

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
ESCUELA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS



**“FOTOCATÁLISIS DEL INSECTICIDA DICLORVOS EMPLEANDO SIMULACIÓN
SOLAR Y TiO_2 SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINA DE COBRE”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Estrella
Carolina Vargas Balda para
optar al título de Licenciado
en Química

Caracas, Octubre, 2011

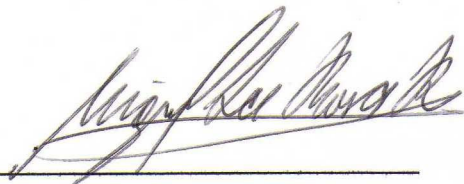
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **FOTOCATÁLISIS DEL INSECTICIDA DICLORVOS EMPLEANDO SIMULACIÓN SOLAR Y TiO_2 SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINA DE COBRE**, presentado por la Br. Estrella Carolina Vargas Balda, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Prof. Oswaldo Núñez
(Tutor)



Prof. Edgardo Leal
(Tutor)



Prof. Miguel La Rosa
(Jurado)



Prof. Carlos Borrás
(Jurado)

Yo Profesor **Edgardo Leal**, investigador del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor **Oswaldo Núñez**, investigador del Laboratorio de Físicoquímica Orgánica y Química Ambiental de la Universidad Simón Bolívar.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, Titulado:

**“FOTOCATÁLISIS DEL INSECTICIDA DICLORVOS EMPLEANDO SIMULACIÓN
SOLAR Y TiO_2 SENSIBILIZADO CON FTALOCIANINA DE COBRE”**

Que presenta la Br. Estrella Vargas, ha sido realizado en el Laboratorio de Físicoquímica Orgánica y Química Ambiental de la Universidad Simón Bolívar, bajo nuestra dirección, durante los meses de marzo septiembre, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Carcas, 20 de Octubre de 2011.



Prof. Oswaldo Núñez
(Tutor)



Prof. Edgardo Leal
(Tutor)

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	5
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
1.1 Contaminación del agua.....	8
1.1.2 Contaminación del agua por plaguicidas.	8
1.1.3 Diclorvos (DDVP).	9
1.2 Cinética química.....	10
1.3 Fenómenos de Adsorción.....	11
1.4 Catálisis.....	12
1.4.1 Características de un catalizador.	13
1.4.2 Etapas del proceso catalítico heterogéneo.	14
1.5 Procesos de Oxidación Avanzada.....	15
1.5.1 Radicales libres.....	15
1.5.2 Procesos de oxidación avanzada fotoquímicos.	16
1.5.2.1 Fotocatálisis Heterogénea: TiO_2/UV	17
1.5.2.2 Mecanismo de reacción del TiO_2	18
1.5.2.3 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis.	19
1.5.2.3.1 Influencia de la Intensidad de Radiación.....	20
1.5.2.3.2 Concentración del sustrato.	20
1.5.2.3.3 Concentración del catalizador.....	22
1.5.2.3.4 Influencia del pH.	22
1.6 Modificación del semiconductor.	23

1.6.1 Dopaje con metales.	24
1.6.2 Modificación con óxidos mixtos.	25
1.6.3 Adsorción de moléculas orgánicas.	26
1.6.3.1 Moléculas con deslocalización de cargas.	26
1.6.3.2 Moléculas que mejoran la capacidad espectral del TiO ₂	28
1.6.3.2.1 Rol del TiO ₂	31
1.6.3.2.2 Rol de los electrones (e ⁻).	31
1.6.3.2.3 Rol de los huecos (h ⁺).	32
1.6.3.2.4 Rol del sensibilizador.	33
1.6.3.2.5 Rol del metal.	34
1.7 Técnicas de caracterización.	34
1.7.1 Espectroscopía de absorción molecular UV-Visible.	34
1.7.2 Espectroscopía de reflectancia UV-Visible.	36
1.7.3 Espectroscopía Infrarroja (IR).	37
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	38
2.1 Reactivos.	38
2.2 Equipos	39
2.3 Métodos de Análisis	40
2.3.1 Caracterización de la ftalocianina de cobre por espectroscopía UV-Visible.	40
2.3.2 Construcción de la isoterma de adsorción.	41
2.3.3 Obtención de sistema TiO ₂ -ftalocianina.	41
2.3.4 Caracterización del TiO ₂ modificado.	42
2.3.5 Caracterización del Diclorvos (DDVP)	42

2.3.6 Degradaciones fotocatalíticas con radiación visible del diclorvos en función del grado de cobertura de la ftalocianina sobre el TiO_2	42
2.3.7 Degradaciones fotocatalíticas con radiación visible del diclorvos a diferentes concentraciones iniciales.	44
2.3.8 Degradaciones fotocatalíticas con radiación UV y UV-Visible del diclorvos.....	44
2.4 Análisis numérico.	44
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	45
3.1 Modificación y caracterización del TiO_2 con la sal tetrasódica de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre (II).	45
3.2 Fotocatálisis Heterogénea del Insecticida Diclorvos (DDVP).	62
3.3 Fotocatálisis del diclorvos empleando TiO_2 y radiación UV.....	82
3.4 Comparación de los sistemas de estudio.	93
CONCLUSIONES	96
RECOMENDACIONES	98
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura molecular del diclorvos (DDVP).	9
Figura 2: Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	18
Figura 3: Modificación del TiO ₂ con dopaje de metal ^[31]	24
Figura 4: Proceso de fotoexcitación de dos semiconductores acoplados ^[31]	25
Figura 5: Proceso de fotosensibilización e inyección de carga.	29
Figura 6: Sal tetrasódica de la Ftalocianina tetrasulfónica acida de cobre (II).	30
Figura 7: Simulador solar empleado en las degradaciones fotocatalíticas.	43
Figura 8: Espectro de absorción UV-Visible en agua de la CuPcS ₄ 40 mg L ⁻¹ a pH 7. .	46
Figura 9: Isotherma de adsorción de la CuPcS ₄ sobre el TiO ₂ . (■) Datos experimentales. (—) Ajuste a la ecuación 35.	48
Figura 10: Ajuste de los datos experimentales a la forma lineal de la isoterma de adsorción de Langmuir en dos sitios. (■) Linealización para primer plató. (♦) Linealización para segundo plató (valores desplazados al origen)..	51
Figura 11: Espectros FTIR del TiO ₂ , CuPcS ₄ y sistema TiO ₂ -CuPcS ₄ en la primera y segunda zona de la isoterma. (—)TiO ₂ P25. (—)CuPcS ₄ . (—)TiO ₂ -CuPcS ₄ Primera isoterma (bajo θ). (—)TiO ₂ -CuPcS ₄ Segunda isoterma (alto θ).....	55
Figura 12: Espectros FTIR del TiO ₂ , CuPcS ₄ y sistema TiO ₂ -CuPcS ₄ en la primera (a) y segunda (b) zona de la isoterma en la región comprendida entre 800 y 1700 cm ⁻¹ . (c) Comparación de todos los espectros. (—)TiO ₂ P25. (—)CuPcS ₄ . (—)TiO ₂ -CuPcS ₄ Primera isoterma (bajo θ). (—)TiO ₂ -CuPcS ₄ Segunda isoterma (alto θ).....	57
Figura 13: Modos de anclaje propuestos de la CuPcS ₄ sobre TiO ₂ . a) Bajas coberturas: interacción de los cuatro azufre para forma el enlace S-O-Ti≡. b) Altas coberturas:	

interacción S-O-Ti≡ en menor proporción (1 ó 2 azufres); posibilidad de flexión del macrociclo.....59

Figura 14: Espectros de reflectancia UV-Vis para el TiO₂ y el sistema TiO₂-CuPcS₄. (—) TiO₂. TiO₂-CuPcS₄: (—) $\theta = 4\%$. (—) $\theta = 9\%$. (—) $\theta = 34\%$. (—) $\theta = 79\%$ 61

Figura 15: Espectro absorción UV-Vis típico del DDVP en agua.....63

Figura 16: Efecto del pH en la degradación fotocatalítica del DDVP. $C_{DDVP} = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $\theta = 9\%$. (◆) pH 3 (■) pH 7. (▲) pH 10. (—) Ajuste a una cinética de pseudo primer orden.....65

Figura 17: Efecto de la cantidad de sensibilizador adsorbido sobre TiO₂ en la fotocatalisis del diclorvos. $C_{DDVP} = 25 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 7. Grado de cobertura: (▲) 4%. (■) 9%. (X) 23%. (⌘) 38%. (+) 57%. (●) 79%. (—) Ajuste a una cinética de pseudo primer orden.....66

Figura 18: Velocidad inicial de la fotocatalisis del diclorvos en función de la cantidad de CuPcS₄ adsorbida sobre el TiO₂. $C_{DDVP} = 25 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 7. (■) Datos experimentales. (—) Tendencia.....68

Figura 19: Efecto de la concentración de diclorvos (X) 5,05 mgL⁻¹. (◆) 13,90 mgL⁻¹. (▲) 24,09 mgL⁻¹. (●) 32,01 mgL⁻¹ (⌘) 35,94 mgL⁻¹. (—) Ajuste a una cinética de pseudo primer orden. $C_{\text{sensibilizador}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$; pH 7; Intensidad de radiación = 900 mWcm⁻²; $\theta = 9\%$70

Figura 20: Representación de la velocidad inicial de la reacción en función de la concentración del DDVP para $\theta = 9\%$. (■) Datos experimentales. (—) Ajuste del modelo cinético.....73

Figura 21: Representación de la velocidad inicial de la reacción en función de la concentración del DDVP para $\theta = 9\%$. (■) Datos experimentales. (—) Ajuste del modelo cinético.....74

3

Figura 22: Disminución de la absorbancia del DDVP en función del tiempo a pH 7. $C_{DDVP0} = 42 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{TiO_2} = 100 \text{ mg L}^{-1}$; Intensidad de radiación: 21 mWcm⁻².....82

- Figura 23:** Comparación de la disminución de la absorbancia del DDVP en función del tiempo a pH 7, tomando en cuenta los efectos individuales del catalizador y de la luz. CDDVP0: 42 mgL⁻¹; CTiO₂: 100 mgL⁻¹; Intensidad de radiación: 20 mWcm⁻². (♦) TiO₂ + luz. (■)TiO₂. (▲)luz.....83
- Figura 24:** Efecto de la concentración del diclorvos (▲) 12,09 mgL⁻¹ (+) 14,24 mgL⁻¹. (⌘) 24,09 mgL⁻¹. (●) 33,48 mgL⁻¹ (◆) 41,79 mgL⁻¹ (—) Ajuste a una cinética de pseudo primer orden. C_{sensibilizador} = 100 mgL⁻¹; pH 7; Intensidad de radiación = 13 mWcm⁻².....86
- Figura 25:** Linealización del modelo Langmuir Hinshelwood para la fotocatalisis del DDVP a pH 7.....89
- Figura 26:** Representación de los datos experimentales al modelo Langmuir Hinshelwood.....90
- Figura 27:** Comparación de los sistemas de estudio.....95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Reactivos químicos empleados en el trabajo experimental.	38
Tabla 2: Equipos e instrumentos de análisis empleados en el trabajo experimental	39
Tabla 3: Máximos de absorción, ecuación de la recta y coeficiente de correlación para la CuPcS ₄ en agua a pH 7.....	47
Tabla 4: Parámetros de adsorción asociados a la isoterma de Langmuir con interacciones en dos sitios de la CuPcS ₄ sobre el TiO ₂	52
Tabla 5: Ecuación de la recta, coeficientes de absortividad molar y coeficiente de correlación para el DDVP en agua a pH 3, 7 y 10 a una longitud de onda de 206 nm...63	63
Tabla 6: Constantes cinéticas de pseudo primer orden obtenidas para la degradación de 25 mgL ⁻¹ de DDVP a una cobertura del sensibilizador igual a 9% en función del pH.....	64
Tabla 7: Constantes cinéticas, velocidades iniciales y coeficiente de correlación obtenidos en la evaluación del efecto de la cantidad de sensibilizador adsorbido sobre TiO ₂	67
Tabla 8: Constantes cinéticas, velocidades iniciales y factores de correlación obtenidos para distintas concentraciones del diclorvos para $\theta = 9\%$	71
Tabla 9: Constantes cinéticas, velocidades iniciales y factores de correlación obtenidos para distintas concentraciones del diclorvos para $\theta = 79\%$	71
Tabla 10: Constantes cinéticas relacionadas con el orgánico empleando el sistema TiO ₂ -CuPcS ₄ para $\theta = 9\%$ y $\theta = 79\%$ bajo radiación visible.....	81
Tabla 11: Constantes cinéticas observadas para la fotocatalisis del DDVP y coeficiente de correlación derivado del ajuste a una cinética de pseudo primer orden a distintos pH.	84

Tabla 12: Constantes cinéticas y tiempos de vida media para distintas concentraciones de DDVP.....	86
Tabla 13: Velocidad de reacción inicial para cada fotocátalisis del DDVP..	88
Tabla 14: Constantes derivadas del modelo Langmuir Hinshelwood..	91
Tabla 15: Sistemas TiO ₂ estudiados, constantes cinéticas observadas derivadas de los ajustes a cinéticas de pseudo primer orden y radiación electromagnética empleada...	94

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios por todo lo que me da a diario.

A mis padres (mami y papi) por llevarme hasta donde he llegado a pesar de las adversidades que se presentaron, por confiar y creer en mí.

A toda mi familia por estar allí incondicionalmente y apoyarme en los mejores y peores momentos, los amo!!!!.

A todos mis amigos que en algún momento de mi formación y mi vida estuvieron al pendiente de mí, por los momentos compartidos con cada uno, Whitney, Odar, Yure, Nai, Jessa, Willy, Chaaapy, Endry, Goooordia, Jose, mi amiguísimo Carmine y a todos aquellos que aunque no menciono, se que estuvieron allí, los quiero!!!!

A mis tutores: Profesor Oswaldo y Profesor Edgardo por su apoyo incondicional, disposición y por la confianza depositada para llevarme a cumplir mis metas.

A mí querido hermanito Ronald, siempre pendiente de cada uno de mis pasos y pilar fundamental para lograr mí meta. Te quiero muchísimo Niiiii-sama.

A la Universidad Simón Bolívar, específicamente al Laboratorio de Físicoquímica Orgánica y Química Ambiental, el cual me recibió con los brazos abiertos permitiéndome formarme y crecer académicamente y personalmente.

A mí querida Universidad Central de Venezuela y La Facultad de Ciencias, por la formación recibida y por el privilegio de pertenecer a tan digna casa de estudio, por ser parte de mi vida y llevarme a conocer a invaluable personas.

A todos aquellos involucrados, reciban mis más sinceros agradecimientos y reconocimientos.

Gracias!!!!

SIMBOLOS Y NOMENCLATURA

A	Absorbancia
b	Longitud de la trayectoria óptica
b	Intercepto de la recta
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
C	Concentración del sustrato orgánico
C_{DDVP}	Concentración del diclorvos
C_{e^-}	Concentración de electrones
C_o	Concentración inicial del sustrato orgánico
C_{OH^-}	Concentración del ión hidroxilo
C_{OR}	Concentración del orgánico
C_{OS}	Concentración del oxígeno singlete
C_T	Concentración de transición
C_{TiO_2}	Concentración del TiO_2
$CuPcS_4$	Sal tetrasódica de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre (II)
DDVP	Diclorvos
H_{CT}	Constante (0 si $C < C_T$ y 1 si $C > C_T$)
k	Constante de velocidad intrínseca de Langmuir-Hinshelwood
k_i	Constante cinética de la i ésima reacción

k_{obs}	Constante de velocidad de reacción observada
k_{R-OH}	Constante de reacción entre el orgánico y los radicales hidroxilo
k_{R-OS}	Constante de reacción asociada a la interacción entre el orgánico y el oxígeno singlete
K	Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir
K_{O_2}	Constante de adsorción de Langmuir del oxígeno sobre el TiO_2
K_R	Constante de adsorción de Langmuir del compuesto orgánico sobre el TiO_2
L-H	Langmuir-Hinshelwood
m	Pendiente de la recta
P	Potencia de radiación luego de atravesar la muestra
P_o	Potencia de radiación de haz incidente
POA	Procesos de oxidación avanzada
pzc	Punto de cero carga
r	Velocidad de reacción
R	Reflectancia
r_o	Velocidad inicial de reacción
S	Sensibilizador
t	Tiempo
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
T	Transmitancia

TiO_2	Dióxido de titanio
UV	Radiación ultravioleta
UV-VIS	Radiación ultravioleta-visible
ν	Número de onda
[]	Sitio activo
ϵ	Absortividad molar
λ	Longitud de onda
Γ_s	Concentración superficial del sensibilizador
θ	Fracción de sitios ocupados por la ftalocianina sobre el TiO_2
θ_{OH}	Fracción de sitios ocupados por el radical hidroxilo sobre el TiO_2
θ_{R}	Fracción de sitios ocupados por el orgánico sobre el TiO_2

RESUMEN

Se estudio la fotocatalisis del insecticida diclorvos empleando simulación solar y TiO_2 sensibilizado con ftalocianina de cobre, donde se evaluó el efecto del tipo de radiación (UV, Visible, UV + Visible), el pH del medio y la concentración del sustrato orgánico, haciendo énfasis en el estudio cinético bajo radiación visible. El sistema TiO_2 -sensibilizador, se caracterizó determinando la isoterma de adsorción en equilibrio del colorante sobre el semiconductor, empleando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y espectroscopía de reflectancia UV-Vis; se encontró que la ftalocianina de cobre se adsorbe sobre el TiO_2 , mediante dos modos de anclaje dependiendo de su proporción, y además el catalizador modificado presentó actividad óptica tanto en la región UV como en la del visible. En el estudio cinético con TiO_2 -sensibilizador bajo radiación visible, se evidenció un aumento progresivo de la velocidad de reacción a medida que se incrementó la concentración del diclorvos, hasta establecerse en una concentración donde la velocidad fue máxima, posteriormente se observó una disminución continua de la velocidad de reacción. Este comportamiento fue descrito satisfactoriamente empleando un esquema de reacciones donde se consideró una contribución heterogénea, debida a la competencia de las especies adsorbidas por los sitios activos; y una contribución homogénea, debida a la reacción entre los agentes oxidantes formados en solución y el compuesto orgánico adyacente a la superficie del catalizador. En el estudio cinético con TiO_2 y radiación UV se encontró que los datos experimentales son descritos por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Finalmente, se evaluaron distintos sistemas TiO_2 -sensibilizador bajo radiación UV + Visible, encontrándose un sistema bajo el cual se logró obtener una velocidad de degradación del diclorvos superior que la correspondiente con el sistema TiO_2 bajo radiación UV.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la contaminación de los efluentes naturales se ha convertido en uno de los principales problemas a nivel social. Gran cantidad de compuestos orgánicos de elevada toxicidad, provenientes de efluentes industriales se encuentran en los cuerpos de agua originando un progresivo deterioro de suelos y poniendo en peligro la vida silvestre y acuática.

Existen muchos procesos y tecnologías que han sido propuestos para eliminar o reducir los compuestos tóxicos como los disolventes, pesticidas, herbicidas, compuestos aromáticos, etc. Una de las técnicas más empleadas es el tratamiento biológico, sin embargo los microorganismos necesarios para el desarrollo de este tratamiento, pueden ser eliminados por los mismos contaminantes, por lo que en muchos casos su aplicación es limitada. Por esta razón es conveniente desarrollar tecnologías que logren depurar las aguas hasta los niveles permitidos por la legislación ambiental.

Recientemente se han desarrollado métodos de tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos mediante procedimientos de degradación oxidativa que consisten en la aplicación de un catalizador y/o métodos fotoquímicos. Estos métodos se han denominado Procesos de Oxidación Avanzada, en donde los radicales orgánicos son generados a partir de fotólisis directa o indirecta de sustratos orgánicos o por reacción de estos sustratos con radicales hidroxilos. Estos radicales orgánicos pueden a su vez reaccionar con el oxígeno molecular presente en el medio y producir radicales peróxidos ($\text{RHO}_2\cdot$), lográndose un aumento en la eficiencia del proceso total de degradación para finalmente obtener la mineralización completa de los

contaminantes, la cual consiste en transformarlos en CO_2 y agua. Entre estos procesos se puede mencionar Fenton, Ozono / UV, H_2O_2 / UV y TiO_2 / UV.

La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y luz UV es un proceso de oxidación avanzada de alta eficiencia que presenta diferentes ventajas con respecto a otros métodos de degradación; el catalizador es de bajo costo, las suspensiones de TiO_2 en agua son estables en un amplio rango de pH, el proceso solo requiere la presencia del oxígeno del aire, el método se puede aplicar para un intervalo amplio de concentración de los contaminantes orgánicos, generalmente se presenta poca inhibición debido a iones en el agua, en muchos casos la degradación de los contaminantes lleva a la mineralización completa de los mismos y existe la posibilidad de combinar esta técnica con otros métodos de tratamiento de aguas.

Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado varias estrategias, entre ellas podemos mencionar la sensibilización con colorantes, dopaje con metales, modificación con óxidos mixtos y adsorción de moléculas orgánicas. En este trabajo nos enfocaremos en la adsorción de moléculas orgánicas, específicamente aquellas que extienden la respuesta del semiconductor hacia la región del visible. Este proceso es conocido como fotosensibilización.

La fotosensibilización es un método conveniente para extender la fotorespuesta de semiconductores como el TiO_2 desde la región ultravioleta hacia la región del visible. Debido a que su brecha de banda es igual (3,2 eV), la absorción de luz del TiO_2 es en la región ultravioleta del espectro, donde sólo un 4-5 % de la energía solar es aprovechada, lo que limita la aplicación práctica de la luz solar natural. En cuanto a esto, varios métodos se han desarrollado para ampliar el espectro de absorción del

TiO₂ a la región visible del espectro. De los cuales, la fotosensibilización con colorantes orgánicos, en la cual el colorante adsorbido en la superficie de TiO₂ se excita al absorber la luz visible y alcanza estados reductores muy energéticos, es uno de los más aplicados.

La importancia de la medición de parámetros cinéticos en la degradación de contaminantes ambientales, radica principalmente en la evaluación de la eficiencia y efectividad del método junto con la determinación del tiempo de reacción de dichos agentes contaminantes, por ejemplo el tiempo de vida media y constantes cinéticas; con estos valores resulta posible diseñar reactores químicos que permitan sanear, las aguas contaminadas por las actividades humanas.

Este trabajo se enfocará, en modificar y caracterizar el TiO₂ con ftalocianina de cobre, y utilizar el semiconductor sensibilizado para realizar un estudio cinético de la fotocátalisis del diclorvos (DDVP), y comparar la eficiencia del catalizador modificado con respecto al sin modificar. Para ello se plantean los siguientes objetivos:

Los objetivos del trabajo consideran los siguientes aspectos:

- 1) Modificar y caracterizar el dióxido de titanio con la sal tetrasódica de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre (II).
- 2) Obtener la isoterma de adsorción de la sal tetrasódica de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre (II) sobre el dióxido de titanio.

- 3) Estudiar la velocidad de degradación fotocatalítica del diclorvos en función de la cantidad de ftalocianina adsorbida sobre el dióxido de titanio, al valor de pH al que sea más eficiente la degradación.
- 4) Estudiar la velocidad de degradación fotocatalítica del diclorvos empleando TiO_2 -sólo y TiO_2 -ftalocianina en función de la concentración inicial del sustrato orgánico.
- 5) Obtener los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica del diclorvos.
- 6) Comparar la efectividad de degradación del diclorvos al emplear el TiO_2 -sólo y TiO_2 -ftalocianina.

ANTECEDENTES

El uso de semiconductores para la degradación de compuestos orgánicos es un procedimiento muy empleado en la actualidad. Entre los semiconductores se pueden mencionar ZnO, CdS, WO₃, óxidos de hierro, TiO₂ entre otros, siendo el más empleado el TiO₂ y será el objeto de estudio en este trabajo.

Algunos principales pioneros en el desarrollo del TiO₂ en procesos fotoactivados se mencionan a continuación:

Fujishima y Honda ^[1] en el año 1972, diseñaron una celda fotoelectroquímica para descomponer agua en oxígeno e hidrógeno, empleando un ánodo de TiO₂ (rutilo) y Pt como contra electrodo.

Frank and Bard ^[2] para el año 1977 examinaron la reducción de cianuro en agua, convirtiéndose en la primera aplicación del TiO₂ en la purificación del medio ambiente.

Ollis en 1982 ^[3] implementó el uso de semiconductores sensibilizados para la reacción oxidativa de compuestos orgánicos para la mineralización.

En 1985 Matsunaga ^[4] utilizó el TiO₂ como microbicida en la foto destrucción de *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* y *Escherichia coli*.

Para el año 1986 Fujishima y colaboradores ^[5] reportaron la primera aplicación del TiO₂ en la eliminación de células tumorales.

O'Regan y Grätzel ^[6] en el año 1991, reportaron sobre la eficiencia de nanopartículas de TiO_2 en las celdas solares.

Hasta la fecha no habían estudios de modificación del TiO_2 , bien sea con dopaje con metales o adsorción de moléculas orgánicas. La modificación de TiO_2 permite aumentar la eficiencia del proceso de excitación y/o ampliar la gama de longitudes de onda utilizadas a través de la excitación del sensibilizador seguido por una transferencia de electrones entre el colorante excitado y la banda de conducción del semiconductor. Ya para comienzos del año 2000, aparecen estudios de sensibilización del TiO_2 con colorantes, entre ellos podemos mencionar:

Hequet y colaboradores ^[7] en el año 2000 degradaron complejos de ftalocianinas, porfirinas y atrazinas.

En el año 2002 Iliev ^[8] modificó el TiO_2 con una ftalocianina para la fotooxidación de fenol empleando luz visible.

Para el año 2003 investigadores japoneses ^[9], estudiaron el efecto bactericida al emplear TiO_2 sensibilizado con una metaloporfirina en presencia de luz visible. Al mismo tiempo investigadores italianos ^[10], estudiaron la degradación del 4-nitrofenol con partículas de TiO_2 impregnadas con ftalocianinas y porfirinas de cobre en el UV.

Shibata y colaboradores ^[11] en el 2011, estudiaron la actividad fotocatalítica bajo radiación visible en partículas mesoestructuradas de TiO_2 modificadas con ftalocianina. El sólido fue caracterizado por rayos X de ángulo rasante, microscopía electrónica de

transmisión, reflectancia difusa UV-Vis y fluorescencia. Concluyeron, que la actividad fotocatalítica de las partículas de TiO_2 -ftalocianina bajo radiación visible se debe al electrón transferido desde el orbital LUMO de la ftalocianina hacia la banda de conducción del TiO_2 .

