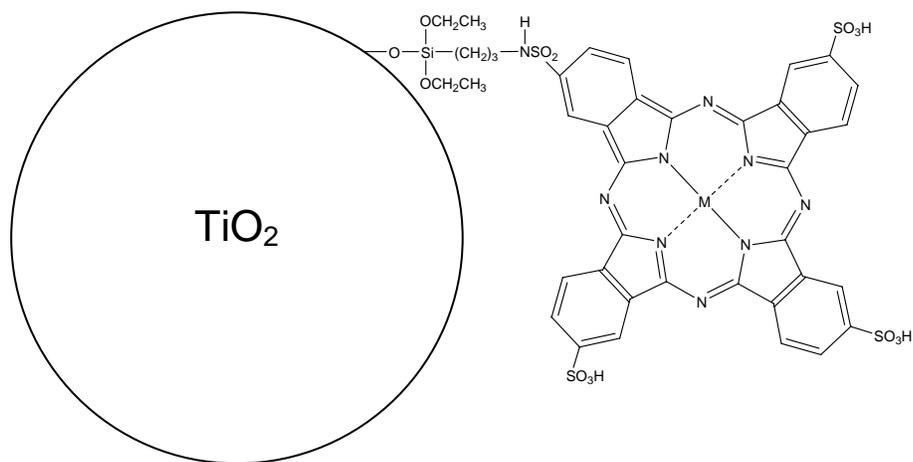


Figura 3. Partícula de TiO_2 con una molécula de TSPcM anclada por medio del 3-aminopropiltriétoxissilano (TiO_2 -TSPcM).

2.1.2. Caracterización

La preparación de la TSPcCo y la TSPcZn fue confirmada por espectroscopia UV-VIS y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (*FTIR, Fourier Transform InfraRed spectroscopy*).

Los catalizadores TiO₂-TSPcM fueron analizados por difracción de rayos X (*XRD, X-Ray Diffraction*), espectroscopía de absorción atómica (*AA, Atomic Absorption spectroscopy*) y *FTIR*.

Los difractogramas *XRD* mostraron que tras la sensibilización del TiO₂ se mantuvo la abundancia relativa de las fases anatasa (73.29%) y rutilo (26.71%), y se produjo una pequeña pérdida en la cristalinidad.

La cantidad de TSPcM anclada al TiO₂ se determinó por *AA* cuantificando el contenido de metal M. Este análisis reveló contenidos similares de TSPcM (aprox. 0.77% en peso) en todas la muestras, equivalente a una relación molar TiO₂ : TSPcM = 1 : 6.4×10⁻⁴.

Los espectros *FTIR* no permitieron comprobar que las especies metálicas cuantificadas por *AA* corresponden a TSPcM en la superficie del TiO₂.

2.2. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.2.1. Descripción del fotorreactor

El fotorreactor *batch* que fue utilizado consiste en un vaso cilíndrico de vidrio Pyrex de 90 mL, equipado con una chaqueta refrigerante y con una ventana óptica en el fondo de 4 cm de diámetro por donde ingresa la radiación proveniente de la lámpara.

Cuatro lámparas con diferentes especificaciones fueron empleadas: una lámpara de mercurio de alta presión que emite radiación UV-VIS (General Electric 125 W) y tres lámparas halógenas que emiten solamente radiación VIS (Lamo 50 W, Lamo 75 W o Apollo Projection Lamp 300 W). El espectro de emisión de cada lámpara se registró fotográficamente con un espectrógrafo Jarrell-Ash (3.4 m Ebert) en una película de Kodak (ASA 400).

Una celda de agua circulante de 2.2 cm de espesor fue empleada para absorber la radiación infrarroja generada por la lámpara y facilitar la operación en condiciones isotérmicas.

Un filtro fotográfico (Vivitar) fue utilizado para suprimir la radiación con $\lambda < 380$ nm y evitar reacciones fotoquímicas paralelas.

Un agitador mecánico (Heidolph) equipado con un propulsor de tres paletas de vidrio fue usado para suspender el catalizador y airear la solución. La velocidad de agitación fue monitoreada con un tacómetro de contacto (Cole Parmer).

En la Figura 4 se muestra una representación esquemática del fotorreactor utilizado.

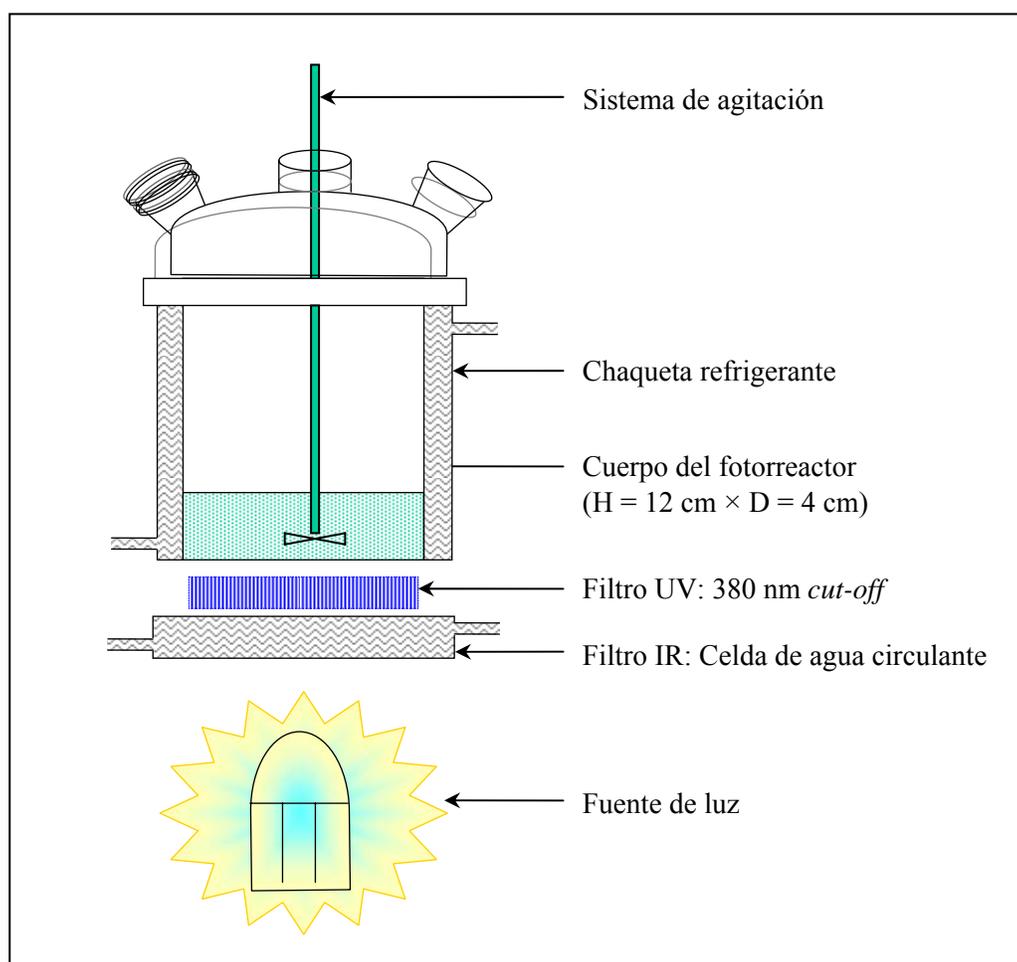


Figura 4. Representación esquemática del fotorreactor utilizado.

2.2.2. Descripción de los experimentos

Inicialmente el fotorreactor fue cargado con 10 mL de carga de ciclohexeno y una cantidad determinada de catalizador. La mezcla fue agitada con una velocidad de 350 rpm para garantizar la suspensión homogénea del catalizador y la saturación de la solución con oxígeno. La agitación se mantuvo por 1 h en la oscuridad, buscando minimizar los efectos difusionales de los reactivos antes de iniciar la reacción. La lámpara se encendió 15 min antes de iluminar el fotorreactor para lograr previamente su estabilización. La reacción fotocatalítica se siguió por 3 h a una temperatura de 25°C. El control de la temperatura se realizó con la chaqueta refrigerante, mediante la continua circulación de agua a temperatura ambiente.

Para cada una de las lámparas, el flujo radiante al interior del reactor fue determinado con un medidor de potencia óptica, equipado solamente con un detector VIS (400-1100 nm).

Los productos mayoritarios de oxidación fueron identificados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (*GC-MS, Gas Chromatography - Mass Spectrometry*) y cuantificados por cromatografía de gases (*GC, Gas Chromatography*) con base en sus tiempos de retención, utilizando tolueno (J.T. Baker) al 1% en peso como estándar interno.

2.2.3. Metodología

Se realizó un conjunto sistemático de experimentos preliminares para determinar las mejores condiciones para la oxidación fotocatalítica del ciclohexeno con TiO_2 .

Para determinar la cantidad de catalizador más adecuada para la reacción fotocatalítica, se realizó una serie de experimentos variando la masa de catalizador en una carga de ciclohexeno puro (Merck, estabilizado con 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol al 0.01%), y se cuantificó la conversión al cabo de 3 h. La cantidad más adecuada de catalizador resultó ser 70 mg.

Esta serie de experimentos se repitió usando las cuatro lámparas disponibles. Las conversiones más altas se obtuvieron utilizando la lámpara de mercurio de alta presión.

Para determinar la concentración de ciclohexeno apropiada para la obtención de productos de oxidación selectiva, se realizó una serie de experimentos variando la concentración del ciclohexeno en la carga reaccionante y después de 3 h de reacción se cuantificó la selectividad. Como solvente se utilizó acetonitrilo (EM Science, grado HPLC). Estos ensayos mostraron que con concentraciones de ciclohexeno superiores a 0.4 M se generan tres productos de oxidación selectiva (2-ciclohexen-1-ona, 2-ciclohexen-1-ol y epoxiciclohexano) y uno más por el acoplamiento de dos radicales ciclohexenilo (bi-2-ciclohexen-1-ilo); mientras que con concentraciones inferiores a 0.4 M sólo se generan los productos de oxidación selectiva.

El efecto de la concentración del oxígeno disuelto se estudió mediante una serie de experimentos en los cuales aire fue burbujado, a diferentes velocidades, en la carga líquida durante la reacción. Como no se encontraron diferencias apreciables en la conversión ni en la selectividad, se trabajó con el supuesto que el sistema opera a condiciones de saturación de oxígeno.

Finalmente, en las mejores condiciones de reacción, se evaluó la influencia de la sensibilización del TiO₂ con TSPcM.

2.2.4. Resultados

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la oxidación fotocatalítica del ciclohexeno (0.4 M en acetonitrilo) utilizando los catalizadores de TiO₂ sensibilizados con TSPcMs.

Tabla 1. Conversión y selectividad alcanzadas en la oxidación fotocatalítica del ciclohexeno, reportadas en el trabajo de grado [1].

Fotocatalizador	Conversión [%]	Selectividad [%]		
		2-ciclohexen-1-ona	2-ciclohexen-1-ol	Epoxiciclohexano
TiO ₂	13.13	57.64	27.49	14.87
TiO ₂ -TSPcCo	20.65	58.87	31.92	9.21
TiO ₂ -TSPcNi	21.21	57.75	32.23	10.02
TiO ₂ -TSPcCu	21.40	56.69	33.33	9.98
TiO ₂ -TSPcZn	20.09	56.23	32.45	11.32
TiO ₂ -TSPcM	20.84	57.39	32.48	10.13

2.3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La sensibilización del TiO₂ con cualquier TSPcM incrementó 1.6 veces la conversión de ciclohexeno sin que la selectividad se modificara.

Se recomendó una caracterización complementaria de los catalizadores, la verificación de los resultados experimentales y un estudio más profundo del fenómeno fotocatalítico en este tipo de sistemas.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se realizó una caracterización complementaria de los catalizadores TiO₂-TSPcM preparados en el trabajo de grado [1] para garantizar la comparación de los resultados catalíticos obtenidos con cada uno de ellos. La caracterización adicional brindó además algunas pautas para la interpretación de los resultados y el entendimiento del fenómeno fotocatalítico.

La espectroscopia UV-VIS de reflectancia difusa se utilizó para comprobar la presencia de las TSPcMs en los catalizadores TiO₂-TSPcM.

El análisis termogravimétrico se realizó para comprobar que las mismas cantidades de TSPcMs se encontraban presentes en cada uno de los materiales preparados.

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para inspeccionar los cambios morfológicos en el catalizador debidos al anclaje de las TSPcMs.

El microanálisis elemental por energías dispersivas de rayos X se realizó para confirmar la presencia de las TSPcMs en la superficie del TiO₂.

El análisis textural se realizó para determinar la variación del área específica del catalizador por el anclaje de las TSPcMs.

3.1.1. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible

Los espectros de reflectancia difusa UV-VIS (*UV-VIS DRS*, *UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy*) de los sólidos TiO₂-TSPcM, se registraron en el rango comprendido entre 190 y 900 nm con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 4B equipado con una esfera de la integración, utilizando MgO como referencia (100% reflectancia).

3.1.2. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (*TGA, Thermo-Gravimetric Analysis*) de los materiales TiO₂-TSPcM se realizó en una balanza termogravimétrica TA Instruments 2050 en atmósfera inerte (bajo un flujo de nitrógeno continuo) desde 298 hasta 973 K, con una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

3.1.3. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (*SEM, Scanning Electron Microscopy*) se tomaron con un microscopio electrónico LEO 1450 VP a 20 kV utilizando electrones secundarios. Las muestras se recubrieron con oro de 24 kilates mediante deposición por *sputtering* y fueron analizadas en alto vacío (10^{-6} Torr).

3.1.4. Microanálisis elemental por energías dispersivas de rayos X

Se realizó un microanálisis elemental de los catalizadores por energías dispersivas de rayos X (*EDX, Energy Dispersive X-ray microanalysis*) con un analizador EDAX-CDU (detector LEAP) acoplado al microscopio electrónico.

3.1.5. Análisis textural

Se realizaron experimentos de adsorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) usando un equipo Micromeritics ASAP 2000 (técnica volumétrica estática). El área superficial específica de los catalizadores se determinó por el método multipunto de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [84] a partir de la isoterma de adsorción. El volumen total de poros y el diámetro promedio de poro se calcularon por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [85] usando los datos de adsorción y desorción. Las muestras, de aproximadamente 100 mg, fueron previamente desgasificadas a 378 K y 10^{-4} Torr durante 12 h.

3.2. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se repitió la evaluación de los catalizadores TiO_2 -TSPcM en la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno, bajo las mismas condiciones empleadas en el trabajo de grado [1] (ver sección 2.2.2), con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados.

Para el estudio cinético del proceso se realizaron experimentos variando la concentración de ciclohexeno (Merck) en acetonitrilo (J.T. Baker) desde 0.1 M hasta 1 M, correspondiente a la máxima solubilidad de ciclohexeno en acetonitrilo. Los reactivos fueron empleados tal y como fueron recibidos sin ninguna purificación adicional. Se siguió la misma metodología descrita en los antecedentes (ver sección 2.2.3). Se tomaron pequeñas alícuotas de la carga reaccionante cada 5 min. La conversión de ciclohexeno fue cuantificada por GC en un equipo Hewlett-Packard 6890, equipado con un detector de ionización de llama (*FID, Flame Ionization Detector*) y con una columna HP-5 (30 m \times 0.32 mm, 0.25 μm), utilizando tolueno (J.T. Baker) al 1% en peso como estándar interno. En el Anexo 1 se incluye el método cromatográfico utilizado.

Para analizar la influencia de la temperatura, los experimentos se repitieron a diferentes temperaturas (283, 298, 313, 328 y 343 K) con ayuda de un baño termostático Lauda KS-20.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible

En la Figura 5 se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible de los sólidos preparados. Se incluye el espectro del TiO_2 como referencia.

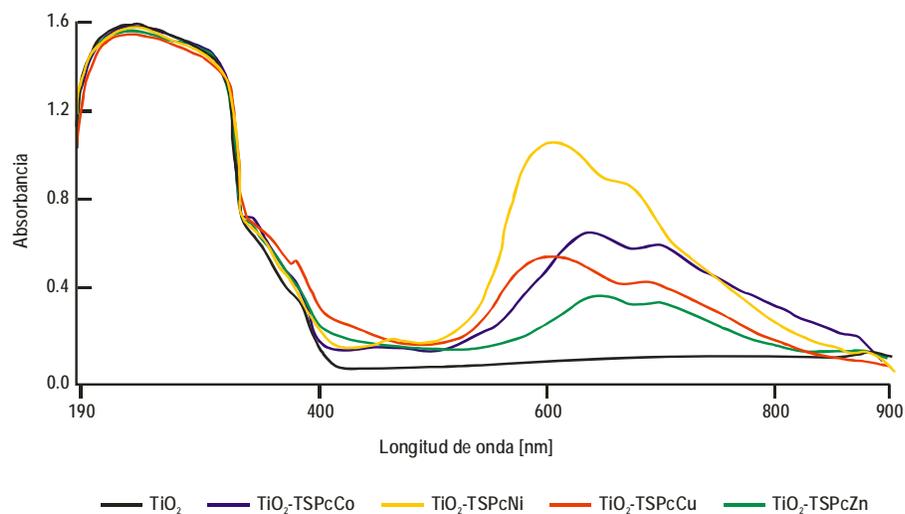


Figura 5. Espectros *UV-VIS DRS* de los fotocatalizadores sensibilizados $\text{TiO}_2\text{-TSPcM}$.

Todos los materiales presentan las mismas características de absorción en la región UV. Las muestras de $\text{TiO}_2\text{-TSPcM}$ exhiben adicionalmente bandas de absorción en la región VIS. El TiO_2 no presenta absorción de radiación VIS. El salto alrededor de los 340 nm se debe al cambio automático de lámparas en el espectrómetro (lámpara VIS de tungsteno por lámpara UV de deuterio).

Cabe destacar que estos espectros son muy similares a los espectros de absorción UV-VIS de las TSPcM en solución acuosa (1×10^{-5} M), que fueron reportados en el trabajo de grado [1] y se muestran a continuación en la Figura 6.

