

14

Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones

David García Fresnadillo

Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. Avenida Complutense E-28040 Madrid, España, correo electrónico: dgfresna@quim.ucm.es.

1. Introducción

En este capítulo se presenta el fenómeno de la ***fotosensibilización***, utilizado en fotoquímica para la generación de moléculas en estado excitado o activado, es decir, con exceso de energía, lo que las convierte en mucho más reactivas. El uso de la fotosensibilización para la producción de ***oxígeno singlete*** (estado excitado del oxígeno molecular o ${}^1\text{O}_2$) mediante energía solar permite el desarrollo de nuevas tecnologías fotoquímicas limpias y basadas en energías renovables, aplicables a la ***desinfección de aguas***, como se mostrará a lo largo del capítulo.¹

El proceso de fotosensibilización requiere la utilización de colorantes denominados sensibilizadores o ***fotosensibilizadores***. Para entender bien el mecanismo de funcionamiento de los mismos son necesarias unas nociones básicas de fotoquímica que se expondrán al principio de éste capítulo. A continuación se mostrarán las características que deben tener los fotosensibilizadores, especialmente aquellos que producen oxígeno singlete, y después se presentarán los complejos de rutenio(II), compuestos químicos muy adecuados para fotogenerar oxígeno singlete, indicando cómo prepararlos y utilizarlos en las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de desinfección de aguas.

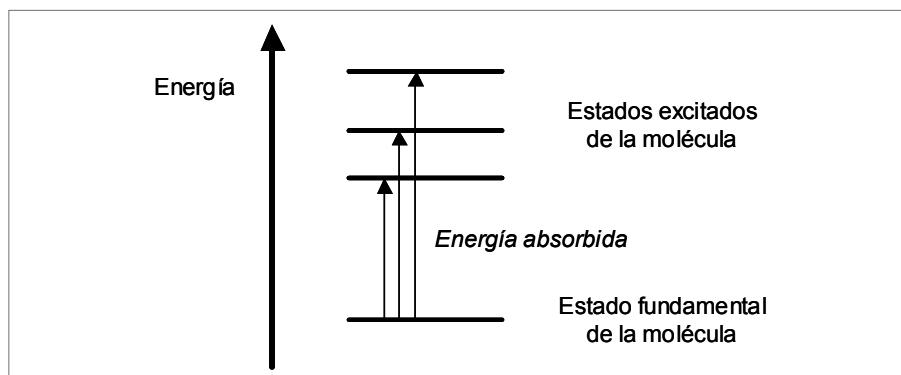
2. Estados excitados y fotosensibilización

El ***estado energético fundamental*** de cualquier molécula corresponde a su configuración o distribución electrónica de menor energía. Los ***estados electrónicamente excitados*** de las moléculas se forman cuando éstas absorben energía, normalmente en forma de luz (figura 1). En ellos, las moléculas tienen configuraciones electrónicas diferentes y más energéticas que la del estado fundamental. [1-5].

227

¹ Este es el objetivo de los proyectos Solwater y Aquacat (ICA4-CT-2002-10001 y ICA3-CT-2002-10028) financiados por la Unión Europea, en cuyo desarrollo participa el Laboratorio de Fotoquímica Aplicada del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

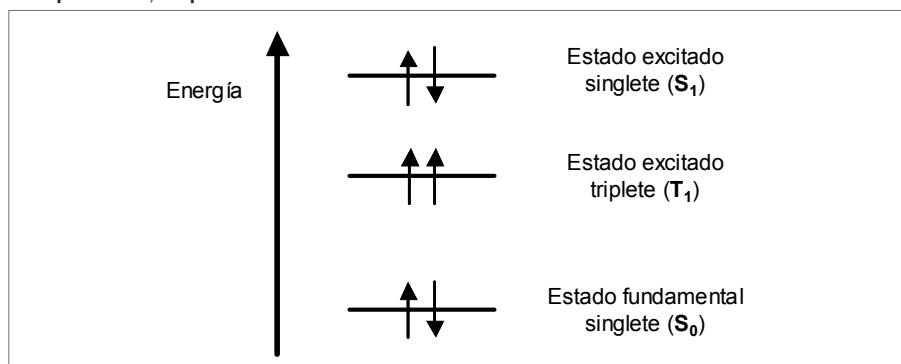
Figura 1. Estado fundamental de una molécula y estados excitados que se forman por absorción de energía a partir del estado fundamental.



Los *estados excitados* o activados, a diferencia del estado fundamental, presentan *configuraciones electrónicas que tienen una duración limitada*, por lo que tienden a regresar a la configuración de mínima energía del estado fundamental pasado un corto lapso de tiempo. Este periodo, que puede tener una duración comprendida entre los picosegundos (10^{-12} s) y los milisegundos (10^{-3} s), está caracterizado por el *tiempo de vida media* (o simplemente *tiempos de vida*) (τ), tiempo requerido para que el número de moléculas excitadas caiga a una fracción (1/e) de su valor original. El tiempo de vida media es *característico de cada estado excitado y del medio que circunda a las moléculas*.

Una molécula presenta un estado energético de carácter **singlete** cuando sus dos electrones más externos se encuentran apareados, es decir, cuando tienen números cuánticos de espín opuestos o antiparalelos. Por otro lado, una molécula presenta un estado energético de carácter **triplete** cuando sus dos electrones más externos se encuentran despareados o paralelos, esto es, cuando tienen números cuánticos de espín iguales. Típicamente, el estado fundamental de la mayoría de las moléculas suele tener carácter singlete (S_0), mientras que los estados excitados de cualquier molécula pueden tener carácter singlete (S_1) o triplete (T_1), como muestra la figura 2. Un estado excitado singlete es de mayor energía que su correspondiente estado excitado triplete debido a la energía de apareamiento electrónico necesaria para que los dos electrones más externos tengan espines antiparalelos.

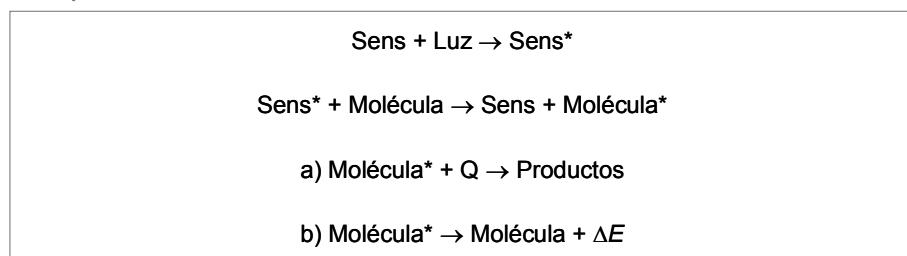
Figura 2. Estado fundamental singlete (S_0) de una molécula y estados excitados singlete (S_1) y triplete (T_1). Los símbolos ($\uparrow\downarrow$) y ($\uparrow\uparrow$) representan pares de electrones apareados y despareados, respectivamente.