En los trabajos publicados hasta los momentos, no se han realizado estudios cinéticos, únicamente se han enfocado en realizar la síntesis de los semiconductores modificados y la evaluación de los mismos. Con este trabajo se busca realizar un estudio cinético riguroso del proceso, así como también evaluar la eficiencia del proceso bajo condiciones de intensidad de radiación que se asemejen a la realidad, es decir, intensidades de radiación que se asemejen a las que llegan a la Tierra provenientes del Sol. Para ello, se empleará un simulador solar y se trabajará con la radiación UV y Visible.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Contaminación del agua.

El agua no sólo es parte esencial de nuestra propia naturaleza física y la de los demás seres vivos, sino que también contribuye al bienestar general en todas las actividades humanas. El agua que procede de fuentes superficiales (ríos, lagos y quebradas), es objeto día a día de una severa contaminación, producto de las actividades del hombre. Esta contaminación ha adquirido importancia debido al aumento de la población y al incremento de los agentes contaminantes que el propio hombre ha creado. Las fuentes de contaminación son resultados indirectos de las actividades domésticas, industriales o agrícolas. Ríos y canales son contaminados por los desechos del alcantarillado, desechos industriales, detergentes, abonos y pesticidas que escurren de las tierras agrícolas. El efecto en los ríos se traduce en la desaparición de la vegetación natural, disminuyen la cantidad de oxígeno produciendo la muerte de los peces y demás animales acuáticos.

1.1.2 Contaminación del agua por plaguicidas.

Se han desarrollado productos químicos para controlar o eliminar plagas que interfieren con la producción agrícola. Entre estos se encuentran los insecticidas para combatir insectos, los fungicidas contra los hongos, los herbicidas contra las plantas que se consideran nocivas, entre otros.

La contaminación del agua por plaguicidas se produce al ser arrastrados por el agua de los campos de cultivo hasta los ríos y mares, donde se introducen en las

cadena alimenticias provocando la muerte de varias formas de vida necesarias en el balance de algunos ecosistemas. Estos compuestos químicos han provocado la muerte de peces tanto en agua dulce como salada, también se acumulan en los tejidos de algunos peces los que a su vez ponen en peligro la vida de sus consumidores. Los plaguicidas acumulados en las aguas ponen en peligro la vida de animales y vegetales acuáticos.

1.1.3 Diclorvos (DDVP).

El insecticida diclorvos es usado para la eliminación de plagas de los cultivos de maíz, tomate, peras, manzana, algodón, cebolla, arroz, papá entre otros, siendo de vital importancia para el desarrollo agrícola en Venezuela. El insecticida es altamente tóxico para los seres humanos, mamíferos y animales acuáticos.

El diclorvos (2,2-diclorovinil dimetil fosfato) es un líquido ligeramente amarillento de olor característico. Tiene una densidad relativa de 1,4 a 25 °C, y una solubilidad en agua de 18 g/L a 25 °C. Su estructura molecular se presenta en la figura 1^[11].

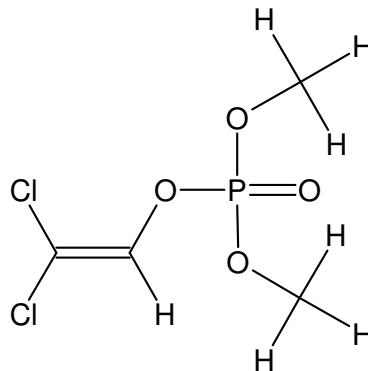


Figura 1: Estructura molecular del diclorvos (DDVP).

1.2 Cinética química.

La cinética química está relacionada con los pasos intermedios que conducen a los productos finales, las velocidades con que se efectúan estos pasos y los diversos factores, tales como la concentración, la temperatura, el tipo de solvente y los distintos catalizadores involucrados ^[13,14].

La cinética química implica el estudio de la velocidad con la que ocurre una reacción química, este estudio debe permitir la evaluación de la rapidez de cambio de la cantidad de reactivos que desaparecen o de productos que se forman en función del tiempo. Esta evaluación suele hacerse por medio de una ley de velocidad, la cual no es más que un modelo matemático que relaciona la velocidad de una reacción en un tiempo dado con las concentraciones de las especies que influyen en dicha velocidad a volumen constante (ecuación 1 y 2).



$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (2)$$

Con el objetivo de encontrar la ley de velocidad de una reacción química, se determina de forma continua la concentración de un reactivo o un producto en función del tiempo y se utiliza un análisis de regresión para ajustar los datos a una ecuación de velocidad adecuada.

La ecuación de velocidad que se use para el ajuste se puede escoger de acuerdo a un análisis de las condiciones de reacción. Si la concentración inicial de uno de los reactivos es mucho menor que la de las otras especies químicas, entonces los datos cinéticos se podrán ajustar a un modelo de *pseudo*-primer-orden; si la reacción corresponde a una catálisis heterogénea se puede emplear el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

1.3 Fenómenos de Adsorción

Los fenómenos de adsorción se agrupan en adsorción física o fisicorción y en adsorción química o quimisorción. En la adsorción física el equilibrio adsorbato/adsorbente se alcanza rápidamente, es reversible y la desorción ocurre sin cambio de composición, disminuyendo la presión o concentración de equilibrio del sistema. La adsorción física es el resultado de interacciones moleculares poco específicas, donde no hay compartición de electrones entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que hay posibilidad de formar multicapas del adsorbato en la superficie del adsorbente. La adsorción química se distingue por una mayor especificidad y una compartición de electrones entre el adsorbato y el adsorbente, debido a la formación de un enlace químico. Por su naturaleza, la quimisorción está limitada a la formación de una monocapa.

La descripción cuantitativa de los fenómenos de adsorción se puede entender como una transición de fase, donde la relación termodinámica entre la presión o concentración en equilibrio de la fase fluida, se relaciona con la cobertura superficial del adsorbato sobre el sólido. Se han propuestos numerosas ecuaciones de estado para

los compuestos adsorbidos en sólidos o líquidos. Las más conocidas se encuentran en los textos especializados y, entre ellas, podemos mencionar las siguientes ^[15]:

- Isoterma de Volmer (adsorción no localizada, monocapa móvil)
- Isoterma de Langmuir (adsorción localizada, monocapa sin interacción adsorbato/adsorbato, energía de adsorción constante).
- Isoterma de Frumkin (adsorción con interacción adsorbato/adsorbente y adsorbato/adsorbato, toma en cuenta interacciones de gran alcance entre las especies adsorbidas).
- Isoterma de Temkin (adsorción con interacción adsorbato/adsorbente y adsorbato/adsorbato, toma en cuenta que la energía libre de Gibbs de adsorción varía linealmente con el grado de recubrimiento).

1.4 Catálisis.

Un catalizador es una sustancia que permanece sin alterarse químicamente y aumenta la velocidad de una reacción, debido a una disminución de la energía de activación que los reactivos deben superar para transformarse en productos ^[14,16].

Los múltiples catalizadores conocidos actualmente pueden ser clasificados por varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual es la de estado de agregación en la que los catalizadores actúan. Existen dos grandes grupos catalizadores homogéneos y heterogéneos.

En la catálisis homogénea, el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactantes, siendo generalmente compuestos de metales de transición y compuestos organometálicos^[17]. Las reacciones catalizadas de manera homogénea están controladas por la cinética, y en menor medida por el transporte de materia, ya que el transporte de reactivos hacia el catalizador se produce fácilmente.

Por el contrario en la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactantes. Generalmente el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos son líquidos y/o gases. Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos grupos, los catalizadores másicos y los soportados. Los catalizadores másicos son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador. Por su parte, en los catalizadores soportados la fase activa del catalizador se deposita en la superficie de otro material, normalmente un sólido inerte poroso, llamado soporte^[18].

1.4.1 Características de un catalizador.

Un catalizador debe reunir ciertas propiedades para ser de interés es un proceso químico, entre ellas se pueden mencionar^[13,14]:

- a. Actividad: se define como la propiedad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de presión, temperatura, concentración, etc.
- b. Selectividad: es la propiedad del catalizador de favorecer la formación de una determinada especie entre un conjunto de productos de reacción.

- c. Estabilidad: propiedad que posee el catalizador de mantener su estabilidad y actividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente.

1.4.2 Etapas del proceso catalítico heterogéneo.

En catálisis heterogénea la reacción ocurre en la superficie del catalizador y hay ciertos pasos involucrados. Las etapas elementales que componen el proceso catalítico son las siguientes ^[16]:

1. Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida.
2. Difusión de los reactivos dentro de los canales del catalizador.
3. Quimisorción de los reactivos sobre la superficie.
4. Difusión hacia los sitios activos del catalizador.
5. Reacción superficial.
6. Desorción de los productos desde la superficie.
7. Difusión de los productos dentro de los canales del catalizador.
8. Difusión de los productos hacia el seno de la fase fluida.

Si la reacción química constituye el paso determinante, la difusión y la adsorción se encuentran en equilibrio.

1.5 Procesos de Oxidación Avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son métodos de degradación oxidativa para el tratamiento de aguas contaminadas, donde se utiliza un catalizador o métodos fotoquímicos ^[19,20]. En los POAs, los radicales orgánicos son generados a partir de fotólisis directa o indirecta de sustratos orgánicos, o por reacción de estos con radicales hidroxilos. Estos radicales orgánicos pueden a su vez reaccionar con el oxígeno molecular presente en el medio, y producir radicales peróxidos ($\text{RHO}_2\cdot$), lográndose un aumento en la eficiencia del proceso total de degradación para finalmente obtener la mineralización completa de los contaminantes, lo cual consiste en una transformación a CO_2 , H_2O y ácidos minerales. Estos procesos se pueden clasificar en fotoquímicos y no fotoquímicos; como ejemplo se pueden mencionar TiO_2/UV ^[21], O_3/UV ^[22], $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ^[23], Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ^[23,24], oxidación electroquímica (MO_x/ϵ) ^[25] y sus respectivas combinaciones.

1.5.1 Radicales libres.

Los procesos de oxidación avanzada tienen en común la formación de radicales libres, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Esta especie es un agente oxidante muy potente con un potencial de 2,80 V a 25 °C solo superado por el flúor cuyo potencial es 3,03 V; oxida a muchos compuestos orgánicos produciendo diversos radicales libres, los cuales reaccionan con oxígeno molecular y generan radicales peróxidos. Luego, estos intermediarios altamente reactivos desencadenan diferentes reacciones oxidativas

hasta conseguir la transformación de los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y ácidos minerales. En las ecuaciones siguientes se pueden observar las reacciones químicas involucradas en la formación de estos radicales libres.



La participación de estos radicales libres conlleva a una velocidad de oxidación muy alta, el radical hidroxilo reacciona 10^6 - 10^9 veces más rápido que otros oxidantes comunes como el O_3 . Además, la mayor factibilidad termodinámica del proceso queda evidenciada ya que el radical hidroxilo posee el segundo potencial de oxidación más alto entre los agentes oxidantes comunes.

1.5.2 Procesos de oxidación avanzada fotoquímicos.

La excelente capacidad del radical hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. El uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del $HO\cdot$ como oxidante. En este trabajo se estudiará la fotocatalisis heterogénea empleando óxido de titanio (TiO_2) como catalizador

1.5.2.1 Fotocatálisis Heterogénea: TiO₂/UV

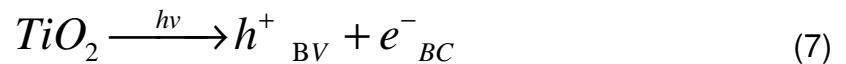
La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante por un sólido, el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. Un semiconductor, es un material que posee una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC). Las bandas se encuentran separadas por un salto energético denominado brecha de banda (E_g). De esta manera, cuando un semiconductor absorbe directamente un fotón de energía igual o mayor a la brecha de banda es posible excitar al semiconductor. Para el TiO₂ esta energía es igual a 3,2 eV. Esta energía puede ser suministrada por fotones con longitudes de onda (λ) menor o igual a 382 nm ^[26].

En líneas generales, existen diversos materiales con buenas propiedades fisicoquímicas como para cumplir la función de fotocatalizadores; ejemplos de estos compuestos son el TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, entre otros. Particularmente, el TiO₂ presenta una elevada estabilidad química en función de diversas condiciones del medio y al mismo tiempo la absorción de energía radiante genera transiciones electrónicas en el ultravioleta cercano, dando como resultado diferentes reacciones de oxidación de muchos compuestos orgánicos.

Resulta importante señalar que el TiO₂ posee un potencial redox de la banda de conducción lo suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica; este semiconductor permite aprovechar la luz solar porque es activado por radiación en el intervalo de luz UV-Vis cercano, además presenta baja toxicidad, resiste la fotocorrosión y cataliza la reacción de reducción del oxígeno.

1.5.2.2 Mecanismo de reacción del TiO_2

Cuando el TiO_2 es iluminado un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC), se dice entonces que se genera una vacante electrónica “hueco” o h^+_{BV} (ecuación 7).



La Figura 2 [27] ilustra los procesos químicos y físicos que ocurren en la partícula de un semiconductor cuando ésta es excitada con luz de energía apropiada. Bajo estas condiciones se generan pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor, cuyo tiempo de vida media está en el orden de los femtosegundos. En este lapso de tiempo, estas partículas cargadas eléctricamente migran a la superficie del semiconductor y reaccionan con las especies adsorbidas.

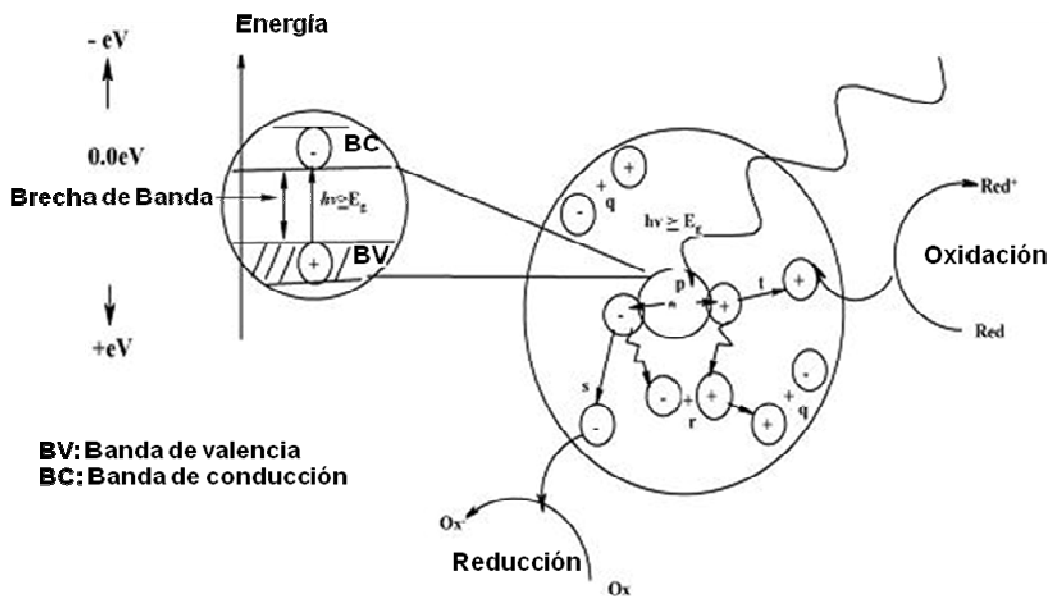
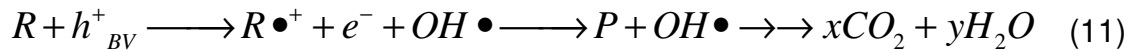
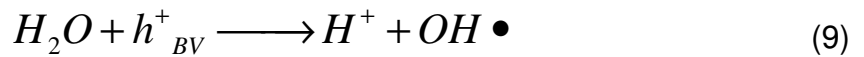
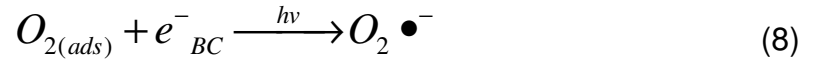


Figura 2: Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

A partir de la fotoexcitación del semiconductor se generan las siguientes reacciones en cadena (ecuaciones 8, 9, 10,11) [21,27].



Además se generan especies activadas de oxígenos que también conducen a la oxidación de la materia orgánica ($HO\bullet$, O_2^- , $HOO\bullet$, HOO^- , $\bullet ROH$, OH^- , H_2O H_2O_2) [21].

1.5.2.3 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis.

La eficiencia del proceso fotocatalítico empleando TiO_2 como catalizador y luz UV está gobernada por una serie de factores que pueden ser determinantes en el tratamiento de efluentes contaminados.

Las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción pueden alterar positiva o negativamente el proceso fotocatalítico. Es por ello que a continuación se enumeran algunos de los factores más importantes que pueden determinar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

1.5.2.3.1 Influencia de la Intensidad de Radiación.

La velocidad cambia de orden con respecto a la intensidad en función de un aumento de la misma. El primer cambio de orden es de 1 o 0,5 y significa que la recombinación de e_{BC}^- y h_{BV}^+ empieza a limitar el aprovechamiento de los fotones; mientras que, el segundo cambio de orden de 0,5 a 0 indica que el sustrato no esta en capacidad de generar pares e_{BC}^- y h_{BV}^+ aunque siga incrementándose la intensidad de radiación [28].

1.5.2.3.2 Concentración del sustrato.

Gran variedad de estudios realizados sobre la cinética del proceso de oxidación y reducción fotocatalizado mediante activación de partículas semiconductoras, se ajustan al modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood (L-H) (ecuación 12) [12,21,29,30].

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{k_i K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (12)$$

Esta ecuación representa la cinética de un mecanismo de reacción donde existe un equilibrio de adsorción-desorción seguido de una reacción superficial lenta. Las hipótesis que estos dos científicos sugirieron al momento de la deducción de la ecuación fueron las siguientes:

1. El número de sitios activos para la adsorción son fijos en el equilibrio.
2. En cada centro activo sólo puede adsorberse una molécula del sustrato.

3. La entalpía de adsorción es la misma para cada sitio activo e independiente del cubrimiento de la superficie.
4. La interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes es nula.
5. La velocidad adsorción del sustrato es superior a la velocidad de las reacciones químicas subsecuentes.
6. El bloqueo irreversible de los centros activos no existe.

Matemáticamente, se observa que este modelo sugiere una transición gradual desde un comportamiento cinético de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración del sustrato. En el primer caso se tendrá que el producto $K_i C_i$ es mucho menor a la unidad ($K_i C_i \ll 1$), por tanto de la ecuación 12 se deduce que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración, mientras que en el segundo caso, donde $K_i C_i \gg 1$ se tendrá una cinética química independiente de la concentración del sustrato.

Cabe destacar que para comprobar la validez del modelo de Langmuir-Hinshelwood y obtener la constante de equilibrio de adsorción K_i junto con la constante cinética k_i , debe cumplirse la linealidad de los datos experimentales al graficar el inverso de la velocidad ($1/r_i$) en función del inverso de la concentración ($1/C$). Las constantes k_i y K_i se pueden relacionar con la pendiente y el intercepto de un ajuste lineal por medio de las ecuaciones 13 y 14, respectivamente:

$$k_i = \frac{1}{\text{intercepto}} \quad (13)$$

$$K_i = \frac{1}{\text{pendiente} * k_i} \quad (14)$$

1.5.2.3.3 Concentración del catalizador.

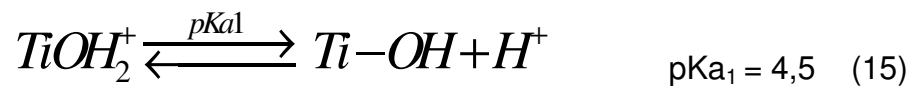
Experimentalmente se ha demostrado que por debajo de una concentración de 100 mg/L de catalizador, la velocidad de reacción aumenta en función de la concentración del catalizador; por encima de 100 mg/L de catalizador el incremento es menos pronunciado, hasta llegar a un punto donde no hay variación [27].

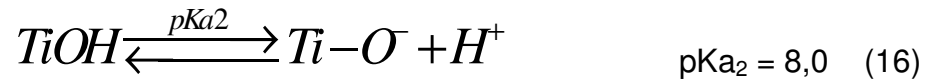
Lo anterior se puede explicar ya que la probabilidad de adsorción de una molécula de sustrato y su interacción con un fotón, resulta mayor al haber presente más cantidad de catalizador. Al mismo tiempo, si la cantidad de catalizador es muy alta, ocurre la dispersión de luz y por ende la penetración de la luz en la solución disminuye.

1.5.2.3.4 Influencia del pH.

El control del valor del pH es de gran importancia, pues permite obtener resultados reproducibles, puesto que influye directamente sobre la tendencia a la floculación del catalizador y sobre la velocidad de degradación.

El pH afecta no sólo la forma química del compuesto a degradar sino las propiedades superficiales del catalizador. Las siguientes reacciones representan el equilibrio ácido-base que sufren los grupos hidroxilo del TiO₂ en solución:





donde los valores de pKa corresponden al sólido comercial P25 (TiO₂).

Por encima o por debajo del punto isoeléctrico, cuyo valor de pH es igual a 6,25, el TiO₂ presenta una carga neta negativa o positiva, respectivamente; este fenómeno es el responsable de aumentar o disminuir la tendencia del sustrato a adsorberse sobre el fotocatalizador.

1.6 Modificación del semiconductor.

La modificación del TiO₂ se puede llevar a cabo dopando al sólido con otros semiconductores o con otros metales, y también adsorbiendo moléculas orgánicas sobre la superficie del sólido [31].

Las moléculas adsorbidas sobre el semiconductor pueden inyectarle al sólido electrones provenientes de la excitación de la radiación UV-Vis y/o puede disminuir la recombinación electrón-hueco, interaccionando con los electrones fotogenerados provenientes del semiconductor, mejorando de esta forma la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado varias estrategias, las cuales se describen a continuación:

1.6.1 Dopaje con metales.

El proceso fotocatalítico puede ser más eficiente al dopar el TiO_2 con metales, debido a que la separación de las cargas fotogeneradas es más efectiva, es decir, se disminuye la recombinación electrón-hueco, y el electrón excitado migra hacia el metal y de esta manera el hueco queda libre para migrar a la superficie del semiconductor donde ocurre la oxidación del contaminante.

En un trabajo realizado por Choi y colaboradores [32], se analizó el efecto de dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales, lográndose mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO_2 . El dopado con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} a niveles entre 0,1 y 0,5%, incrementó significativamente la fotoreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con Co^{3+} y Al^{3+} provocó una disminución en la fotoreactividad. Los autores establecen una dependencia de la fotoreactividad con la naturaleza, concentración y distribución del dopante.

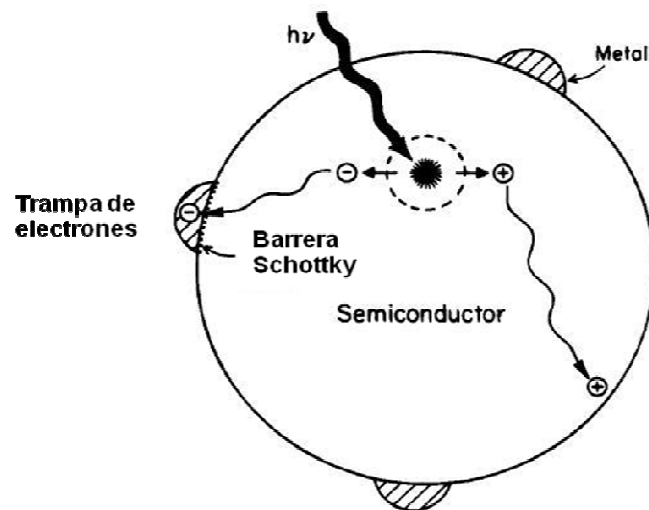


Figura 3: Modificación del TiO_2 con dopaje de metal [31]

1.6.2 Modificación con óxidos mixtos.

Con el fin de aprovechar mejor la luz solar, se han empleado nanopartículas de semiconductores de menor energía de ancho de banda. La iluminación de uno de los dos semiconductores produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfase entre los dos, logrando aumentar la eficiencia de las separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas. La figura 4 muestra el proceso de fotoexcitación para dos semiconductores acoplados (CdS-TiO₂).

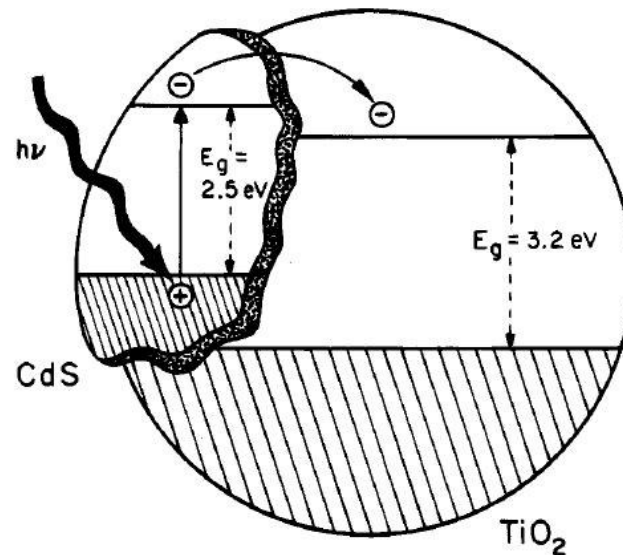


Figura 4: Proceso de fotoexcitación de dos semiconductores acoplados ^[31].

De acuerdo al modelo energético propuesto en la Figura 4, los electrones provenientes del CdS son transferidos al TiO₂, mientras que el hueco producido en la banda de valencia del CdS permanece en el CdS. Así, la transferencia del electrón desde el CdS hasta el TiO₂ incrementa la separación de las cargas y por tanto el proceso fotocatalítico ^[31].

Algo similar sucede al emplear nanocompuestos de AgBr/TiO₂ en presencia de luz visible en la reducción de CO₂ a hidrocarburos como metano, metanol, etanol y monóxido de carbono. El AgBr es excitado y genera un par electrón-hueco, donde el electrón es transferido a la banda de conducción del TiO₂ y reacciona con el CO₂ presente, para generar todas las especies de reducción nombradas anteriormente ^[33].