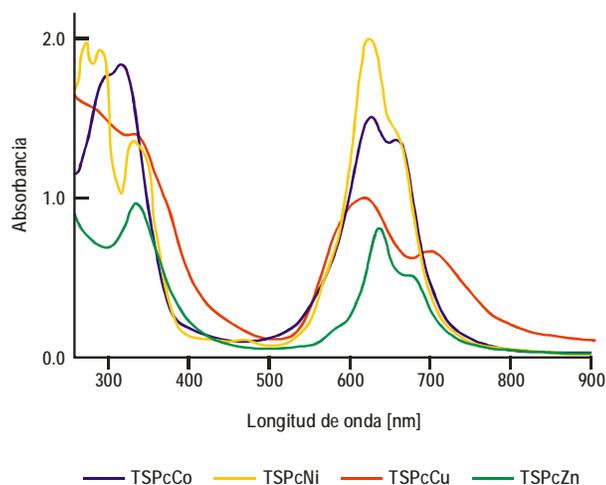


Figura 6. Espectros UV-VIS de los sensibilizadores TSPcM (solución acuosa 1×10^{-5} M).

Nótese en las dos figuras anteriores la aparición de la banda Q de las TSPcM, entre 600 y 700 nm, que comprueba la presencia de las TSPcM en los catalizadores TiO_2 -TSPcM. En la Tabla 2 se indican los picos de absorción en la región VIS para las muestras de TiO_2 -TSPcM y TSPcM.

Tabla 2. Picos de absorción VIS del TiO_2 -TSPcM y las TSPcM.

TiO_2 -TSPcM	Picos de absorción* [nm]	TSPcM	Picos de absorción† [nm]
TiO_2 -TSPcCo	635, 701	TSPcCo	631, 667
TiO_2 -TSPcNi	607, 677	TSPcNi	628, 662
TiO_2 -TSPcCu	604, 689	TSPcCu	622, 704
TiO_2 -TSPcZn	642, 699	TSPcZn	641, 683

* Valores tomados de los espectros de reflectancia difusa UV-VIS.

† Valores tomados de los espectros de absorción UV-VIS en solución acuosa.

Estos valores muestran una buena concordancia con los reportados por Lever para las respectivas ftalocianinas metálicas (PcMs) [86].

4.1.2. Análisis termogravimétrico

En el Anexo 2 se incluyen los termogramas obtenidos para las muestras de TiO_2 , TiO_2 -silano, TiO_2 -TSPcCo, TiO_2 -TSPcNi, TiO_2 -TSPcCu y TiO_2 -TSPcZn.

Obsérvese la diferencia en la forma de los termogramas correspondientes al TiO_2 y las muestras de TiO_2 -TSPcM, una buena evidencia de la presencia de las TSPcM.

En la Tabla 3 se indican los valores obtenidos para el porcentaje de muestra remanente después del tratamiento a 973 K.

Tabla 3. Porcentaje de muestra remanente obtenido por termogravimetría.

Muestra	Residuo a 973 K [%]
TiO_2	98.26
TiO_2 -silano	96.32
TiO_2 -TSPcCo	95.63
TiO_2 -TSPcNi	95.59
TiO_2 -TSPcCu	95.63
TiO_2 -TSPcZn	95.54
TiO_2 -TSPcM	95.60

Se observó una pérdida de peso promedio de 0.72% en las muestras TiO_2 -TSPcM con respecto a la muestra de TiO_2 -silano, la cual se atribuye a la descomposición de las TSPcM. No se descarta la formación de óxidos metálicos.

Los resultados indican que todas las TSPcM fueron ancladas al TiO_2 en la misma proporción; en concordancia con los resultados obtenidos por absorción atómica en el trabajo de grado [1] (aprox. 0.77% en peso).

4.1.4. Microanálisis elemental por energías dispersivas de rayos X

En la Figura 9 se muestra de manera superpuesta los espectros *EDX* del TiO_2 (contorno negro) y el TiO_2 -TSPcCo (relleno rojo).

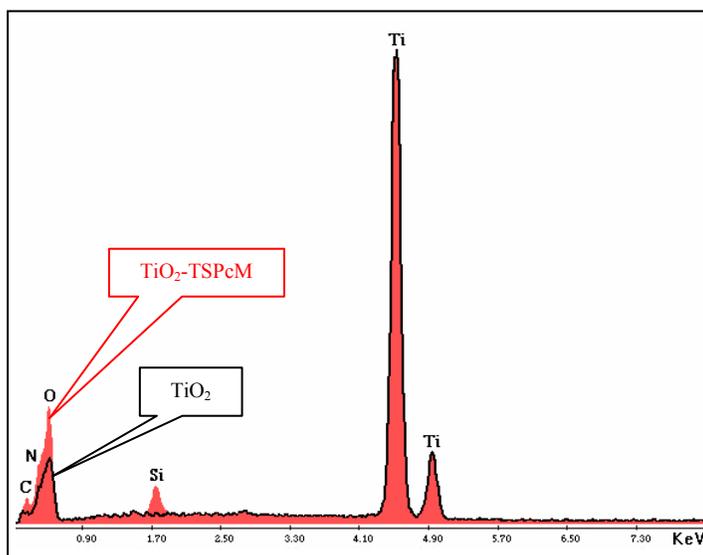


Figura 9. Espectros *EDX* del TiO_2 y del TiO_2 -TSPcCo.

En el espectro del TiO_2 se observa únicamente las líneas K [en KeV] del Ti: α (4.51), β (4.93) y el O (0.525). En el espectro del TiO_2 -TSPcCo se observa un crecimiento de la línea del O y adicionalmente las líneas K [en KeV] del C (0.277), N (0.392) y Si (1.740); no se observan las líneas correspondientes al S (2.307) y al Co (6.929) debido a su baja concentración.

El microanálisis *EDX* es una técnica de caracterización superficial capaz de detectar todos los elementos desde el carbono hasta el uranio, con un límite de detección de aproximadamente 0.5% en peso para la mayoría de los elementos. El análisis elemental había revelado un contenido del 0.77% en peso de TSPcCo en toda la masa del catalizador, equivalente al 0.1% en peso de S y el 0.05% en peso de Co; y aunque estos porcentajes deben aumentar cuando se examina únicamente la superficie de los materiales (pues el anclaje de las TSPcM se realiza en la superficie del TiO_2), los resultados indican que no alcanzan a superar el límite de detección del microanálisis *EDX*. Por lo tanto, queda en evidencia el bajo contenido de TSPcM en los catalizadores.

4.1.5. Análisis textural

En el Anexo 3 se incluyen las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-TSPcCo}$, $\text{TiO}_2\text{-TSPcNi}$, $\text{TiO}_2\text{-TSPcCu}$ y $\text{TiO}_2\text{-TSPcZn}$, y sus correspondientes reportes del área superficial específica, el volumen total de poros y el diámetro promedio de poro.

La isoterma tipo II, obtenida en todos los casos, indica que los materiales no presentan microporos ni mesoporos y la histéresis tipo H1 sugiere que los sólidos están formados por agregados (consolidados) o aglomerados (sin consolidar) de partículas esféricas, con canales aproximadamente cilíndricos [87]. En la Tabla 4 se resume los valores obtenidos para el área superficial específica (BET), el volumen total de poros (BJH) y el diámetro promedio de poro (BJH) de cada una de las muestras.

Tabla 4. Características texturales de los catalizadores.

Muestra	Área superficial específica (BET) [m ² /g]	Volumen total de poros (BJH) [cm ³ /g]	Diámetro promedio de los poros (BJH) [Å]
TiO_2	51.06	0.139	146.06
$\text{TiO}_2\text{-TSPcCo}$	55.48	0.251	227.68
$\text{TiO}_2\text{-TSPcNi}$	54.25	0.231	160.30
$\text{TiO}_2\text{-TSPcCu}$	52.38	0.265	195.32
$\text{TiO}_2\text{-TSPcZn}$	54.98	0.308	217.33

Nótese que el área superficial de los fotocatalizadores no cambia significativamente con la sensibilización.

El análisis elemental había revelado un contenido del 0.77% en peso de TSPcCo en el catalizador $\text{TiO}_2\text{-TSPcCo}$, equivalente a una relación molar $\text{TiO}_2\text{:TSPcCo}$ de $1:6.4 \times 10^{-4}$. El cubrimiento superficial máximo calculado a partir de esta relación, con base en el área superficial del TiO_2 (51 m²/g) y suponiendo que la TSPcCo esta anclada en forma paralela a la superficie, ocupando un área de 400 Å² por molécula, es del 38%. Por lo tanto, queda en evidencia que el cubrimiento superficial es bastante menor que una monocapa y en consecuencia la mayor parte de la superficie del TiO_2 quedará disponible en los fotocatalizadores sensibilizados.

4.2. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la oxidación fotocatalítica del ciclohexeno (0.4 M en acetonitrilo) utilizando los catalizadores de TiO₂ sensibilizados con TSPcMs (70 mg de catalizador) a temperatura ambiente (298 K) al cabo de 3 h.

Tabla 5. Conversión y selectividad alcanzadas en la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno.

Fotocatalizador	Conversión [%]	Selectividad [%]			
		2-ciclohexen-1-ona	2-ciclohexen-1-ol	Epoxiciclohexano	N.I.*
TiO ₂	13.1	57.5	27.9	13.1	1.5
TiO ₂ -TSPcCo	20.9	57.8	30.1	9.6	2.5
TiO ₂ -TSPcNi	21.1	56.9	30.3	10.1	2.7
TiO ₂ -TSPcCu	21.4	56.1	31.0	10.1	2.8
TiO ₂ -TSPcZn	20.5	55.9	30.9	10.8	2.4
TiO ₂ -TSPcM	21.0	56.7	30.5	10.1	2.6

* N.I. hace referencia a los productos no identificados por GC y los valores que se indican en esta columna fueron calculados a partir del balance de materia.

La sensibilización del TiO₂ con cualquier TSPcM condujo aproximadamente al mismo aumento en la conversión, ésta se incrementó 1.6 veces.

En ninguno de los casos la sensibilización del TiO₂ implicó cambios significativos en la selectividad de la reacción.

La pequeña disminución en la selectividad hacia la producción de epoxiciclohexano (3.0%), el producto de la oxidación más suave, con los catalizadores TiO₂-TSPcM, puede interpretarse como un ligero aumento en la actividad con la sensibilización.

5. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO

5.1. CÁLCULO DE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN

A partir de los datos de concentración de ciclohexeno en la carga reaccionante medidos a diferentes tiempos de reacción, se calcularon por el método diferencial⁵ las velocidades iniciales de reacción, para cada uno de los experimentos a partir de las distintas concentraciones iniciales, utilizando las pendientes de las curvas concentración vs. tiempo, de acuerdo a [88]:

$$r_0 = \left. \frac{-dC}{dt} \right|_{t=0} \quad (8)$$

Se decidió trabajar con las velocidades iniciales pues al principio de la reacción se puede tener la certeza de lo que hay presente en el sistema reaccionante; por el contrario, en etapas posteriores pueden aparecer productos intermedios o presentarse conversiones entre los productos que interfieran el curso de la reacción.

La determinación exacta de las pendientes presenta algunas dificultades prácticas, que pueden resolverse haciendo uso de los métodos numéricos. En el presente trabajo éstas se calcularon por el método de las diferencias finitas, utilizando los tres primeros puntos (t_0, C_0) , (t_1, C_1) , (t_2, C_2) ; cuyas abscisas equidistan h ($h = t_2 - t_1 = t_1 - t_0 = 5$ min), mediante la siguiente ecuación en función de sus ordenadas [89]:

$$\left. \frac{-dC}{dt} \right|_{t=0} = \frac{-3C_0 + 4C_1 - C_2}{2h} \quad (9)$$

⁵ El método diferencial se debe a Jacobus Henricus van't Hoff (Holanda, 1852-1911), J.H. van't Hoff, Etudes de Dynamique Chimique, F. Muller, Ámsterdam, 1884, p. 87, quien fuera el primer galardonado con el Premio Nobel de Química en 1901 “en reconocimiento a los extraordinarios servicios que él prestó mediante el descubrimiento de las leyes sobre dinámica química y la presión osmótica en las soluciones”.

5.2. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN DE CICLOHEXENO CON TiO₂

La variación de la velocidad inicial de reacción r_0 calculada en función de la concentración inicial de ciclohexeno C_0 utilizando TiO₂ como catalizador se presenta en la Figura 10.

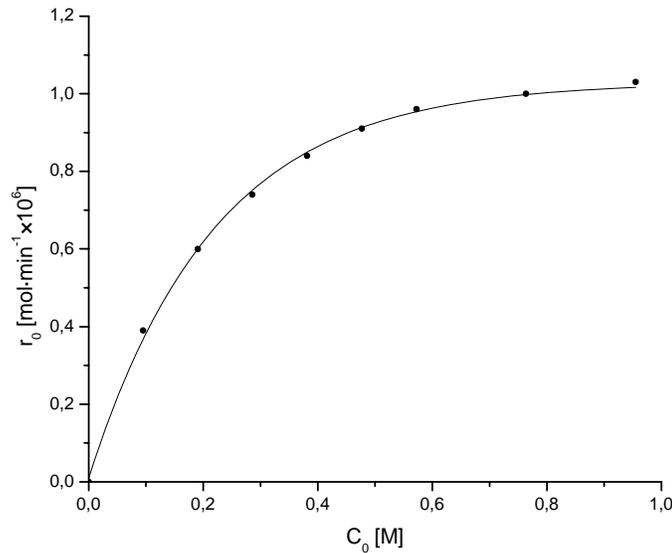


Figura 10. Influencia de la concentración inicial de ciclohexeno C_0 en la velocidad inicial de reacción r_0 .⁶

La curva obtenida tiene la forma de una isoterma de Langmuir⁷ y los datos cinéticos se ajustan a un modelo Langmuir-Hinshelwood⁸ de la forma:

$$r_0 = \frac{kKC_0}{1 + KC_0} \quad (10)$$

en donde k es la constante aparente de reacción y K es la constante de adsorción del ciclohexeno.

⁶ Las unidades con que se acostumbra a denotar la velocidad inicial de reacción r_0 en un proceso catalítico convencional son [mol·g de catalizador⁻¹·min⁻¹]. En un proceso fotocatalítico se debe incluir además la magnitud [einsteins] para indicar el número de moles de fotones responsables de la activación de los sitios activos. Teniendo en cuenta que en este trabajo todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando la misma masa de catalizador y bajo las mismas condiciones de radiación, se han elegido por simplicidad como unidades de r_0 [=] mol·min⁻¹.

⁷ Irving Langmuir (Estados Unidos, 1881-1957). Ingeniero metalúrgico fundador de la fisicoquímica de superficies y considerado el padre de la catálisis heterogénea. Recibió el Premio Nobel de Química en 1932 “por sus descubrimientos e investigaciones en química de superficies”.

⁸ Sir Cyril Norman Hinshelwood (Reino Unido, 1897-1967). Recibió el Premio Nobel de Química en 1956, conjuntamente con Nikolay Nikolaevich Semenov (Unión Soviética, 1896-1986), “por sus investigaciones en el mecanismo de las reacciones químicas”.

La correspondencia entre la curva de la Figura 10 y el modelo de Langmuir-Hinshelwood fue confirmada mediante la transformación de los datos cinéticos y el ajuste lineal a la ecuación correspondiente:

$$r_0^{-1} = \frac{1}{kK}(C_0^{-1}) + \frac{1}{k} \quad (11)$$

como se muestra a continuación en la Figura 11, obteniéndose un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9988$.

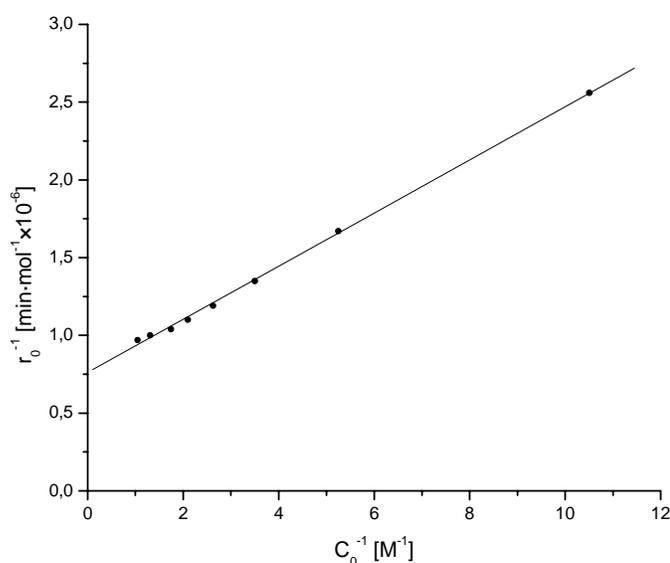


Figura 11. Ajuste de los datos cinéticos al modelo de Langmuir-Hinshelwood linealizado.

Este resultado constituye un excelente criterio para afirmar que la reacción fotocatalítica ocurre en fase adsorbida.

Los valores calculados para la constante aparente de reacción k y la constante de adsorción del ciclohexeno K , obtenidos a partir de la Figura 11, fueron:

$$k = 1.32 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{y} \quad K = 4.43 \text{ mol}^{-1}$$

Teniendo en cuenta que la oxidación fotocatalítica del ciclohexeno corresponde a la reacción bimolecular entre las especies activas de ciclohexeno y O_2 , y que los dos reactivos deben adsorberse sobre sitios activos diferentes (adsorción no competitiva), correspondientes a e^-_{BC} y h^+_{BV} , el modelo cinético debería escribirse estrictamente como [90]:

$$r_0 = \frac{k_2 K K' C_0 C_0'}{(1 + K C_0)(1 + K' C_0')} \quad (12)$$

en donde k_2 es la constante aparente de reacción, K la constante de adsorción de ciclohexeno, K' la constante de adsorción no disociativa de O_2 , C_0 la concentración inicial de ciclohexeno y C_0' la concentración inicial de O_2 .

