



Universidad Veracruzana

**UNIVERSIDAD VERACRUZANA**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**REGIÓN XALAPA**

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**“Estudio teórico y experimental  
de  $\alpha$ -oligotiofenos protonados  
como posibles sensibilizadores de  $\text{TiO}_2/\text{HY}$ ”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**I.Q. Alejandro Suárez Méndez**

**Director**

**Dr. Victor Manuel Rivera Arredondo**

**Asesora**

**Dra. Myrna Hernández Matus**

**Asesor externo**

**Dr. Benito Serrano Rosales**

Xalapa, Ver.

Febrero 2021

*A Beatriz, José, Juliana y Willy*

## Agradecimientos

A Conacyt por la beca No. 30446, obtenida a través del proyecto con clave CB-2016-284220 de Ciencia Básica, fondo SEP-Conacyt.

A la Universidad Veracruzana por la beca obtenida a través del programa PROMUV-Investigación, para realizar mi estancia de investigación en la Universidad Autónoma de Zacatecas en el periodo 2020-1.

Al Dr. Victor Rivera por su confianza y la beca otorgada del programa ayudante de investigador S.N.I. por parte de la Universidad Veracruzana.

A la Dra. Myrna H. Matus por su guía y confianza para elaborar la parte teórica de esta tesis.

Al Dr. Benito Serrano Rosales, por su apoyo en la realización de mi estancia de investigación, redacción de tesis y material proporcionado.

A mis sinodales, por sus recomendaciones que ayudaron a mejorar este trabajo.

Al grupo de trabajo del Laboratorio de Ingeniería de las Reacciones Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas, especialmente a la I.Q. Mayra Y. González, por su apoyo durante toda la parte experimental.

Al grupo de trabajo del Laboratorio de Química Teórica y Computacional del Instituto de Química Aplicada de la Universidad Veracruzana, especialmente al I.Q. Diego Román Montalvo por su apoyo en los cálculos de Química Computacional para los sistemas de estudio.

A mis amigos Adalberto, Eder, Itzel y Óscar, por no darnos de baja a estas alturas de la vida.

## Resumen

En este trabajo se presenta por primera vez la evaluación fotocatalítica de un material novedoso basado en  $\alpha$ -oligotiofenos protonados como posibles sensibilizadores de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  soportadas en zeolita Y protónica ( $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ ). La parte experimental consistió en experimentos de degradación de naranja de metilo usando luz visible, la estimación de la estabilidad de los sensibilizadores y la identificación de las principales especies reactivas. La parte teórica computacional consistió en determinar la estructura de los sensibilizadores por Teoría de Funcionales de la Densidad al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(*d,p*) para, posteriormente, estimar sus propiedades electrónicas como energías de excitación vertical y potenciales de oxidación, por Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo, al mismo nivel de cálculo, en agua como solvente y el modelo de solvatación SMD. Se encontró que el material  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  degradó el mayor porcentaje de naranja de metilo en comparación con los materiales  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  sin sensibilizador, con luz de  $\lambda_{\text{max}} = 565$  nm. Los materiales fueron fotoquímicamente estables al evaluarlos por tres ciclos de degradación y se encontró que los radicales superóxidos son las principales especies reactivas en la degradación del contaminante modelo. Por su parte, los sensibilizadores están basados en estructuras de oligómeros de tiofenos con protonación en el carbono  $\alpha$ , cuya asignación va desde el trímero hasta el pentámero, los cuales presentan fotoactividad al ser excitados con energías de 2.72, 2.37 y 2.25 eV, respectivamente.

## Abstract

This work presents, for the first time, the photocatalytic evaluation of a novel material based on protonated thiophene-based oligomers as sensitizers of TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on protonic zeolite-Y (TiO<sub>2</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>/HY). The experimental part of this work refers to methyl orange degradation experiments under visible light irradiation, sensitizer stability estimation, and identification of reactive species. The theoretical part involves the sensitizer optimization calculations by using Density Functional Theory at the M06-2X/6-31+G(*d,p*) level of theory, the purpose was to achieve the electronic properties estimations, such as vertical excitation energies and oxidation potentials, at the same level theory by using Time-Dependent Density Functional Theory, with water as solvent, and employing the SMD solvation model. It was found that TiO<sub>2</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>/HY got the best degradation percentage of methyl orange in comparison with the materials without sensitizers, under visible light ( $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ ). Moreover, the sensitizer showed photochemical stability. On the other hand, the protonation site of the thiophene ring was the C <sub>$\alpha$</sub>  and the obtained excitation energies of the sensitizers, from trimer to pentamer, were 2.72, 2.37 y 2.25 eV, respectively.

# Índice

<b>Agradecimientos</b>	<b>ii</b>
<b>Resumen</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de abreviaturas y símbolos</b>	<b>xii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>3</b>
2.1 Materiales híbridos en fotocatálisis	3
2.1.1 Colorantes como sensibilizadores de TiO <sub>2</sub>	4
2.2 Semiconductores orgánicos como fotocatalizadores	6
2.2.1 Semiconductores orgánicos como sensibilizadores de TiO <sub>2</sub>	7
2.2.2 Fotocatálisis con politiofeno	9
2.3 Enfoque teórico computacional	12
2.3.1 Estudios teóricos para el tiofeno	13
2.4 Planteamiento del problema	15
2.5 Justificación	16
2.6 Hipótesis	17
2.7 Objetivos	18
2.7.1 Objetivo general	18
2.7.2 Objetivos específicos	18

<b>3. Marco teórico</b>	<b>19</b>
3.1 Procesos de oxidación avanzada	19
3.2 Fotocatálisis heterogénea	20
3.2.1 Parámetros que afectan el proceso fotocatalítico	20
3.2.1.1 <i>Efecto de la relación de catalizador</i>	20
3.2.1.2 <i>Efecto de la concentración inicial del contaminante</i>	21
3.2.1.3 <i>Efecto de la temperatura</i>	21
3.2.1.4 <i>Efecto del pH</i>	21
3.2.2 Dióxido de titanio	22
3.2.2.1 <i>Potenciales de oxidación del TiO<sub>2</sub></i>	22
3.2.3 Sensibilizadores	23
3.3 Química Computacional	24
3.3.1 Métodos de campo de fuerzas	24
3.3.2 Métodos de estructura electrónica	25
3.4 Teoría de Funcionales de la Densidad	26
3.4.1 Funcional M06-2X	26
3.4.2 Conjunto de funciones base	27
3.4.3 Optimización de geometrías	27
3.4.4 Cálculo de frecuencias	28
3.4.5 Efecto del solvente	29
3.5 Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo	30
3.5.1 Análisis de población con orbitales de transición natural	30

<b>4. Metodología</b>	<b>32</b>
4.1 Parte experimental	32
4.1.1 Análisis del desempeño fotocatalítico del $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$	32
4.1.1.1 <i>Experimentos de detección de huecos</i>	34
4.1.1.2 <i>Estimación de la estabilidad del <math>\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}</math></i>	35
4.1.2 Identificación de las principales especies reactivas	35
4.2 Parte teórico computacional	36
4.2.1 Estimación de las propiedades electrónicas de los $\alpha$ -oligotiofenos protonados	36
4.2.1.1 <i>Optimización de los <math>\alpha</math>-oligotiofenos protonados</i>	36
4.2.1.2 <i>Análisis por Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo</i>	37
4.2.1.3 <i>Estimación de los potenciales de oxidación y las energías de excitación</i>	38
<b>5. Resultados</b>	<b>40</b>
5.1 Análisis del desempeño fotocatalítico del $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$	41
5.1.1 Materiales $\text{TiO}_2/\text{HY}$	41
5.1.2 Materiales $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$	42
5.1.3 Experimentos para $\lambda > 420 \text{ nm}$	47
5.1.3.1 <i>Experimentos de detección de huecos</i>	48
5.1.3.2 <i>Estimación de la estabilidad del <math>\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}</math></i>	50
5.2 Identificación de las principales especies reactivas	52
5.3 Estimación de las propiedades electrónicas	55
5.3.1 Optimización de las estructuras por Teoría de Funcionales de la Densidad	55
5.3.1.1 <i>Protonación de los <math>\alpha</math>-oligotiofenos</i>	56
5.3.2 Análisis por Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo	58

5.3.2.1 <i>Excitación adiabática</i>	58
5.3.2.2 <i>Excitación vertical</i>	62
5.3.2.3 <i>Análisis de población con orbitales de transición natural</i>	63
5.3.3 Estimación de las energías de excitación	66
5.3.4 Estimación de los potenciales de oxidación	67
5.4 Propuesta del mecanismo de activación	71
<b>6. Conclusiones</b>	<b>74</b>
<b>7. Perspectivas</b>	<b>76</b>
<b>8. Bibliografía</b>	<b>77</b>
<b>Anexos</b>	<b>89</b>
Anexo A. Espectros UV-Vis del KI para los materiales TiO <sub>2</sub> /HY	89
Anexo B. Energía relativa de los OT <sub>n</sub> y OT <sub>n</sub> <sup>+</sup>	90
Anexo C. Estructuras optimizadas de los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> para el estado excitado	92
Anexo D. Momento dipolar de los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup>	94
Anexo E. Análisis NTO para el estado excitado adiabático	95

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Mecanismo general de fotocátalisis heterogénea	<b>4</b>
<b>Figura 2.</b> Espectro UV-Vis del OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> /HY	<b>10</b>
<b>Figura 3.</b> Clasificación de los POA de acuerdo con el material empleado	<b>19</b>
<b>Figura 4.</b> Espectro UV-Vis del TiO <sub>2</sub>	<b>22</b>
<b>Figura 5.</b> Representación de la superficie de energía potencial	<b>28</b>
<b>Figura 6.</b> Espectro de emisión de las lámparas de xenón	<b>32</b>
<b>Figura 7.</b> Curva de calibración para el naranja de metilo a 464 nm	<b>33</b>
<b>Figura 8.</b> Perfiles de concentraciones durante la degradación de 9.16×10 <sup>-3</sup> mM de NM usando los materiales TiO <sub>2</sub> /HY, UT y DP25	<b>41</b>
<b>Figura 9.</b> Perfiles de concentraciones durante la degradación de 9.16×10 <sup>-3</sup> mM de NM usando los materiales sensibilizados TiO <sub>2</sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> /HY	<b>42</b>
<b>Figura 10.</b> Perfiles de concentraciones durante la degradación de 0.03 mM de NM usando los materiales sensibilizados TiO <sub>2</sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> /HY	<b>44</b>
<b>Figura 11.</b> Perfiles de concentraciones durante la degradación de 0.06 mM de NM usando los materiales sensibilizados TiO <sub>2</sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> /HY	<b>45</b>
<b>Figura 12.</b> Perfiles de concentraciones durante la degradación de 0.03 mM de NM usando los materiales sensibilizados TiO <sub>2</sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> /HY para luz de $\lambda > 420$ nm	<b>47</b>
<b>Figura 13.</b> Espectros UV-Vis de 0.01 M de KI a $t = 120$ min	<b>48</b>
<b>Figura 14.</b> Concentración normalizada a partir de los ciclos de degradación de NM	<b>50</b>
<b>Figura 15.</b> Efecto de los agentes de sacrificio en la degradación de 0.03 mM de NM	<b>52</b>
<b>Figura 16.</b> Referencia de los $\theta_d$ en los OT <sub>n</sub>	<b>55</b>
<b>Figura 17.</b> Geometría de los S-OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> en el estado S <sub>0</sub> y excitados S <sub>N</sub>	<b>59</b>
<b>Figura 18.</b> Geometrías de los C <sub><math>\alpha</math></sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> en el estado S <sub>0</sub> y excitados S <sub>N</sub>	<b>60</b>

<b>Figura 19.</b> Isosuperficie (0.02 u. a.) de los orbitales moleculares de frontera para los S-OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> en el estado excitado	<b>64</b>
<b>Figura 20.</b> Isosuperficie (0.02 u. a.) de los orbitales moleculares de frontera para los C <sub>α</sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> en el estado excitado	<b>64</b>
<b>Figura 21.</b> Potenciales de oxidación teóricos para los sistemas S-OT <sub>n</sub> <sup>+</sup>	<b>68</b>
<b>Figura 22.</b> Potenciales de oxidación teóricos para los sistemas C <sub>α</sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup>	<b>68</b>
<b>Figura 23.</b> Espectros UV-Vis de 0.01 M de KI usando los materiales TiO <sub>2</sub> /HY	<b>89</b>
<b>Figura 24.</b> Referencia de los $\theta_d$ para los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup>	<b>92</b>
<b>Figura 25.</b> Isosuperficie (0.02 u. a.) de los orbitales moleculares de frontera para los sistemas S-OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> con excitación adiabática	<b>95</b>
<b>Figura 26.</b> Isosuperficie (0.02 u. a.) de los orbitales moleculares de frontera para los sistemas C <sub>α</sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> con excitación adiabática	<b>96</b>

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Estructura de los OT <sub>n</sub> con su respectiva nomenclatura	<b>36</b>
<b>Tabla 2.</b> Materiales sintetizados por el método sol-gel	<b>40</b>
<b>Tabla 3.</b> Degradación (%) de 9.16×10 <sup>-3</sup> mM de NM	<b>43</b>
<b>Tabla 4.</b> Degradación (%) de NM utilizando los materiales con OT <sub>n</sub> <sup>+</sup>	<b>46</b>
<b>Tabla 5.</b> $\theta_d$ de los OT <sub>n</sub> con la geometría de mínima energía	<b>56</b>
<b>Tabla 6.</b> $\theta_d$ de los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> a partir de las estructuras de mínima energía	<b>57</b>
<b>Tabla 7.</b> Bandas de absorción teóricas de los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> para la excitación adiabática	<b>58</b>
<b>Tabla 8.</b> Bandas de absorción teóricas de los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> para la excitación vertical	<b>62</b>
<b>Tabla 9.</b> Estimación de las $E_{0-0}$ para los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup>	<b>66</b>
<b>Tabla 10.</b> $\Delta G_{in}$ (kcal/mol) para los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup>	<b>69</b>
<b>Tabla 11.</b> Confórmeros de menor energía para los OT <sub>n</sub>	<b>90</b>
<b>Tabla 12.</b> $\Delta E_{rel}$ para los OT <sub>n</sub> entre las estructuras de mínima energía y las planas	<b>91</b>
<b>Tabla 13.</b> $\Delta E_{rel}$ para los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> entre las estructuras de mínima energía y las planas	<b>91</b>
<b>Tabla 14.</b> $\theta_d$ de los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> en el estado excitado con multiplicidad singulete	<b>92</b>
<b>Tabla 15.</b> $\theta_d$ de los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> en el estado excitado con multiplicidad triplete	<b>93</b>
<b>Tabla 16.</b> $\mu$ de los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> para el estado S <sub>0</sub> y el estado excitado singulete	<b>94</b>

## Lista de abreviaturas y símbolos

$C_{\alpha}$	Carbono $\alpha$
$C_0$	Concentración inicial de naranja de metilo
$C_{\alpha}\text{-OT}_n^{+}$	$\alpha$ -oligotiofenos con protonación en el átomo de carbono $\alpha$
$d_{S-H}$	Distancia del enlace S-H
$E$	Energía electrónica
$e^{-}$	Electrón
$E_{0-0}$	Primera energía de excitación
$E_{BC}$	Potencial de la BC del $\text{TiO}_2$
$E_g$	<i>Gap</i> de energía o brecha de energía
$E_T$	Energía total
$f$	Fuerza del oscilador
$h^{+}$	Hueco
$h\nu$	Energía del fotón
$\text{O}_2^{\bullet-}$	Radicales superóxidos
$\text{OH}^{\bullet}$	Radicales hidroxilos
$\text{OT}_n$	$\alpha$ -oligotiofenos
$\text{OT}_n^{+}$	$\alpha$ -oligotiofenos protonados
$\mathbf{r}$	Coordenadas de los electrones
$\mathbf{R}$	Coordenadas de los núcleos
$S_0$	Estado fundamental singulete
$S_N$	Enésimo estado excitado singulete
$S\text{-OT}_n^{+}$	$\alpha$ -oligotiofenos con protonación en el átomo de azufre
$T_0$	Estado fundamental triplete

TiO <sub>2</sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> /HY	Dióxido de titanio soportado en zeolita Y protónica sensibilizado con $\alpha$ -oligotiofenos protonados
T <sub>N</sub>	Enésimo estado excitado triplete
$\Delta G_{in}$	Energía de inyección
$\theta_d$	Ángulos diedros
$\lambda$	Longitud de onda
$\lambda_{exp}$	Banda de absorción experimental para los OT <sub>n</sub> <sup>+</sup>
$\lambda_s$	Banda de absorción del estado excitado singulete
$\lambda_T$	Banda de absorción del estado excitado triplete
$\mu$	Momento dipolar
$\rho(\mathbf{r})$	Densidad electrónica
$\Psi$	Función de onda
AIP	Alcohol isopropílico
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
BZQ	<i>p</i> -benzoquinona
DP25	Degussa P25
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
ESOP	Potencial de oxidación en el estado excitado ( <i>Excited state oxidation potential</i> )
GO	Óxido de grafeno
GSOP	Potencial de oxidación en el estado fundamental ( <i>Ground state oxidation potential</i> )
GTO	Orbitales del tipo Gaussiano ( <i>Gaussian type orbitals</i> )
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía ( <i>Highest occupied molecular orbital</i> )

HY	Zeolita Y protónica
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía ( <i>Lowest occupied molecular orbital</i> )
MC/MM	Mecánica Cuántica/Mecánica Molecular
NM	Naranja de metilo
NTO	Orbitales de transición natural ( <i>Natural transition orbitals</i> )
POA	Procesos de oxidación avanzada
QC	Química Computacional
SMD	Modelo de solvatación basado en la densidad ( <i>Solvation model based on density</i> )
STO	Orbitales del tipo Slater ( <i>Slater type orbitals</i> )
TFD	Teoría de Funcionales de la Densidad
TFD-DT	Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo
u. a.	Unidades arbitrarias para intensidad y absorbancia
u. a.	Unidades atómicas para isosuperficies
ZPE	Energía del punto cero ( <i>Zero-point energy</i> )

# 1. Introducción

Los avances en la síntesis de materiales han permitido generar productos que impactan directamente al desarrollo de nuevas tecnologías para responder a las demandas sociales. Así, materiales basados en compuestos inorgánicos, como los semiconductores, han tenido un gran progreso en la industria electrónica o en los procesos químicos debido a su control en el flujo de electrones ( $e^-$ ); estos se caracterizan por poseer un *gap* de energía ( $E_g$ ) que separa la banda de valencia (BV) de la banda de conducción (BC), permitiéndoles conducir electricidad al inducir energía que iguale o supere su  $E_g$  como la de los fotones ( $h\nu$ ) (Athanasekou *et al.*, 2018).

Uno de los semiconductores inorgánicos de mayor estudio es el  $\text{TiO}_2$  por sus características físicas y químicas que le permiten obtener resultados favorables en sus distintas aplicaciones; sin embargo, por su valor de  $E_g = 3.2$  eV (para su fase cristalina anatasa) es únicamente activo en luz UV y, por consecuencia, han surgido distintas propuestas para mejorar su rango de fotorespuesta a longitudes de onda ( $\lambda$ ) pertenecientes al espectro de luz visible, es decir,  $\lambda > 400$  nm ( $h\nu < 3.0$  eV). Esto se ha logrado ya sea dopándolo con metales u otros semiconductores (Athanasekou *et al.*, 2018; Qian *et al.*, 2019).

Análogamente, existen moléculas con propiedades similares a los semiconductores, caracterizados por sus enlaces  $\pi$ -conjugados y deslocalización electrónica, denominados como semiconductores orgánicos. Muchos de ellos se basan en heterociclos como el pirrol o tiofeno (Coropceanu *et al.*, 2007). Debido al interés hacia estos materiales, orgánicos e inorgánicos, se han obtenido compuestos híbridos que aprovechan sus propiedades en conjunto para mejorar su interacción con la luz en el proceso de sensibilización.

En ese sentido, existen distintas posibles aplicaciones para materiales semiconductores híbridos como: diodos emisores de luz orgánicos, almacenamiento de energía, celdas solares o fotocatalizadores. Este último contempla el proceso de producción de hidrógeno o la degradación de contaminantes (Kaloni *et al.*, 2017).

Por lo tanto, la fotocatálisis para la degradación de contaminantes resulta una aplicación llamativa para la evaluación de semiconductores, como el  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ , basado en  $\text{TiO}_2$  soportado en zeolita Y protónica (HY) y  $\alpha$ -oligotiofenos protonados ( $\text{OT}_n^+$ ) como posibles sensibilizadores. Se ha reportado que la parte orgánica posee estabilidad térmica y química por su interacción con el soporte zeolítico, la cual puede ser identificada en la mayor parte del espectro de luz visible (Suárez-Méndez, 2018).

Particularmente, los procesos fotocatalíticos de degradación en fase líquida resultan adecuados para evaluar un material, ya que la experimentación permite la identificación de las principales especies reactivas y la estimación de la estabilidad del fotocatalizador. Así mismo, es posible proponer un mecanismo de activación que resuma la interacción entre la parte orgánica y el  $\text{TiO}_2$ . En ese sentido, para que una molécula pueda actuar como sensibilizador, es necesario que su energía de excitación sea  $< 3.0$  eV y la posición energética de sus bandas empaten adecuadamente con las del  $\text{TiO}_2$  (Wang *et al.*, 2013; Kang *et al.*, 2019).

En ese sentido, se propuso evaluar por primera vez el  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  en la degradación de naranja de metilo (NM) como contaminante modelo, usando luz visible de  $\lambda_{\text{max}} = 565$  nm, donde se analizó el efecto de variar la cantidad %p/p de  $\text{TiO}_2$  en HY y la concentración de contaminante inicial ( $C_0$ ), y se estimó la estabilidad del material. Así mismo, se propuso un mecanismo de activación con la información obtenida de los experimentos de degradación, la identificación de las principales especies reactivas y la estimación de las propiedades electrónicas de los sensibilizadores, obtenidos por Química Computacional (QC).

## 2. Antecedentes

### 2.1 Materiales híbridos en fotocátalisis

Por su limitada fotorespuesta, el  $\text{TiO}_2$  ha sido mejorado utilizando metales de transición o tierras raras y esto ha facilitado el proceso de fotocátalisis heterogénea al otorgar una gran área superficial, mayor cantidad de sitios de adsorción y la esperada disminución de la  $E_g$ , lo cual se ve reflejado directamente en su desempeño.

Así, Raliya *et al.* (2017) sintetizaron composites basados en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y óxido de grafeno (GO) para evaluarlos en la degradación de NM usando luz visible (xenón, 450 W) y una relación de catalizador de 4 g/L. El material con mayor desempeño fue el  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{GO}$ , pues degradó en 170 minutos el 45% de NM, en comparación con los materiales  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{GO}$ ,  $\text{ZnO}/\text{GO}$  y los materiales intrínsecos (sin modificar); además, se encontró que el porcentaje de degradación aumentó al incrementar la cantidad de  $\text{ZnO}$  en los materiales.

Por su parte, Raza *et al.* (2019) analizaron el  $\text{TiO}_2$  dopado con Ce y Mn en nanoesferas de carbono. Los materiales se evaluaron en la degradación de amarillo ácido 29 y verde ácido 25, usando luz visible (tungsteno, 500 W). La  $E_g$  de los materiales dopados fue menor a la del  $\text{TiO}_2$  intrínseco, efecto que se reflejó en la eficiencia de degradación. Así mismo, se identificaron las principales especies reactivas en la degradación del contaminante al añadir al medio de reacción distintos agentes de sacrificio.

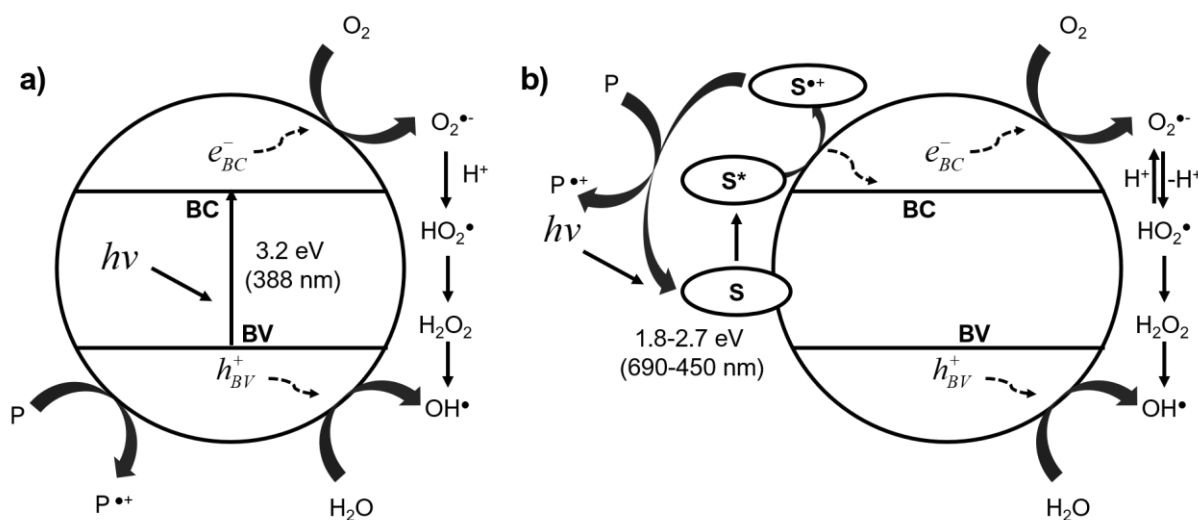
Por otro lado, Abdi *et al.* (2019) sintetizaron  $\text{TiO}_2$  soportado en estructuras metal-orgánicas basadas en  $\text{ZrO}_2$  y UiO-66. Los materiales,  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{UiO-66}$ , fueron evaluados en la degradación de 20 ppm de rodamina B usando luz visible (LED, 100 W) por 3 horas. La  $E_g$  de los materiales fue de 4.05 y 3.88 eV para el  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  y el

TiO<sub>2</sub>/UiO-66, respectivamente; sin embargo, únicamente se degradó el 60% del contaminante al finalizar el proceso. Después de reutilizar los fotocatalizadores por cuatro ciclos, estos disminuyeron su desempeño en la degradación.

