

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MÉTODOS DE FIJACIÓN DE
FLAVONOIDES COMO SENSIBILIZANTES SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)
PARA PROCESOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

LAURA JULIANA GUZMÁN CLAVIJO
MELANIE JURADO ORDUÑA

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2020

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MÉTODOS DE FIJACIÓN DE
FLAVONOIDES COMO SENSIBILIZANTES SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)
PARA PROCESOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

LAURA JULIANA GUZMÁN CLAVIJO
MELANIE JURADO ORDUÑA

Proyecto integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
Dr. Sc Cesar Augusto Quiñones Segura
Doctor en Ciencias Químicas

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2020

Nota de aceptación:

Orlando Castiblanco

David Triviño

Bogotá D.C., septiembre de 2020

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejero Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrector Académico y de Investigaciones

Dra. MARÍA CLAUDIA APONTE GONZÁLEZ

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretaría General

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN

Decano de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director del Programa de Ingeniería Química

Ing. IVÁN RAMÍREZ MARÍN

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi papá, por su sabiduría y por ser mi compañero durante esta etapa, él es mi luz y motivación.

A mi mamá, con su dulzura y apoyo, que a pesar de la distancia se mantiene siempre cerca de mí.

A mi hermano, por el cariño que sólo él me podría dar.

A mi padrino, que me ha brindado su conocimiento incondicionalmente.

A Santi, Dani y Diego por su ayuda, disposición y apoyo, ustedes sumaron un granito de arena esencial en este trabajo.

A Sergio, por confiar en mí y acompañarme en la culminación de este trabajo.

A Melanie, por las risas, las charlas y ser la mejor compañera a lo largo de este camino, orgullosa de ti y segura de que tendrás mucho éxito en tus proyectos.

Laura Juliana Guzmán Clavijo.

*A Dios por estar junto a mí en cada paso que doy,
por todas las bendiciones que he recibido y por mi
familia.*

*A mis padres Mireya y Gerardo por su amor,
dedicación, entendimiento, comprensión, apoyo en
cada etapa de mi vida, por creer en mí y ser mi
ejemplo a seguir.*

*A mi familia por sus consejos, acompañamiento,
enseñanzas y estar en cada paso apoyándome y
ayudándome a ser cada día una mejor persona.*

*A Tatiana por estar siempre conmigo, por ser mi
hermana mayor y enseñarme a ver la vida de mil
colores.*

*A Yohan por estar presente en más de una etapa
de mi vida, por su paciencia, entendimiento y
enseñarme a ser mejor cada día.*

*A Diego y Daniel por el acompañamiento, por sus
consejos, por su apoyo en esta etapa y por
convertirse en personas primordiales en tan poco
tiempo.*

*A Juliana por estar durante todo este camino, por
tantos momentos vividos, por los consejos, risas,
cantadas y momentos difíciles que supimos
enfrentar, deseo muchos éxitos en todos tus
planes y proyectos, eres una mujer excepcional.*

Melanie Jurado Orduña.

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo y culminación de este trabajo lo agradecemos primordialmente a la orientación, apoyo y compañía del profesor Dr. Sc. Cesar Augusto Quiñones Segura.

A la colaboración, asesoría y conocimiento brindado por el Dr. Carlos Andrés Coy Barrera.

Al ingeniero Carlos Durán, por sus recomendaciones, consejos, dedicación y tiempo en el desarrollo del trabajo.

A todos los integrantes del semillero de electroquímica e instrumentación ambiental (SEIA), que pertenece al Politécnico Grancolombiano y a la Universidad Santo Tomás, por su compañía, apoyo y momentos inolvidables que hicieron parte del desarrollo de este documento.

Y a cada una de las personas que aportaron amor y conocimiento en la ejecución de este proyecto de grado.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	20
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	21
1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	21
1.2.1 Semiconductores	23
1.3 FOTOCATÁLISIS CON DIÓXIDO DE TITANIO	24
1.3.1 Parámetros que influyen en la fotocatalisis con TiO ₂	27
1.3.2 Espectro solar	29
1.4 COLORANTES COMO SENSIBILIZANTES	30
1.4.1 Parámetros para la selección de un colorante como sensibilizante	30
1.4.2 Métodos de fijación de los sensibilizantes al TiO ₂	30
1.4.3 Proceso fotocatalítico con TiO ₂ fotosensibilizado.	31
1.4.4 Flavonoides	32
1.4.4.1 Antocianinas.	34
1.5 TRASCENDENCIA DE LA SENSIBILIZACIÓN EN LA FOTOCATÁLISIS	36
2. DISCUSIÓN Y ANALISIS DE RESULTADOS	40
2.1 PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DETERMINANTES EN EL PROCESO DE SENSIBILIZACIÓN	45
2.1.1 Efecto del pH.	45
2.1.2 Absorción de luz.	48
2.1.3 Polaridad	51
2.1.4 Copigmentación	53
2.2 MÉTODOS DE FIJACIÓN DE COLORANTES SOBRE EL DIÓXIDO DE TITANIO	55
2.3 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA.	65
3. CONCLUSIONES	74
4. RECOMENDACIONES	76
BIBLIOGRAFIA	77
ANEXOS	83

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Estructura química y colores característicos de seis antocianinas comunes.	35
Tabla 2. Artículos consultados.	44
Tabla 3. Costos estimados para cada método de fijación.	65

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Importancia de las propiedades fisicoquímicas en el proceso de sensibilización del TiO ₂ .	55
Cuadro 2. Ventajas y desventajas de los métodos de fijación.	64

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Mecanismo fotocatalítico sobre un semiconductor.	23
Figura 2. Espectro de radiación solar	29
Figura 3. Mecanismo de sensibilización de TiO ₂	32
Figura 4. Estructura química básica de un flavonoide.	33
Figura 5. Estructura básica de las antocianinas	34
Figura 6. Estructura de antocianinas a diferentes pH.	36
Figura 7. Proceso de vigilancia tecnológica.	40
Figura 8. Número de artículos por palabra filtrada	42
Figura 9. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de películas delgadas de TiO ₂ sensibilizadas con el extracto rico en antocianinas a pH: a) 2.0, b) 3.0 y c) 4.0.	46
Figura 10. Espectro UV-VIS de los extractos de fruto B. Guineensis a valores de pH 2,4 y 6.	47
Figura 11. Espectro UV-Vis del extracto de V. meridionale Swatrz berries a valores de pH 2-6.	48
Figura 12. Espectro de absorción de luz de los colorantes delfinidina y cianidina en la superficie del TiO ₂ .	51
Figura 13. Formula estructural de la molécula de antocianina anclada al TiO ₂ .	52
Figura 14. Espectro de absorción de películas de TiO ₂ sensibilizada con extracto rico en antocianina	54
Figura 15. Etapas claves en el proceso de spin Coating.	58
Figura 16. Proceso de Sol-Gel.	62
Figura 17. Fotodegradación azul de metileno Vs. Tiempo.	66
Figura 18. Fotodegradación de azul de metileno Vs. tiempo, bajo irradiación visible sobre películas delgadas.	67
Figura 19. Fotocatálisis utilizando películas de TiO ₂ sensibilizadas y no sensibilizadas irradiadas con luz visible en la remoción de COT.	68
Figura 20. Influencia del pH en la reducción fotocatalítica de Cr (VI) con TiO ₂ -RCP bajo luz visible.	69
Figura 21. Efecto de la cantidad de TiO ₂ /Antocianina en la fotodegradación de naranja de metilo a) 0,05 g b) 0,1 g c) 0,2 g.	70
Figura 22. Efecto de la cantidad de catalizador en la degradación de fenazopiridina a)0,05 g b) 0,075 g c)0,15 g.	71

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Proceso de sensibilización spin coating.	84
Anexo B. Proceso de sensibilización sol-gel (xerogel).	85
Anexo C. Proceso de sensibilización por sol-gel (aerogel).	86
Anexo D. Proceso de sensibilización por impregnación.	87
Anexo E. Proceso de sensibilización por mezclado.	88
Anexo F. Estructura química de las antocianinas mencionadas.	89

ABREVIACIONES

BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
COT	Carbono orgánico total
e ⁻	Electrón
e _{bc} ⁻	Electrones de la banda de conducción
E _g	Energía de banda prohibida / Energía de Banda Gap
h ⁺	Hueco
h _{bv} ⁺	Huecos de la banda de valencia
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
h _v	Fotón de luz
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
nm	nanómetros
PAO	Procesos de oxidación avanzada
ROS	Especies oxidativas reactivas
rpm	Revoluciones por minuto
TiO ₂	Dióxido de titanio
UV	Ultravioleta
λ	Longitud de onda

GLOSARIO

ABSORCIÓN DE LUZ: es la transferencia de energía desde un campo electromagnético a un material.

BANDA DE CONDUCCIÓN: es el intervalo de energías electrónicas que, estando por encima de la banda de valencia, permite a los electrones sufrir aceleraciones por la presencia de un campo eléctrico externo y, por tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas¹.

BANDA PROHIBIDA: es la diferencia de energía entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo en la banda de valencia de un semiconductor o un aislante².

BANDA DE VALENCIA: es un nivel de energía en el que se realizan las combinaciones químicas. Los electrones situados en ella, pueden transferirse de un átomo a otro, formando iones que se atraerán debido a su diferente carga, o serán compartidos por varios átomos, formando moléculas³.

BIDENTADO BINUCLEAR: modo de unión de dos grupos funcionales que se anclan a dos núcleos de una molécula.

CROMÓFORO: parte de una molécula que absorbe energía lumínica y que es responsable del color en los compuestos orgánicos.

DIOXIDO DE TITANIO: óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas bajo radiación electromagnética en la región UV ($\lambda \leq 400\text{nm}$).

EFFECTO BATOCRÓMICO: fenómeno que se verifica cuando la longitud de onda de absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda más largas o de menor energía por efecto de un sustituyente, también se conoce como corrimiento al rojo.

ESTADO EXCITADO: estado de energía mayor al estado fundamental de una entidad química.

¹ BOHÓRQUEZ, Emily Dayana. Determinación del ciclo de vida de las películas de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Ag}$ y su efecto antimicrobiano sobre E. Coli en luz visible. Trabajo de grado ingeniero químico. Bogotá: Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de ingeniería química, 2018. 73 p.

² BONILLA, Ana María y CAMARGO, Adriana. Evaluación de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio (TiO_2) sensibilizado con colorante en la degradación de azul de metileno. Trabajo de grado ingeniero químico. Bogotá: Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de ingeniería química, 2012. 98 p.

³ SERPONE, N. y EMELINE, A. V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. En: International Journal of Photoenergy. Vol. 4, p. 91-131.

ESTADO FUNDAMENTAL: estado de energía más bajo de una entidad química.

FOTOCATALIZADOR: es un catalizador capaz de producir mediante la absorción de luz, transformaciones químicas en las especies involucradas en la reacción⁴.

FOTODEGRADACIÓN: transformación fotoquímica de una molécula en fragmentos de peso molecular menor, generalmente en un proceso de oxidación⁵.

FOTÓLISIS: ruptura de enlaces químicos o descomposición de una sustancia debido a la absorción de luz.

FOTOOXIDACIÓN: consiste en un grupo de reacciones de oxidación, promovido por la acción de la luz, que se inicia por la generación de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales⁶.

FOTOREDUCCIÓN: reacciones de reducción inducidas por la luz, en semiconductores ocurre por la adición de uno o más electrones a una especie fotoexcitada.

FOTOSENSIBILIZACIÓN: es una alteración fotoquímica o fotofísica que ocurre en una entidad molecular como resultado de la absorción de radiación por otra entidad, llamada fotosensibilizador⁷.

HIDROFILIA: propiedad de una sustancia con tendencia a interactuar con el agua o a disolverse en ella⁸.

LONGITUD DE ONDA: es la distancia medida a lo largo de la línea de propagación, entre dos puntos correspondientes de ondas adyacentes⁹.

MONODENTADO BINUCLEAR: modo de unión de dos grupos funcionales que se anclan a un núcleo de una molécula.

⁴ BONILLA, Op. cit., p. 21.

⁵ BRASLAVSKY, S.E. Glossary of terms used in photochemistry 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006). En: Pure Appl. Chem. 2007, Vol. 79, No. 3, p. 293–465.

⁶ BARÓN, Tatiana y MARINO, Jesica. Evaluación de la actividad fotocatalítica de películas de dióxido de titanio (TiO₂) sensibilizadas con tres (3) alcaloides aislados de un producto natural en la degradación de azul de metileno Trabajo de grado ingeniero químico. Bogotá: Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de ingeniería química, 2014. 63 p.

⁷ BRASLAVSKY, Op. cit., p. 399.

⁸ THIERRY. Hidrofilia. Disponible en internet: <https://www.thierry-corp.com/mx/plasma/recursos/conceptos-fundamentales/hidrofilia/>

⁹ BRASLAVSKY, Op. cit., p. 439.

MONODENTADO: modo de unión de un grupo funcional con una molécula.

PORTADORES DE CARGA: son partículas libres que permiten el transporte de carga. Los electrones actúan como portadores de carga negativa; y los huecos, producidos por la ausencia de electrones, son de carga positiva.

PRECURSORES: es una sustancia necesaria para producir otra diferente mediante una reacción química¹⁰.

QUELACIÓN: reacción mediante la cual, una sustancia forma complejo con iones metálicos.

RECOMBINACIÓN: se produce a través de una transición electrónica de un paso desde la banda de conducción a la banda de valencia en un semiconductor o aislante.

REFLECTANCIA DIFUSA: tiene lugar en todas las direcciones de la superficie, se basa en las medidas cuantitativas y corresponde a aquella que es absorbida temporalmente por la muestra antes de ser reemitida.

SENSIBILIZACIÓN: método para extender la fotorrespuesta de materiales semiconductores con una elevada energía de banda prohibida, hacia la región visible¹¹.

SUSPENSIÓN: es una mezcla heterogénea formada por partículas sólidas no solubles que se dispersan en un medio líquido.

ULTRAVIOLETA: región del espectro electromagnético que tiene una longitud de onda comprendida aproximadamente entre los 10 y 400 nanómetros.

VISIBLE: es la región del espectro electromagnético que el ojo humano puede percibir, comprendida entre longitudes de onda que se extienden aproximadamente desde 400 a 700 nanómetros¹².

¹⁰ BOHÓRQUEZ, Op. cit., p. 15.

¹¹ PARDO, Catalina. Evaluación de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio sensibilizado con colorantes naturales en la degradación de azul de metileno. Trabajo de grado ingeniero químico. Bogotá: Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de ingeniería química, 2017. 76 p.

¹² BONILLA, Op. cit., p. 22.

RESUMEN

El estudio realizado se centró en la comparación de los principales métodos de fijación del flavonoide a la superficie del TiO₂. Inicialmente se efectuó un estudio de vigilancia tecnológica para la búsqueda de artículos que abarquen este tema. Se seleccionaron los más apropiados con relación a los objetivos de esta investigación y se confirmó que el sensibilizante más documentado es la antocianina dentro del grupo de los flavonoides.

Para comparar los métodos de fijación se tuvieron en cuenta las propiedades fisicoquímicas del sensibilizante, las ventajas y desventajas de cada método de fijación, así como la eficiencia fotocatalítica que aporta el sensibilizante en la degradación del contaminante. Con base en los artículos seleccionados se concluye que las antocianinas son potenciales sensibilizadores, y los principales métodos estudiados son: Impregnación, spin coating, sol-gel y mezclado.

Palabras claves:

- Flavonoides
- Antocianina
- Método de fijación
- Fotodegradación
- TiO₂
- Sensibilización.

INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis se ha acogido en investigaciones durante los últimos años debido a la utilidad e importancia de la energía solar como energía renovable. Esta se ha aplicado en gran variedad de estudios, referentes en su mayoría al ámbito ambiental, permitiendo el desarrollo, de tanto fuentes de energía limpia, como alternativas químicamente “verdes” para la purificación de agua y aire¹³.

La fotocatalisis heterogénea actúa como un proceso de oxidación avanzada capaz de reducir especies contaminantes de los diferentes ambientes. Este proceso se efectúa por medio de un fotocatalizador particulado puesto en contacto con un sustrato en cualquier fase y bajo irradiación con energía suficiente para producir fotoexcitación¹⁴. El fotocatalizador más utilizado es el dióxido de titanio (TiO₂), debido a que actúa como semiconductor que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV; además, también ha sido el más estudiado debido a su fuerte capacidad oxidante, su superhidrofilia, su estabilidad química, larga durabilidad, no toxicidad y transparencia a la luz visible¹⁵.

A pesar de esto, la actividad del fotocatalizador bajo luz solar está limitada ya que la luz solar que llega a la superficie de la Tierra está constituida por solo el 4 a 6% de luz UV y aproximadamente 45% de luz visible¹⁶. Para superar este inconveniente se han desarrollado varias estrategias. La sensibilización con colorantes en la fotocatalisis ha sido reportada tanto en publicaciones como en referencias bibliográficas y está creciendo a lo largo de los años.

En este trabajo de grado se va a involucrar el uso de colorantes como sensibilizantes para el TiO₂, dando así una buena estabilidad, capacidad de absorción de luz visible y actividad fotocatalítica eficiente. Para ello, se orienta a profundizar en los métodos de fijación en la sensibilización de dióxido de titanio con flavonoides, específicamente con antocianinas, para la degradación fotocatalítica de diferentes contaminantes presentes en medio acuoso.

¹³ ROBERT, Didier; KELLER, Nicolas y SELLI, Elena. Environmental photocatalysis and photochemistry for a sustainable world: a big challenge. En: Environmental Science and Pollution Research International. 2017. Vol. 24, p. 12503.

¹⁴ OHTAN, Bunsho. Hidden but possibly fatal misconceptions in photocatalysis studies: a short critical review. En: Catalysts. 2016. Vol. 6, p. 1-6. Citado por: NEVAREZ MARTÍNEZ, María C. et al. Fotocatálisis: Inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. En: Avances en química. 2017. Vol. 12. p. 45.

¹⁵ NAKATA, Kazuya y FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology. 2012. Vol. 13, p.170.