Normalmente, toda molécula que absorbe un fotón de luz de longitud de onda adecuada puede alcanzar alguno de sus estados excitados. Sin embargo, las reglas de la mecánica cuántica establecen que, en ciertos casos, la probabilidad de absorción de un fotón para producir la excitación es muy baja, incluso nula. En estos casos, para poblar el estado excitado es necesario acudir al proceso de fotosensibilización, en el cual se transfiere la energía de excitación electrónica de una molécula a otra.

La fotosensibilización supone la generación, mediante absorción de luz, del estado excitado de un colorante, llamado fotosensibilizador, de manera que éste, durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula presente en el medio circundante, obteniéndose un estado excitado de la misma (figura 3). La nueva molécula excitada, durante su tiempo de vida, puede reaccionar con otras especies químicas (Q) existentes en el medio, dando lugar a productos de reacción o, en caso de que no lo haga, terminará regresando a su correspondiente estado fundamental tras la liberación de su exceso de energía (ΔE) al medio circundante.

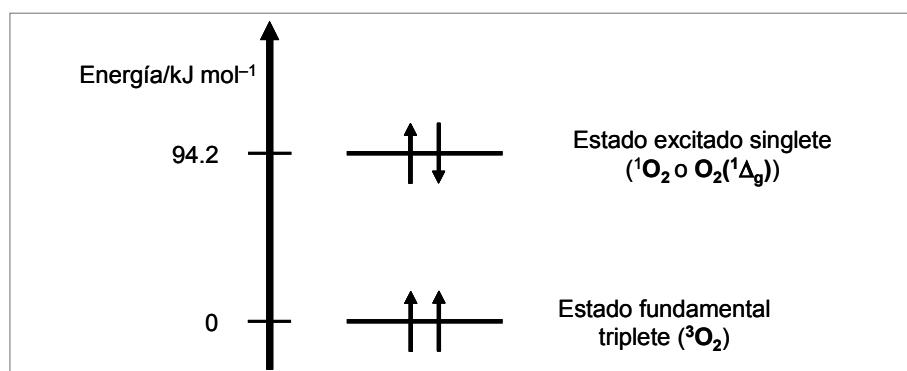
Figura 3. Representación esquemática del proceso de fotosensibilización para un fotosensibilizador genérico (Sens) y una molécula cualquiera. El asterisco (*) representa los correspondientes estados excitados.



3. FotoGeneración de oxígeno singlete

El oxígeno singlete es el estado excitado de menor energía del oxígeno molecular o dioxígeno, O_2 , que es una especie química ubicua. El oxígeno en estado fundamental, es decir, con su configuración electrónica de *mínima energía*, tiene dos electrones desapareados o de espines paralelos, por lo que se trata de un estado de multiplicidad *triplete*. Por otro lado, su estado excitado de menor energía, el oxígeno singlete (1O_2), posee dos electrones apareados o de espines contrarios y un exceso de energía de 94,2 kJ mol⁻¹ respecto al estado fundamental, como se muestra en la figura 4. [5,6].

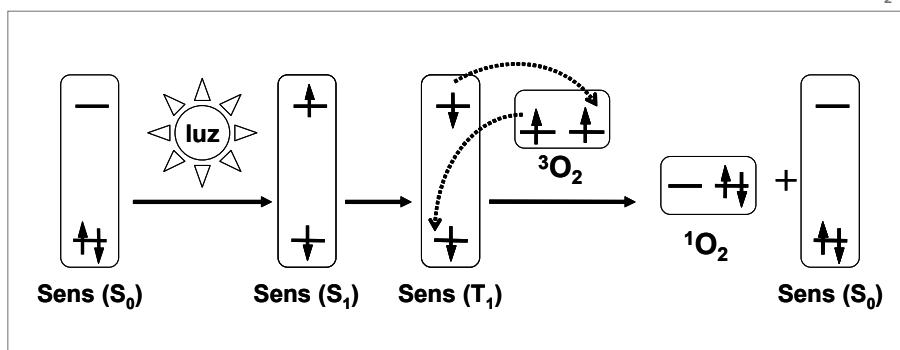
Figura 4. Estados fundamental (triplete) y excitado (singlete) de la molécula de oxígeno.



El oxígeno singlete no se puede generar mediante absorción directa de luz por la molécula de oxígeno, por lo que la fotosensibilización, constituye el método de elección para la preparación de oxígeno singlete. Este método es aplicable tanto a pequeña como a gran escala, puesto que no hace uso de reactivos sofisticados, sino que se requieren colorantes comerciales o de fácil preparación, así como luz visible y no son necesarios montajes experimentales de especial complejidad.

El proceso de fotosensibilización, mediante el cual tiene lugar la fotogeneración de oxígeno singlete, se detalla a continuación (figura 5). Una molécula de fotosensibilizador absorbe un fotón de luz ultravioleta o visible, generándose inmediatamente su estado excitado singlete. Dicho estado evoluciona rápidamente hasta un estado excitado triplete más estable y de tiempo de vida más largo, el cual puede colisionar con una molécula de oxígeno en estado fundamental. En dicha colisión, mediante un proceso de transferencia de energía por intercambio electrónico, se genera de nuevo el fotosensibilizador en estado fundamental y oxígeno singlete. En el proceso global el exceso de energía de excitación de la molécula del colorante fotosensibilizador se transfiere al oxígeno presente en el medio mediante una colisión que ocurre durante el tiempo de vida del estado excitado del fotosensibilizador, resultando así la formación de oxígeno singlete.

Figura 5. Proceso de fotosensibilización para la fotogeneración de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$).



Todo el proceso tiene lugar en una millonésima de segundo, aproximadamente, por lo que es extremadamente rápido y puede ocurrir tanto en medios líquidos como en medios gaseosos, siempre que haya un fotosensibilizador, luz y oxígeno presentes en el medio. Además, el proceso es fotocatalítico pues *únicamente se consumen luz y oxígeno*, ya que el fotosensibilizador se recupera sin modificación alguna al final del proceso.

El oxígeno singlete tiene una duración del orden de minutos en fase gaseosa, o en el intervalo de 4 μs a 60 ms en fase líquida, dependiendo del disolvente. Su exceso de energía respecto al estado fundamental hace que esta especie excitada presente una importante reactividad química como **agente oxidante** durante su tiempo de vida, por lo que es posible el desarrollo de aplicaciones, como la desinfección, a partir de ella.