Sin embargo, cabe señalar que como en los experimentos realizados en este trabajo la concentración de oxígeno se mantuvo constante, mediante la agitación controlada y la aireación continua durante la reacción, este modelo se reduce a la expresión simplificada de Langmuir-Hinshelwood utilizada anteriormente (Ecuación 10):

$$r_0 = \frac{k K C_0}{1 + K C_0}, \quad \text{en donde} \quad k = \frac{k_2 K' C_0'}{(1 + K' C_0')} \quad (13)$$

5.3. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN DE CICLOHEXENO CON TiO_2 -TSPcM

Un procedimiento análogo al descrito anteriormente se llevó a cabo con los datos obtenidos utilizando los catalizadores TiO_2 -TSPcM ($M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$). Estos también se ajustaron con gran precisión al modelo de Langmuir-Hinshelwood, y por tanto se puede afirmar que la reacción sucede igualmente en fase adsorbida. Los valores obtenidos para la constante aparente de reacción k y la constante de adsorción de ciclohexeno K fueron muy similares entre si, como era de esperarse. Los valores promedio fueron:

$$k = 2.10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{y} \quad K = 4.45 \text{ mol}^{-1}$$

Con los que se puede concluir que la sensibilización no modifica significativamente las propiedades de adsorción de los catalizadores (K). Su contribución al incremento de la velocidad de reacción es netamente de tipo químico, aumentando sólo la constante de aparente de reacción k .

5.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA CINÉTICA

La influencia de la temperatura en la velocidad inicial de reacción, usando TiO_2 como fotocatalizador y una concentración de ciclohexeno 1 M, se presenta a continuación en la Figura 12.

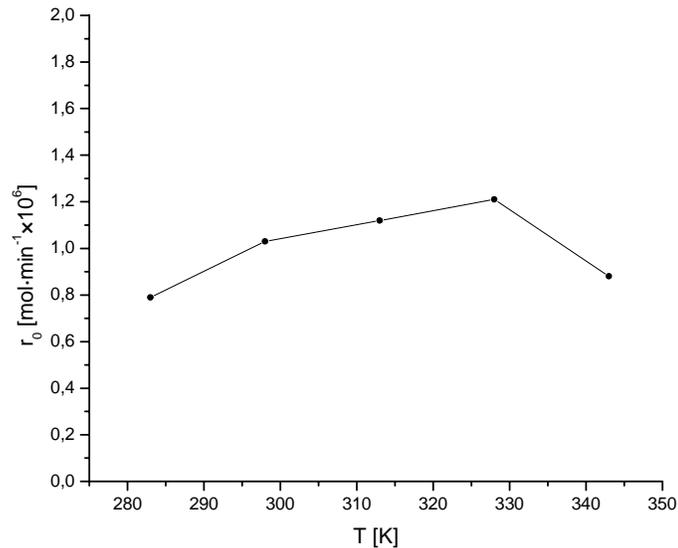


Figura 12. Influencia de la temperatura T en la velocidad inicial de oxidación de ciclohexeno r_0 usando TiO_2 como fotocatalizador ($C_0 = 1 \text{ M}$).

En la curva de la Figura 12 se observan tres regiones de pendiente diferente, correspondientes a distintos comportamientos. En la región de temperatura media ($298 \text{ K} < T < 328 \text{ K}$), de menor pendiente, la velocidad de reacción está más ligeramente influenciada por la temperatura, como es de esperar para un proceso activado fotónicamente y no térmicamente; por lo tanto puede afirmarse que en esta región la reacción es claramente fotocatalítica. Aquí la etapa limitante debe ser la generación fotocatalítica de las especies activas, que para esta reacción corresponderán a los aniones radicales superóxido y los radicales ciclohexenilo.

En la región de bajas temperaturas ($283 \text{ K} < T < 298 \text{ K}$), la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción es un poco más marcada. Aquí los fenómenos de reacción entre las especies generadas fotocatalíticamente y desorción de productos parecen tener una mayor influencia.

En la región de altas temperaturas ($328 \text{ K} < T < 343 \text{ K}$), cercanas al punto de ebullición del ciclohexeno ($T_{\text{eb}} = 356\text{-}357 \text{ K}$) y el acetonitrilo ($T_{\text{eb}} = 354\text{-}357 \text{ K}$), la velocidad de reacción decrece con la temperatura. Este resultado puede atribuirse a la baja adsorción de reactivos a altas temperaturas, así como al error introducido por la evaporación de productos.

No debe desconocerse que los cambios de pendiente en las regiones de bajas y altas temperaturas pueden involucrar también un cambio en el mecanismo de reacción.

Para determinar la influencia de la temperatura en los procesos de adsorción y reacción, se estudió la variación de la constante aparente de reacción k y la constante de adsorción del ciclohexeno K con la temperatura. Estas constantes fueron calculadas mediante el ajuste al modelo de Langmuir-Hinshelwood de los datos cinéticos, obtenidos a partir de distintas concentraciones iniciales, medidos a diferentes temperaturas, cuyos resultados se presentan en la Figura 13.

En la región de temperatura media ($298 \text{ K} < T < 328 \text{ K}$) se observa que la constante aparente de reacción k aumenta con la temperatura (la reacción se favorece a temperaturas altas), mientras que la constante de adsorción K disminuye con la temperatura (la adsorción se desfavorece a temperaturas altas), como es de esperar para cualquier proceso catalítico heterogéneo en condiciones normales.

En la región de bajas temperaturas ($283 \text{ K} < T < 298 \text{ K}$), la constante aparente de reacción k y la constante de adsorción K aumentan con la temperatura. El aumento de la constante aparente de reacción k de una forma más marcada que en la región de temperatura media, indica que la reacción en fase adsorbida tiene aquí una mayor influencia que la generación de especies activas. El aumento de la constante de adsorción K puede atribuirse a la baja desorción de productos a bajas temperaturas, fenómeno que limita la adsorción de reactivos.

En la región de altas temperaturas ($328 \text{ K} < T < 343 \text{ K}$) la constante aparente de reacción k y la constante de adsorción K disminuyen con la temperatura. La disminución de la constante aparente de reacción k puede atribuirse a la disminución en la adsorción de O_2 involucrada implícitamente en esta constante, así como al error introducido por la evaporación de productos a estas temperaturas. La disminución de la constante de adsorción K era esperada como consecuencia de la baja adsorción de ciclohexeno a estas temperaturas.

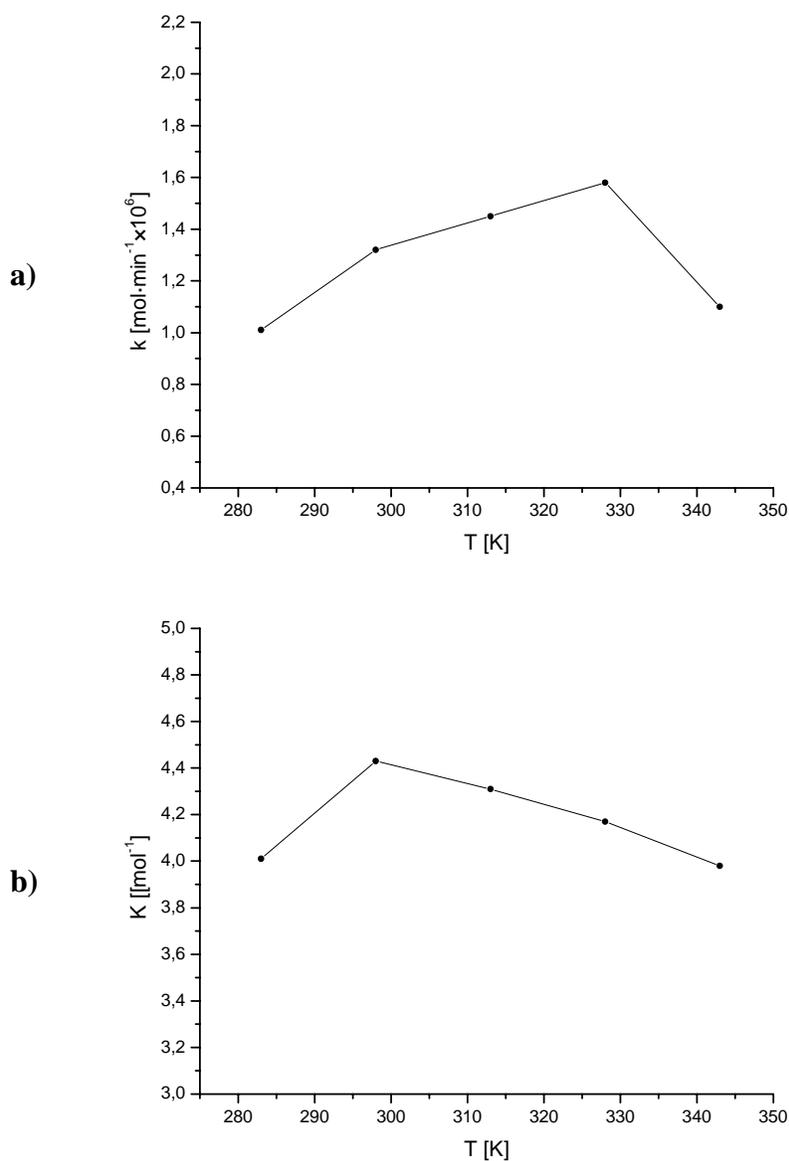


Figura 13. Influencia de la temperatura T sobre: **a)** la constante aparente de reacción k ,
b) la constante de adsorción de ciclohexeno K .

Un procedimiento análogo al anterior se desarrolló con los datos de la oxidación de ciclohexeno a diferentes temperaturas utilizando $\text{TiO}_2\text{-TSPcCo}$ como catalizador. Los resultados obtenidos para la constante aparente de reacción k y la constante de adsorción de ciclohexeno K mostraron una tendencia similar a los obtenidos con el TiO_2 . Sin embargo, desde el punto de vista numérico solamente la constante aparente de reacción k presenta un aumento significativo.

5.5. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CONSTANTE REACCIÓN

Con el objeto de evaluar la influencia de la sensibilización sobre la constante aparente de reacción se determinó el valor del factor preexponencial A y la energía de activación E_a para el TiO_2 y el $\text{TiO}_2\text{-TSPcM}$ en la zona media de temperatura (donde la reacción es claramente fotocatalítica).

Teniendo en cuenta que la constante aparente de reacción k obedece la ley de Arrhenius^{9,10}:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{o} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (14)$$

se construyó el correspondiente diagrama $\ln k$ vs. $1/T$, para la región media de temperaturas, y mediante un ajuste lineal se determinaron los valores del factor preexponencial A y la energía de activación E_a para cada uno de los fotocatalizadores en cuestión, como se muestra en la Figura 14.

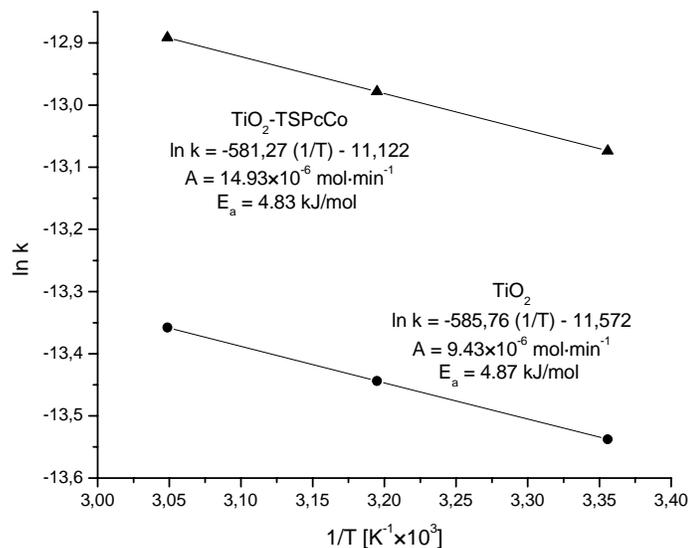


Figura 14. Diagrama de Arrhenius para la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno usando TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-TSPcCo}$.

⁹ Esta ecuación fue establecida en 1887 por van't Hoff, quien argumentaba sobre la base de la variación de la constante de equilibrio con la temperatura, y señaló que una relación semejante podía aplicarse a la constante de velocidad de una reacción. Esta idea fue desarrollada por Arrhenius y aplicada con éxito a los datos relativos a muchas reacciones, por lo cual se denomina generalmente ley de Arrhenius.

¹⁰ Svante August Arrhenius (Suecia, 1859-1927). Recibió el Premio Nobel de Química en 1903 “en reconocimiento a los extraordinarios servicios que él prestó para el avance de la química con su teoría de disociación electrolítica”.

Los resultados indican que el aumento en la constante aparente de reacción k obtenido con los materiales sensibilizados TiO₂-TSPcM se debe al incremento en el factor preexponencial A , pues la energía de activación E_a no se modifica de manera apreciable con la sensibilización.

El incremento en el factor preexponencial (o factor de frecuencia) A con el TiO₂-TSPcM implica un aumento en la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y los sitios activos, así como entre las especies generadas fotocatalíticamente.

La invariabilidad en la energía de activación E_a implica que la reacción con el TiO₂-TSPcM debe transcurrir a través del mismo mecanismo que con el TiO₂. Esta afirmación coincide con los resultados de selectividad obtenidos a temperatura ambiente al cabo de 3 h (ver Tabla 5), que no muestran cambios significativos con la sensibilización.

Los anteriores resultados constituyen la base del mecanismo de sensibilización propuesto a continuación, que plantea un aumento en el número de los sitios activos, correspondientes a e^-_{BC} y h^+_{BV} , y por tanto conduce a un aumento en la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y los sitios activos.

6. PLANTEAMIENTO DE UN MECANISMO DE SENSIBILIZACIÓN

6.1. CONSIDERACIONES GENERALES

Si bien las propiedades fotofísicas (responsables de los procesos de transferencia de energía) de las ftalocianinas están determinadas por el tipo de metal central que contienen, sus propiedades electroquímicas (responsables de los procesos de transferencia de electrones) no dependen en mayor medida del metal central sino de los grupos sustituyentes que presentan en su periferia.

Los procesos de transferencia de electrones de los complejos tipo ftalocianina involucran principalmente los electrones π de su anillo ftalocianínico; por tanto, aquellos en los que participan complejos con diferente metal central pero con los mismos sustituyentes (y en el mismo estado electrónico) presentan aproximadamente el mismo potencial redox. Las pequeñas diferencias en el potencial son menores cuando estos complejos se encuentran en los estados excitados singulete (S_1) y triplete (T_1) que en el estado basal singulete (S_0) [91].

Con el fin de investigar la influencia del metal central en las posiciones de los niveles de energía basal y excitado de diferentes TSPcMs, Oekermann et al. [92] realizaron cálculos teóricos de las posiciones energéticas del orbital molecular ocupado más alto (*HOMO*, *Highest Occupied Molecular Orbital*) y del orbital molecular desocupado más bajo (*LUMO*, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), los cuales pueden tomarse como buenos estimativos del estado basal S_0 y del estado excitado singulete S_1 . Ellos encontraron variaciones muy pequeñas relacionadas con el cambio en el metal central, de sólo ± 0.09 y ± 0.08 V para el *HOMO* y el *LUMO* respectivamente.

Se espera que las TSPcMs presenten potenciales redox similares al ser ancladas en la superficie del TiO_2 , pues el anclaje no implica condiciones de oxidación o reducción parciales.

6.2. ASPECTOS ENERGÉTICOS

En la Figura 15 se ilustra mediante un diagrama esquemático los aspectos energéticos del mecanismo de sensibilización del TiO_2 por las TSPcM y la generación simultánea de aniones radicales superóxido y ciclohexenilo en la superficie del TiO_2 .

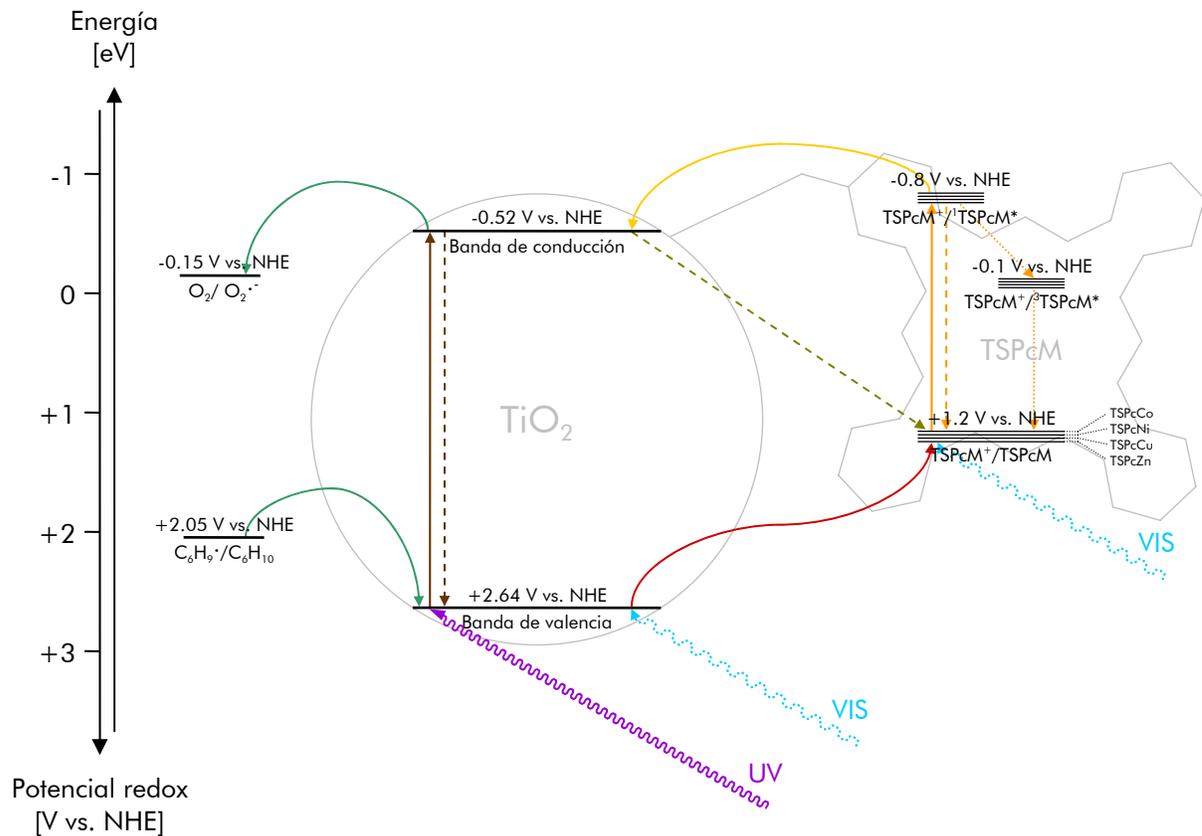


Figura 15. Aspectos energéticos del mecanismo de sensibilización del TiO_2 por las TSPcMs y la generación de especies activas en su superficie.

