



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Argentina y Ambiente 2023



4º Simposio Iberoamericano de Adsorción

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Caracterización fotofísica de porfirinas dendríticas y su aplicación en la fotodegradación de contaminantes.

J. A. Salas Pájaro^{a*}, M. P. Militello^a, R. E. Hernández-Ramírez^b, W. A. Massad^c, E. M. Arbeloa^a

^a IITEMA-CONICET, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta 36 Km 601, 5800, Córdoba, Argentina.
jsalasp@exa.unrc.edu.ar

^b Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco, 16 de Septiembre 54, Col. Cabecera municipal, Coacalco de Berriozábal, 55700, Estado de México, México.

^c IDAS-CONICET, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta 36 Km 601, 5800, Córdoba, Argentina.

Resumen

Una serie de nuevos compuestos basados en un núcleo de tetrafenilporfirina (TPP) sustituidas con ramificaciones dendríticas (Pf-Ds) fueron caracterizados fotofísicamente mediante técnicas espectroscópicas estacionarias y resueltas en el tiempo. Los estudios mostraron que los Pf-Ds mantienen las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del núcleo de porfirina inalteradas. En particular la capacidad de generar la especie reactiva oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) lo cual permitiría emplear estos compuestos como fotosensibilizadores en solventes de menor toxicidad como mezclas alcohol-agua, gracias a la solubilidad que las ramificaciones dendríticas les confieren. Esto fue comprobado a partir de experimentos de fotodegradación sensibilizada por Pf-Ds de fenol, el fenol además de ser un reconocido contaminante se utilizará como un contaminante modelo.

Palabras clave: Dendrimeros, Porfirinas, Fotofísica, Especies Reactivas De Oxígeno, Fotodegradación.

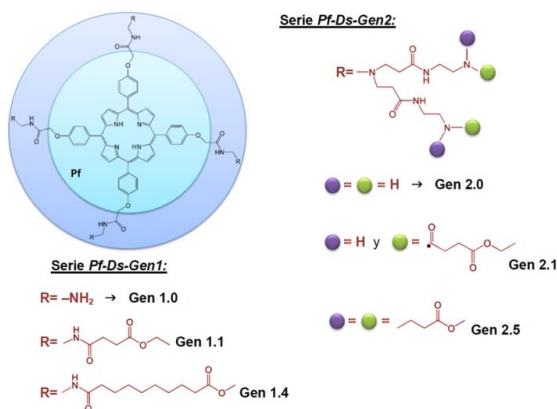
Introducción

Últimamente los compuestos formados a partir de la asociación porfirina-dendrímtero (Pf-Ds) han cobrado relevancia ya que presentan las propiedades de ambos tipos de compuestos en una misma macromolécula y pueden encontrar aplicaciones en áreas como la terapia fotodinámica, biomedicina y conversión de energía, entre otras¹.

Los contaminantes orgánicos, son un tipo de sustancias, por el que la comunidad científica ha tenido gran interés, debido a los efectos adversos en los organismos expuestos a concentraciones realmente muy bajas². Entre estos, el fenol y sus derivados presentan gran importancia debido a los impactos ambientales que provocan y a los efectos teratógeno y carcinógeno que pueden causar a la salud humana³. Con el fin de combatir la creciente contaminación del agua por dichos contaminantes, se intenta buscar una tecnología apropiada y eficiente, por ejemplo, la fotocatalisis, para la degradación de estos.

El presente es un estudio preliminar que tiene como objetivo caracterizar la fotofísica de una serie de nuevos Pf-Ds (Grafica 1) y evaluar su utilización como fotocatalizadores para degradar soluciones de un contaminante modelo, como el fenol, empleando radiación UV-Visible.

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

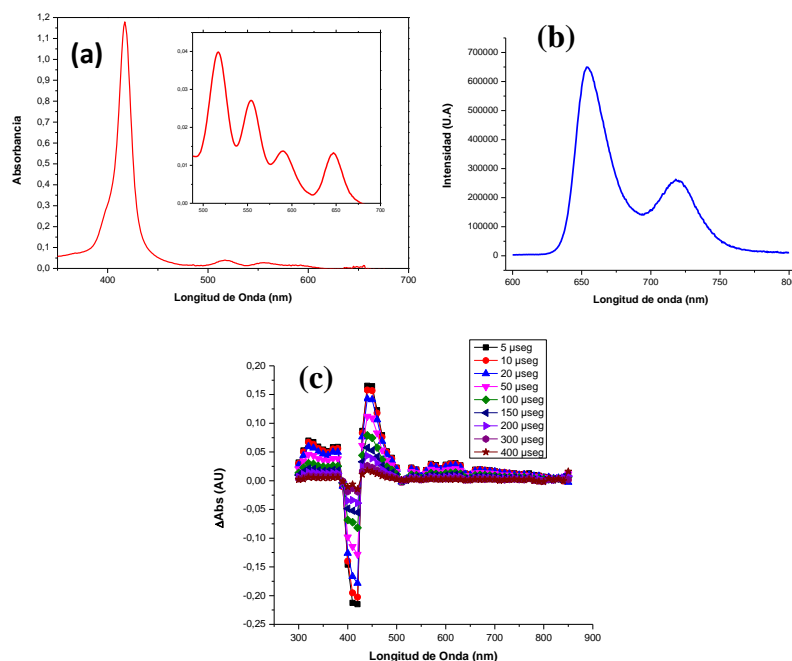


Gráfica 1. Estructuras moleculares de los Pf-Ds estudiados.