¹⁶ AFZAL, S.; DAOUD, W.A. y LANGFORD, S.J. Self-cleaning cotton by porphyrin-sensitized visible-light photocatalysis. 2012. Citado por: YOUSSEF, Zahraa, et al. Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification. En: Dyes and Pigments.2018. Vol. 159, p. 51.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Comparar los principales métodos de fijación aplicados en la sensibilización con flavonoides sobre dióxido de titanio (TiO_2) para procesos de degradación fotocatalítica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las propiedades fisicoquímicas de este tipo de compuestos determinantes en el proceso de sensibilización.
- Evaluar los principales métodos de fijación de colorantes sobre el dióxido de titanio.
- Analizar la eficiencia fotocatalítica obtenida con los diferentes métodos.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En el presente capítulo, se indagan conceptos relacionados con procesos de oxidación avanzada (PAO), fotocátalisis heterogénea, semiconductores, colorantes como sensibilizantes, métodos de sensibilización, entre otros los cuales son necesarios para el entendimiento de este documento.

1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (PAO) son procesos fisicoquímicos de alta eficiencia con el objetivo de eliminar compuestos difícilmente biodegradables basados en métodos de oxidación química o fotoquímica, utilizando la luz solar o luz artificial como fuente de energía. Los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) pueden ser generados por procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, estos oxidan compuestos orgánicos de forma no selectiva, rápida y tienen como subproductos de reacción agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). Se pueden aplicar en el tratamiento de suelos, purificación de aire y desinfección por inactivación de bacterias y virus¹⁷.

El radical $\bullet\text{OH}$ siendo un agente oxidante muy fuerte (potencial redox estándar +2,8 eV) puede oxidar la mayoría de los colorantes azoicos a los productos minerales finales¹⁸.

1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Consiste en el uso de un sólido semiconductor que forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas¹⁹.

Es el proceso de oxidación avanzada más efectivo, genera radicales hidroxilos a partir de semiconductores, se utiliza en campos de investigación sobre energía y medio ambiente.

El mecanismo para la degradación fotocatalítica es²⁰:

¹⁷ JIMÉNEZ TOTOTZINTLE, Margarita. Desarrollo de nuevas estrategias basadas en fotocátalisis solar para la regeneración de aguas de una industria agro-alimentaria. Tesis doctoral. España: Universidad de Almería. Departamento de ingeniería, 2015. 290 p.

¹⁸ AKPAN, U.G. y HAMEED, B.H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 -based photocatalysts: A review. En: Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 170, p. 522.

¹⁹ FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, Pilar. Propiedades coloidales de partículas de TiO_2 : Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Tesis doctoral. España: Universidad de Nueva Granada. Departamento de física aplicada, 2003. 337 p.

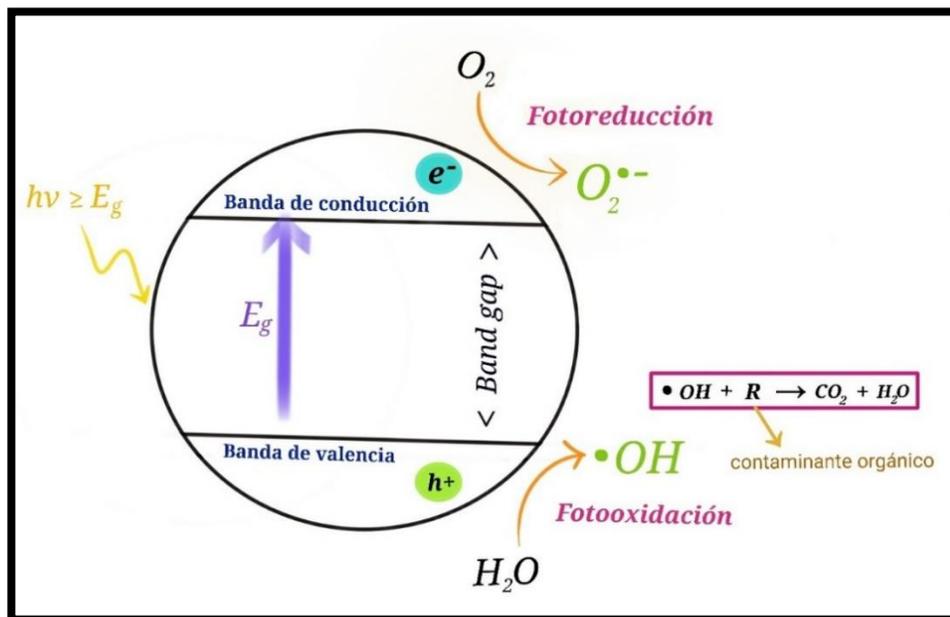
²⁰ AL-MAMUN, M.R. et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV- TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment: a review. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7, p. 2,3

1. Las nanopartículas del semiconductor son irradiadas con luz UV/visible.
2. Se producen huecos fotogeneradores.
3. Ocurre migración de portadores de carga.
4. Los huecos experimentan una reacción de oxidación con $\bullet\text{OH}$, este radical es el principal responsable de la degradación de los compuestos orgánicos.
5. Se utiliza oxígeno para evitar la recombinación de electrones y huecos.
6. Hay transferencia superficial de los portadores de carga desde la superficie del catalizador hacia la fase líquida.

De acuerdo a como se observa en la Figura 1, inicialmente entra el fotón proveniente de una fuente de energía (solar o artificial) a la banda de valencia, donde genera una excitación producida por una energía superior o igual a la energía de la banda prohibida (E_g) sobre el electrón, de este modo, ocurre un salto a la banda de conducción dejando huecos (h^+) en la banda de valencia y exceso de electrones (e^-) en la banda de conducción. El hueco reacciona con un grupo hidroxilo o una molécula de agua adsorbida generando radicales, los cuales tienen un poder oxidante potente y reacciona con la mayoría de contaminantes orgánicos.

La transferencia de pares electrón-hueco en el semiconductor debe equilibrarse para mantener el sistema con una carga neutral y evitar recombinaciones. La presencia de oxígeno en el medio es importante ya que reacciona con moléculas presentes en el sistema generando más radicales hidroxilos, los cuales son responsables de la degradación del contaminante orgánico, como se menciona anteriormente.

Figura 1. Mecanismo fotocatalítico sobre un semiconductor.



Fuente: elaboración propia.

1.2.1 Semiconductores. Se considera una sustancia cristalina con una estructura de estados energéticos distribuidos en bandas de forma que existe una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC). La segunda es de energías superiores a las de la primera. Ambas bandas están separadas energéticamente por una región de estados denominada banda prohibida (E_g)²¹. Estas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital*, **HOMO**, y *lowest unoccupied molecular orbital*, **LUMO**). En los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Electrones (e_{bc}^-) y huecos (h_{bv}^+) tienen cargas opuestas y, por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico²².

La posición de la Energía de Fermi, la cual marca la línea divisora entre los estados con mayor probabilidad de estar ocupados y los estados con mayor probabilidad de encontrarse vacíos, con respecto a la banda de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los metales, la energía de Fermi cae dentro de la banda de conducción mientras que, para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida (E_g). La diferencia entre un

²¹ FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, Op. cit., p. 110.

²² CANDAL, Roberto J.; BILMES, Sara A. y BLESA, Miguel A. Semiconductores con actividad fotocatalítica. Disponible en: <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf>. p. 81

semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida (E_g). Para los semiconductores la E_g es suficientemente pequeña como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción²³.

Se conocen varios semiconductores útiles para la fotocatalisis los cuales tienen una banda prohibida de energía comparable con la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta ($E_g < 3,5 \text{ eV}$)²⁴ para degradar o eliminar contaminantes orgánicos. Los semiconductores deben poseer una banda de valencia de menor energía (BV) ocupada por electrones y una banda de conducción de mayor energía sin electrones (BC). El fotón que ingresa en forma de luz al semiconductor tiene que tener una energía mayor o igual a la banda de energía prohibida para poder entrar a la banda de conducción y poder desplazar un electrón que subirá a la banda de conducción y dejará un hueco en la BV²⁵.

Para seleccionar un semiconductor que actúe como fotocatalizador se tienen algunos criterios, que tenga un potencial redox de la BC suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica, activación con radiación que esté en el intervalo de luz visible - UV cercano, para poder aprovechar la luz solar; resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y catálisis de la reacción de reducción de oxígeno²⁶. Adicionalmente se debe tener en cuenta la naturaleza y morfología del mismo y este debe ser química y biológicamente estable²⁷.

1.3 FOTOCATÁLISIS CON DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$)²⁸. El TiO_2 se presenta en la naturaleza en tres tipos de estructuras polimórficas: anatasa, rutilo y broquita. La anatasa es la estructura que más predomina, tiene un valor de banda ancha de 3,2 eV, es la que presenta mejores propiedades catalíticas y fotocatalíticas para la degradación de compuestos orgánicos a temperaturas moderadas. Por otra parte, el rutilo tiene un valor de banda ancha más corto, de 3,02 eV, es más estable que la anatasa y trabaja a altas temperaturas. Por último, se encuentra la broquita la cual es inestable y no contiene materiales catalíticos²⁹.

Las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 se derivan de la formación de cargas fotogeneradas (hueco y electrón) que se producen por la absorción de luz UV, esto

²³ *Ibíd.*, p. 81.

²⁴ *Ibíd.*, p. 85.

²⁵ JIMENEZ TOTOTZINTLE, *Op. cit.*, p.20.

²⁶ CANDAL, *Op. cit.*, p. 101

²⁷ JIMENEZ TOTOTZINTLE, *Op. cit.*, p. 21.

²⁸ FERNANDEZ IBÁÑEZ, *Op. cit.*, p. 27.

²⁹ LAN, Yucheng; LU, Yalin y REN, Zhifeng. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *En: Nano Energy*. 2013. Vol. 2, p. 1033.

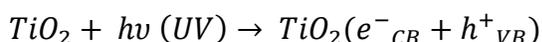
corresponde a la banda de energía prohibida (band gap)³⁰. Es el semiconductor más estudiado ya que es estable en la región UV y visible, trabaja a una baja temperatura, es biológicamente inerte, es insoluble en agua, tiene facilidad de disponibilidad y fotoactividad, no tóxico, alta estabilidad química, presenta propiedades físicas, ópticas y eléctricas; alto índice de refracción, fuertes capacidades de absorción y resistencia a la decoloración bajo luz ultravioleta³¹.

Las nanopartículas de TiO₂ se han utilizado como pigmentos en pinturas, recubrimientos, plásticos, papeles, tintas de impresión, alimentos, medicamentos, entre otros³². Este óxido permite convertir la energía solar en energía química mediante reacciones de oxidorreducción de contaminantes en medio acuoso, excitándose para producir pares de electrones cuando se irradia con luz.

El proceso de degradación por fotocatalisis consta de cinco pasos³³:

1. Transferencia de masa de contaminantes orgánicos desde la fase líquida a la superficie del semiconductor
2. Adsorción de los contaminantes orgánicos sobre la superficie del semiconductor activada por fotones.
3. Reacción de fotocatalisis en la superficie del semiconductor.
4. Desorción de los contaminantes orgánicos degradados de la superficie del semiconductor.
5. Transferencia de masa de los contaminantes degradados desde la región de interfaz al fluido.

Cuando el catalizador está expuesto a la radiación UV, los electrones son promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción. Como resultado, se produce un par electrón-hueco³⁴:



³⁰ NAKATA, Op. cit., p. 170.

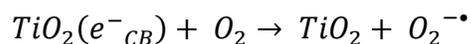
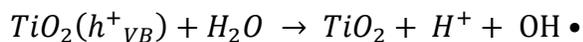
³¹ LAN, Op. cit., p. 1035.

³² LAN, Op., cit., p. 1034.

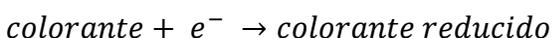
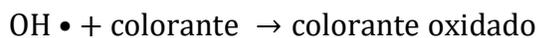
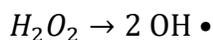
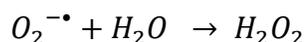
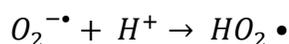
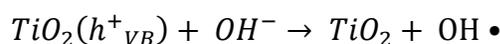
³³ AL-MAMUN, Op. cit., p. 2.

³⁴ RAUF, M. A., et al. The effect of operational parameters on the photoinduced decoloration of dyes using a hybrid catalyst V₂O₅/TiO₂. 2007. p. 167–172. Citado por: RAUF, M. A y ASHRAF, Salman. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. En: Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 151, p. 11.

En la mayoría de los casos h^+ puede reaccionar fácilmente con H_2O unido a la superficie para producir radicales $\bullet OH$, mientras que, e^- puede reaccionar con O_2 para producir anión radical superóxido de oxígeno³⁵:



Por otra parte, en este trabajo se va a analizar el comportamiento de la fotocatalisis de dióxido de titanio en la degradación de un colorante, de modo que también se considera que el $\bullet OH$ y $O_2 \bullet$ producido puede reaccionar con el colorante para formar otras especies³⁶:



Algunas ventajas de la fotocatalisis con dióxido de titanio (TiO_2) son³⁷:

1. Es el único método que realmente destruye sustancias orgánicas, generando como subproductos H_2O y CO_2 y simples ácidos inorgánicos.

³⁵ MAHMOODI, N.M., et al. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO_2 photocatalytic reactor. En: Journal of Colloid and Interface Science. 2006. Vol. 295, 159–164. Citado por: RAUF, M. A y ASHRAF, Salman. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. En: Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 151, p. 11.

³⁶ RAUF, M.A. y ASHRAF, Salman. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. En: Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 151, p. 11.

³⁷ GARCÉS GIRALDO, Luis Fernando; MEJÍA FRANCO, Edwin Alejandro y SANTAMARÍA ARANGO, Jorge Julián. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Artículo de revisión. Revista Lasallista de Investigación. Vol. I no.1. [sin fecha]. p. 89,90.

2. Destruye hasta mezclas complejas, descompone sustancias difíciles o peligrosamente tratables por otros métodos.
3. La energía es obtenida de una fuente limpia y abundante como el sol.
4. Los contaminantes son eliminados en un único proceso sin necesidad de que los separen previamente del medio en que se encuentran.

1.3.1 Parámetros que influyen en la fotocatalisis con TiO₂. En base a ciertos estudios referentes a fotocatalisis con TiO₂, se presentan los siguientes parámetros que intervienen en la eficiencia fotocatalítica:

- **Efecto de la concentración inicial del sensibilizante y del contaminante.** La adición de un sensibilizante mejora la actividad fotocatalítica del semiconductor, bajo ciertos estándares de acuerdo a su naturaleza y a las condiciones presentes en la degradación. Por otra parte, al aumentar significativamente la concentración del sensibilizante se puede ver afectada la tasa de degradación del contaminante debido a que se reduce el área específica del dióxido de titanio donde ocurre la adsorción del reactivo y la formación de radicales hidroxilos, que son los principales protagonistas que oxidan la materia orgánica.

Al aumentar la concentración del contaminante, el porcentaje de degradación del sistema disminuye ya que el índice de refracción que tiene la solución donde se encuentra el contaminante es alto, por consiguiente, un menor número de fotones estarían disponibles para llegar a la superficie del dióxido de titanio, por el escaso paso de luz, de esta manera se generan menos radicales •OH, resultando el proceso menos eficiente³⁸.

Por lo tanto, resulta conveniente añadir una cantidad considerable de catalizador para incrementar el número de sitios activos en la superficie causando así un aumento en el número de radicales libres •OH con el fin de incrementar la eficiencia fotocatalítica del sistema.

- **Efecto del pH.** La variación del pH del medio acuoso cambia la carga superficial de las partículas de TiO₂ y desplaza los potenciales de las reacciones catalíticas. Como resultado, la adsorción del contaminante en la superficie cambia causando una variación en la tasa de reacción³⁹. Por otra parte, los huecos del semiconductor son los responsables de la oxidación y predominan en un pH bajo; cuando el medio se encuentra a un pH neutro o alto, predominan los radicales hidroxilos. Así la superficie de titanio permanecerá positivamente cargada en medio ácido y negativamente cargada en medio alcalino⁴⁰.

³⁸ RAUF, M.A, Op. cit., p.13.

³⁹ *Ibíd.*, p. 12.

⁴⁰ *Ibíd.*, p. 12.

Respecto a esto, es importante estudiar la naturaleza del contaminante que se vaya a degradar y las características del medio, así como determinar el pH óptimo para una buena actividad fotocatalítica y una adecuada generación e interacción de los radicales $\bullet\text{OH}$ con el medio.

- **Efecto de la intensidad de la luz y el tiempo de irradiación.** El TiO_2 absorbe longitudes de onda menores a 400 nm que están presentes en el rango del espectro UV, es decir que, a menor longitud de onda, el semiconductor posee mayor potencial de degradación⁴¹. De esta manera se puede afirmar que una mayor exposición a la radiación de luz incrementa el porcentaje de degradación. A mayor intensidad de luz la separación del par electrón-hueco (e^- y h^+) compite con la recombinación limitando el aprovechamiento de los fotones disponibles provocando una disminución en la velocidad de la reacción⁴².
- **Efecto del oxígeno.** El oxígeno es el oxidante más empleado, el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente⁴³. Actúa como aceptor de electrones para que estos no vuelvan a ocupar los huecos ya formados⁴⁴, es decir que evita la recombinación de electrones y huecos, prolongando la vida útil del hueco fotogenerado; esto indicaría una disminución en la degradación del contaminante en ausencia de oxígeno.

Otra alternativa para generar radicales hidroxilos adicionales en el proceso se basa en hacer reaccionar una molécula de agua en presencia de oxígeno. Cabe mencionar que esto puede mejorar la eficiencia de la degradación del contaminante orgánico, lo que también se ve favorecido con un flujo constante y controlado de oxígeno.

- **Temperatura.** Debido al mecanismo fotónico, no se requieren elevadas temperaturas y se opera a temperatura ambiente. Operar a temperaturas elevadas ($>80^\circ\text{C}$) resulta negativo para el proceso fotocatalítico al promover la recombinación de cargas y desfavorecer la adsorción de moléculas orgánicas en la superficie del TiO_2 ⁴⁵.