1.6.3 Adsorción de moléculas orgánicas.

Dentro de la adsorción de moléculas orgánicas se encuentran dos grupos. Un primer grupo comprendido por aquellas moléculas que tienen la capacidad de deslocalizar cargas desde la superficie del TiO₂ al contaminante en la solución, y un segundo grupo, donde se encuentran moléculas que mejoran la respuesta espectral del TiO₂.

1.6.3.1 Moléculas con deslocalización de cargas.

Pocos estudios se han realizado con el objeto de mejorar la transferencia de carga del TiO₂ al contaminante en la solución. Es posible mejorar esta transferencia mediante moléculas orgánicas capaces de deslocalizar dichas cargas desde la superficie del semiconductor al contaminante en solución.

Vargas y Núñez ^[34], estudiaron la adsorción de un aldehído insaturado (3,4 dihidroxibenzaldehído) sobre la superficie del TiO₂. La adsorción fue llevada a cabo en medio ácido, con el fin de obtener la forma acetal anclada en la superficie del TiO₂, y se investigó la influencia del TiO₂ modificado sobre la degradación del dibenzotiofeno (DBT). En el estudio se reportó un aumento en la velocidad de degradación

fotocatalítica del DBT, donde los autores explican que el aldehído adsorbido es capaz de deslocalizar un electrón fotogenerado que se encuentra en la banda de conducción, disminuyendo de esta manera la recombinación electrón-hueco.

Con la misma línea de investigación, Ortega y Núñez ^[35], adsorbieron tres aldehídos sobre la superficie del catalizador (2,4 hexadienal; 2,4 heptadienal y el trans cinamaldehído) a pH ácido, neutro y básico, y estudiaron la influencia del TiO₂ modificado sobre la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol (PNF). Los autores reportan un incremento de las constantes cinéticas de los sistemas TiO₂-dienal a medida que se aumenta el pH. Es decir, a pH ácido la constante de velocidad empleando TiO₂ sin modificar es mayor que al emplear los sistemas TiO₂-dienal, mientras que a pH básico la velocidad de degradación del PNF se favorece al emplear los sistemas TiO₂-dienal.

Al respecto Ortega y Núñez explican que a pH ácido, el posible anclaje acetal no es estable, favoreciéndose un equilibrio desorción-adsorción del aldehído sobre el TiO₂, originando una disminución de los sitios activos del TiO₂ y por ende una disminución de la velocidad de degradación. Los autores sugieren que a pH básico el aldehído anclado permite deslocalizar efectivamente las cargas fotogeneradas, bien sea un electrón o un hueco, evitando así su recombinación. Si la deslocalización es de un hueco fotogenerado en la banda de valencia, se reduciría la repulsión electrostática entre el PNF y la superficie del TiO₂, lo que permite que el hueco reaccione con la base conjugada del PNF y lo oxide. En cambio, de fotogenerarse un electrón, los autores proponen que el electrón reaccione con el oxígeno presente en el medio y lo reduzca hasta formar el radical superóxido (O₂²⁻), y sea esta especie la que oxide al PNF.

1.6.3.2 Moléculas que mejoran la capacidad espectral del TiO₂.

La adsorción de moléculas orgánicas en la superficie del TiO₂ puede incrementar el proceso de excitación. Este proceso es denominado fotosensibilización, el cual permite expandir el rango de longitudes de onda en la cual se produce la excitación del fotocatalizador, a través de la excitación del sensibilizador (colorantes) seguido por una transferencia electrónica al semiconductor [36,37].

La fotosensibilización es un método conveniente para extender la fotorespuesta de semiconductores como el TiO₂ desde la región ultravioleta hacia la región del visible. Debido a que su brecha de banda es igual (3,2 eV), la absorción de luz del TiO₂ es en la región ultravioleta del espectro, donde sólo un 4-5 % de la energía solar es aprovechada, lo que limita la aplicación práctica de la luz solar natural [21,31]. En cuanto a esto, varios métodos se han desarrollado para ampliar el espectro de absorción del TiO₂ a la región visible del espectro [38]. De los cuales, la fotosensibilización con colorantes orgánicos, en el que el colorante adsorbido en la superficie de TiO₂ se excita al absorber la luz visible y alcanza estados superiores que son reductores muy energéticos, es uno de los más aplicados.

El proceso de fotosensibilización e inyección de carga se muestra en la figura 5 donde una molécula de un colorante, al absorber luz visible, es excitada a un nivel energético más alto. Bajo este estado excitado, la molécula de colorante puede inyectar electrones a la banda de conducción del TiO₂, los cuales migran hacia el O₂ adsorbido generando el O₂⁻ y seguidamente los radicales OH[•].

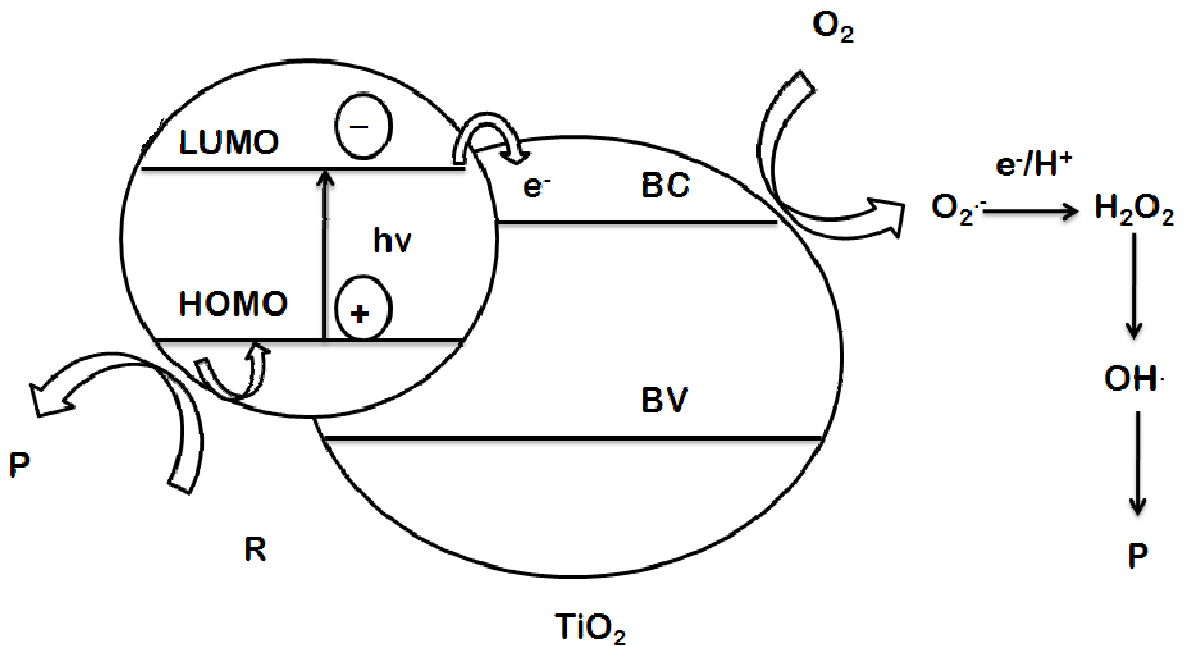


Figura 5: Proceso de fotosensibilización e inyección de carga.

Al mismo tiempo que un electrón migra hacia la superficie y reduce al O_2 presente, bien sea en la banda de conducción o en el orbital LUMO del colorante, ocurre una transferencia electrónica desde alguna especie presente en la solución (H_2O ; R) hacia el orbital HOMO del colorante, con lo que se restituye el electrón fotoexcitado ocurriendo como proceso global la oxidación de la materia orgánica.

El uso de colorantes como rosa bengala, clorofila, ftalocianinas o porfirinas, permite el aprovechamiento de la inyección de carga desde los estados excitados del colorante adsorbido al TiO_2 , hacia la banda de conducción del semiconductor. Hodak y colaboradores ^[40], y Héquet y colaboradores ^[7], han demostrado que el radical catión generado por la inyección de electrones desde ftalocianinas al semiconductor, es el oxidante en sistemas iluminados solamente con luz visible. En este trabajo se empleará una Sal tetrasódica de la Ftalocianina tetrasulfónica acida de cobre (II) (ver figura 6), la

cual es un fotosensibilizador eficiente, y posee una adsorción fuerte en la región azul-verde del espectro visible y puede obtener aproximadamente un 50% del espectro de la energía solar ^[39].

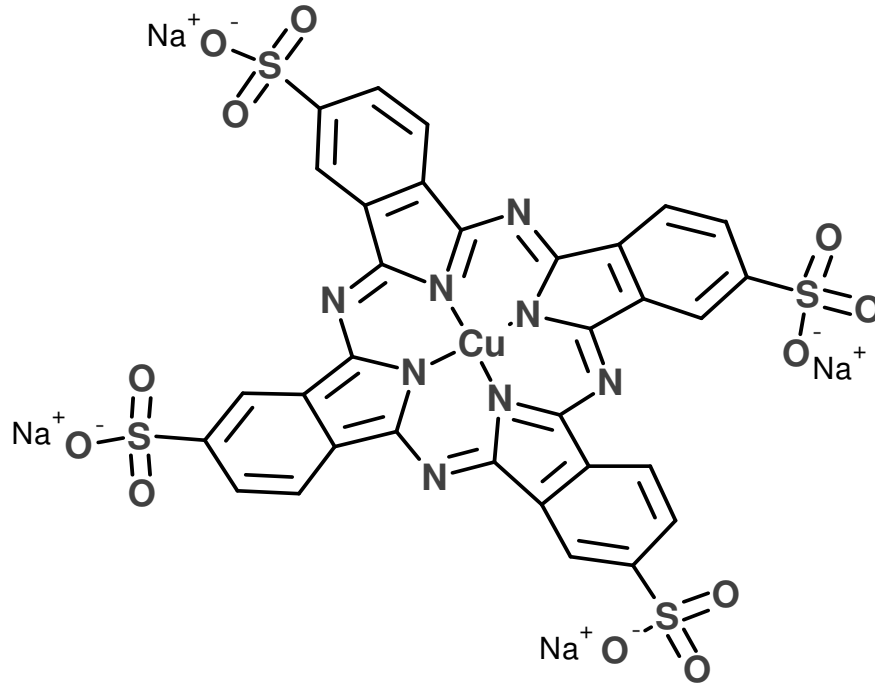
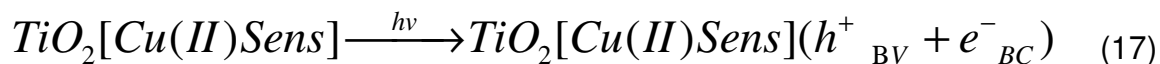


Figura 6: Sal tetrasódica de la Ftalocianina tetrasulfónica acida de cobre (II).

El espectro proveniente del sol posee una contribución tanto de radiación UV como radiación visible. Con sistemas como el TiO₂-sensibilizado con colorantes, se busca aprovechar en gran medida el espectro solar, específicamente la región del visible. Es importante mencionar que en dichos sistemas ocurren una serie de reacciones bien importantes cuando el TiO₂-sensibilizado es sometido a radiación de energía apropiada. En ese sentido, Mele y colaboradores ^[10] proponen una serie de reacciones que explican la fotoreactividad del sistema. Las ecuaciones se muestran a continuación:

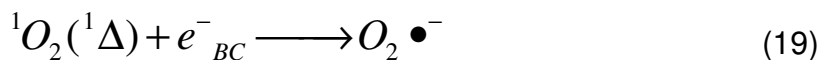
1.6.3.2.1 Rol del TiO₂.

El proceso de separación de cargas fotoinducidas promovido por radiación de energía apropiada (ecuación 17), representa el paso clave del proceso total, y la presencia del sensibilizador (colorante) en el TiO₂, no influencia apreciablemente este proceso [10].



1.6.3.2.2 Rol de los electrones (e⁻).

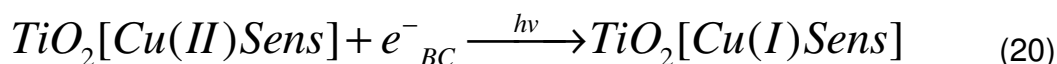
Los electrones fotogenerados además de reducir el O₂ presente en la superficie del catalizador, también son capaces de reducir oxígenos tripletes y singletes, generados por especies como porfirinas y ftalocianinas metálicas o sin metal [10,39], para formar el radical O₂⁻. Lo anterior se puede apreciar en las ecuaciones 18 y 19.



Wöhrle [41] y Hanabusa [42] reportan que el tratamiento del cáncer por terapia fotodinámica y la fotooxidación de muchos contaminantes orgánicos, ocurre a través de la formación de la especie ¹O₂(¹Δ) siendo este, el proceso predominante. Si bien la absorción de luz puede generar estados singletes y tripletes, y ambos estados pueden inyectar carga al semiconductor, numerosos estudios indican que el estado singlete del colorante adsorbido es la especie principalmente responsable de la inyección de carga

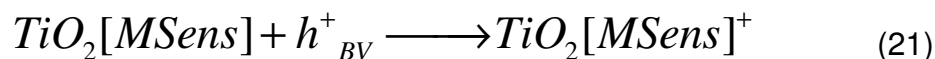
con valores de constante cinética en el orden de $k > 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ [43,44]. En principio, el tipo de interacción entre el sensibilizador y el semiconductor determina cuál de los estados excitados participa en el proceso de sensibilización. El estado excitado singlete es el participante principal cuando el colorante interactúa fuertemente con la superficie del semiconductor. Cuando la interacción es débil, se espera que únicamente el estado excitado triplete pueda participar en la inyección de carga, la cual está controlada difusionalmente [43,44].

Adicionalmente, el electrón puede reducir al metal del sensibilizador (ecuación 21) y reaccionar según se muestra en las ecuaciones 28, 29 y 30.



1.6.3.2.3 Rol de los huecos (h^+).

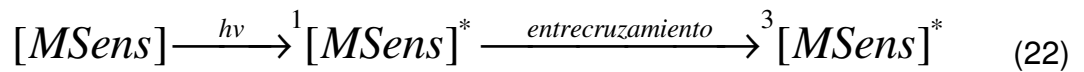
A parte de las reacciones de oxidación explicadas anteriormente (ecuaciones 9, 10 y 11), los huecos generados bajo la radiación apropiada se pueden deslocalizar en la estructura macrocíclica del sensibilizador (ecuación 21).



Esto contribuye a incrementar el tiempo de vida del par electrón-hueco, es decir, disminuye la recombinación electrón-hueco y favorece la reacción de oxidación del orgánico según las reacciones descritas para el proceso fotocatalítico.

1.6.3.2.4 Rol del sensibilizador.

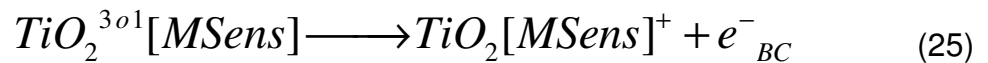
Cuando sobre el sensibilizador incide radiación de energía apropiada, este puede excitarse a un nivel superior singlete, y por entrecruzamiento de sistemas pasar al estado excitado triplete (ecuación 22).



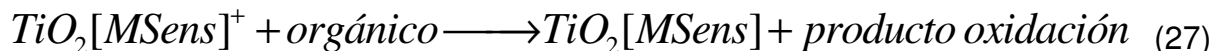
Una vez en este estado excitado, pueden ocurrir dos reacciones en presencia del 3O_2 . Una de ellas es la formación de la especie ${}^1O_2({}^1\Delta)$ y la otra es la formación del radical $O_2^{\bullet -}$ (ecuaciones 23 y 24). La especie ${}^1O_2({}^1\Delta)$ en presencia de un electrón, puede reducirse y formar el radical $O_2^{\bullet -}$ según se muestra en la ecuación 19.



El fotosensibilizador, bien sea en su estado triplete o singlete, puede perder un electrón ocurriendo la oxidación del mismo y reaccionar con los iones hidroxilos presentes para generar el radical OH^{\bullet} (ecuaciones 25 y 26).

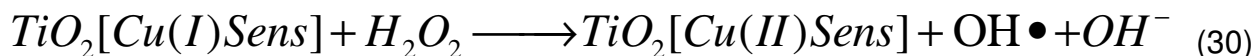
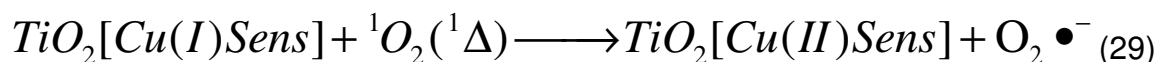


Seguidamente, el fotosensibilizador puede reaccionar con el orgánico generando los productos de oxidación al mismo tiempo que el electrón le es restituido (ecuación 27).



1.6.3.2.5 Rol del metal.

El metal en el fotosensibilizador tiene la posibilidad de oxidarse y reducirse y de esta manera generar especies altamente reactivas como lo son los radicales $O_2^{\cdot-}$ y OH^{\cdot} , los cuales van a desencadenar una serie de reacciones en cadena que conduce a la oxidación de la materia orgánica (ecuaciones 28,29 y 30).



1.7 Técnicas de caracterización.

1.7.1 Espectroscopía de absorción molecular UV-Visible.

La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia T o de la absorbancia A de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico b cm. Normalmente, la concentración c de

un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la ecuación 33 ^[45]:

$$A = -\log T = \log \frac{P_o}{P} = \epsilon b C \quad (33)$$

La ecuación 33 es la llamada Ley de Lambert-Beer donde b representa la longitud de la trayectoria del haz de radiación a través del medio absorbente (por lo general en cm.), C , es la concentración del soluto (moles por litro), ϵ , la absorptividad molar expresada en litros entre moles por centímetros, P_o , la potencia de radiación de haz incidente y P , la potencia del haz de radiación luego de atravesar la muestra.

La ley de Lambert-Beer también se puede aplicar a un medio que contenga más de una clase de sustancias absorbentes. Siempre que no haya interacción entre las distintas especies, la absorbancia total para un sistema multicomponente viene dada por:

$$A_{\text{Total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 b C_1 + \epsilon_2 b C_2 + \dots + \epsilon_n b C_n \quad (34)$$

Donde los subíndices se refieren a los componentes absorbentes 1,2,..., n.

Se han encontrado desviaciones de la proporcionalidad entre la medida de la absorbancia y la concentración cuando b es constante, que están relacionadas con el fundamento de la ley y representan limitaciones propias de la misma. Y surgen como consecuencia de la forma en que se realizan las medidas de absorbancia (instrumentales) o como resultado de cambios químicos asociados con los cambios de concentración (químicas).

En este trabajo, se utilizará la espectroscopía UV-Visible para cuantificar la concentración del diclorvos durante las reacciones, para conocer la concentración de la ftalocianina, con el fin de evaluar su isoterma de adsorción sobre el TiO_2 y, para cuantificar la concentración en solución de especies cromóforas.

1.7.2 Espectroscopía de reflectancia UV-Visible.

Cuando la radiación electromagnética emitida por una fuente encuentra una barrera, como por ejemplo un cambio de fase, parte de la onda se refleja y parte se transmite. La medida de la intensidad de luz reflejada sobre una superficie se conoce como reflectancia. Esta magnitud se encuentra afectada por la presencia de especies químicas en el camino óptico que recorre la luz; si se emplea radiación UV-Vis cuya frecuencia sea equivalente a la diferencia de energía entre dos estados electrónicos de una molécula, ocurre absorción de radiación por la promoción de un electrón desde su estado fundamental hasta su estado electrónico excitado. A través de estudios de reflectancia se pueden seguir procesos de adsorción y oxidación de moléculas orgánicas sobre distintos sustratos; se pueden identificar las bandas de absorción de sólidos semiconductores, para así poder obtener la brecha de de banda prohibida mediante la teoría de Kubelka-Munk ^[46,47].

En este trabajo, se utilizará la espectroscopía de reflectancia UV-Visible, para determinar la actividad óptica de los catalizadores modificados.

1.7.3 Espectroscopía Infrarroja (IR).

Cuando la frecuencia de la radiación electromagnética entra en resonancia con la vibración molecular de una especie y se tiene un cambio en el momento dipolar no nulo, ocurre absorción de la misma. Los cambios de energía involucrados en la excitación de los modos vibracionales de las moléculas corresponden a la región espectral del infrarrojo (IR). Un espectro IR consiste en señales características de cada grupo funcional, en regiones de frecuencias bien definidas y que son además independientes de los demás grupos en la molécula ^[45]. La espectroscopía infrarroja permite la identificación correcta de grupos funcionales y además permite la identificación de moléculas adsorbidas sobre diferentes sustratos.

Por medio de esta técnica, se identificarán las interacciones superficiales entre la ftalocianina y el dióxido de titanio que pudiesen estar presentes.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La parte experimental se realizó en la Universidad Simón Bolívar en el Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica y Química Ambiental.

2.1 Reactivos

En la tabla 1, se muestran los diferentes reactivos que se emplearon en los experimentos.

Tabla 1: Reactivos químicos empleados en el trabajo experimental

Compuesto	Fórmula Molecular	Marca	Pureza (%)
Diclorvos	$C_4H_7Cl_2O_4P$	Insecticidas Internacionales (INICA)	76,20
Dióxido de titanio (P25)	TiO_2	DEGUSSA	99
Fosfato di hidrógeno de potasio	KH_2PO_4	Riedel de Haen	99
Fosfato hidrógeno de potasio	K_2HPO_4	Riedel de Haen	99,5

Hidróxido de Sodio	NaOH	Mallinckrodt	99
Sal tetrasódica de la Ftalocianina tetrasulfónica acida de cobre (II)	$C_{32}H_{12}CuN_8Na_4O_{12}S_4$	Aldrich	Grado analítico
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Riedel de Haen	95

2.2 Equipos

En la tabla 2, se muestran los equipos e instrumentos de análisis empleados para el desarrollo de los experimentos.

Tabla 2: Equipos e instrumentos de análisis empleados en el trabajo experimental.

Equipo	Marca	Modelo
Simulador Solar, equipado con lámpara de Xenón de 1000 watt	Solar Light	LS 1000 UV
Radiómetro	Solar Light	PMA 2100
Balanza Analítica Digital	Ohaus	Adventure
Espectrofotómetro UV-visible	Hewlett Packard	8452 A

Espectrómetro de fibra óptica con prueba de reflexión ¼" R200-7 UV/Vis	Ocean Optics	S1024dw
Espectrofotómetro IR	Bruker Tensor	27
Microfiltro 0,20 µm		Target
Membrana 0,05 y 0,22 µm	Millipore	
pH metro digital	Metrohm	713
Reactor cilíndrico de vidrio Pyrex de 0,6 L	Kimax	

2.3 Métodos de Análisis

A continuación se describe el procedimiento llevado a cabo para el cumplimiento de los objetivos planteados.

2.3.1 Caracterización de la ftalocianina de cobre por espectroscopía UV-Visible.

Se prepararon soluciones de concentración conocida y se registró el espectro de absorción UV-Visible. Se seleccionó una longitud de onda donde la absorbancia de la solución fue máxima (λ_{\max}), para la construcción de la curva de calibración absorbancia en función de la concentración. El pH se fijó a 7 con soluciones amortiguadoras de sales de fosfato.

2.3.2 Construcción de la isoterma de adsorción.

Para la elaboración de la isoterma de adsorción se prepararon diferentes concentraciones de ftalocianina de cobre a pH 7, típicamente 250, 230, 200, 150, 135, 100, 70, 50, 30, 20, 10 y 5 mgL⁻¹. Seguidamente, se mezclaron 0,2 g de TiO₂ con 50 mL de cada solución, agitando continuamente y en ausencia de luz por un periodo de 15 días.

La adsorción de la ftalocianina de cobre se siguió mediante mediciones en el espectrofotómetro UV/visible, hasta alcanzar la concentración de equilibrio a la cual la ftalocianina no continúa adsorbiéndose (aprox.15 días). Para ello las soluciones TiO₂-ftalocianina fueron filtradas con membranas millipore de 0,22 y 0,05 µm de diámetro de poro.

2.3.3 Obtención de sistema TiO₂-ftalocianina.

Una vez elaborada la isoterma de adsorción se procedió a preparar los sólidos de TiO₂ modificado a distintas concentraciones. Para ello se colocó 0,2 g. de TiO₂-solo en contacto con 50 mL de solución de ftalocianina (250, 230, 200, 150, 135, 100, 70, 50, 30, 20, 10 y 5 mgL⁻¹) a pH 7, por un periodo de 15 días. Luego, se separó el sólido de la solución. Se lavo, se dejó en el desecador y se empleo en las degradaciones fotocatalíticas del diclorvos (DDVP).

2.3.4 Caracterización del TiO₂ modificado.

El sólido fue caracterizado mediante espectroscopía infrarrojo (FTIR) donde se establecieron las posibles interacciones entre el semiconductor y la ftalocianina una vez adsorbida y se realizó la propuesta de los modos de anclaje.

Además se determinó la actividad óptica de los sólidos modificados por la obtención del espectro UV-Vis de reflectancia, donde se identificó la banda de absorción típica del TiO₂ por debajo de 400 nm, y las bandas que corresponde a la ftalocianina de cobre en la región visible entre 500 y 900 nm.

2.3.5 Caracterización del Diclorvos (DDVP).

Se prepararon soluciones de concentración conocida y se registró el espectro de absorción UV-Visible. Se seleccionó una longitud de onda donde la absorbancia de la solución fue máxima (λ_{\max}), para la construcción de la curva de calibración absorbancia en función de la concentración. El pH se fijó con soluciones amortiguadoras de sales de fosfato.

2.3.6 Degradaciones fotocatalíticas con radiación visible del diclorvos en función del grado de cobertura de la ftalocianina sobre el TiO₂.

Se preparó 250 mL de solución de diclorvos a una concentración de 25 mgL⁻¹, fijando el pH 7 mediante soluciones amortiguadoras de sales de fosfatos. Se pesó una

cantidad fija de TiO_2 -modificado, con distintos grados de cobertura y se mezcló en un reactor de vidrio de 0,6 L de capacidad. El sistema se mantuvo bajo agitación magnética continua para garantizar el contacto del semiconductor con la solución. Pasado los primeros 30 minutos de agitación magnética, se empezó la irradiación empleando un simulador solar, y se tomaron alícuotas de la mezcla en función del tiempo. Estas alícuotas se sometieron a microfiltración con membranas millipore de $0,20 \mu\text{m}$, y se siguió la absorbancia en función del tiempo por espectroscopía UV-Vis.