Para la oxidación por un electrón de las TSPcMs es su estado basal singulete S_0 se requiere un potencial redox de +1.2 V vs. NHE (*NHE*, *Normal Hydrogen Electrode*); mientras que el mismo proceso desde sus estados excitados singulete S_1 y triplete T_1 requiere potenciales de -0.8 y -0.1 V vs. NHE, respectivamente [92-95].

La transferencia de electrones desde la TSPcM en el estado excitado S_1 (-0.8 V vs. NHE) hasta la banda de conducción del TiO_2 , cuyo potencial redox se ha estimado en -0.52 V vs. NHE (a pH = 7 y 25°C), es posible gracias al gradiente positivo de potencial en la interfaz de los fotocatalizadores híbridos TiO_2 -TSPcM [12,22,96].

La ocurrencia preferencial de la transferencia de electrones sobre la transferencia de energía es reforzada por la irradiación UV de la TSPcM como lo señala Tokumaru [97].

Sin embargo, dicha transferencia no es termodinámicamente permitida desde la TSPcM en el estado excitado T_1 (-0.1 V vs. NHE) o en el estado basal S_0 (+1.2 V vs. NHE) pues tales estados están posicionados por debajo de la banda de conducción del TiO_2 (-0.52 V vs. NHE) en la escala de energía [12,22,96].

Cabe señalar que el 3-aminopropiltriétoxissilano, utilizado como compuesto de anclaje entre el TiO_2 y la TSPcM, puede interferir en el proceso de transferencia de electrones como fue señalado por Abe et al. [98].

Como resultado de la transferencia interfacial de electrones se espera un aumento en el número de electrones libres en la banda de conducción del TiO_2 (e^-_{BC}), y por consiguiente un incremento en el número de reacciones de reducción que ocurren en su superficie, tal como la formación del anión radical superóxido O_2^- a partir del oxígeno molecular O_2 . El potencial redox para la reducción del O_2 en O_2^- en soluciones no acuosas se ha estimado en -0.15 V vs. NHE [12,99].

Aunque la reducción del O_2 también es posible mediante una transferencia directa de electrones desde la TSPcM en el estado excitado S_1 hacia el O_2 , tal proceso resulta menos probable debido a que involucra una mayor diferencia en el potencial redox y requiere además la adsorción del O_2 sobre la TSPcM, cuya área superficial es mucho menor que la del TiO_2 .

Para mantener la electroneutralidad del sistema, es necesario que simultáneamente se produzca una reacción de oxidación en la superficie del TiO_2 , tal como la oxidación de un compuesto orgánico. En este caso, ésta debe corresponder a la formación del radical ciclohexenilo a partir de ciclohexeno, por abstracción de un hidrógeno. Tal oxidación es posible ya que el potencial de la banda de valencia del TiO_2 , +2.64 V vs. NHE (a pH = 7, 25°C) [12,22,96], se encuentra por debajo del potencial para la oxidación por un electrón del ciclohexeno, +2.05 V vs. NHE [100-102].

Cabe señalar que la oxidación del ciclohexeno no es termodinámicamente permitida mediante un proceso de transferencia de electrones que involucre a la TSPcM.

Para cerrar el circuito catalítico¹¹, el electrón cedido por la TSPcM debe ser reemplazado. Esto es posible es mediante una transferencia fotoinducida de electrones desde la banda de valencia del TiO₂ por acción de la radiación VIS.

Dicha transferencia involucra la correspondiente formación de un fotohueco adicional en la banda de valencia del TiO₂, favoreciendo así la generación de los radicales ciclohexenilo en su superficie.

POR CONSIGUIENTE, LA SENSIBILIZACIÓN DEL TiO₂ DEBE INTERPRETARSE COMO UNA GENERACIÓN ADICIONAL DE PARES ELECTRÓN-HUECO, ASISTIDA POR EL SENSIBILIZADOR Y LA RADIACIÓN VISIBLE, Y NO SIMPLEMENTE COMO UNA INYECCIÓN DE ELECTRONES A LA BANDA DE CONDUCCIÓN.

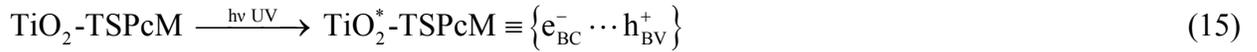
LA GENERACIÓN ADICIONAL DE PARES ELECTRÓN-HUECO (SITIOS ACTIVOS) IMPLICA UN AUMENTO EN LA FRECUENCIA DE LAS COLISIONES ENTRE LOS REACTIVOS Y LOS SITIOS ACTIVOS, EN CONCORDANCIA CON LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO CINÉTICO, TAL COMO SE INTERPRETA DEL INCREMENTO DEL FACTOR PREEXPONENCIAL A.

¹¹ Se denominan *catalizadores* aquellas sustancias que permiten aumentar la velocidad de una reacción química involucrándose en ella junto con los reactivos, participando repetidamente de las transformaciones intermedias, pero que regeneran su composición química al final de cada ciclo.

6.3. ESQUEMA DE REACCIONES

El siguiente conjunto de ecuaciones resume las reacciones elementales más importantes involucradas en el mecanismo de sensibilización del TiO₂ con las TSPcM y aquellas que contribuyen a la oxidación del ciclohexeno con los fotocatalizadores TiO₂-TSPcM.

1. *Excitación del TiO₂ (generación de pares electrón-hueco):*



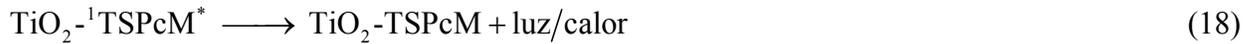
2. *Recombinación de pares electrón-hueco en el TiO₂ excitado:*



3. *Excitación de la TSPcM (desde el estado S₀ al estado S₁):*



4. *Fluorescencia de la TSPcM excitada (desde el estado S₁ al estado S₀):*



5. *Entrecruzamiento de sistemas en la TSPcM excitada (desde el estado S₁ al estado T₁):*



6. *Fosforescencia de la TSPcM excitada (desde el estado T₁ al estado S₀):*



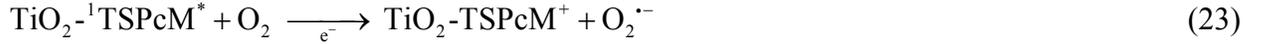
7. *Transferencia de electrones desde la TSPcM excitada (en el estado S₁) hasta la banda de conducción del TiO₂:*



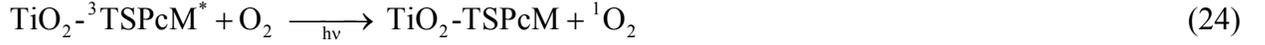
8. *Retrotransferencia de electrones desde el TiO₂ excitado hasta la TSPcM⁺:*



9. *Transferencia de electrones desde la TSPcM excitada (en el estado S_1) hasta el O_2 :*



10. *Transferencia de energía desde la TSPcM excitada (en el estado T_1) hasta el O_2 :*



11. *Transferencia fotoinducida de electrones desde la banda de valencia del TiO_2 hasta la TSPcM^+ :*



12. *Formación del anión radical superóxido en la superficie del TiO_2 :*



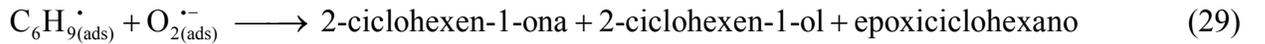
13. *Formación de radical ciclohexenilo en la superficie del TiO_2 :*



14. *Formación de oxígeno singlete en la superficie del TiO_2 :*



15. *Reacciones en fase adsorbida:*



Las ecuaciones (15) y (17) representan respectivamente la excitación fotónica del TiO_2 y las TSPcM, componentes de los catalizadores híbridos $\text{TiO}_2\text{-TSPcM}$.

Las ecuaciones (16) y (18)-(20) corresponden a procesos de desactivación del semiconductor y del sensibilizador, respectivamente.

La ecuación (21) representa la transferencia de electrones desde la TSPcM excitada en su estado S_1 hasta el semiconductor (sensibilización del semiconductor). La ecuación (22) corresponde a la transferencia de electrones inversa al proceso anterior y por tanto reduce la eficiencia del proceso de sensibilización.

La ecuación (23) corresponde a la transferencia de electrones desde la TSPcM excitada en su estado S_1 hasta el O_2 . Es de resaltar que esta transferencia tiene una menor probabilidad de ocurrir que la transferencia de electrones desde el TiO_2 (ecuación (22)), pues existe una mayor diferencia entre los potenciales redox (ver Figura 15).

La ecuación (24) representa la transferencia de energía desde la TSPcM excitada en su estado T_1 hasta el O_2 para formar el muy reactivo 1O_2 , capaz de oxidar directamente al ciclohexeno. Sin embargo, las insignificantes conversiones obtenidas con la correspondiente cantidad de TSPcM libre en idénticas condiciones de irradiación sugieren que ésta se puede despreciar.

Es importante recordar, que la transferencia de electrones desde la TSPcM excitada en su estado T_1 hasta el O_2 no es termodinámicamente permitida, como se explicó en el capítulo anterior.

La ecuación (25) representa la transferencia fotoinducida de electrones desde la banda de valencia del TiO_2 hasta la TSPcM⁺. Dicha reacción es indispensable para el reemplazo del electrón cedido por la TSPcM a la banda de conducción del TiO_2 (ecuación (21)), debe ocurrir en virtud de la conservación de la neutralidad y puede suceder en forma espontánea por acción de la luz visible, según se muestra en el diagrama energético (ver Figura 15). Es importante señalar que debido a esta transferencia se genera el correspondiente hueco en la banda de valencia del TiO_2 .

El conjunto de las ecuaciones (21) y (25) corresponden a la generación de un par electrón-hueco adicional por la sensibilización.

La ecuación (26) corresponde a la transferencia de electrones desde la banda de conducción del TiO_2 hasta el O_2 para formar el $O_2^{\cdot-}$ y la ecuación (27) corresponde a la transferencia de electrones desde el ciclohexeno hasta la banda de valencia del TiO_2 para formar el radical ciclohexenilo. Para el mantenimiento de la electroneutralidad se requiere que estos dos procesos ocurran simultáneamente sobre el TiO_2 .

Si bien la retrotransferencia de electrones desde el O_2^- hasta la banda de valencia del TiO_2 para formar el 1O_2 también es posible como lo sugiere la ecuación (28), es mucho más probable la reacción en fase adsorbida de las dos especies activas generadas como se ilustra en la ecuación (29).

La ecuación (30) representa el acoplamiento de dos radicales ciclohexenilo, situación que se presenta en concentraciones altas de ciclohexeno.

Nótese que las ecuaciones (29) y (30) ocurren en fase adsorbida sobre la superficie del TiO_2 como lo indican los resultados cinéticos (mecanismo Langmuir-Hinshelwood), descritos en el Capítulo 5.

El mecanismo expuesto anteriormente evidencia un aumento en la generación de sitios activos en el TiO_2 por la sensibilización con TSPcMs, y se ajusta a los resultados cinéticos obtenidos, que muestran un aumento en la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y los sitios activos.

Es importante resaltar que los sitios activos generados por la acción de la radiación UV presentan las mismas características que los generados por la acción de la luz VIS con ayuda del sensibilizador. Tales sitios activos, correspondientes a e^-_{BC} y h^+_{BV} , se generan simultáneamente, están separados y no pueden existir de manera independiente. Y aunque ambos son sitios móviles, en un instante de tiempo dado, han de estar ocupando sitios próximos que promuevan la reacción de oxidación.

Para dilucidar completamente el mecanismo de reacción deben cuantificarse las especies generadas fotocatalíticamente y los productos intermedios que se forman en fase adsorbida, e incluir una detallada evaluación de los efectos de la absorción de la radiación.

CONCLUSIONES

Este trabajo permitió establecer un modelo cinético para la oxidación fotocatalítica del ciclohexeno usando materiales TiO_2 -TSPcM y plantear un mecanismo satisfactorio para la sensibilización del TiO_2 con las TSPcMs y la oxidación del ciclohexeno estos fotocatalizadores. Específicamente se llegó a las conclusiones que se enuncian a continuación.

La sensibilización del TiO_2 con cualquier TSPcM conduce al mismo incremento en la fotoactividad, independientemente del metal, pues involucra la transferencia de los electrones π del anillo ftalocianínico. La caracterización adicional de los fotocatalizadores permitió asegurar esta afirmación.

La sensibilización del TiO_2 con diferentes TSPcM ($M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$), con una concentración de 0.77% en peso equivalente a una relación molar de $\text{TiO}_2 : \text{TSPcM} = 1 : 6.4 \times 10^{-4}$, condujo en la oxidación fotocatalítica de ciclohexeno a un aumento en la conversión de aproximadamente 1.6 veces, en comparación al TiO_2 puro. La selectividad no presentó cambios significativos con la sensibilización del TiO_2 .

La baja producción de N.I. (CO_2) posibilita la utilización de la fotocatálisis en reacciones de oxidación selectiva para la síntesis orgánica puesto que favorece la selectividad hacia los productos deseados.

La oxidación fotocatalítica de ciclohexeno con catalizadores TiO_2 -TSPcM ocurre en fase adsorbida y su cinética se ajusta a un modelo de Langmuir-Hinshelwood.

La sensibilización del TiO_2 con las TSPcM conduce a un aumento en la conversión del proceso fotocatalítico debido a un incremento de la velocidad de reacción, específicamente por el aumento de la constante de reacción. La constante de adsorción no se modifica significativamente con la sensibilización.

El aumento en la constante de reacción con la sensibilización se debe al incremento en el factor preexponencial, el cual está relacionado con el aumento en la frecuencia de las colisiones entre los reactivos y los sitios activos, como consecuencia del incremento en el número de sitios activos, correspondientes a e^-_{BC} y h^+_{BV} .

El anión radical superóxido (O_2^-) es la especie de oxígeno activo, generada fotocatalíticamente, que interviene mayoritariamente en la producción de los derivados oxigenados del ciclohexeno.

El ciclohexeno se oxida en la superficie del TiO_2 formando el radical ciclohexenilo, el cual se combina con el anión radical superóxido en fase adsorbida para generar los productos de oxidación. El anión radical superóxido no oxida al ciclohexeno en fase homogénea.

Los resultados cinéticos constituyen la base del mecanismo de sensibilización propuesto, en el cual se plantea que la sensibilización fomenta la generación adicional de pares electrón-hueco en el TiO_2 mediante una excitación escalonada de los electrones con la luz VIS a través de la TSPcM. Este efecto refuerza la formación de pares electrón-hueco en el TiO_2 por acción de la radiación UV y por consiguiente contribuye a un aumento en la conversión sin afectar la selectividad.

El mecanismo de sensibilización propuesto se basa en la transferencia fotoinducida de electrones entre las TSPcM y el TiO_2 , y está sustentado en los potenciales redox reportados en la literatura para estas especies.

Los fotocatalizadores TiO_2 -TSPcM son, como el TiO_2 , catalizadores bifuncionales con dos tipos de sitios activos, correspondientes a e^-_{BC} y h^+_{BV} , que se generan *in operandum* en la superficie del TiO_2 por acción de la radiación.

No se debe seguir interpretando a los sensibilizadores como “fuentes infinitas” que inyectan electrones en la banda de conducción del TiO_2 . Estos deben entenderse como una “bomba de electrones” que permite llevar electrones adicionales desde la banda de valencia del TiO_2 hasta su banda de conducción por acción de la luz visible.

RECOMENDACIONES

A continuación se presenta una serie de recomendaciones con el fin de validar y complementar los resultados del presente trabajo, así como con el objetivo de emprender nuevos trabajos en la misma línea de investigación.

Realizar un estudio sistemático de la influencia de la concentración de oxígeno disuelto en la cinética de la reacción.

Cuantificar la producción de CO₂.

Determinar el flujo fotónico utilizando técnicas de actinometría química para calcular la eficiencia fotónica y el rendimiento cuántico del proceso.

Evaluar las propiedades no direccionales del sistema fotorreaccionante: coeficientes de absorción, *scattering* y extinción.

Comprobar experimentalmente las características electroquímicas de estos sistemas, midiendo los potenciales redox de las TSPcMs ancladas al TiO₂ utilizando técnicas como la voltamperometría cíclica y la espectroscopía de impedancia electroquímica.

Evaluar los efectos de la absorción de la radiación por técnicas espectroscópicas de fluorescencia y fosforescencia molecular de tiempo resuelto.

Evaluar la transferencia fotoinducida de electrones por espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta y técnicas electroquímicas.

Evaluar la influencia del compuesto de anclaje en el proceso de transferencia de electrones.

Cuantificar las especies generadas fotocatalíticamente y los productos intermedios que se forman en fase adsorbida.

Evaluar la influencia de la cantidad de TSPcM en el incremento de la fotoactividad.

Valorar la contribución del metal en el proceso de sensibilización, mediante el estudio de la sensibilización del TiO_2 con la tetrasulfoftalocianina no metálica (TSPc).