Si bien se han visto mejoras en los procesos de fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> al utilizar materiales inorgánicos, una alternativa es añadir al TiO<sub>2</sub> moléculas orgánicas (comúnmente colorantes) denominados sensibilizadores, cuya función es ser activos en luz visible y donar sus  $e^-$  a la BC del TiO<sub>2</sub> para producir principalmente radicales superóxidos ( $O_2^{\bullet-}$ ) en fase líquida.

### 2.1.1 Colorantes como sensibilizadores de TiO<sub>2</sub>

Desde las investigaciones realizadas por O'regan y Grätzel (1991) sobre el uso de colorantes en celdas solares, se ha generado un amplio marco teórico sobre el uso de colorantes sensibilizantes, donde el mecanismo general de fotocátalisis, con y sin sensibilizador, se presenta en la Figura 1.



**Figura 1.** Mecanismo general de fotocátalisis heterogénea para (a) TiO<sub>2</sub> y (b) materiales sensibilizados.

Entre esas investigaciones, se encuentra la de Shang *et al.* (2013) que utilizaron los pigmentos orgánicos comerciales amarillo 154 y rojo 254 en nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, para la degradación de NM usando luz visible. Los materiales fueron activos a  $\lambda = 450$  y 500 nm; sin embargo, después de reutilizarlos por cuatro ciclos, los sensibilizadores se degradaron.

Por su parte, Cabir *et al.* (2017) utilizaron ftalocianina de cobre en TiO<sub>2</sub>, alcanzando una banda de absorción en 600 nm. El material fue evaluado en la degradación de azul de metileno, exhibiendo un mayor desempeño fotocatalítico que el material sin sensibilizar. No obstante, después de reutilizarlo por cinco ciclos el sensibilizador se degradó.

Por otro lado, Vallejo *et al.* (2019) utilizaron pigmentos naturales extraídos de *Bactris guineensis* para sensibilizar GO/TiO<sub>2</sub>, materiales con una  $E_g$  entre 2.45 y 2.7 eV. Se evaluaron en la degradación de 25 ppm de azul de metileno usando luz visible, demostrando una capacidad de degradación mayor al del TiO<sub>2</sub> sin sensibilizador. La cinética se ajustó a un modelo de pseudoprimer orden, con una velocidad aparente de reacción, aproximadamente once veces mayor para los materiales sensibilizados en comparación con el TiO<sub>2</sub> y aproximadamente dos veces mayor que el sistema GO/TiO<sub>2</sub>.

A pesar de que los sensibilizadores logran activar el TiO<sub>2</sub> en luz visible, algunos son degradados o arrastrados durante los procesos fotocatalíticos (Meichtry y Rodríguez, 2018). En ese sentido, no solo la estabilidad fotoquímica o mecánica y la capacidad de fotorespuesta del sensibilizador resulta importante para mejorar el proceso de fotocatálisis, también lo son sus propiedades electrónicas y su interacción con el TiO<sub>2</sub> en función de mejorar la transferencia de  $e^-$  y su deposición, como el caso de los semiconductores orgánicos.

## 2.2 Semiconductores orgánicos como fotocatalizadores

Los semiconductores orgánicos, caracterizados por su estructura resonante, han sido utilizados como propuestas de fotocatalizadores, donde el interés por estudiarlos ha incrementado a lo largo de los años, ya que, por sus características, pueden ser usados en los procesos de purificación de agua (Tietze *et al.*, 2018).

Entre los semiconductores orgánicos como fotocatalizadores, se encuentra el poli(3-hexiltiofeno), empleado por Lai *et al.* (2018). Este polímero, con una  $E_g$  de 2.37 eV, se evaluó en la degradación fotocatalítica de 4 ppm de azul de metileno usando luz visible (xenón, 300 W,  $\lambda \geq 450$  nm), con una relación 2 g/L de catalizador. El polímero degradó el 100% de azul de metileno a los 75 minutos de reacción y, al reutilizarlo por cinco ciclos, se mantuvo estable. Además, se identificó que los radicales  $O_2^{\bullet-}$  fueron las principales especies reactivas en la degradación del contaminante.

Por otro lado, Yuan *et al.* (2019) utilizaron polipirrol en la degradación de 50 ppm de fenol usando luz UV (xenón, 300 W) y visible ( $\lambda \geq 400$  nm), con una relación de catalizador de 1 g/L. El polipirrol degradó en su totalidad el fenol en 4.5 horas usando luz UV, y el 20%, en 5 horas usando luz visible. Además, al limitar la presencia de oxígeno en el medio utilizando una atmósfera de  $N_2$ , el desempeño de los materiales disminuyó, demostrando indirectamente que los radicales  $O_2^{\bullet-}$  fueron las principales especies reactivas.

Estos compuestos  $\pi$ -conjugados no solo han sido utilizados individualmente como fotocatalizadores, también se han empleado para sensibilizar semiconductores inorgánicos, en particular, el  $TiO_2$ .

### 2.2.1 Semiconductores orgánicos como sensibilizadores de TiO<sub>2</sub>

Chowdhury *et al.* (2005) demostraron que es posible sensibilizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre una película de polipirrol ( $E_g = 2.5$  eV). Este se evaluó en la degradación de azul de metileno y NM, obteniendo un mayor porcentaje de degradación en comparación con los materiales sin sensibilizador. Con estos experimentos, se concluyó que los sistemas basados en TiO<sub>2</sub> y polímeros son candidatos adecuados para funcionar como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos del agua.

Posteriormente, Wang *et al.* (2010) sensibilizaron nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con polianilina ( $\lambda = 600$  nm) y se evaluaron en la degradación de azul de metileno. Se reportó que el porcentaje de degradación fue mayor para los materiales sensibilizados; además, estos presentaron estabilidad fotoquímica durante el proceso, es decir, no se degradaron al interaccionar con la luz. Eventualmente, se reportó la interacción entre sensibilizador-TiO<sub>2</sub> mediante mecanismos de activación, donde se empataron las posiciones energéticas de sus bandas y se indicaron las principales especies reactivas al irradiar el material con luz visible.

Por otro lado, Wang *et al.* (2017) sintetizaron un material híbrido basado en TiO<sub>2</sub>, sensibilizado con un polímero basado en piridazina. Este se evaluó en la degradación de 10 ppm de NM usando luz visible (xenón, 300 W) y luz solar, con una relación de catalizador de 1 g/L. En el proceso de adsorción se logró disminuir el 73.2% del colorante y, en comparación con el TiO<sub>2</sub> intrínseco, los materiales sensibilizados degradaron un mayor porcentaje de NM. Así mismo, se propuso un mecanismo de activación que identificó las principales especies reactivas, donde se encontró que los huecos ( $h^+$ ) son los de mayor contribución en la degradación del contaminante.

Por su parte, Yang *et al.* (2018) utilizaron los polímeros conjugados basados en pirrol ( $E_g = 1.89$  eV) y carbazol ( $E_g = 1.84$  eV) como sensibilizadores. Estos se evaluaron

en la degradación de 10 ppm de NM usando luz visible (tungsteno, 500 W,  $\lambda \geq 420$  nm), con una relación de catalizador de 0.5 g/L. Del mismo modo, se estudió la estabilidad de los catalizadores al reutilizarlos por cuatro ciclos, encontrando que la eficiencia de adsorción y degradación disminuyó.

Posteriormente, Gao *et al.* (2018) sintetizaron materiales basados en TiO<sub>2</sub>, polipirrol y polianilina. Estos se evaluaron en la degradación de 10 ppm de rodamina B y NM usando luz solar simulada (xenón, 500 W), con una relación de catalizador de 1 g/L. El material con mayor actividad fotocatalítica degradó aproximadamente el 99% del colorante y, después de tres ciclos reutilizándolo, mantuvo su eficiencia. Se identificaron las principales especies reactivas, donde los  $h^+$  tuvieron mayor efecto para degradar el NM; para la rodamina B, los radicales O<sub>2</sub><sup>•-</sup> fueron los principales causantes de su degradación.

Por otro lado, Krehula *et al.* (2019) sintetizaron un material híbrido basado en polipirrol/TiO<sub>2</sub> con bandas de absorción en 480 y 750 nm. El material fue evaluado en la degradación de 30 ppm de rojo 45 usando luz UV ( $\lambda = 315-400$  nm) y luz visible con un simulador solar (450 W). En todos los experimentos usando luz visible, los materiales lograron degradar un mayor porcentaje del contaminante, en comparación con la alcanzada por los materiales intrínsecos.

En ese sentido, polímeros conjugados como semiconductores orgánicos han sido ampliamente estudiados; particularmente, compuestos derivados del tiofeno, como el politiofeno u oligotiofenos (polímeros de tiofeno de cadena corta), han tenido aplicaciones como sensores ópticos, diodos emisores de luz, displays o celdas solares (Kianička *et al.*, 2019).

### 2.2.2 Fotocatálisis con politiofeno

Para los procesos de fotocatálisis, Song *et al.* (2007) sensibilizaron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando poli-(fluoreno cotiofeno), para evaluarlo en la degradación de fenol y rodamina B. El material fue activo a  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , por lo que la eficiencia en la degradación aumentó. Los investigadores reportaron que el sensibilizador interactuó directamente con el contaminante hasta degradarlo, es decir, funcionaron como  $h^+$  después de transferir sus  $e^-$  a la BC del  $\text{TiO}_2$ . Así, dichos portadores de carga fueron las principales especies reactivas y no los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .

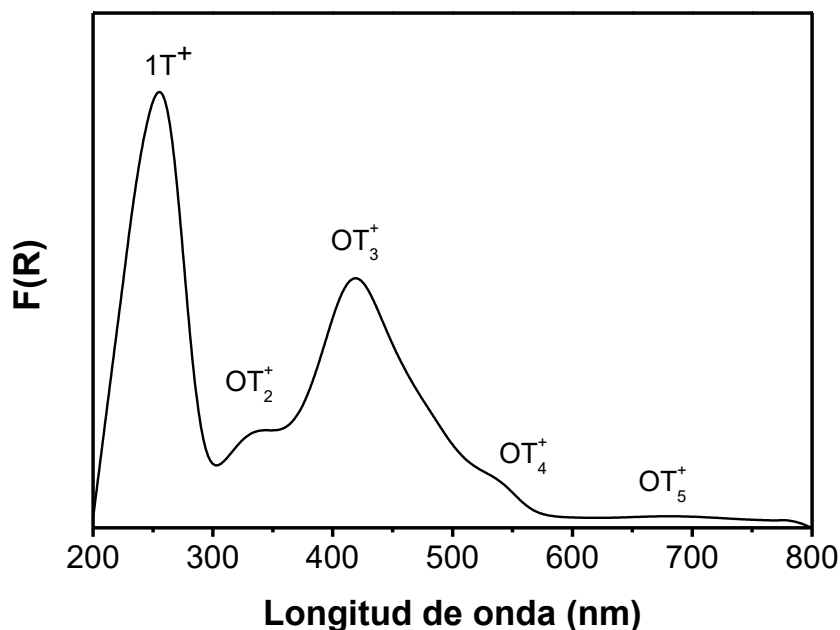
Por otro lado, Zhang *et al.* (2015) sensibilizaron  $\text{TiO}_2$  comercial poli(3-hexiltiofeno), activo a  $\lambda = 450 \text{ nm}$ . Este se evaluó en la degradación de 10 ppm de NM usando luz visible (tungsteno, 500 W,  $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ ). Se reportó que el fotocatalizador intrínseco degradó aproximadamente el 8.8% del colorante a los 360 minutos y los materiales sensibilizados, aproximadamente el 90.6%, a los 150 minutos de reacción. En estos experimentos, la velocidad aparente de reacción del material sensibilizado fue sesenta veces mayor, en comparación con el  $\text{TiO}_2$  comercial.

Por su parte, Moosvi *et al.* (2017) sintetizaron materiales basados en complejos de Fe dopados con polipirrol ( $E_g = 2.35 \text{ eV}$ ) y politiofeno ( $E_g = 2.6 \text{ eV}$ ). Los materiales se evaluaron en la degradación de 50 ppm de NM usando luz visible (mercurio/xenón, 470 W), con una relación de catalizador de 2 g/L. Los materiales con el polipirrol degradaron el 100% de NM a los 100 minutos de reacción, mientras que los basados en politiofeno, el 80% a los 120 minutos.

Adicionalmente, Chandra *et al.* (2017) sintetizaron materiales basados en politiofeno soportado en  $\text{Sn-TiO}_2$  ( $E_g = 2.70 \text{ eV}$ ). Estos se evaluaron en la degradación de 25 ppm rojo congo usando luz visible (mercurio, 400 W,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ), con una relación de catalizador de 0.75 g/L. Chandra *et al.* reportaron que los materiales en

presencia de politiofeno adsorbieron del 10 al 35% del colorante en oscuridad. En presencia de luz, los materiales degradaron aproximadamente el 95% del contaminante, donde la carga %p/p de politiofeno fue importante.

Posteriormente, Suárez-Méndez (2018) sintetizó un material basado en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  soportadas en HY y propuso los  $\text{OT}_n^+$  como posibles sensibilizadores, ya que estos poseen estabilidad mecánica y química. La parte orgánica se identificó en la mayor parte del espectro de luz UV-Vis (Figura 2) y, de este modo, se dejó en evidencia su posible fotoactividad. Por su parte, los  $\text{OT}_n^+$  se formaron únicamente dentro de los poros de la HY, debido a la interacción entre el monómero de tiofeno y el sitio ácido de Brönsted.



**Figura 2.** Espectro UV-Vis del  $\text{OT}_n^+/\text{HY}$  (Suárez-Méndez, 2018).

Las bandas de absorción presentes en 260, 333, 420, 540 y 670 nm, se asignaron a especies desde el monómero de tiofeno protonado hasta el pentámero protonado. A pesar de que el material presentó algunas características que indican que podría

funcionar en alguna aplicación fotoquímica, este aún no se evalúa en algún proceso. En ese sentido, se pensó que podría ser empleado como parte de una celda solar, en la producción fotocatalítica de hidrógeno o en la degradación de contaminantes orgánicos en fase líquida. Esta última aplicación se abordará utilizando el NM como contaminante modelo.

En ese sentido, la evaluación de la fotoactividad de los  $OT_n^+$  como posibles sensibilizadores de  $TiO_2$  dará como resultado si estos cumplen con su fin, es decir, hacer activo al material en luz visible que, de ser así, aún persiste la interrogante de cómo están relacionados con el  $TiO_2$ .

Lo anterior puede responderse proponiendo el mecanismo de activación, que tiene como objetivo explicar el funcionamiento y la contribución de cada parte del sistema  $TiO_2$ - $OT_n^+$ /HY. Para elaborarlo, se requieren algunas propiedades de la parte orgánica, tales como: sus energías de excitación y las posiciones energéticas de sus bandas, en concreto, la del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) y la del desocupado de menor energía (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*), análogas a la BV y BC del  $TiO_2$ .

Las propiedades necesarias, derivadas de sus características electrónicas, pueden obtenerse experimentalmente (Abdi *et al.*, 2019; Lai *et al.*, 2018; Raza *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2018; Yuan *et al.*, 2019); sin embargo, el sistema es complejo, ya que posee los  $OT_n^+$  y otras especies que se forman dentro del sistema  $TiO_2$ /HY durante la síntesis del material (Suárez-Méndez, 2018). En ese sentido, una alternativa a la experimentación son los cálculos teóricos empleando herramientas de la QC. Con ello, se puede obtener la información requerida de cada  $OT_n^+$ .

## 2.3 Enfoque teórico computacional

Entre las aplicaciones de la QC para determinar las propiedades de interés se encuentra la de Pastore *et al.* (2010), quienes determinaron la posición energética de las bandas a través de los potenciales de oxidación, de cromóforos orgánicos basados en trifenilamina por Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) y TFD Dependiente del Tiempo (TFD-DT). La metodología consistió en estimar el potencial de oxidación en el estado fundamental (GSOP, *ground state oxidation potential*), relacionado con el HOMO, y el del estado excitado (ESOP, *excited state oxidation potential*), relacionado con el LUMO. Para este último se requirió la energía de excitación de los cromóforos.

Adicionalmente, la metodología anterior se ha utilizado para proponer mecanismos de activación de TiO<sub>2</sub> sensibilizado con colorantes y con estos resultados se han podido extender las posibles aplicaciones de los materiales (Daoudi *et al.*, 2019; Dutta *et al.*, 2020; Pratik *et al.*, 2013).

Por otro lado, Méndez-Hernández *et al.* (2013) reportaron una relación lineal entre la posición energética del HOMO y el LUMO, estimados por TFD, con los potenciales de oxidación experimentales de distintos hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase gas y líquida (acetonitrilo como solvente), demostrando que los resultados teóricos se ajustaron adecuadamente a los resultados experimentales para la estimación de los potenciales de oxidación.

Por su parte, Sun y Autschbach (2014), determinaron los potenciales de oxidación a través de distintas aproximaciones, que consistieron en estimar el potencial de ionización, la afinidad electrónica, el HOMO y el LUMO, para el politiofeno, poli-3,4-etilendioxitiofeno y polifurano empleando TFD. En algunos sistemas, se encontró que la posición del LUMO, tomado de los valores propios de los orbitales, no coincide con los resultados experimentales, ya que su valor dependió fuertemente del nivel de

cálculo empleado. Por lo tanto, se recomendó que el análisis debe realizarse empleando un método con mayor rigurosidad, por ejemplo, por GSOP y ESOP.

### 2.3.1 Estudios teóricos para el tiofeno

Particularmente, los estudios teóricos para el monómero de la molécula de interés se han centrado en analizar su craqueo y algunas propiedades aromáticas y electrónicas. Por ejemplo, Li *et al.* (2008) analizaron el craqueo de tiofeno en HY por TFD al nivel de cálculo B3LYP/6-311G(*d,p*) en fase gas. La investigación corroboró la formación de productos derivados del tiofeno previamente identificados experimentalmente. Además, se encontró que la interacción entre el sitio ácido de la HY con el carbono- $\alpha$  ( $C_\alpha$ ) del tiofeno se favoreció por 21.5 kcal/mol en comparación con la interacción en el átomo de S.

Por otro lado, Camarada *et al.* (2011) estimaron los potenciales de oxidación y las energías de excitación de  $\alpha$ -oligotiofenos ( $OT_n$ ) de 2 a 6 anillos por TFD al nivel de cálculo B3LYP/6-311G(*d,p*) en fase gas, diclorometano y acetonitrilo. Para todos los casos se obtuvo un valor de  $E_g < 3.0$  eV, correspondiente al espectro de luz visible, sin embargo, el funcional B3LYP subestimó la posición energética del HOMO y el LUMO por 0.2-0.3 eV.

Por su parte, Sun *et al.* (2016) estudiaron el craqueo de tiofeno en HY por métodos de Mecánica Cuántica/Mecánica Molecular (MC/MM) en fase gas. El sitio ácido y los reactantes se optimizaron por TFD al nivel de cálculo M06-2X/6-31G(*d,p*). Se reportó que la protonación y posterior oligomerización del tiofeno en el átomo de  $C_\alpha$  se favoreció ( $\Delta G^\ddagger = 14.22$  kcal/mol), en comparación con el craqueo de tiofeno por la interacción entre el sitio ácido y el átomo de S ( $\Delta G^\ddagger = 85.41$  kcal/mol).

Adicionalmente, Valencia *et al.* (2016) analizaron estructuras planas de  $\text{OT}_n^+$  protonadas en el  $\text{C}_\alpha$  por TFD y TFD-DT al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(*d,p*) en fase gas. Se reportó que las bandas de absorción se aproximaron adecuadamente a las experimentales. Así mismo, se estimó que la barrera energética para protonar el tiofeno es de 1.19 kcal/mol en un modelo de zeolita ZSM-5. Finalmente, se sugirió que la carga positiva de los oligómeros se encuentra deslocalizada en el anillo donde se llevó a cabo la protonación.

Guo *et al.* (2018) analizaron el craqueo de tiofeno en distintas zeolitas protónicas (MCM-22, Beta, ZSM-5 y faujasita) por métodos de MC/MM en fase gas a 400 °C. El sitio ácido, el tiofeno y sus derivados se optimizaron por TFD al nivel de cálculo M06-2X/6-31G(*d,p*). Se reportó que la adsorción de tiofeno ocurrió con un requerimiento energético de 10 kcal/mol y se estimó que la barrera energética para protonar el tiofeno en el  $\text{C}_\alpha$  es de 19.27 kcal/mol, mientras que para romper el anillo de tiofeno es de 84.62 kcal/mol. De este modo, se deja en evidencia que es posible determinar las propiedades de interés por métodos teóricos. Una vez estimadas, es necesario relacionarlas con las del  $\text{TiO}_2$ , particularmente, con la posición energética de sus bandas, BV y BC.

En ese sentido, el potencial de la BV tiene un valor relativo al electrodo normal de hidrógeno (ENH) de 2.7 V y la BC de -0.5 V (Hoffmann *et al.*, 1995; Robertson, 1996). Cabe recordar que el proceso de sensibilización ocurre solo si los potenciales de oxidación de los  $\text{OT}_n^+$  adquieren valores más negativos que la BC del  $\text{TiO}_2$ , es decir, potenciales menores a -0.5 V (Wang *et al.*, 2013; Kang *et al.*, 2019).

Finalmente, se presenta un material con características apropiadas para ser evaluado en algún proceso fotoquímico, donde es necesario corroborar si los  $\text{OT}_n^+$  presentan propiedades como sensibilizadores que hagan fotoactivo al  $\text{TiO}_2$  en luz visible.

## 2.4 Planteamiento del problema

El  $\text{TiO}_2$  ha sido un fotocatalizador ampliamente utilizado, no obstante, se limita a ser activo únicamente en el espectro de luz UV. En ese sentido, existen distintas propuestas para mejorar el rango de fotorespuesta del  $\text{TiO}_2$  hacia el espectro de luz visible utilizando colorantes orgánicos, no obstante, estos deben poseer ciertas propiedades electrónicas para que el proceso de sensibilización ocurra.

Así, los  $\text{OT}_n^+$  se han propuesto como posibles sensibilizadores de nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{HY}$ , sin embargo, el material no ha sido evaluado en algún proceso, por ejemplo, como fotocatalizador; por consecuencia, se desconoce su desempeño y estabilidad, así como las propiedades que indiquen que los  $\text{OT}_n^+$  cumplen su fin.

## 2.5 Justificación

La evaluación fotocatalítica del material híbrido basado en nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  y  $\text{OT}_n^+$  en la degradación de NM usando luz visible, permiten aplicar el material por primera vez, corroborando que los  $\text{OT}_n^+$  funcionan como sensibilizadores al aumentar la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  con un requerimiento energético menor, correspondiente al espectro de luz visible. Adicionalmente, el estudio permite identificar los pasos fundamentales en el proceso fotoquímico, como la interacción entre el sensibilizador y el  $\text{TiO}_2$ , y la identificación de las principales especies reactivas involucradas en la degradación del contaminante modelo, para explicar el funcionamiento del material.

## 2.6 Hipótesis

Los  $\alpha$ -oligotiofenos protonados presentan propiedades sensibilizantes y hacen fotoactivo al  $\text{TiO}_2$  soportado en zeolita Y protónica en luz visible, mejorando en un 50% la degradación fotocatalítica de naranja de metilo en comparación con los materiales  $\text{TiO}_2$  soportados en zeolita Y protónica sin sensibilizar.

## 2.7 Objetivos

### 2.7.1 Objetivo general

Evaluar la fotoactividad de los  $\alpha$ -oligotiofenos protonados como sensibilizadores de  $\text{TiO}_2$  soportado en zeolita Y protónica en la degradación de naranja de metilo usando luz visible, y la estimación de sus propiedades electrónicas desde el punto de vista teórico.