⁴¹ GARCES GIRALDO, Op. cit., p. 87.

⁴² PEY CLEMENTE, Jaime. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de ingeniería textil y papelera. [sin fecha]. 198 p.

⁴³ GARCES GIRALDO, Op. cit., p. 88.

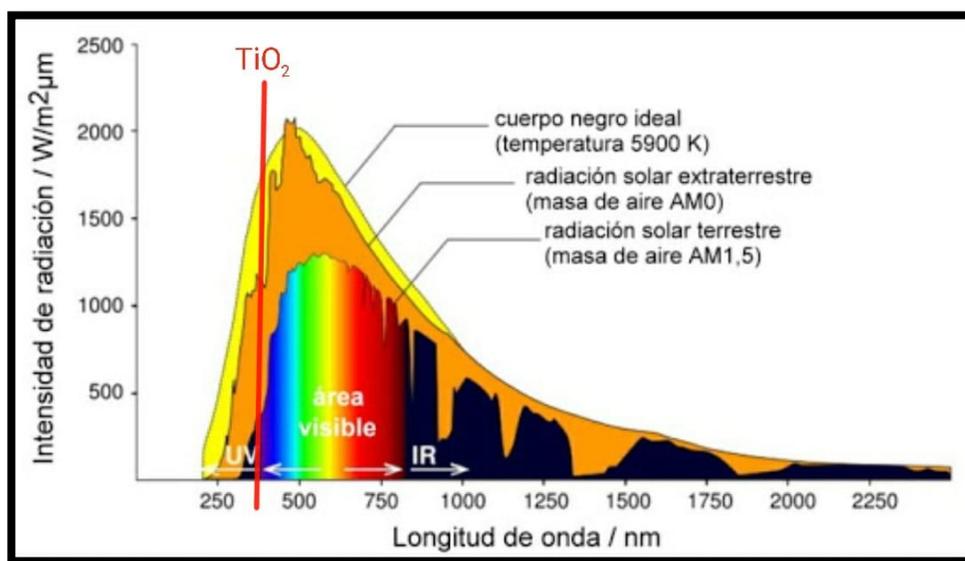
⁴⁴ *Ibíd.*, p. 88.

⁴⁵ CARBAJO OLLEROS, Jaime. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO_2 . Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de ciencias. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, 2013. 277 p.

1.3.2 Espectro solar. La energía solar llega en forma de radiación electromagnética o luz. La radiación electromagnética, son ondas producidas por la oscilación o la aceleración de una carga eléctrica. Las ondas electromagnéticas no necesitan un medio material para propagarse, por lo que estas ondas pueden atravesar el espacio interplanetario e interestelar y llegar a la Tierra desde el Sol y las estrellas⁴⁶.

El espectro de irradiación solar incluye longitudes de onda en el rango de 280-400 nm, del cual solo 3-5% constituye luz ultravioleta con energía suficiente para el proceso de fotoexcitación sobre la superficie del TiO₂⁴⁷. Como se puede evidenciar en la Figura 2, este semiconductor tiene un rango muy limitado para activarse fotocatalíticamente y cumplir con el objetivo de degradación.

Figura 2. Espectro de radiación solar



Fuente: BOEDECKER, Kristian. Experiment Instruction Solar Modul Measurement. 2018. Citado por: PARERA, Lory Marcus y PELAMONIA, Conny E. Potensi energi baru terbarukan untuk pengembangan pariwisata di pulau ambon. En: Jurnal Simetrik. 2019. Vol. 9, p. 179-184. Modificada por del autor.

⁴⁶ INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Radiación solar. Disponible en: <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/radiacion-solar-ultravioleta>.

⁴⁷ OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews. 2010. Vol.11, p. 172.

1.4 COLORANTES COMO SENSIBILIZANTES

1.4.1 Parámetros para la selección de un colorante como sensibilizante. Los colorantes deben cumplir ciertas características esenciales para que se consideren sensibilizadores por lo que la transferencia de electrones debe ser eficiente para que sea termodinámicamente favorable.

1. Los sensibilizadores deben tener alta capacidad de absorción de luz en la región visible e infrarroja del espectro⁴⁸.
2. Para que haya una buena degradación el colorante debe ser altamente fotoestable⁴⁹.
3. El colorante debe tener grupos químicos capaces de anclarse a las moléculas del semiconductor y las del compuesto químico a degradar⁵⁰.
4. La energía del orbital molecular desocupado más baja (LUMO) del sensibilizador debe coincidir con el borde de la banda de conducción del óxido para minimizar la pérdida potencial de energía durante la reacción de transferencia de electrones⁵¹.
5. La energía del orbital molecular ocupada más alto (HOMO) del sensibilizador debe ser lo suficientemente baja como para aceptar la donación de electrones de un electrolito o de un material conductor de orificios⁵².

1.4.2 Métodos de fijación de los sensibilizantes al TiO₂. Como se ha mencionado anteriormente, se tiene el interés en un semiconductor con propiedades óptimas que lo hagan eficiente en la degradación fotocatalítica, por esto se realizan diferentes procesos para obtener el semiconductor modificado, en este caso, se hablará de los métodos de fijación para sensibilizar el TiO₂.

Se consideran los dos tipos de dopado: dopado interno y dopado superficial. En el dopado interno, el compuesto sensibilizante pasa a ser parte de la estructura cristalina del semiconductor formando así una estructura con nuevas propiedades. Por otro lado, el dopado superficial es aquel que se deposita sobre la superficie sin

⁴⁸ DIAZ ANGULO, Jennyfer, et al. Visible-light activation of TiO₂ by dye-sensitization for degradation of pharmaceutical compounds. En: The Royal Society of Chemistry and Owner Societies. Photochemical & Photobiological Sciences. 2018. p. 898.

⁴⁹ Ibíd., p. 898.

⁵⁰ Ibíd., p. 898.

⁵¹ DIAZ-URIBE, Carlos, et al. Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies. En: Dyes and Pigments. 2018. Vol. 150. p. 371.

⁵² Ibíd., p. 371

alterar la estructura cristalina, ni que haya una reorganización de los átomos del semiconductor⁵³.

Entre los métodos de fijación que se han empleado para sensibilizar TiO₂ encontramos: Dip coating, hidrotermal, sol gel (aerogel, xerogel), sputtering, deposición en fase líquida, spin coating, mezclado e impregnación.

1.4.3 Proceso fotocatalítico con TiO₂ fotosensibilizado. Uno de los temas de investigación más importantes en la fotocatalisis es la sensibilización a la luz visible del semiconductor. Existen dos métodos principales: la sensibilización por colorante y la transferencia de carga ligando a metal. Los sensibilizantes se dividen en dos amplias categorías: en moléculas orgánicas altamente puras y complejos de metal de transición o ligandos⁵⁴.

De acuerdo a la Figura 3, el proceso comienza cuando un fotón es absorbido en el semiconductor sensibilizado, este genera que un electrón del estado fundamental (HOMO) del sensibilizante que está ubicado entre la banda de energía prohibida (E_g), pase a un estado excitado (LUMO), el cual está cerca de la banda de conducción (BC) y actúa como donante en la transferencia de carga dirigiéndose a la banda anteriormente mencionada⁵⁵. Consecuentemente quedan huecos (h⁺) en el HOMO. El nivel de energía del LUMO debe ser superior a la BC del semiconductor para que los electrones fotoexcitados puedan inyectarse rápidamente en la banda de conducción. Cabe mencionar que, la formación de radicales superóxidos no se dará en la banda de conducción, sino en el LUMO ya que este es el que reacciona con el O₂⁵⁶.

⁵³ GARRIGA, Cristina. Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea. Tesis Doctoral. España: Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Departamento: Ingeniería de procesos, 2007. 275 p.

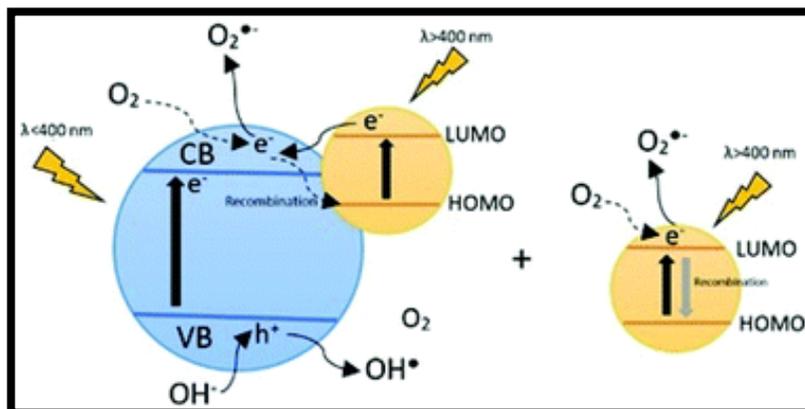
Universidad de las Palmas de Gran Canaria. Departamento de Ingeniería de Procesos, 2007. 80 p.

⁵⁴ DUNCAN, Walter R y PREZHDO, Oleg V. Theoretical studies of photoinduced electron transfer in dye-sensitized TiO₂. En: Annual Review of Physical Chemistry. 2007. Vol. 58, p. 148.

⁵⁵ *Ibíd.*, p. 145.

⁵⁶ DIAZ ANGULO, Op. cit., p. 898.

Figura 3. Mecanismo de sensibilización de TiO₂



Fuente: DIAZ ANGULO, Jennyfer, et al. Visible-light activation of TiO₂ by dye-sensitization for degradation of pharmaceutical compounds. En: The Royal Society of Chemistry and Owner Societies. Photochemical & Photobiological Sciences. 2018. p. 897-904.

Las ventajas que tiene modificar el TiO₂ para la degradación fotocatalítica son: el aumento de la fotoactividad y, por lo tanto, la degradación completa en muy poco tiempo; reutilización del fotocatalizador; se requiere una cantidad menor de fotocatalizador y por lo tanto requerirá menos energía⁵⁷.

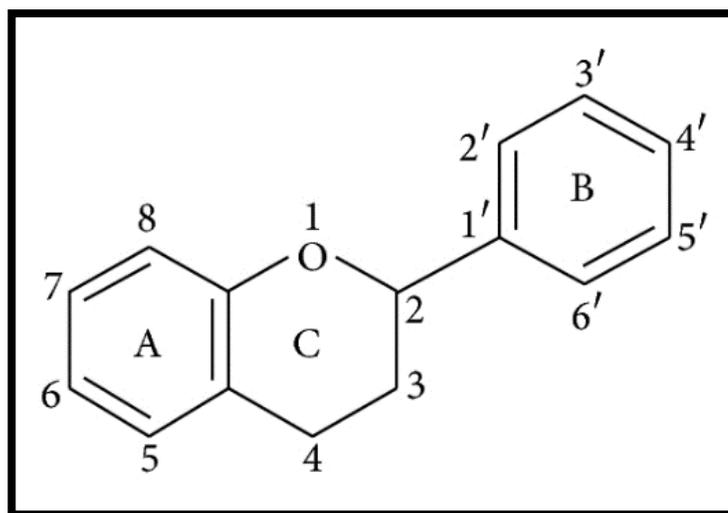
1.4.4 Flavonoides Los flavonoides constituyen un amplio grupo de compuestos fenólicos procedentes del metabolismo secundario de los vegetales⁵⁸, tienen una estructura de benzo- y -pirano. Químicamente se basan en un esqueleto de quince carbonos que consta de dos anillos de benceno (A y B) unidos a través de un anillo de pirano heterocíclico (C) como se muestra en la Figura 4. Las diversas clases de flavonoides difieren en el nivel de oxidación y el patrón de sustitución del anillo C⁵⁹.

⁵⁷ AL-MAMUN, M.R. Op. cit., p. 4.

⁵⁸ LÓPEZ LUENGO, M. Tránsito. Flavonoides. En: Offarm. 2002. Vol. 21, p. 108.

⁵⁹ KUMAR, Shashank y PANDEY, Abhay K. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. En: The Scientific World Journal. 2013. p. 2.

Figura 4. Estructura química básica de un flavonoide.



Fuente: KUMAR, Shashank y PANDEY, Abhay K. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. En: The Scientific World Journal. 2013. 16 p.

Los flavonoides se caracterizan por poseer grupos funcionales hidroxilo, los cuales presentan efectos antioxidantes al eliminar radicales libres y/o quelar iones metálicos, por lo que al formar complejos con iones de metales pesados son indispensables para prevenir el daño de las biomoléculas⁶⁰. La biodisponibilidad, el metabolismo y la actividad biológica de los flavonoides dependen de la configuración, el número total de grupos hidroxilo y la sustitución de grupos funcionales en su estructura⁶¹.

Se pueden dividir en una variedad de clases, como flavonas (por ejemplo, flavona, apigenina y luteolina), flavonoles (por ejemplo, quercetina, kaempferol, miricetina y fisetina), flavanonas (por ejemplo, flavanona, hesperetina y naringenina), isoflavonoides (por ejemplo, genistina y gliceteina), chalconas (por ejemplo, floloretina y arbutinal) y antocianinas (cianidina, malvidina, delfinidina y peonidina)⁶².

Las antocianinas son los pigmentos flavonoides más abundantes que absorben la luz en las longitudes de onda más largas, que incluyen λ de 580 a 700 nm las cuales se encuentran dentro de la región visible; están presentes generalmente en plantas. Las principales ventajas de utilizar estos pigmentos es que absorben la luz en la

⁶⁰ *Ibíd.*, p. 1.

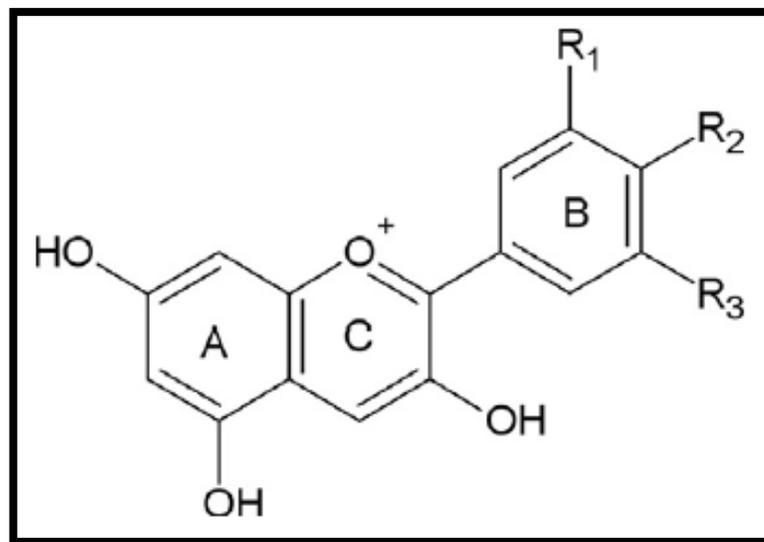
⁶¹ *Ibíd.*, p. 1.

⁶² PANICHE, A. N.; DIWAN, A.D. y CHANDRA, S. R. Flavonoids: an overview. *En: Journal of Nutritional Science*. 2016. Vol. 5, p. 4.

longitud de onda más larga, se unen a la superficie porosa del TiO_2 y transfieren efectivamente electrones por sus enlaces conjugados⁶³.

1.4.4.1 Antocianinas. Las antocianinas son pigmentos coloreados solubles en agua que pertenecen al grupo fenólico. El color y la estabilidad de estos pigmentos están influenciados por el pH, la luz y la estructura. La antocianina se caracteriza por tener una carga positiva en el átomo de oxígeno del anillo C en su estructura básica⁶⁴ como se muestra en la Figura 5. Además, se puede considerar que la estructura polifenólica le da una característica adicional la cual es hidrofóbica, esta hace que sea soluble en solventes orgánicos, los más usados son el metanol y etanol⁶⁵.

Figura 5. Estructura básica de las antocianinas



Fuente: IOSUB, Ion, et al. Electronic structure and optical properties of some anthocyanins extracted from grapes. En: Optical Materials. 2012. Vol. 34, p. 1644-1650.

En la Tabla 1 se encuentran los tipos más comunes de antocianinas de acuerdo a la presencia del sustituyente en la estructura básica mostrada anteriormente, junto con la longitud de onda en el espectro visible y el color que las caracteriza.

⁶³ HIDAYAH JAAFAR, Siti Nur, et al. Natural dyes as TiO_2 sensitizers with membranes for photoelectrochemical water splitting: An overview. En: Renewable and sustainable energy reviews. 2017. Vol. 78, p. 701

⁶⁴ KHOO, Hock Eng, et al. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. En: Food and Nutrition Research. 2017. Vol. 61, p. 1.

⁶⁵ Ibíd., p. 5.

Tabla 1. Estructura química y colores característicos de seis antocianinas comunes.