4. Fotosensibilizadores

Como se acaba de ver, a la hora de producir oxígeno singlete eficazmente el método más recomendable, por su simplicidad y rapidez, es la fotosensibilización. Este método requiere la utilización de colorantes, orgánicos o inorgánicos, en general accesibles comercialmente. En primer lugar se expondrán los requisitos que debe cumplir un buen fotosensibilizador para la producción de oxígeno singlete, para luego ver qué tipo de fotosensibilizadores de oxígeno singlete son los más convenientes para el desarrollo de aplicaciones.

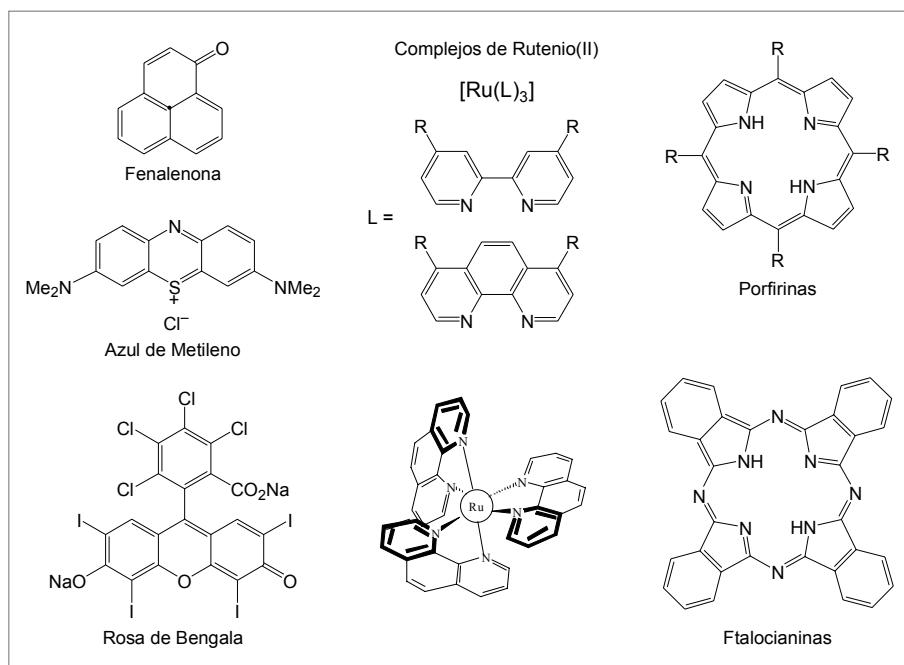
4.1. Requisitos de un fotosensibilizador de oxígeno singlete

Los requisitos que debe poseer todo fotosensibilizador para producir oxígeno singlete *eficientemente* son los siguientes: [5].

- *Intensa absorción de luz UV-Vis* (preferentemente en la región visible entre 400 y 750 nm) con coeficientes de absorción molar (ϵ) superiores a $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- Poseer una *elevada eficiencia de paso del estado excitado singlete (S_1) al estado excitado triplete (T_1) del fotosensibilizador (Φ_{ISC})*, próxima al 100%, así como una *energía del estado triplete (T_1) del fotosensibilizador superior a la del oxígeno singlete ($> 95 \text{ kJ mol}^{-1}$)* para que exista una transferencia de energía eficiente desde el fotosensibilizador al oxígeno.
- *Largos tiempos de vida del estado excitado ($\bar{\tau}$)*, en el orden del μs o superior, con objeto de permitir que haya tiempo suficiente para la colisión entre las moléculas de fotosensibilizador y las moléculas de oxígeno presentes en el medio.
- *Alto rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete (Φ_Δ)* en distintos medios. El número de eventos que ocurren de producción de oxígeno singlete dividido por el número de fotones absorbidos por el fotosensibilizador y por unidad de tiempo debe de ser lo más alto posible. En general, los buenos fotosensibilizadores tienen valores de Φ_Δ próximos a la unidad.
- Buena *estabilidad térmica y fotoquímica*. A fin de evitar la descomposición de las moléculas de fotosensibilizador, incluso por el propio oxígeno singlete fotogenerado.
- Capacidad de ser *inmovilizados en soportes poliméricos* de modo asequible, de cara a facilitar el desarrollo de aplicaciones.

4.2. Tipos de fotosensibilizadores

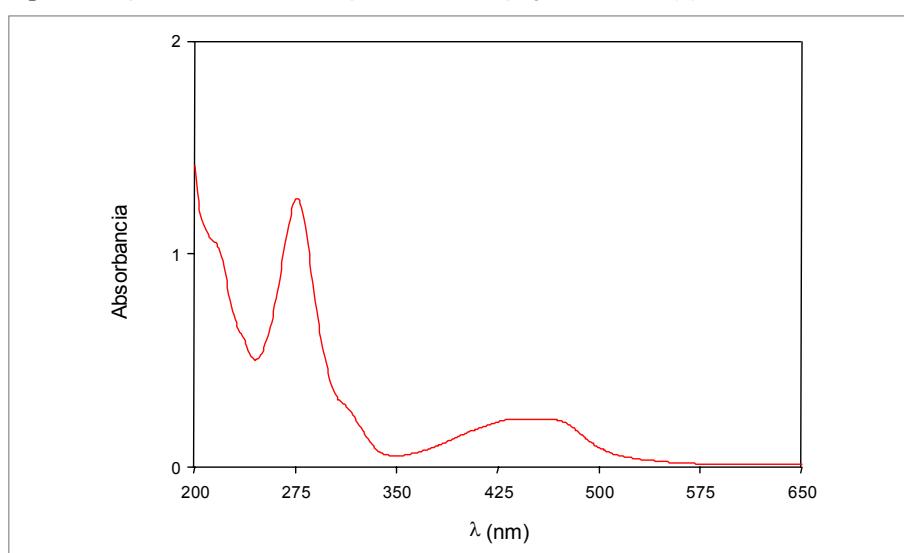
Aunque pocos fotosensibilizadores de oxígeno singlete satisfacen completamente todos los requisitos mencionados anteriormente para una fotosensibilización eficaz, tradicionalmente se han venido utilizando colorantes orgánicos que absorben luz visible. Los sensibilizadores más comúnmente utilizados para la generación de oxígeno singlete son la *fenalenona* ($\Phi_\Delta = 1$), el *rosa de Bengala* ($\Phi_\Delta = 0.75$), el *azul de metileno* ($\Phi_\Delta = 0.5$) y, más modernamente, los compuestos de coordinación basados en *complejos de rutenio(II)* con ligandos poliazaheterocíclicos quelatantes del tipo 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina y sus derivados ($\Phi_\Delta = 0.2-1$), así como los derivados de *porfirinas* y *ftalocianinas* y sus complejos metálicos (figura 6). [6-8].