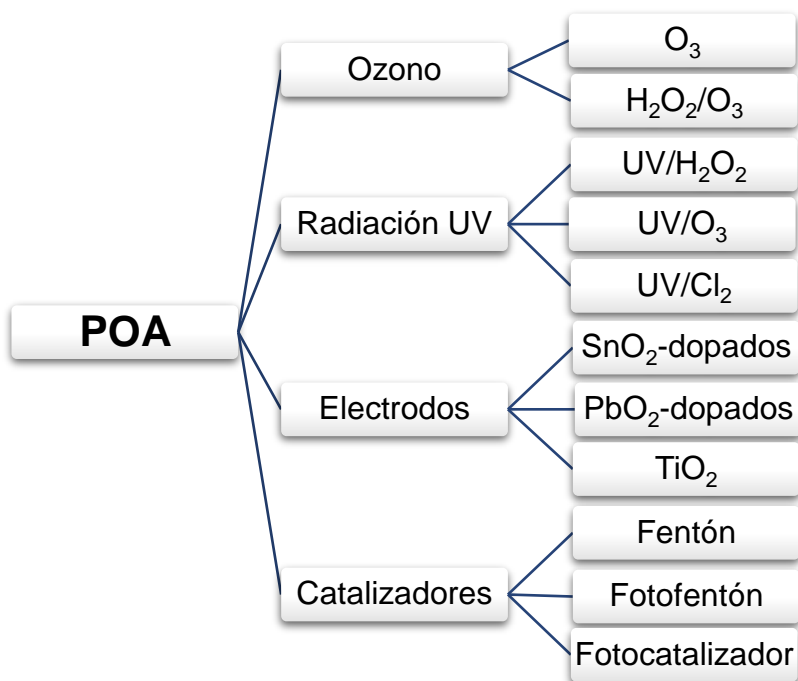
### 2.7.2 Objetivos específicos

1. Aplicar el  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  en la degradación de naranja de metilo utilizando luz visible para analizar su desempeño como fotocatalizador.
2. Hacer uso de distintos agentes de sacrificio en la degradación de naranja de metilo utilizando luz visible para identificar las principales especies reactivas.
3. Emplear la Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo para estimar las propiedades electrónicas de los  $\alpha$ -oligotiofenos protonados.
4. Proponer un mecanismo de activación del  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  para explicar su comportamiento utilizando luz visible.

### 3. Marco teórico

#### 3.1 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) surgen como una medida para eliminar trazas de contaminantes orgánicos que se han detectado en los efluentes, mismos que no pudieron ser eliminados por los tratamientos físicos o biológicos convencionales. En general, los POA se refieren a la generación de especies transitorias, por ejemplo, radicales que poseen la capacidad de oxidar o reducir moléculas orgánicas, es decir, degradarlas (Glaze y Kang, 1989). Actualmente, existen distintos métodos para generar las especies transitorias con el objetivo de eliminar contaminantes orgánicos, algunos de estos se ejemplifican en la Figura 3 (Miklos *et al.*, 2018).



**Figura 3.** Clasificación de los POA de acuerdo con el material empleado.

## 3.2 Fotocatálisis heterogénea

Particularmente, en los procesos fotocatalíticos se aprovechan las interacciones de los materiales semiconductores con los fotones para la generación de radicales. El proceso típico de fotocatálisis consiste en la absorción de luz ( $h\nu \geq E_g$ ) por el semiconductor para generar pares  $e^-$  y  $h^+$ , posteriormente existe una difusión de estos portadores de carga hacia la superficie del semiconductor y, finalmente, ocurren reacciones en la superficie para la formación de especies reactivas del oxígeno. Si los portadores de carga no reaccionan, se lleva a cabo el proceso de recombinación, el cual es un limitante en los procesos de degradación (Hunge y Yadav, 2018).

### 3.2.1 Parámetros que afectan el proceso fotocatalítico

Los distintos parámetros que afectan el desempeño de un proceso fotocatalítico durante la degradación de contaminantes se presentan a continuación.

#### 3.2.1.1 Efecto de la relación de catalizador

Cuando se trabaja con relaciones bajas de catalizador ( $< 0.05$  g/L), la tasa total de reacción está controlada por un régimen cinético, el cual es directamente proporcional a la concentración de catalizador. Para concentraciones altas ( $0.05$ - $2$  g/L), comúnmente utilizadas, la tasa de reacción depende de distintos factores como: i) la transferencia de masa externa; ii) la aglomeración del catalizador; y iii) la transmisión de luz hacia los materiales (Sharma, 2015).

En cada configuración de reactor fotocatalítico, existe un óptimo en la masa del catalizador; cuando se supera ese límite, una fracción de su superficie queda inviable debido a la limitación en la transmisión de luz y la adsorción del contaminante.

### 3.2.1.2 Efecto de la concentración inicial del contaminante

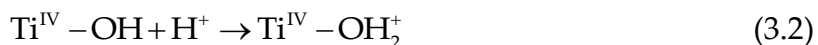
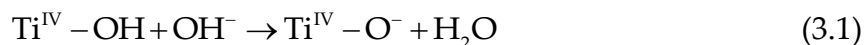
En fotocátalisis, la velocidad de reacción decrece al aumentar la concentración inicial del contaminante, esto puede deberse a factores como: i) la saturación de los sitios de adsorción en el catalizador; ii) la generación de portadores de carga que se convierte en el paso limitante en la reacción, por lo que la velocidad aumenta lentamente con la concentración; y iii) la abundante cantidad de especies intermediarias que compiten con el contaminante inicial (Carp *et al.*, 2004).

### 3.2.1.3 Efecto de la temperatura

La temperatura en los sistemas de reacción fotocatalíticos impactan inversamente en la movilidad de los pares  $e^-$  y  $h^+$ , es decir, al elevar la temperatura la movilidad disminuye y, por consecuencia, existe mayor probabilidad de que exista un proceso de recombinación (Coropceanu *et al.*, 2007). Aunado a lo anterior, la adsorción de los contaminantes en la superficie del catalizador se dificulta.

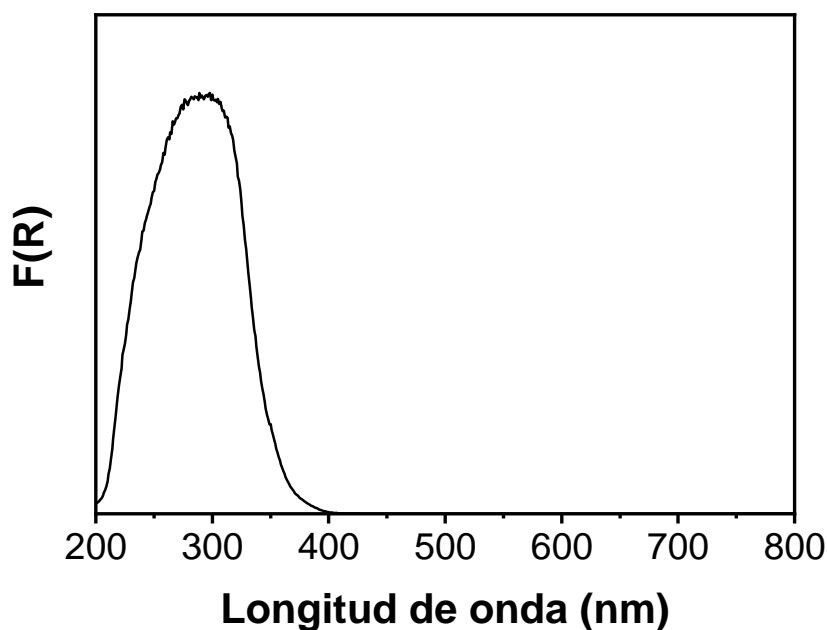
### 3.2.1.4 Efecto del pH

El pH afecta directamente a la carga de la superficie del catalizador. Por ejemplo, en el caso del  $\text{TiO}_2$ , su superficie en medio básico presenta una naturaleza aniónica (ecuación 3.1) que mejora la adsorción de contaminantes de naturaleza catiónica. En contraste, para medios ácidos (ecuación 3.2), se favorece la adsorción de contaminantes de naturaleza aniónica. Así mismo, el pH modifica las propiedades electrónicas de los semiconductores, tales como el valor de los potenciales de oxidación (Sharma, 2015).



### 3.2.2 Dióxido de titanio

El  $\text{TiO}_2$  o titania, es un semiconductor tipo  $n$  indirecto presente en tres fases cristalinas: brookita ( $E_g = 3.1$  eV), rutilo ( $E_g = 3.0$  eV) y anatasa ( $E_g = 3.2$  eV). Este material absorbe únicamente luz UV (Figura 4); sin embargo, ha sido ampliamente estudiado por sus características, tales como baja selectividad y bajo costo (Athanasakou *et al.*, 2018). A pesar de que la estructura anatasa requiere mayor energía para ser fotoactivo, su desempeño es mayor en comparación con el de la fase rutilo, debido a sus diferencias estructurales (Sakthivel *et al.*, 2006).



**Figura 4.** Espectro UV-Vis del  $\text{TiO}_2$  (Suárez-Méndez, 2018).

#### 3.2.2.1 Potenciales de oxidación del $\text{TiO}_2$

Por la posición del potencial de la BC ( $-0.5$  V *vs.* ENH) y la BV ( $2.7$  V *vs.* ENH), el  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa tiene la capacidad de oxidar moléculas como el ion  $\text{OH}^-$  ( $2.33$  V *vs.* ENH) y reducir  $\text{O}_2$  ( $-0.33$  V *vs.* ENH) o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0.32$  V *vs.* ENH). Por su parte, la fase rutilo

no puede reducir  $O_2$  por la posición de su BC (-0.3 V *vs.* ENH) (Hoffmann *et al.*, 1995; Robertson, 1996).

El mecanismo de activación para el  $TiO_2$  es similar a cualquier semiconductor intrínseco, el cual consiste en la excitación del material con luz de  $h\nu \geq E_g$  para generar los portadores de carga que, eventualmente, formarán radicales para degradar los contaminantes.

### 3.2.3 Sensibilizadores

En términos generales, los sensibilizadores son compuestos (comúnmente moléculas orgánicas) que funcionan como alternativas para extender el rango de fotorespuesta de los fotocatalizadores hacia el espectro de luz visible ( $\lambda > 400$  nm).

El mecanismo fotoquímico de sensibilización se basa en absorber un fotón de energía adecuada (principalmente de luz visible) para pasar de un estado fundamental a uno excitado. Posteriormente, el sensibilizador promueve un  $e^-$  desde el HOMO hacia el LUMO y este se transfiere desde el LUMO hacia la BC (tipo I) o bien, el  $e^-$  desde el HOMO va hacia la BC (tipo II) (Ortiz-Bustos *et al.*, 2021). Finalmente, para mantener la estabilidad fotoquímica del material, el sensibilizador debe regenerarse, por ejemplo, mediante una especie donadora de  $e^-$ , comúnmente  $H_2O$  (Meichtry y Rodríguez, 2018).

Por otro lado, para que una molécula se considere como sensibilizador, esta debe cumplir con las siguientes características: i) bandas de absorción en el espectro de luz visible; ii) ser fotoquímicamente estable; y iii) el potencial relacionado con su LUMO debe ser menor al de la BC del  $TiO_2$  (Wang *et al.*, 2013; Kang *et al.*, 2019). En ese sentido, las propiedades electrónicas de los sensibilizadores resultan importantes y se mejoran al emplear semiconductores orgánicos (Chowdhury *et al.*, 2005; Muktha *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010).

### 3.3 Química Computacional

La QC se refiere al uso de métodos, que abarcan distintas ramas de la Física como Mecánica Cuántica y Mecánica Estadística, así como Matemáticas e Informática, para resolver problemas químicos. Uno de los objetivos de la QC es obtener información que es, hasta cierto punto, compleja o imposible de adquirir por métodos experimentales (Foresman y Frisch, 1996).

En ese sentido, para la descripción de los sistemas químicos, la QC utiliza métodos de campo de fuerzas, basados en las leyes de Mecánica Clásica, o métodos de estructura electrónica, basados en los postulados de la Mecánica Cuántica.

#### 3.3.1 Métodos de campo de fuerzas

Los métodos de campo de fuerzas no consideran el efecto de los  $e^-$ ; se basan en modelos simples de la Mecánica Clásica, haciendo que el costo computacional sea relativamente bajo, de tal manera que funcionan para sistemas de muchos átomos (Foresman y Frisch, 1996).

Estos métodos consideran que la energía total del sistema ( $E_T$ ) está representada por la ecuación 3.3, donde  $E_{str}$  es la energía de tensión de enlace,  $E_{ang}$  la energía del ángulo de enlace,  $E_{tor}$  es la energía torsional,  $E_{vdw}$  es la energía de van der Waals,  $E_{oop}$  es la energía de enlace fuera del plano,  $E_{ele}$  es la energía electrostática, entre otros términos.

$$E_T = E_{str} + E_{ang} + E_{tor} + E_{vdw} + E_{oop} + E_{ele} + \dots \quad (3.3)$$

### 3.3.2 Métodos de estructura electrónica

A diferencia de los métodos de campo de fuerzas, los métodos de estructura electrónica consideran que la energía electrónica ( $E$ ) está descrita por la ecuación de Schrödinger (ecuación 3.4), donde  $H$  representa al operador hamiltoniano,  $\Psi$  es la función de onda (la cual contiene toda la información del sistema),  $\mathbf{R}$  son las coordenadas del núcleo y  $\mathbf{r}$  son las coordenadas de los  $e^-$  (Zettili, 2003).

$$H\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

Los métodos de estructura electrónica desprecian el movimiento de los núcleos para solucionar únicamente el problema de los  $e^-$ , esta consideración se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer (Mueller, 2007; Zettili, 2003). No obstante, la ecuación de Schrödinger solo tiene solución exacta para el átomo de hidrógeno, por lo que, se han creado distintas aproximaciones para resolver sistemas más grandes.

Entre las aproximaciones para resolver la ecuación 3.4, se encuentran: i) métodos *ab initio*, que utilizan principios puramente teóricos; ii) métodos semiempíricos, que emplean parámetros experimentales; y iii) métodos de TFD, que utilizan la densidad electrónica ( $\rho(\mathbf{r})$ ) para determinar la  $E$  (Foresman y Frisch, 1996; Hohenberg y Kohn, 1964).

### 3.4 Teoría de Funcionales de la Densidad

La TFD hace posible determinar la  $E$  de una molécula a partir de su  $\rho(\mathbf{r})$ , en lugar de su  $\Psi$ , gracias a los postulados de Hohenberg y Kohn (1964) y de Kohn-Sham (1965); su precisión es similar a los métodos *ab initio*, pero con menor costo computacional. En TFD, la  $E$  se determina con ayuda de parámetros interactuantes (repulsión coulombiana) y parámetros no interactuantes (funcional de intercambio y correlación). Así, existen un conjunto de funcionales de intercambio y correlación que difieren en sus aproximaciones y desarrollos.

#### 3.4.1 Funcional M06-2X

El funcional M06-2X, desarrollado por Zhao y Truhlar (2008), es un funcional híbrido del tipo hiper-GGA, es decir, incorpora la energía cinética y una parte de intercambio exacto de la teoría de Hartree-Fock. Este funcional ha sido ampliamente utilizado para estimar datos termodinámicos, cinéticos e interacciones de largo alcance.

El funcional posee una carga de Hartree-Fock del 54%, reduciendo la sobreestimación de la deslocalización electrónica y mostrando un comportamiento adecuado para el cálculo de geometrías de sistemas conjugados (Ortiz-Bustos *et al.*, 2021). Aunado a lo anterior, M06-2X ha dado excelentes resultados en comparación con los datos reportados experimentalmente para OT<sub>n</sub> (Camarada *et al.*, 2011; Kowalczyk *et al.*, 2019). Por lo anterior, este funcional fue seleccionado para estimar las propiedades electrónicas de los OT<sub>n</sub><sup>+</sup>.

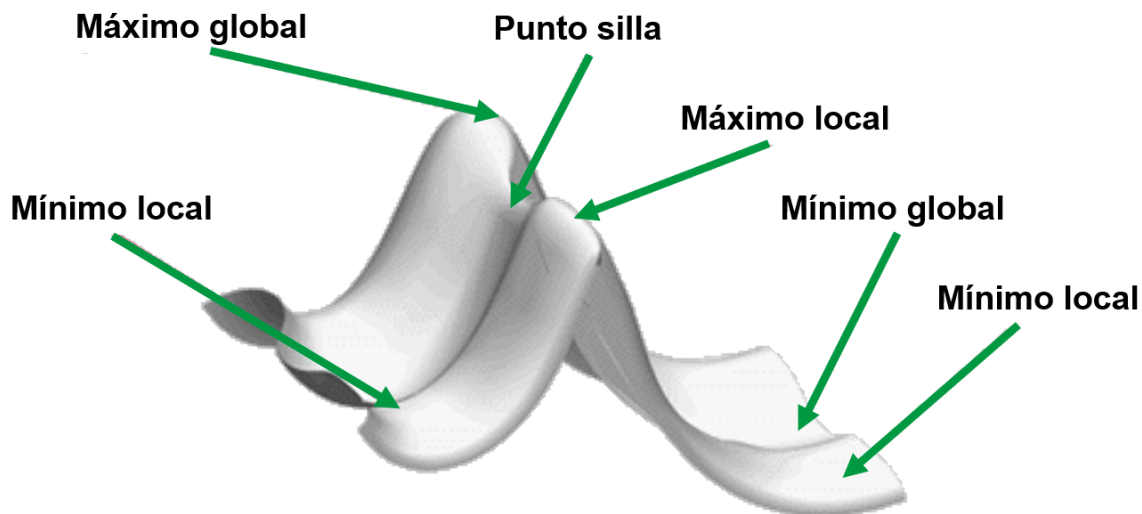
### 3.4.2 Conjunto de funciones base

El conjunto de funciones de base se define como una colección de funciones matemáticas usadas para construir la  $\Psi$  de un sistema molecular y se puede interpretar como la restricción de cada  $e^-$  a una región particular del espacio. En cada función de base existe una combinación lineal de varias funciones del tipo Gaussianas (GTO, *Gaussian type orbital*) o del tipo Slater (STO, *Slater type orbital*) (Foresman y Frisch, 1996).

Particularmente, el conjunto de funciones base doble zeta, 6-31+G( $d,p$ ), desarrollado por Pople *et al.* (Ditchfield *et al.*, 1971) consiste en tres funciones primitivas GTO y dos funciones de base para representar los orbitales de valencia, el primero compuesto por la combinación de dos funciones, conocidas como primitivas, y el segundo, por una. Así mismo, para átomos pesados (no átomos de hidrógeno) se añade una función difusa y una de polarización, así como una función de polarización para átomos de hidrógeno; esto con el objetivo de mejorar la descripción electrónica.

### 3.4.3 Optimización de geometrías

El objetivo de la optimización de geometría es el localizar un mínimo sobre la superficie de energía potencial (Figura 5), correspondiente a la estructura de equilibrio de un sistema molecular. Como en cualquier método de minimización, se pueden obtener mínimos locales o globales, en donde distintos mínimos locales corresponden a distintos isómeros conformacionales (Foresman y Frisch, 1996).



**Figura 5.** Representación de la superficie de energía potencial  
(Foresman y Frisch, 1996).

En cada sistema molecular, es importante conocer su carga y su multiplicidad, por ejemplo, los sistemas  $OT_n^+$ , en el estado fundamental, tienen una carga de +1, ya que se encuentran protonados, con una multiplicidad singulete, que significa que todos los espines de todos sus electrones se encuentran apareados.

#### 3.4.4 Cálculo de frecuencias

Una vez completado el proceso de optimización, se debe asegurar de que esta se trata de una estructura de mínima energía; esto se logra a través del cálculo de frecuencias a partir de la geometría optimizada. En ese sentido, si la estructura no posee frecuencias imaginarias, se trata de un mínimo sobre la superficie de energía potencial; si la estructura presenta una frecuencia imaginaria ( $> 100i \text{ cm}^{-1}$ ), se trata de un estado de transición (Foresman y Frisch, 1996).

El cálculo de frecuencias toma en cuenta las vibraciones nucleares de los sistemas en sus estados de equilibrio, donde se puede obtener información como: el

espectro IR o Raman, la corrección de la energía de punto cero (ZPE, *zero-point energy*), propiedades termodinámicas como la entalpía, la entropía, la energía libre, la capacidad calorífica a volumen constante, entre otras (Foresman y Frisch, 1996).

### 3.4.5 Efecto del solvente

Para incluir el efecto del solvente, es posible usar métodos de solvatación empleando modelos continuos o implícitos. Estos se caracterizan por: i) un medio uniforme caracterizado por su constante dieléctrica; ii) una solución diluida (el soluto es una simple molécula en el medio); y iii) el soluto se encuentra dentro de una cavidad vacía entre el solvente (Foresman y Frisch, 1996).

Particularmente, en el modelo de solvatación basado en la densidad (SMD, *solvation model based on density*) (Marenich *et al.*, 2009) la  $\rho(\mathbf{r})$  se utiliza para definir cargas atómicas parciales. Esta separa la energía de solvatación en la contribución electrostática, y la contribución de la cavidad, dispersión y estructura del solvente. Por ello, este modelo es generalmente utilizado para determinar energías de solvatación y analizar la termoquímica en solución. En este trabajo, se empleó para añadir el efecto del agua en los cálculos para los OT<sub>n</sub><sup>+</sup>, ya que el proceso de degradación de NM ocurre en dicho medio.

### 3.5 Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo

Mientras que con TFD se pueden realizar cálculos para obtener información de los sistemas moleculares en su estado fundamental, la TFD-DT permite estudiar excitaciones electrónicas, usualmente provocadas por la interacción entre luz y materia.

Con TFD-DT es posible determinar propiedades como espectros de absorción y emisión, y energías de excitación adiabáticas y verticales; en la excitación adiabática se consideran los cambios en la geometría del estado excitado, pues el sistema se encuentra sobre la misma superficie de energía potencial, y en la excitación vertical se desprecian los cambios estructurales (Adamo y Jacquemin, 2013).

La multiplicidad en TFD-DT también resulta importante, para los estados excitados singuletes ( $S_N$ , para el  $n$ -ésimo estado excitado), en donde todos los espines electrónicos se encuentran apareados; para los estados excitados tripletes ( $T_N$ , para el  $n$ -ésimo estado excitado), de menor energía que los singuletes, los electrones poseen espines paralelos. Por ejemplo, para los  $OT_n^+$ , estos podrían ir desde su estado fundamental singulete ( $S_0$ ) a su estado excitado  $S_N$  ( $S_0 \rightarrow S_N$ ) o de un estado fundamental triplete ( $T_0$ ) a uno excitado  $T_N$  ( $T_0 \rightarrow T_N$ ). Así mismo, la fuerza de oscilador ( $f$ ) hace referencia a la probabilidad de encontrar al sistema en un estado excitado y está relacionado con la intensidad de la banda de absorción.

#### 3.5.1 Análisis de población con orbitales de transición natural

En el análisis por TFD-DFT existen una serie de coeficientes que indican la contribución de cada orbital molecular en cada estado excitado ( $S_N$  o  $T_N$ ). En algunos casos, estos se encuentran mezclados, por lo que la interpretación de los orbitales involucrados en la excitación resulta compleja (Martin, 2003).

En ese sentido, el análisis de población con orbitales de transición natural (NTO, *natural transition orbitals*) es un método que revela la verdadera contribución de los orbitales moleculares en la excitación de un sistema a través del análisis de sus valores propios (Martin, 2003). Los NTO permiten localizar las zonas electrodonadoras y electroceptoras de una molécula a partir de una interpretación  $e^-$  y  $h^+$  representadas en isosuperficies, donde el flujo de carga en el estado excitado tenderá a ir desde la parte donadora hacia la parte aceptora.

Así, para el caso de sensibilizadores, las regiones deben estar separadas para disminuir la probabilidad de que ocurra el proceso de recombinación, el cual consiste en la unión de los pares  $e^-$  y  $h^+$  que, al ocurrir, la degradación de contaminantes no se podrá llevar a cabo, de tal manera que la recombinación se considera una limitante en los procesos fotoquímicos.

## 4. Metodología

Esta sección se divide en dos partes, en la primera se describen los procedimientos experimentales para el análisis del desempeño fotocatalítico del material y la identificación de las principales especies reactivas. En la segunda, se describe la metodología empleada por QC para estimar las propiedades electrónicas de los  $\text{OT}_n^+$ .

### 4.1 Parte experimental

#### 4.1.1 Análisis del desempeño fotocatalítico del $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$

Se sintetizaron los materiales  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  por el método sol-gel (Xu y Langford, 1997) y, a partir de vapores de tiofeno (99% Aldrich), se formaron los  $\text{OT}_n^+$  (Suárez-Méndez, 2018). Estos se evaluaron en la degradación de NM usando luz visible de  $\lambda_{\text{máx}} = 565 \text{ nm}$  (xenón, 35W), a una temperatura de  $32.2 \pm 0.13 \text{ }^\circ\text{C}$  y un pH de  $5.0 \pm 0.5$ . El espectro de emisión de las lámparas utilizadas se presenta en la Figura 6.