Determinar la influencia de otros sustituyentes de los complejos tipo ftalocianina en la sensibilización del TiO_2 .

Evaluar los catalizadores TiO_2 -TSPcM en otras reacciones de oxidación en fase orgánica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.A. Pedraza Avella, Oxidación fotocatalítica de ciclohexeno con oxígeno ambiental por óxido de titanio(IV) sensibilizado con tetrasulfoftalocianinas metálicas, Trabajo de grado (Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002, 92 p. (Director: E.A. Páez Mozo, Codirector: F. Martínez Ortega).
- [2] N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 1989.
- [3] M.A. Blesa (Ed.), Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea (Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G), Digital Grafic, La Plata (Argentina), 2001.
- [4] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
- [5] M.-N. Mozzanega, J.M. Herrmann, P. Pichat, Oxydation d'alkyltoluenes en alkylbenzaldehydes au contact de TiO₂ irradié sous UV, *Tetrahedron Lett.* 18 (1977) 2965.
- [6] H. Reiche, A.J. Bard, Heterogeneous photosynthetic production of amino acids from methane-ammonia-water at platinum/titanium dioxide. Implications in chemical evolution, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3127.
- [7] J.M. Herrmann, J. Disdier, M.-N. Mozzanega, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis: *In situ* photoconductivity study of TiO₂ during oxidation of isobutane into acetona, *J. Catal.* 60 (1979) 369.
- [8] T. Kanno, T. Oguchi, H. Sakuragi, K. Tokumaru, Semiconductor-catalyzed photooxygenation of aromatic olefins, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 467.
- [9] M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂, *Nature* 293 (1981) 206.
- [10] J.W. Pavlik, S. Tantayanon, Photocatalytic oxidations of lactams and N-acylamines, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6755.
- [11] M.A. Fox, C.-C. Chen, Mechanistic features of the semiconductor photocatalyzed olefin-to-carbonyl oxidative cleavage, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6757.
- [12] M.A. Fox, Organic Heterogeneous Photocatalysis: Chemical Conversions Sensitized by Irradiated Semiconductors, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 314.
- [13] C. Giannotti, S. Le Greneur, O. Watts, Photo-oxidation of alkanes by metal oxide semiconductors, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5071.
- [14] W. Mu, J.-M. Herrmann, P. Pichat, Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂, *Catal. Lett.* 3 (1989) 73.
- [15] J.M. Herrmann, W. Mu, P. Pichat, Mild oxidation of cyclic C₆-C₁₀ hydrocarbons in liquid phase at room temperature by heterogeneous photocatalysis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 59 (1991) 405.
- [16] T. Ohno, K. Nakabeya, M. Matsumura, Epoxidation of olefins on photoirradiated titanium dioxide powder using molecular oxygen as an oxidant, *J. Catal.* 176 (1998) 76.
- [17] M.A. Gonzalez, S.G. Howell, S.K. Sikdar, Photocatalytic selective oxidation of hydrocarbons in the aqueous phase, *J. Catal.* 183 (1999) 159.

- [18] T. Ohno, Y. Masaki, S. Hirayama, M. Matsumura, TiO₂-Photocatalyzed Epoxidation of 1-Decene by H₂O₂ under Visible Light, *J. Catal.* 204 (2001) 163.
- [19] K.-I. Shimizu, T. Kaneko, T. Fujishima, T. Kodama, H. Yoshida, Y. Kitayama, Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays, *Appl. Catal. A: General* 225 (2002) 185.
- [20] X. Li, G. Chen, Y. Po-Lock, C. Kutsal, Photocatalytic oxidation of cyclohexane over TiO₂ nanoparticles by molecular oxygen under mild conditions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 1246.
- [21] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37.
- [22] P.V. Kamat, Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces, *Chem. Rev.* 93 (1993) 267.
- [23] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
- [24] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.
- [25] A. Wold, Photocatalytic Properties of TiO₂, *Chem. Mater.* 5 (1993) 280.
- [26] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- [27] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [28] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Jr., Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- [29] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1.
- [30] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1.
- [31] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 89.
- [32] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases, *J. Catal.* 203 (2001) 82.
- [33] T. Sasaki, N. Koshizaki, J.-W. Yoon, K.M. Beck, Preparation of Pt/TiO₂ nanocomposite thin films by pulsed laser deposition and their photoelectrochemical behaviors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 145 (2001) 11.
- [34] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 223.
- [35] U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, M.I. Litter, N. Bruno, Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 247.
- [36] F.B. Li, X.Z. Li, The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst, *Chemosphere* 48 (2002) 1103.
- [37] A.V. Vorontsov, V.P. Dubovitskaya, Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂, *J. Catal.* 221 (2004) 102.
- [38] K.-C. Cho, K.-C. Hwang, T. Sano, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, Photocatalytic performance of Pt-loaded TiO₂ in the decomposition of gaseous ozone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 161 (2004) 155.

- [39] A. Orlov, D.A. Jefferson, N. Macleod, R.M. Lambert, Photocatalytic properties of TiO₂ modified with gold nanoparticles in the degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution, *Catal. Lett.* 92 (2004) 41.
- [40] H. Gerischer, A mechanism of electron hole pair separation in illuminated semiconductor particles, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6096.
- [41] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
- [42] K. Wilke, H.D. Breuer, The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 121 (1999) 49.
- [43] J.A. Navío, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padrón, D. Rodríguez, M.I. Litter, Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: Photocatalytic properties, *Appl. Catal. A: General* 178 (1999) 191.
- [44] C. Lettmann, H. Hinrichs, W.F. Maier, Combinatorial Discovery of New Photocatalysts for Water Purification with Visible Light, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 3160.
- [45] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, A.M. Venezia, Surface characterisation of metal ions loaded TiO₂ photocatalysts: structure-activity relationship, *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 223.
- [46] J.C.-S. Wu, C.-H. Chen, A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 509.
- [47] Y. Yang, X.-j. Li, J.-t. Chen, L.-y. Wang, Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 517.
- [48] H. Mao, H. Deng, H. Li, Y. Shen, Z. Lu and H. Xu, Photosensitization of TiO₂ semiconductor with porphyrin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 114 (1998) 209.
- [49] M. Yang, D.W. Thompson, G.J. Meyer, Dual Pathways for TiO₂ Sensitization by Na₂[Fe(bpy)(CN)₄], *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3738.
- [50] K. Hirano, E. Suzuki, A. Ishikawa, T. Moroi, H. Shiroishi, M. Kaneko, Sensitization of TiO₂ particles by dyes to achieve H₂ evolution by visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 136 (2000) 157.
- [51] Q. Dai, J. Rabani, Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by anthocyanin dyes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 17.
- [52] A. Fillinger, D.Soltz, B.A. Parkinson, Dye Sensitization of Natural Anatase Crystals with a Ruthenium-Based Dye, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1146.
- [53] F. Scandola, V. Balzani, Energy-Transfer Process of Excited States of Coordination Compounds, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 814.
- [54] V. Balzani, F. Bolletta, M. Ciano, M. Maestri, Electron Transfer Reactions Involving Light, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 447.
- [55] H. Gerischer, Electrochemical techniques for the study of photosensitization, *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 243.
- [56] U. Kölle, J. Moser, M. Grätzel, Dynamics of Interfacial Charge-Transfer Reactions in Semiconductor Dispersions. Reduction of Cobaltoceniumdicarboxylate in Colloidal TiO₂, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2253.
- [57] C.G. Garcia, A.K. Nakano, C.J. Kleverlaan, N.Y. Murakami Iha, Electron injection *versus* charge recombination in photoelectrochemical solar cells using *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(CNpy)(H₂O)]Cl₂ as a nanocrystalline TiO₂ sensitizer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 151 (2002) 165.

- [58] E.W. McFarland, J. Tang, A photovoltaic device structure based on internal electron emission, *Nature* 421 (2003) 616.
- [59] F.H. Moser, A.L Thomas, *The Phthalocyanines, Vol. II: Manufacture and Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida (USA), 1983, Chap. 3, p. 58-64.
- [60] I.S. Butler, R.J. Furbacher, *Chemistry and Artists' Pigments*, *J. Chem. Educ.* 62 (1985) 334.
- [61] B. Meunier, A. Sorokin, Oxidation of pollutants catalyzed by metallophthalocyanines, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 470.
- [62] N. Safari, F. Bahadoran, Cytochrome P-450 model reactions: a kinetic study of epoxidation of alkenes by iron phthalocyanine, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171 (2001) 115.
- [63] M.E. Niño, S.A. Giraldo, E.A. Páez-Mozo, Olefin oxidation with dioxygen catalyzed by porphyrins and phthalocyanines intercalated in α -zirconium phosphate, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 175 (2001) 139.
- [64] H. Meier, Photochemistry of dyes, en: K. Venkataraman (Ed.), *The chemistry of synthetic dyes*, Vol. 4, Academic Press, New York, 1971, Chap. VII, p. 389-515.
- [65] G. Ferraudi, Photochemical properties of metallophthalocyanines in homogeneous solution, en: C.C. Leznof, A.B.P. Lever (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH Publishers, New York, 1989, Chap. 4. p. 291-340.
- [66] K. Ozoemena, N. Kuznetsova, T. Nyokong, Comparative photosensitized transformation of polychlorophenols with different sulphonated metallophthalocyanine complexes in aqueous medium, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 176 (2001) 29.
- [67] M.O. Liu, C.-h. Tai, M.-z. Sain, A. Teh Hu, F.-i. Chou, Photodynamic applications of phthalocyanines, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165 (2004) 131.
- [68] D. Wöhrle, G. Schneider, J. Stark, G. Schulz-Ekloff, Photooxidation of 2-mercaptoethanol in the presence of water soluble phthalocyanine and perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid derivatives, *J. Mol. Catal.* 75 (1992) L39.
- [69] V. Iliev, A. Ileva, Oxidation and photooxidation of sulfur-containing compounds in the presence of water soluble phthalocyanine complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 103 (1995) 147.
- [70] G. Schneider, D. Wöhrle, W. Spiller, J. Stark, G. Schulz-Ekloff, Photooxidation of 2-mercaptoethanol by various water soluble phthalocyanines in aqueous alkaline solution under irradiation with visible light, *Photochem. Photobiol.* 60 (1994) 333.
- [71] V. Iliev, V. Alexiev, L. Bilyarska, Effect of metal phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing compounds, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 137 (1999) 15.
- [72] R.F. Ziessel, Photo-Induced Energy or Electron Transfer in Supramolecular Systems: Applications to Molecular Wires and Light-Harvesting Sensors. An Advanced Chemistry Project on Kinetics Using Fast Laser Spectroscopy, *J. Chem. Educ.* 74 (1997) 673.
- [73] A.P. Hong, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Cobalt(II) tetrasulfophthalocyanine on titanium dioxide: a new efficient electron relay for the photocatalytic formation and depletion of hydrogen peroxide in aqueous suspensions, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2109.
- [74] A.P. Hong, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Cobalt(II) tetrasulfophthalocyanine on titanium dioxide. 2. Kinetics and mechanisms of the photocatalytic oxidation of aqueous sulfur dioxide, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6245.
- [75] H. Deng, H. Mao, Z. Lu, J. Li, H. Xu, Cosensitization of a nanostructured TiO₂ electrode with tetrasulfonated gallium phthalocyanine and tetrasulfonated zinc porphyrin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 110 (1997) 47.

- [76] K.T. Ranjit, I. Willner, S. Bossmann, A. Braun, Iron(III) phthalocyanine-modified titanium dioxide: a novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of organic pollutants, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9397.
- [77] V. Iliev, Phthalocyanine-modified titania-catalyst for photooxidation of phenols by irradiation with visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 151 (2002) 195.
- [78] G. Mele, G. Ciccarella, G. Vasapollo, E. García-López, L. Palmisano, M. Schiavello, Photocatalytic degradation of 4 nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO₂ samples impregnated with Cu(II)-phthalocyanine, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 309.
- [79] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, E. García-López, L. Palmisano, M. Schiavello, Photocatalytic degradation of 4 nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO₂ impregnated with functionalized Cu(II)-porphyrin or Cu(II)-phthalocyanine, *J. Catal.* 217 (2003) 334.
- [80] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, L. Prahov, L. Petrov, Phthalocyanine modified TiO₂ or WO₃-catalysts for photooxidation of sulfide and thiosulfate ions upon irradiation with visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 159 (2003) 281.
- [81] J.W. Verhoeven, Glossary of terms used in photochemistry, *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 2223.
- [82] A. Albini, Catalysis of Photochemical Reactions: Opportunities and Pitfalls, *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 383.
- [83] J.H. Weber, D.H. Busch, Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulfophthalocyanine, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 469.
- [84] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [85] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [86] A.B.P. Lever, The phthalocyanines, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 7 (1965) 27.
- [87] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- [88] K.J. Laidler, *Cinética de reacciones*, Alhambra, Madrid, 1971. p. 7.
- [89] S.M. Walas, *Cinética de reacciones químicas*, Aguilar, Madrid, 1965, p. 365-366.
- [90] K.J. Laidler, *Chemical kinetics*, McGraw-Hill, 1965, p. 277.
- [91] J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen, *Coord. Chem. Rev.* 44 (1982) 83.
- [92] T. Oekermann, T. Yoshida, D. Schlettwein, T. Sugiurab, H. Minoura, Photoelectrochemical properties of ZnO/tetrasulfophthalocyanine hybrid thin films prepared by electrochemical self-assembly, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3387.
- [93] L.D. Rollmann, R.T. Iwamoto, Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance, and Visible Spectra of Cobalt, Nickel, Copper, and Metal-Free Phthalocyanines in Dimethyl Sulfoxide, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1455.
- [94] A. Wolberg, J. Manassen, Electrochemical and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Metalloporphyrins and Their Electrochemical Oxidation Products, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2982.
- [95] D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto, H. Minoura, Photoelectrochemical sensitisation of ZnO-tetrasulfophthalocyaninatozinc composites prepared by electrochemical self-assembly, *J. Electroanal. Chem.* 481 (2000) 42.

- [96] S. Sakthivel, H. Kisch, Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide, *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003) 487.
- [97] K. Tokumaru, Photochemical and photophysical behaviour of porphyrins and phthalocyanines irradiated with violet or ultraviolet light, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 5 (2001) 77.
- [98] R. Abe, K. Hara, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, Steady hydrogen evolution from water on Eosin Y-fixed TiO₂ photocatalyst using a silane-coupling reagent under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 137 (2000) 63.
- [99] J. He, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, EPR Characteristics of a dye/colloidal system under visible TiO₂ light irradiation, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 2375.
- [100] K. Maruyama, Y. Kubo, Photochemistry of Phthalimides with Olefins. Solvent-Incorporated Addition vs. Cycloaddition to Imide C(=O)-N Bond Accompanying Ring Enlargement, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1426.
- [101] J.M. Garrison, D. Ostović, T.C. Bruice, Is a Linear Relationship between the Free Energies of Activation and One-Electron Oxidation Potential Evidence for One-Electron Transfer Being Rate Determining? Intermediates in the Epoxidation of Alkenes by Cytochrome P-450 Models. 4. Epoxidation of a Series of Alkenes by Oxo(*meso*-tetrakis(2,6-dibromophenyl)porphinato)-chromium(V), *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4960.
- [102] T. Shiragami, K. Kubomura, D. Ishibashi, H. Inoue, Efficient Photochemical Oxygenation of Cyclohexene with Water as an Oxygen Donor Sensitized by Dimethoxy-Coordinated Tetraphenylporphyrinatoantimony(V), *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6311.

ANEXOS

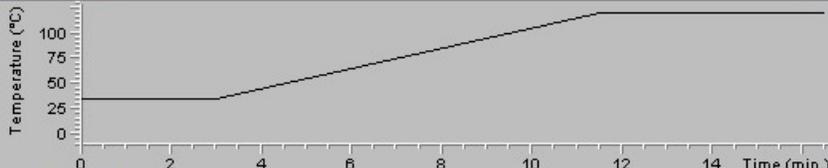
Anexo 1

Método cromatográfico utilizado

Injector:

Instrument | Edit | Inlets: (6890)

■ Oven Temp



Plot...

Temperature (°C)

Time (min.)

Injector Valves Inlets Columns Oven Detectors Signals Aux Runtime Options

Front: EPC Split-Splitless Inlet

Mode: Split Gas: He

On	Actual	Setpoint
<input checked="" type="checkbox"/> Heater, °C		250
<input checked="" type="checkbox"/> Pressure, psi		6.25
<input checked="" type="checkbox"/> Total Flow, mL/min		23.6

Split Ratio: 15.4 : 1 Split Flow: 20.0 mL/min

GasSaver: 20.0 mL/min 2.00 min

Front

Apply

OK

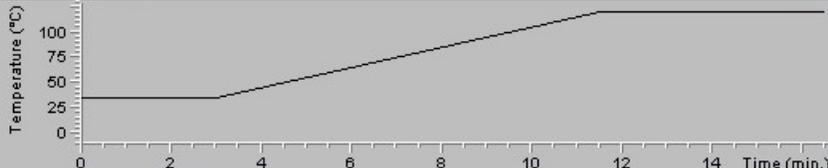
Cancel

Help

Column:

Instrument | Edit | Columns: (6890)

■ Oven Temp



Plot...

Temperature (°C)

Time (min.)

Injector Valves Inlets Columns Oven Detectors Signals Aux Runtime Options

Column Mode: Const Flow Installed Column

1 2 Inlet: Front

Detector: Front

Outlet psi: Ambient

He Flow

Setpoint	Actual
Pressure: 6.25 psi	
Flow: 1.3 ml/min	
Average Velocity: 23 cm/sec	

Manufacturer's Specifications

Model No: HP 19091J-413 325°C Max
 HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane
 Capillary 30.0 m × 320 µm × 0.25 µm nominal

Flow	ml/min ²	ml/min	Hold min	Run Time
Initial		1.3	0.00	16.50
Ramp 1	0.00	0.0	0.00	
Ramp 2	0.00	0.0	0.00	
Ramp 3	0.00	0.0	0.00	
Post			0.00	16.50

Change...