Figura 6. Sensibilizadores típicamente usados en la producción de oxígeno singlete.

5. Los complejos de rutenio(II) como fotosensibilizadores

Las ventajas que presentan los complejos de rutenio(II) con ligandos derivados de 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina (figura 6) como sensibilizadores de oxígeno singlete son las siguientes [9-10]:

- Intensa absorción de luz en la región visible del espectro, figura 7, entre 400 y 550 nm (coeficiente de absorción molar en el intervalo $10^4 < \epsilon < 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
- Eficiencia de paso del singlete al triplete excitado (Φ_{ISC}) igual al 100%. Energía del estado triplete excitado de 200 kJ mol⁻¹, aproximadamente.

Figura 7. Espectro de absorción típico de un complejo de Rutenio(II).

- Largos tiempos de vida del estado excitado ($10^{-7} < \tau < 6 \times 10^{-6}$ s).
- Rendimientos cuánticos de producción de oxígeno singlete (Φ_Δ), entre moderados y altos, dependiendo del medio.
- Alta estabilidad térmica y fotoquímica.
- Facilidad para anclarlos sobre diferentes tipos de polímeros mediante procesos de adsorción, unión electrostática o unión covalente.
- Capacidad para seleccionar «a medida» las propiedades del complejo mediante una elección adecuada de los ligandos poliazaheterocíclicos que rodean al átomo de rutenio.

5.1. Síntesis de complejos de rutenio(II)

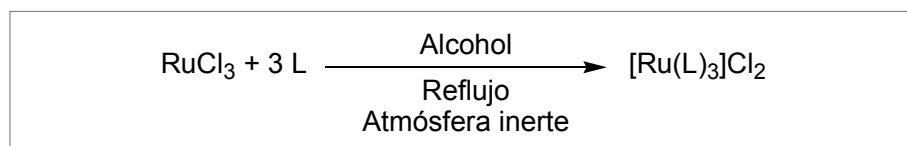
Algunos complejos de rutenio(II) son asequibles comercialmente a escala de gramos a precios relativamente económicos (p. ej.: *tris*(2,2'-bipiridina)rutenio(II) o *tris*(1,10-fenantrolina)rutenio(II), suministrados por la empresa Sigma-Aldrich, EE.UU.). Su precio no limita el alcance de sus potenciales aplicaciones puesto que, dada su alta eficacia, no se requieren grandes cantidades de los mismos en comparación con otros colorantes usados como fotosensibilizadores.

La preparación de complejos de rutenio(II) a escala de laboratorio requiere partir de los correspondientes ligandos comerciales y llevar a cabo la síntesis del compuesto de coordinación. Normalmente se utilizan dos estrategias sintéticas, según que todos los ligandos sean iguales o bien haya ligandos diferentes, lo que es especialmente interesante de cara a anclar el fotosensibilizador sobre un soporte polimérico adecuado.

Preparación de complejos homolépticos [Ru(L)₃]

La reacción se lleva a cabo a partir del tricloruro de rutenio comercial y el correspondiente ligando, normalmente en medio alcohólico o hidro-alcohólico, calentando a reflujo y bajo atmósfera inerte durante un tiempo aproximado de tres horas (figura 8). El complejo de rutenio(II) se obtiene en forma de cloruro, que se puede precipitar desde el crudo de reacción utilizando algún disolvente en el que sea insoluble o bien una sal que le aporte un contrión (distinto del cloruro) que haga que el complejo de rutenio(II) sea insoluble en el medio [9].

Figura 8. Síntesis de complejos homolépticos de rutenio(II).

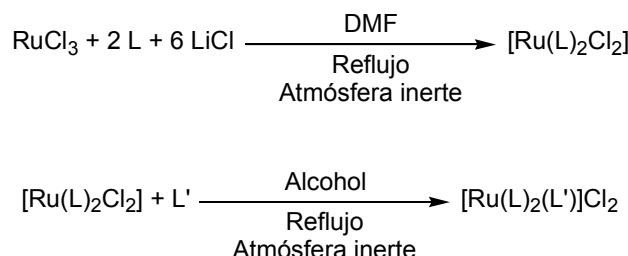


*Preparación de complejos heterolépticos [Ru(L)₂(L')] *o [Ru(L)(L')(L'')]**

En este caso, se requieren diferentes estrategias sintéticas según el tipo de compuesto que se desee obtener. Para sintetizar compuestos del tipo $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')]$ se lleva a cabo una primera reacción química para introducir la primera pareja de ligandos (L), utilizando *N,N*-dimetilformamida a reflujo como disolvente y exceso de cloruro de litio para favorecer la incorporación de dos átomos de cloro coordinados al catión Ru(II) central, según se muestra en la figura 9. El *cis*-dicloro-*bis*quelatocomplejo

neutro resultante se purifica típicamente por reprecipitación con acetona. La reacción para la incorporación del tercer ligando (L') se lleva a cabo normalmente en medio alcohólico o hidro-alcohólico según se comentó en el apartado anterior, purificándose el complejo final de manera análoga [11].

Figura 9. Síntesis de un complejo heteroléptico de Rutenio(II), del tipo $[\text{Ru}(L)_2\text{Cl}_2]$.



En el caso de sintetizar compuestos del tipo $[\text{Ru}(L)(L')(L'')]$ el procedimiento experimental es más complejo y requiere el uso de varias etapas sintéticas que implican la preparación de compuestos de coordinación intermedios, del tipo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2]$, $[\text{Ru}(L)(\text{CO})_2(\text{CFSO}_3)_2]$ y $[\text{Ru}(L)(L')(\text{CO})_2]$ llevando a cabo las reacciones en medio alcohólico. Alternativamente, se puede partir del RuCl_3 disuelto en *N,N*-dimetilformamida en presencia de exceso de LiCl e ir incorporando sucesivamente los ligandos deseados, el primero llevando a cabo la reacción a menor temperatura (90°C), el segundo a mayor temperatura (110°C) y el tercero haciendo la reacción en metanol o etanol como disolventes. En la bibliografía se pueden encontrar las diferentes maneras de preparar complejos de rutenio(II) conteniendo tres ligandos diferentes [12-15].