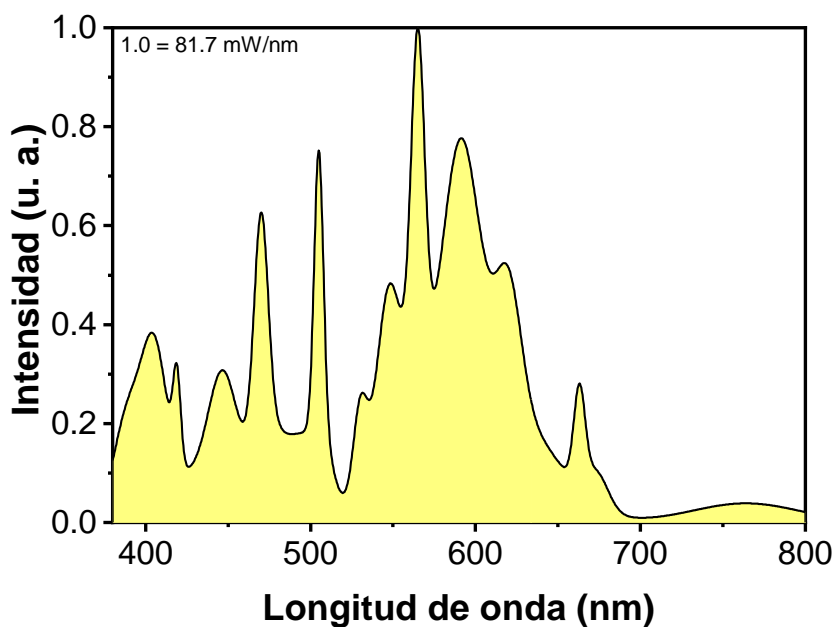
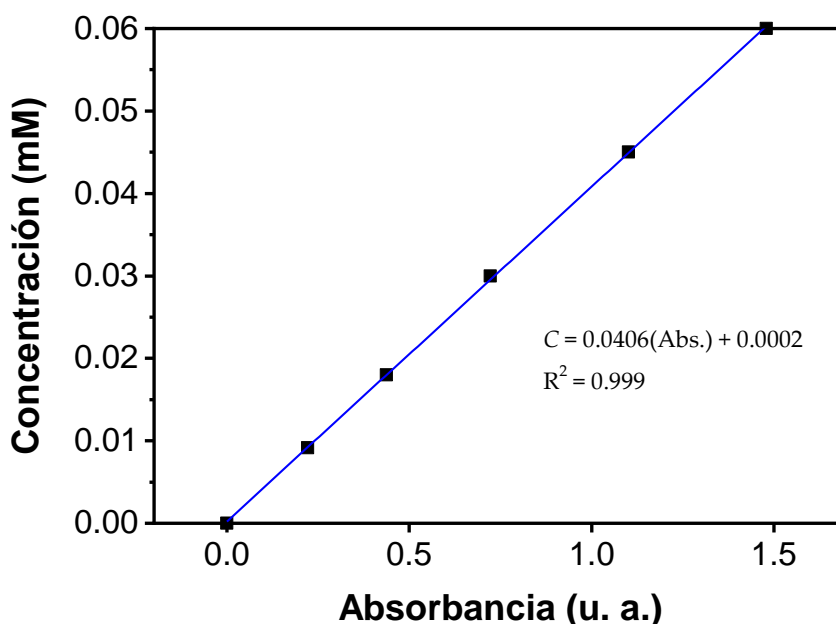


Figura 6. Espectro de emisión de las lámparas de xenón.

El volumen de la solución fue de 100 mL con una relación de catalizador de 1 g/L. Los experimentos consistieron en agitar cada material durante 30 minutos en oscuridad, para alcanzar la adsorción de equilibrio; posteriormente, se encendieron las lámparas durante 360 minutos.

Los materiales no sensibilizados ( $\text{TiO}_2/\text{HY}$ ) y el fotocatalizador comercial Degussa P25 (DP25) (Aeroxide® P25,  $\geq 99.5\%$ ) se utilizaron como blancos para comparar la fotoactividad de los materiales sensibilizados ( $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ ) en la degradación de  $9.16 \times 10^{-3}$  mM de NM.

La comparación de la fotoactividad se realizó a partir del seguimiento de la concentración de NM en la fase líquida, obtenida por espectrofotometría a 464 nm en un espectrofotómetro *Thermo Scientific 60S*. La curva de calibración empleada se presenta en la Figura 7. Adicionalmente, se evaluaron los materiales sensibilizados en la degradación de 0.03 y 0.06 mM de NM, para observar el efecto de la variación en la  $C_0$ .



**Figura 7.** Curva de calibración para el naranja de metilo a 464 nm.

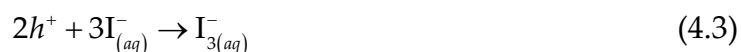
Por otro lado, se evaluaron los materiales  $\text{TiO}_2\text{-OTn}^+/\text{HY}$  y DP25 en la degradación de 0.03 mM de NM cubriendo el reactor con un filtro de policarbonato para permitir únicamente luz de  $\lambda > 420$  nm. La  $C_0 = 0.03$  mM se escogió debido a que es comúnmente empleada en trabajos con materiales sensibilizados (Moosvi *et al.*, 2017; Ortiz-Bustos *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2015).

En todos los experimentos se tomaron muestras cada 60 minutos, se filtraron (*Syringe Filters*, 0.22  $\mu\text{m}$ ) y se analizaron a 464 nm. El porcentaje de degradación fue calculado a partir de la ecuación 4.1, donde  $C$  es la concentración de NM (mM) en el medio a un tiempo de 360 minutos.

$$\text{Degradación (\%)} = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100\% \quad (4.1)$$

#### 4.1.1.1 Experimentos de detección de huecos

Los  $h^+$  son portadores de carga positiva, formados en la BV por la excitación del semiconductor; estos no son partículas como los  $e^-$ , sino la falta de estos en el semiconductor. Para corroborar su formación, se realizaron experimentos de detección usando 0.01 M de KI (99.0% Karal) como agente de sacrificio. Esta técnica consistió en la detección del  $\text{I}_3^-$ , formado por la oxidación de  $3\text{I}^-$  (ecuaciones 4.2 y 4.3), cuyas bandas de absorción se encuentran en  $\lambda = 290$  y 350 nm. Cada muestra se tomó a los 60 y 120 minutos de iluminación y se analizaron por espectroscopia UV-Vis a una resolución de 1 nm.



#### 4.1.1.2 Estimación de la estabilidad del $\text{TiO}_2\text{-OT}_{n^+}/\text{HY}$

Para estimar la estabilidad, se empleó el material que exhibió el mayor porcentaje de degradación de NM. Los experimentos consistieron en la degradación de 0.03 mM de NM con y sin filtro. Posteriormente, mediante filtrado y secado a temperatura ambiente, se recuperó el material para ser evaluado nuevamente en la degradación de NM, y así hasta realizar tres ciclos de degradación (Chouchene *et al.*, 2016). Los resultados se reportaron en mM de NM consumidos por masa de catalizador ( $\text{g}_{\text{cat}}$ ) a los 360 minutos de cada ciclo.

#### 4.1.2 Identificación de las principales especies reactivas

La degradación de NM puede ocurrir de dos formas: i) por la acción de los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  formados por los  $e^-$  transferidos; y ii) por el sensibilizador en su estado oxidado, que actúa como un  $h^+$ . Por ello, con el objetivo de determinar cómo sucede la degradación del contaminante, se identificaron las principales especies reactivas con ayuda de distintos agentes de sacrificio.

En ese sentido, se utilizó 1 mM de KI (99.0% Karal), 1 mM de *p*-benzoquinona (BZQ) (> 98% Sigma-Aldrich) (Yin *et al.*, 2009) y 0.25 mL/L de alcohol isopropílico (AIP) (99.5%) (Liu *et al.*, 2017) para capturar  $h^+$ , radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y radicales hidroxilos ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), respectivamente, de forma individual en cada experimento. Cabe mencionar que los radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  pueden formarse por los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  o por los  $h^+$  (Qian *et al.*, 2019).

Los experimentos consistieron en la degradación de 0.03 mM de NM, con y sin filtro, y una relación 1 g/L del material que exhibió el mayor porcentaje de degradación de NM. Los resultados se reportaron en porcentaje de degradación, empleando la ecuación 4.1. En donde, una menor degradación de NM, al añadir el agente de sacrificio, significa una mayor importancia de la respectiva especie reactiva.

## 4.2 Parte teórico computacional

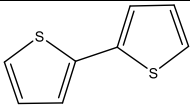
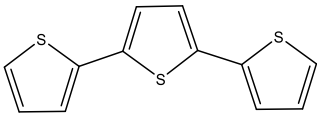
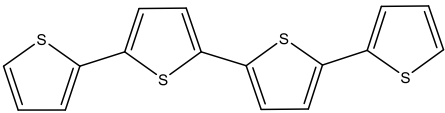
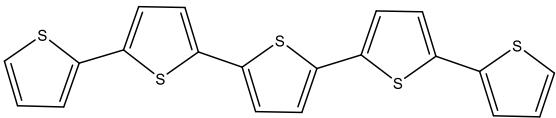
### 4.2.1 Estimación de las propiedades electrónicas de los $\alpha$ -oligotiofenos protonados

#### 4.2.1.1 Optimización de los $\alpha$ -oligotiofenos protonados

Mientras que en la parte experimental se trató el sistema  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  para analizar su desempeño fotocatalítico, en la parte teórica se analizaron únicamente los sistemas  $\text{OT}_n^+$ . Así, para construir todos los sistemas se empleó el software GaussView 6.0.16 y para realizar los cálculos se utilizó Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009).

Inicialmente, se consideraron las estructuras de los  $\text{OT}_n$  de la Tabla 1. A partir de estas, se realizó una búsqueda conformacional modificando todos los ángulos diedros ( $\theta_d$ ) cada  $30^\circ$  hasta dar el giro completo, empleando TFD con el funcional M06-2X (Zhao y Truhlar, 2008) y el conjunto de funciones base 6-31+G(*d,p*) en fase gas. Se comparó la *E* de cada conformero con el fin de eliminar conformeros similares.

**Tabla 1.** Estructura de los  $\text{OT}_n$  con su respectiva nomenclatura.

Estructura	Nomenclatura
	$\alpha$ -ditiofeno ( $\text{OT}_2$ )
	$\alpha$ -tritiofeno ( $\text{OT}_3$ )
	$\alpha$ -tetratiofeno ( $\text{OT}_4$ )
	$\alpha$ -pentatiofeno ( $\text{OT}_5$ )

Una vez identificados los confórmers de menor energía, se reoptimizaron al mismo nivel de cálculo empleando una malla de integración ultrafina para mejorar la exactitud de la optimización, se les añadió la corrección ZPE y se descartaron aquellas estructuras con frecuencias imaginarias. Finalmente, se seleccionaron los oligómeros que poseían el mínimo de energía. Estos se compararon con las estructuras optimizadas a partir de la geometría plana ( $\theta_d = 180^\circ$ ) propuesta por Valencia *et al.* (2016) a través de la energía relativa ( $\Delta E_{rel}$ ).

A partir de los OT<sub>n</sub> se construyeron las estructuras protonadas (OT<sub>n</sub><sup>+</sup>), con la protonación en el átomo de C<sub>α</sub> (C<sub>α</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>) y el átomo de S (S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>) (Rivera *et al.*, 2020; Valencia *et al.*, 2016) y se optimizaron al mismo nivel de cálculo empleando una malla de integración ultrafina para descartar posibles frecuencias imaginarias. Se siguió la misma metodología para las estructuras planas. Las *E*, con la corrección ZPE, se compararon con las correspondientes a la de las estructuras de mínima energía.

En general, el funcional M06-2X ha dado excelentes resultados en comparación con los datos experimentales para la determinación de potenciales de oxidación de OT<sub>n</sub> en solución (Camarada *et al.*, 2011; Capobianco *et al.*, 2015). Por lo tanto, las estimaciones realizadas en este trabajo pueden considerarse adecuadas.

#### 4.2.1.2 Análisis por Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo

Se empleó TFD-DT al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(*d,p*) y se resolvió para *N* = 6 estados excitados a partir del estado S<sub>0</sub> y T<sub>0</sub>. En principio, se identificó el tipo de excitación, vertical o adiabática, y el tipo de multiplicidad, singlete o triplete, mediante la comparación entre las bandas de absorción teóricas que obtuvieron el mayor valor de *f*, con las experimentales (Figura 2). Para la excitación adiabática se

realizó la optimización de los  $OT_n^+$  y para la excitación vertical se realizaron cálculos de un solo punto.

Con el fin de determinar la contribución de los orbitales moleculares en el estado excitado y las zonas donde se concentra la  $\rho(\mathbf{r})$  en los  $OT_n^+$ , se llevó a cabo un análisis de población con NTO. Para ello, se realizaron cálculos de un solo punto tomando la geometría y la  $\rho(\mathbf{r})$  de los  $OT_n^+$  para su respectivo estado excitado. La contribución de los orbitales involucrados en la excitación se reportó en porcentajes, mientras que la  $\rho(\mathbf{r})$  de cada sistema se representó a través de isosuperficies (0.02 u. a.).

#### 4.2.1.3 Estimación de los potenciales de oxidación y las energías de excitación

Para las estimaciones se utilizó TFD y TFD-DT al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(d,p) utilizando agua como solvente aplicando el modelo de solvatación SMD (Marenich *et al.*, 2009). Se emplearon las aproximaciones descritas en las ecuaciones 4.4 y 4.5 (Dutta *et al.*, 2020; Pastore *et al.*, 2013).

$$GSOP = E^0 - E^+ \quad (4.4)$$

$$ESOP \approx GSOP + E_{0-0} \quad (4.5)$$

Donde GSOP y ESOP son los potenciales de oxidación en el estado fundamental (relacionado con el HOMO) y excitado (eV) (relacionado con el LUMO), respectivamente;  $E^0$  es la  $E$  de los oligómeros en el estado fundamental (eV);  $E^+$  es la  $E$  de los oligómeros en el estado oxidado (eV) y  $E_{0-0}$  es la primera energía de excitación (eV) que, bajo las aproximaciones propuestas, puede interpretarse como una  $E_g$ .

Una vez estimados los potenciales, estos se referenciaron al ENH en agua. Para ello, se restó 4.44 V al negativo del GSOP y ESOP, con el fin de ser comparados con el potencial de oxidación de la BC del  $TiO_2$  ( $E_{BC} = -0.5$  V *vs.* ENH) (Bard *et al.*, 1985). Los

resultados se reportaron en V. Así mismo, para corroborar que la transferencia de carga puede ocurrir de la parte orgánica al TiO<sub>2</sub>, se determinó la energía de inyección ( $\Delta G_{in}$ ) en kcal/mol, empleando la ecuación 4.6 (Seo *et al.*, 2016), la cual se puede interpretar como una fuerza impulsora en el proceso de sensibilización.

$$\Delta G_{in} = \text{ESOP} - E_{BC} \quad (4.6)$$

## 5. Resultados

En la primera parte de esta sección se presentan, describen y discuten los resultados obtenidos de los distintos experimentos usando luz visible con los  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ , para la degradación de NM, la estimación de la estabilidad del material y la identificación de las principales especies reactivas durante el proceso de degradación. En una segunda parte, se presentan los resultados teóricos obtenidos por QC para la estimación de las propiedades electrónicas de los  $\text{OT}_n^+$ . Finalmente, se presenta la propuesta de un mecanismo de activación basado en los resultados obtenidos de este trabajo.

En ese sentido, se sintetizaron cuatro materiales de  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  con distintas cargas nominales, además de  $\text{TiO}_2$  sin soportar, cuya nomenclatura se presenta en la Tabla 2. En la nomenclatura de los materiales con los  $\text{OT}_n^+$  se les añadió una “S”.

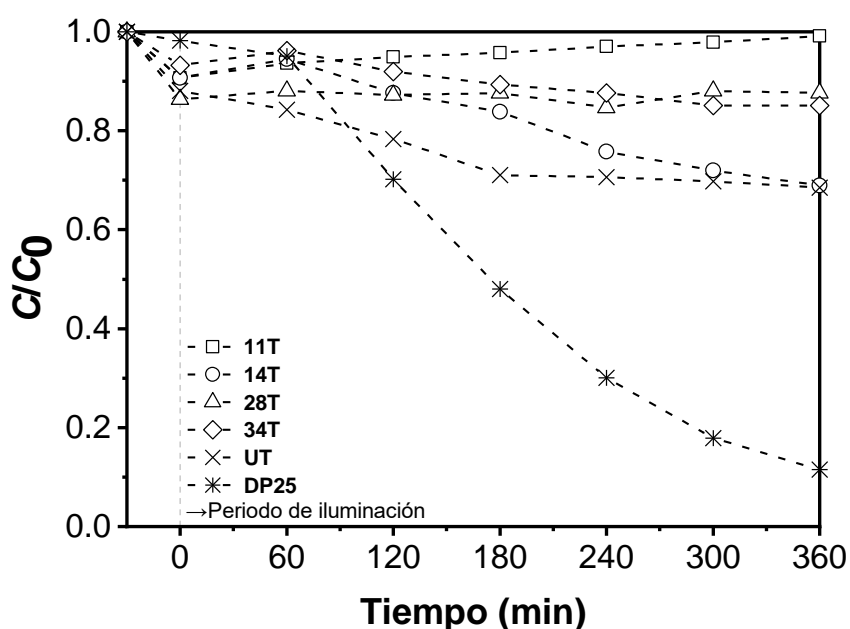
**Tabla 2.** Materiales sintetizados por el método sol-gel con su respectiva nomenclatura.

Material	%p/p nominal	Nomenclatura
1	11.53	11T
2	14.80	14T
3	28.11	28T
4	34.27	34T
5	100	UT

## 5.1 Análisis del desempeño fotocatalítico del $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$

### 5.1.1 Materiales $\text{TiO}_2/\text{HY}$

En la Figura 8 se presentan los perfiles de concentraciones de NM, obtenidos con los materiales sin los  $\text{OT}_n^+$  ( $\text{TiO}_2/\text{HY}$ , UT y DP25) durante la degradación de  $9.16 \times 10^{-3}$  mM de NM usando luz visible de  $\lambda_{\text{max}} = 565$  nm.



**Figura 8.** Perfiles de concentraciones durante la degradación de  $9.16 \times 10^{-3}$  mM de NM usando los materiales  $\text{TiO}_2/\text{HY}$ , UT y DP25.

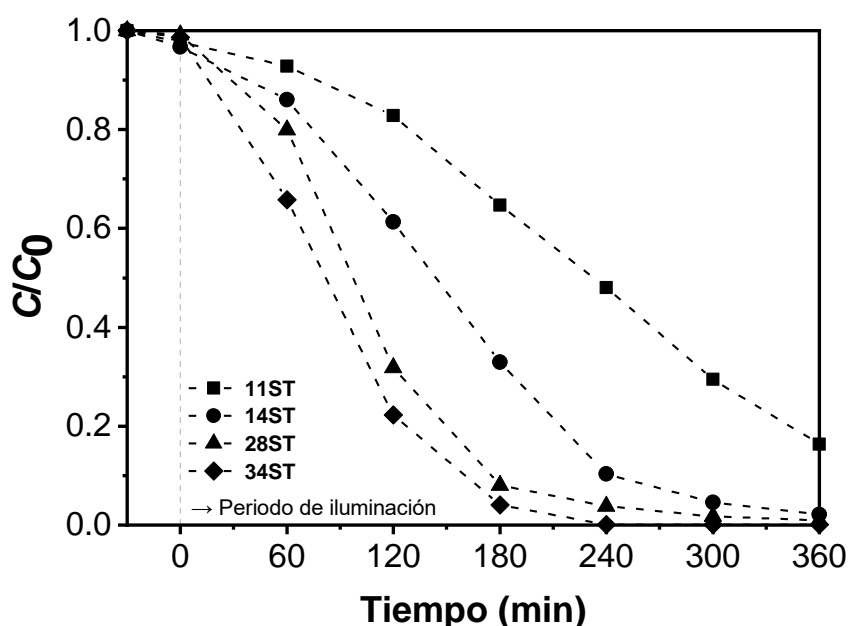
Al finalizar el proceso de adsorción, la concentración de NM en la fase líquida fue inferior para los materiales  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  en comparación con la del DP25, demostrando que una mayor concentración de NM se adsorbió por los materiales sintetizados. Este comportamiento se atribuyó al aumento en el área superficial de los materiales con HY, la cual puede ser aproximadamente quince veces mayor a la del DP25 y disminuye al aumentar la carga de  $\text{TiO}_2$  soportado (Hsien *et al.*, 2001).

Después del periodo de oscuridad, los perfiles de concentraciones del 11T y 28T indicaron que no existió degradación, ya que la concentración se mantuvo constante en el tiempo. Para el 34T, la concentración de NM disminuyó, sin embargo, 14T y UT degradaron mayor cantidad de este.

A pesar de que el 28T y 34T poseen mayor %p/p de  $\text{TiO}_2$ , su bajo desempeño se atribuyó a su posible mala distribución en la HY (Guo *et al.*, 2020). Ya que los materiales sin los  $\text{OT}_n^+$  fueron activos, sugiere que las lámparas (Figura 6) poseen energía de luz UV suficiente para excitar las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Lo anterior explica también el desempeño del DP25 durante el proceso de degradación.

### 5.1.2 Materiales $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$

Para los materiales sensibilizados  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ , la Figura 9 presenta los perfiles de concentraciones en la degradación de  $9.16 \times 10^{-3}$  mM de NM.



**Figura 9.** Perfiles de concentraciones durante la degradación de  $9.16 \times 10^{-3}$  mM de NM usando los materiales sensibilizados  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ .

Previo al periodo de iluminación, los materiales con los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> adsorbieron menor cantidad de NM en comparación con aquella alcanzada por los materiales TiO<sub>2</sub>/HY. Lo anterior sugiere que existen especies derivadas del tiofeno (Rivera *et al.*, 2020) que se encuentran ocupando los sitios de adsorción en la superficie de la zeolita.

A pesar de la baja adsorción, los materiales con los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> fueron superiores a los materiales TiO<sub>2</sub>/HY en la degradación. De acuerdo con los perfiles de concentraciones, el material sensibilizado que presentó la mayor degradación de NM fue el 34ST, pues alcanzó a disminuir la concentración del colorante en un 99% a  $t = 240$  min.

Por su parte, el 28ST y 14ST lograron degradar el NM en el medio casi en su totalidad; sin embargo, el 28ST logró degradar una mayor cantidad de colorante entre  $t = 60$  y 240 min, sugiriendo que la velocidad de reacción fue superior. Adicionalmente, el perfil de concentración del 11ST exhibió el menor desempeño en la degradación de NM.

En ese sentido, para comparar el efecto de incluir los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> en los materiales TiO<sub>2</sub>/HY para la degradación de  $9.16 \times 10^{-3}$  mM de NM, en la Tabla 3 se muestra el porcentaje de degradación alcanzado por cada uno de los materiales sintetizados con respecto a cada %p/p nominal, así como el porcentaje de mejora al añadir los OT<sub>n</sub><sup>+</sup>.

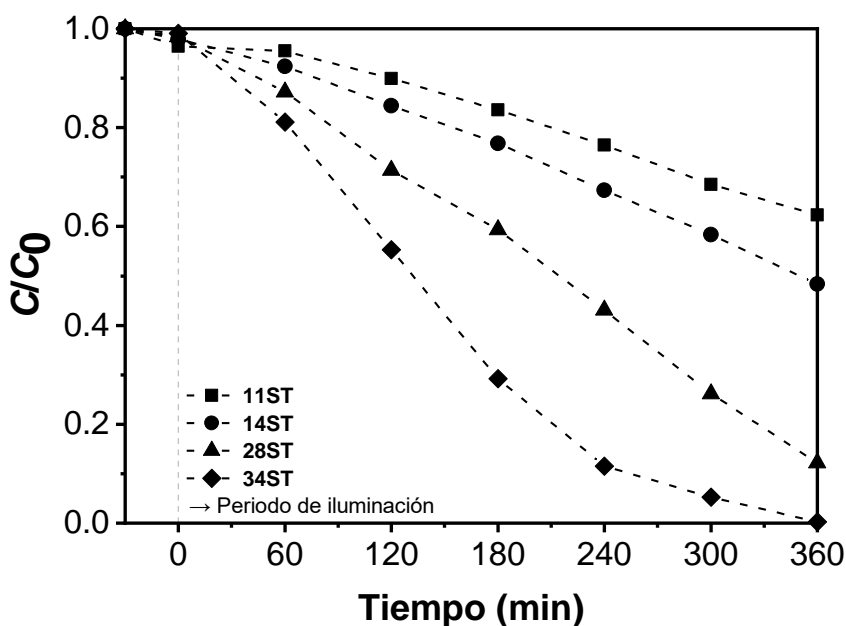
**Tabla 3.** Degradación (%) de  $9.16 \times 10^{-3}$  mM de NM empleando los materiales sintetizados.

Material	%p/p nominal			
	11.53	14.80	28.11	34.27
TiO <sub>2</sub> /HY	0.85	31.04	12.33	14.88
TiO <sub>2</sub> -OT <sub>n</sub> <sup>+</sup> /HY	83.65	97.88	99.10	99.93
Mejora	98.98	68.28	87.56	85.11

En los materiales con los  $\text{OT}_n^+$ , se observó que la degradación de NM mejoró al aumentar el %p/p de  $\text{TiO}_2$ , donde el material 34ST fue el de mayor desempeño. Los comportamientos anteriores indicaron que al incrementar el  $\text{TiO}_2$  soportado en HY se mejora el proceso; sin embargo, puede existir un límite que, al excederse, se vuelve ineficiente la degradación (Hsien *et al.* 2001; Guo *et al.* 2020). Este límite se debe a la formación de agregados de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de la zeolita (Gomez *et al.*, 2013).

Debido a que los resultados presentados en la Tabla 3 se realizaron bajo las mismas condiciones, se deja en evidencia que los  $\text{OT}_n^+$  incrementan la fotoactividad de los materiales  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  usando luz visible de  $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ , indicando que estos poseen una de las características principales para ser sensibilizadores.