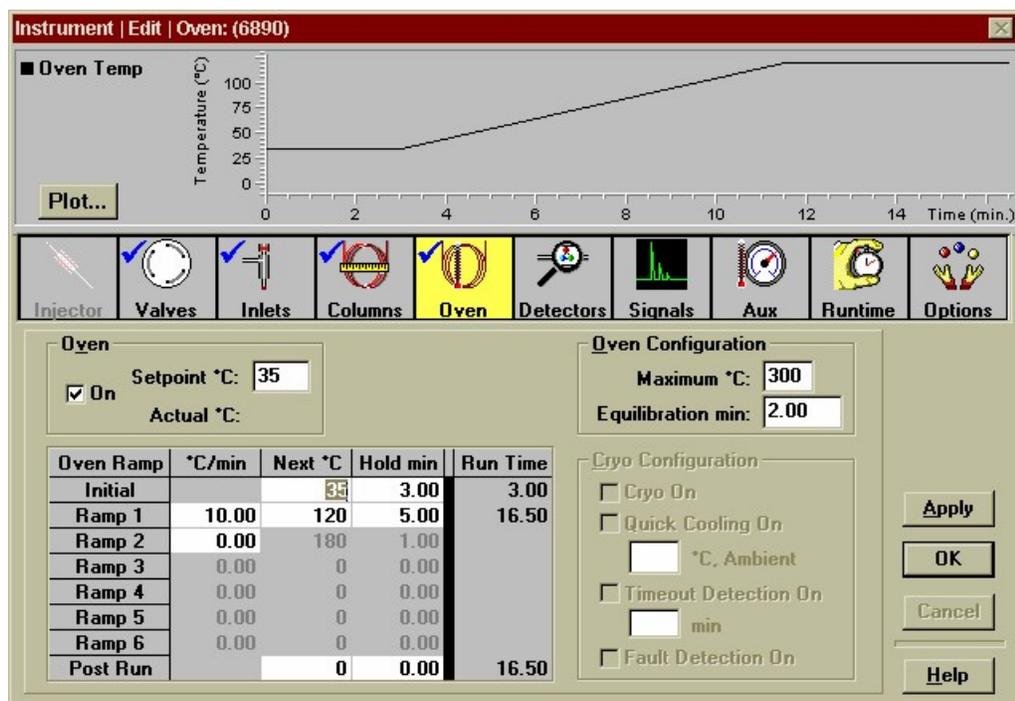
Apply

OK

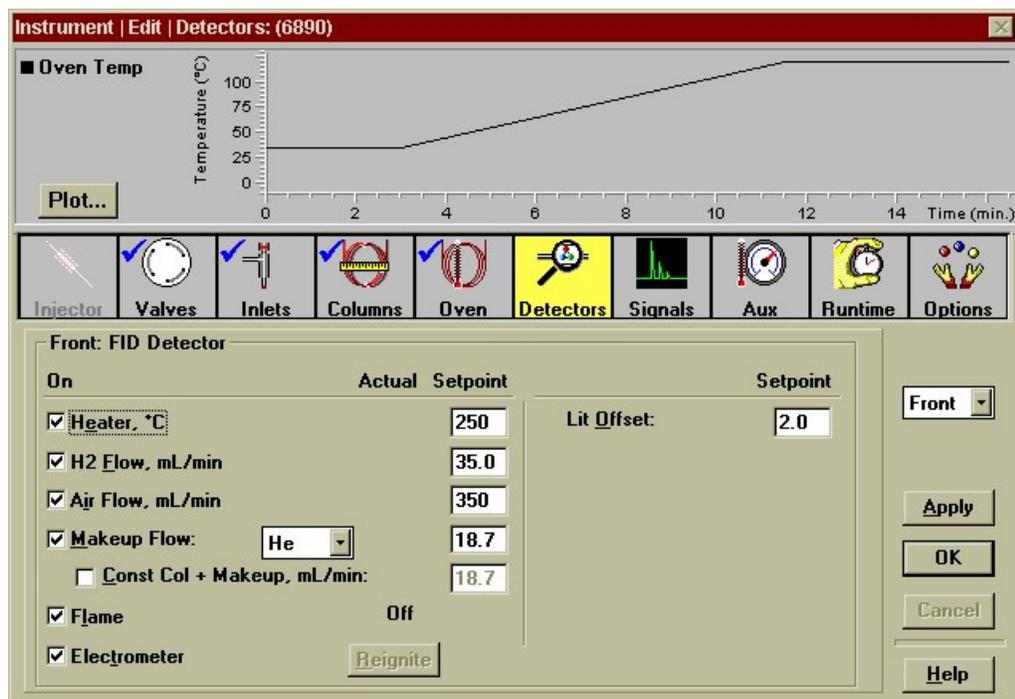
Cancel

Help

Horno:



Detector:



Anexo 2

Termogramas y resultados del análisis termogravimétrico

Sample: TiO2

Size: 7.1460 mg

Method: JOHNNY

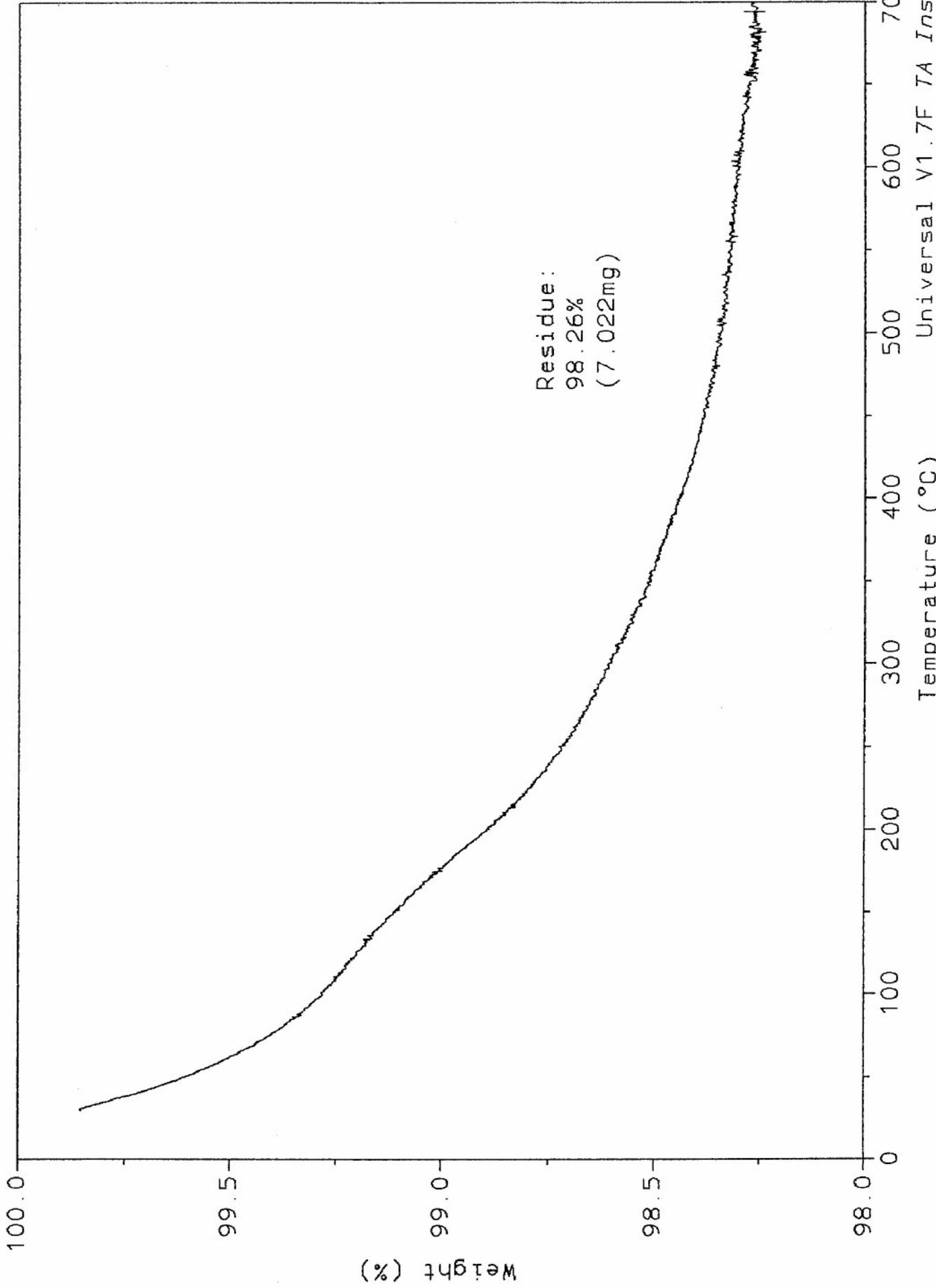
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

File: D:\TA\DATA.536

Operator: JMM

Run Date: 24-Feb-05 14:23

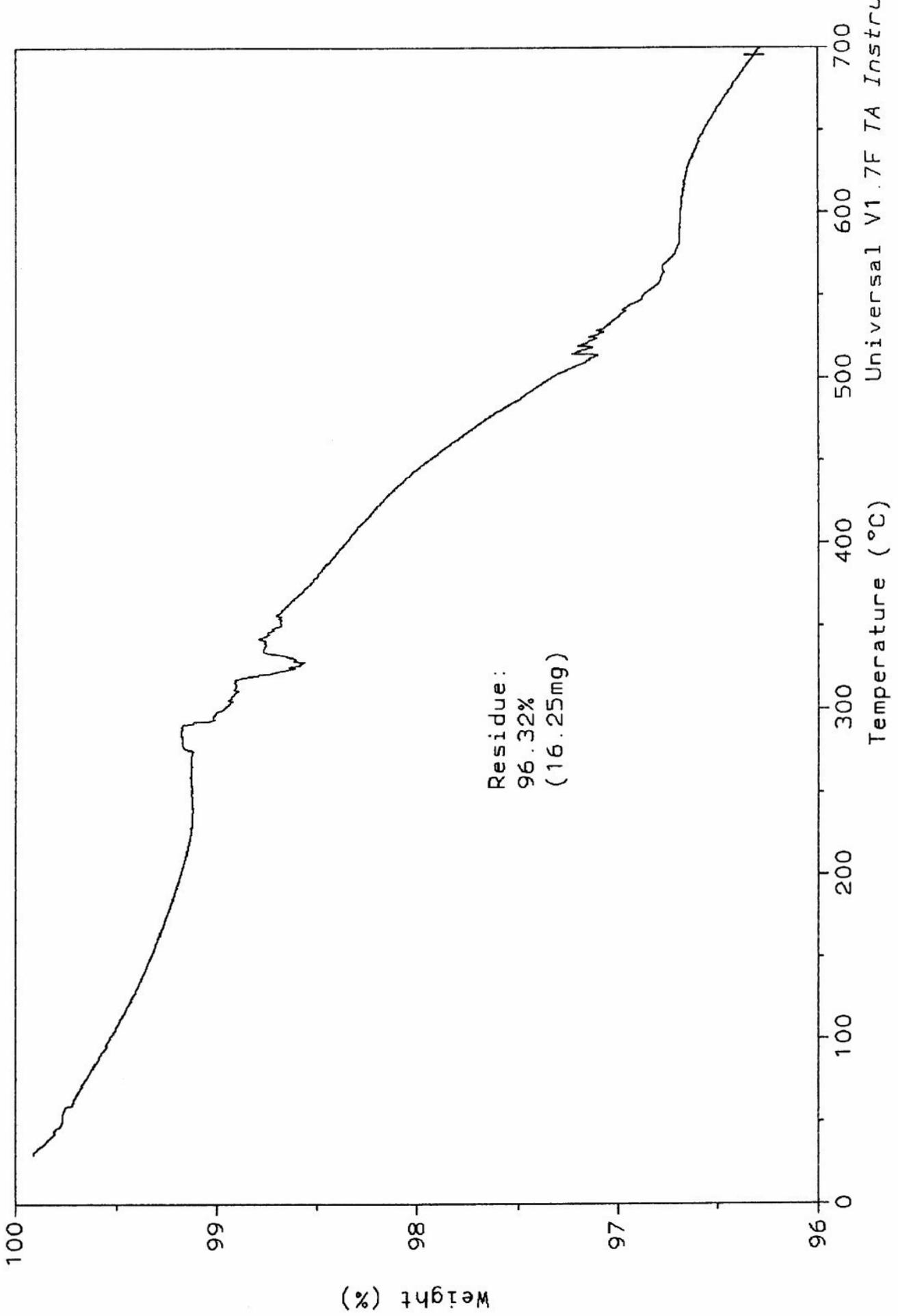
TGA



Sample: TiO2-silano
Size: 16.8760 mg
Method: JOHNNY
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

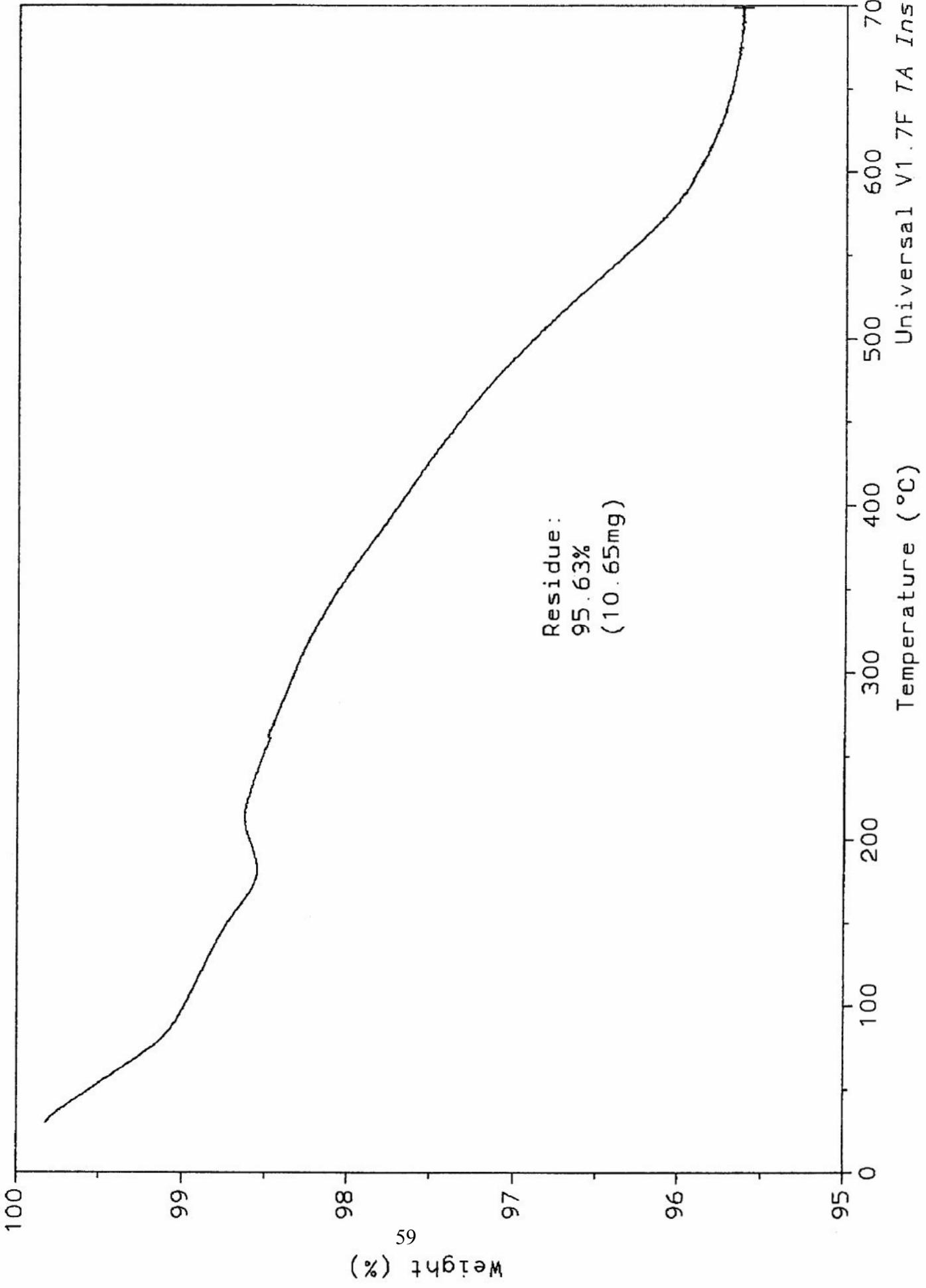
File: D:\TA\DATA.538
Operator: JMM
Run Date: 28-Feb-05 09:20



Sample: TiO2-TSPcCo
Size: 11.1400 mg
Method: HEIDY
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