La intensidad de radiación del simulador solar fue medida empleando un espectro radiómetro. Cada reacción duró entre dos y tres horas. Las reacciones se realizaron a una temperatura de 22°C .

En la figura 7 se muestra el equipo empleado para realizar las degradaciones.



Figura 7: Simulador solar empleado en las degradaciones fotocatalíticas.

2.3.7 Degradaciones fotocatalíticas con radiación visible del diclorvos a diferentes concentraciones iniciales.

Se realizaron las degradaciones fotocatalíticas empleando la misma metodología descrita en el punto 2.3.6. Para ello, se mantuvo fija la intensidad de radiación y se procedió a utilizar el sólido de dióxido de titanio modificado que resultó más efectivo en las degradaciones realizadas en el punto anterior. Igualmente se tomaron muestras en función del tiempo, se filtraron y se midieron las absorbancias en el espectrofotómetro UV-Visible.

2.3.8 Degradaciones fotocatalíticas con radiación UV y UV-Visible del diclorvos.

Se realizaron las degradaciones fotocatalíticas empleando la misma metodología descrita en el punto 2.3.6, pero usando radiación UV y TiO_2 comercial sin modificar. Adicionalmente a nivel de comparación se llevaron a cabo degradaciones empleando TiO_2 sensibilizado con ftalocianina y radiación UV-Visible. En cada caso se tomaron muestras en función del tiempo, se filtraron y se midieron las absorbancias en el espectrofotómetro UV-Visible.

2.4 Análisis numérico

Los ajustes cinéticos de *pseudo*-primer orden (parámetros de ajuste y errores asociados) se llevaron a cabo mediante el método de mínimos cuadrados utilizando la función ESTIMACION.LINEAL del programa Microsoft Excel[®]. Los ajustes no lineales se realizaron utilizando el programa Matlab[®] v. 7.0 empleando el algoritmo Trust-Region.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Modificación del TiO_2 con la sal tetrasódica de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre (II) y su caracterización.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre sobre la superficie del TiO_2 . Se presentan los parámetros asociados a la isoterma de adsorción correspondiente, los espectros infrarrojos y los espectros de reflectancia UV-Visible obtenidos para los sólidos modificados. Lo anterior se realizó con el objetivo de cuantificar la adsorción en equilibrio del compuesto orgánico, las posibles interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, y la actividad óptica del fotocatalizador modificado.

3.1.1 Isotherma de adsorción.

Con el objeto de estudiar y cuantificar la adsorción de la ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre (CuPcS_4) sobre la superficie del TiO_2 , se realizaron una serie de experimentos en fase acuosa a pH 7, donde se obtuvo la isoterma de adsorción a partir de soluciones de CuPcS_4 de concentración conocida sobre 0,2 g de TiO_2 . La adsorción de la CuPcS_4 se siguió mediante espectrofotometría UV/visible, hasta alcanzar la concentración de equilibrio.

La isoterma de adsorción se siguió midiendo la absorbancia de la CuPcS_4 sobre la superficie del TiO_2 , y calculando la concentración una vez alcanzado el equilibrio. Para ello fue necesario obtener una curva de calibración para el sensibilizador. El espectro de la CuPcS_4 , mostrado en la figura 8, consiste en dos bandas de absorción relativamente intensas en el visible (614 nm y 692 nm) llamadas comúnmente bandas Q, y unas bandas de mayor intensidad llamadas bandas Soret o bandas B encontradas en la región del UV en el intervalo comprendido entre 210 y 370 nm [48,49,50].

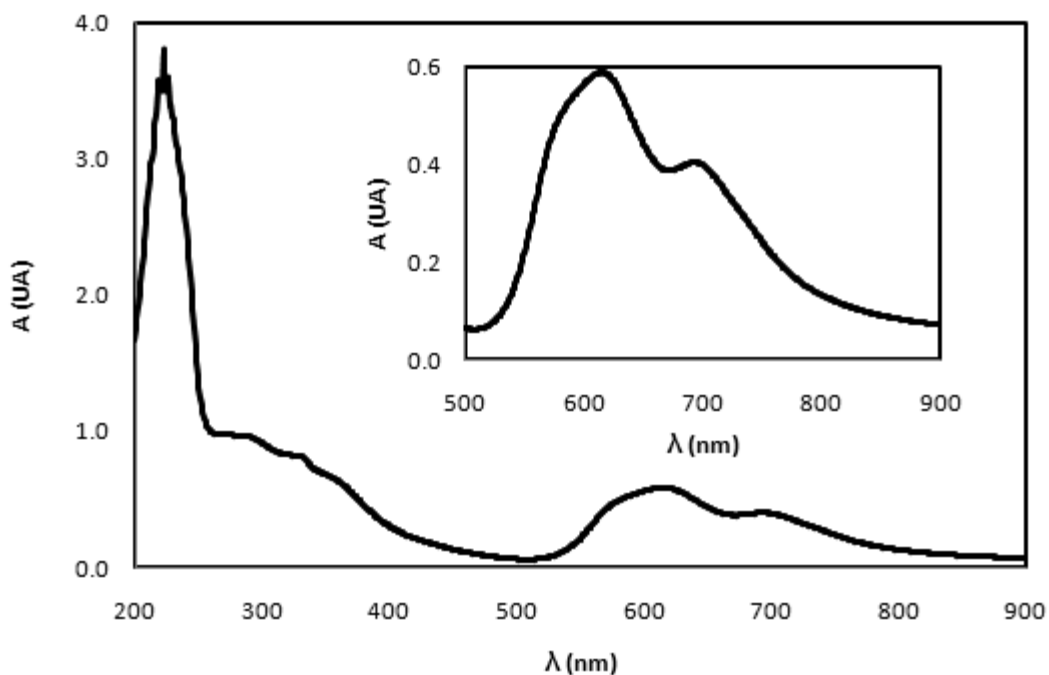


Figura 8: Espectro de absorción UV-Visible en agua de la CuPcS_4 40 mg L⁻¹ a pH 7.

Para determinar la concentración de equilibrio de la ftalocianina en solución, se trabajó a una longitud de onda igual a 238 nm, ya que a dicha longitud se obtuvo mayor sensibilidad analítica y mejor coeficiente de correlación lineal. En la tabla 3 se puede apreciar la ecuación que describe la recta para cada uno de los máximos observados en la ftalocianina, así como los coeficientes de absortividad molar y el factor de correlación asociado.

Tabla 3: Máximos de absorción, ecuación de la recta y coeficiente de correlación para la CuPcS₄ en agua a pH 7.

λ (nm)	Ecuación ^a	ϵ (L mg ⁻¹ cm ⁻¹)	ϵ_M (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	R ²
214	A = 0,0668 C+0,2448	0,067 ± 0,001	65739 ± 88	0,9988
228	A = 0,0757 C+0,5433	0,076 ± 0,009	74495 ± 644	0,9623
230	A = 0,0796 C+0,4704	0,080 ± 0,007	78317 ± 577	0,9749
238	A = 0,0670 C+0,256	0,067 ± 0,003	65976 ± 201	0,9994
614	A = 0,0142 C+0,0406	0,014 ± 0,001	13963 ± 1	0,9997

^a donde A = absorbancia de CuPcS₄; C= concentración ftalocianina en mgL⁻¹

La cantidad de ftalocianina adsorbida se cuantificó por la diferencia entre la cantidad inicial en solución y la cantidad remanente en equilibrio; para ello se empleó la expresión dada en la ecuación 34, donde C_i, C_{eq} representan la concentración inicial y la concentración en equilibrio de la ftalocianina en solución respectivamente, y V es el volumen empleado en la realización del experimento de adsorción.

$$X_{ads} = (C_i - C_{eq})V \quad (34)$$

En la figura 9 se muestra la isoterma de adsorción de la ftalocianina de cobre sobre el catalizador, en donde en el eje de las ordenadas se representa el grado de cobertura de la ftalocianina sobre el TiO₂ (ecuación 35), y en el eje de las abscisas la concentración en equilibrio de la ftalocianina en solución. Los datos experimentales sugieren que en un intervalo de bajas concentraciones la cobertura en equilibrio se incrementa linealmente hasta alcanzar un valor constante; y a medida que sigue aumentando la concentración, la forma de la isoterma evidencia un segundo aumento lineal hasta establecerse otro valor constante.

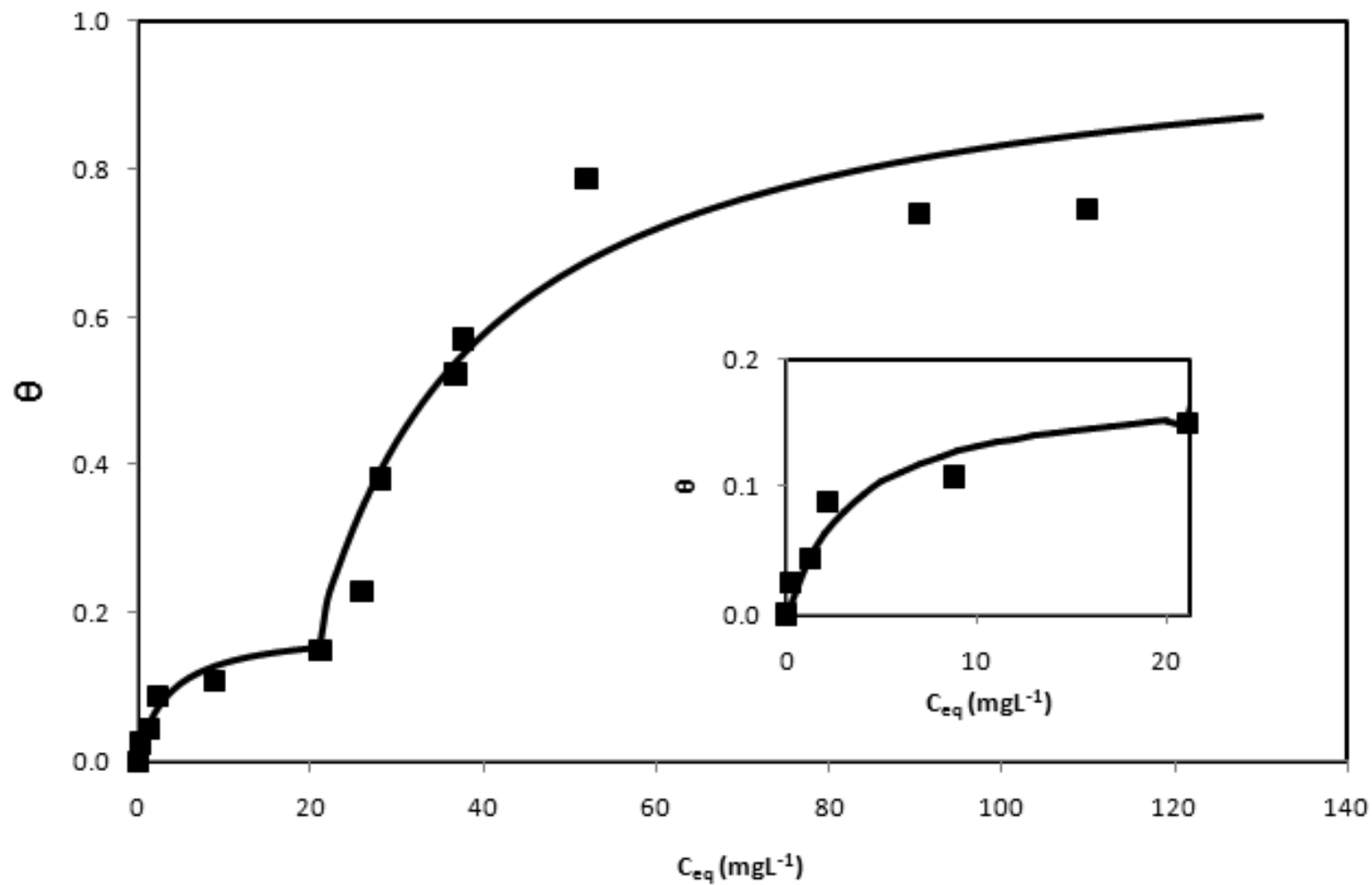


Figura 9: Isotherma de adsorción de la CuPcS₄ sobre el TiO₂. (■) Datos experimentales. (—) Ajuste a la ecuación 35.

El grado de cobertura de la CuPcS₄ sobre el TiO₂ se definió según la ecuación 35, donde X_{ads} / m_{cat} es la cantidad adsorbida de ftalocianina entre la masa de catalizador, y los subíndices indican la máxima cantidad adsorbida en cada plató observado en la isoterma:

$$\theta = \frac{\left(\frac{X}{m_{cat}} \right)}{\left(\frac{X}{m_{cat}} \right)_1^{sat} + \left(\frac{X}{m_{cat}} \right)_2^{sat}} \quad (35)$$

En la literatura se encuentra reportado que una misma molécula se puede adsorber sobre un sólido mediante interacciones diferentes, dando origen a isothermas con adsorción en múltiples sitios ^[51,52]. Se empleó la isoterma de adsorción de Langmuir en varios sitios ^[51] para representar el comportamiento experimental. En la figura 9 se puede apreciar que los datos experimentales vienen descritos por dos isothermas, donde se establece un primer plató a bajas coberturas y un segundo plató a coberturas mayores. La expresión que se empleó para describir los datos experimentales viene dada por la ecuación 36, donde X_{ads} / m_{cat} es la cantidad adsorbida de ftalocianina entre la masa de catalizador, C la concentración de la ftalocianina en el equilibrio, K_{L1} y K_{L2} son las constantes de adsorción de Langmuir asociadas a cada tipo interacción adsorbato-adsorbente, y C_T la concentración de transición de un sitio de adsorción a otro. El término H_{CT} es una constante que puede adoptar dos valores, es igual a cero cuando la concentración es menor que C_T , y es igual a la unidad para concentraciones mayores a C_T .

$$\left(\frac{X_{ads}}{m_{cat}} \right) = \left(\frac{X}{m_{cat}} \right)_1^{sat} \left(\frac{K_{L1} C}{1 + K_{L1} C} \right) + H_{CT} \left(\frac{X}{m_{cat}} \right)_2^{sat} \left[\frac{K_{L2} (C - C_T)}{1 + K_{L2} (C - C_T)} \right] \quad (36)$$

En la ecuación 36, el primer término de la suma se corresponde con una isoterma tipo Langmuir tradicional; y el segundo término se asocia con una isoterma de Langmuir modificada para considerar la transición hacia un segundo tipo de interacción.

Con el objetivo de evaluar si la isoterma de adsorción considerada resulta apropiada para describir el comportamiento experimental obtenido, se procedió a graficar la forma lineal de ecuación 36 en las zonas de baja y alta concentración respectivamente. En la figura 10 se representa el ajuste lineal de los datos experimentales a la ecuación 36; es decir, se representa en el eje de las ordenadas la relación entre la masa del adsorbente y la cantidad adsorbida (m_{cat}/X_{ads}), y en el eje de las abscisas el inverso de la concentración. De la ecuación 36, se deduce que a bajas concentraciones prevalece el primer término, correspondiendo con una primera interacción; mientras que para altas concentraciones prevalece el segundo término, indicando la existencia de una segunda interacción.

Los parámetros de la isoterma se calcularon a partir del valor de las pendientes de las rectas y sus interceptos empleando las siguientes relaciones (ecuaciones 37 y 38):

$$\left(\frac{X}{m_{cat}} \right)_i^{sat} = \frac{1}{\text{intercepto}} \quad (37)$$

$$K_{Li} = \frac{1}{\left[\left(\frac{X}{m_{cat}} \right)_i^{sat} * \text{pendiente} \right]} \quad (38)$$

Conocido el intercepto y la pendiente de cada recta se procedió a calcular la adsorción máxima y la constante de Langmuir para cada interacción. Estos datos se presentan a continuación en la tabla 4, junto con el valor del factor de correlación asociado al ajuste lineal de donde fueron calculados.

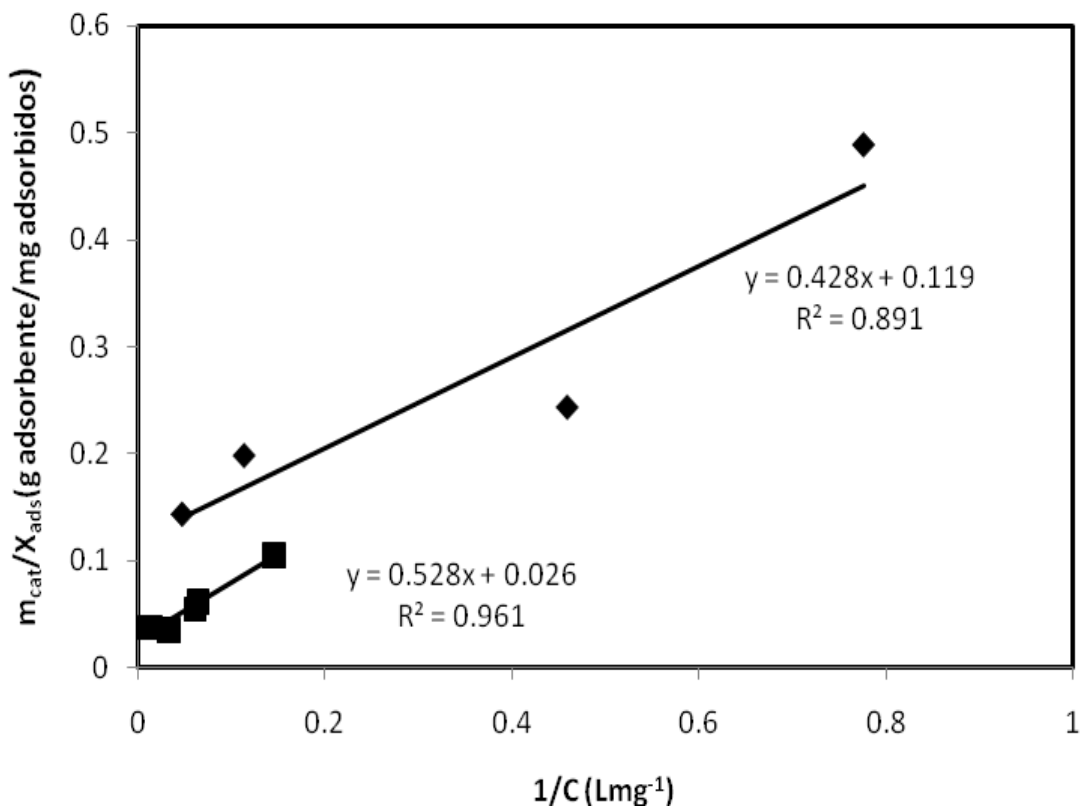


Figura 10: Ajuste de los datos experimentales a la forma lineal de la isoterma de adsorción de Langmuir en dos sitios. (■) Linealización para primer plató. (◆) Linealización para segundo plató (valores desplazados al origen).

Tabla 4: Parámetros de adsorción asociados a la isoterma de Langmuir con interacciones en dos sitios de la CuPcS₄ sobre el TiO₂.

Interacción	$\left(\frac{X}{m_{\text{cat}}}\right)_i^{\text{sat}}$ (mg _{adsorbidos} /g _{adsorbente})	K _L (L mg ⁻¹)	R ²
1	8	0,28	0,891
2	39	0,05	0,961

Una vez conocidos los valores de los parámetros de la isoterma, se procedió a graficar los datos experimentales junto con el ajuste (ver figura 9). Del gráfico se desprende que el ajuste realizado describe satisfactoriamente el comportamiento experimental, y sugiere que la CuPcS₄ se adsorbe de dos modos distintos sobre el TiO₂.

Al observar los valores obtenidos para la constante de equilibrio de Langmuir para ambas interacciones, se puede decir que la adsorción del ftalocianina sobre el catalizador es mucho más favorable para el primer plató, puesto que, la constante de adsorción de Langmuir (K_{L1}) obtenida para dicha interacción es aproximadamente 6 veces mayor que la obtenida para la segunda interacción (K_{L2}). Este hecho se puede interpretar de la siguiente manera, para la primera interacción se tiene una cobertura de la ftalocianina sobre el TiO₂ de aproximadamente un 18 %, por lo que, la probabilidad de interacción de la ftalocianina con el TiO₂ es mayor, puesto que las moléculas adsorbidas se pueden distribuir a lo largo de todos los sitios del catalizador. El caso contrario se aprecia para la segunda interacción, donde se tiene aproximadamente un 82 % de cobertura y por ende mayor sitios ocupados, lo que origina que las moléculas adsorbidas de ftalocianina interaccionen de modo distinto con el catalizador; esta

interacción resulta ser termodinámicamente menos favorecida que la primera, pues permite que una mayor cantidad de moléculas estén adsorbidas en la misma cantidad de sitios; este último hecho puede propiciar interacciones adsorbato-adsorbato, y dependiendo del caso, pueden representar una desviación al modelo de Langmuir.

Es importante destacar que el modelo termodinámico empleado para describir los datos experimentales de adsorción de la CuPcS_4 sobre el TiO_2 , además de haber resultado adecuado, posee un basamento teórico en donde es posible describir las interacciones adsorbato-adsorbente, en función del equilibrio químico clásico considerado por Langmuir.

3.1.2 Espectroscopía Infrarrojo (IR): Modos de interacción TiO₂-CuPcS₄.

La espectroscopía infrarrojo nos permite establecer las posibles interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la literatura se reportan estudios empleando espectroscopía IR, donde los desplazamientos hacia mayor o menor número de onda y/o aparición o desaparición de señales, son indicativos de los modos de anclaje del adsorbato sobre el adsorbente. Recientemente con base a la sensibilización de semiconductores con compuestos orgánicos para aplicaciones fotocatalíticas, Wen y colaboradores, establecieron los distintos modos de anclaje de compuestos orgánicos tipos poliaminobenzoatos sobre el dióxido de titanio ^[53]; al mismo tiempo Deng y colaboradores, determinaron el modo de adsorción de la β-ciclodextrina sobre el TiO₂ ^[54]. Por lo tanto, los espectros infrarrojos del catalizador modificado en esta investigación, permitirán establecer y certificar los distintos modos de anclaje propuestos con anterioridad debido a la información cualitativa proporcionada por la isoterma de adsorción obtenida.

La figura 11 muestra los espectros FTIR para el TiO₂, la CuPcS₄ y las modificaciones, tomando en cuenta un catalizador modificado encontrado en la zona de la isoterma de baja cobertura, y otro en la zona de alta cobertura. La banda característica del TiO₂ se encuentra cercana a 585 cm⁻¹ y es asignada a las vibraciones de alargamiento del enlace Ti=O. Se muestra además otra banda de menor intensidad a 3390 cm⁻¹, asignada a las vibraciones de alargamiento del enlace Ti-OH ^[55].

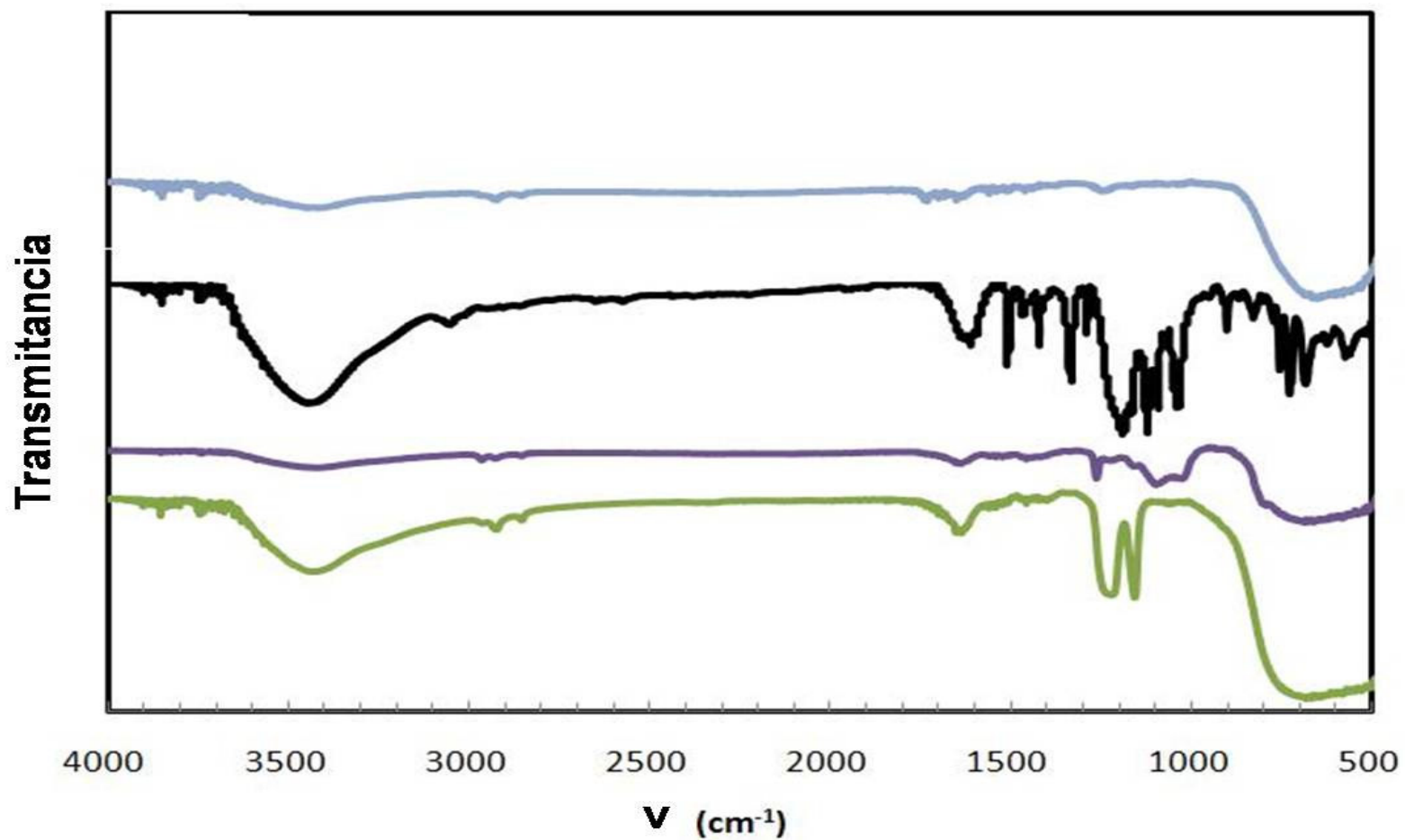


Figura 11: Espectros FTIR del TiO₂, CuPcS₄ y sistema TiO₂-CuPcS₄ en la primera y segunda zona de la isoterma. (—)TiO₂ P25. (—)CuPcS₄. (—)TiO₂-CuPcS₄ Primera isoterma (bajo θ). (—)TiO₂-CuPcS₄ Segunda isoterma (alto θ).