Antocianidina	R1	R2	R3	λ_{max}	Color
Pelargonidina (Pg)	H	OH	H	530	Naranja
Cianidina (Cy)	OH	OH	H	545	Rojo
Delfinidina (Dp)	OH	OH	OH	557	Violeta
Peonidina (Pn)	OMe	OH	H	542	Rojo
Pentunidina (Pt)	OMe	OH	OH	558	Violeta
Malvidina (Mv)	OMe	OH	OMe	546	Rojo

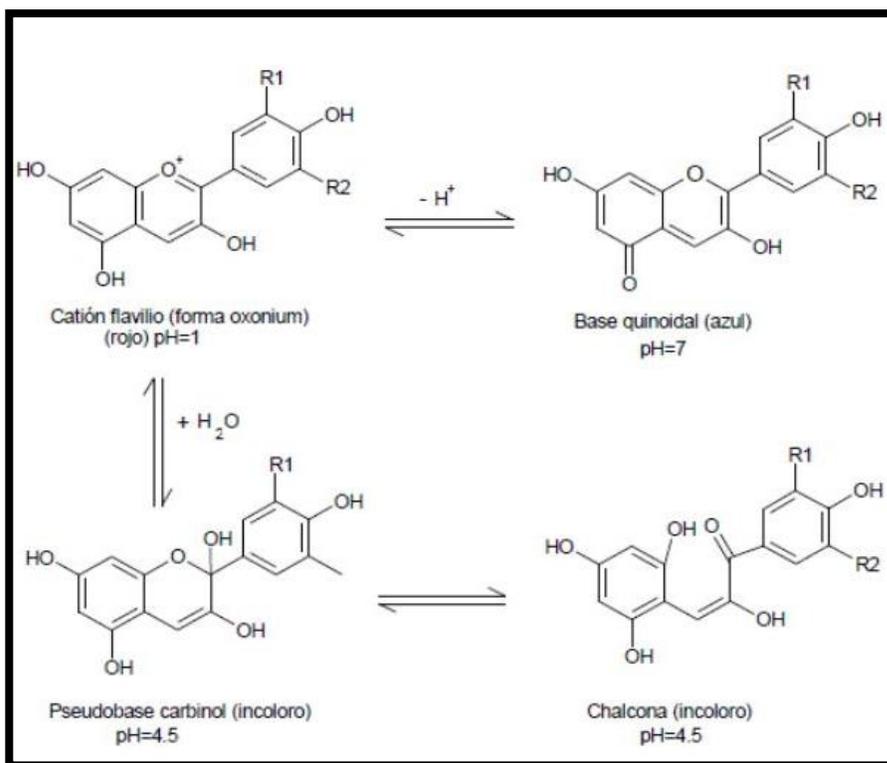
Fuente: IOSUB, Ion, et al. Electronic structure and optical properties of some anthocyanins extracted from grapes. En: Optical Materials. 2012. Vol. 34, p. 1644-1650.

Son el grupo más importante de pigmentos vegetales visibles además de la clorofila y muestran una amplia banda de absorción en el rango de luz visible. Por lo tanto, las antocianinas a menudo se usan como sensibilizadores de colorantes naturales de semiconductores de banda ancha⁶⁶.

Las antocianinas son sensibles a cambios de pH lo que afecta tanto su estructura como su estabilidad. En la Figura 6 se muestra el comportamiento de la antocianina a diferentes valores de pH, a valores bajos la antocianina se encuentra en su forma más estable donde se presenta con mayor fuerza el catión flavilio de color rojo, y a valores de pH más altos se da lugar a un equilibrio entre la pseudobase carbinol o hemicetal y la forma chalcona.

⁶⁶ YAN, Zhiying, et al. Visible-light degradation of dyes and phenols over mesoporous titania prepared by using anthocyanin from red radish as template. En: International Journal of Photoenergy. 2014. p. 2.

Figura 6. Estructura de antocianinas a diferentes pH.



Fuente: GIUSTI, Mónica y WROLSTAD, Ronald E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-Visible spectroscopy. En: Food Analytic Chemistry. 2001. 13 p.

Cuando el medio es altamente ácido, la cantidad de protones (H⁺) libres bloquean los pares de electrones no compartidos de los grupos sustituyentes, con lo cual se evita que el fenómeno de conjugación electrónica incremente y cause inestabilidad de la molécula⁶⁷.

1.5 TRASCENDENCIA DE LA SENSIBILIZACIÓN EN LA FOTOCATÁLISIS

El dióxido de titanio ha sido una opción llamativa por su no toxicidad para el ambiente, además de ser abundante y de bajo costo. Sus propiedades fotocatalíticas han sido estudiadas en diferentes aplicaciones en el campo de aprovechamiento de energías alternativas, entre las que se destaca la degradación o mineralización de un contaminante presente en un medio. El TiO₂ actúa como fotocatalizador, que bajo la irradiación de luz oxida las moléculas del contaminante, sin embargo, la energía de banda de este semiconductor absorbe únicamente luz

⁶⁷ PEGUERO PEREZ, Felipe Elmi Ernesto. Perfil de antocianinas de tres variedades de frijol rojo (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas en Honduras. Trabajo de grado ingeniero en agro industria alimentaria. Zamorano: Universidad de Zamorano. 2007. p. 6.

del espectro ultravioleta, la cual es una limitante; por lo que se quiere prolongar este rango al de luz visible, que se encuentra en mayor proporción sobre la superficie terrestre. Por esta razón se han realizado varias investigaciones para cumplir con este objetivo, siendo la modificación del semiconductor con diferentes compuestos, la opción más viable. Para seleccionar este tipo de compuestos se deben establecer ciertos parámetros que varían según el área de estudio donde se estén aplicando. El TiO_2 se ha dopado con compuestos inorgánicos mejorando los resultados en la degradación, pero debido a la alta toxicidad generada en el sistema se han descartado y se están buscando otras alternativas que cumplan las mismas características y sean amigables con el ambiente. Por lo tanto, se opta por usar pigmentos naturales que proporcionen las mismas propiedades al sistema fotocatalítico, sin generar efectos adversos en el medio.

En este estudio se quiso realzar a los flavonoides como pigmento natural siendo las antocianinas la subclase más destacada, estas se han utilizado en la aplicación de celdas solares y en la purificación de agua, por este motivo se ha decidido aprovechar el espectro visible de absorción de luz de las antocianinas para sensibilizar el dióxido de titanio y así mineralizar compuestos orgánicos. Es importante mencionar que la efectividad de la sensibilización del dióxido de titanio depende de un buen anclaje, por este motivo se analizan diferentes métodos de fijación los cuales intervienen o no en la estructura química del semiconductor.

Los primeros estudios sobre la aplicación de luz para la degradación de un contaminante utilizando dióxido de titanio, datan del año 1972, donde hicieron un avance en la fotólisis del agua al descubrir la hidrólisis electroquímica fotoasistida del agua con TiO_2 como electrodo de trabajo y un contraelectrodo de platino bajo un potencial químico o electroquímico⁶⁸, a partir de esta investigación las propiedades fotocatalíticas de determinados materiales se han utilizado para convertir la energía solar en energía química para oxidar o reducir los materiales en el aire o agua⁶⁹. Dando continuidad a estos estudios, en 1991, se reportó por primera vez el uso de colorantes como sensibilizantes en celdas fotoelectroquímicas, las cuales se conocen generalmente como celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC), éstas convierten la luz en electricidad mediante el aprovechamiento de la absorción de luz de un fotón con mayor energía que la banda prohibida del semiconductor⁷⁰. Para que los semiconductores sean eficientes, el sensibilizador debe tener la capacidad de absorber el fotón y tener una energía en el LUMO superior a la banda de conducción del semiconductor. En 1993 se hizo un hallazgo significativo sobre la sensibilización del dióxido de titanio, aplicando clorofilas naturales y tintes de antocianinas extraídas de mora de

⁶⁸ NEVAREZ MARTÍNEZ, María C. et al. Fotocatálisis: Inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO_2 . En: Avances en química. 2017. Vol. 12. p. 45

⁶⁹ NAKATA, Op. cit., p. 170.

⁷⁰ HIDAYAH JAAFAR, Op. cit., p. 699.

California para analizar el comportamiento fotoelectroquímico de estos colorantes⁷¹. A partir de estas investigaciones, se ha profundizado en la sensibilización de TiO₂ para reducir la presencia de un contaminante en un medio, por ejemplo, en 2011 emplearon la antocianina como sensibilizador seguro para las partículas del dióxido de titanio, con el fin de degradar el contaminante naranja de metilo bajo la simulación de una luz, además soportaron este nuevo fotocatalizador sobre partículas de carbón activado mostrando una mayor eficiencia y facilidad de recuperación de la mezcla⁷².

Colombia, al poseer gran diversidad de flora permite que el ser humano pueda utilizarla para beneficiarse en diferentes áreas. En este caso, se encontraron estudios sobre extractos naturales de varias plantas encaminados a aplicaciones fotocatalíticas, direccionando la búsqueda al uso de flavonoides como sensibilizantes específicamente a la subclase de las antocianinas. En el 2019, utilizaron un extracto que contiene antocianinas de la especie *Vaccinium meridionale Swartz*, evaluando dicho extracto como posible sensibilizador de películas de dióxido de titanio mediante el método de impregnación. Analizaron además el efecto del pH sobre la estabilidad del extracto, concluyendo con base en uno de sus ensayos que el TiO₂/extracto presenta un mejor comportamiento en los procesos de transporte y transferencia electrónica que el TiO₂ sin sensibilizar⁷³. En el mismo año, sintetizaron y caracterizaron compuestos de óxido de grafeno y dióxido de titanio, las películas delgadas de estos se sensibilizaron por el método de impregnación con un tinte natural extraído de la especie colombiana *Bactris guineensis* para estudiar la degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo irradiación visible en solución acuosa, los resultados indicaron que la presencia de un sensibilizador natural y óxido de grafeno mejoraron las propiedades ópticas del dióxido de titanio en el rango visible⁷⁴.

Igualmente, en la Fundación Universidad de América, en el programa de ingeniería química se ha investigado sobre el comportamiento del TiO₂ sensibilizado con colorantes naturales, como el caso en el que evaluaron la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio sensibilizado por el método de impregnación con tres alcaloides, con el fin de degradar azul de metileno, comparando el sistema bajo irradiación de luz visible y UV, presentándose la mayor degradación con uno de los alcaloides

⁷¹ HIDAYAH JAAFAR, Op. cit., p. 704.

⁷² ZYOUNG, Ahmed, et al. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂-sensitizer in methyl orange photo-degradation. En: Solid State Sciences. 2011. Vol. 13, p. 1268.

⁷³ DIAZ URIBE, C., et al. Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of *Vaccinium Meridionale Swartz* as sensitizer for TiO₂ thin films – An experimental and theoretical study. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2019. Vol. 384, p. 1.

⁷⁴ VALLEJO, William, et al. Photocatalytic activity of Graphene oxide - TiO₂ thin films sensitized by natural dyes extracted from *Bactris guineensis*. En: Royal Society. 2019. Vol. 6, p. 1.

(80,03%) a comparación de un 46,24% de degradación en el caso que no se sensibilizaron las películas de dióxido de titanio⁷⁵. Aplicando la misma metodología, se utilizaron colorantes naturales extraídos de la especie *Esenbeckia alata* para sensibilizar el TiO₂ y degradar azul de metileno donde la solución sensibilizante más eficaz degradó 39,92% a comparación del TiO₂ sin sensibilizar que degradó 16,22%⁷⁶.

Por los estudios mencionados anteriormente, se tiene como propósito ampliar el campo de investigación con el uso de colorantes naturales como sensibilizantes, así como analizar los principales métodos de fijación que se han empleado y cómo estos son importantes para una degradación eficiente de un contaminante, porque la unión entre el sensibilizante y el semiconductor es determinante en la absorción de luz en el espectro visible. Para este fin se establece una comparación entre los métodos, distinguiendo el más viable para que haya tanto una sensibilización óptima como una buena degradación.

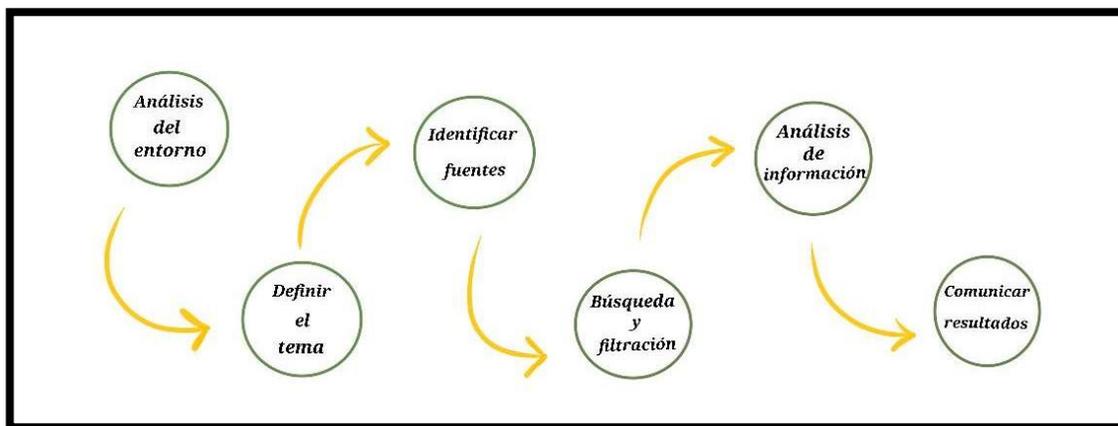
⁷⁵ BARÓN, Op. cit., p. 19.

⁷⁶ PARDO, Op. cit., p.19.

2. DISCUSIÓN Y ANALISIS DE RESULTADOS

Para llevar a cabo el estudio comparativo de los métodos de fijación de los flavonoides como sensibilizantes sobre TiO_2 en procesos de degradación fotocatalítica, se realizó una búsqueda bibliográfica basada en un estudio de vigilancia tecnológica, como se muestra en la Figura 7 donde se resume cómo se hizo. Primero se hace un análisis del entorno con base en la delimitación de este trabajo y la oportunidad que se quiere desarrollar. Inicialmente se tiene interés en procesos fotocatalíticos porque son de gran importancia en investigaciones para la degradación de contaminantes presentes en diferentes medios, a partir de la aplicación de la luz solar, donde el fotocatalizador más empleado es el dióxido de titanio; cabe destacar que este semiconductor se activa en presencia de luz ultravioleta, por tal motivo se ha buscado extender la fotorespuesta del dióxido de titanio bajo el rango de luz visible del espectro electromagnético, siendo la sensibilización o el dopaje una alternativa ante este inconveniente. Además, el desarrollo de este trabajo tiene un interés primordial en el uso de tecnologías limpias y la aplicación de compuestos naturales a estos procesos, sacando provecho de las propiedades de estos compuestos, que permiten al sistema mineralizar contaminantes orgánicos. De acuerdo a lo anterior, se enfoca la búsqueda en los métodos de fijación de un sensibilizante al fotocatalizador, para el proceso de degradación de un contaminante, ya que al ser colorantes naturales tienen una estructura diferente, por lo que es necesario conocer los métodos por los cuales se adhiere el sensibilizante a la superficie del dióxido de titanio.

Figura 7. Proceso de vigilancia tecnológica.



Fuente: elaboración propia.

La búsqueda de datos se centró en las siguientes fuentes de información:

- ScienceDirect
- Scopus
- Springer

- Google Academics

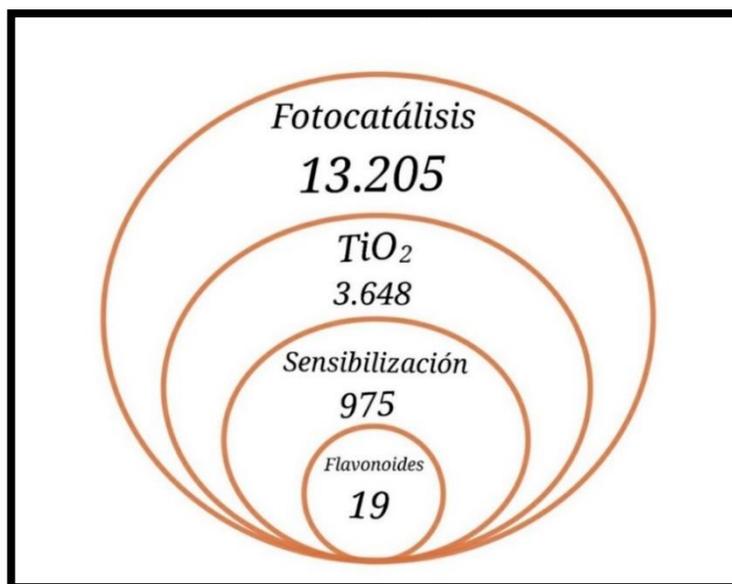
La razón por la que se utilizaron estas fuentes es porque proporcionan un amplio rango de artículos científicos sobre tecnología e investigación. De igual forma, estas bases de datos son de libre acceso para los estudiantes de la Universidad de América y abarcan temas dentro de nuestra área de conocimiento.

Se da inicio a la búsqueda poniendo como palabra clave “fotocatálisis” y “degradación”, ya que es el tema general a abordar. Al indagar dentro de estos artículos se deduce que el semiconductor más estudiado es el dióxido de titanio, por lo que ésta será la siguiente palabra clave implementada a la búsqueda, y los resultados obtenidos se acoplaron al marco referencial de este trabajo, teniendo en cuenta artículos recientes y que se hayan referenciado contundentemente en varios trabajos.

En esta revisión se identifica la limitación del dióxido de titanio bajo el rango de luz ultravioleta, y se conocen las modificaciones aplicadas a éste para tener una mejor actividad fotocatalítica, de este modo se escoge la sensibilización con colorantes. Se conoce que se usan colorante naturales y sintéticos, por tal motivo, se sigue filtrando la búsqueda a colorantes naturales, delimitando los resultados de la búsqueda bibliográfica. Por otra parte, dentro del grupo de colorantes naturales, se escogieron los flavonoides por sus propiedades fisicoquímicas que los hacen especiales dentro de la sensibilización de dióxido de titanio.

A continuación, se presenta el número de artículos encontrados para cada palabra clave, específicamente en la plataforma ScienceDirect debido a que proporciona una mayor información en comparación con las otras bases de datos utilizadas, siguiendo la secuencia de filtración:

Figura 8. Número de artículos por palabra filtrada



Fuente: elaboración propia, con base en información tomada de ScienceDirect. [en línea] [Consultado: 29 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/>

Después de la filtración de la información encontrada, se continúa con el análisis de la información; en este punto se cuenta con un número limitado de artículos dentro de la revisión bibliográfica del tema de interés, así se condiciona el actual trabajo. Dentro de los artículos revisados, se observa que no tienen en común el mismo contaminante orgánico a degradar ni el mismo sensibilizante para el proceso fotocatalítico, por lo tanto, se decide comparar solo los métodos de fijación utilizados en las investigaciones encontradas, junto con la eficiencia resultante del proceso.