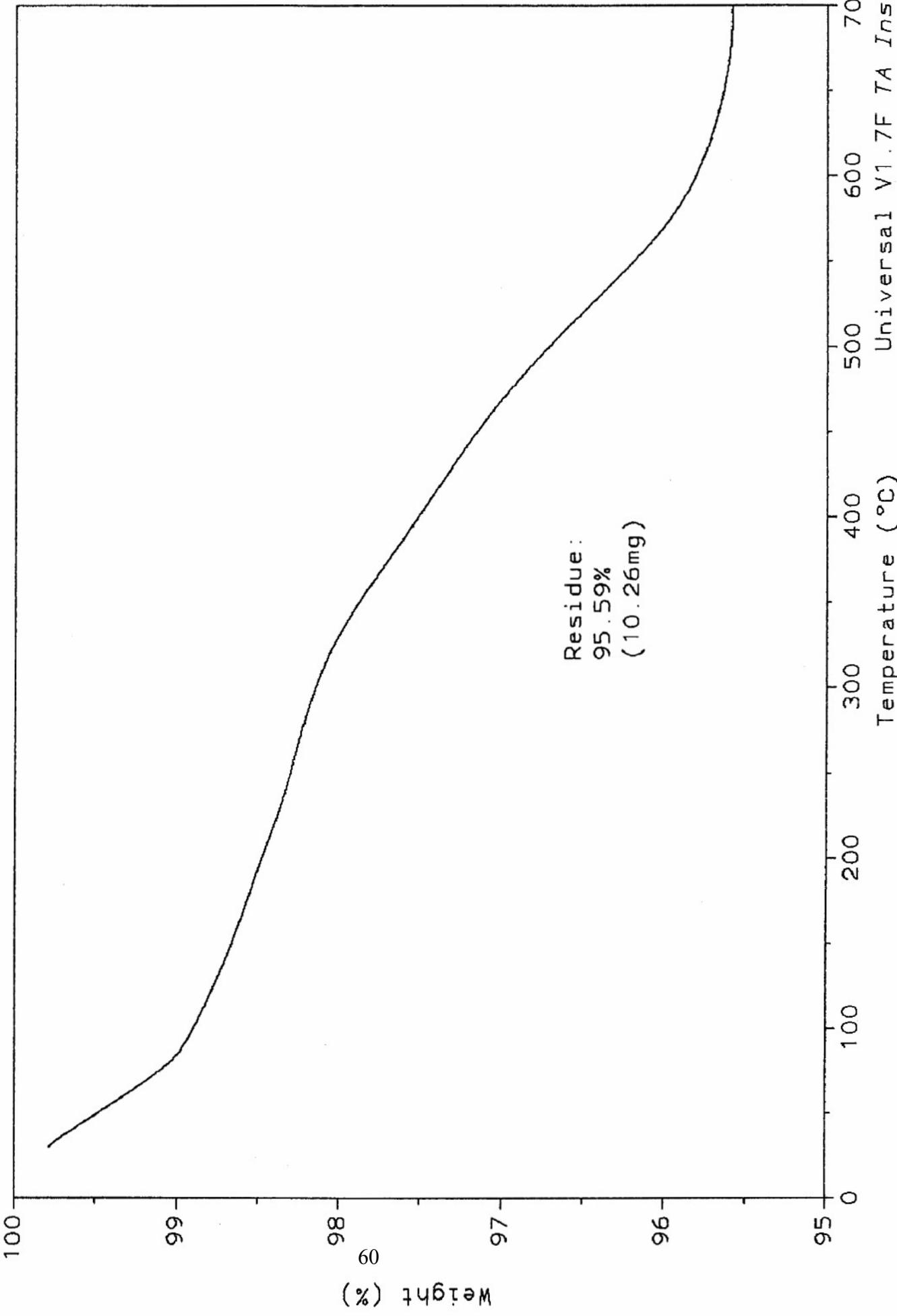
File: D:\TA\DATA.535
Operator: JMM
Run Date: 24-Feb-05 09:25



Sample: TiO2-T5PcNi
Size: 10.7370 mg
Method: JOHNNY
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

File: D:\TA\DATA.537
Operator: JMM
Run Date: 25-Feb-05 08:51

TGA

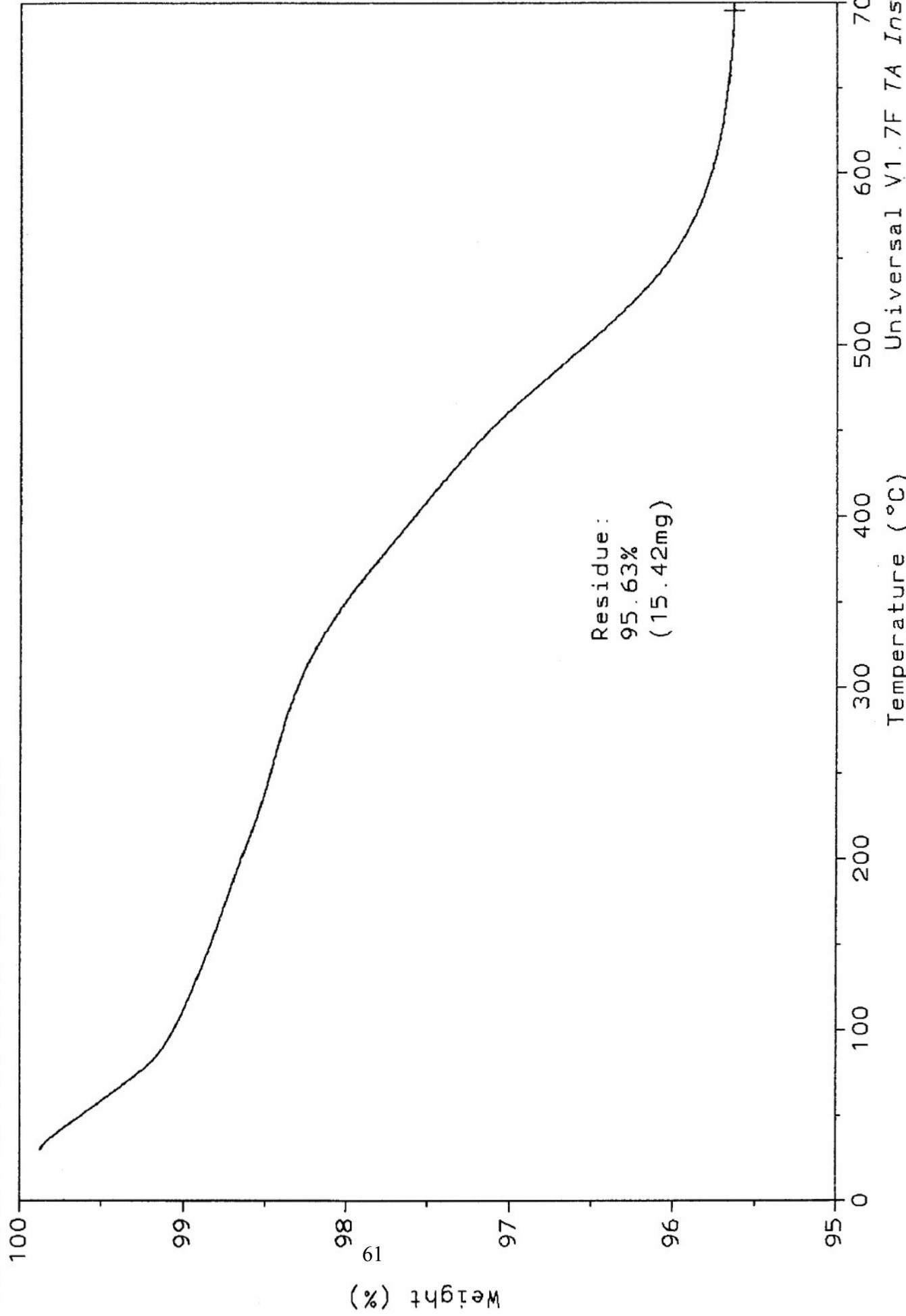


Sample: TiO2-TSPcCu
Size: 16.1240 mg
Method: HEIDY

Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

File: D:\TA\DATA.545
Operator: GAM.
Run Date: 15-Apr-05 08:35

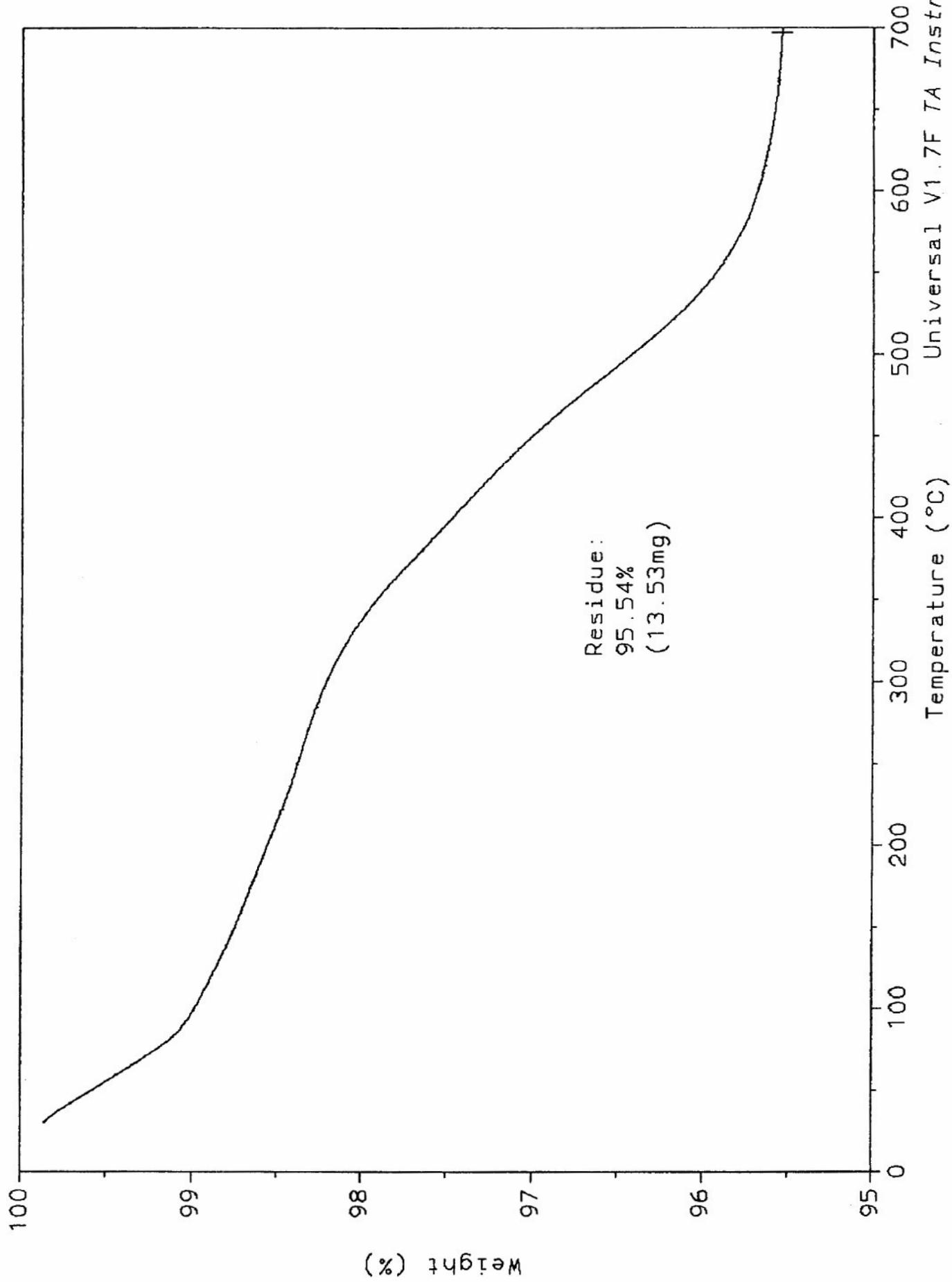
TGA



Sample: TiO2-TSPcZn
Size: 14.1570 mg
Method: JOHNNY
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

File: D:\TA\DATA.543
Operator: GAM
Run Date: 17-Mar-05 09:40

TGA



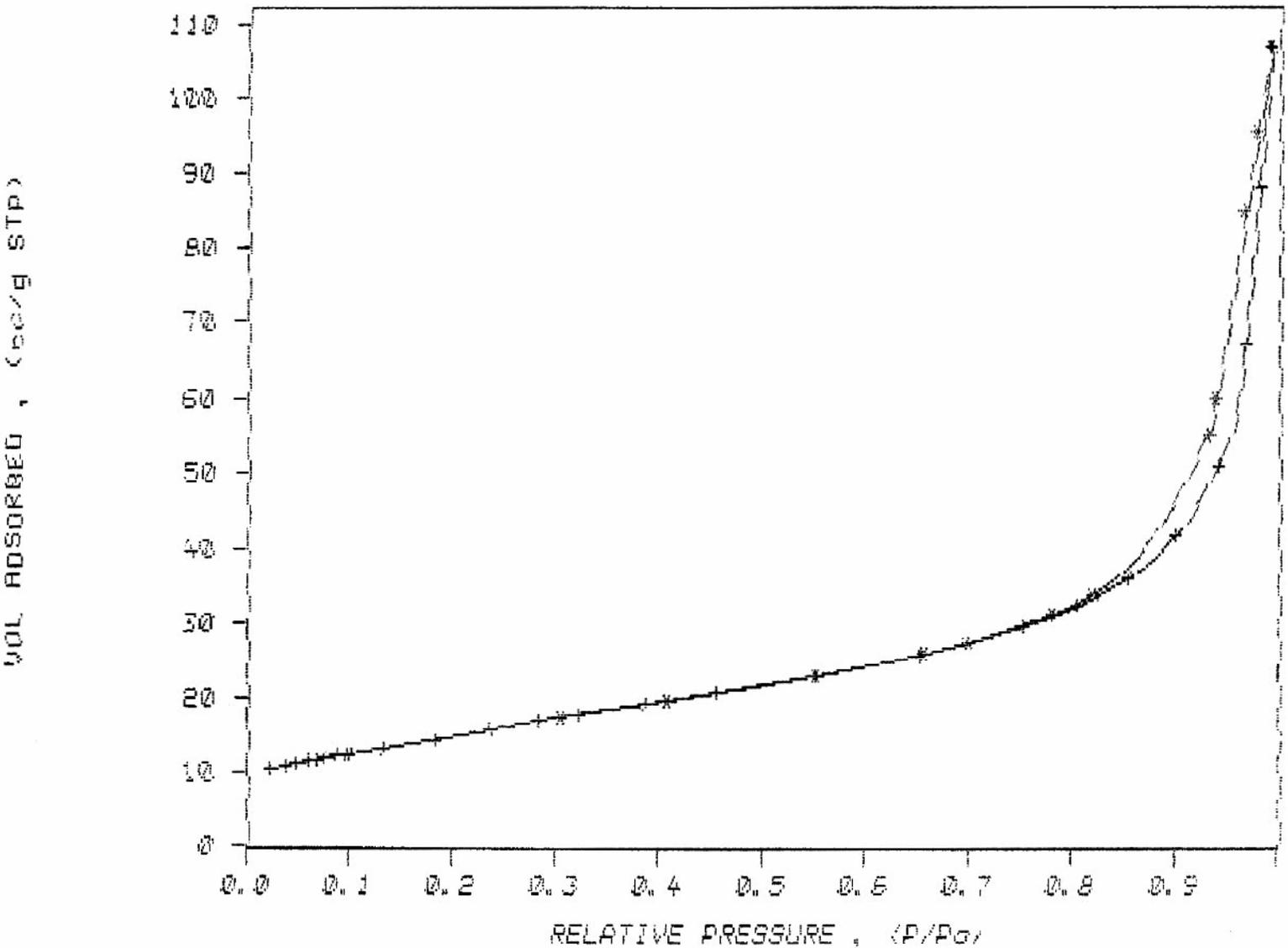
Anexo 3

Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno y resultados del análisis textural

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /339
SAMPLE ID: TiO2
SUBMITTER: UST
OPERATOR: Carlos
UNIT NUMBER: 1
ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 08:37:59 04/08/05
COMPL 11:37:39 04/08/05
REPT 13:51:57 05/03/05
SAMPLE WT: 0.1820 g
FREE SPACE: 92.4861 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec

ISOTHERM PLOT
+ ads, * des



SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /339
 SAMPLE ID: TiO2
 SUBMITTER: UST
 OPERATOR: Carlos
 UNIT NUMBER: 1
 ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 08:37:59 04/08/05
 COMPL 11:37:39 04/08/05
 REPR 13:51:57 05/03/05
 SAMPLE WT: 0.1820 g
 FREE SPACE: 92.4861 cc
 EQUIL INTRVL: 10 sec

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA:	51.0573	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/Po 0.1319:	49.7559	sq. m/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	38.0819	sq. m/g
MICROPORE AREA:	-4.0531	sq. m/g

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 2332.1416 A DIAMETER AT P/Po 0.9916:	0.165531	cc/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.139057	cc/g
MICROPORE VOLUME:	-0.001087	cc/g

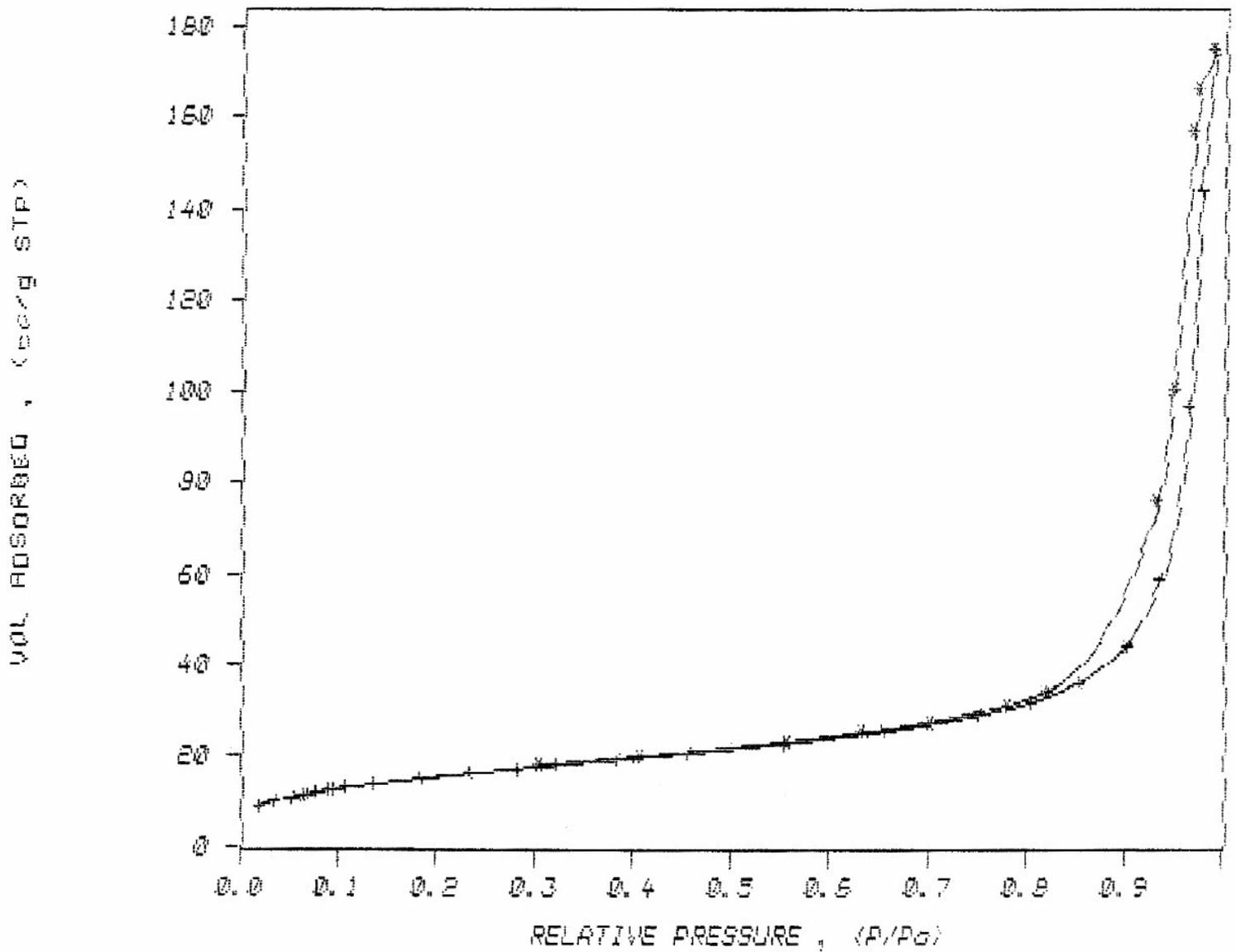
PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	129.6824	A
BJH DESORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	146.0609	A