La CuPcS_4 posee una gran cantidad de señales las cuales se pueden dividir en dos categorías. La primera se corresponde con la zona de alta frecuencia del espectro, y la segunda con la zona media y baja del espectro correspondiente con la huella dactilar de la ftalocianina ^[56]. La frecuencia a 1610 cm^{-1} puede ser asignada a una vibración general del sistema del anillo macrocíclico, mientras que las bandas entre 1350 y 1600 cm^{-1} se asignan a vibraciones de los grupos isoindol, es decir, están involucradas vibraciones de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ (vibración de tensión, flexión en el plano y fuera del plano). A 1030 y 1180 cm^{-1} se observan dos bandas, las cuales son asignadas al estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente del enlace $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ presente en la ftalocianina de cobre ^[57]. En la zona de la huella dactilar, por debajo de 900 cm^{-1} , las asignaciones son más complicadas, y se atribuyen a vibraciones del anillo tetrapirrólico y deformaciones fuera del plano de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ de los grupos fenilos ^[56,58].

Una vez establecidas las bandas características del TiO_2 y CuPcS_4 , es posible interpretar los espectros FTIR obtenidos para los sólidos modificados encontrados en las dos zonas de interés de la isoterma de adsorción, esto se realizó por desplazamiento y/o aparición o desaparición de nuevas bandas.

Al observar la figura 11, se puede notar que la zona de interés para realizar el análisis, se encuentra en la región del espectro comprendida entre 800 y 1700 cm^{-1} (figura 12), ya que, en las otras regiones del espectro los sólidos no presentan variaciones en sus bandas. Se nota una banda ancha a 585 cm^{-1} debido al alargamiento de los enlaces $\text{Ti}=\text{O}$, indicando de hecho que existe una adsorción de la CuPcS_4 sobre el TiO_2 .

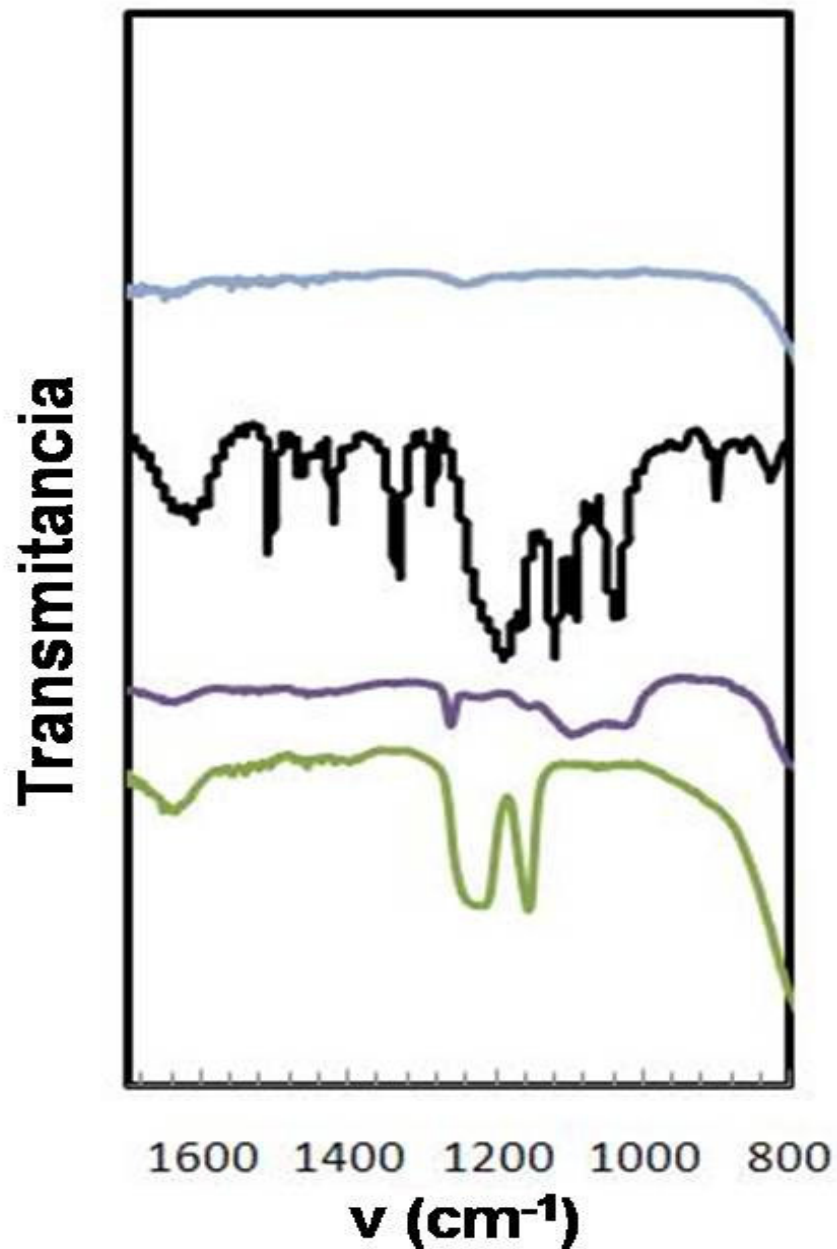


Figura 12: Espectros FTIR del TiO_2 , CuPcS_4 y sistema $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$ en la primera y segunda zona de la isoterma en la región comprendida entre 800 y 1700 cm^{-1} . (—) TiO_2 P25. (—) CuPcS_4 . (—) $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$ Primera isoterma (bajo θ). (—) $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$ Segunda isoterma (alto θ).

En la figura 12 se encuentran los espectros FTIR correspondiente a los sólidos de interés en la región comprendida entre 800 y 1700 cm^{-1} . Las vibraciones a 1030 y 1180 cm^{-1} correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente del enlace O=S=O presentes en la ftalocianina de cobre, se desplazaron hacia mayor número de onda en los dos catalizadores modificados. Para el catalizador correspondiente a baja cobertura, se observan dos nuevas bandas una a 1150 y la otra a 1210 cm^{-1} atribuidas a un nuevo modo de vibración correspondiente a la formación del enlace S-O-Ti \equiv [57]. Estas bandas en el catalizador de mayor cobertura, aparecen a 1130 y 1260 cm^{-1} y presentan menor intensidad, lo que sugiere que a altas coberturas ese modo de enlace no es el único presente. Lo anterior se pone en evidencia al notar la aparición de dos bandas alrededor de 1010 y 1070 cm^{-1} atribuidas principalmente a la flexión C-H del macrociclo. Estos resultados se pueden interpretar al considerar una mayor cantidad de moléculas ocupando los sitios activos del catalizador, originando un reordenamiento de las moléculas de ftalocianina para que mayor cantidad de moléculas ocupen el mismo espacio, con lo que, se presenta la posibilidad que si las moléculas anteriormente se encontraban ocupando mayor área y bloqueando por tanto los sitios activos, por su disposición espacial, se dispongan formando un ángulo determinado y desbloqueen dichos sitios. El cambio de ángulo le confiere a la molécula mayor libertad, y es por ello que para altas coberturas se observan bandas atribuidas a la flexión C-H del anillo macrocíclico, que no se manifiestan a bajas coberturas por tener más interacciones comprometidas.

Lo explicado anteriormente se puede observar esquemáticamente en la figura 13, donde se presentan los posibles modos de anclaje de la CuPcS₄ sobre el TiO₂. A bajas coberturas, se propone una interacción de los cuatro azufre para formar el enlace S-O-Ti \equiv , teniéndose así, el macrociclo de la ftalocianina paralelo a la superficie del TiO₂; a altas coberturas, se propone la interacción S-O-Ti \equiv en menor proporción (1 ó 2 azufres), haciendo posible la flexión del anillo macrocíclico. Estos resultados corroboran

la información sugerida por la forma de la isoterma de adsorción, donde se sugirieron dos tipos de interacciones entre la CuPcS₄ y el TiO₂.

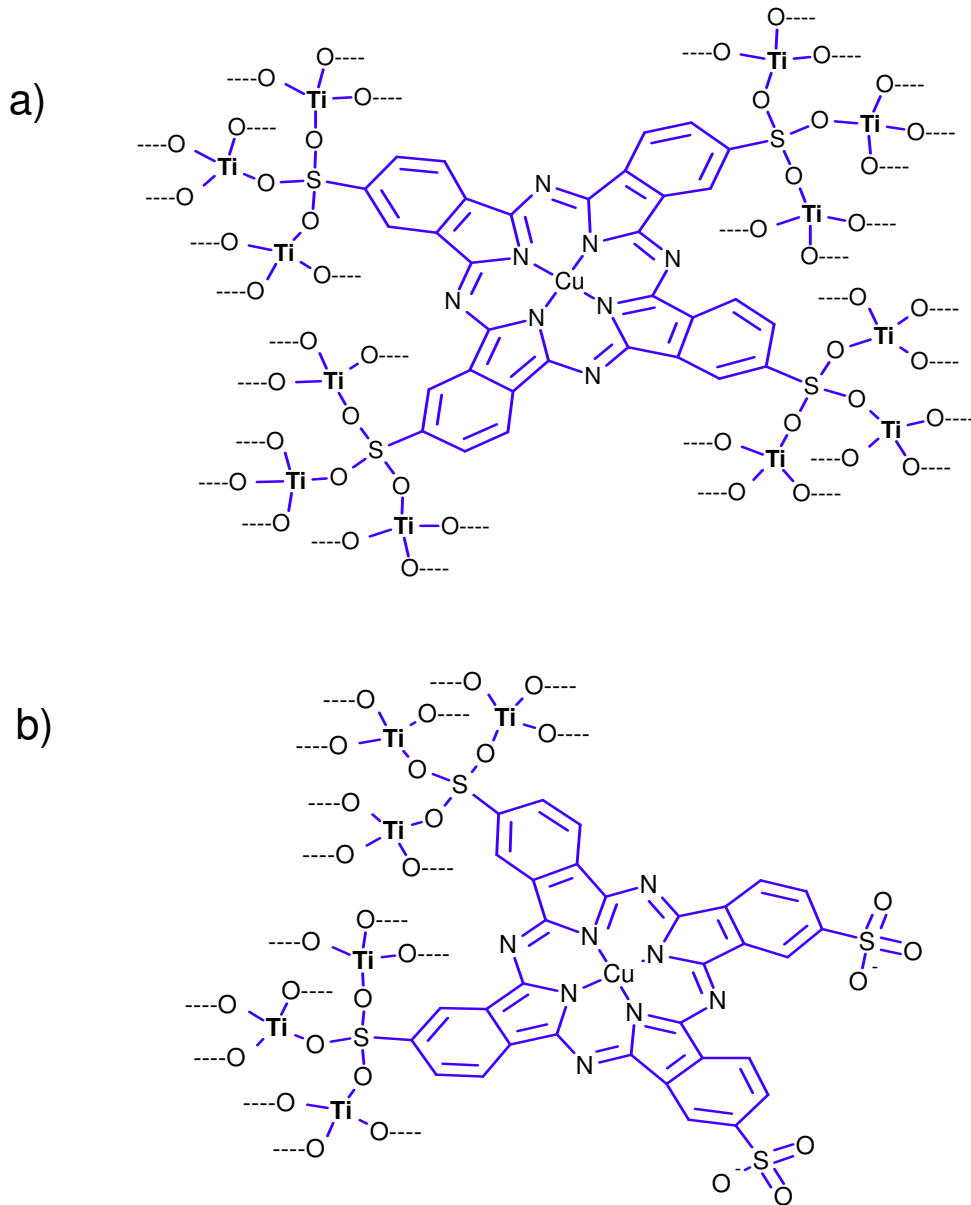


Figura 13: Modos de anclaje propuestos de la CuPcS₄ sobre TiO₂. a) Bajas coberturas: interacción de los cuatro azufre para forma el enlace S-O-Ti≡. b) Altas coberturas: interacción S-O-Ti≡ en menor proporción (1 ó 2 azufres); posibilidad de flexión del macrociclo.

3.1.3 Espectroscopía de Reflectancia UV-Vis: Actividad óptica del sistema TiO₂-CuPcS₄.

La espectroscopía de reflectancia UV-Vis permite determinar la actividad óptica de diferentes tipos de superficies. En la literatura ^[10,39,54,59], se encuentran reportes donde se ha modificado al TiO₂ con diferentes tipos de sensibilizadores, y se ha logrado determinar las zonas de absorción de radiación mediante los espectros de reflectancia en fase sólida.

La figura 14 muestra los espectros de reflectancia UV-Vis para el TiO₂ modificado con diferentes proporciones de la CuPcS₄. Para la evaluación se tomó en cuenta dos catalizadores modificados encontrados en la zona de la isoterma de baja cobertura, y otro dos en las zonas de alta cobertura. En general, se tiene para cada señal observada la reflectancia aumenta a medida que la cantidad ftalocianina adsorbida sobre el TiO₂ es mayor.

La banda característica del TiO₂ se encuentra en la zona del UV entre 200 y 400 nm, y se corresponde con la reportada en la literatura ^[33,47,60]. En todos los sólidos modificados se observan dos señales, la primera en la región del UV asociada a la combinación de la banda de absorción del TiO₂ (200 - 400 nm) y a la banda B de la ftalocianina (200 - 270 nm); la segunda asociada a las bandas típicas de absorción, bandas Q, de la ftalocianina en la región del visible (500 – 900 nm). Lo anterior indica que la adsorción en equilibrio de la ftalocianina modifica al TiO₂, de tal manera que se extiende la actividad óptica del semiconductor por sensibilización con el colorante desde el UV hacia el visible.

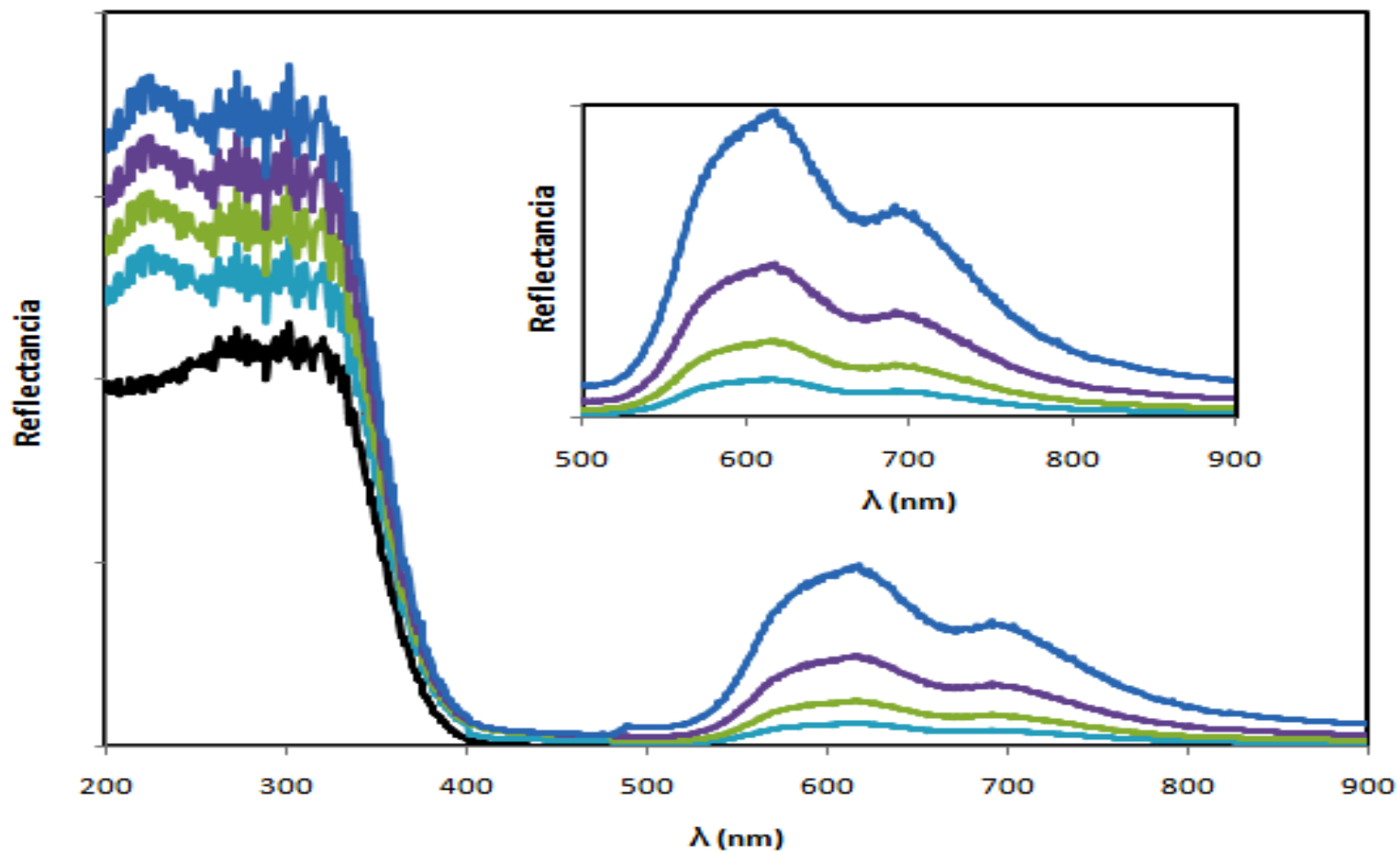


Figura 14: Espectros de reflectancia UV-Vis para el TiO₂ y el sistema TiO₂-CuPcS₄. (—) TiO₂. TiO₂-CuPcS₄ :
(—) $\theta = 4\%$. (—) $\theta = 9\%$. (—) $\theta = 34\%$. (—) $\theta = 79\%$.

3.2 Fotocatálisis Heterogénea del Insecticida Diclorvos (DDVP).

Se estudió la cinética de reacción del diclorvos empleando TiO_2 bajo radiación UV en el rango de 290 y 400 nm, y $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$ bajo radiación visible en el rango comprendido entre 410 nm y 900 nm, ambas provenientes de un simulador solar. El estudio se realizó variando parámetros tales como tipo de radiación, pH y concentración de DDVP, para ambos sistemas. Además en el sistema $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$ se estudió el efecto de variar el grado de cobertura del sensibilizador sobre el TiO_2 . Adicionalmente se evaluó la eficiencia del sistema $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$ para la degradación del insecticida bajo radiación solar UV-Visible.

3.2.1 Caracterización del Diclorvos (DDVP) en catálisis heterogénea.

Con el objeto de estudiar y cuantificar la fotocatalisis heterogénea del DDVP, se registró el espectro de absorción UV-Vis y se realizaron curvas de calibración a los distintos pH de estudio empleando espectrofotometría UV/Visible. En la figura 15, se observa el máximo de absorbancia a 206 nm, encontrándose a esa longitud de onda la máxima sensibilidad entre la absorbancia y la concentración.

La curva de calibración correspondiente se obtuvo graficando la absorbancia a 206 nm en función de distintas concentraciones del DDVP. Para ello se tomó el rango de concentraciones para el cual se cumple la ley de Lambert-Beer, lo cual fue evidenciado por la linealidad de los datos. En la tabla 5 se puede apreciar la ecuación

que describe la recta para cada una de las condiciones de estudio, así como los coeficientes de absortividad molar y el factor de correlación asociado.

Tabla 5: Ecuación de la recta, coeficientes de absortividad molar y coeficiente de correlación para el DDVP en agua a pH 3, 7 y 10 a una longitud de onda de 206 nm.

p H	Ecuación ^a	ϵ (L mg ⁻¹ cm ⁻¹)	ϵ_M (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	R ²
3	A = 0,0706 C + 0,0459	0,071 ± 0,001	15603 ± 16	0,9950
7	A = 0,0906 C + 0,0722	0,091 ± 0,001	20023 ± 20	0,9994
10	A = 0,0637 C + 0,0271	0,064 ± 0,002	14078 ± 28	0,9950

^a donde A = absorbancia de DDVP ; C= concentración DDVP en mgL⁻¹

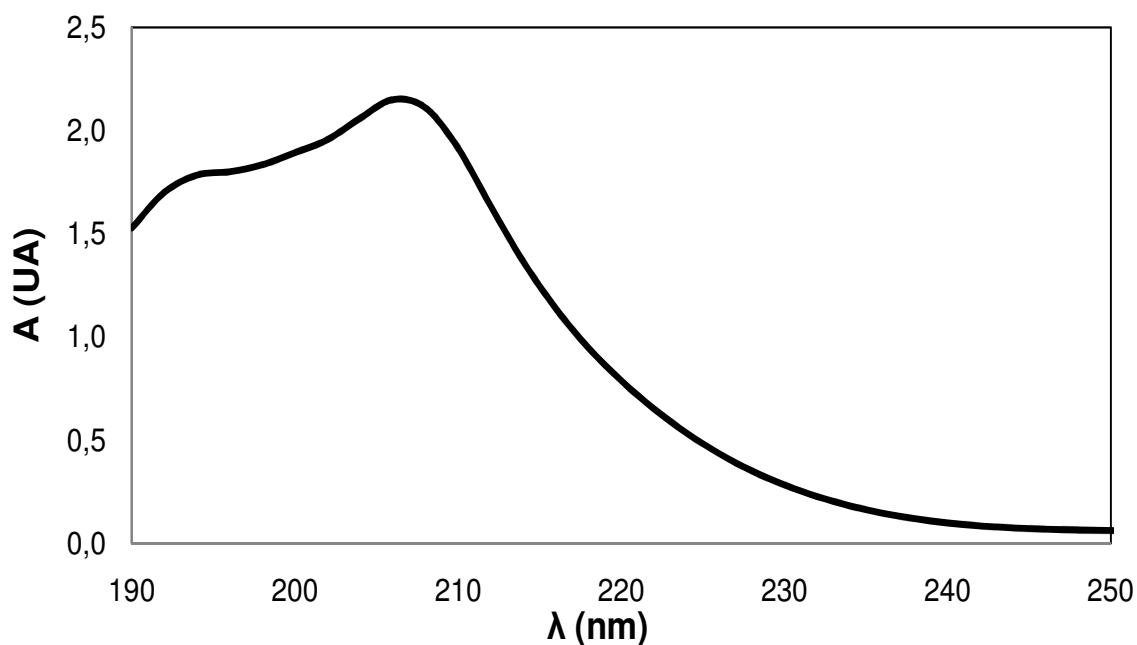


Figura 15: Espectro absorción UV-Vis típico del DDVP en agua.

3.2.2 Fotocatálisis del diclorvos empleando $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$ y radiación visible.

Se estudió la degradación fotocatalítica del DDVP bajo radiación visible empleando el sistema $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$, se evaluó el efecto del pH, el efecto de la cantidad de sensibilizador adsorbido sobre el TiO_2 , así como el efecto de la concentración del diclorvos.

3.2.2.1 Efecto del pH.

Se realizó un estudio cinético a pH ácido, neutro y básico con el objetivo de determinar el pH al cual la degradación del DDVP es más rápida. Para ello, se dejó fija la concentración del DDVP, típicamente 25 mgL^{-1} , y el grado de cobertura del sensibilizador sobre el catalizador ($\theta = 9\%$). Las constantes cinéticas obtenidas se presentan en la tabla 6 junto con el coeficiente de correlación derivado del ajuste a una cinética de *pseudo*-primer orden.

Tabla 6: Constantes cinéticas de *pseudo*-primer orden obtenidas para la degradación de 25 mgL^{-1} de DDVP a una cobertura del sensibilizador igual a 9% en función del pH.

p H	$k_{\text{obs}} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
3	$3,4 \pm 0,2$	0,9867
7	$7,2 \pm 0,2$	0,9926
10	$4,4 \pm 0,4$	0,9537

De la tabla 6 y de la figura 16, se puede apreciar claramente que la degradación fotocatalítica del DDVP se ve favorecida a pH 7 con respecto a los otros dos pH estudiados. Este hecho se puede entender como un compromiso entre la adsorción del sustrato orgánico y la cinética de la reacción: a pH ácido existe una mejor adsorción ya que el sustrato tiene densidad de carga negativa y la superficie del semiconductor se encuentra cargada positivamente. Sin embargo, a pH básico la cinética se encuentra favorecida debido a la existencia de suficientes radicales $\text{OH}\cdot$, de este modo se establece un compromiso donde se establece un máximo de velocidad de reacción en función del pH [34]. Es por ello, que tanto el estudio del efecto de la cantidad de sensibilizador adsorbido sobre el TiO_2 , como el efecto de la concentración del contaminante (DDVP) se realizaron a este pH.

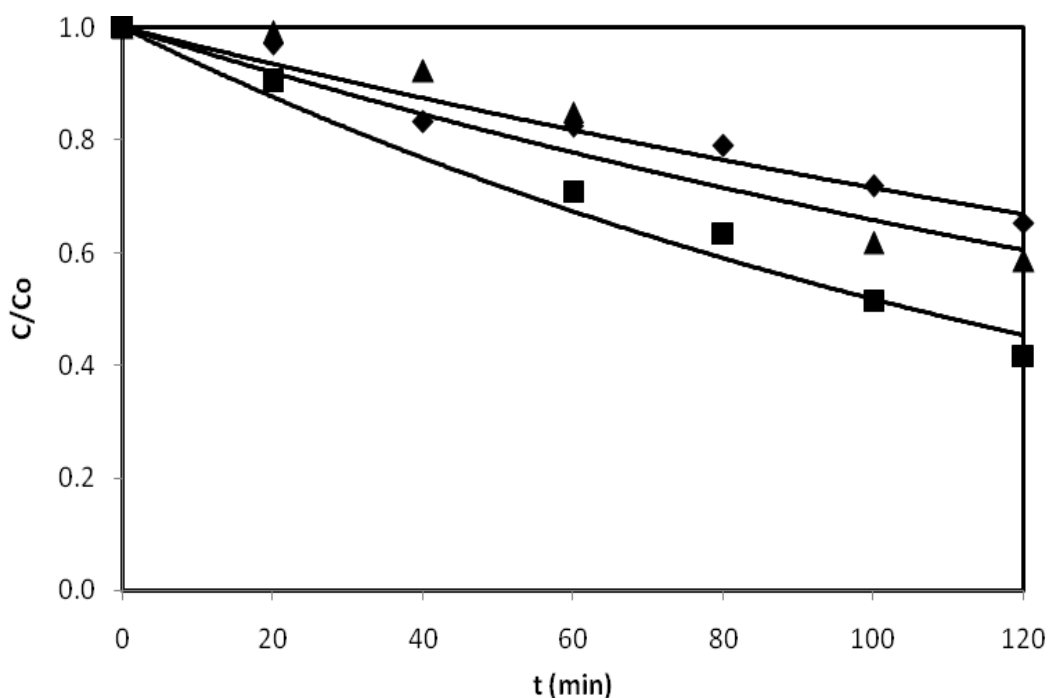


Figura 16: Efecto del pH en la degradación fotocatalítica del DDVP. $C_{\text{DDVP}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $\theta = 9\%$. (◆) pH 3 (■) pH 7. (▲) pH 10. (—) Ajuste a una cinética de *pseudo*-primer orden.