5.2. Inmovilización de complejos de Ru(II) sobre polímeros

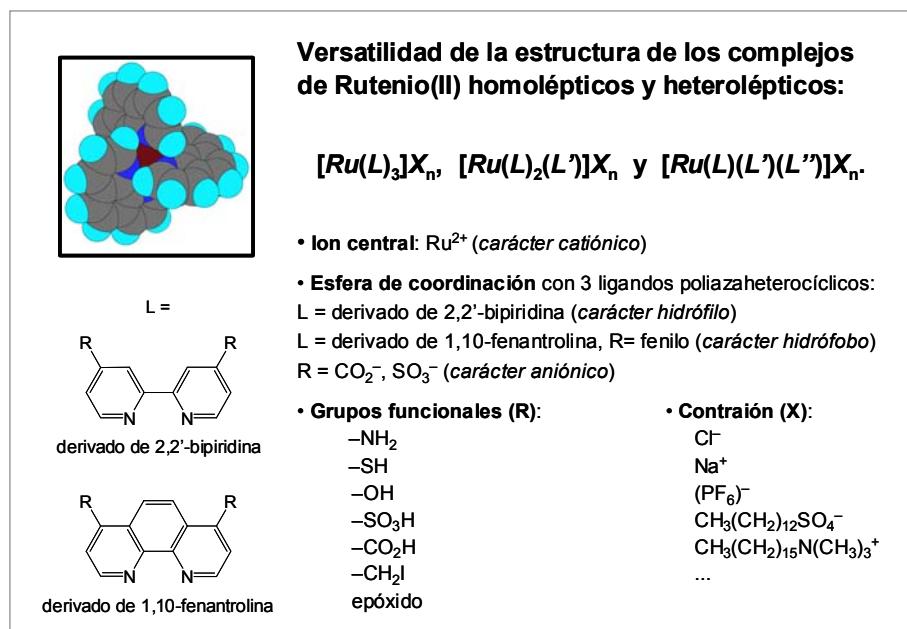
Buena parte del esfuerzo investigador sobre nuevos materiales fotosensibilizadores tiene como objetivo el desarrollo de fotosensibilizadores anclados sobre polímeros insolubles, que permitan llevar a cabo el proceso de fotosensibilización en fase heterogénea, liberando el oxígeno singlete al medio circundante a tratar sin necesidad de que éste se vea contaminado por el propio fotosensibilizador. Ello supone numerosas ventajas técnicas y económicas a la hora de diseñar prototipos para diversas aplicaciones.

En este sentido, ya hace tiempo, se desarrolló y comercializó el material denominado «Sensitox» formado por Rosa de Bengala unido covalentemente a un copolímero de estireno y divinilbenceno a través de grupos funcionales clorometilo [16,17].

La inmovilización de un fotosensibilizador sobre cualquier soporte polimérico se puede llevar a cabo de diferentes maneras, cada una con sus ventajas e inconvenientes. Los complejos de rutenio(II) son adecuados para poder realizar cualquiera de los procedimientos que se mencionan a continuación gracias a la versatilidad de su estructura (figura 10), ya que al poseer tres ligandos quelatantes, iguales o diferentes,

se pueden aprovechar las características de cada uno de ellos para dotar al complejo en su conjunto de carácter catiónico, aniónico o neutro, carácter hidrófobo o hidrófilo, así como de grupos funcionales aptos para la formación de enlaces covalentes. Además, por tener carácter salino, también se pueden aprovechar las características del correspondiente contraíón.

Figura 10. Características que confieren versatilidad para el diseño estructural a los complejos de Ru(II) con ligandos poliazaheterocíclicos quelatantes.



Adsorción

Se trata del procedimiento más sencillo, pues se lleva a cabo poniendo en contacto el polímero con una disolución del fotosensibilizador en un disolvente adecuado que facilite la interacción entre las moléculas del fotosensibilizador y el polímero. Una vez adsorbido el fotosensibilizador sobre el soporte basta con separar el polímero de la disolución y efectuar los lavados necesarios para retirar el fotosensibilizador no adsorbido. Requiere que las moléculas del fotosensibilizador presenten una gran afinidad por el soporte polimérico (por ej. interacciones intermoleculares de tipo hidrófobo o mediante enlace de hidrógeno). Un ejemplo de este tipo de anclaje sería la unión del complejo tris[(4,7-difenil)-1,10-fenantrolina]rutenio(II) a siliconas [18].

- **Ventajas:** facilidad de realización, rapidez.
- **Inconvenientes:** unión débil y anclaje superficial, posible pérdida del fotosensibilizador en contacto con medios líquidos.

Unión electrostática

Requiere fotosensibilizadores y polímeros con carácter iónico complementario (aniónico y catiónico o viceversa). El procedimiento de inmovilización es análogo al anterior, con la diferencia de que los iones del fotosensibilizador en disolución se incorporan a un polímero de carga contraria. El fotosensibilizador se puede unir sólo a la superficie del polímero o también a su interior, dependiendo de si éste es poroso

o no. Un ejemplo de este tipo de unión es la incorporación de complejos de Ru(II) de carácter catiónico al ionómero Nafión®² [19].

- **Ventajas:** unión más fuerte que la adsorción, simplicidad y rapidez.
- **Inconvenientes:** aplicabilidad restringida a fotosensibilizadores y polímeros iónicos. Posibilidad de pérdida del fotosensibilizador si la interacción entre el fotosensibilizador y el polímero no es muy fuerte (otosensibilizadores monoiónicos).

Unión covalente

Este procedimiento permite la unión más estable gracias a la formación de enlaces químicos covalentes entre el fotosensibilizador y el polímero. El procedimiento experimental es mucho más elaborado porque puede requerir uno o varios pasos de síntesis. El fotosensibilizador se puede incorporar a la superficie del polímero o también a su interior si éste es poroso. Ejemplos de esta inmovilización son las uniones de complejos de rutenio(II), mediante enlaces sulfonamida, a partículas de vidrio de poro controlado, vidrio o sílicagel [20,21].

- **Ventajas:** es la unión más fuerte posible, mayor estabilidad y durabilidad del material fotosensibilizador. No existe pérdida del fotosensibilizador.
- **Inconvenientes:** procedimiento más difícil de realizar y más lento, especialmente si involucra varias etapas de síntesis. Aplicabilidad restringida a fotosensibilizadores y polímeros con grupos funcionales adecuados para formar enlaces covalentes.

6. Aplicaciones de los complejos de RUTENIO(II) como fotosensibilizadores de oxígeno singlete

Los procesos de oxidación inducidos por la luz son muy prometedores para el tratamiento químico de aguas naturales contaminadas y también para el tratamiento de líquidos y gases residuales provenientes de la industria [22].

Estos tratamientos son particularmente interesantes porque pueden hacer uso de nuevas tecnologías fotocatalíticas como la fotogeneración de oxígeno singlete basada en el aprovechamiento de la luz solar.