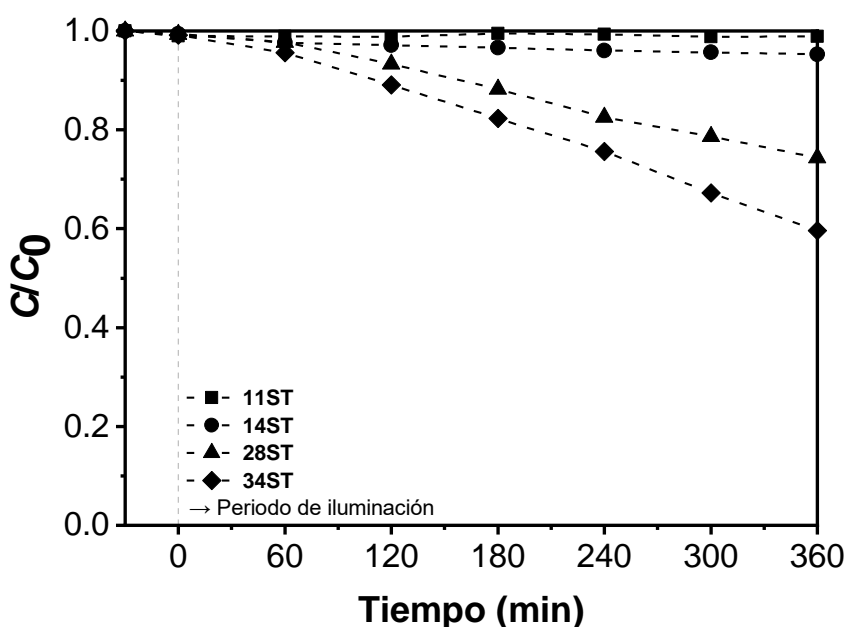
Por otro lado, para analizar el desempeño fotocatalítico del  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  cuando se incrementa la cantidad de NM, en la Figura 10 se presentan los perfiles de concentraciones, para  $C_0$  de  $9.16 \times 10^{-3}$  a  $0.03 \text{ mM}$ .



**Figura 10.** Perfiles de concentraciones durante la degradación de  $0.03 \text{ mM}$  de NM usando los materiales sensibilizados  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ .

Al igual que utilizando una  $C_0 = 9.16 \times 10^{-3}$  mM de NM, para 0.03 mM, la cantidad de NM degradado fue mayor para los materiales con mayor carga de  $\text{TiO}_2$  en HY. Sin embargo, el mejor fotocatalizador, 34ST, consiguió aproximadamente el 100% de degradación a los 360 minutos y, para una  $C_0 = 9.16 \times 10^{-3}$  mM, alcanzó el 100% a los 240 minutos, sugiriendo que la velocidad de reacción disminuyó.

Adicionalmente, se aumentó la  $C_0$  de NM al doble, de este modo, los materiales se evaluaron en la degradación de 0.06 mM, cuyos perfiles de concentraciones se presentan en la Figura 11.



**Figura 11.** Perfiles de concentraciones durante la degradación de 0.06 mM de NM usando los materiales sensibilizados  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ .

Los resultados reportados en la Figura 11, indican que el incremento en la  $C_0$  afectó significativamente la degradación del NM, ya que los perfiles correspondientes a cada carga reportaron menores degradaciones a los 360 minutos de iluminación. Así

mismo, los perfiles en las figuras 9 y 10 tienen un comportamiento análogo, donde a mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$ , mejor es el proceso de degradación.

Para ilustrar con mayor detalle el efecto de la  $C_0$ , el porcentaje de degradación a los 360 minutos de iluminación de cada material con  $\text{OT}_{\text{n}}^+$  se presenta en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Degradación (%) de NM utilizando los materiales sensibilizados con  $\text{OT}_{\text{n}}^+$  a distintas  $C_0$ .

Material	$C_0 = 9.16 \times 10^{-3} \text{ mM}$	$C_0 = 0.03 \text{ mM}$	$C_0 = 0.06 \text{ mM}$
11ST	83.65	37.71	1.14
14ST	97.88	51.66	4.75
28ST	99.10	87.83	25.63
34ST	99.93	99.71	40.38

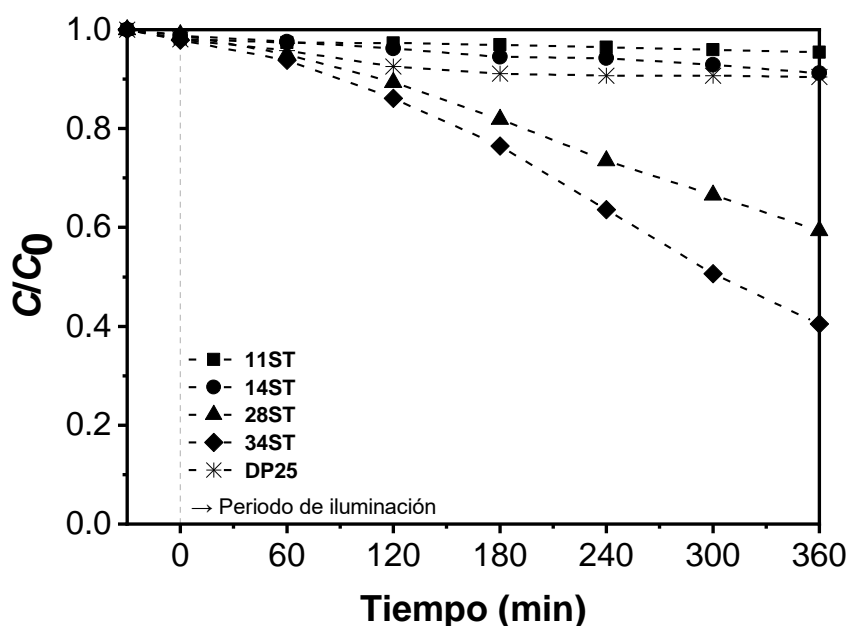
Los materiales sensibilizados que presentaron un mayor cambio fueron los 11ST y 14ST; el primero disminuyó su efectividad en un 55 y 98% para la degradación de 0.03 y 0.06 mM de NM, respectivamente, y el segundo, disminuyó en un 47 y 95%. A pesar de que los materiales  $\text{TiO}_2\text{-OT}_{\text{n}}^+/\text{HY}$  exhibieron un bajo desempeño en la degradación de 0.06 mM de NM, los materiales fueron fotoactivos.

En ese sentido, se sabe que existe un valor crítico de  $C_0$  que, una vez excedido, tiende a disminuir drásticamente la eficiencia en la degradación, debido principalmente a: i) la limitación en la transmisión de luz hacia los materiales; y ii) el proceso de degradación, el cual comienza a depender de la masa de catalizador en el medio (Carp *et al.*, 2004; Georgaki *et al.*, 2014).

### 5.1.3 Experimentos para $\lambda > 420$ nm

Las lámparas empleadas en los experimentos de degradación, además de emitir luz visible, también emiten cierto porcentaje de luz UV (Figura 6) que tienen la capacidad de excitar las nanopartículas de los materiales  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  e incluso el fotocatalizador comercial DP25.

Por ello, se realizaron experimentos de degradación empleando un filtro de policarbonato que limita el espectro de emisión al permitir únicamente  $\lambda > 420$  nm, exclusivamente luz visible. En la Figura 12 se muestran los perfiles de concentraciones durante la degradación de 0.03 mM de NM utilizando el filtro. Se seleccionó 0.03 mM de NM debido a que es una concentración típica en la literatura para materiales sensibilizados (Moosvi *et al.*, 2017; Ortiz-Bustos *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2015).



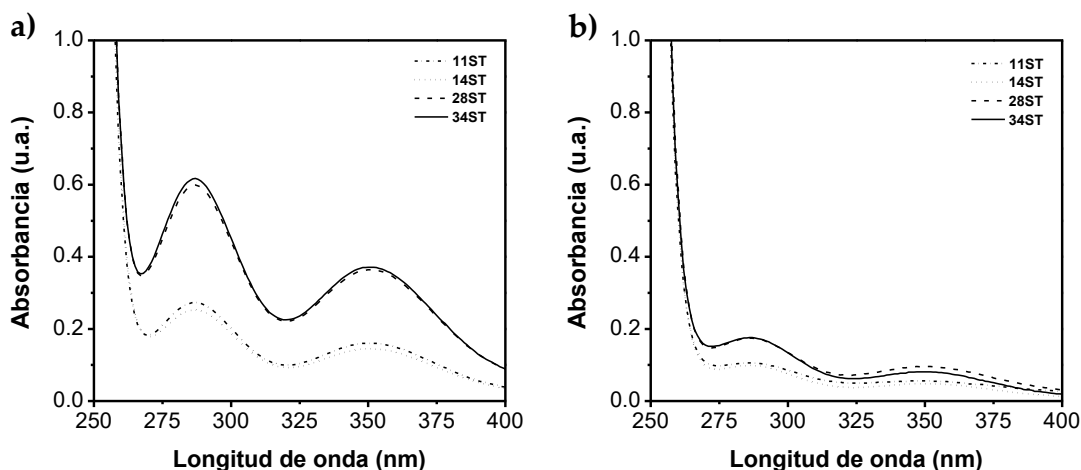
**Figura 12.** Perfiles de concentraciones durante la degradación de 0.03 mM de NM usando los materiales sensibilizados  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  para luz de  $\lambda > 420$  nm.

En este caso, se observa que el DP25 disminuyó su desempeño en comparación con los experimentos sin filtro (Figura 10), ya que degradó solo el 7.71% de NM; esto se debe a que la energía empleada no activó al  $\text{TiO}_2$  que requiere  $\lambda \approx 388 \text{ nm}$ . Nuevamente, se observa que los catalizadores con los  $\text{OT}_n^+$  consiguieron una mayor degradación, incrementando la cantidad de  $\text{TiO}_2$  en HY. Lo anterior es una evidencia de la sinergia que se establece entre los  $\text{OT}_n^+$  y el  $\text{TiO}_2$  cuando son irradiados con luz visible.

Por lo tanto, al no excitar el  $\text{TiO}_2$  disminuye la degradación de NM, esto se atribuye a la limitación en la formación de especies reactivas, como los  $h^+$ , principalmente producidos por el  $\text{TiO}_2$  al activarlo con luz UV (Qian *et al.*, 2019).

#### 5.1.3.1 Experimentos de detección de huecos

Se realizaron experimentos de detección de  $h^+$  para demostrar que al limitarlos se disminuye también la degradación de NM con luz de  $\lambda > 420 \text{ nm}$ . En estos se relaciona la intensidad de las bandas del ion  $\text{I}_3^-$  con la densidad de  $h^+$ . Los resultados de los experimentos con y sin filtro se presentan en la Figura 13.



**Figura 13.** Espectros UV-Vis de 0.01 M de KI a  $t = 120 \text{ min}$  (a) sin filtro y (b) con filtro.

En la Figura 13a y Figura 13b, se presentan las bandas de absorción correspondientes al  $I_3^-$  ( $\lambda = 290$  y  $350$  nm), demostrando que para todos los materiales usando luz visible, con y sin filtro, existe la formación de  $h^+$ ; sin embargo, la intensidad de las bandas fue menor cuando el filtro se utilizó, sugiriendo que existe una baja densidad de estos.

La intensidad de las bandas cuando no se usó el filtro fue superior, indicando que existe una mayor producción de  $h^+$ , atribuido a que los materiales reciben luz UV y visible, simultáneamente. De esta forma, es evidente que la luz UV que emiten las lámparas empleadas tiene una contribución importante en la formación de los portadores de carga.

Si se comparan los experimentos de detección con los experimentos de degradación, existe una relación entre el desempeño de los materiales y la limitación de los  $h^+$ . Como se mencionó, limitar la especie reactiva disminuye la degradación de NM, lo cual se debe a que no reaccionan junto con los radicales  $O_2^{\bullet-}$ , formados por la reducción del  $O_2$  disuelto en el medio (Qian *et al.*, 2019). Adicionalmente, la presencia del  $I_3^-$  en los experimentos con filtro podría suceder por la interacción del  $I^-$  con el estado oxidado de los  $OT_n^+$ , obtenido después de la transferencia de  $e^-$ .

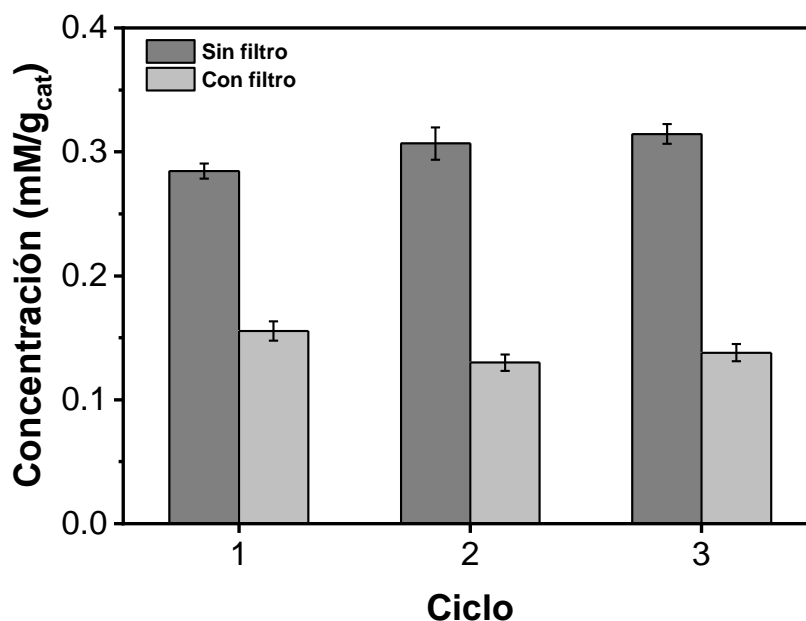
A pesar de que los materiales disminuyeron su capacidad para  $\lambda > 420$  nm, uno de los objetivos de la fotocatalisis es que los materiales puedan emplearse utilizando el Sol como fuente de energía, el cual emite aproximadamente 5% de luz UV (Chatterjee y Dasgupta, 2005). Por lo tanto, en la práctica se piensa que los materiales podrían funcionar adecuadamente sin limitar la formación de  $h^+$ . Adicionalmente, en el Anexo A se presentan los experimentos de captura de  $h^+$  para los materiales  $TiO_2/HY$ .

Finalmente, se destaca el hecho de que la incorporación de los  $OT_n^+$  hace fotoactivo al sistema  $TiO_2/HY$  empleando luz visible de  $\lambda > 420$  nm, que elimina la

contribución del  $\text{TiO}_2$  por su excitación, de tal manera que los  $\text{OT}_n^+$  son considerados como sensibilizadores. En ese sentido, resulta de interés estimar qué tan estables son los materiales propuestos, ya que dicha estabilidad está relacionada directamente con la parte orgánica.

#### 5.1.3.2 Estimación de la estabilidad del $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$

Un factor importante es la estabilidad fotoquímica de los materiales. Para poder estimarla, se utilizó el 34ST, en donde se realizó un experimento de degradación de 0.03 mM de NM y se hicieron dos repeticiones más usando el mismo material; de esta forma, se evaluó en tres de ciclos de degradación, con y sin filtro. La cantidad de NM degradada en mM se normalizó por gramos de catalizador al final de cada ciclo. Los resultados se presentan en la Figura 14.



**Figura 14.** Concentración normalizada a partir de los ciclos de degradación de NM.

Para los experimentos sin filtro, los mM de NM degradados se mantuvieron en promedio  $0.307 \pm 0.012$  mM/g<sub>cat</sub>, demostrando que los materiales son estables cuando no se limita el espectro de emisión. Así mismo, en los experimentos con filtro se obtiene un comportamiento similar, con un valor promedio de  $0.141 \pm 0.006$  mM/g<sub>cat</sub>, por lo que, nuevamente los materiales se consideran estables.

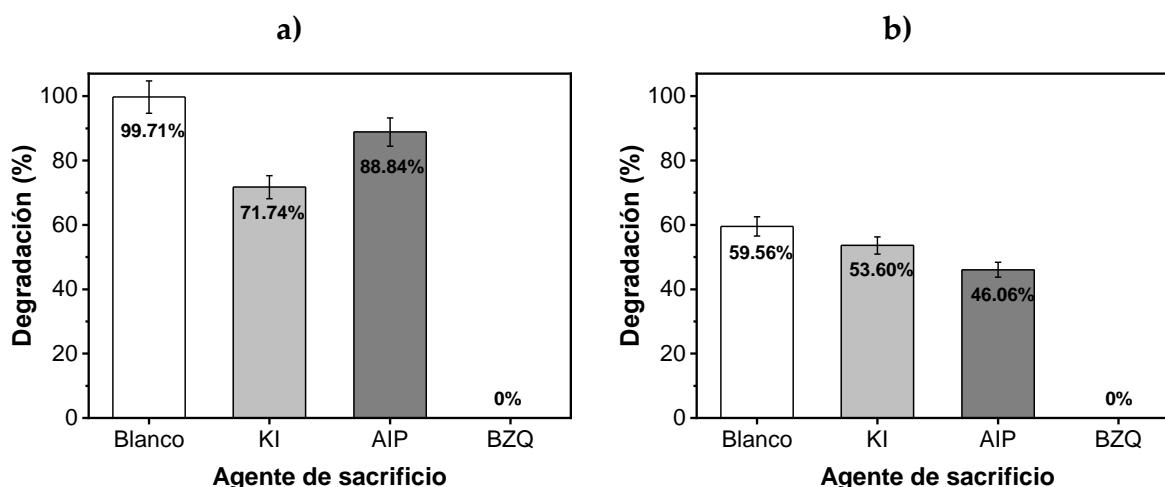
La estabilidad del material se atribuye principalmente a la estabilidad fotoquímica de los sensibilizadores. Estos pueden regenerarse a partir de los procesos de recombinación (no deseables) o mediante especies donadoras de  $e^-$ . Por su parte, la estructura zeolítica que separa el sensibilizador y el TiO<sub>2</sub> actúa como una barrera que dificulta la recombinación (Pei y Luan, 2011). Las especies que pueden donar  $e^-$  a los sensibilizadores pueden ser subproductos de la degradación de NM, H<sub>2</sub>O u otros compuestos derivados del tiofeno (Rivera *et al.*, 2020).

Así mismo, de acuerdo con Chowdhury *et al.* (2015) y Youngblood *et al.* (2009), otra posible explicación de la estabilidad del material se basa en el hecho de que los  $e^-$  en la BC, producidos por la excitación del TiO<sub>2</sub> con  $\lambda \approx 388$  nm, están siendo utilizados para la regeneración de los sensibilizadores, de tal manera que la estabilidad mejora cuando no se limita el espectro de emisión de las lámparas empleadas.

## 5.2 Identificación de las principales especies reactivas

Ya que se desconoce el principal modo de degradación del NM, se llevó a cabo la identificación de las principales especies reactivas. Estos experimentos consistieron en la degradación de 0.03 mM de NM en presencia de distintos agentes de sacrificio empleando el material 34ST.

Así, KI, AIP y BZQ se utilizaron para capturar  $h^+$ , radicales  $OH^\bullet$  y  $O_2^{\bullet-}$ , respectivamente (Liu *et al.*, 2017; Yin *et al.*, 2009). En estos experimentos, una menor degradación de NM significa una mayor importancia de la especie reactiva. El porcentaje de degradación a los 360 minutos de iluminación se reporta en la Figura 15, en donde el blanco corresponde al experimento sin añadir el agente de sacrificio.



**Figura 15.** Efecto de los agentes de sacrificio en la degradación de 0.03 mM de NM (a) sin filtro y (b) con filtro.

Al añadir KI en la solución (Figura 15a) el porcentaje de degradación de NM disminuyó del 99.71% (blanco) al 71.74%, sugiriendo que los iones  $I^-$  compitieron por los  $h^+$ . Por otra parte, al añadir AIP, la degradación disminuyó al 88.84%, indicando que

este compitió con el NM por los radicales  $\text{OH}^\bullet$ . Como se esperaba, las diferencias entre la Figura 15a y Figura 15b usando KI y AIP revelan que, cuando no se usa filtro, la influencia del KI es mayor que aquella del AIP, correspondiente a la influencia de los  $h^+$  sobre los radicales  $\text{OH}^\bullet$ .

Cabe recordar que los radicales  $\text{OH}^\bullet$  se forman por la oxidación de los iones  $\text{OH}^-$  del medio debido a los  $h^+$  o a partir de la reacción entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  con los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  o  $e^-$  (Qian *et al.*, 2019). Lo anterior indica que la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  se ve favorecida por la irradiación visible y explica por qué estos tienen mayor importancia que los  $h^+$  en la Figura 15b.

Cuando la BZQ se añadió al medio, la conversión de NM disminuyó al 0%, indicando que la reacción se inhibió, como lo reportado por Chouchene *et al.* (2016). Lo anterior sugiere que los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  no degradaron el NM cuando se añadió BZQ. Por lo tanto, los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  se consideran las principales especies reactivas en el proceso de degradación de NM usando los materiales  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ , lo cual es similar a lo observado anteriormente en materiales sensibilizados por Chuaicham *et al.*, (2019), Gao *et al.*, (2018), Lai *et al.*, (2018) y Yuan *et al.* (2019). Así mismo, que los  $h^+$  no hayan tenido un gran impacto en la degradación, sugiere que existe una baja interacción entre el contaminante con los  $\text{OT}_n^+$ , atribuido a que la zeolita funciona como una barrera entre ambas especies. Cabe mencionar que los agentes de sacrificio no deben usarse como parte esencial en el proceso de degradación, pues disminuyen la efectividad del fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$ .

Hasta este punto, se ha reportado el papel importante que juegan los  $\text{OT}_n^+$  como sensibilizadores, ya que activaron con luz visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) los materiales  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  (Figura 12), alcanzando un porcentaje de degradación mayor al del fotocatalizador comercial DP25. Además, los materiales  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  fueron superiores por 98.98, 68.28, 87.56 y 85.11% para el 11ST, 14ST, 28ST y 34ST,

respectivamente (Tabla 3), en comparación con los materiales  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  sin sensibilizador en la degradación de  $9.16 \times 10^{-3}$  mM, superando el 50% de mejora esperado.

Así mismo, el porcentaje de luz UV emitido por las lámparas resultó importante para el proceso de degradación, energía que podría ser benéfica para los procesos usando el Sol. Adicionalmente, los materiales son estables en al menos tres ciclos de degradación, donde los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  son las especies reactivas de mayor contribución durante el proceso fotocatalítico.

Dado que los  $\text{OT}_n^+$  activan el  $\text{TiO}_2$  en luz visible, es de interés estimar sus propiedades electrónicas, ya que es parte fundamental para entender el funcionamiento del material y corroborar si esta presenta propiedades sensibilizantes. Así, los resultados obtenidos por TFD para la estimación de las energías de excitación y los potenciales de oxidación se presentan en la siguiente subsección.

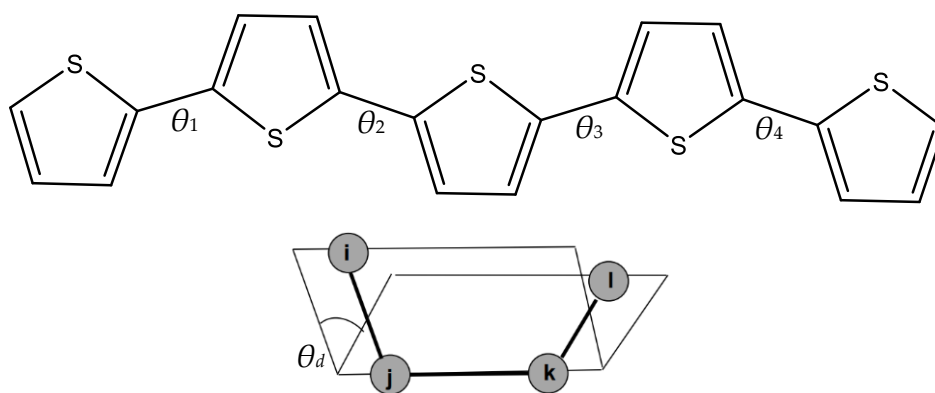
## 5.3 Estimación de las propiedades electrónicas

### 5.3.1 Optimización de las estructuras por Teoría de Funcionales de la Densidad

En principio, se realizó una búsqueda conformacional de cada  $OT_n$ , desde el dímero hasta el pentámero, al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(*d,p*) en fase gas.

Para cada estructura se obtuvieron 5 confórmeros (Tabla 11 del Anexo B), a partir de estos, se tomaron las estructuras de mínima energía sin frecuencias imaginarias y se comparó mediante la  $\Delta E_{rel}$  con las estructuras planas, propuestas por Valencia *et al.* (2016) (Tabla 12 del Anexo B).

Para estos sistemas, no se apreciaron diferencias significativas en las  $\Delta E_{rel}$  ( $< 1$  kcal/mol). No obstante, estas variaciones se atribuyen a las diferencias estructurales de cada oligómero, principalmente en sus  $\theta_d$ . En ese sentido, en la Tabla 5 se comparan los  $\theta_d$  de cada estructura, tomando como referencia la Figura 16.