Se escogieron 10 artículos que cumplen con los parámetros para llegar al objetivo de este estudio comparativo, de los cuales se extraen todos los datos obtenidos; se destacan los principales métodos de fijación aplicados a un semiconductor, en este caso al TiO₂, sensibilizado con un flavonoide. Inicialmente se indagaron las propiedades fisicoquímicas más importantes que están relacionadas con el anclaje intermolecular para que exista una buena fijación y, por lo tanto, se obtengan mejores resultados en el proceso de degradación fotocatalítica. Entre estas propiedades se discute el efecto del pH, la copigmentación, la absorción de luz y la polaridad entre el semiconductor y el sensibilizante. Cabe mencionar que el análisis se basa específicamente en las antocianinas las cuales son una subclase de los flavonoides, estas se escogieron de acuerdo con un estudio de vigilancia, del cual se contemplaron a las antocianinas como uno de los compuestos naturales más estudiados hasta el momento por su abundancia y su amplia absorción en el rango

visible del espectro. Finalmente, se comparan los métodos de fijación empleados por cada autor, junto con la eficiencia fotocatalítica obtenida en cada proceso.

En la Tabla 2 se muestra un resumen de la información recopilada de cada artículo, donde encontramos en la primera columna el año de publicación del artículo, en la segunda columna los autores de las investigaciones que serán analizadas, en la tercera columna encontramos los métodos de fijación empleados por cada autor que serán evaluados, aquí encontramos el método de impregnación, spin coating, sol gel y mezclado, seguida a esta encontramos la antocianina empleada que se denota por la familia, la fruta de la que se extrajo o los compuestos contenidos en el extracto. Es importante señalar que algunos autores utilizaron un compuesto adicional para alargar el tiempo de fotorespuesta del sistema fotocatalítico, para los autores seleccionados fueron el carbón activado y el óxido de grafeno. En la columna denominada “contaminante”, se observan diferentes compuestos químicos a degradar que varían de acuerdo al campo de la investigación. Para finalizar se encuentra la columna de porcentaje de degradación, en donde se evidencia un mayor valor para el sistema fotocatalítico sensibilizado que sin sensibilizar, también se especifica el valor de degradación en el caso en que se haya utilizado más de una antocianina en un mismo estudio

Tabla 2. Artículos consultados.

Año	Autores	Método	Familia o antocianina	Otro compuesto	Contaminante	% Degradación
2018	DIAZ-URIBE, Carlos, et al.	IMPREGNACIÓN	Delfinidina-3,5-diglucósido Petunidina-3,5-diglucósido Malvidina-3,5-diglucósido	N/A	Azul de metileno	17% después de 40 min. El Porcentaje es 3 veces mayor que el del TiO ₂ sin sensibilizar.
2019	DIAZ-URIBE, Carlos, et al.	IMPREGNACIÓN	Cianidina-3-galactósido Cianidina-3-arabinósido Delfinidina-3-pentósido	N/A	N/A	N/A
2020	DIAZ-URIBE, Carlos, et al.	IMPREGNACIÓN	Cianidina-3-rutinósido Cianidina-3-glucósido Peonidina-3-rutinósido	N/A	Azul de metileno	26% películas modificadas
2016	FERNÁNDEZ, J. A., et al.	SPIN COATING	<i>Pricamnia Sellowi</i>	N/A	Colorante y Microorganismos	49,2 %Sensibilizadas 48% sin sensibilizar TOC: 71,3%
2020	GOULART, Silvianny, et al.	MEZCLADO	Mora Hibisco	N/A	Azul de metileno	58 % Sensibilizadas 51,4% Sensibilizadas 11% sin sensibilizar
2019	VALLEJO, William, et al.	IMPREGNACIÓN	<i>Bactris Guineensis</i>	Óxido de grafeno	Azul de metileno	33 % con óxido de grafeno
2014	YAN, Zhiying, et al.	SOL- GEL	Rábano rojo Purpura batata	N/A	colorantes y fenoles	34,9% de Rodamina B 26,7% de Rodamina B
2018	YANG, Haiyan, et al.	SOL- GEL	Repollo rojo	N/A	Cromo (VI)	12,3 Veces mayor 98% de reducción
2011	ZYOUND, Ahed, et al.	MEZCLADO	s.d	Carbón activado	Naranja de metilo	< 40% Solo antocianina > 40% con carbón activado
2018	ZYOUND, Ahed, et al.	MEZCLADO	s.d	Carbón activado	Fenazopiridina	91% de degradación TOC: DE 24 ppm a 4 ppm

Fuente: elaboración propia.

2.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DETERMINANTES EN EL PROCESO DE SENSIBILIZACIÓN

2.1.1 Efecto del pH. Para la sensibilización del dióxido de titanio se analizaron los diferentes valores de pH en el proceso fotocatalítico donde se evidencia en la gran mayoría una mejora al trabajar con valores de pH bajos para garantizar la estabilidad de la antocianina. Los autores estudiaron la antocianina como sensibilizador para la fotodegradación de naranja de metilo, en este caso, las antocianinas resultaron con una mayor capacidad de absorción a valores de pH más bajos, es decir que el sensibilizador absorbe más radiación y en consecuencia tiene una mayor actividad sensibilizante; una de las razones del incremento de la eficiencia del TiO_2 / antocianina, es su color. Bajo condiciones más ácidas la antocianina se vuelve rojiza y absorbe el color azul, lo que significa un mayor intervalo de banda para el tinte. Además, esta antocianina se ancló también a carbón activado permitiendo una mineralización más rápida del contaminante (40 minutos) a un pH menor a 5⁷⁷. A su vez, en 2017 utilizaron especies del Caribe Colombiano como sensibilizantes para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la degradación de azul de metileno, evaluando a tres valores diferentes de pH (2.0, 3.0 y 4.0), donde la mejor respuesta en cuanto a la amplitud del espectro de luz se dio con pH 3, bajo estas condiciones predomina el catión flavilio que es la forma más estable de las antocianinas como se mencionó anteriormente, también se informa que a un pH 4 disminuye la absorción de luz⁷⁸. En otro estudio donde sensibilizaron TiO_2 con colorantes naturales extraídos de *Bactris guineensis* para mineralizar azul de metileno, verificaron el comportamiento de la sensibilización a diferentes condiciones de pH, de este modo, a un pH 6 las estructuras químicas del sensibilizante cambian de cationes flavilio a pseudobase de carbinol como se muestra en la Figura 7 del presente documento, esto quiere decir que la estabilidad de la antocianina analizada se presenta por debajo de este valor de pH; por otra parte, a un pH de 2 se demostró que el extracto natural presenta una alta absorción de luz en la región visible, indicador de un buen potencial para ser sensibilizador⁷⁹.

En la Figura 9 se encuentra el espectro de reflectancia difusa de películas delgadas de TiO_2 sensibilizado con antocianinas a diferentes valores de pH, en donde el dióxido de titanio sin sensibilizar no muestra absorción significativa en el rango de la región visible; las películas sensibilizadas muestran una absorción variable en la misma longitud de onda en la región visible (546 nm), la figura muestra que el mejor

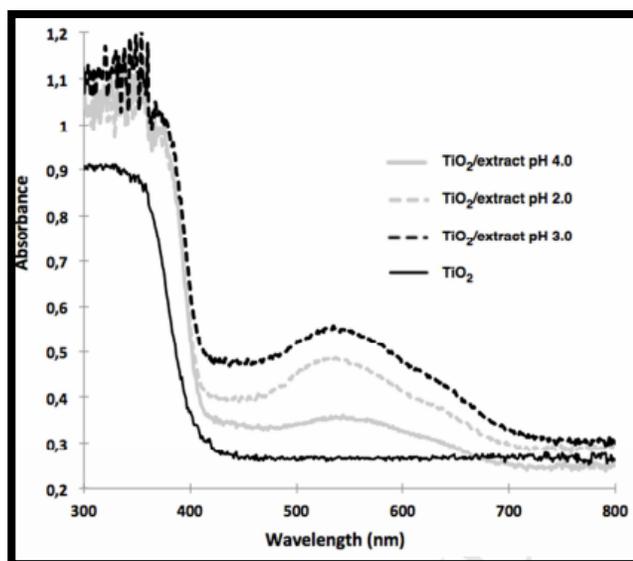
⁷⁷ ZYOUNG, Op. cit., p. 1271.

⁷⁸ DIAZ-URIBE, Improvement of the photocatalytic activity of TiO_2 using Colombian Caribbean species (*Syzygium cumini*) as natural sensitizers: Experimental and theoretical studies. Op. cit., p. 373.

⁷⁹ DIAZ-URIBE, Carlos, et al. TiO_2 thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study. En: Journal of Saudi Chemical Society. 2020. Vol, 24, p. 410.

pH para trabajar este proceso fotocatalítico es a un pH de 3 donde aún existe el catión flavilio de la especie más predominante delfinidina-3,5-diglucósido⁸⁰.

Figura 9. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de películas delgadas de TiO₂ sensibilizadas con el extracto rico en antocianinas a pH: a) 2.0, b) 3.0 y c) 4.0.



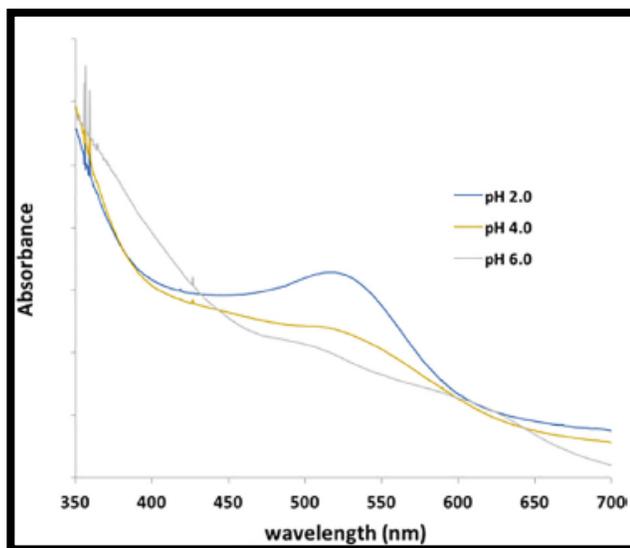
Fuente: DIAZ-URIBE, Carlos, et al. Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies. En: Dyes and Pigments. 2018. Vol. 150. p. 370-376.

Para la Figura 10, la absorbancia más significativa está entre 430 y 600 nanómetros a un pH 2, teniendo una máxima longitud de onda de 518 nm en la región visible, la cual también corresponde al catión flavilio de la estructura de la antocianina más predominante, en este caso la cianidina-3-rutinosida⁸¹.

⁸⁰ DIAZ-URIBE, Improvement of the photocatalytic activity of TiO₂ using Colombian Caribbean species (*Syzygium cumini*) as natural sensitizers: Experimental and theoretical studies, Op. cit., p. 373.

⁸¹ DIAZ-URIBE, TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study, Op. cit., p. 410.

Figura 10. Espectro UV-VIS de los extractos de fruto *B. Guineensis* a valores de pH 2,4 y 6.

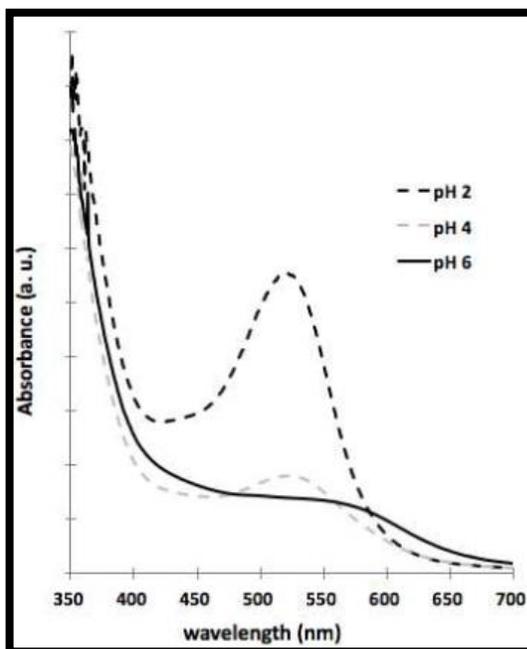


Fuente: DIAZ-URIBE, Carlos, et al. TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study. En: Journal of Saudi Chemical Society. 2020. Vol, 24, p. 407-416.

La Figura 11 corresponde al espectro UV- visible del extracto *Vaccinium Meridionale Swartz* que fue estudiado como candidato a ser sensibilizante para películas delgadas de dióxido de titanio; la máxima absorbancia presente a 520 nm disminuyó cuando el valor de pH se llevó hasta 4, cuando se aumenta el pH a 6 se produce un desplazamiento al rojo a una absorción a 620 nm, esto quiere decir que presenta mayor absorción de luz hacia el color rojo del espectro electromagnético. Por último, a un pH 2 la antocianina muestra la máxima absorbancia en la forma de catión flavilio, siendo la cianidina-3-galactósido y cianidina-3-arabinósido las más predominantes⁸².

⁸² DIAZ-URIBE, Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of *Vaccinium Meridionale Swartz* as sensitizer for TiO₂ thin films – An experimental and theoretical study, Op. cit., p. 4.

Figura 11. Espectro UV-Vis del extracto de *V. meridionale* Swartz berries a valores de pH 2-6.



Fuente: DIAZ URIBE, C., et al. Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of *Vaccinium Meridionale* Swartz as sensitizer for TiO₂ thin films – An experimental and theoretical study. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2019. Vol. 384, 9 p.

Según estos autores, el pH se considera como una propiedad a tener en cuenta durante la sensibilización de TiO₂, principalmente porque influye en la absorción de luz del sensibilizante natural, lo que es determinante para que la degradación sea efectiva dentro del rango de luz visible del espectro, así como también proporciona una mejor estabilidad a la estructura de la antocianina al considerar que los valores propicios para trabajar están a condiciones de pH bajos (ácidos).

2.1.2 Absorción de luz. La sensibilización en la fotocatalisis heterogénea es importante porque permite disminuir la energía de banda de los semiconductores que no son activos en la región visible, para que absorban luz a mayores longitudes de onda en el espectro; por esto se estudian las longitudes de onda y características con las que se comporta adecuadamente el extracto natural para así tener un buen proceso de degradación fotocatalítica en conjunto con el TiO₂.

Una de las características que tienen estos compuestos sensibilizantes es que poseen estructuras químicas formadas por dobles enlaces conjugados (π - π) que absorben la radiación visible entre 400 y 800 nm, a estos se les conoce como grupos cromóforos, como lo mencionan en una de las investigaciones⁸³. En esta investigación los autores emplearon el extracto de *Picramnia sellowii* para sensibilizar TiO_2 con el objetivo de degradar contaminantes y microorganismos de agua residual, este mostró la presencia de varias familias de grupos cromóforos lo que indica que es un buen sensibilizante. En el proceso fotocatalítico, al irradiar el compuesto con luz visible, los electrones que forman grupos cromóforos son excitados e inyectados a la banda de conducción del TiO_2 ⁸⁴.

Los análisis espectrofotométricos realizados a las antocianinas han informado que estos compuestos muestran la banda de absorción máxima entre 520 nm y 530 nm⁸⁵. Según otra investigación, tras sensibilizar el TiO_2 observaron un cambio en la absorción hacia longitudes de onda de 546 nm, lo que indica una disminución en la energía de banda prohibida del TiO_2 ampliando la absorción de luz hacia longitudes de onda dentro del espectro visible. A pesar de este resultado, emplearon un tiempo de secado prolongado después de la sensibilización causando una degradación de las antocianinas adsorbidas en la superficie del semiconductor, lo que produce una reducción de la absorción de fotones en la región visible⁸⁶. Continuando con el análisis, otros autores, usaron un extracto de antocianina compuesto por los grupos cromóforos cianidina-3-rutinósido, cianidina-3-glucósido y peonidina-3-rutinósido, donde se expuso que la cianidina-3-rutinósido, que es la más predominante en el extracto, absorbe a 521 nm según su análisis experimental⁸⁷. En el artículo donde el extracto sensibilizante contiene cianidina-3-galactósido, cianidina-3-arabinósido y delfinidina-3-pentosido, los resultados de las propiedades ópticas mostraron una banda de absorción significativa en el rango de 470-560 nm, con longitud de onda máxima a 520 nm⁸⁸. Otros estudios informaron que para las antocianinas de repollo

⁸³ FERNÁNDEZ, J. A., et al. Treatment of real wastewater with TiO_2 -films sensitized by a natural-dye obtained from *Picramnia sellowii*. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. Vol. 4, p. 2848.

⁸⁴ *Ibíd.*, p. 2848.

⁸⁵ HORBOWICZ, Marcin, et al. Anthocyanins of fruits and vegetables - their occurrence, analysis and role in human nutrition. Université de Paris. 2008. Citado por: DIAZ-URIBE, Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO_2 Using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies. *Op. cit.*, p. 373.

⁸⁶ DIAZ-URIBE, Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO_2 Using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies. *Op. cit.*, p. 373.

⁸⁷ DIAZ-URIBE, TiO_2 thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study, *Op. cit.*, p. 412.

⁸⁸ DIAZ-URIBE, Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of *Vaccinium Meridionale Swartz* as sensitizer for TiO_2 thin films – An experimental and theoretical study, *Op. cit.*, p. 4.

rojo se obtuvo una absorción de luz en el rango visible de aproximadamente 660 nm⁸⁹; mientras que para los que usaron mora e hibisco, la máxima absorción de luz se obtuvo a 547 nm y 519 nm, respectivamente⁹⁰. Por último, otros autores utilizaron el repollo de rábano rojo que tuvo mayor absorción en el rango de 200-650 nm⁹¹. En síntesis, el fotocatalizador con energías de separación de banda más bajas absorbe más luz visible.