3.2.2.2 Efecto de la cantidad de sensibilizador adsorbido sobre TiO_2 en la fotocátalisis del diclorvos.

Conocido el pH al cual la fotocátalisis del DDVP es más rápida, se procedió a realizar un estudio sobre el efecto de cantidad de sensibilizador adsorbido sobre el TiO_2 . Para ello se emplearon los distintos sensibilizadores empleados en la construcción de la isoterma (figura 9), y se siguió la fotocátalisis del DDVP a una concentración fija de diclorvos, típicamente 25 mgL^{-1} , en función del grado de cobertura del sensibilizador sobre TiO_2 .

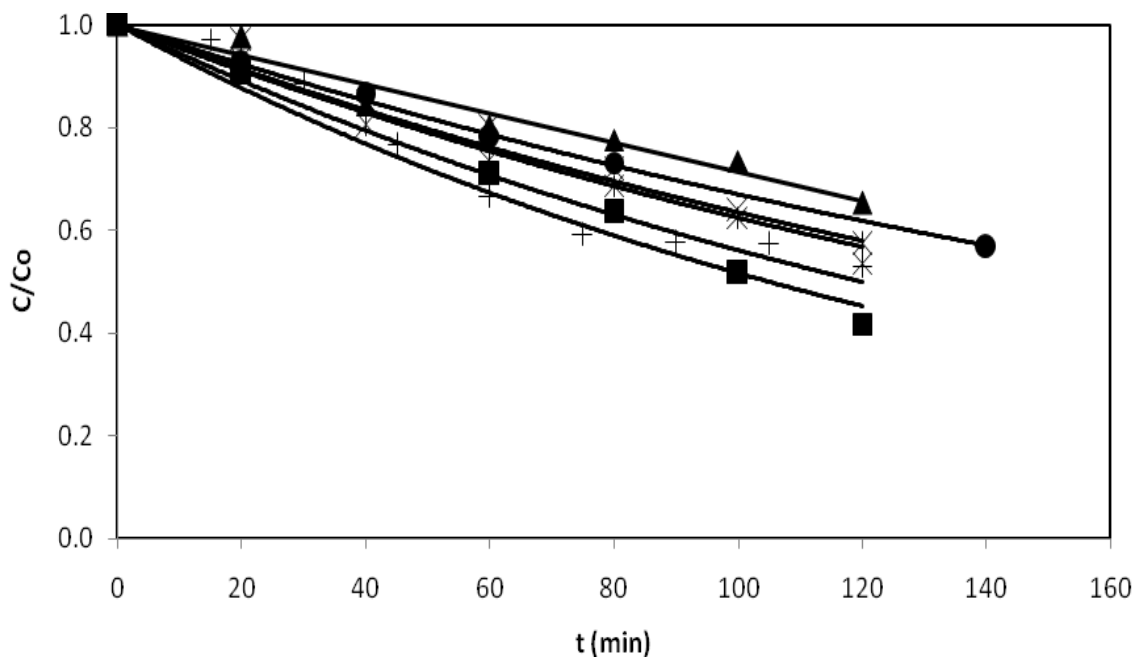


Figura 17: Efecto de la cantidad de sensibilizador adsorbido sobre TiO_2 en la fotocátalisis del diclorvos. $C_{\text{DDVP}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 7$. Grado de cobertura: (\blacktriangle) 4%. (\blacksquare) 9%. (\times) 23%. (\times) 38%. (+) 57%. (\bullet) 79%. (—) Ajuste a una cinética de *pseudo*-primer orden.

En la figura 17 se muestra el perfil de concentración en función del tiempo, donde los datos experimentales se ajustaron a una cinética de *pseudo*-primer orden. Las constantes cinéticas observadas se reportan en la tabla 7 junto con la velocidad inicial correspondiente a cada uno de los experimentos realizados, y su factor de correlación.

Tabla 7: Constantes cinéticas, velocidades iniciales y coeficiente de correlación obtenidos en la evaluación del efecto de la cantidad de sensibilizador adsorbido sobre TiO₂.

θ	(-) r_0 (mgL ⁻¹ min ⁻¹)	$k_{obs} \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2
0	0	0	
4	0,08 ± 0,03	3,4 ± 0,3	0,9638
9	0,14 ± 0,02	6,5 ± 0,4	0,9707
23	0,07 ± 0,03	4,6 ± 0,3	0,9525
38	0,10 ± 0,02	4,7 ± 0,1	0,9921
57	0,13 ± 0,02	5,8 ± 0,3	0,9487
79	0,08 ± 0,01	4,0 ± 0,1	0,9993

Se observa que para cobertura cero la velocidad inicial y la constante cinética son iguales a cero. Este hecho coincide con lo reportado en la literatura, puesto que, cobertura cero implica el TiO₂ sin sensibilizador, y este semiconductor no se encuentra activado bajo radiación visible ya que su brecha de banda es igual a 3,2 eV [21,27], y la energía proveniente de la radiación visible, no es lo suficientemente energética para fotogenerar el par electrón-hueco y fotoexcitar al semiconductor.

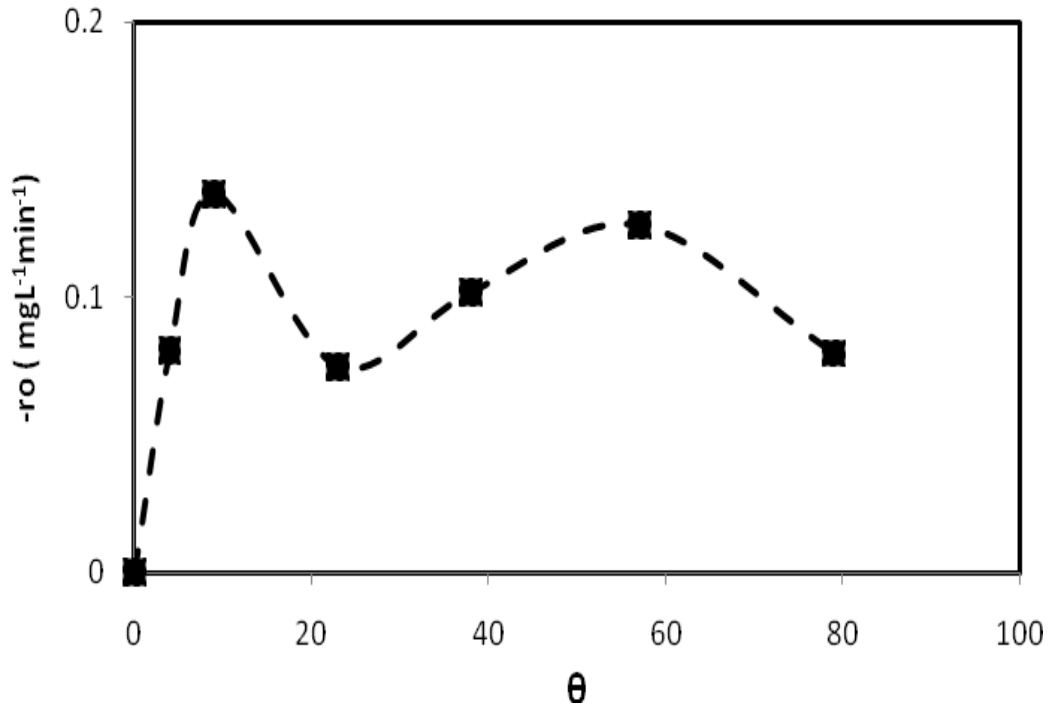


Figura 18: Velocidad inicial de la fotocatalisis del diclorvos en función de la cantidad de CuPcS₄ adsorbida sobre el TiO₂. $C_{DDVP} = 25 \text{ mgL}^{-1}$; pH = 7. (■) Datos experimentales. (— —) Tendencia.

En la figura 18 se presenta la velocidad de reacción del diclorvos en función del grado de cobertura del sensibilizador sobre el TiO₂. Se observan dos zonas bien marcadas; la primera en el intervalo relacionado con el primer plató de la isoterma de la CuPcS₄ ($\theta \Rightarrow 0-20$), y la segunda con el otro plató observado en la misma isoterma ($\theta \Rightarrow 20-80$). En ambas zonas se observa que la velocidad de reacción del compuesto orgánico en función de la cobertura del sensibilizador primero se incrementa hasta llegar a un máximo, y posteriormente disminuye. Dicho comportamiento se puede entender al considerar la existencia de dos interacciones (modos de anclajes) entre el

sensibilizador y el semiconductor. Los incrementos en ambos casos se deben a que una mayor proporción de ftalocianina se traduce en un incremento de agentes oxidantes (oxígeno singlete y radical hidroxilo); sin embargo el mismo aumento de la cantidad de sensibilizador involucra menos sitios libres en el catalizador donde el orgánico y el oxígeno disuelto se pueden adsorber, trayendo como consecuencia una disminución de la cinética de reacción por concurrencia de adsorción.

3.2.2.3 Efecto de la concentración del diclorvos.

Se realizó un estudio sobre el efecto de la concentración inicial del insecticida diclorvos, empleando los catalizadores modificados correspondientes a los dos platós obtenidos en la isoterma de adsorción ($\theta = 9$ y 79 %). La representación de la concentración inicial del sustrato orgánico en función del tiempo empleando para el catalizador correspondiente al primer plató, se muestra a continuación en la figura 19.

Se puede observar que los datos se ajustan bastante bien a una cinética de *pseudo*-primer orden. Esto se puede evidenciar en la tabla 8 y 9, donde se presentan las constantes cinéticas observadas, las velocidades iniciales y los factores de correlación derivados de los ajustes para los catalizadores correspondientes al primer y segundo plató ($\theta = 9\%$; $\theta = 79\%$).

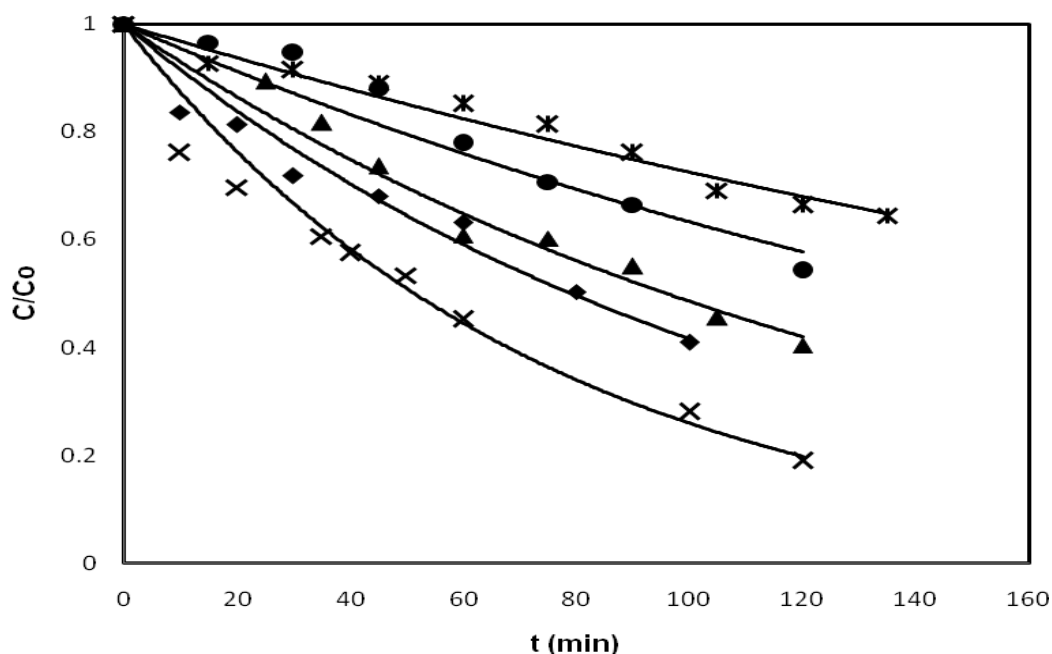


Figura 19: Efecto de la concentración de diclorvos (x) $5,05 \text{ mgL}^{-1}$. (♦) $13,90 \text{ mgL}^{-1}$. (▲) $24,09 \text{ mgL}^{-1}$. (●) $32,01 \text{ mgL}^{-1}$ (x) $35,94 \text{ mgL}^{-1}$. (—) Ajuste a una cinética de *pseudo*-primer orden. $C_{\text{sensibilizador}} = 100 \text{ mgL}^{-1}$; pH 7; Intensidad de radiación = 900 mWcm^{-2} ; $\theta = 9\%$.

Las constantes cinéticas exhiben el comportamiento esperado, es decir; a medida que la concentración del DDVP aumenta, se observa una disminución en la constante de velocidad. Con el fin de determinar la dependencia de la velocidad inicial con la concentración, se procedió a tomar la pendiente en los primeros instantes de la reacción para cada una de las concentraciones de estudio. Dicha pendiente es la velocidad inicial, y la representación de la velocidad inicial en función de la concentración del sustrato orgánico se muestra en la figura 20 y 21.

Tabla 8: Constantes cinéticas, velocidades iniciales y factores de correlación obtenidos para distintas concentraciones del diclorvos para $\theta = 9\%$.

$(C_{DDVP} \pm 0,02) \text{ mgL}^{-1}$	$k_{\text{obs}} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$-r_0 \text{ (mgL}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	R^2
5,05	$13,5 \pm 0,4$	0,9938	$0,05 \pm 0,01$	0,8870
11,48	$13,8 \pm 0,7$	0,9839	$0,10 \pm 0,01$	0,9921
13,90	$8,5 \pm 0,3$	0,9913	$0,12 \pm 0,03$	0,9168
24,09	$7,2 \pm 0,2$	0,9926	$0,14 \pm 0,02$	0,9700
32,01	$4,6 \pm 0,3$	0,9752	$0,11 \pm 0,02$	0,9136
35,94	$3,2 \pm 0,1$	0,9914	$0,08 \pm 0,01$	0,9273

Tabla 9: Constantes cinéticas, velocidades iniciales y factores de correlación obtenidos para distintas concentraciones del diclorvos para $\theta = 79\%$.

$(C_{DDVP} \pm 0,02) \text{ mgL}^{-1}$	$k_{\text{obs}} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$-r_0 \text{ (mgL}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	R^2
6,53	$6,0 \pm 0,3$	0,9827	$0,038 \pm 0,009$	0,9013
23,20	$4,0 \pm 0,1$	0,9993	$0,080 \pm 0,004$	0,9978
27,80	$1,9 \pm 0,1$	0,9945	$0,042 \pm 0,009$	0,9562
31,45	$2,3 \pm 0,2$	0,9526	$0,004 \pm 0,001$	1,0000

Los datos experimentales presentan un aumento progresivo de la velocidad de reacción a medida que se incrementa la concentración del compuesto orgánico, esto hasta establecerse en una concentración donde la velocidad es máxima. Una vez alcanzada este valor de velocidad, se observa una disminución a medida que la concentración aumenta. Dicho comportamiento se puede entender como una competencia de las especies adsorbidas por los sitios activos; tanto el orgánico como el oxígeno disuelto se adsorben sobre el TiO_2 , y como el radical hidroxilo se forma rápidamente luego de la reducción de todo oxígeno adsorbido, cualquier fenómeno cuyo efecto involucre la disminución del oxígeno superficial implica un descenso de la velocidad de reacción entre el orgánico y estos radicales.

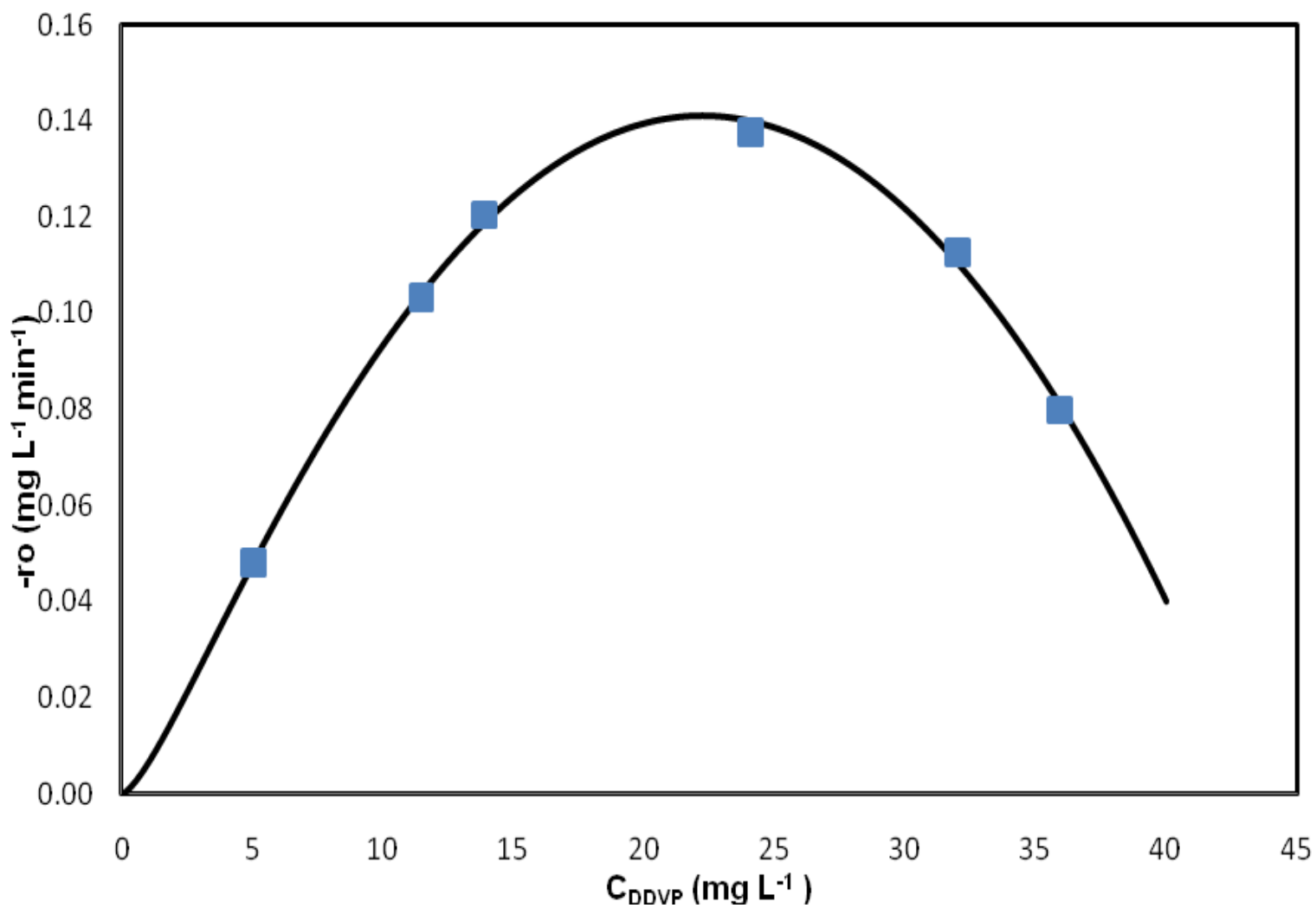


Figura 20: Representación de la velocidad inicial de la reacción en función de la concentración del DDVP para $\theta = 9 \%$. (■) Datos experimentales. (—) Ajuste del modelo cinético.

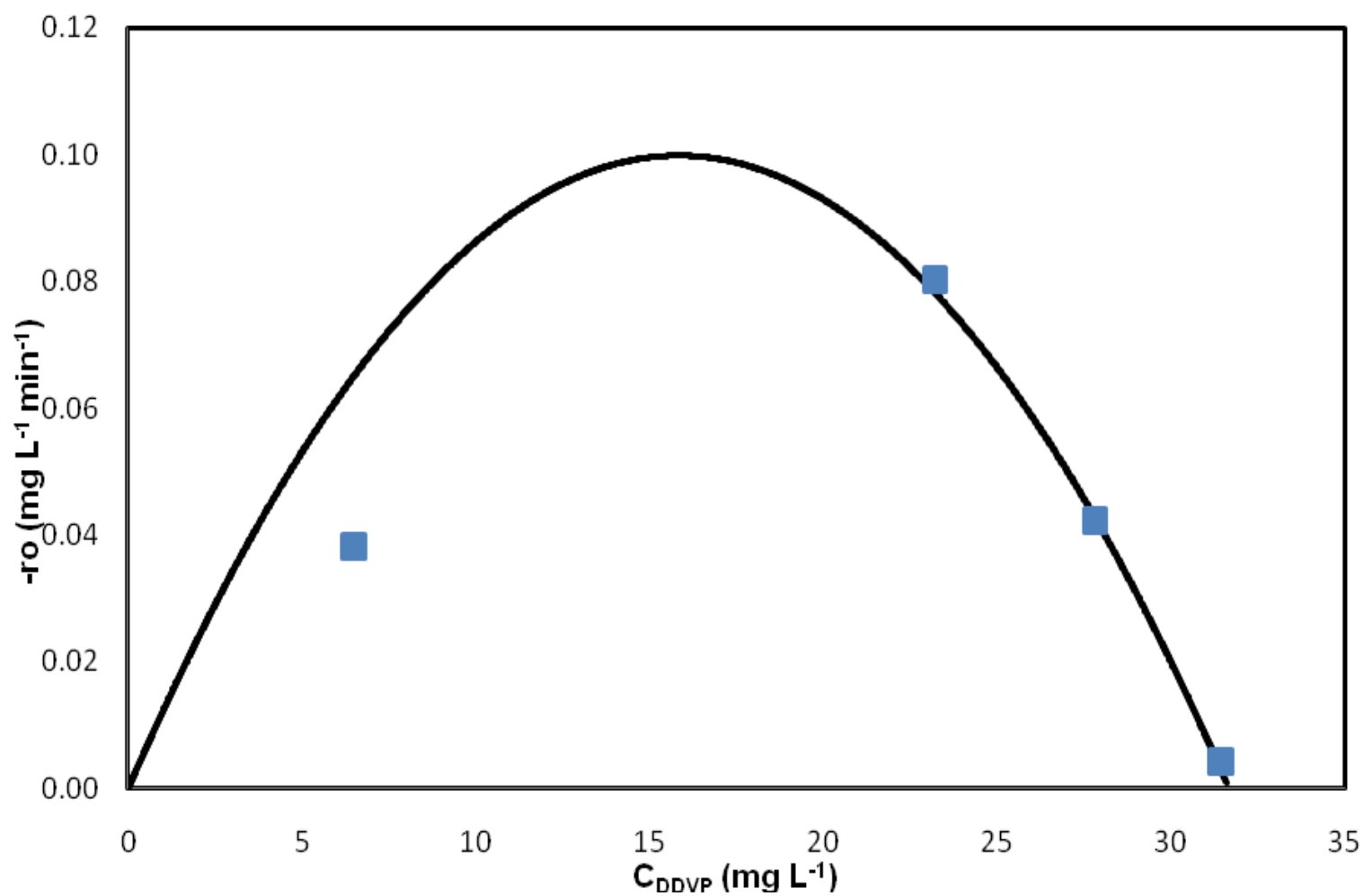


Figura 21: Representación de la velocidad inicial de la reacción en función de la concentración del DDVP para $\theta = 79\%$. (■) Datos experimentales. (—) Ajuste del modelo cinético.

3.2.2.3.1 Ley de velocidad para la oxidación de un sustrato orgánico sobre TiO_2 sensibilizado.

Con el objetivo de entender el comportamiento cinético observado en la fotocatalisis heterogénea del diclorvos con TiO_2 sensibilizado con la $CuPcS_4$ en función de la concentración del compuesto orgánico, se propone una ley de velocidad obtenida a partir de un modelo cinético que involucra los procesos asociados a la adsorción de reactivos, formación de las especies oxidantes primarias y las reacciones de oxidación del compuesto orgánico con estos agentes oxidantes.

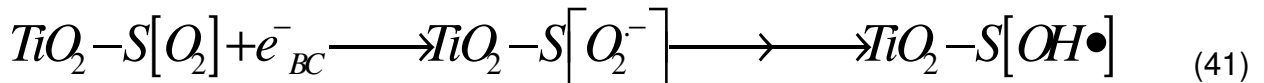
Las reacciones que ocurren en dióxido de titanio sensibilizado con compuestos organometálicos tipo ftalocianinas y/o porfirinas han sido planteadas por Mele y colaboradores ^[10] (ver sección 1.6.3.2); en dicho mecanismo se consideran una gran cantidad de reacciones que generan agentes oxidantes, sin embargo en primera aproximación muchas de éstas se pueden considerar como pasos rápidos que no limitan la reacción global ^[21, 43]. Por tanto, la ley de velocidad propuesta considera las cinéticas asociadas a los efectos que se derivan de la acción de las especies oxidantes primarias (radicales hidroxilos y oxígeno singlete).

El compuesto orgánico y el oxígeno molecular participan en un equilibrio de adsorción-desorción en la superficie del catalizador sensibilizado (ecuaciones 39 y 40).

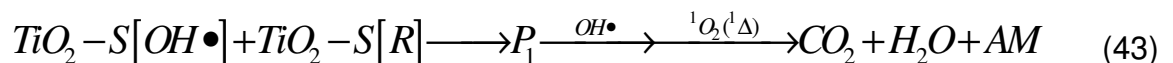


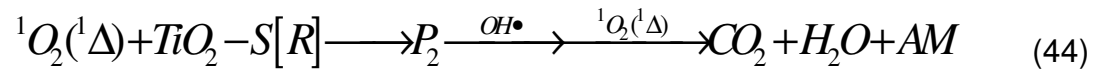


Luego de la absorción de radiación visible se forman los portadores de carga, electrón en la banda de conducción del semiconductor y hueco en el orbital HOMO del sensibilizador; permitiendo así, la generación de radicales libres según las ecuaciones 17-30. La formación de los radicales hidroxilos ocurre por la reducción del oxígeno molecular para dar el radical superóxido que posteriormente genera radicales peróxidos que se descomponen en radicales hidroxilos (ecuación 41) [21, 59], también se ha planteado la generación de oxígeno singlete por acción del sensibilizador excitado (ecuación 42) [10].