**Figura 16.** Referencia de los  $\theta_d$  en los  $OT_n$ .

**Tabla 5.**  $\theta_d$  de los OT<sub>n</sub> con la geometría de mínima energía.

Especie <sup>a</sup>	$\theta_1$ (grados)	$\theta_2$ (grados)	$\theta_3$ (grados)	$\theta_4$ (grados)
OT <sub>2</sub>	153.41	-	-	-
OT <sub>3</sub>	-154.76	154.76	-	-
OT <sub>4</sub>	-155.73	156.02	155.23	-
OT <sub>5</sub>	155.39	-156.35	156.37	-155.37

<sup>a</sup> Las estructuras planas presentaron  $\theta_d \approx 180^\circ$ .

Las estructuras correspondientes al mínimo de energía presentaron una diferencia en sus  $\theta_d$  de aproximadamente  $25^\circ$  con respecto a los de la geometría plana. Estas últimas exhibieron frecuencias imaginarias por cada  $\theta_d$  (Tabla 11 del Anexo B), indicando que no son mínimos en la superficie de energía potencial.

Cabe recordar que determinar la estructura de mínima energía de los OT<sub>n</sub> funcionó únicamente como el primer paso para construir las estructuras de los OT<sub>n</sub><sup>+</sup>. Es importante mencionar que los sistemas no protonados, OT<sub>n</sub>, no son formados en TiO<sub>2</sub>/HY ni podrían participar en el proceso de sensibilización por su requerimiento energético para hacer fotoactivos, correspondiente a la luz UV (Camarada *et al.*, 2011; Valencia *et al.*, 2016).

#### 5.3.1.1 Protonación de los $\alpha$ -oligotiofenos

Existen distintas propuestas sobre el lugar de protonación del tiofeno que da lugar a la formación de oligómeros en zeolitas (Rivera *et al.*, 2020; Valencia *et al.*, 2016). Para considerar estos posibles escenarios, se realizó la protonación en el C <sub>$\alpha$</sub>  y en el S en el anillo de tiofeno extremo más cercano a  $\theta_1$ , a partir de las estructuras planas y de

mínima energía. Estas se optimizaron al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(*d,p*). La  $\Delta E_{rel}$  y las frecuencias imaginarias de cada una se presentan en la Tabla 13 del Anexo B.

La geometría de los S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>, optimizadas a partir de los sistemas planos y de mínima energía, no presentaron diferencias energéticas y, para las estructuras C<sub>α</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>, la  $\Delta E_{rel}$  del tetrámero y pentámero fue < 1 kcal/mol, por lo que no fue significativa (Tabla 13 del Anexo B). En la Tabla 6 se presentan las diferencias de los  $\theta_d$  entre los S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup> y los C<sub>α</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>.

**Tabla 6.**  $\theta_d$  de los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> a partir de las estructuras de mínima energía.

Especie	$\theta_1$ (grados)	$\theta_2$ (grados)	$\theta_3$ (grados)	$\theta_4$ (grados)
S-OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-154.28	-	-	-
C <sub>α</sub> -OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>	179.92	-	-	-
S-OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>	158.74	168.27	-	-
C <sub>α</sub> -OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>	180.00	179.99	-	-
S-OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>	157.85	-168.44	159.48	-
C <sub>α</sub> -OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>	179.92	-179.11	172.45	-
S-OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>	158.22	-170.91	162.73	-157.06
C <sub>α</sub> -OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>	-179.95	-179.37	175.66	-162.38

Los C<sub>α</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup> obtuvieron  $\theta_d \approx 180^\circ$ , con excepción de los últimos que giraron aproximadamente  $8^\circ$  y  $16^\circ$  para el tetrámero y pentámero, respectivamente. Los sistemas con  $\theta_d \approx 180^\circ$  presentan mejores características como semiconductores orgánicos, debido a que aumentan su deslocalización electrónica (Camarada *et al.*, 2011; Ortiz-Bustos *et al.*, 2021); para los sistemas S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>, lo anterior no se presentó.

Ya que las estructuras de los sensibilizadores, optimizadas a partir de las estructuras de mínima energía no presentaron frecuencias imaginarias, el análisis por TFD-DT se realizó tomando como base estos sistemas, por lo que las estructuras propuestas por Valencia *et al.*, (2016) se descartaron.

### 5.3.2 Análisis por Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo

Para estimar las propiedades electrónicas de las moléculas de interés es necesario conocer el tipo de excitación, adiabática o vertical, y la multiplicidad en el estado excitado. Para ello, se compararon las bandas de absorción teóricas con las bandas experimentales determinadas por espectroscopia UV-Vis ( $\lambda_{exp}$ ) (Suárez-Méndez, 2018).

#### 5.3.2.1 Excitación adiabática

A partir de las estructuras protonadas en el estado  $S_0$  y  $T_0$  se realizó la optimización por TFD-DT al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(d,p) en fase gas. Las bandas de absorción teóricas del estado excitado singulete ( $\lambda_S$ ) y triplete ( $\lambda_T$ ), que obtuvieron el mayor valor de  $f$ , se compararon con las  $\lambda_{exp}$  en la Tabla 7.

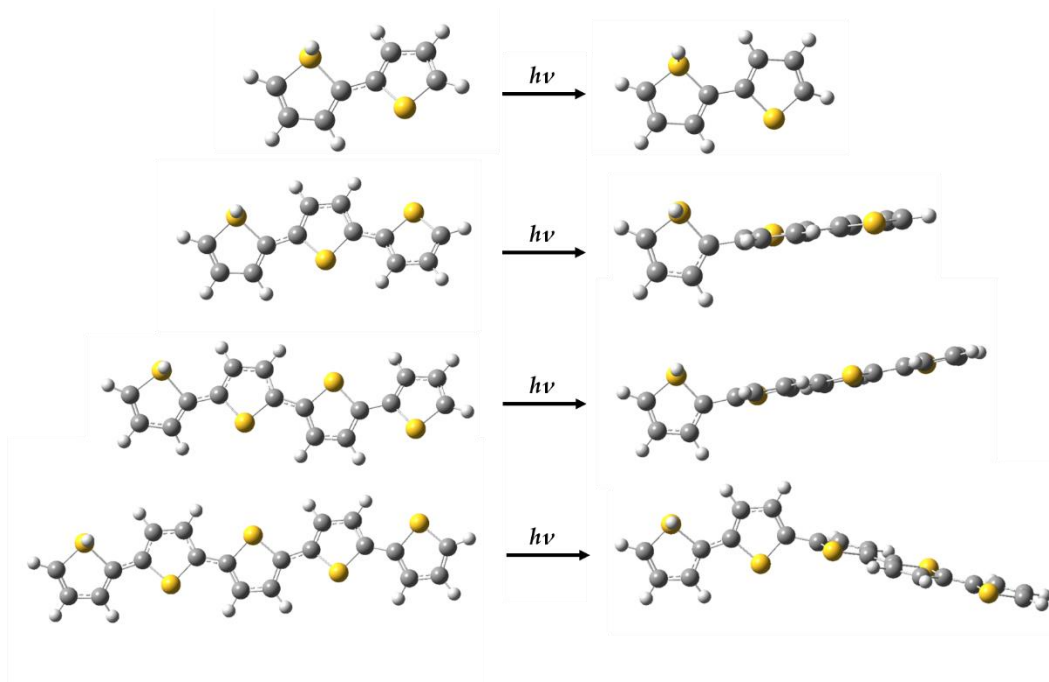
**Tabla 7.** Bandas de absorción teóricas de los  $OT_n^+$  para la excitación adiabática.

Especie	$\lambda_S$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_T$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{exp}$ (nm)
S-OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub> ) 374.83	(T <sub>0</sub> → T <sub>4</sub> ) 429.77	333
C $\alpha$ -OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(S <sub>0</sub> → S <sub>5</sub> ) 232.88	(T <sub>0</sub> → T <sub>5</sub> ) 418.76	
S-OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>	(S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub> ) 361.52	(T <sub>0</sub> → T <sub>2</sub> ) 1210.7	420
C $\alpha$ -OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>	(S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub> ) 481.50	(T <sub>0</sub> → T <sub>5</sub> ) 507.94	
S-OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(S <sub>0</sub> → S <sub>4</sub> ) 375.62	(T <sub>0</sub> → T <sub>2</sub> ) 692.11	540
C $\alpha$ -OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(S <sub>0</sub> → S <sub>4</sub> ) 375.62	(T <sub>0</sub> → T <sub>2</sub> ) 626.42	
S-OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>	(S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub> ) 465.37	(T <sub>0</sub> → T <sub>2</sub> ) 806.46	670
C $\alpha$ -OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>	(S <sub>0</sub> → S <sub>5</sub> ) 422.42	(T <sub>0</sub> → T <sub>2</sub> ) 742.22	

<sup>a</sup> Entre paréntesis se encuentra el tipo de transición electrónica.

Para los estados excitados con multiplicidad singulete, la  $\lambda_s$  del S-OT<sub>2</sub><sup>+</sup> exhibió un corrimiento al rojo de 41.83 nm en comparación con la  $\lambda_{exp}$ , mientras que el C<sub>α</sub>-OT<sub>2</sub><sup>+</sup> presentó un corrimiento al azul de 100.12 nm. Por su parte, los OT<sub>3</sub><sup>+</sup> presentaron un corrimiento al azul de 58.48 nm y un corrimiento al rojo de 61.50 nm, para la protonación en el S y en el C<sub>α</sub>, respectivamente. En ambos casos, los sistemas protonados en el S tuvieron la mejor aproximación.

Por otro lado, las  $\lambda_s$  de los OT<sub>4-5</sub><sup>+</sup> no se ajustaron adecuadamente a los resultados experimentales debido a su gran corrimiento al azul. Lo anterior se atribuye a las diferencias estructurales de los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> entre el estado S<sub>0</sub> y los estados excitados S<sub>N</sub> (Anslyn y Dougherty, 2006); en ese sentido, la Figura 17 presenta las estructuras de los S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup> optimizadas por TFD-DT. Adicionalmente, los valores de  $\theta_d$  y la distancia del enlace S-H ( $d_{S-H}$ ) se presentan en la Tabla 14 del Anexo C.

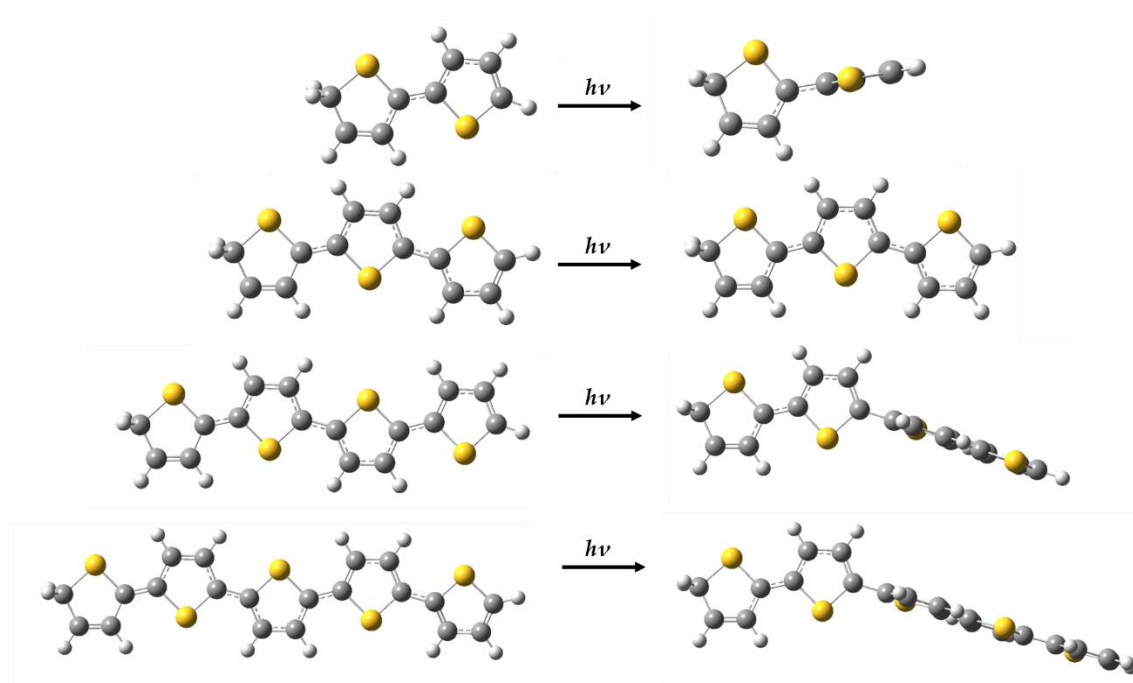


**Figura 17.** Geometría de los S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup> en el estado S<sub>0</sub> y excitados S<sub>N</sub>.

La geometría del  $S\text{-OT}_2^+$  en el estado  $S_1$  presentó un cambio en su  $\theta_d$  de  $24.96^\circ$  con respecto a la estructura del estado  $S_0$ , no obstante, presentó un corrimiento al rojo. Para el  $S\text{-OT}_3^+$ ,  $\theta_1$  se modificó  $57.11^\circ$  y la  $d_{S-H}$  aumentó  $0.1 \text{ \AA}$ , corroborando un mayor corrimiento al azul. Lo anterior se reprodujo para el  $S\text{-OT}_4^+$ , ya que posee una diferencia de  $57.65^\circ$  en su  $\theta_1$ , ángulo más cercano al sitio de protonación. Para el estado excitado  $S_3$  del  $S\text{-OT}_5^+$  el cambio sucedió en  $\theta_2$  con una diferencia de  $81.32^\circ$ .

Los  $S\text{-OT}_{4-5}^+$  presentaron los mayores cambios en sus  $\theta_d$  y, por consecuencia, sus  $\lambda_s$  no se aproximaron adecuadamente a los resultados esperados. Este comportamiento sugiere que la excitación adiabática para los  $S\text{-OT}_n^+$  no es apropiada para describir sus propiedades electrónicas.

Por otro, los  $C_\alpha\text{-OT}_n^+$  para el estado  $S_0$  y los estados excitados  $S_N$  se presentan en la Figura 18. Los valores de  $\theta_d$  se presentan en la Tabla 14 del Anexo C.



**Figura 18.** Geometrías de los  $C_\alpha\text{-OT}_n^+$  en el estado  $S_0$  y excitados  $S_N$ .

Al igual que las estructuras con protonación en el S, los cambios estructurales de los  $C_{\alpha}\text{-OT}_n^+$  están directamente relacionados con sus respectivos corrimientos al azul.

En  $\theta_2$  existieron diferencias de aproximadamente  $90^\circ$  con respecto a las estructuras en el estado  $S_0$  de los  $C_{\alpha}\text{-OT}_{4-5}^+$  y en  $\theta_1$ , para el  $C_{\alpha}\text{-OT}_2^+$ . Por su parte, la estructura del  $C_{\alpha}\text{-OT}_3^+$  no se modificó significativamente, no obstante, presentó un corrimiento al rojo. En ese sentido las moléculas con corrimientos al azul no son benéficas para el proceso de sensibilización, pues tienden a absorber luz UV (Meichtry y Rodríguez, 2018). Por lo tanto, los resultados sugieren que los  $C_{\alpha}\text{-OT}_n^+$  para la excitación adiabática con multiplicidad singulete no son adecuados para la descripción de los sistemas en este trabajo.

Adicionalmente, se comparó el momento dipolar ( $\mu$ ) de los  $\text{OT}_n^+$  en su estado  $S_0$  ( $\mu_{s0}$ ) con aquellos del estado excitado singulete ( $\mu_s$ ) (Tabla 16 del Anexo D). El valor de  $\mu$  fue menor para los  $C_{\alpha}\text{-OT}_n^+$ , lo que sugiere que la deslocalización electrónica es mayor, de tal manera que estos sistemas poseen mejores características como semiconductores orgánicos y podrían mejorar el proceso de sensibilización (Borsenberger y Fitzgerald, 1993; Coropceanu *et al.*, 2007).

Por su parte, las estructuras correspondientes al estado excitado triplete obtuvieron  $\theta_d \approx 180^\circ$ , similares a una estructura plana (Tabla 15 del Anexo C). A pesar de que ganaron planaridad y, por consecuencia, aumentaron su carácter  $\pi$ -conjugado (Camarada *et al.*, 2011), sus bandas de absorción teóricas no se aproximaron adecuadamente a las  $\lambda_{exp}$ . Por lo tanto, los sistemas con excitación adiabática y multiplicidad triplete se descartaron para la estimación de las propiedades electrónicas.

### 5.3.2.2 Excitación vertical

A partir de las estructuras protonadas en el estado  $S_0$  y  $T_0$  se realizaron cálculos de un solo punto por TFD-DT al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(*d,p*) en fase gas. Las bandas de absorción teóricas  $\lambda_s$  y  $\lambda_T$ , que obtuvieron el mayor valor de  $f$ , se compararon con las  $\lambda_{exp}$  en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Bandas de absorción teóricas de los  $OT_n^+$  para la excitación vertical.

Especie	$\lambda_s$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_T$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{exp}$ (nm)
S- $OT_2^+$	( $S_0 \rightarrow S_1$ ) 358.82	( $T_0 \rightarrow T_6$ ) 412.99	333
C $_{\alpha}$ - $OT_2^+$	( $S_0 \rightarrow S_1$ ) 346.81	( $T_0 \rightarrow T_5$ ) 371.17	
S- $OT_3^+$	( $S_0 \rightarrow S_1$ ) 462.45	( $T_0 \rightarrow T_5$ ) 609.43	420
C $_{\alpha}$ - $OT_3^+$	( $S_0 \rightarrow S_1$ ) 454.78	( $T_0 \rightarrow T_5$ ) 513.48	
S- $OT_4^+$	( $S_0 \rightarrow S_1$ ) 550.62	( $T_0 \rightarrow T_2$ ) 748.79	540
C $_{\alpha}$ - $OT_4^+$	( $S_0 \rightarrow S_1$ ) 554.18	( $T_0 \rightarrow T_2$ ) 632.83	
S- $OT_5^+$	( $S_0 \rightarrow S_1$ ) 632.81	( $T_0 \rightarrow T_2$ ) 885.57	670
C $_{\alpha}$ - $OT_5^+$	( $S_0 \rightarrow S_1$ ) 646.08	( $T_0 \rightarrow T_2$ ) 739.20	

<sup>a</sup> Entre paréntesis se encuentra el tipo de transición electrónica

Para los estados excitados con multiplicidad singulete, con excepción de los  $OT_5^+$ , no se obtuvieron corrimientos al azul, ya que los cambios estructurales entre  $S_0$  y los estados excitados  $S_1$  se despreciaron. Por su parte, las  $\lambda_s$  de los C $_{\alpha}$ - $OT_{2-3}^+$  poseyeron la mejor aproximación a la  $\lambda_{exp}$ , en comparación con las obtenidas por sus estados excitados tripletes  $T_5$ .

Las  $\lambda_s$  de los  $OT_4^+$  se aproximaron adecuadamente a la  $\lambda_{exp}$ , donde los sistemas con protonación en el átomo de S fueron mejores por 3.56 nm, sin embargo, esta diferencia no fue significativa. Adicionalmente, los estados excitados tripletes  $T_2$  nuevamente no representaron apropiadamente los sistemas de estudio. Por su parte, los C $_{\alpha}$ - $OT_5^+$  presentaron un corrimiento al azul, sin embargo, sus  $\lambda_s$  se aproximaron

mejor a las  $\lambda_{exp}$  en comparación con las  $\lambda_T$ . Este corrimiento fue de aproximadamente 6%, por lo que no fue significativo.

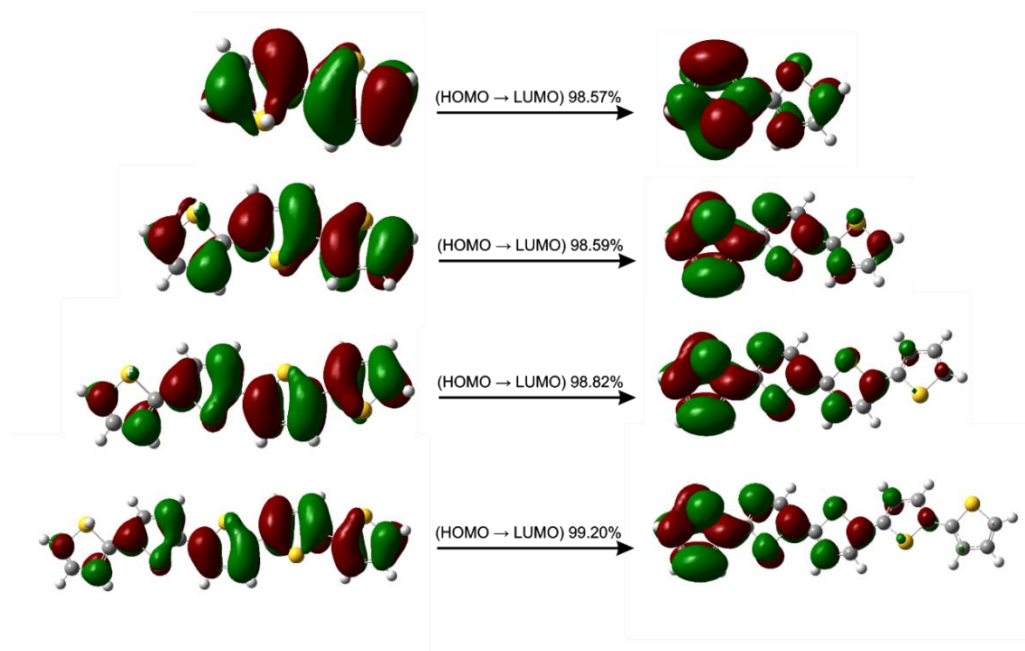
Debido a que las bandas de absorción obtenidas con la excitación vertical y multiplicidad triplete no se ajustaron adecuadamente a los resultados experimentales, al igual que en la excitación adiabática, nuevamente estas se descartaron para determinar las propiedades electrónicas de los  $OT_n^+$ .

Es importante mencionar que el funcional M06-2X ha dado excelentes resultados en comparación con los datos experimentales para los sistemas no protonados ( $OT_n$ ), sugiriendo que podría hacerlo para los  $OT_n^+$  (Kowalczyk *et al.*, 2019).

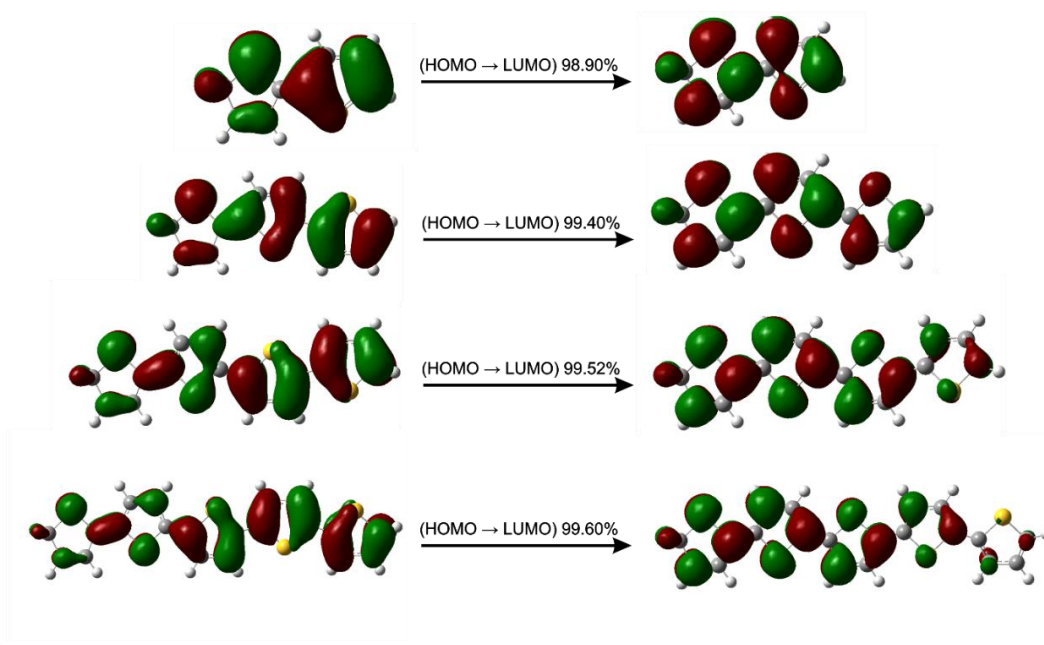
#### 5.3.2.3 Análisis de población con orbitales de transición natural

Para realizar un estudio más profundo por TFD-DT, se realizó un análisis de población con NTO en los  $OT_n^+$  a partir de cálculos de un solo punto desde la estructura de los estados excitados  $S_1$ . El análisis permitió encontrar la contribución de los orbitales moleculares en la excitación y la distribución de  $e^-$  a lo largo de los sensibilizadores, evitando las mezclas de configuraciones electrónicas debido a múltiples estados excitados (Martin, 2003).

En ese sentido, en la Figura 19 y Figura 20 se presentan las isosuperficies de los orbitales moleculares que contribuyeron en la excitación vertical de los sensibilizadores, representados por  $C_\alpha-OT_n^+$  y  $S-OT_n^+$ . Así mismo, en las figuras se muestra el porcentaje de contribución de los orbitales en la transición electrónica.