6.1. Desinfección

La utilización del oxígeno singlete como desinfectante de aguas, usado a pequeña escala, es ventajosa respecto a otros métodos químicos porque no requiere ser producido y almacenado hasta su utilización, sino que se genera *in situ* sobre el agua a tratar, por lo que no supone riesgo alguno para los operarios ni para el medioambiente, como ocurre con la desinfección basada en otros agentes químicos como el cloro o el ozono. Además, al tener un corto tiempo de vida (unos 4 μ s en agua, con un recorrido libre medio de aproximadamente 100 nm), el oxígeno singlete se consume justamente en el medio donde es producido, sin que pueda escapar al exterior de la zona de tratamiento. Por otro lado, puesto que se basa en la utilización del oxígeno molecular disuelto en la propia agua, las aguas tratadas no se ven afectadas por olores, colores o sabores debidos a la adición de agentes químicos desinfectantes [23].

² El ionómero Nafión (copolímero del fluoruro de poli(vinilideno) y el fluoruro de sulfonilo) es una marca comercial de DuPont (EE.UU.).

Adicionalmente, se puede generar oxígeno singlete para desinfectar utilizando luz solar, lo que supone un importante ahorro en energía por usar un recurso energético renovable y no contaminante. Así pues, la desinfección mediante oxígeno singlete reúne cuatro características esenciales: economía, seguridad, respeto al medio ambiente y autonomía.

Para un examen más detallado del papel del oxígeno singlete como desinfectante, se remite al lector al Capítulo 15, donde el tema será tratado con una mayor profundidad.

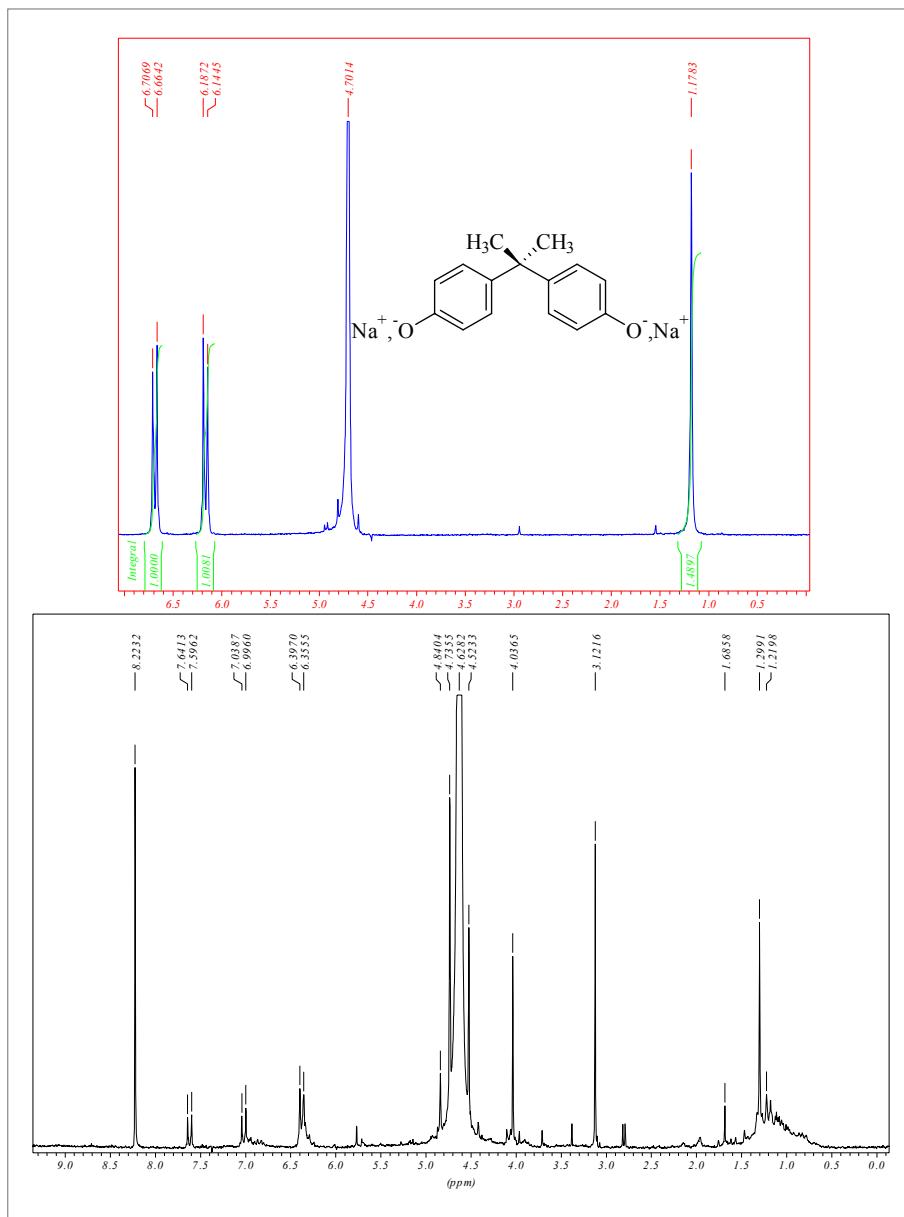
6.2. Fotodegradación de contaminantes

El oxígeno singlete también puede utilizarse para la oxidación de la materia orgánica, si bien no suele llegar a mineralizarla completamente, como ocurre por ejemplo con tratamientos que involucran al radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) como especie oxidante. En el Laboratorio de Fotoquímica Aplicada de la UCM se han llevado a cabo experiencias de fotodegradación de agentes contaminantes vía su oxidación por oxígeno singlete producido por fotosensibilización con complejos de rutenio(II). En la figura 11 (página siguiente) se puede observar cómo afecta el tratamiento por oxígeno singlete en medio alcalino a la molécula de bisfenol A (en forma de sal sódica), un contaminante típico de las aguas en zonas industrializadas, detectado mediante los cambios en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón de dicha molécula. Nótese en el espectro inferior de la figura 11 la desaparición total de las señales propias de los protones de la parte aromática de la molécula de bisfenol A, centradas a 6,2 y 6,7 ppm; así como la aparición de numerosas señales de menor intensidad debidas a los productos de la fotodegradación.

7. Limitaciones de los fotosensibilizadores

Para describir las limitaciones de los fotosensibilizadores de oxígeno singlete se van a considerar aquellas que afectan a los fotosensibilizadores soportados sobre polímeros o *materiales fotosensibilizadores*, pues las que incumben a los fotosensibilizadores en fase homogénea se derivan de la falta de cumplimiento de alguno de los requisitos expuestos anteriormente en el apartado 4.1. Las limitaciones que puede sufrir un material fotosensibilizador de oxígeno singlete se pueden clasificar en dos grandes grupos, por un lado, aquellas que atañen a su efectividad en la producción de oxígeno singlete (en general como resultado de la inmovilización sobre un polímero) y, por otro, las que están relacionadas con la pérdida del fotosensibilizador. De nuevo hay que mencionar que, al igual que no existe el fotosensibilizador perfecto, tampoco existen materiales fotosensibilizadores sin carencias de ningún tipo. Así, por ejemplo, el material comercial Sensitox, de amplio uso y ya descrito anteriormente, [16,17] ha demostrado excelentes resultados en cuanto a su fotoestabilidad pero presenta inconvenientes en lo concerniente a la dependencia del espectro de absorción del fotosensibilizador con el pH y su descomposición en medios ácidos, además de problemas de lavado del fotosensibilizador y pérdida de eficiencia de fotogeneración de oxígeno singlete debido a la dependencia del tamaño de las partículas según el medio donde se utilice.