Los agentes oxidantes primarios reaccionan con el compuesto orgánico para generar los productos de oxidación respectivos (ecuaciones 43 y 44), estos a su vez siguen siendo oxidados hasta formar dióxido de carbono, agua y ácidos minerales (AM).





La ley de velocidad propuesta considera que la reacción de oxidación del orgánico ocurre con dos contribuciones principales, una contribución heterogénea debida a la competencia de las especies adsorbidas (compuesto orgánico y radicales hidroxilos provenientes de la conversión del oxígeno adsorbido) por los sitios activos; y una contribución homogénea, debida a la reacción entre el agente oxidante (oxígeno singlete) formado en solución y el compuesto orgánico adyacente a la superficie del catalizador. La ecuación 46 considera las ecuaciones cinéticas correspondientes.

$$r_o = k_{R-OH} \theta_{OH} \theta_R + k_{R-OS} C_{OS} C_R \quad (45)$$

donde r_o es la velocidad de reacción, k_{R-OH} es la constante de reacción entre el orgánico y los radicales hidroxilo, k_{R-OS} es la constante de reacción asociada a la interacción entre el orgánico y el oxígeno singlete, C_{OS} es la concentración de oxígeno singlete, C_R es la concentración del orgánico, θ_R y θ_{OH} representan las coberturas superficiales del compuesto orgánico y el radical hidroxilo respectivamente.

Al considerar la cobertura superficial del compuesto orgánico y del O_2 de acuerdo a la isoterma de Langmuir con adsorción competitiva, se tienen las ecuaciones 46 y 47 respectivamente:

$$\theta_R = \frac{K_R C_R}{1 + K_R C_R + K_{O_2} C_{O_2}} \quad (46)$$

$$\theta_{O_2} = \frac{K_{O_2} C_{O_2}}{1 + K_R C_R + K_{O_2} C_{O_2}} \quad (47)$$

donde C_{O_2} es la concentración del oxígeno disuelto, K_R y K_{O_2} son las constantes de adsorción de Langmuir del compuesto orgánico y del oxígeno sobre el TiO_2 .

La cobertura del radical hidroxilo adsorbido debe ser proporcional a la cantidad de oxígeno en la superficie e inversamente proporcional a la cantidad de compuesto orgánico adsorbido, la ecuación 48 considera un balance entre la generación y el consumo de este agente oxidante.

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = k_A C_e^- \theta_{O_2} + k_B \Gamma_s \theta_{O_2} + k_C \Gamma_s C_{OH^-} + k_D C_e^- C_{OS} + k_E \Gamma_s C_{OS} - k_{R-OH} \theta_{OH} \theta_R - k_R \theta_{OH} \quad (48)$$

donde k_i representan las constantes cinéticas asociadas a cada proceso, C_e^- la concentración de electrones en la banda de conducción, C_{OH^-} la concentración de ión hidroxilo y Γ_s la concentración superficial del sensibilizador.

Al considerar el lado derecho de la ecuación 48, se tiene que la generación del radical hidroxilo proviene de los primeros cinco términos; reducción del oxígeno adsorbido por los electrones de la banda de conducción ($k_A C_e^- \theta_{O_2}$) y por reacción con el sensibilizador ($k_B \Gamma_S \theta_{O_2}$), reducción del ión hidroxilo por el sensibilizador ($k_C \Gamma_S C_{OH^-}$), reducción del oxígeno singlete por los electrones de la banda de conducción ($k_D C_e^- C_{OS}$) y por reacción con el sensibilizador ($k_E \Gamma_S C_{OS}$), respectivamente. Los términos restantes están asociados al consumo de los radicales hidroxilos generados por reacción con el orgánico ($k_{R-OH} \theta_{OH} \theta_R$) y por recombinación con el agua ($k_R \theta_{OH}$) respectivamente.

El radical hidroxilo es altamente reactivo y su concentración debe alcanzar rápidamente un estado estacionario, por tanto su cambio en el tiempo se puede igualar a cero y de la ecuación 48 se tiene que:

$$\theta_{OH} = \frac{(k_A C_e^- + k_B \Gamma_S) \theta_{O_2} + k_C \Gamma_S C_{OH^-} + k_D C_e^- C_{OS} + k_E \Gamma_S C_{OS}}{k_R + k_{R-OH} \theta_R} \quad (49)$$

La concentración de oxígeno singlete se considera constante pues depende de la concentración de oxígeno disuelto y la cantidad de sensibilizador. La formación de ésta especie oxidante ha sido estudiada ampliamente, y su concentración en solución se establece rápidamente en un valor constante ^[61].

Finalmente al sustituir directamente las ecuaciones 46, 47 y 49 en la ecuación 45, se obtiene la ley de velocidad que expresa la velocidad de oxidación del compuesto

orgánico como una función de su concentración en solución (ecuación 50). En ésta última ecuación se agruparon todos los términos que se consideran constantes para expresar la funcionalidad con la concentración del orgánico.

$$r_o = k_{R-OH} \left[\frac{\left(k_A C_e + k_B \Gamma_S \right) \left(\frac{K_{O_2} C_{O_2}}{1 + K_{O_2} C_{O_2} + K_R C_R} \right) + k_C \Gamma_S C_{OH} + k_D C_e C_{OS} + k_E \Gamma_S C_{OS}}{k_R + k_{R-OH} \left(\frac{K_R C_R}{1 + K_{O_2} C_{O_2} + K_R C_R} \right)} \right] \left(\frac{K_R C_R}{1 + K_{O_2} C_{O_2} + K_R C_R} \right) + k_{R-OS} C_{OS} C_R \quad (50)$$

La ecuación de velocidad propuesta para la oxidación de compuestos orgánicos con TiO₂ sensibilizado y luz visible (ecuación 50), presenta tres parámetros cinéticos de interés; estos son la constante de reacción entre el orgánico y los radicales hidroxilos (k_{R-OH}), la constante de reacción asociada a la interacción entre el orgánico y el oxígeno singlete (k_{R-OS}) y la constante del equilibrio de adsorción de Langmuir del compuesto orgánico sobre el catalizador iluminado (K_R). Las otras constantes que aparecen en el modelo cinético han sido determinadas por diferentes estudios, y se encuentran reportadas en la literatura científica [14, 21, 61-65].

Para verificar si la ley de velocidad propuesta es capaz de representar el comportamiento experimental observado para la velocidad de reacción del diclorvos en función de la concentración inicial del compuesto orgánico, se realizó un ajuste numérico de mínimos cuadrados considerando la ecuación 50 y los datos experimentales correspondientes. En las figuras 20 y 21 se puede observar que los ajustes resultaron satisfactorios, y en la tabla 10 se presentan las constantes asociadas a las reacciones consideradas.

Tabla 10: Constantes del modelo cinético relacionadas con el orgánico empleando el sistema $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$ para $\theta = 9\%$ y $\theta = 79\%$ bajo radiación visible.

Condición	Constantes del Modelo	Valor Asociado	R^2
$\theta=9\%$	k_{R-OH} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)	1,09	0,9975
	k_{R-OS} ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,45	
	K_R (L mg^{-1})	0,016	
$\theta=79\%$	k_{R-OH} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)	1,01	0,9601
	k_{R-OS} ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,51	
	K_R (L mg^{-1})	0,013	

Las constantes cinéticas derivadas del modelo no han sido reportadas en la literatura especializada. Al comparar los valores obtenidos para cada una de ellas, en las dos condiciones de estudio, podemos notar que las constantes se encuentran en el mismo orden de magnitud. Del hecho anterior se infiere que las interacciones entre el orgánico tanto con la superficie de adsorción como con el oxígeno singlete y el radical hidroxilo, no varían con el porcentaje de cobertura empleado en la fotocatalisis. Este resultado es lógico, pues dichas constantes reflejan la interacción propia del orgánico con cada una de las especies.

3.3 Fotocatálisis del diclorvos empleando TiO_2 y radiación UV.

Se estudió la cinética del DDVP usando TiO_2 disperso en solución bajo radiación UV-A y UV-B en el rango entre 290 y 400 nm proveniente del simulador solar. El estudio se realizó a pH ácido, neutro y básico, y a distintas concentraciones del sustrato orgánico

La fotocatalisis heterogénea del DDVP fue seguida mediante el registro del espectro de absorción UV-Vis, cuantificando la concentración según se describió en el punto 3.2.1. En la figura 22 se representa el espectro del diclorvos a medida que progresa la reacción de fotocatalisis, donde se observa la disminución de la absorbancia en el tiempo.

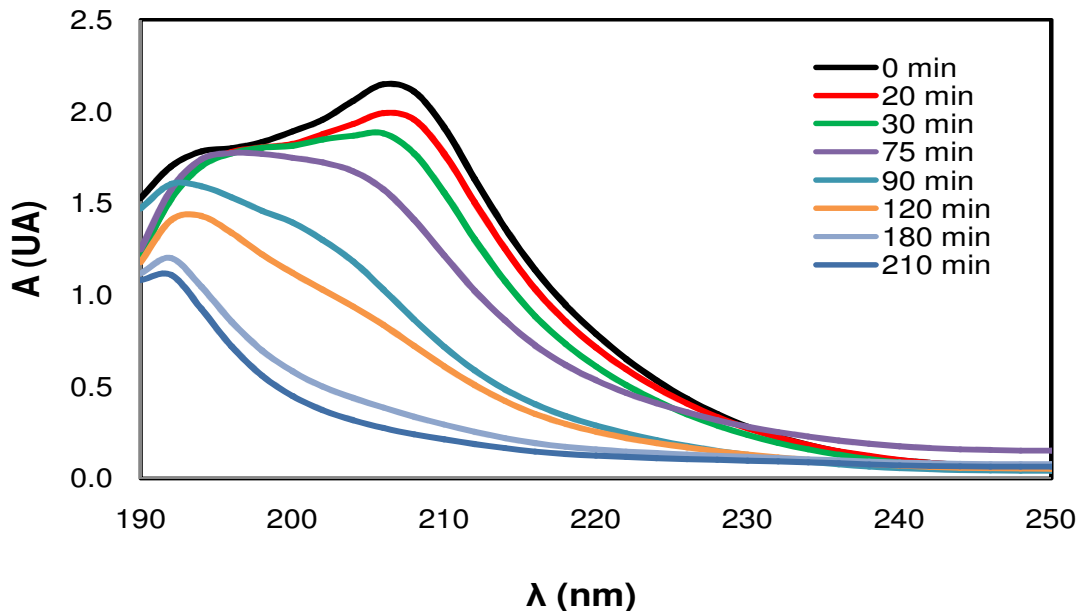


Figura 22: Disminución de la absorbancia del DDVP en función del tiempo a pH 7. $C_{\text{DDVP}0}$: 42 mgL^{-1} ; C_{TiO_2} : 100 mgL^{-1} ; Intensidad de radiación: 21 mWcm^{-2} .

Se estudió el comportamiento del DDVP sometido a iluminación con luz UV, en presencia de TiO_2 únicamente y por último en presencia de TiO_2 y luz UV. Estos resultados se pueden observar en la figura 23, donde la concentración inicial del DDVP fue de 42 mgL^{-1} .

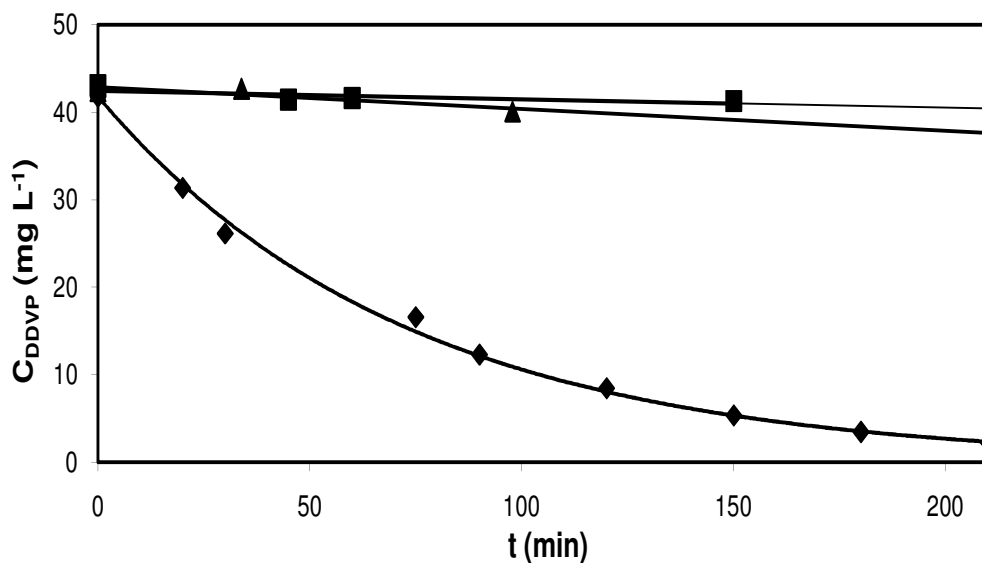


Figura 23: Comparación de la disminución de la absorbancia del DDVP en función del tiempo a pH 7, tomando en cuenta los efectos individuales del catalizador y de la luz. $C_{\text{DDVP}0}$: 42 mgL^{-1} ; C_{TiO_2} : 100 mgL^{-1} ; Intensidad de radiación: 20 mWcm^{-2} . (◆) TiO_2 + luz. (■) TiO_2 . (▲)luz

Al observar la figura 23, podemos notar que el efecto obtenido de la degradación del DDVP se debe en su totalidad a la fotocatalisis. Cuando se sometió la muestra sólo con el TiO_2 la concentración permaneció prácticamente constante. De igual modo, al someter la muestra a iluminación con luz UV la variación en la concentración es pequeña, lo que nos indica que el DDVP no sufre fotólisis, es decir, los fotones

generados no poseen la energía suficiente para inducir la ruptura de los enlaces del sustrato orgánico. Los ligeros cambios observados al someter la muestra con el catalizador se deben a una adsorción de las moléculas del DDVP sobre los centros activos del TiO_2 . Por otro lado, cuando la muestra estuvo en contacto simultáneamente con el TiO_2 y luz UV, se obtuvo una disminución de la concentración de 42 a 2 mg/L, implicando una conversión del compuesto del 95 % en 210 minutos.

3.3.1 Efecto del pH.

Se realizó un estudio cinético a pH ácido, neutro y básico con el objetivo de determinar el pH al cual la degradación del DDVP es más rápida. Para ello, se dejó fija la concentración del DDVP, típicamente 25 mgL^{-1} y se siguió la fotocatalisis del insecticida ajustando el pH con soluciones de sales fosfato. En la tabla 11 se observan los valores de las constantes de pseudo primer orden obtenidas.

Tabla 11: Constantes cinéticas observadas para la fotocatalisis del DDVP y coeficiente de correlación derivado del ajuste a una cinética de pseudo primer orden a distintos pH.

pH	$k_{\text{obs}} \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
3	$1,06 \pm 0,06$	0,9872
7	$1,05 \pm 0,04$	0,9916
10	$1,03 \pm 0,06$	0,9805

Del valor de las constantes cinéticas se puede apreciar que la fotocatalisis del diclorvos no se ve influenciada por el pH del medio, ya que las constantes se encuentran en el mismo orden. Este hecho se puede entender al considerar la alta eficiencia catalítica que posee el TiO₂-P25 (70/30 anatasa-rutilo) ^[66]; es decir, se pierde la selectividad de la reacción frente al pH debido a la elevada velocidad de degradación del orgánico sobre este catalizador.

3.3.2 Efecto de la concentración del insecticida diclorvos.

El estudio del efecto de la concentración inicial del sustrato orgánico se realizó para cinco concentraciones distintas. La representación de la concentración inicial de sustrato en función del tiempo, se muestra en la figura 24. Se puede observar que los resultados experimentales se ajustan bastante bien a una cinética de *pseudo*-primer orden. Esto se puede evidenciar en la tabla 12, donde se representa el coeficiente de correlación. También se reporta la constante de velocidad obtenida para cada concentración y el tiempo de vida media.

Al observar la tabla 12, se nota que la velocidad de degradación del DDVP disminuye al aumentar la concentración del mismo. Esto nos indica una dependencia de la constante de velocidad con el inverso de la concentración.

Tabla 12: Constantes cinéticas y tiempos de vida media para distintas concentraciones de DDVP.

$(C_{DDVP} \pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$	$k_{\text{obs}} \times 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
12,09	$2,9 \pm 0,3$	24 ± 1	0,9916
14,24	$2,7 \pm 0,1$	26 ± 1	0,9882
24,09	$1,05 \pm 0,04$	69 ± 3	0,9754
33,48	$1,01 \pm 0,05$	69 ± 3	0,9674
41,79	$0,83 \pm 0,02$	87 ± 5	0,9977

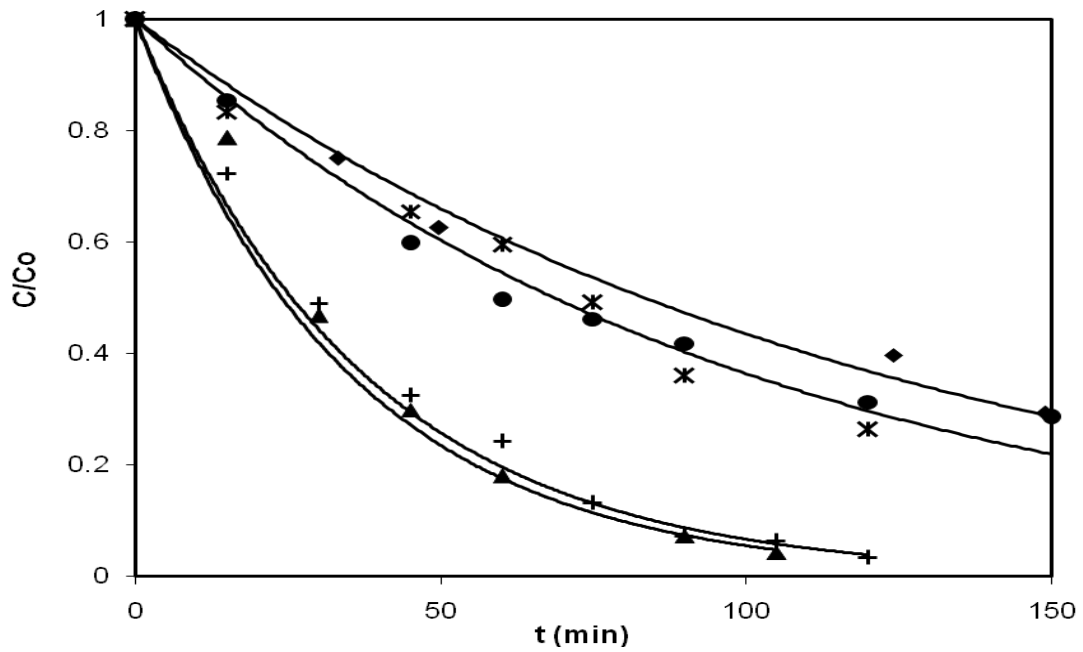


Figura 24: Efecto de la concentración del diclorvos (▲) $12,09 \text{ mgL}^{-1}$ (+) $14,24 \text{ mgL}^{-1}$. (⌘) $24,09 \text{ mgL}^{-1}$. (●) $33,48 \text{ mgL}^{-1}$ (◆) $41,79 \text{ mgL}^{-1}$ (—) Ajuste a una cinética de *pseudo*-primer orden. $C_{\text{sensibilizador}} = 100 \text{ mgL}^{-1}$; pH 7; Intensidad de radiación = 13 mWcm^{-2} .

Lo anterior se puede explicar por el modelo de Langmuir-Hinshelwood (ecuación 51), en el cual se supone que el sustrato participa en un equilibrio de adsorción-desorción en la superficie del catalizador para que luego ocurra la oxidación por medio de los radicales $\cdot\text{OH}$.

$$r_o = -\frac{dC_{DDVP}}{dt} = \frac{kKC_{DDVP}}{1 + KC_{DDVP}} \quad (51)$$

La ecuación 51 se puede entender como un modelo cinético de primer orden, donde se determina una constante de velocidad la cual depende de la concentración del sustrato (ecuación 52 y 53).

$$-\frac{dC_{DDVP}}{dt} = k_{obs} C_{DDVP} \quad (52)$$

$$k_{obs} = \frac{kK}{1 + KC_{DDVP}} \quad (53)$$

La validación del modelo de L-H se realizó ajustando los datos experimentales a la forma lineal del modelo, como el inverso de la velocidad en función del inverso de la concentración del sustrato, según la ecuación 54.

$$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \left(\frac{1}{C_{DDVP}} \right) \quad (54)$$

Para la realización del ajuste se determinó la velocidad de reacción inicial para cada concentración de estudio. Esto se realizó tomando la pendiente de los 30 primeros minutos de reacción. Los datos obtenidos de la velocidad de reacción y el coeficiente de correlación se muestran en la tabla 13.

Tabla 13: Velocidad de reacción inicial para cada fotocatalisis del DDVP.

$(C_{DDVP} \pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$	$-r_0(\text{ mg L}^{-1}\text{min}^{-1})$	R^2
41,79	$0,52 \pm 0,01$	1,0000
33,48	$0,44 \pm 0,01$	0,9886
24,09	$0,27 \pm 0,01$	1,0000
14,24	$0,24 \pm 0,01$	0,9988
12,09	$0,21 \pm 0,02$	0,9935

Los datos experimentales para la fotocatalisis del DDVP se linealizaron según la expresión dada en la ecuación 54. En la figura 25 se representa los datos experimentales y el ajuste correspondiente realizado.

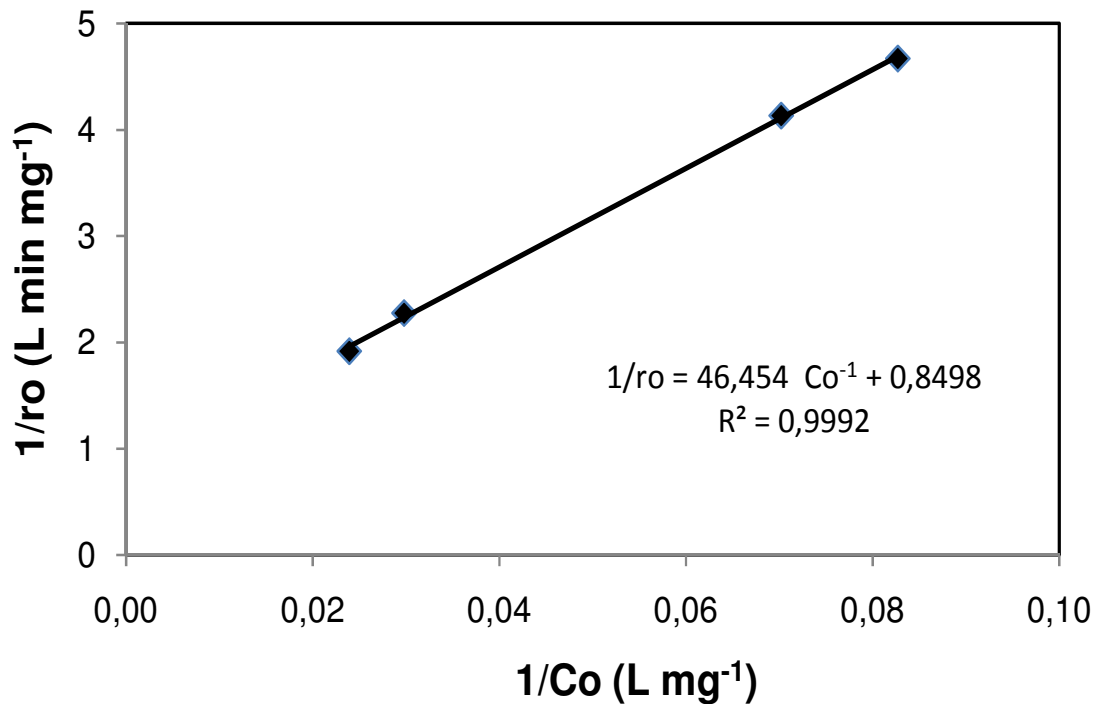


Figura 25: Linealización del modelo Langmuir Hinshelwood para la fotocatalisis del DDVP a pH 7.

La figura 26 es la representación del modelo L-H junto con los datos experimentales. En general se observa que los datos se ajustan bastante bien al modelo, sugiriendo que la fotocatalisis heterogénea del DDVP sigue el modelo cinético de Langmuir Hinshelwood.