**Figura 19.** Isosuperficie (0.02 u. a.) de los orbitales moleculares de frontera para los  $S-OT_n^+$  en el estado excitado.



**Figura 20.** Isosuperficie (0.02 u. a.) de los orbitales moleculares de frontera para los  $C_\alpha-OT_n^+$  en el estado excitado.

En todos los casos, los orbitales moleculares de frontera, HOMO y LUMO, fueron los que obtuvieron la mayor contribución en la excitación, común en las transiciones del tipo  $S_0 \rightarrow S_1$  y en los procesos de sensibilización (Seo *et al.*, 2016). Así mismo, el análisis poblacional del tipo NTO permitió una interpretación de los orbitales como un sistema  $e^-$  y  $h^+$ ; mientras que la parte del  $e^-$  es útil para identificar las zonasceptoras de  $e^-$ , la parte del  $h^+$  permite identificar las zonas donadoras, donde el flujo de carga va desde la parte donadora hacia la parte aceptora.

En ese sentido, la  $\rho(r)$  (representada por las isosuperficies) de los S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup> (Figura 19) sugiere que la zona electroceptora se encuentra principalmente en el anillo donde ocurrió la protonación. Esto se atribuye a la influencia de la carga positiva deslocalizada en el anillo de tiofeno (Valencia *et al.*, 2016).

Para los C<sub>α</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup> (Figura 20) la interpretación es la misma que en el caso anterior. Ya que en ambos casos la zona de los  $e^-$  y  $h^+$  se localiza en lugares distintos, la probabilidad de que exista el proceso de recombinación disminuye, por lo tanto, los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> presentan características adecuadas como sensibilizadores.

Adicionalmente, en la Figura 25 y Figura 26 del Anexo E se presentan las isosuperficies de los orbitales moleculares de frontera para la excitación adiabática. En estas, las zonas electroceptoras y donadoras se encontraron en la misma región, sugiriendo que existe mayor probabilidad de que ocurra el proceso de recombinación. Finalmente, los sistemas con excitación adiabática se descartaron para estimar las propiedades electrónicas de interés en los sensibilizadores.

### 5.3.3 Estimación de las energías de excitación

La excitación vertical con multiplicidad singulete se utilizó para describir las propiedades electrónicas de los OT<sub>n</sub>, ya que con ella se favoreció la aproximación de las  $\lambda_{exp}$  y su  $\rho(\mathbf{r})$  sugirió menor probabilidad en el proceso de recombinación.

En ese sentido, los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> se reoptimizaron al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(*d,p*) y se les añadió el efecto del agua, empleando el modelo de solvatación SMD. Posteriormente, se hicieron cálculos de un solo punto por TFD-DT al mismo nivel de cálculo para considerar la excitación vertical. En la Tabla 9 se presenta la  $E_{0-0}$  de cada especie, con su respectiva  $\lambda$ .

**Tabla 9.** Estimación de las  $E_{0-0}$  para los OT<sub>n</sub><sup>+</sup>.

Especie	$E_{0-0}$ (eV)	$\lambda$ (nm)
S-OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.73	332.04
S-OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.19	388.79
S-OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.02	410.49
S-OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2.83	438.16
C <sub>α</sub> -OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.50	354.63
C <sub>α</sub> -OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.72	455.93
C <sub>α</sub> -OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.37	523.30
C <sub>α</sub> -OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2.25	550.70

La  $E_{0-0}$  corresponde a la energía necesaria para que los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> pasen del estado S<sub>0</sub> al estado excitado y puede interpretarse como una  $E_g$  para los sensibilizadores. En todos los casos es posible observar que, al incrementar el tamaño de los oligómeros, la  $E_{0-0}$  disminuyó, efecto que se atribuye al aumento en su carácter  $\pi$ -conjugado y por consecuencia, los sistemas con más anillos presentan mejores características como semiconductores orgánicos (Camarada *et al.*, 2011).

Para los  $S-OT_n^+$ , los  $S-OT_{2-3}^+$  obtuvieron una  $E_{0-0}$  de 3.73 y 3.19 eV, respectivamente, energía correspondiente al espectro de luz UV. Particularmente, la energía necesaria para excitar el  $S-OT_2^+$  supera la  $E_g$  de  $TiO_2$  en su fase anatasa (3.2 eV), mientras que la del  $S-OT_3^+$  la iguala. Por lo tanto, el dímero y el trímero con protonación en el átomo de S no cumplen con la característica de un sensibilizador debido a su limitación fotoquímica (Meichtry y Rodríguez, 2018).

La energía para excitar el  $S-OT_4^+$  disminuyó ligeramente a 3.02 eV y, para el sistema  $S-OT_5^+$ , a 2.83 eV. Ambas energías corresponden al espectro de luz visible, por lo que estos sistemas podrían participar en el proceso de sensibilización.

Los  $C_\alpha-OT_n^+$ , con excepción del  $C_\alpha-OT_2^+$ , presentaron una  $E_{0-0}$  correspondiente al espectro de luz visible, menor a la obtenida por los  $S-OT_n^+$ . Por lo tanto, estos sistemas exhibieron mejores propiedades electrónicas en el proceso de sensibilización.

#### 5.3.4 Estimación de los potenciales de oxidación

En la Figura 21 y Figura 22 se presentan los potenciales de oxidación para los sistemas  $S-OT_n^+$  y  $C_\alpha-OT_n^+$ , respectivamente, obtenidos a partir de las ecuaciones 4.4 y 4.5, que consideran la  $E$  de los sensibilizadores en su estado fundamental y oxidado, así como su  $E_{0-0}$  obtenida por TFD-DT y la corrección de -4.44 V para ser referenciados al ENH.

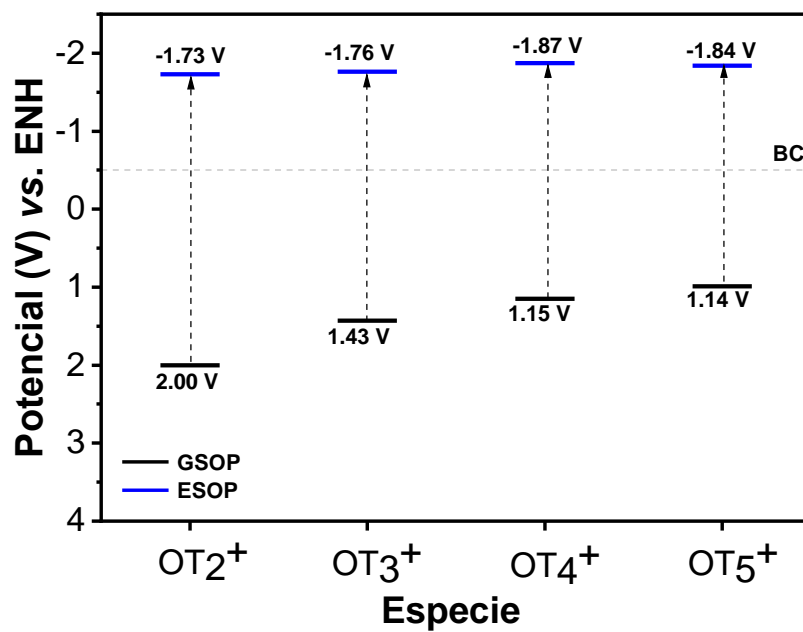


Figura 21. Potenciales de oxidación teóricos para los sistemas S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>.

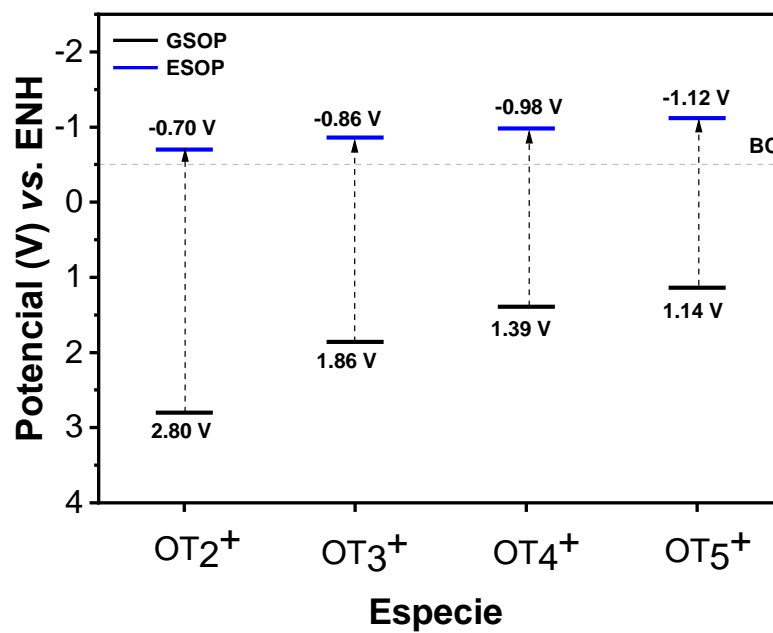


Figura 22. Potenciales de oxidación teóricos para los sistemas C<sub>α</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>.

En todos los casos, el ESOP de los S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup> fue menor al de la BC del TiO<sub>2</sub>, corroborando que los S-OT<sub>4-5</sub><sup>+</sup> funcionan como sensibilizadores (Meichtry y Rodríguez, 2018). Para los C<sub>α</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>, nuevamente el ESOP sugiere que la transferencia de carga ocurre, donde los C<sub>α</sub>-OT<sub>3-5</sub><sup>+</sup> participan en la sensibilización con un requerimiento energético menor a los sistemas protonados en el S.

Para comparar cuantitativamente el proceso de transferencia de  $e^-$  entre ambas geometrías, se determinó la  $\Delta G_{in}$  a partir de la ecuación 4.6. Los resultados se presentan en la Tabla 10.

**Tabla 10.**  $\Delta G_{in}$  (kcal/mol) para los OT<sub>n</sub><sup>+</sup>.

Protonación en	OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>	OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>	OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>
S	29.81	30.38	33.07	32.32
C <sub>α</sub>	5.93	9.63	12.40	15.58

La  $\Delta G_{in}$ , interpretada como una fuerza impulsora para que los S-OT<sub>4-5</sub><sup>+</sup> puedan para transferir sus  $e^-$  al TiO<sub>2</sub>, fue mayor en comparación con la correspondiente a los C<sub>α</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>. De acuerdo con Seo *et al.* (2016), la energía necesaria para que ocurra la transferencia de carga no debe superar las 38.97 kcal/mol, sugiriendo que el proceso puede llevarse a cabo; sin embargo, se desfavoreció para los S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup> por casi el doble.

Ya que el valor de  $E_{0-0}$  y  $\Delta G_{in}$  no fueron adecuados en los S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>, se considera que estos sistemas no representan a los sensibilizadores del material TiO<sub>2</sub>-OT<sub>n</sub><sup>+</sup>/HY, tomando en cuenta que este sí es activo usando luz visible  $\lambda > 420$  nm. Aunado a lo anterior, la oligomerización de tiofeno a partir de la interacción entre el S con el sitio

ácido de la HY es termodinámicamente desfavorable (Guo *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2016), por lo que se descartan.

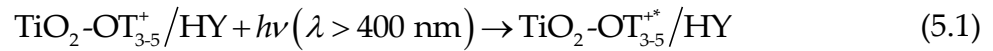
De este modo, se dejó en evidencia que la energía necesaria para excitar cada OT<sub>3-5</sub><sup>+</sup> corresponde al espectro de luz visible. Estos sistemas interaccionan con el TiO<sub>2</sub> de tal forma que transfieren sus  $e^-$  posterior al proceso de excitación, debido a que el ESOP, relacionado con el LUMO, se acopla adecuadamente a la BC. Por lo tanto, se corrobora que el proceso de sensibilización es posible.

## 5.4 Propuesta del mecanismo de activación

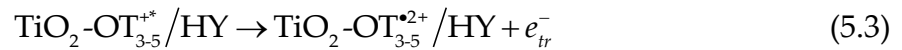
De acuerdo con los resultados en la parte experimental, los  $OT_n^+$  como sensibilizadores de  $TiO_2/HY$  mejoraron la degradación de NM usando luz visible de  $\lambda_{max} = 565$  nm. Esto sugirió que los sensibilizadores absorben la luz visible para poder transferir sus  $e^-$  a la BC del  $TiO_2$ .

Estas moléculas están representadas por los sistemas  $C_\alpha-OT_{3-5}^+$ , debido a sus valores de  $E_{0-0}$ , que se ajustaron mejor al espectro de emisión de las lámparas empleadas; sus potenciales de oxidación, que se acoplaron adecuadamente al  $TiO_2$  al adquirir valores por debajo de -0.5 V; y sus  $\Delta G_{in}$  que, en comparación con los sistemas  $S-OT_n^+$ , fueron menores.

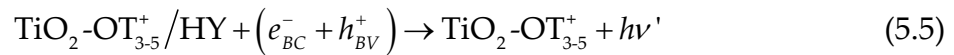
En ese sentido, el primer paso del mecanismo de activación es la etapa fotoquímica, esta consiste en la excitación de los sensibilizadores con energías de 2.72, 2.37 y 2.25 eV, para los  $OT_{3-5}^+$ , respectivamente (Tabla 9), para pasar de un estado  $S_0$  a un estado excitado  $S_1$  (ecuación 5.1). Así mismo, si el  $TiO_2$  es excitado tenderá a formar  $e^-$  y  $h^+$  (ecuación 5.2).



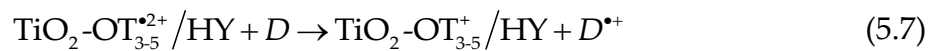
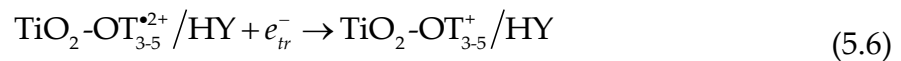
Debido a que los  $OT_n^+$  y el  $TiO_2$  se encuentran separados por la HY, es un hecho que la  $\rho(r)$  entre los semiconductores no se traslapa, indicando que la sensibilización es del tipo I, es decir, la transferencia de  $e^-$  ( $e_{tr}^-$ ) ocurre desde el LUMO de los  $OT_{3-5}^+$  hacia la BC del  $TiO_2$  (ecuación 5.3) (Ortiz-Bustos *et al.*, 2021).



Si la transferencia de  $e^-$  no ocurre, los sensibilizadores tenderán a regresar a su estado  $S_0$  liberando energía ( $h\nu'$ ) (Qian *et al.*, 2019) (ecuación 5.4), y si no se llevan a cabo reacciones óxido-reducción, los portadores de carga se recombinan (ecuación 5.5).



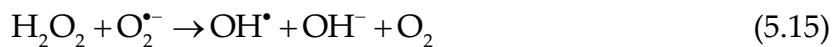
Después de la transferencia de  $e^-$ , los sensibilizadores deben regenerarse. Esto lo hacen a través de: i) el proceso de recombinación (ecuación 5.6); ii) por especies donadoras de  $e^-$  ( $D$ ), las cuales eventualmente son degradadas (ecuación 5.7); y iii) por los  $e^-$  producidos al excitar el  $\text{TiO}_2$  con luz UV (ecuación 5.2 y 5.8) (Chowdhury *et al.*, 2015; Youngblood *et al.*, 2009), lo cual repercute en la estabilidad fotoquímica de los sensibilizadores.



Posterior a la formación de portadores de carga, estos interactúan con las moléculas de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  (ecuación 5.9) u  $\text{O}_2$  disuelto en el medio, para generar radicales (Qian *et al.*, 2019). En ese sentido, los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  son los de mayor importancia en la degradación de NM utilizando los materiales  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  y su formación corresponde al paso limitante de la reacción fotoquímica, junto con la transferencia de carga (Núñez *et al.*, 2017) (ecuación 5.10).



Los  $h^+$  producidos por la excitación del  $\text{TiO}_2$  oxidan los iones de  $\text{OH}^-$  para producir radicales  $\text{OH}^\bullet$  (ecuación 5.11), importantes para mejorar el desempeño fotocatalítico del material en la degradación de NM con las lámparas de xenón empleadas (Figura 14). Finalmente, los  $e^-$  tenderán a formar también radicales  $\text{OH}^\bullet$ , explicando su contribución en la degradación de NM (Figura 15) (ecuaciones 5.11-5.15).



## 6. Conclusiones

En este trabajo se presentó por primera vez la evaluación fotocatalítica y la estimación de las propiedades electrónicas de  $\text{OT}_n^+$  como sensibilizadores de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  soportadas en HY.

Se analizó el desempeño fotocatalítico del  $\text{TiO}_2\text{-OT}_n^+/\text{HY}$  en la degradación de NM usando luz de  $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ , encontrando que al añadir los sensibilizadores, aumentó la degradación de NM en más del 50% en comparación con los materiales  $\text{TiO}_2/\text{HY}$  sin sensibilizar. De esta forma, queda como evidencia que el material propuesto funciona como fotocatalizador usando luz visible. Así mismo, se reportó que el desempeño de los materiales sensibilizados está directamente relacionado con la carga %p/p de  $\text{TiO}_2$  soportado en HY y con el espectro de emisión de las lámparas empleadas, ya que al limitarlo se disminuye la densidad de  $h^+$  provocando una disminución en el porcentaje de NM degradado. Adicionalmente, se encontró que los sensibilizadores con y sin filtro son estables en al menos tres ciclos de degradación, lo cual se atribuyó a los distintos procesos de regeneración del sensibilizador.

Se identificó que la principal especie reactiva en la degradación de NM fueron los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , ya que al añadir BZQ como agente de sacrificio, la reacción se inhibió. Así mismo, en los experimentos con filtro, los radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  contribuyeron en mayor medida que los  $h^+$ , en contraste con los experimentos sin filtro. Ya que los  $h^+$  no fueron las principales especies reactivas en los experimentos con filtro, se sugiere que los sensibilizadores no interaccionan directamente con el NM, pues la zeolita funciona como una barrera entre ambos compuestos.

Se aplicaron métodos de la QC por TFD al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G( $d,p$ ) para encontrar la estructura de mínima energía de los  $\text{C}_\alpha\text{-OT}_n^+$  y  $\text{S-OT}_n^+$ . Estas estructuras se compararon con las propuestas por Valencia *et al.* (2016), las cuales se

descartaron al presentar frecuencias imaginarias. Se empleó TFD-DT al nivel de cálculo M06-2X/6-31+G(*d,p*) en los  $C_{\alpha}$ -OT $_n^+$  y S-OT $_n^+$ , en donde se reportó que la excitación vertical con multiplicidad singulete describe mejor a los sensibilizadores. En estos, los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) fueron los de mayor contribución en el proceso de excitación, ya que su  $\rho(\mathbf{r})$  sugirió una baja probabilidad de recombinación. Se encontró que las  $E_{0-0}$ , GSOP, ESOP y  $\Delta G_{in}$  determinadas por TFD-DT, usando agua como solvente a través del modelo de solvatación SMD, se favorecieron para los  $C_{\alpha}$ -OT $_n^+$ , por lo que se descartaron los sistemas S-OT $_n^+$ .

Se propuso un mecanismo de activación del TiO $_2$ -OT $_n^+$ /HY de acuerdo con la información obtenida a lo largo del trabajo. Se reportó que el mecanismo comienza a partir de la excitación de los sensibilizadores con energías de 2.72, 2.37 y 2.25 eV, para el OT $_{3-5}^+$ , respectivamente, correspondientes al espectro de luz visible. Así, los sensibilizadores pasan de un estado fundamental a uno excitado y transfieren sus  $e^-$  desde el LUMO hacia la BC del TiO $_2$ . Posteriormente, estos  $e^-$  pueden interactuar con el O $_2$  disuelto en el medio para formar radicales O $_2^{\bullet-}$  y degradar la molécula de NM.

Finalmente, se comprobó la hipótesis alterna, ya que los OT $_n^+$  se excitan con luz visible y sus potenciales de oxidación se acoplan adecuadamente a los del TiO $_2$ ; estas propiedades indican que son materiales sensibilizadores. Así mismo, la degradación fotocatalítica de NM se mejoró en más del 50%, en comparación con los materiales TiO $_2$ /HY sin sensibilizar.

## 7. Perspectivas

Es importante llevar a cabo los experimentos de degradación eliminando las posibles especies derivadas del tiofeno que pueden formarse en la superficie de la HY. Esto con el fin de observar si existe una mejora en la adsorción y degradación de NM. Así mismo, se propone evaluar el material con contaminantes de distinta naturaleza, por ejemplo, azul de metileno o fenol; y, eventualmente, probar los materiales en distintos reactores fotocatalíticos con lámparas de distinta potencia.

Se recomienda ajustar la cinética de degradación a distintos modelos, por ejemplo, Langmuir-Hinshelwood tomando en cuenta el sistema multifásico, o un modelo autocatalítico, que considera un periodo de inducción como se observa en las figuras de la sección 5.1.

También resulta importante utilizar técnicas de caracterización como: fisisorción de  $N_2$ , para determinar el área superficial del material; análisis termogravimétrico, para estimar la masa correspondiente a la parte orgánica; y voltamperometría cíclica o XPS en los materiales  $TiO_2/HY$ , para determinar los potenciales de oxidación de la BC del  $TiO_2$  y comparar mejor el GSOP y ESOP de los sensibilizadores.

Ya que los principales portadores de carga generados por el  $TiO_2-OT_n^+/HY$  son los  $e^-$ , se propone evaluar su desempeño en la producción de  $H_2$ , y ya que presentan propiedades fotoquímicas adecuadas, se propone emplearlo como parte de una celda solar.

## 8. Bibliografía

- Abdi, J., Yahyanezhad, M., Sakhaie, S., Vossoughi, M., y Alemzadeh, I. (2019). Synthesis of porous  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  photocatalyst derived from zirconium metal organic framework for degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103096.
- Adamo, C., y Jacquemin, D. (2013). The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chemical Society Reviews*, 42(3), 845-856.
- Anslyn, E. V., y Dougherty, D. A. (2006). *Modern physical organic chemistry*. University Science Books.
- Athanasekou, C. P., Likodimos, V., y Falaras, P. (2018). Recent developments of  $\text{TiO}_2$  photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7386-7394.
- Bard, A. J., Parsons, R., y Jordan, J. (1985). *Standard potentials in aqueous solution*. Marcel Dekker, New York.
- Borsenberger, P. M., y Fitzgerald, J. J. (1993). Effects of the dipole moment on charge transport in disordered molecular solids. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(18), 4815-4819.
- Cabir, B., Yurderi, M., Caner, N., Agirtas, M. S., Zahmakiran, M., y Kaya, M. (2017). Methylene blue photocatalytic degradation under visible light irradiation on copper phthalocyanine-sensitized  $\text{TiO}_2$  nanopowders. *Materials Science and Engineering: B*, 224, 9-17.

- Camarada, M. B., Jaque, P., Díaz, F. R., y Del Valle, M. A. (2011). Oxidation potential of thiophene oligomers: theoretical and experimental approach. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(24), 1723-1733.
- Capobianco, A., Velardo, A., y Peluso, A. (2015). DFT predictions of the oxidation potential of organic dyes for opto-electronic devices. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1070, 68-75.
- Carp, O., Huisman, C. L., y Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- Chandra, M. R., Reddy, P. S. P., Rao, T. S., Pammi, S. V. N., Kumar, K. S., Babu, K. V., y Hemalatha, K. P. J. (2017). Enhanced visible-light photocatalysis and gas sensor properties of polythiophene supported tin doped titanium nanocomposite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 105, 99-105.
- Chatterjee, D., y Dasgupta, S. (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(2-3), 186-205.
- Chouchene, B., Chaabane, T. B., Balan, L., Girot, E., Mozet, K., Medjahdi, G., y Schneider, R. (2016). High performance Ce-doped ZnO nanorods for sunlight-driven photocatalysis. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 7(1), 1338-1349.
- Chowdhury, D., Paul, A., y Chattopadhyay, A. (2005). Photocatalytic polypyrrole-TiO<sub>2</sub>-nanoparticles composite thin film generated at the air-water interface. *Langmuir*, 21(9), 4123-4128.
- Chowdhury, P., Gomaa, H., y Ray, A. K. (2015). Sacrificial hydrogen generation from aqueous triethanolamine with eosin Y-sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst in UV, visible and solar light irradiation. *Chemosphere*, 121, 54-61.