Figura 11. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón de la sal sódica del bisfenol A en disolución acuosa, realizados antes (parte superior) y después (parte inferior) de su tratamiento a pH alcalino en presencia de un fotosensibilizador de oxígeno singlete. Concentración de bisfenol A 2.5×10^{-2} M, concentración de fotosensibilizador 5×10^{-5} M.



7.1. Limitaciones sobre la eficiencia de producción de oxígeno singlete *Cambios en la fotofísica del fotosensibilizador*

238

Como resultado de la inmovilización del fotosensibilizador sobre el polímero pueden ocurrir cambios espectrales que afecten a su absorción de luz, disminuyéndola, por lo que se generarán menos estados excitados del mismo. También puede ocurrir que, tras la inmovilización, el tiempo de vida del estado excitado del fotosensibilizador sea más corto, con lo que el proceso de transferencia

de energía al oxígeno molecular será menos eficiente y, como consecuencia, el rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete será menor que el determinado para el sensibilizador en disolución. Por ello es importante la elección de polímeros que mantengan las propiedades fotofísicas del fotosensibilizador con los menores cambios posibles respecto a las determinadas previamente en disolución homogénea.

Desactivación del oxígeno singlete por el medio.

El oxígeno singlete es una especie química de tiempo de vida corto, pero tras la inmovilización del fotosensibilizador puede ocurrir que el oxígeno singlete fotogenerado se vea eficientemente desactivado por el polímero donde es producido, de manera que su tiempo de vida se haga muy corto, lo que limita notablemente su capacidad para reaccionar con otras especies químicas y fuerza el cambio a otro tipo de polímero. Tras la inmovilización del fotosensibilizador sobre cualquier soporte es muy importante medir el tiempo de vida del oxígeno singlete que se fotogenera (por ej. mediante técnicas para la determinación de tiempos de vida de emisión con láser pulsado) lo que permitirá conocer si el oxígeno singlete producido tiene suficiente tiempo para actuar en el medio donde se produce.

Desactivación del oxígeno singlete por el propio fotosensibilizador

Si la concentración del fotosensibilizador sobre el polímero es muy grande puede suceder que el oxígeno singlete fotogenerado sea eficientemente desactivado por colisiones con el mismo fotosensibilizador que lo está produciendo, lo que disminuye apreciablemente el rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete. Para evitar este tipo de problemas es importante no aumentar la concentración del fotosensibilizador en el polímero por encima de cierto valor umbral, dependiente del material en cuestión.

Agotamiento de la concentración de oxígeno en el medio

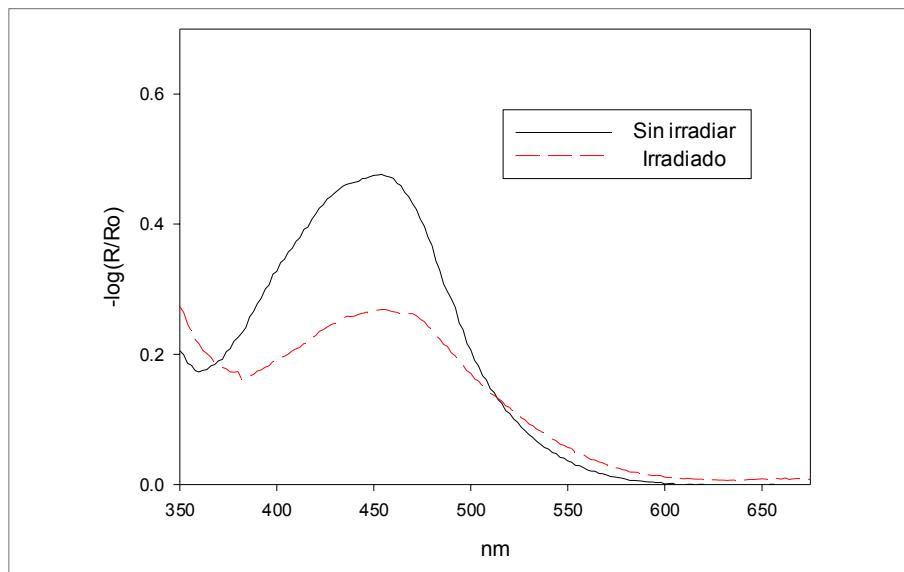
Si el oxígeno singlete fotogenerado reacciona eficientemente con especies químicas presentes en el medio, llegará un momento en que la concentración de oxígeno molecular en el mismo se agote, con lo que la producción de oxígeno singlete cesa, por lo que es importante que exista una aireación o reposición del oxígeno que se va consumiendo tras la reacción química.

7.2. Limitaciones debidas a la pérdida del fotosensibilizador

Fotodegradación

Uno de los grandes inconvenientes, por lo inevitable, que todos los materiales fotosensibilizadores tienden a presentar, a medida que aumenta el tiempo de utilización, es la fotodegradación del fotosensibilizador debida a reacciones de fotodescomposición del mismo, que son competitivas con la fotogeneración de oxígeno singlete. Este efecto provoca disminuciones importantes en el espectro de absorción del fotosensibilizador o en el de reflectancia del material con el tiempo de irradiación, como puede observarse en la figura 12. Para minimizar esta limitación hay que usar fotosensibilizadores lo más fotoestables que sea posible y, en el caso de que la fotodegradación provenga de reacciones con el propio oxígeno singlete fotogenerado, utilizar polímeros que sean muy permeables al oxígeno, para facilitar la difusión del oxígeno singlete hacia el medio a tratar.