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /340
SAMPLE ID: TiO2 Co
SUBMITTER: UST
OPERATOR: Carlos
UNIT NUMBER: 1
ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 13:15:10 04/08/05
COMPL 17:21:41 04/08/05
REPT 13:56:12 05/03/05
SAMPLE WT: 0.2486 g
FREE SPACE: 91.5727 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec

ISOTHERM PLOT
+ ads, * des



SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /340
 SAMPLE ID: TiO2 Co
 SUBMITTER: UST
 OPERATOR: Carlos
 UNIT NUMBER: 1
 ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 13:15:10 04/08/05
 COMPL 17:21:41 04/08/05
 REPR 13:56:12 05/03/05
 SAMPLE WT: 0.2486 g
 FREE SPACE: 91.5727 cc
 EQUIL INTRVL: 10 sec

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA:	55.4842	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/Po 0.1331:	52.3691	sq. m/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	44.1404	sq. m/g
MICROPORE AREA:	0.0018	sq. m/g

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 1760.9429 A DIAMETER AT P/Po 0.9889:	0.271041	cc/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.251251	cc/g
MICROPORE VOLUME:	-0.000397	cc/g

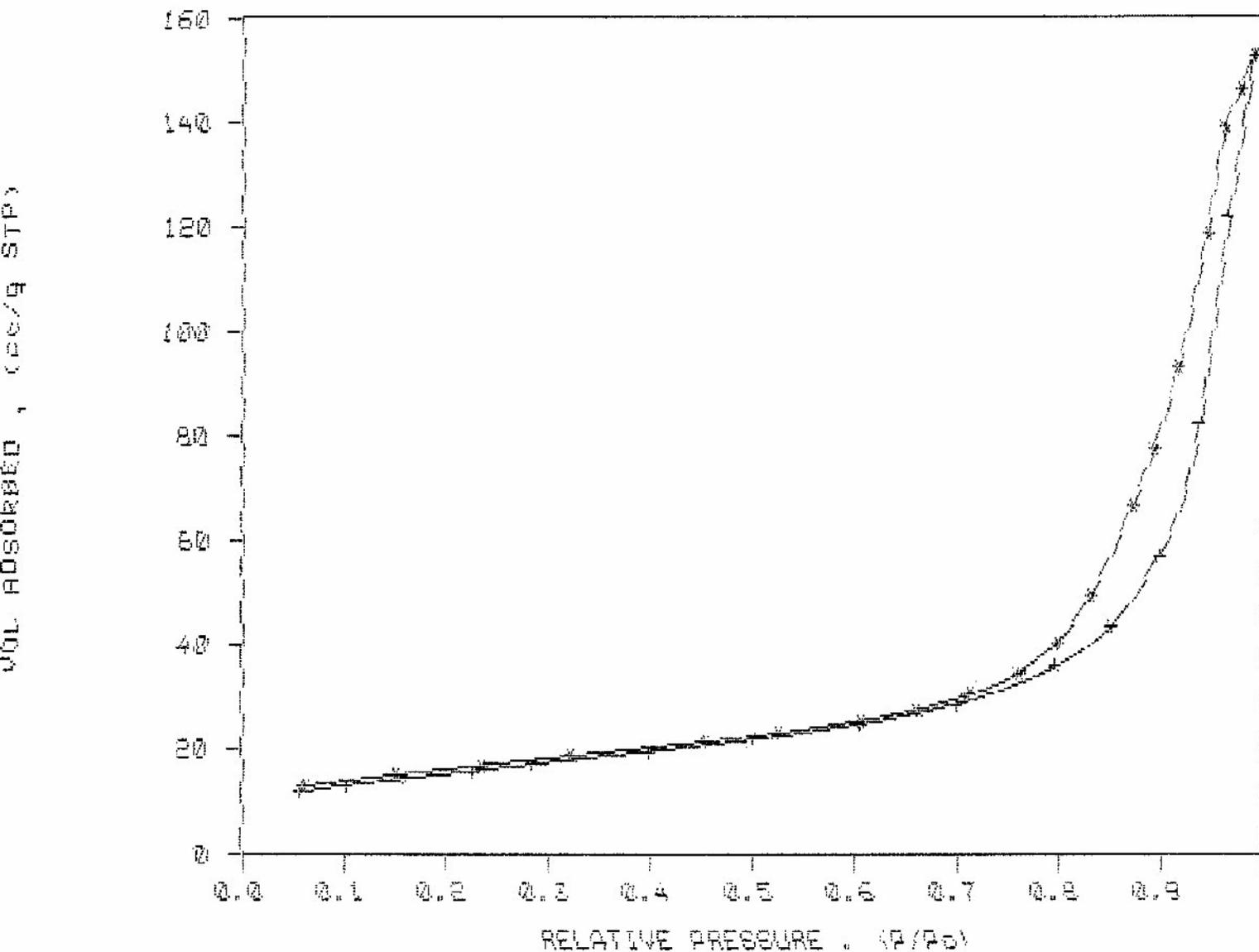
PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	195.4007	A
BJH DESORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	227.6837	A

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /341
SAMPLE ID: TiO2 Ni
SUBMITTER: UST
OPERATOR: Carlos
UNIT NUMBER: 1
ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 15:31:16 04/14/05
COMPL 18:12:57 04/14/05
REPT 14:01:03 05/03/05
SAMPLE WT: 0.1158 g
FREE SPACE: 91.5389 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec

ISOTHERM PLOT
+ ads, * des



SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /341
 SAMPLE ID: TiO2 Ni
 SUBMITTER: UST
 OPERATOR: Carlos
 UNIT NUMBER: 1
 ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 15:31:16 04/14/05
 COMPL 18:12:57 04/14/05
 REPT 15:06:20 05/03/05
 SAMPLE WT: 0.1158 g
 FREE SPACE: 91.5389 cc
 EQUIL INTRVL: 10 sec

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA:	54.2471	sq. m/g
LANGMUIR SURFACE AREA:	84.2593	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/P ₀ 0.2822:	52.8724	sq. m/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	55.9755	sq. m/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	59.4034	sq. m/g

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 1890.0048 A DIAMETER AT P/P ₀ 0.9897:	0.236558	cc/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.235316	cc/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.226390	cc/g

PORE SIZE

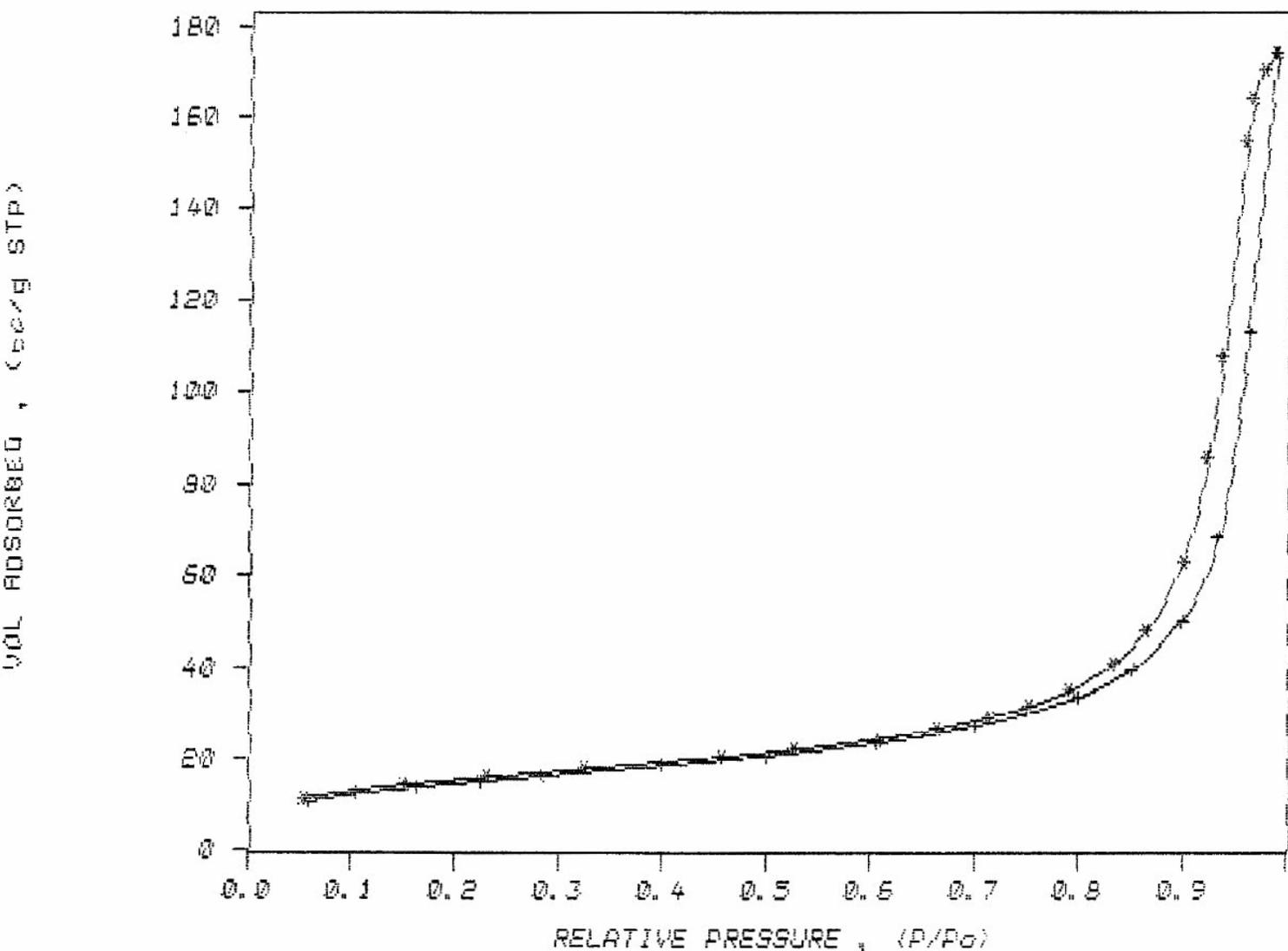
AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	174.4302	A
BJH ADSORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	168.1560	A
BJH DESORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	152.4427	A

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /343
SAMPLE ID: TiO2 Cu
SUBMITTER: UST
OPERATOR: Carlos
UNIT NUMBER: 1
ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 15:45:34 04/25/05
COMPL 19:45:21 04/25/05
REPT 14:56:54 05/03/05
SAMPLE WT: 0.2413 g
FREE SPACE: 90.4733 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec

ISOTHERM PLOT

+ ads, * des



SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /343
 SAMPLE ID: TiO2 Cu
 SUBMITTER: UST
 OPERATOR: Carlos
 UNIT NUMBER: 1
 ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 15:45:34 04/25/05
 COMPL 19:45:21 04/25/05
 REPT 14:43:23 05/03/05
 SAMPLE WT: 0.2413 g
 FREE SPACE: 90.4733 cc
 EQUIL INTRVL: 10 sec

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA:	52.3827	sq. m/g
LANGMUIR SURFACE AREA:	81.4156	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/Po 0.2818:	50.8849	sq. m/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	52.7209	sq. m/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	55.8475	sq. m/g

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 1456.3159 A DIAMETER AT P/Po 0.9865:	0.269788	cc/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.267686	cc/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.261858	cc/g

PORE SIZE

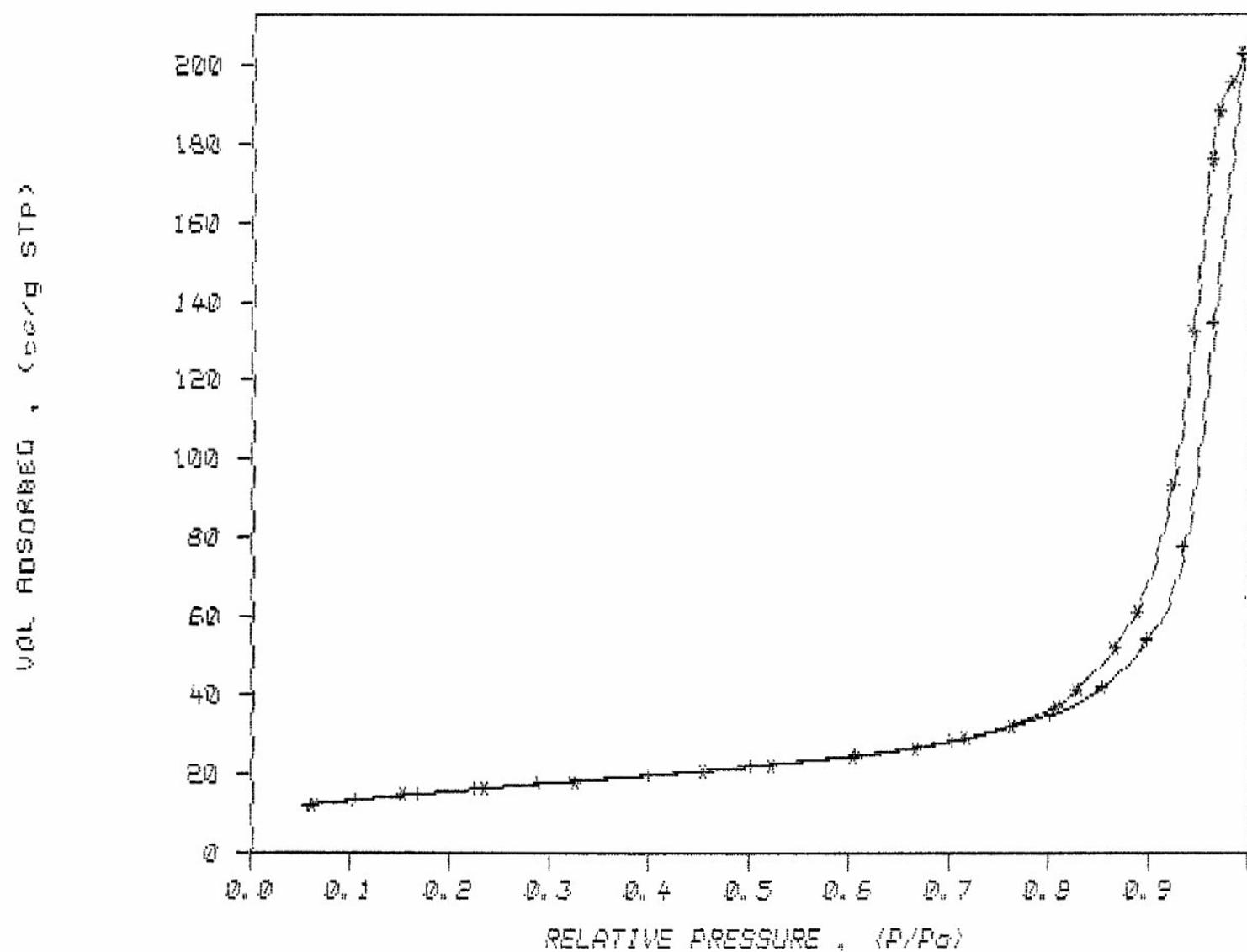
AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	206.0130	A
BJH ADSORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	203.0966	A
BJH DESORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	187.5519	A

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /342
SAMPLE ID: TiO2 Zn
SUBMITTER: UST
OPERATOR: Carlos
UNIT NUMBER: 1
ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 07:23:16 04/15/05
COMPL 10:41:08 04/15/05
REPR 14:12:30 05/03/05
SAMPLE WT: 0.1544 g
FREE SPACE: 90.0270 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec

ISOTHERM PLOT

+ ads, * des



SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: 2001 /342
 SAMPLE ID: TiO2 Zn
 SUBMITTER: UST
 OPERATOR: Carlos
 UNIT NUMBER: 1
 ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 07:23:16 04/15/05
 COMPL 10:41:08 04/15/05
 REPT 14:12:30 05/03/05
 SAMPLE WT: 0.1544 g
 FREE SPACE: 90.0270 cc
 EQUIL INTRVL: 1.0 sec

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA:	54.9795	sq. m/g
LANGMUIR SURFACE AREA:	85.2929	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/Po 0.2861:	53.7048	sq. m/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	55.2679	sq. m/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	58.1804	sq. m/g

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 2277.5515 A DIAMETER AT P/Po 0.9914:	0.314177	cc/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.312857	cc/g
BJH CUMULATIVE DESORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 17.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.302861	cc/g

PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	228.5776	A
BJH ADSORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	226.4296	A
BJH DESORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	208.2222	A