- Chuaicham, C., Pawar, R., y Sasaki, K. (2019). Dye-sensitized photocatalyst of sepiolite for organic dye degradation. *Catalysts*, 9(3), 235.
- Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R., y Brédas, J. L. (2007). Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, 107(4), 926-952.
- Daoudi, S., Semmeq, A., Badawi, M., Assfeld, X., Arfaoui, Y., y Pastore, M. (2019). Electronic structure and optical properties of isolated and TiO<sub>2</sub>-grafted free base porphyrins for water oxidation: a challenging test case for DFT and TD-DFT. *Journal of Computational Chemistry*, 40(29), 2530-2538.
- Ditchfield, R. H. W. J., Hehre, W. J., y Pople, J. A. (1971). Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 54(2), 724-728.
- Dutta, R., Ahmed, S., y Kalita, D. J. (2020). Theoretical design of new triphenylamine based dyes for the fabrication of DSSCs: a DFT/TD-DFT study. *Materials Today Communications*, 22, 100731.
- Foresman, J. B., y Frisch, M. J. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods* (3ra ed.). Gaussian. Inc., Pittsburgh, PA, 122.
- Frisch, M.J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, Jr. J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M.,

- Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G. Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., y Fox, D. J. (2009). *Gaussian 09*. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Gao, H., Cai, M., y Liao, Y. (2018). Enhance photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> using  $\pi$ - $\pi^*$  conjugate system. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(10), 1479-1478.
- Georgaki, I., Vasilaki, E., y Katsarakis, N. (2014). A study on the degradation of carbamazepine and ibuprofen by TiO<sub>2</sub> & ZnO photocatalysis upon UV/visible-light irradiation. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5(08), 518.
- Glaze, W. H., y Kang, J. W. (1989). Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(11), 1573-1580.
- Gomez, S., Marchena, C. L., Pizzio, L., y Pierella, L. (2013). Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/HZSM-11 zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 258, 19-26.
- Guo, G., Guo, H., Wang, F., France, L. J., Yang, W., Mei, Z., y Yu, Y. (2020). Dye-sensitized TiO<sub>2</sub>@SBA-15 composites: preparation and their application in photocatalytic desulfurization. *Green Energy & Environment*, 5(1), 114-120.
- Guo, X., Mao, X., Deng, C., Sun, Y., y Han, S. (2018). Understanding the nature of transition states in the confined nanospace of different acidic zeolites on the

- desulfurization mechanism of thiophene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(2), 1260-1278.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., y Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96.
- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864.
- Hsien, Y. H., Chang, C. F., Chen, Y. H., y Cheng, S. (2001). Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO<sub>2</sub> supported on molecular sieves. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(4), 241-249.
- Hunge, Y. M., y Yadav, A. A. (2018). Basics and advanced developments in photocatalysis-a review. *International Journal of Hydrology*, 2(4), 539-540.
- Kaloni, T. P., Giesbrecht, P. K., Schreckenbach, G., y Freund, M. S. (2017). Polythiophene: from fundamental perspectives to applications. *Chemistry of Materials*, 29(24), 10248-10283.
- Kang, X., Liu, S., Dai, Z., He, Y., Song, X., y Tan, Z. (2019). Titanium dioxide: from engineering to applications. *Catalysts*, 9(2), 191.
- Kianička, J., Čík, G., Šeršeň, F., Špánik, I., Sokolík, R., y Filo, J. (2019). Photo-reduction of CO<sub>2</sub> by VIS light on polythiophene–ZSM-5 zeolite hybrid photocatalyst. *Molecules*, 24(5), 992.
- Kohn, W., y Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133.
- Kowalczyk, M., Chen, N., y Jang, S. J. (2019). Comparative Computational study of electronic excitations of neutral and charged small oligothiophenes and their extrapolations based on simple models. *ACS Omega*, 4(3), 5758-5767.

- Krehula, L. K., Stjepanović, J., Perlog, M., Krehula, S., Gilja, V., Travas-Sejdic, J., y Hrnjak-Murčić, Z. (2019). Conducting polymer polypyrrole and titanium dioxide nanocomposites for photocatalysis of RR45 dye under visible light. *Polymer Bulletin*, 76(4), 1697-1715.
- Lai, F., Wang, Y., Li, D., Sun, X., Peng, J., Zhang, X., y Liu, T. (2018). Visible light-driven superoxide generation by conjugated polymers for organic synthesis. *Nano Research*, 11(2), 1099-1108.
- Li, B., Guo, W., Yuan, S., Hu, J., Wang, J., y Jiao, H. (2008). A theoretical investigation into the thiophene-cracking mechanism over pure Brönsted acidic zeolites. *Journal of Catalysis*, 253(1), 212-220.
- Liu, T., Wang, L., Lu, X., Fan, J., Cai, X., Gao, B., Miao, R., Wang, J., y Lv, Y. (2017). Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: adsorption, active species, and pathways. *RSC Advances*, 7(20), 12292-12300.
- Marenich, A. V., Cramer, C. J., y Truhlar, D. G. (2009). Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(18), 6378-6396.
- Martin, R. L. (2003). Natural transition orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 118(11), 4775-4777.
- Meichtry, J. M., y Rodríguez, H. B. (2018). Sensitization of TiO<sub>2</sub> by dyes: a way to extend the range of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> to the visible region. En: *Visible-light-active photocatalysis: nanostructured catalyst design, mechanisms, and applications*. John Wiley & Sons.

- Méndez-Hernández, D. D., Tarakeshwar, P., Gust, D., Moore, T. A., Moore, A. L., y Mujica, V. (2013). Simple and accurate correlation of experimental redox potentials and DFT-calculated HOMO/LUMO energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Molecular Modeling*, 19(7), 2845-2848.
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., y Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment A critical review. *Water Research*, 139, 118-131.
- Moosvi, S. K., Majid, K., y Ara, T. (2017). Study of thermal, electrical, and photocatalytic activity of iron complex doped polypyrrole and polythiophene nanocomposites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(15), 4245-4257.
- Mueller, M. P. (2007). *Fundamentals of quantum chemistry: molecular spectroscopy and modern electronic structure computations*. Springer Science & Business Media.
- Muktha, B., Mahanta, D., Patil, S., y Madras, G. (2007). Synthesis and photocatalytic activity of poly (3-hexylthiophene)/TiO<sub>2</sub> composites. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(10), 2986-2989.
- Núñez, O., Rivas, C., y Vargas, R. (2017). Minimizing electron-hole recombination in modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis: electron transfer to solution as rate-limiting step in organic compounds degradation. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 30(7), 3659.
- Olad, A., Behboudi, S., y Entezami, A. A. (2012). Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/polyaniline core-shell nanocomposite. *Bulletin of Materials Science*, 35(5), 801-809.
- O'regan, B., y Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353(6346), 737-740.

- Ortiz-Bustos, J., del Hierro, I., Sánchez-Ruiz, A., García-Martínez, J. C., y Pérez, Y. (2021). Tuning of type-I and type-II mechanisms for visible light degradation in tris (styryl) benzene-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Dyes and Pigments*, 184, 108802.
- Pastore, M., Fantacci, S., y De Angelis, F. (2010). Ab initio determination of ground and excited state oxidation potentials of organic chromophores for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(51), 22742-22750.
- Pei, D., y Luan, J. (2011). Development of visible light-responsive sensitized photocatalysts. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Pratik, S. M., y Datta, A. (2013). Computational design of concomitant type-I and type-II porphyrin sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(42), 18471-18481.
- Qian, R., Zong, H., Schneider, J., Zhou, G., Zhao, T., Li, Y., y Pan, J. H. (2019). Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO<sub>2</sub> photocatalysis: an overview. *Catalysis Today*, 335, 78-90.
- Raliya, R., Avery, C., Chakrabarti, S., y Biswas, P. (2017). Photocatalytic degradation of methyl orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide, and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation. *Applied Nanoscience*, 7(5), 253-259.
- Raza, W., Haque, M. M., Muneer, M., y Bahnemann, D. (2019). Synthesis of visible light driven TiO<sub>2</sub> coated carbon nanospheres for degradation of dyes. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 3534-3545.
- Rivera, V. M., Suarez-Méndez, A., Pascual-Mathey, L. I., Gutierrez, A., Vera, M. A., y Fuentes, G. A. (2020). On the interaction of thiophene and zeolite-Y in the

- thiophene-based oligomers formation. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(1), 471-479.
- Robertson, P. K. (1996). Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *Journal of Cleaner Production*, 4(3-4), 203-212.
- Sakthivel, S., Hidalgo, M. C., Bahnemann, D. W., Geissen, S. U., Murugesan, V., y Vogelpohl, A. (2006). A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1-2), 31-40.
- Seo, D., Park, K. W., Kim, J., Hong, J., y Kwak, K. (2016). TFD computational investigation of tuning the electron donating ability in metal-free organic dyes featuring a thienylethynyl spacer for dye sensitized solar cells. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1081, 30-37.7
- Shang, X., Li, B., Zhang, T., Li, C., y Wang, X. (2013). Photocatalytic degradation of methyl orange with commercial organic pigment sensitized TiO<sub>2</sub>. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 478-485.
- Sharma, S. K. (Ed.). (2015). *Green chemistry for dyes removal from wastewater: research trends and applications*. John Wiley & Sons.
- Song, L., Qiu, R., Mo, Y., Zhang, D., Wei, H., y Xiong, Y. (2007). Photodegradation of phenol in a polymer-modified TiO<sub>2</sub> semiconductor particulate system under the irradiation of visible light. *Catalysis Communications*, 8(3), 429-433.
- Suárez-Méndez, A. (2018). Síntesis y caracterización de TiO<sub>2</sub>/Zeolita-Y sensibilizado con oligómeros de tiofeno formados *in situ*. Tesis de Licenciatura. Universidad Veracruzana.

- Sun, H., y Autschbach, J. (2014). Electronic energy gaps for  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers calculated with density functional theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(3), 1035-1047.
- Sun, Y., Mao, X., y Pei, S. (2016). A two-layer ONIOM study of thiophene cracking catalyzed by proton- and cation- exchanged FAU zeolite. *Journal of Molecular Modeling*, 22(2), 51.
- Tietze, M. L., Benduhn, J., Pahner, P., Nell, B., Schwarze, M., Kleemann, H., y Leo, K. (2018). Elementary steps in electrical doping of organic semiconductors. *Nature Communications*, 9(1), 1-9.
- Valencia, D., Whiting, G. T., Buló, R. E., y Weckhuysen, B. M. (2016). Protonated thiophene-based oligomers as formed within zeolites: understanding their electron delocalization and aromaticity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(3), 2080-2086.
- Vallejo, W., Rueda, A., Díaz-Urbe, C., Grande, C., y Quintana, P. (2019). Photocatalytic activity of graphene oxide-TiO<sub>2</sub> thin films sensitized by natural dyes extracted from *Bactris guineensis*. *Royal Society Open Science*, 6(3), 181824.
- Wang, X., Feng, Z., Shi, J., Jia, G., Shen, S., Zhou, J., y Li, C. (2010). Trap states and carrier dynamics of TiO<sub>2</sub> studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(26), 7083-7090.
- Wang, Y., Jamal, R., Wang, M., Yang, L., Liu, F., y Abdiryim, T. (2017). A donor-acceptor-donor-type conjugated polymer-modified TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight and natural sunlight. *Journal of Materials Science*, 52(9), 4820-4832.

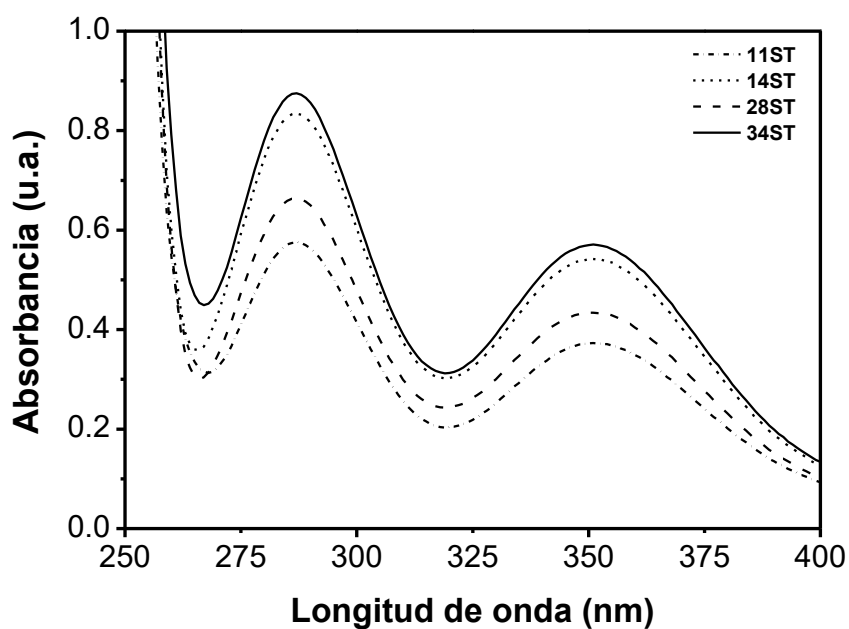
- Wang, Z., Ma, W., Chen, C., y Zhao, J. (2013). Sensitization of titania semiconductor: a promising strategy to utilize visible light. *Photocatalysis and Water Purification*, 199-240.
- Xu, Y., y Langford, C. H. (1997). Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, zeolite X, and zeolite Y. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(16), 3115-3121.
- Yang, L., Yu, Y., Zhang, J., Chen, F., Meng, X., Qiu, Y., y Jiang, L. (2018). In-situ fabrication of diketopyrrolopyrrole-carbazole-based conjugated polymer/TiO<sub>2</sub> heterojunction for enhanced visible light photocatalysis. *Applied Surface Science*, 434, 796-805.
- Yin, M., Li, Z., Kou, J., y Zou, Z. (2009). Mechanism investigation of visible light-induced degradation in a heterogeneous TiO<sub>2</sub>/eosin-Y/rhodamine B system. *Environmental Science & Technology*, 43(21), 8361-8366.
- Youngblood, W. J., Lee, S. H. A., Maeda, K., y Mallouk, T. E. (2009). Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors. *Accounts of Chemical Research*, 42(12), 1966-1973.
- Yuan, X., Floresyona, D., Aubert, P. H., Bui, T. T., Remita, S., Ghosh, S., y Remita, H. (2019). Photocatalytic degradation of organic pollutant with polypyrrole nanostructures under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 284-292.
- Zettili, N. (2003). *Quantum mechanics, concepts and applications*. John Wiley & Sons. INC, New York.
- Zhang, J., Yang, H., Xu, S., Yang, L., Song, Y., Jiang, L., y Dan, Y. (2015). Dramatic enhancement of visible light photocatalysis due to strong interaction between

TiO<sub>2</sub> and end-group functionalized P3HT. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 193-202.

Zhao, Y., y Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215-241.

## Anexos

### Anexo A. Espectros UV-Vis del KI para los materiales TiO<sub>2</sub>/HY



**Figura 23.** Espectros UV-Vis de 0.01 M de KI usando los materiales TiO<sub>2</sub>/HY.

En la Figura 23 se observa una mayor concentración de  $h^+$  en comparación con la de los materiales sensibilizados. El desempeño de 14T se atribuyó a la alta densidad de  $h^+$  producidos, sin embargo, esta técnica no permite explicar el comportamiento de 11T, 28T y 34T en la degradación de NM (Figura 8), no obstante, se infiere que puede ser debido a que existe mayor recombinación en los materiales TiO<sub>2</sub>/HY, proceso que se dificulta al añadir sensibilizadores (Meichthy y Rodríguez, 2018).

## Anexo B. Energía relativa de los OT<sub>n</sub> y OT<sub>n</sub><sup>+</sup>

**Tabla 11.** Confórmeros de menor energía para los OT<sub>n</sub>.

Especie	Confórmero	$\Delta E_{rel, \text{mínimo}}$ (kcal/mol)	$\Delta E_{rel, \text{geom. plana}}$ (kcal/mol)	Frecuencias imaginarias (cm <sup>-1</sup> )
OT <sub>2</sub>	1	1.10	0.99	45.21i
	2	0.58	0.48	-
	3	0.00	-0.10	-
	4	0.00	-0.10	-
	5	0.11	0.01	40.45i
	plano	0.10	0.00	39.90i
OT <sub>3</sub>	1	0.61	0.43	-
	2	0.00	-0.18	-
	3	0.03	-0.15	-
	4	0.67	0.49	-
	plano	0.18	0.00	38.51i, 27.09i
OT <sub>4</sub>	1	0.64	0.36	-
	2	0.69	0.41	-
	3	0.00	-0.28	-
	4	0.00	-0.28	-
	5	0.07	-0.21	-
	plano	0.28	0.00	38.18i, 34.26i, 21.51i
OT <sub>5</sub>	1	0.64	0.33	-
	2	0.64	0.33	-
	3	0.06	-0.25	-
	4	0.00	-0.31	-
	5	0.67	0.37	-
	plano	0.31	0.00	37.88i, 36.59i, 29.60i, 19.68i

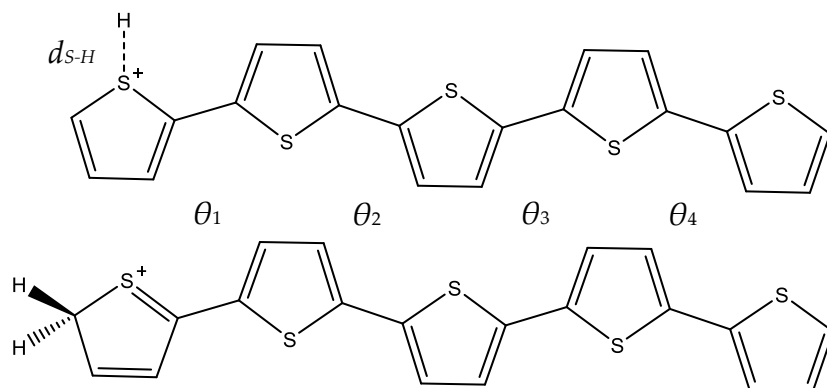
**Tabla 12.**  $\Delta E_{rel}$  para los OT<sub>n</sub> entre las estructuras de mínima energía y las planas.

Especie	$\Delta E_{rel}$ (kcal/mol)
OT <sub>2</sub>	0.10
OT <sub>3</sub>	0.18
OT <sub>4</sub>	0.28
OT <sub>5</sub>	0.31

**Tabla 13.**  $\Delta E_{rel}$  para los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> entre las estructuras de mínima energía y las planas.

Especie	$\Delta E_{rel}$ (kcal/mol)	Frecuencias imaginarias (cm <sup>-1</sup> )	
		Mínimo	Plano
OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>			
S	0.00	-	-
C <sub>α</sub>	0.00	-	-
OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>			
S	0.00	-	-
C <sub>α</sub>	0.00	-	-
OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>			
S	0.00	-	-
C <sub>α</sub>	0.05	-	16.09i
OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>			
S	0.00	-	-
C <sub>α</sub>	0.06	-	26.29i

## Anexo C. Estructuras optimizadas de los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> para el estado excitado



**Figura 24.** Referencia de los  $\theta_d$  para los OT<sub>n</sub><sup>+</sup>.

**Tabla 14.**  $\theta_d$  de los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> en el estado excitado con multiplicidad singulete.

Especie	$\theta_1$ (grados)	$\theta_2$ (grados)	$\theta_3$ (grados)	$\theta_4$ (grados)	$d_{S-H}$ (Å)
OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>					
S	-179.64	-	-	-	1.31
C <sub>α</sub>	88.55	-	-	-	-
OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>					
S	-101.63	179.82	-	-	1.45
C <sub>α</sub>	180.00	179.99	-	-	-
OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>					
S	-100.20	179.76	-178.92	-	1.48
C <sub>α</sub>	179.64	89.04	-179.41	-	-
OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>					
S	170.19	-89.59	179.69	179.45	1.42
C <sub>α</sub>	-179.33	88.66	179.29	-178.82	-

**Tabla 15.**  $\theta_d$  de los  $\text{OT}_n^+$  en el estado excitado con multiplicidad triplete.

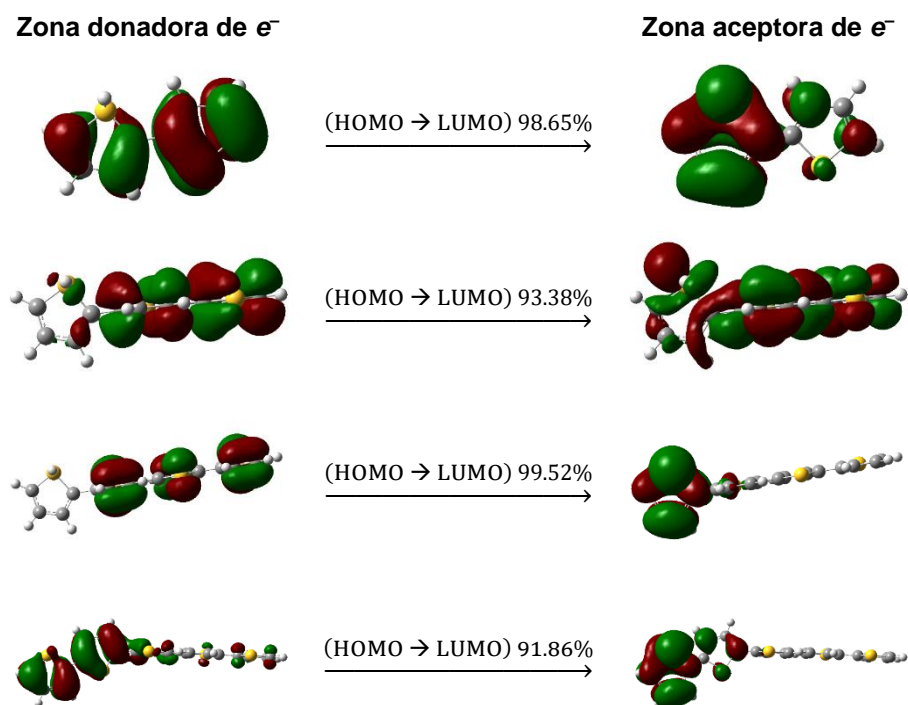
Especie	$\theta_1$ (grados)	$\theta_2$ (grados)	$\theta_3$ (grados)	$\theta_4$ (grados)	$d_{S-H}$ (Å)
$\text{OT}_2^+$					
S	-175.61	-	-	-	1.37
$\text{C}_\alpha$	-179.81	-	-	-	-
$\text{OT}_3^+$					
S	-179.88	-179.72	-	-	1.31
$\text{C}_\alpha$	-180.00	180.00	-	-	-
$\text{OT}_4^+$					
S	164.39	178.33	179.59	-	1.37
$\text{C}_\alpha$	179.99	179.99	180.00	-	-
$\text{OT}_5^+$					
S	166.68	176.69	179.90	179.68	1.37
$\text{C}_\alpha$	179.99	179.97	179.97	179.99	-

## Anexo D. Momento dipolar de los OT<sub>n</sub><sup>+</sup>

**Tabla 16.**  $\mu$  de los OT<sub>n</sub><sup>+</sup> para el estado S<sub>0</sub> y el estado excitado singulete.

Especie		$\mu_{S0}$ (Debye)	$\mu_S$ (Debye)
OT <sub>2</sub> <sup>+</sup>	S	5.08	6.61
	C <sub><math>\alpha</math></sub>	2.31	5.85
OT <sub>3</sub> <sup>+</sup>	S	10.53	12.65
	C <sub><math>\alpha</math></sub>	5.05	5.47
OT <sub>4</sub> <sup>+</sup>	S	16.79	19.82
	C <sub><math>\alpha</math></sub>	8.71	15.61
OT <sub>5</sub> <sup>+</sup>	S	23.87	26.64
	C <sub><math>\alpha</math></sub>	13.88	23.25

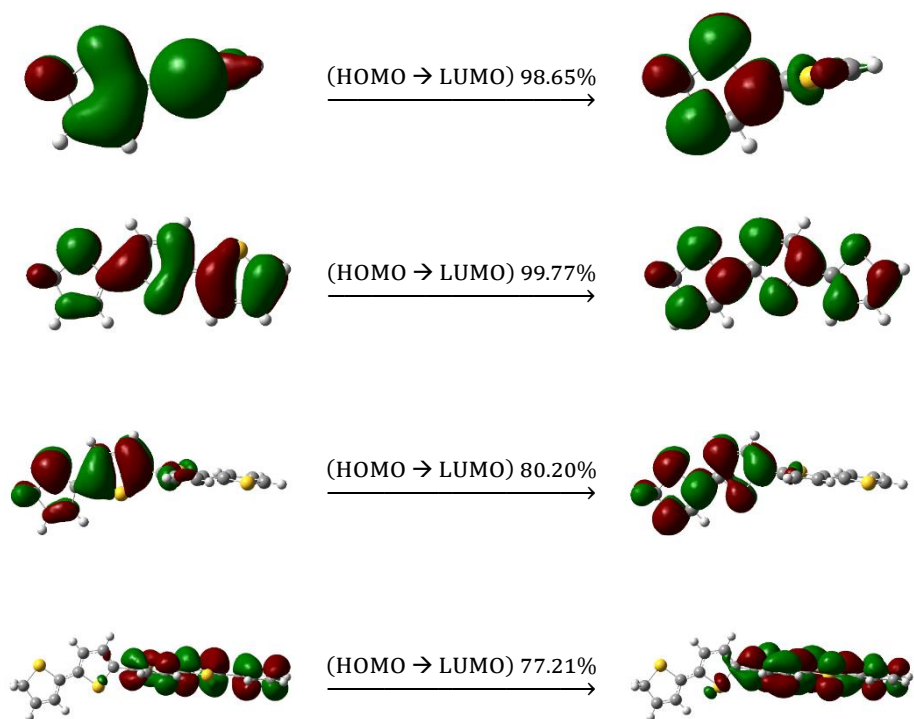
## Anexo E. Análisis NTO para el estado excitado adiabático



**Figura 25.** Isosuperficie (0.02 u. a.) de los orbitales moleculares de frontera para los sistemas S-OT<sub>n</sub><sup>+</sup> con excitación adiabática.

Zona donadora de  $e^-$

Zona aceptora de  $e^-$



**Figura 26.** Isosuperficie (0.02 u. a.) de los orbitales moleculares de frontera para los sistemas  $\text{C}_\alpha\text{-OT}_n^+$  con excitación adiabática.