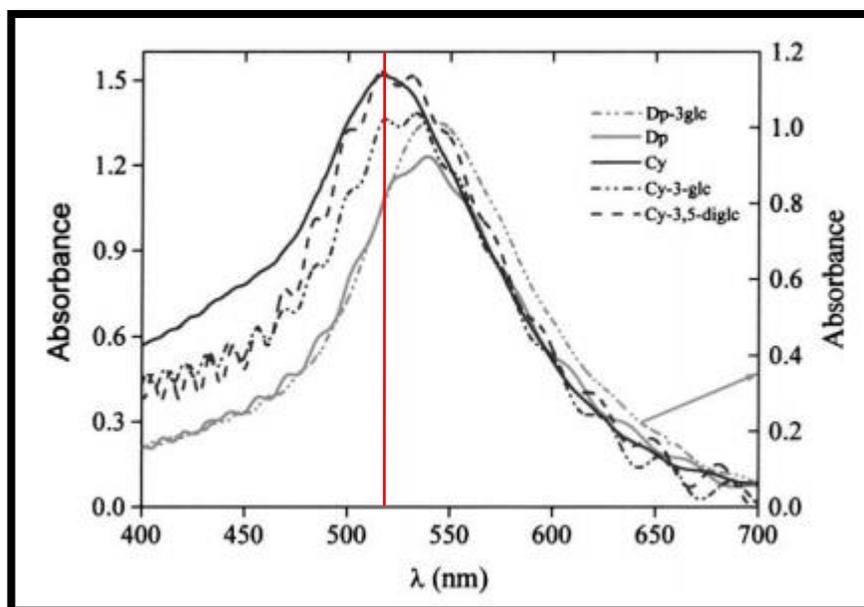
Recopilando las ideas de los autores, la absorción de luz se considera como una propiedad significativa que deben tener los sensibilizantes naturales para aportar al semiconductor la capacidad de activarse a radiaciones con longitud de onda superior a 400 nm disminuyendo la energía de su banda de absorción. Se debe tener en cuenta que la relación entre las bandas y la absorción de luz es inversamente proporcional, es decir, al disminuir la energía prohibida del fotocatalizador, éste absorbe mayores longitudes de onda cuando es irradiado. Por tal razón, se busca que el TiO₂ disminuya su energía de banda haciendo que tenga un comportamiento óptimo en la región del espectro visible para procesos de degradación fotocatalítica. Esto se pudo comprobar con los resultados obtenidos de las longitudes de onda de absorción de luz de los extractos naturales involucrados que, en general, fueron superiores a la longitud máxima de 520 nm registrada para las antocianinas; sin embargo, esta propiedad también varía de acuerdo con la clase y su estructura química, sobre todo, por la cantidad de grupos cromóforos que tengan presente. A continuación, se muestra la absorción de luz de los colorantes delphinidina y cianidina en la superficie del TiO₂, demostrando lo mencionado anteriormente(Figura12).

⁸⁹ YANG, Haiyan, et al. Highly efficient red cabbage anthocyanin inserted TiO₂ aerogel nanocomposites for photocatalytic reduction of Cr (VI) under visible light. En: Nanomaterials. 2018. Vol. 8, p. 7.

⁹⁰ GOULART, Silvianny, et al. Sensitization of TiO₂ nanoparticles with natural dyes for photocatalytic activity under visible light. En: Dyes and Pigments. 2020. Vol. 182, p. 4.

⁹¹ YAN, Op. cit., p. 8.

Figura 12. Espectro de absorción de luz de los colorantes delphinidina y cianidina en la superficie del TiO₂.



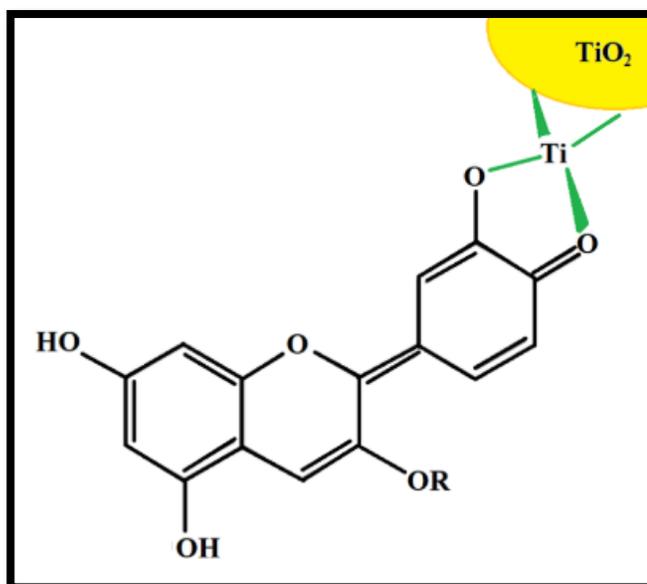
Fuente: DAI, Qing y RABANI, Joseph. Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by anthocyanin dyes. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2002. Vol. 148. p. 17–24. Modificada por el autor.

2.1.3 Polaridad. La polaridad de las antocianinas está determinada por el grupo sustituyente del anillo B como se muestra en la Tabla 1, si existe una mayor presencia de grupos metoxilos tendrá menor polaridad, mientras que, a mayor presencia de grupos hidroxilos mayor polaridad⁹². Se informa que la antocianina se puede sujetar por los grupos hidroxilos y metoxilos a la superficie del dióxido de titanio⁹³, un ejemplo de modo de unión se muestra en la Figura 13.

⁹² PREGUERO PEREZ, Op. cit., p. 5, 6.

⁹³ ZYOUN, Ahd, et al. Anthocyanin-sensitized TiO₂ phenazopyridine photodegradation under solar simulated light. En: Journal of Nanomaterials. 2018. p. 2.

Figura 13. Formula estructural de la molécula de antocianina anclada al TiO₂.



Fuente: ZYOUD, Ahed, et al. Anthocyanin-sensitized TiO₂ phenazopyridine photodegradation under solar simulated light. En: Journal of Nanomaterials. 2018. p. 2.

Para que se fijen los dos compuestos debe haber un intercambio electrónico a través de enlaces químicos, por la presencia de grupos hidroxilo superficiales entre las partículas del TiO₂ y las moléculas del colorante⁹⁴. En un trabajo, determinaron la presencia de grupos funcionales polares en el extracto, estos pueden formar enlaces químicos entre los dos compuestos, los cuales interactúan de dos maneras, primero, pueden activar la formación de radicales transfiriendo electrones al TiO₂ y segundo, favorecen la transferencia de carga al interactuar con los contaminantes presentes en aguas residuales⁹⁵.

Podemos incluir los aportes que mencionan que la adsorción de la antocianina sobre el TiO₂ se dio por medio de la desprotonación de los grupos hidroxilo de la antocianina, permitiendo la unión de los enlaces entre el átomo de oxígeno del colorante con el átomo de Ti del semiconductor, generando O-Ti⁹⁶. Continuando con esta idea, las uniones que se dan entre estos dos compuestos pueden ser:

⁹⁴ ZYOUD, Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂ – sensitizer in methyl orange photo-degradation, Op. cit., p. 1269.

⁹⁵ FERNÁNDEZ, Op. cit., p. 2851.

⁹⁶ DIAZ-URIBE, Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies, Op. cit., p. 374.

mononuclear bidentado, monodentado y binuclear bidentado. Para las antocianinas estudiadas en este trabajo, la delphinidina-3,5-diglucósido y petunidina-3,5-diglucósido se unieron al TiO₂ a través de quelante mononuclear bidentado; también se encontró la malvidina-3,5-diglucosido, donde se ancla en un modo de unión monodentado⁹⁷. En otra investigación, se evaluó el anclaje para dos configuraciones de antocianina, la cianidina-3-rutinósido con quelante mononuclear bidentado y la cianidina-3-glucósido con quelante binuclear bidentado; respecto a la peonidina-3-rutinósido encontraron la presencia de un grupo metoxi (-OCH₃) que interactúa con un átomo de titanio de la superficie⁹⁸. En otro caso, enfatizaron en que la delphinidina-3-pentósido del extracto de *V. meridionale* tuvo una mejor unión por el modo de anclaje mononuclear bidentado⁹⁹.

Otro caso a tener en cuenta es en el que emplearon óxido de grafeno en su proceso, este material reduce la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco al mejorar el transporte de electrones transferidos desde el sensibilizador al TiO₂¹⁰⁰.

En efecto, la polaridad de la antocianina es determinante para la sensibilización de la superficie del TiO₂ debido a la interacción entre los grupos hidroxilo y/o metoxilo del extracto con las moléculas del TiO₂ aportando mayor o menor estabilidad en el anclaje, sobre todo, si la unión es de modo binuclear y la transferencia de electrones reduce la recombinación de los pares electrón hueco.

2.1.4 Copigmentación. Cuando el TiO₂ se une al extracto natural, se forma un complejo que genera un cambio en la intensidad del color, al interactuar se produce lo que se conoce como un cambio batocrómico en los espectros de absorción de luz, desplazando el equilibrio hacia el color rojo, en otras palabras, aumenta la longitud de onda. Así como lo informaron, al caracterizar el TiO₂ sensibilizado con el extracto de *S. cumini*, evidenciaron un ligero efecto batocrómico por el cambio de la banda de absorción hacia longitudes de onda cercanas a 546 nm¹⁰¹. Para el extracto de repollo rojo, los autores observaron un desplazamiento típico al rojo en el borde del rango de luz visible y se produjo una absorción considerable en el rango de aproximadamente 660 nm¹⁰². Para terminar, otra investigación reafirmó un cambio batocrómico de las bandas para el sistema fotocatalítico en comparación

⁹⁷ *Ibíd.*, p. 374.

⁹⁸ DIAZ-URIBE, TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study, *Op. cit.*, p. 410.

⁹⁹ DIAZ-URIBE, Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of *Vaccinium Meridionale* Swartz as sensitizer for TiO₂ thin films – An experimental and theoretical study, *Op. cit.*, p. 5.

¹⁰⁰ VALLEJO, *Op. cit.*, p. 2.

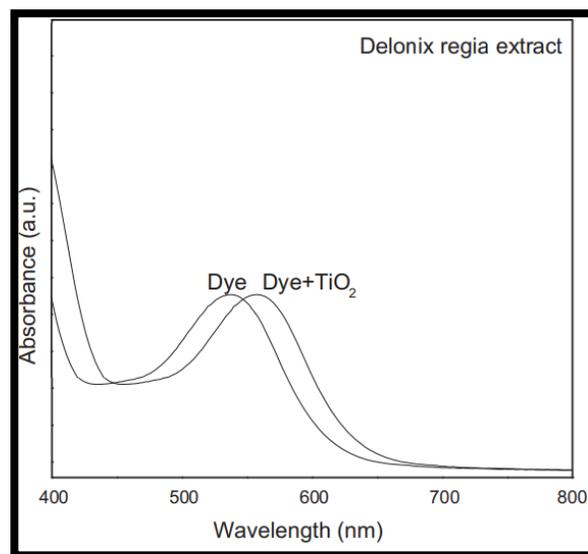
¹⁰¹ DIAZ-URIBE, Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies, *Op. cit.*, p. 373.

¹⁰² YANG, *Op. cit.*, p. 7.

con el extracto puro, hecho que relaciona este efecto con el acoplamiento entre las moléculas del sensibilizante y el semiconductor¹⁰³.

Para darle un poco más de entendimiento a esta propiedad, en la Figura 14 se observa el desplazamiento de la longitud de onda hacia el rojo cuando el TiO₂ es sensibilizado con un extracto que contiene la antocianina cianidina-3-glucosido, pasando de una longitud de onda de 538 nm de la antocianina a 559 nm sensibilizando el TiO₂¹⁰⁴.

Figura 14. Espectro de absorción de películas de TiO₂ sensibilizada con extracto rico en antocianina



Fuente: SENTHIL, T.S., et al. Natural dye (cyanidin 3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte. En: Renewable Energy. 2011. Vol. 36, p. 2484- 2488.

Esta propiedad aumenta el área de absorción de luz hacia longitudes de onda máxima en el espectro visible cuando se ancla la antocianina al semiconductor. Esto ocurre porque la antocianina es una de las pocas especies capaz de copigmentar,

¹⁰³ DIAZ-URIBE, Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of *Vaccinium Meridionale Swartz* as sensitizer for TiO₂ thin films – An experimental and theoretical study, Op. cit., p. 7.

¹⁰⁴ SENTHIL, T.S., et al. Natural dye (cyanidin 3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte. En: Renewable Energy. 2011. Vol. 36, p. 2486,2487.

gracias a que el ion flavilio que posee es casi planar, aportándole estabilidad siempre y cuando esté en condiciones de pH bajo. En consecuencia, un cambio batocrómico es un indicador de un proceso de sensibilización eficiente del TiO₂.

La siguiente tabla resume la importancia de las propiedades fisicoquímicas determinantes cuando se sensibiliza el TiO₂ con un extracto de antocianina a partir del análisis de los artículos seleccionados.

Cuadro 1. Importancia de las propiedades fisicoquímicas en el proceso de sensibilización del TiO₂.

Propiedad	Importancia
pH	Proporciona estabilidad por la presencia del ion flavilio en la estructura de la antocianina a pH bajos.
Absorción de luz	El sensibilizante debe contar con esta propiedad para aportar al semiconductor la capacidad de activarse a longitudes de onda dentro de la región visible del espectro electromagnético disminuyendo la energía de banda prohibida (band gap).
Polaridad	Aporta una mayor o menor estabilidad al momento de anclarse los grupos funcionales de la antociana con una molécula de del TiO ₂ , considerando los modos de unión que se pueden presentar como lo son monodentado, bidentado mononuclear y bidentado binuclear.
Copigmentación	Permite el desplazamiento de la longitud de onda hacia el rojo, generando un cambio batocrómico cuando el TiO ₂ es sensibilizado, aumentando el tiempo de fotorespuesta del sistema fotocatalítico.

Fuente: elaboración propia.

2.2 MÉTODOS DE FIJACIÓN DE COLORANTES SOBRE EL DIÓXIDO DE TITANIO

Para dar paso con el estudio comparativo, se evaluarán los métodos de fijación de los artículos seleccionados en la búsqueda bibliográfica que corresponden con el objetivo general del presente documento.

En uno de los estudios de DIAZ-URIBE, Carlos, et al.¹⁰⁵ sensibilizaron películas de dióxido de titanio con tres antocianinas diferentes identificadas en el extracto (delfinidina-3,5-diglucósido, petunidina-3,5-diglucósido, malvidina-3,5-diglucósido);

¹⁰⁵ DIAZ-URIBE, Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies, Op. cit., p. 371.

las películas se sumergieron en la solución sensibilizante a tres valores de pH, con agitación constante por 24 horas a temperatura ambiente, luego de esto cada película se secó a 40°C por 18, 21 y 24 horas. Antes de activar el proceso fotocatalítico, la solución se agitó magnéticamente en la oscuridad por una hora para garantizar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante sobre la superficie del TiO₂. Por otra parte, DIAZ-URIBE, Carlos, et al.¹⁰⁶ sensibilizaron películas delgadas de TiO₂ con el extracto de *Bactris guineensis* (cianidina-3-rutinósido, cianidina-3-glucósido, peonidina-3-rutinósido) empleando el mismo método de los autores previamente mencionados. El proceso de degradación se realizó en un fotoreactor por lotes bajo irradiación visible, la solución se agitó por una hora para garantizar el equilibrio adsorción-desorción del contaminante sobre la superficie del TiO₂. El componente en mayor proporción del extracto es la cianidina-3-rutinosido a un 76%, esta define en gran proporción las propiedades fotocatalíticas del sistema.

En relación con este tema, se quiso sensibilizar la película de dióxido de titanio con antocianinas agregándole óxido de grafeno como en el trabajo de VALLEJO, William, et al.¹⁰⁷, primero realizaron la mezcla dióxido de titanio-óxido de grafeno depositándola sobre un sustrato de vidrio para luego sumergirla en una solución del extracto por 24 horas y luego fue lavada y secada a temperatura ambiente. Seguido a esto, las películas sensibilizadas fueron sumergidas en una solución del contaminante por una hora con agitación magnética para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción del contaminante sobre la superficie de la película delgada. El óxido de grafeno tiene un importante efecto sinérgico junto con el sensibilizador natural.

Así mismo, DIAZ-URIBE, Carlos, et al.¹⁰⁸ utilizaron un método para anclar el sensibilizante a las películas de TiO₂, en donde estas fueron sumergidas en una solución de los colorantes extraídos previamente, este proceso de adsorción se llevó a cabo durante 24 horas con agitación constante, luego se extrajeron las películas de la solución sensibilizante y se secaron a temperatura ambiente. En el extracto se identificaron las siguientes antocianinas, cianidina-3-galactósido, cianidina-3-arabinósido y delfinidina-3-pentosido.

El método que emplearon los autores mencionados anteriormente fue el método de impregnación, se caracteriza por ser de bajo costo, fácil para hacer catalizadores soportados y requerir menos equipos de laboratorio, además de que cubre de manera no uniforme la superficie cuando se difunde el sensibilizante dentro de los

¹⁰⁶ DIAZ URIBE, TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study, Op. cit., p. 408.

¹⁰⁷ VALLEJO, Op. cit., p. 3.

¹⁰⁸ DIAZ-URIBE, Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of *Vaccinium Meridionale* Swartz as sensitizer for TiO₂ thin films – An experimental and theoretical study, Op. cit., p. 2.

poros del material¹⁰⁹. Este proceso de impregnación se realiza en tres etapas¹¹⁰ y el diagrama de proceso de este método se encuentra en el Anexo D:

- La primera etapa consiste en el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo.
- La segunda etapa tiene como fin el secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros.
- La tercera etapa se denomina activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento.

Al aplicarse en los estudios previos, se identifica que en este método logran anclar el extracto a las películas de TiO₂ sin depender de la adición de otros compuestos químicos que puedan competir por el sitio activo de anclaje, así como envenenar el fotocatalizador. Este método también proporciona una mayor actividad debido a que los sitios activos se ubican en la zona más accesible para la transferencia de masa entre el contaminante y la superficie del fotocatalizador¹¹¹. Otro aspecto a considerar que aplicaron los autores fue el tiempo de impregnación, de él depende la distribución del extracto sobre la superficie del TiO₂; emplearon un tiempo de 24 horas para una impregnación húmeda, con una adsorción fuerte formando enlaces entre el sensibilizante y el TiO₂, obteniendo una capa más gruesa de agente activo; una limitante es la cantidad de material que se puede incorporar en el soporte¹¹².