Materiales y métodos

Todos los Pf-Ds estudiados fueron sintetizados por un equipo de investigación de México, con quien mantenemos colaboración⁴. Los espectros de absorción se registraron en espectrofotómetros de matriz de diodos Hewlett Packard 6453E y de doble haz Shimadzu UV-2401PC. Las mediciones de fluorescencia tanto estacionarias como resueltas en el tiempo, se realizaron por medio de un espectrofluorómetro Horiba Jobin Yvon FluoroMax-4 y un equipo Edinburgh Instruments OB-900 respectivamente. Los espectros de estado triplete se midieron por láser flash fotólisis (LFF) empleando un láser de estado sólido (Nd-YAG) para la excitación a 532 nm. Los ensayos de fotodegradación se llevaron a cabo en un portacelda adaptado con un LED de luz violeta (412 nm) como fuente de luz. Todos los experimentos se realizaron en soluciones de MeOH:Agua 60:40, en presencia de NaOH 10^{-4} M.

Resultados y discusión

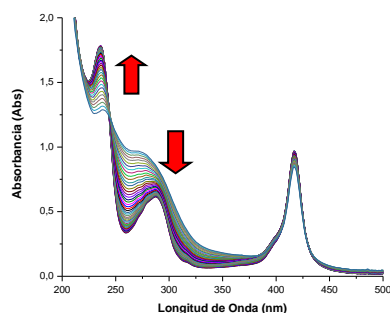


Gráfica 2. Espectro de absorción (a), de emisión de fluorescencia (b) y de transitorios (c) de Gen 1,0 en mezclas MeOH:Agua 60:40.

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Los Pf-Ds mostraron buena solubilidad en mezclas MeOH:Agua 60:40, a diferencia de TPP que fue insoluble. Esto permitió obtener los espectros de absorción y de emisión de fluorescencia de estos compuestos, los cuales son típicos de porfirinas⁵. Las bandas de absorción se encuentran entre 415-418 nm (banda Soret) y 500-650 nm (banda Q) y para las de fluorescencia en 654-655 nm y 716-718 nm. Así mismo, se determinaron los rendimientos cuánticos de fluorescencia Φ_f y los tiempos de vida del singlete $^1\tau$. Los espectros de los transitorios de todos los Pf-Ds presentaron una absorción con máximo a 440-450 nm, correspondiente al estado triplete y de acuerdo con resultados previos⁶. Además, todos estos compuestos generaron oxígeno singlete con alta eficiencia (Φ_Δ).

En los experimentos de fotodegradación sensibilizada de fenol por Pf-Ds Gen 1,0, se observaron cambios en el espectro de absorción del fenol durante 1 hora de irradiación, mientras que la banda Soret permanece prácticamente inalterada (Gráfica 3). Estos resultados preliminares demuestran la degradación de fenol y/o la formación de productos.



Gráfica 3. Cinética de degradación del fenol en presencia del Pf-Ds Gen 1,0.

Conclusiones

En su conjunto, los Pf-Ds presentaron las propiedades típicas de porfirinas, ya que las ramificaciones dendríticas facilitan la solubilidad en medios acuosos, pero no alteran significativamente su fotofísica y fotoquímica. Esto permitió evaluar su acción como fotosensibilizadores en medio donde las porfirinas son insolubles. Todos los Pf-Ds promovieron la fotodegradación del fenol por 1O_2 como vía principal, sin verse mayormente afectados. Estos resultados preliminares demuestran que los Pf-Ds podrían actuar como sensibilizadores eficientes para la fotodegradación de diversos contaminantes fenólicos.

Referencias

- 1- Narsireddy A., Vijayashree K., Adimoolam M.G., Manorama S.V., Rao N.M., *Photosensitizer and peptide-conjugated PAMAM dendrimer for targeted in vivo photodynamic therapy*. Int. J. Nanomed. 10, 6865–6878 (2015).
- 2- Morales, M., *Contaminantes emergentes y su relación con el ambiente*. Impluvium 17, 28-33 (2021).
- 3- Vargas F., et al., *Photodegradation of pesticides. Toxicity in aquatic systems*. Conocimiento libre y licenciamiento 25, (2014)
- 4- Hernández R. E., et al., *J. PAMAM dendrimers with porphyrin core: synthesis and metal-chelating behavior*. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 84, 49–60 (2016).
- 5- Militello M. P., et al., *Novel PAMAM dendrimers with porphyrin core as potential photosensitizers for PDT applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 353, 71-76. (2018).
- 6- Militello M. P., et al., *PAMAM dendrimers with a porphyrin core as highly selective binders of Li⁺ in an alkaline mixture. A spectroscopic study*. New Journal of Chemistry 43, 16246-16254 (2019).