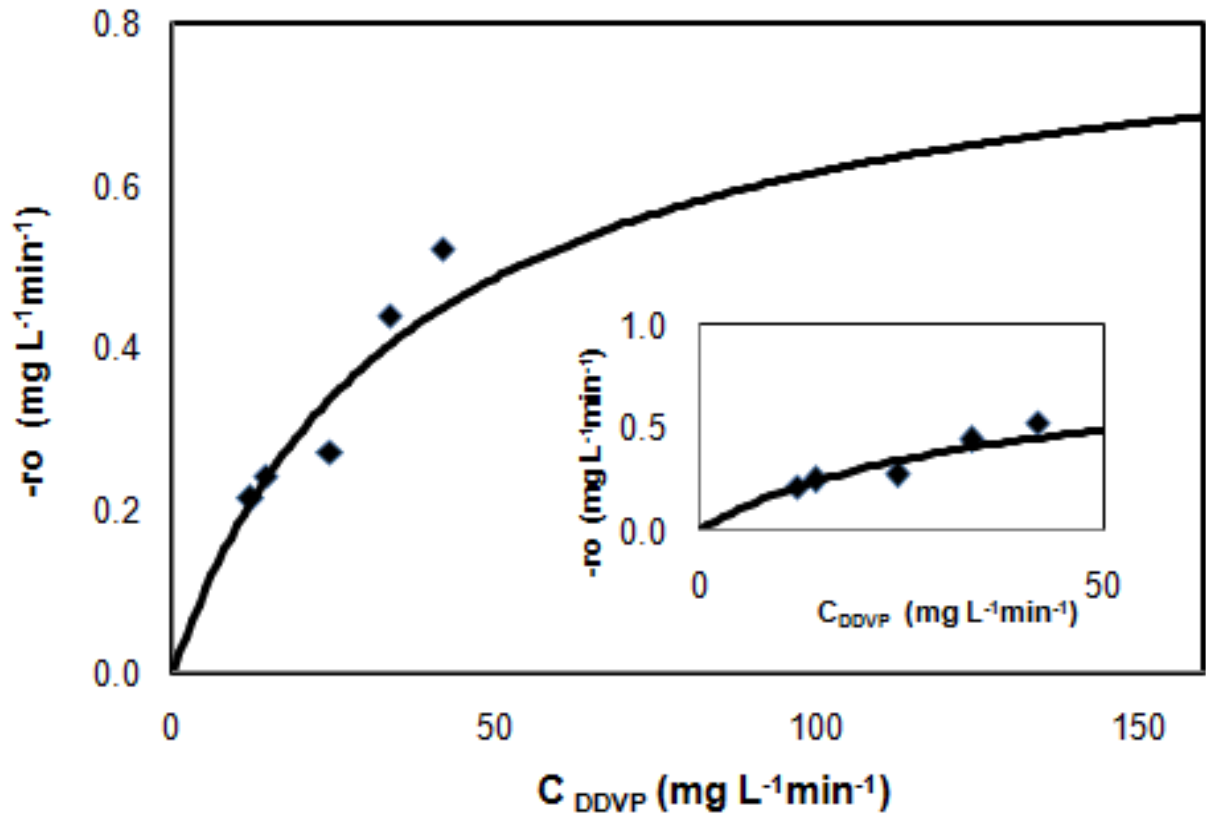


Figura 26: Representación de los datos experimentales al modelo Langmuir Hinshelwood.

El modelo de Langmuir-Hinshelwood (ecuación 51) predice que a bajas concentraciones la velocidad es proporcional a la concentración del sustrato orgánico (ecuación 52). Sin embargo, para concentraciones elevadas (> 190 mg/L) la velocidad de reacción es independiente de la concentración, ya que la superficie del catalizador se encuentra totalmente cubierta, por lo que cualquier aumento de la concentración no produce ningún efecto en la velocidad de degradación.

Los datos experimentales se encuentran distribuidos en dos zonas, una zona lineal para las concentraciones de 12, 14 y 24 mgL⁻¹ y la zona media de la curva para las concentraciones de 34 y 42 mgL⁻¹, donde aún hay dependencia de la velocidad de reacción con la concentración. Esta zona curva refleja una transición de un comportamiento de primer orden a otro de orden cero a medida que la concentración aumenta.

De los ajustes realizados se determinaron las constantes del modelo Langmuir Hinshelwood para la fotocatalisis heterogénea del DDVP a pH 7, las cuales se representan en la tabla 14.

Tabla 14: Constantes derivadas del modelo Langmuir Hinshelwood.

Referencia	k (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	kK (min ⁻¹)
Presente estudio ^a	1,177 ± 0,001	0,018 ± 0,001	0,022 ± 0,002
Evgenidou ^b	4,29	0,02	0,086

^aTiO₂: 100 mg L⁻¹ P-25 Degussa (anatasa/rutilo: 70/30, con una medida de poro de 40 nm; Intensidad de radiación 13mWcm⁻²; pH 7

^bTiO₂: 100 mg L⁻¹ P-25 Degussa (anatasa/rutilo: 65/35, con una medida de poro de 30 nm. Lámpara de mercurio de alta presión (125 W); pH 6,5; Referencia [67]

De la tabla se desprende que la constante de equilibrio de adsorción (K) encontrada experimentalmente, se encuentra en el mismo orden y de hecho tiende al mismo valor (0,02 Lmg⁻¹) que en el estudio realizado por Evgenidou. Ahora bien, la constante cinética obtenida en el presente estudio es distinta a la encontrada por

Evgenidou. Esta diferencia se encuentra atribuida principalmente al empleo de lámparas distintas, es decir, la intensidad de radiación empleada para la realización de los experimentos no es la misma lo que influye en el valor que se obtiene para la constante de velocidad; además el empleo de proporciones distintas de anatasa y rutilo en el semiconductor, origina interacciones distintas en la superficie del semiconductor, y por ende las constantes cinéticas cambian.

3.4 Comparación de los sistemas de estudio.

El dióxido de titanio es un catalizador fotoactivo en la región del UV del espectro electromagnético, ampliamente usado para la depuración de aguas contaminadas, siendo la fotocatalisis heterogénea del TiO_2 con compuestos orgánicos un proceso de oxidación avanzada [1,21,27]. Al ser activo únicamente en la región del UV, solo se aprovecha alrededor de un 4-5 % de la radiación proveniente del sol. Es por ello que gran cantidad de grupos científicos han buscado extender la respuesta del fotocatalizador hacia regiones del espectro de menor energía, específicamente hacia el visible [8,9,10,59].

En esta investigación se realizó la modificación del dióxido de titanio con una ftalocianina de cobre, lográndose extender la respuesta del TiO_2 hacia el visible. Pensando en un fin práctico y en una proyección a escala industrial, se evaluó la eficiencia de los sistemas frente a la radiación UV + Visible, proveniente de un simulador solar, a escala laboratorio, certificando de esta manera la efectividad de los sistemas considerados, y dando una aproximación del desempeño de dichos sistemas bajo la acción de la radiación solar.

Los sistemas de TiO_2 estudiados se resumen en la tabla 25 junto con las condiciones de trabajo, y se reportan las constantes cinéticas observadas para cada uno. En la figura 27 se presentan todo los sistemas para su comparación en un gráfico de barras.

Tabla 15: Sistemas TiO₂ estudiados, constantes cinéticas observadas derivadas de los ajustes a cinéticas de pseudo primer orden y radiación electromagnética empleada.

Sistema TiO ₂	$k_{obs} \times 10^2(\text{min}^{-1})$	p H	Radicación	Referencia
P25	$1,04 \pm 0,04$	7	UV	Presente estudio
Anatasa	0,43	6	UV	[68]
P25-CuPcS ₄ ($\theta= 9$) VIS	$0,72 \pm 0,02$	7	VIS	Presente estudio
P25-CuPcS ₄ ($\theta= 9$) UV+VIS	$0,81 \pm 0,07$	7	UV+VIS	Presente estudio
P25-CuPcS ₄ ($\theta= 79$) VIS	$0,402 \pm 0,005$	7	VIS	Presente estudio
P25-CuPcS ₄ ($\theta= 79$) UV+VIS	$1,17 \pm 0,02$	7	UV+VIS	Presente estudio

En la figura 27 se observa que el sistema P25-CuPcS₄ ($\theta= 79$) bajo radiación UV+VIS, posee una cinética más rápida que los otros sistemas de estudio, siendo superior en un 15 % en comparación con el sistema que le sigue, que en este caso es el P25. En este punto se puede decir que se encontró una condición en la cual se logra superar cinéticamente al TiO₂ P25 (considerado como el “estándar de oro” de los fotocatalizadores) [66] y además se aprovecha gran parte de la radiación proveniente del Sol, lográndo que las degradaciones de los contaminantes no se vean limitadas a las horas donde la intensidad de radiación alcanza valores considerables (alrededor del mediodía) para originar la mineralización de los compuestos.

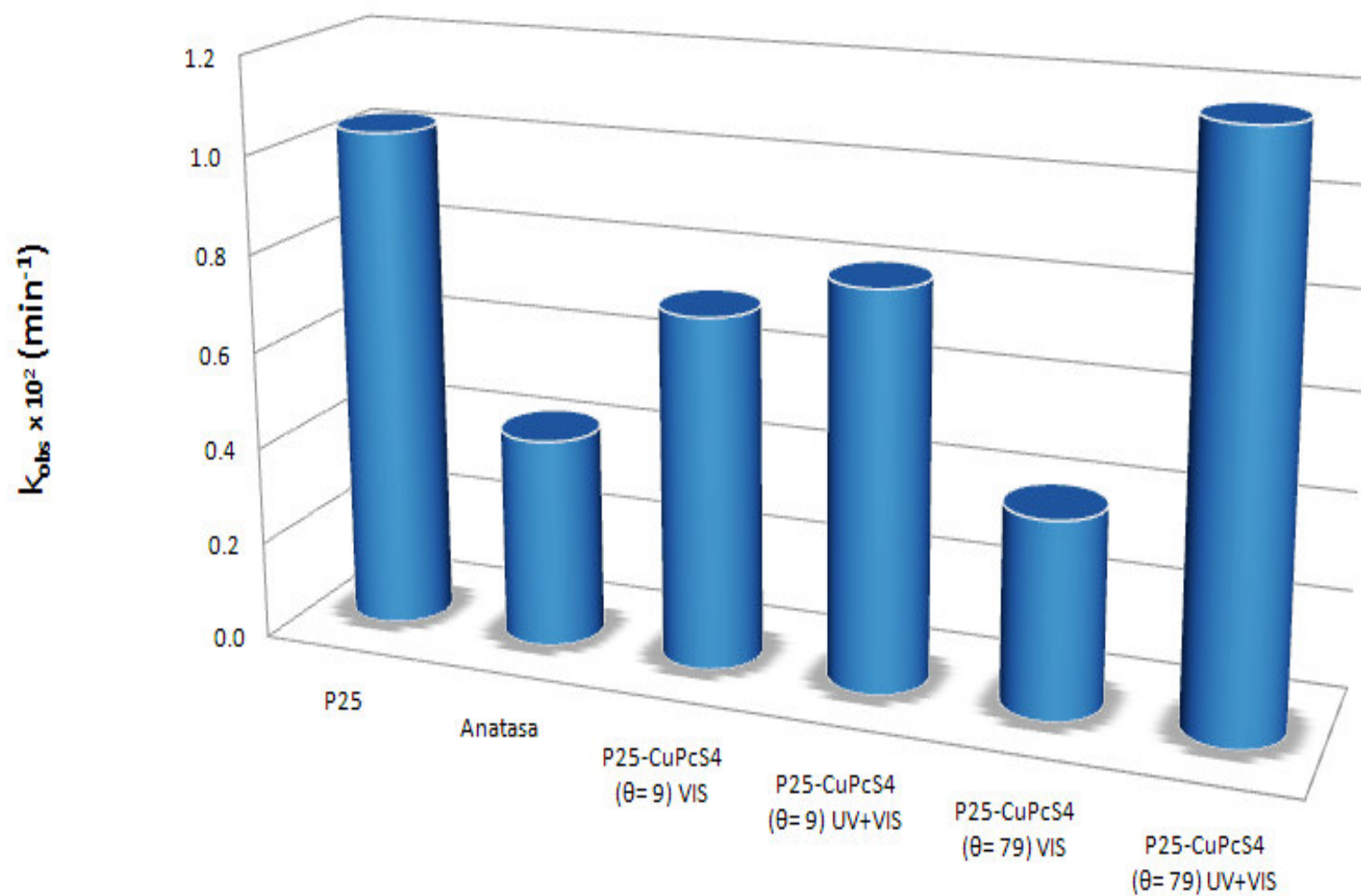


Figura 27: Comparación de las eficiencias de los sistemas de estudio.

CONCLUSIONES

1. El equilibrio químico clásico considerado por Langmuir describe adecuadamente las interacciones adsorbato-adsorbente de la adsorción de la CuPcS₄ sobre el TiO₂.
2. La CuPcS₄ se adsorbe sobre el TiO₂, mediante dos modos de anclaje dependiendo de la proporción de ftalocianina que se encuentra en contacto con el TiO₂.
3. Se degradó eficientemente el insecticida diclorvos en fase acuosa empleando TiO₂ sensibilizado con CuPcS₄ y simulación solar tanto en radiación Visible como UV-Visible; y TiO₂ con simulación solar de luz UV respectivamente.
4. Se desarrolló un modelo cinético que describe adecuadamente los resultados experimentales de la velocidad de reacción en función de la concentración, encontrándose la constante de reacción entre el orgánico y los radicales hidroxilos (k_{R-OH}) y la constante de reacción asociada a la interacción entre el orgánico y el oxígeno singlete (k_{R-OS}), las cuales no han sido reportadas hasta los momentos para el sistema de estudio.
5. La constante del equilibrio de adsorción de Langmuir del compuesto orgánico sobre el catalizador iluminado (K_R) encontrada por métodos distintos (ajuste L-H para sistema TiO₂-DDVP-UV, ajuste no lineal sistema TiO₂-CuPcS₄-DDVP-VIS resultaron ser comparables entre si.

6. En el sistema $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4\text{-DDVP}$ cualquier fenómeno cuyo efecto involucre la disminución del oxígeno superficial implica un descenso de la velocidad de reacción entre el orgánico y estos radicales, estableciéndose una competencia de las especies adsorbidas por los sitios activos.
7. El sistema $\text{TiO}_2\text{-CuPcS}_4$ a baja cobertura posee una cinética mayor en comparación con el mismo sistema a cobertura alta.
8. La fotocatalisis heterogénea del DDVP empleando TiO_2 y luz UV a pH neutro sigue el modelo cinético de Langmuir Hinshelwood.

RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos en el área se recomienda validar experimentalmente el modelo cinético desarrollado, utilizando diferentes sustratos orgánicos y diferentes ftalocianinas y/o porfirinas metálicas y no metálicas como sensibilizadores. Así mismo, se recomienda extender el estudio del efecto de la concentración del diclorvos, para obtener mayor cantidad de puntos experimentales que describan la curva del modelo cinético desarrollado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fujishima, A., Honda, K. "Electrochemical photolysis of Water at a Semiconductor Electrode" *Nature* 238, (1972), 37-38.
- [2] Frank, S., Bard, A. "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder" *Journal of the American Chemical Society* (1977); 99 (1):303-304.
- [3] Ollis, D., Pruden, A. "Semiconductor-sensitized reactions for organic pollutant oxidative mineralization" *Journal of Catalysis* (1983); 82:404-418.
- [4] Matsunaga, T., Tomato, R., Nakajima, T., Wake, H. "Bacterial removal with titanium dioxide thin films and suspension" *FEMS Microbiology Letter* (1985); 29: 211-214.
- [5] Fujishima, A., Ootsuki, J., Yamashita, T., Hayakawa, S. "Behavior of Tumor Cells on Photoexcited Semiconductor Surface" *Photomedical and Photobiology* (1986), 8, 45-46.
- [6] O'Regan, B., Grätzel, M. "A low cost, high efficiency solar cell based of dyed-sensitized colloidal TiO₂ films" *Nature* (1991); 353: 737-739.
- [7] Héquet, V., Cloirec, P., González, C., Meunier, B. "Photocatalytic Degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes" *Chemosphere*, (2000) 41, 379-386.
- [8] Iliev, V. "Phthalocyanine.modified titania catalyst for photooxidation of phenols by irradiation with visible light" *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry* 151, (2002), 195-199.
- [9] Yu, J.C., Xie, Y.D., Tang, H.Y., Zhang, L.Z., Chan, H.C, Zhao, J.C. "Visible Light assisted bacterial effect of metalphthalocyanine sensitized titanium dioxide films". *Journal of Photochemistry and Photobiology. A* 156, (2003), 235-241.

- [10] Mele, G., Del Sole, R., Vasapollo, G., García-López, E., Palmisano, I., Schiavello, M. "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO₂ impregnated with functionalized Cu(II)-porphyrin or Cu(II)-phthalocyanine" *Journal of Catalysis* 217, (2003), 334-342.
- [11] Shibata, H., Ohshika, S., Ogura, T., Watanabe, S., Nishio, K., Sakae, H., Abe, M., Hashimoto, K., Matsumoto, M. "Preparation and photocatalytic activity under visible light irradiation of mesostructures titania particles modified with phthalocyanine in the pores" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem* 217: (2011) 136-140.
- [12] Oancea, P., Oncescu, T. "Photocatalytic degradation of dichlorvos under solar irradiation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem* 199: (2008) 8-13.
- [13] Droguett, S. "Elementos de Catálisis Heterogénea" Secretaría General de los Estados Americanos Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico (Washington D.C. 1983) paginas 35-44.
- [14] Daniels, R., Alberty, F. "Fisicoquímica" Editorial Limusa (1972) páginas 176, 333.
- [15] Arvía, A., Giordano, M "Introducción a la Electrocatálisis" Secretaría General de los Estados Americanos Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico (Washington D.C. 1983) paginas 5-18.
- [16] Aguilar, G; Salmones, J "Fundamentos de Catálisis" Editorial Alfaomega (2003) páginas 21-70.
- [17] Suggs, J. "Palladium Organometallic Chemistry". *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (1992).
- [18] Hagen, J. "Industrial Catalysis a Practical Approach" Wiley, Alemania (1999).

- [19] Martínez, M., Núñez, A., López, R., Morales, F., Núñez, O. "Degradación de fenoles usando TiO_2 y luz UV, seguimiento de la reacción en un amplio rango de pH" *Acta Científica Venezolana*, Vol. 50, (1999) 1, 81-86.
- [20] Doménech, X., Jardim, W., Litter, M. "Procesos Avanzados de Oxidación Para la Eliminación de Contaminantes", Buenos Aires (2001) Cap. 1, pp 3 - 25.
- [21] Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W., Bahnemann, D. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis" *Chem. Rev.* (1995) 95, 69-96.
- [22] Rosenfeldt, Linden, Canonica, Urs von Gunten "Comparison of the efficiency of $\cdot\text{OH}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ " *Water Research*, Volume 40, Issue 20 (2006), 3695-3704.
- [23] Lu, M.C., Chen, J.N., Chang, C.P. "Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst" *Journal of Hazardous Materials B65* (1999). 277-288.
- [24] Neyens, E., Baeyens, J. "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique" *Journal of Hazardous Materials B98* (2003) 33-50.
- [25] Panizza, M., Cerisola, G. "Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants" *Chem. Rev.* (2009) 109, 6541-6569.
- [26] Avery, H.E. "Basic Reaction Kinetics and Mechanisms", MacMillan, New York, (1974).
- [27] Gaya, U.I, Abdullah, A.H. "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems" *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1-12.

- [28] Gálvez, J., Rodríguez, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S., Leal, T. "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte", Buenos Aires (2001) Cap. 3, pp 52 -75.
- [29] Mills, A., Le Hunte, S. "An overview of semiconductor photocatalysis" J. Photochem. Photobiol. A. 108, (1997) 1-35
- [30] Vargas, R., Núñez, O. "Photocatalytic degradation of oil industry hydrocarbons models at laboratory and at pilot-plant scale" Solar Energy 84 (2010) 345–351.
- [31] Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and selected results" Chem. Rev. 95 (1995) 735-758.
- [32] Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M.R. "The Role of Metal-Ion Dopants in Quantum Sized TiO₂: Correlation Between Photoreactivity and Charge-Carrier Recombination Dynamics" Journal of Physical. Chemistry., 98 (1994),13669-13679.
- [33] Abou Asi, M., He, C., Su, M., Xia, D., Lin, L., Deng, H., Xiong, Y., Qiu, R., Li, X-Z. "Photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons using AgBr/TiO₂ nanocomposites under visible light". Catalysis Today (2011), doi: 10.1016/j.cattod.2011.02.055. Aceptado para su publicación.
- [34] Vargas, R., Núñez, O. "Estudio cinético de la degradación fotocatalítica de dibenzotiofeno y tritón X 100 usando simulación solar y TiO₂ como catalizador" Tesis de pregrado Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, (2007)
- [35] Ortega, N., Núñez, O "Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂" Avances en Ciencias e Ingeniería, (2011). Aceptado para su publicación.
- [36] Gerischer, H., Willig, F. "Reaction of excited dye molecules at electrodes" Topics in Current Chemistry. 61 (1976) 31-84.

- [37] Kalyanasundaram, K., Gratzel, M. "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices" *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 347-414.
- [38] Chatterjee, D., Dasgupta, S. "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants" *Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry Review*, 6, (2005), 186-205.
- [39] Wang, Z., Mao, W., Chen, H., Zhang, F., Fan, X., Qian, G. "Copper(II) phthalocyanine tetrasulfonate sensitized nanocrystalline titania photocatalyst: Synthesis in situ and photocatalysis under visible light" *Catalysis Communications* 7, (2006), 518-522.
- [40] Hodak, J., Quinteros, C., Litter, M., San Román, E. "Sensitization of TiO_2 with Phthalocyanine Photo oxidations using hydroxoaluminium tricarboxymonoamidephthalocyanine adsorbed on TiO_2 " *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, (1996) 92(24), 5081-5088.
- [41] Wöhrle, D., Gerdes, R., Spiller, W., Schneider, G., Schnurpfeil, G., Ekloff, G. "Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers" *Journal of Photochemistry and Photobiology. A:* (1997), 111, 65.
- [42] Hanabusa, K., Shirai, H. in: A.P.B. Lever, C.C. Leznoff (Eds) "Phthalocyanines: Properties and Application" (1993). Vol 2, VCH, New York.
- [43] Vinodgopal, K., Hua, K.X., Dahlgren, R.L., Lappin, A.G., Patterson, L.K., Kamat, P.V "Mechanism of Photosensitization" *Journal of Physical Chemistry.* (1995). 99, 10883-10889
- [44] Candal, R., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Santos, E., Jimenez, A., Blesa, M. " Materiales para catálisis y fotocátalisis" *Estado del Arte*", Buenos Aires (2001) Cap. 7, páginas 143 -163.

- [45] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. "Principios de Análisis Instrumental" Mc Graw Hill quinta edición (2001) capítulo 13, Madrid.
- [46] Hagfeldt, A., Grätzel, M. "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems". Chemical. Review: (1995); 95, 49-68.
- [47] López, D., Lozada, W., Blanco, S., Durán, G., Madriz, L., Vargas, R. "Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO₂ nanoestructurado" Avances en Ciencias e Ingeniería, (2011) Volumen 2 Número 4.
- [48] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, Eds., Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 1, VCH Publishers, (1990) New York, NY, USA.
- [49] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, Eds., Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 4, VCH Publishers, (1996) New York, NY, USA.
- [50] Nyokong, T. Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Methallophthalocyanines. D.M.P. Mingos (Ed.), Structure and Bonding (135): *Functional Phthalocyanine Molecular Materials* (pp. 45-88). (2010) New York, USA: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [51] Patrick, G. Grant., Shawna, L. Lemke., Maxene, R. Dwyer., Timothy, D. Phillips. "Modified Langmuir Equation for S-Shaped and Multisite Isotherm Plots" Langmuir (1998), 14, 4292-4299.
- [52] Soriaga, M. P., Hubbard, A.T. "Determination of the Orientation of Aromatic Molecules Adsorbed on Platinum Electrodes. The Effect of Solute Concentration". Journal of American Chemical Society, (1982) Vol. 104 3937-3945.
- [53] Weng, P., Yang, S., Ishikawa, Y., Itoh, H., Feng, Q. "Visible light sensitization effect of poliaminobenzoate adsorbed on TiO₂ nanocrystal surface" Applied Surface Science 257 (2011) 2126–2133.
- [54] Deng, N., Wu, F., Zhang, X "Efficient photodegradation of dyes using light-induced self assembly TiO₂/β-cyclodextrin hybrid nanoparticles under visible light irradiation" Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 117–123.

- [55] Xu, H., Liu, X., Li, M., Chen, Z., Cui, D., Jiang, M., Meng, X., Yu, L., Wang, C. "Preparation and characterization of TiO₂ bulk porous nanosolids" *Materials Letters* 59 (2005) 1962–1966.
- [56] Farag, A.A.M. "Optical absorption studies of copper phthalocyanine thin films" *Optics & Laser Technology* 39 (2007) 728–732.
- [57] Ma, T., Wei, Y., Ren, T., Liu, L., Guo, Q., Yuan, Z. "Hexagonal Mesoporous Titanium Tetrasulfonates with Large Conjugated Hybrid Framework for Photoelectric Conversion" *Applied Materials & Interfaces* Vol. No. 12 (2010) 3563–3571.
- [58] Zhang, X., Zhang, Y., Jiang, J. "Towards clarifying the N–M vibrational nature of metallo-phthalocyanines. Infrared spectrum of phthalocyanine magnesium complex: density functional calculations" *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 2195–2200.
- [59] Machado, A., França, M., Velani, V., Magnino, G., Velani, H., Freitas, F., Müller, P., Sattler, C., Schmücker, M. "Characterization and Evaluation of The Efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine Nanocomposites as Photocatalysts for Wastewater Treatment Using Solar Irradiation". *International Journal of Photoenergy* (2008) 1-12.
- [60] Madriz, L., Carrero, H., Herrera, J., Cabrera, A., Canudas, N., Fernández, L. "Photocatalytic Activity of Metalloporphyrin–Titanium Mixtures in Microemulsions" *Topics in Catalysis* 54 (2011) 236–243.
- [61] Pierlot, C., Nardello, V., Schmidt, R., Aubry, J-M. "Determination of physical (k_q) and chemical (k_r) rate constants for singlet oxygen quenching using the thermolysis of a naphthalenic endoperoxide in H₂O and D₂O" *ARKIVOC* viii (2007) 245-256.
- [62] DeRosa, M. C., Crutchley, R. J. "Photosensitized singlet oxygen and its applications" *Coordination Chemistry Reviews* 233-234 (2002) 351-371.

- [63] Redpath, J. L., Wilson, R. L. "Chain reactions and radiosensitization: Model enzyme studies" *International Journal of Radiation Biology & Related Studies in Physics, Chemistry & Medicine* 27(4) (1975) 389-398.
- [64] Popovic, N. D., Johnson, D. C. "A ring-disk study of the competition between anodic oxygen-transfer and dioxygen-evolution reactions" *Analytical Chemistry* 70 (1998) 468-472.
- [65] Mohamed, H. H., Dillert, R., Bahnemann, D. W. "Reaction dynamics of the transfer stored electrons on TiO₂ nanoparticles: A stopped flow study" *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry* 217 (2011) 271-274.
- [66] Henderson, M. "A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis" *Surface Science Reports* 66 (2011) 185–297.
- [67] Evgenidou, E., Fitianos, K., Poullos, I. "Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 81–89.
- [68] Cardenas, V. "Estudio Cinético de la Degradación Fotocatalítica de los Insecticidas Diclorvos y Fenitrotión usando TiO₂/UV" Tesis de Licenciatura en Química Universidad Simón Bolívar (2011).