La etapa de adsorción y desorción presente en estas investigaciones se ejecuta en el fotoreactor buscando un contacto con el contaminante hasta los poros más internos del fotocatalizador, produciendo una interacción de toda la superficie/sitios activos antes del proceso fotocatalítico con irradiación de luz visible, sumado a esto, el tiempo prolongado de esta etapa hace que los poros del fotocatalizador se llenen del contaminante, teniendo una mejor interacción y reacción haciendo que la degradación sea más efectiva.

En la operación de secado, se opta generalmente por efectuarla a temperatura ambiente, pero en el estudio de DIAZ-URIBE, Carlos, et al.¹¹³ se aumenta la

¹⁰⁹ BOHÓRQUEZ, Op. cit., p. 24.

¹¹⁰ CARBALLO SUÁREZ, Luis M. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de ingeniería química. Bogotá: 2002. 432 p. ISBN: 958-701-207-0.

¹¹¹ Ibíd., p. 174.

¹¹² Ibíd., p. 178

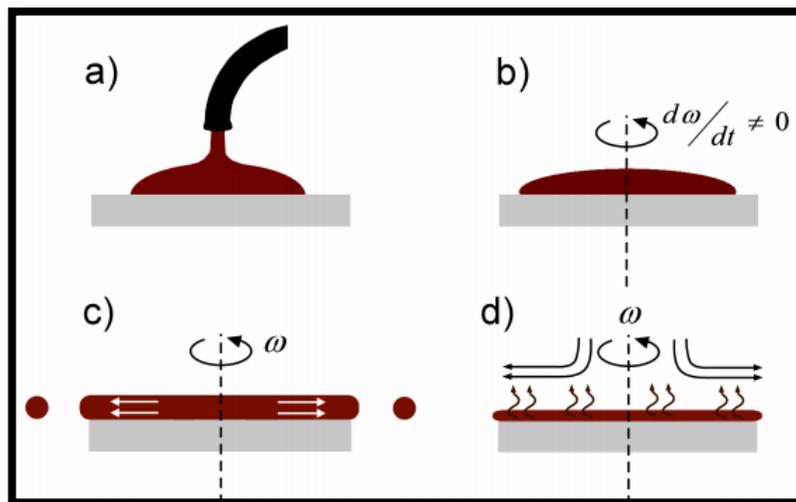
¹¹³ DIAZ-URIBE, Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies, Op. cit., p. 371.

temperatura, esto significa una desventaja por lo que el compuesto orgánico se desestabiliza y puede afectar la actividad fotocatalítica del proceso.

FERNÁNDEZ, J. A.¹¹⁴, et al. usaron un tinte natural extraído de *Picramnia sellowii* sensibilizando películas de dióxido de titanio para degradar contaminantes orgánicos y microorganismos presentes en el agua residual irradiando con luz visible; se depositó el sensibilizante sobre la película de TiO₂ haciéndola girar con una velocidad de 700 rpm hasta que la película quedó totalmente recubierta, esto permite obtener una capa muy fina del fotocatalizador. En este extracto se identificaron antocianinas que fueron adsorbidas sobre el dióxido de titanio por quimisorción ya que poseen estructuras químicas formadas por dobles enlaces conjugados, que absorben longitudes de onda en la radiación de luz visible. La degradación se efectuó en un reactor de tipo lote, primero bajo condiciones oscuras, para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción.

El método utilizado por los autores fue spin coating, consiste en un recubrimiento superficial que implica esparcir un líquido sobre un sustrato que gira a una velocidad angular constante alrededor de un eje que debe ser perpendicular al área de recubrimiento. El procedimiento para la sensibilización de las películas de TiO₂ consta de varias etapas y se presenta a continuación (Figura 15)¹¹⁵.

Figura 15. Etapas claves en el proceso de spin Coating.



Fuente: RAO, Varun Nanjunda. Numerical studies on spin coating of metals. Máster en ciencias de Ingeniería Mecánica. Arlington: The University of Texas, 2016. 66 p.

¹¹⁴ FERNÁNDEZ, Op. cit., p. 2849.

¹¹⁵ RAO, Varun Nanjunda. Numerical studies on spin coating of metals. Máster en ciencias de Ingeniería Mecánica. Arlington: The University of Texas, 2016. 66 p.

- a) Deposición: se permite que la solución caiga sobre un sustrato giratorio por medio de un mecanismo de descarga. El sustrato se acelera a la velocidad deseada, de modo que la solución se difunde debido a la fuerza centrífuga.
- b) Spin-up: el sustrato se acelera hasta la velocidad de rotación máxima deseada; el fluido se mueve radialmente hacia afuera sobre el sustrato.
- c) Spin-off/Flujo de fluido estable: en esta etapa el adelgazamiento del fluido es bastante uniforme. Los efectos del borde se ven a menudo porque el fluido fluye uniformemente hacia afuera, pero forma pequeñas gotas en el borde para ser arrojado.
- d) Evaporación: después el sustrato se calienta a una temperatura suficiente para eliminar el disolvente por evaporación.

Para un mejor entendimiento el diagrama del proceso se encuentra en el Anexo A.

En este método, el equipo empleado hace que el proceso y manipulación de la técnica sean prácticos. Así mismo, este método tiene ventaja sobre el grosor de la película por lo que se puede ajustar mediante repetidas aplicaciones del material sobre el sustrato, permitiendo recubrimientos uniformes y planos¹¹⁶. También la rapidez con la que puede usarse, su bajo costo y no requerir altas temperaturas ha permitido que se utilice en diferentes campos¹¹⁷. Sin embargo, al momento de depositar resulta ineficiente por la pequeña porción de material que pueda quedar sobre la película (del 2 al 5%), el resto es eliminado al medio cuando se hace girar¹¹⁸. Además, no se pueden recubrir ambas caras de la película simultáneamente y es lento para realizar recubrimientos multicapa con distintas funciones¹¹⁹. Algunos de los defectos que se pueden presentar durante la obtención de las películas es que al utilizar tiempos y velocidades muy altas, la capa que recubre la película es muy delgada, o cuando los tiempos son muy cortos y las velocidades de giro muy pequeñas, la película resulta muy gruesa¹²⁰. En última

¹¹⁶ FLORES PÉREZ, Gustavo. Evaluación de recubrimientos híbridos depositados sobre aceros para la protección de Metal Dusting. Maestría en ciencias en ingeniería metalúrgica. México D.F.: Instituto politécnico nacional. Departamento de ingeniería en metalurgia y materiales. 2016. 83 p.

¹¹⁷ SEGURA RAMÍREZ, Yutzil Edith. Estudio comparativo del peso molecular y otras variables en la obtención de películas delgadas poliméricas por spin coating. Trabajo de grado ingeniero químico. Hermosillo: Universidad de Sonora. 2019. 79 p.

¹¹⁸ MEDINA RAMÍREZ, Iliana Ernestina, et al. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. En: Investigación y ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes. 2009. Vol. 45, p. 46.

¹¹⁹ BERMÚDEZ DOMÍNGUEZ, Diego. Recubrimientos anti-rayadura para lentes oftálmicas. Trabajo doble grado en farmacia, óptica y optometría. Sevilla: Universidad de Sevilla. Facultad de farmacia, 2018- 2019. 32 p.

¹²⁰ SEGURA RAMÍREZ, Op. cit., p. 20.

instancia, puede haber una mala calidad de la película al presentarse un exceso de volumen sobre la superficie o una mala preparación del extracto sensibilizante¹²¹. Respecto a los autores se puede afirmar que un buen anclaje en la sensibilización depende del tiempo y la velocidad de giro, así como la concentración del extracto en la solución que se deposita sobre la película.

YANG, Haiyan, et al.¹²² presentan un método de fijación diferente a los convencionales, empleando un nanocompuesto de aerogel de dióxido de titanio con pigmento natural que proviene de la antocianina de repollo rojo (RCP). La antocianina se insertó en nanocompuestos de aerogel de TiO₂ por medio de una disolución de una cantidad variable del extracto de repollo rojo con metanol, isopropóxido de titanio, ácido nítrico y agua desionizada, esta mezcla se agitó por 30 minutos, el gel que se obtuvo se almacenó en reposo por 24 horas. Luego esta mezcla se transfirió a una autoclave bajo una atmósfera de nitrógeno y se mantuvo a 245°C durante 1,5 horas. Pasado este tiempo, la presión se liberó rápidamente mediante la ventilación del vapor del disolvente. El proceso de fotocatalisis ocurrió en un fotorreactor que contenía el contaminante y el fotocatalizador, primero, se llevaron estas suspensiones a agitación en la oscuridad para homogenización durante tres horas para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. De igual modo, YAN, Zhiying, et al.¹²³ emplearon el extracto de antocianina de rábano rojo para mejorar la actividad fotocatalítica de TiO₂ y así degradar colorantes y compuestos fenólicos. Se disolvió rábano rojo en etanol con agitación, lentamente se adicionó isopropóxido de titanio hasta que la solución se convirtió en un gel transparente. Seguido a esto, se añadió gota a gota agua bajo agitación continua, lo que provocó una precipitación del sólido sensibilizado. Se mantuvo en agitación durante 24 horas más para transferirse a una autoclave a una temperatura de 363 K por 7 días. Para terminar el proceso, la muestra se calcinó a 673 K en aire durante 6 horas, obteniendo así un polvo amarillo compuesto por el semiconductor y el sensibilizante. El proceso fotocatalítico se llevó a cabo en un fotorreactor por lotes que contenía la solución contaminante y el fotocatalizador. Las suspensiones se agitaron magnéticamente en la oscuridad durante 24 horas para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción entre los contaminantes y el TiO₂ sensibilizado. Los autores decidieron emplear otros pigmentos naturales como el color púrpura de batata, la cual es una antocianidina acilada.

El método es sol-gel, del cual se obtienen materiales de alta homogeneidad por medio de reacciones químicas en solución a bajas temperaturas, teniendo un recubrimiento alto de superficies amorfas, asegurando así mayor cantidad de sitios activos. Este método describe la síntesis de una red de óxidos metálicos a través de reacciones químicas de hidrólisis y la condensación de precursores moleculares sintéticos. Los precursores más utilizados son las sales inorgánicas y compuestos

¹²¹ *Ibíd.*, p. 20.

¹²² YANG, *Op. cit.*, p. 2.

¹²³ YAN, *Op. cit.*, p. 3,2.

metalorgánicos. Los solventes más usados son agua, alcoholes y algunas veces se utiliza benceno¹²⁴. Como se muestra en la Figura 16, el proceso forma en primer lugar al sol, el cual es una suspensión estable de partículas coloidales en un líquido con determinado tamaño de partícula; en segundo lugar, el gel es una red sólida cristalina interconectada expandida a través de un medio líquido. Esto quiere decir que el gel se produce por una desestabilización del sol¹²⁵.

De acuerdo al contenido de líquido en la red, los geles se pueden clasificar en: Alcogeles y Acuageles. Los alcogeles son los que tienen un alto contenido de alcohol en su red. Los acuageles, como su nombre lo indica, son los que tienen alto contenido de agua en su red¹²⁶.

El líquido mencionado anteriormente puede secarse por dos diferentes métodos¹²⁷:

- a) Secados por evaporación (Xerogeles): Experimentan una contracción volumétrica y por ende una disminución de la porosidad del área superficial al calentarse entre la temperatura ambiente y 500°C. El procedimiento se encuentra en el Anexo B.
- b) Secados por extracción supercrítica (Aerogeles): Evitan los problemas relacionados con la tensión superficial, preservando la estructura original porosa del gel en la fase sólida mediante procesos a presión y temperatura controladas (Anexo C).

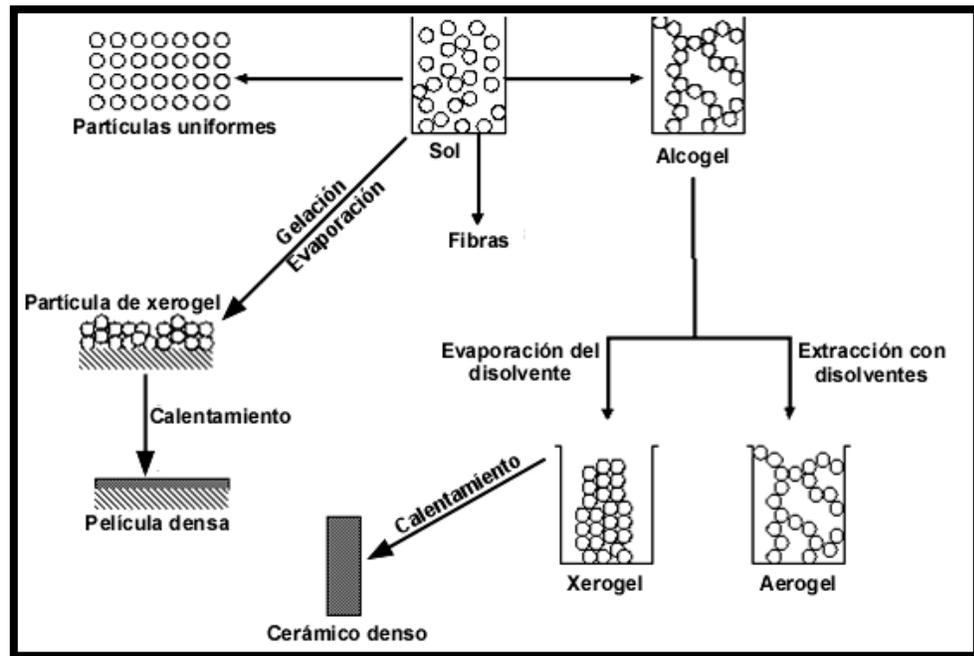
¹²⁴CARBALLO, Luis y GALINDO V, Hugo M. Estudio de los procesos sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de alúmina. En: Revista ingeniería e investigación. Universidad Nacional de Colombia. 2001. Vol. 48, p. 58.

¹²⁵ ZAYAS RAMÍREZ, María Luisa. Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores Ag/Al₂O₃-CeO₂ para la eliminación del óxido nítrico. Trabajo de grado Ingeniero ambiental. Puebla: Universidad autónoma de Puebla. Facultad de Ingeniería química, 2005. 83 p.

¹²⁶ *Ibíd.*, p. 21.

¹²⁷ CARBALLO, *Op. cit.*, p. 59.

Figura 16. Proceso de Sol-Gel.



Fuente: TREJO GARCÍA, Pablo Marco. Propiedades ópticas de material híbrido SiO₂: 2,4-DStP. Tesis licenciado en física. Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 2014. 38 p.

Las ventajas de este método son: significan fuentes de alta pureza, uniformes y reproducibles; control en la composición y microestructura del material y mezcla homogénea a nivel molecular de los componentes; alta reactividad de las partículas y ruta de síntesis de materiales reproducible y controlable¹²⁸. Como inconvenientes que se presentan para este método encontramos un alto costo de los reactivos utilizados que pueden ser tóxicos para el ser humano, largos tiempos de síntesis, así como un control riguroso en el secado de la mezcla.

En el trabajo de ZYOUND, Ahed, et al¹²⁹, emplearon un método para fijar la antocianina a la superficie del TiO₂. Mezclaron el polvo de TiO₂ durante media hora con el extracto de antocianina y agua destilada desionizada. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se expuso a punto de congelación de agua por 15 minutos. El sólido formado se filtró al vacío, se recolectó y limpió, para dejar secar al aire en la oscuridad. En paralelo, también se produjo un fotocatalizador mezclando dióxido de titanio y carbón activado en agua durante 1 hora, esta mezcla se filtró al vacío y el compuesto se secó a 130°C por dos horas; para sensibilizarlo se agregó el compuesto a una solución de antocianinas donde se agitó

¹²⁸ CARBALLO, Op. cit, p. 59.

¹²⁹ ZYOUND, Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂ – sensitizer in methyl orange photo-degradation, Op. cit., p. 1269.

magnéticamente durante una hora y se dejó secar con aire por dos días. Es importante mencionar que la antocianina es un compuesto fotosensible, por tal motivo tiende a degradarse; este hecho se presenta cuando el sistema muestra un color menos intenso en comparación con el catalizador fabricado inicialmente.

Siguiendo el tema, ZYOUD, Ahed, et al.¹³⁰ degradaron desechos farmacéuticos como la fenazopiridina por medio de la fotocatalisis. Se hizo una suspensión de partículas de TiO₂ mezclándola con carbón activado, la mezcla se filtró y secó en un horno a 130°C; se le añadió el extracto de antocianina al polvo seco y se revolvió durante una hora. La mezcla resultante se filtró y dejó secar a temperatura ambiente. El sistema carbón activado/TiO₂/antocianina se almacenó en la oscuridad. En este caso, el carbón activado tiene la ventaja de mantener más cerca el contaminante a la superficie del catalizador debido a su alta capacidad de adsorción, en consecuencia, aumenta la tasa de fotodegradación. El equilibrio de adsorción-desorción se alcanzó agitando el sistema fotocatalítico en la oscuridad.

GOULART, Silviany, et al.¹³¹ utilizaron mora e hibisco (grupo de antocianinas) como extracto sensibilizante de dióxido de titanio. En primer lugar, se añadió TiO₂ y el extracto concentrado en vasos de vidrio para agitarse constantemente durante 20 horas. Después las muestras se centrifugaron durante 10 minutos a 3000 rpm. Seguido a esto, se lavaron para asegurar la correcta fijación de los colorantes a la superficie de TiO₂. Para finalizar, se secaron en un horno a 70°C durante 20 horas, y fueron maceradas.

Estos autores utilizaron un método de mezclado, este puede tener etapas diferentes según sea el caso, pero sigue una misma estructura la cual se muestra en el Anexo E; este método comienza con una mezcla entre el sensibilizante y el semiconductor, seguido de esto se filtra y realiza un tratamiento térmico ya sea aumentando la temperatura o disminuyéndola, de acuerdo a la elección del autor, luego, el fotocatalizador obtenido se puso en contacto con la solución del contaminante en la oscuridad buscando que los compuestos interactuaran antes de ser irradiados con luz visible. Las ventajas de este método son que las partículas del medio van a tener un contacto más cercano entre ellas, por eso se esperaría un mejor comportamiento en la sensibilización del semiconductor, aunque, con este procedimiento no se asegura un anclaje reforzado entre partículas. En la etapa de secado, no se requieren altas temperaturas, se puede trabajar generalmente a temperatura ambiente, y tampoco necesita el uso de precursores tóxicos para llevar a cabo el proceso, lo que lo convierte en un método que no resulta perjudicial para el medio ambiente. Una de sus desventajas está en la operación del filtrado, debido a que se puede perder material fotocatalítico en esta etapa. Por otro lado, el tiempo de agitación también es importante, en este punto las partículas del semiconductor y

¹³⁰ ZYOUD, Anthocyanin-sensitized TiO₂ phenazopyridine photodegradation under solar simulated light, Op. cit., p. 3.