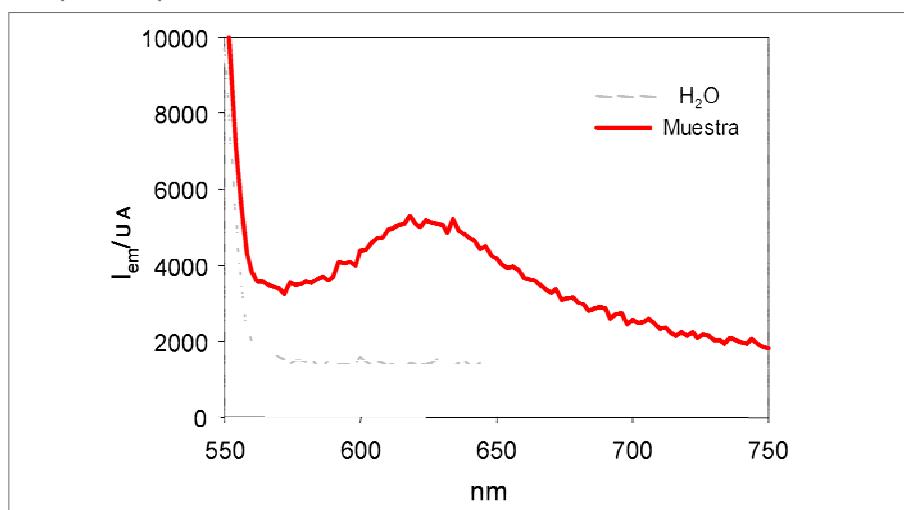
Figura 12. Espectros de reflectancia que muestran los cambios que se producen en un material fotosensibilizador de oxígeno singlete provisto de un complejo de rutenio(II) cuando se le somete a irradiación.



Lavado del fotosensibilizador

Otro problema importante, que afecta particularmente a los materiales fotosensibilizadores que se utilizan en medios líquidos, es la pérdida de fotosensibilizador por disolución del mismo en la fase líquida que rodea al material (figura 13). Este problema no existe en el caso de que el fotosensibilizador esté unido covalentemente al polímero, pero puede llegar a ser grave si la unión es por adsorción. En dicho caso, conviene efectuar un lavado intensivo y energético del material, previamente a su utilización, con objeto de minimizar las pérdidas posteriores de fotosensibilizador por lavado del propio medio donde actúa. De este modo es posible conseguir que las pérdidas de fotosensibilizador estén por debajo de un nivel de concentración de 10^{-9} M.

Figura 13. Detección del lavado de fotosensibilizador en medio acuoso a través de medidas de espectroscopía de emisión.



Conclusiones

En este capítulo se ha explicado el proceso de fotosensibilización y la utilización de sensibilizadores o fotosensibilizadores para producir oxígeno singlete. Esta especie química excitada del oxígeno molecular tiene un fuerte carácter oxidante y se puede usar en procesos limpios de desinfección y de oxidación de contaminantes. Dichos procesos se pueden llevar a cabo empleando tecnologías económicas, autónomas, seguras y respetuosas con el medio ambiente mediante el uso de fotosensibilizadores adecuados, como son los complejos de rutenio(II). Estos compuestos de coordinación de estructura versátil absorben intensamente luz visible, permitiendo el uso de luz solar, y generan oxígeno singlete de manera eficaz, lo que unido a su facilidad de anclaje a distintos tipos de polímeros favorece la preparación de materiales fotosensibilizadores adaptables a diferentes configuraciones de reactores solares para las distintas aplicaciones.

Agradecimientos

El Laboratorio de Fotoquímica Aplicada de la UCM agradece a la Unión Europea la financiación de los proyectos Solwater y Aquacat (ICA4-CT-2002-10001 e ICA3-CT-2002-10028), así como al Ministerio de Ciencia y Tecnología (PPQ2000-0778-C02), la Comunidad Autónoma de Madrid (07M/0082/2000) y a la empresa Carburos Metálicos, S. A., por financiar proyectos de investigación y desarrollo de aplicaciones basados en la preparación y caracterización de nuevos materiales fotosensibilizadores para la producción de oxígeno singlete.

Referencias

- [1] N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, (1991).
- [2] A. Gilbert y J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell, Oxford, (1991).
- [3] J. Kagan, *Organic Photochemistry. Principles and Applications*, Academic, NY, (1997).
- [4] C.E. Wayne y R.P. Wayne, *Photochemistry*, Oxford University Press, New York, (1996).
- [5] A.M. Braun, M.T. Maurette y E. Oliveros, *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester, (1991).
- [6] F. Wilkinson, W.P. Helman y A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22, 113, (1993).
- [7] <http://www.rcdc.nd.edu/compilations/SingOx/SingOx.htm>.
- [8] <http://www.rcdc.nd.edu/compilations/qy/QY.pdf>.
- [9] D. García-Fresnadillo, Y. Georgiadou, G. Orellana, A.M. Braun y E. Oliveros, *Helv. Chim. Acta*, 79, 1222 (1996).
- [10] M.I. Gutiérrez, C.G. Martínez, D. García-Fresnadillo, A.M. Castro, G. Orellana, A.M. Braun y E. Oliveros, *J. Phys. Chem. A*, 107, 3397, (2003).
- [11] D. García-Fresnadillo y G. Orellana, *Helv. Chim. Acta*, 84, 2708, (2001).
- [12] R.P. Thummel, F. Lefoulon y S. Chirayil, *Inorg. Chem.*, 26, 3072, (1987).
- [13] G.F. Strouse, P.A. Anderson, J.R. Schoonover, T.J. Meyer y F.R. Keene, *Inorg. Chem.*, 31, 3004, (1992).
- [14] P.A. Anderson, G.B. Deacon, K.H. Haarmann, F.R. Keene, T.J. Meyer, D.A. Reitsma, B.W. Skelton, G.F. Strouse, N.C. Thomas, J.A. Treadway y A.H. White, *Inorg. Chem.*, 34, 6145, (1995).
- [15] D. Hesek, Y. Inoue, S.R.L. Everitt, H. Ishida, M. Kunieda y M.G.B. Drew, *Inorg. Chem.*, 39, 308, (2000).
- [16] Patente EE.UU.4,315,98, A.P. Schaap, E.C. Blossey y D.C. Neckers (Wayne State University, University of New Mexico, Research Corporation).
- [17] E.C. Blossey, D.C. Neckers, A.L. Thayer y A.P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5820, (1973).
- [18] Patente Española 200302136, G. Orellana, M.E. Jiménez-Hernández y D. García-Fresnadillo (Universidad Complutense de Madrid).
- [19] D. García-Fresnadillo, M.D. Marzauela, M.C. Moreno-Bondi y G. Orellana, *Langmuir*, 15, 6451, (1999).
- [20] Patente Española 2226575, G. Orellana, D. García-Fresnadillo, M.C. Moreno-Bondi y M.P. Xavier (Universidad Complutense de Madrid).
- [21] M.P. Xavier, D. García-Fresnadillo, M.C. Moreno-Bondi, G. Orellana, *Anal. Chem.*, 70, 5184, (1998).
- [22] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93, 671, (1993).
- [23] T.A. Dahl, Examining the role of singlet oxygen in photosensitized cytotoxicity, en *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby (eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, 241-258, (1994).