¹³¹ GOULART, Op. cit., p. 2.

del sensibilizante interactúan y forman uniones, por lo que debe manejarse un tiempo adecuado para que no se saturen los poros del semiconductor, lo que podría afectar el proceso de la degradación.

En la Tabla 4 se recopilan las ventajas y desventajas que caracterizan a cada método, resumiendo lo expuesto anteriormente.

Cuadro 2. Ventajas y desventajas de los métodos de fijación.

Métodos de fijación	Ventajas	Desventajas
Spin coating	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica práctica • Grosor de la película • Bajo costo • No requiere altas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de material • No se pueden recubrir ambas caras del soporte • Tiempos y velocidades muy altas
Mezclado	<ul style="list-style-type: none"> • Contacto entre partículas más cercano • No se requieren altas temperaturas • No necesita precursores tóxicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Etapa de filtrado • No se asegura un anclaje fuerte entre partículas.
Sol- gel	<ul style="list-style-type: none"> • Uniformes • Reproducibles • Control en la composición • Mezcla homogénea a nivel molecular de los componentes • Alta reactividad de las partículas 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo de reactivos • Largos tiempos de síntesis • Control riguroso de secado de la mezcla.
Impregnación	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo costo • Fácil • Requiere menos equipos • Cubre de manera no uniforme la superficie • Mayor actividad 	<ul style="list-style-type: none"> • Cantidad de material incorporado en el soporte • Temperatura de secado

Fuente: elaboración propia.

Para finalizar se consideran algunos costos que puedan apoyar la comparación entre los métodos de fijación, mostrando el aproximado entre reactivos y equipos que se puedan emplear. En Tabla 5 se rectifica que el método de fijación por sol-gel es el de mayor costo.

Tabla 3. Costos estimados para cada método de fijación.

	Impregnación	Spin coating	Sol gel	Mezclado
Equipos	\$ 220.000	\$ 4'000.000	\$ 11'220.000	\$ 3'990.000
Reactivos	\$ 20.000	\$ 20.000	\$ 343.000	\$ 33.000
Otros	\$ 27.800	\$ 17.800	\$ 10.000	\$ 20.000
Total aproximado	\$ 267.800	\$ 4'037.800	\$ 11'573.000	\$ 4'043.000

Fuente: elaboración propia.

2.3 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA.

Continuando con la evaluación de cada método, se hace un análisis de la eficiencia en la degradación fotocatalítica, como complemento para comparar los métodos empleados por cada autor. Esta eficiencia generalmente se expresa en porcentaje de degradación del contaminante; en algunos casos se menciona el carbono orgánico total (COT), el cual es un indicador de la carga orgánica presente en el agua; en el proceso fotocatalítico se oxida el carbono orgánico a dióxido de carbono, midiéndose este cambio en las condiciones del medio acuoso.

DIAZ-URIBE, Carlos, et al.¹³² degradaron azul de metileno, donde los resultados indicaron que la actividad fotocatalítica del TiO₂ sensibilizado con el extracto fue tres veces mayor (17%) que las películas delgadas sin modificar, como se muestra en la Figura 17. Los autores también estudiaron la posibilidad de reutilizar el fotocatalizador durante varios ciclos, por tanto, es importante resaltar que la película modificada no sufrió cambio de color, lo que quiere decir que no hubo una fotodegradación del sensibilizante. DIAZ-URIBE, Carlos, et al.¹³³ también degradaron azul de metileno, la actividad fotocatalítica aumentó en un 26% para las películas modificadas con una energía de banda de 2,8 eV, con respecto al dióxido de titanio puro que mostró una actividad escasa bajo la irradiación de luz visible, hecho que se observa en la Figura 18. Las cianidinas se anclan a la superficie del dióxido de titanio mejorando las propiedades ópticas de las películas delgadas en el rango visible del espectro. Este contaminante lo degradan VALLEJO, William, et al.¹³⁴, lo que conlleva a un rendimiento fotocatalítico del 33% y una reducción en la

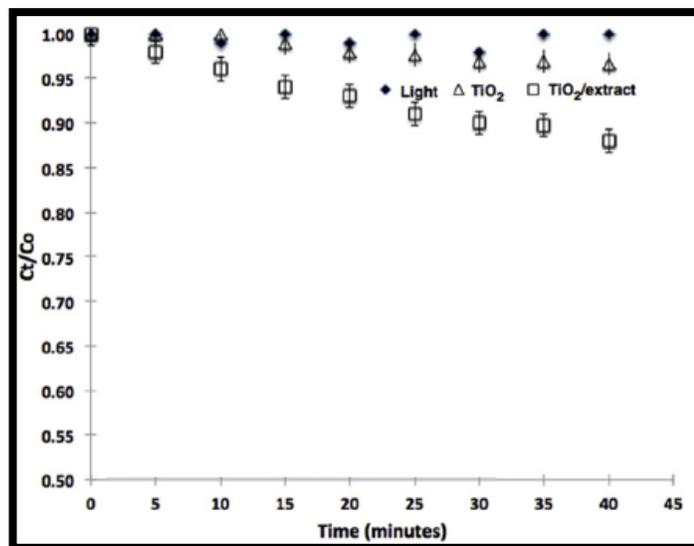
¹³² DIAZ-URIBE, Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies, Op. cit., p. 374.

¹³³ DIAZ URIBE, TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study, Op. cit., p. 408.

¹³⁴ VALLEJO, Op. cit., p. 13.

banda del sistema de 2,45 eV. Con esto se corrobora que al sensibilizar el TiO₂, la energía de banda se modifica para absorber luz visible del espectro electromagnético, potenciado aún más con la adición de otro compuesto (óxido de grafeno). En comparación con los otros trabajos de degradación, DIAZ URIBE, Carlos, et al.¹³⁵ evaluaron el extracto natural como posible sensibilizador de las películas de TiO₂. Determinaron un máximo de absorción de aproximadamente 2,7 eV para el sistema fotocatalítico sensibilizado, lo que demostró que las tres antocianinas estudiadas aumentaron la longitud de onda de absorción de luz del fotocatalizador.

Figura 17. Fotodegradación azul de metileno Vs. Tiempo.



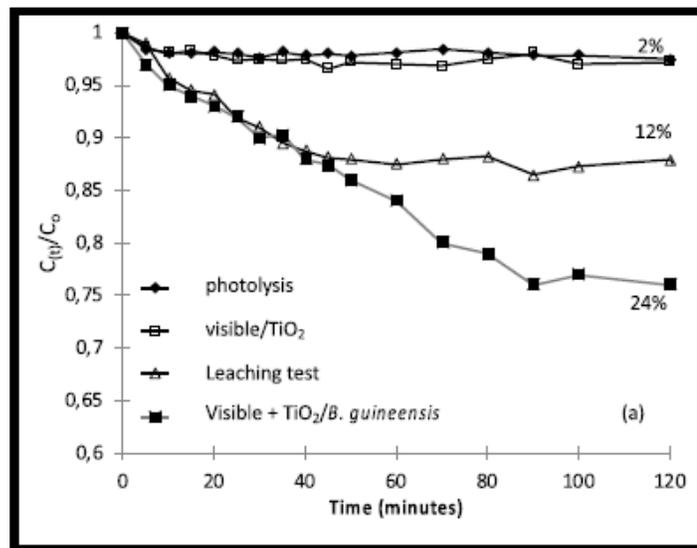
Fuente: DIAZ-URIBE, Carlos, et al. Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies. En: Dyes and Pigments. 2018. Vol. 150. p. 370-376. Modificada por el autor.

Los autores mencionados anteriormente tienen en común el método de impregnación, observando los porcentajes de degradación de la Tabla 2, para este método se puede concluir que el valor más bajo (17%) es atribuido a un calentamiento que los autores realizaron a las películas sensibilizadas después de la impregnación, inhibiendo en gran parte la actividad fotocatalítica, afectando la estabilidad en la absorción de luz por parte de las antocianinas en la región visible.

¹³⁵ DIAZ URIBE, Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of *Vaccinium Meridionale* Swartz as sensitizer for TiO₂ thin films – An experimental and theoretical study, Op. cit., p. 7.

En comparación con los otros autores quienes arrojaron porcentajes de degradación de 26% y 33%, la mayor degradación se debe a la adición de óxido de grafeno puesto que, disminuye aún más la energía de separación entre la banda de conducción y la banda de valencia del semiconductor, con respecto al 26% que es solo el sensibilizante anclado al dióxido de titanio.

Figura 18. Fotodegradación de azul de metileno Vs. tiempo, bajo irradiación visible sobre películas delgadas.



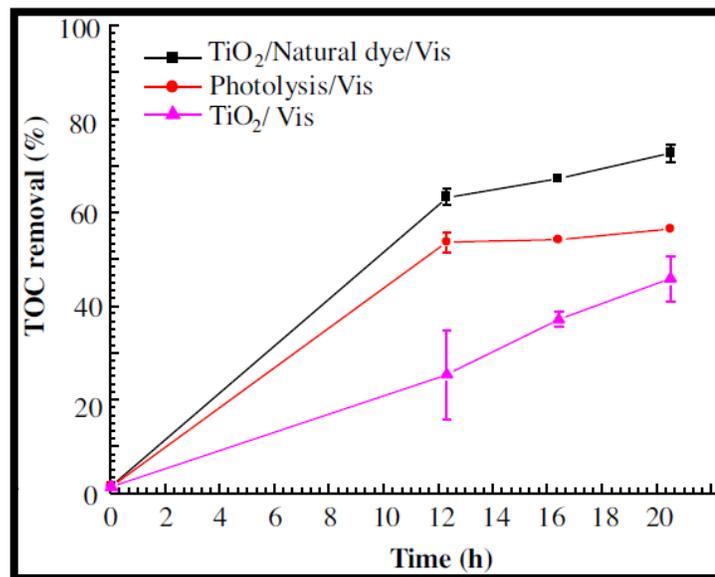
Fuente: DIAZ-URIBE, Carlos, et al. TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study. En: Journal of Saudi Chemical Society. 2020. Vol, 24, p. 407-416.

Con el método de spin coating usado por FERNÁNDEZ, J.A., et al.¹³⁶, el mayor porcentaje de degradación de colorantes se obtuvo para películas sensibilizadas con un valor de 49,2%, sin embargo, las películas sin sensibilizar lograron degradar un porcentaje muy aproximado (48%). En este artículo se evaluó también la reducción de carbono orgánico total (COT) presente en el agua residual; las películas modificadas lograron reducir hasta 71,3%, superior a las películas sin sensibilizar que eliminaron el 48%, según la Figura 19. De acuerdo a estos resultados se observa un mayor porcentaje al retirar el carbono orgánico total, debido a que, al ser un medio con alta concentración de carbono, las especies oxidativas reactivas (ROS) producidas por el fotocatalizador van a reaccionar más fácil y así lograr reducir en mayor proporción la contaminación del agua. Usando este método, el porcentaje de degradación cumple las expectativas de

¹³⁶ FERNÁNDEZ, Op. cit., p. 2853.

sensibilización para degradación de contaminantes en sistemas fotocatalíticos. Adicional a esto, se podría afirmar que la eficiencia fotocatalítica se ve influenciada por la cantidad de material sensibilizante que logra quedar sobre la película, esto depende de la velocidad con que se hace girar la misma para que se adhiera al sustrato, como también el proceso de secado que debido a que, a altas temperaturas, puede afectar la estabilidad de la antocianina.

Figura 19. Fotocatálisis utilizando películas de TiO₂ sensibilizadas y no sensibilizadas irradiadas con luz visible en la remoción de COT.



Fuente: FERNÁNDEZ, J. A., et al. Treatment of real wastewater with TiO₂-films sensitized by a natural-dye obtained from *Picramnia sellowii*. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. Vol. 4, p. 2848.

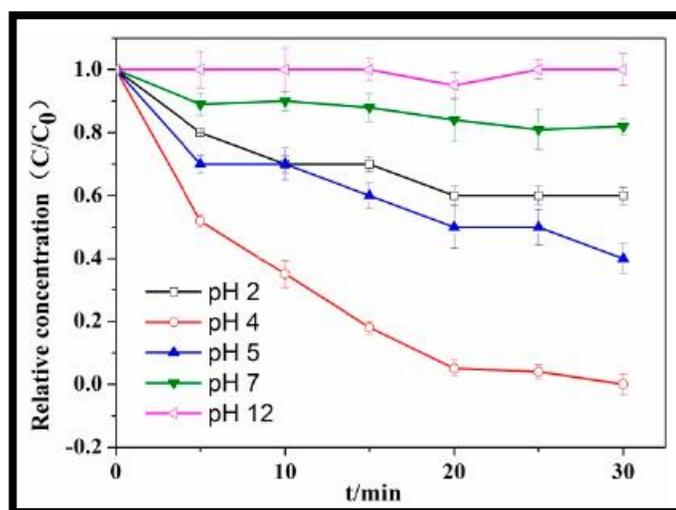
Para el método de sol-gel, en el trabajo de YANG, Haiyan, et al. ¹³⁷la actividad de reducción fotocatalítica fue 12,3 veces mayor que la del aerogel de TiO₂ puro, es decir un 98% de reducción de Cr (VI) como lo muestra la Figura 20 reiterando que las condiciones ideales fueron a un pH de 4. Esto se debe principalmente a que la especie de repollo rojo de antocianina (RCP) puede modificar la energía de la banda prohibida de 3,2 eV (TiO₂ puro) a 2,36 eV, lo que permite una mayor absorción de luz por parte del aerogel de TiO₂-RCP. Otro aspecto estudiado por los autores fue la concentración de contaminante, cuando se emplea mayor concentración, el rendimiento de la fotodegradación disminuye puesto que es más difícil que los

¹³⁷YANG, Op. cit., p. 7,8.

fotones de luz ingresen a la superficie del catalizador. YAN, Zhiying, et al.¹³⁸, luego de sensibilizar dióxido de titanio con rábano rojo determinaron un rendimiento del 34,9% en la degradación del colorante rodamina B, en comparación con el fotocatalizador sensibilizado con púrpura de batata que tuvo un rendimiento del 26,7% en las primeras 8 horas, aunque también presentó un 29,8% con respecto al fenol bajo irradiación de luz visible.

A pesar de que se emplee el mismo método, la diferencia entre estos dos resultados se puede atribuir a el comportamiento y tipo de contaminante, por ejemplo, el cromo (VI) reacciona con las especies de oxígeno reactivas produciendo aniones que dificultan la reacción fotocatalítica; para el rábano rojo y púrpura de batata los porcentajes varían dependiendo de la estructura y complejidad de los pigmentos naturales.

Figura 20. Influencia del pH en la reducción fotocatalítica de Cr (VI) con TiO₂-RCP bajo luz visible.



Fuente: YANG, Haiyan, et al. Highly efficient red cabbage anthocyanin inserted TiO₂ aerogel nanocomposites for photocatalytic reduction of Cr (VI) under visible light. En: *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8, 15 p.

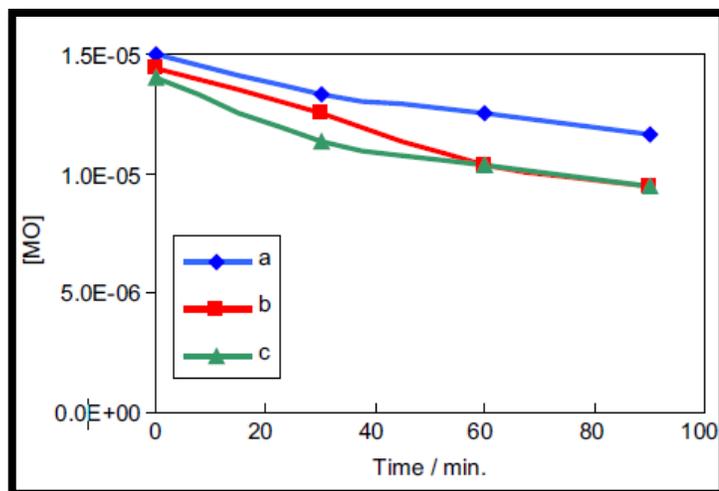
Para terminar el análisis de la eficiencia, con el método de mezclado, ZYOUD, Ahed, et al.¹³⁹ degradaron el contaminante orgánico naranja de metilo presente en el sistema con dos fotocatalizadores, se evidencia que el catalizador sensibilizado solo

¹³⁸YAN, Op. cit., p. 5.

¹³⁹ZYOUD, Ahed, et al. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂-sensitizer in methyl orange photo-degradation. Op. cit., p. 1272.

con antocianina mostró una menor eficiencia, de hasta un 40% de degradación con respecto al catalizador con carbón activado sensibilizado con antocianina, esto ocurre porque las moléculas del contaminante se acercan más a los sitios activos del fotocatalizador al adsorberse mejor a la superficie del carbón activado. En la Figura 21 se ilustra la degradación de naranja de metilo con tres cantidades diferentes de fotocatalizador TiO_2 /Antocianina, donde un aumento en la cantidad significa una mejor remoción del contaminante. Cabe agregar, que a mayor cantidad de catalizador se van a encontrar más sitios activos que puedan reaccionar con el contaminante.

Figura 21. Efecto de la cantidad de TiO_2 /Antocianina en la fotodegradación de naranja de metilo a) 0,05 g b) 0,1 g c) 0,2 g.



Fuente: ZYOUD, Ahed, et al. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO_2 -sensitizer in methyl orange photo-degradation. En: Solid State Sciences. 2011. Vol. 13, p. 1268-1275.

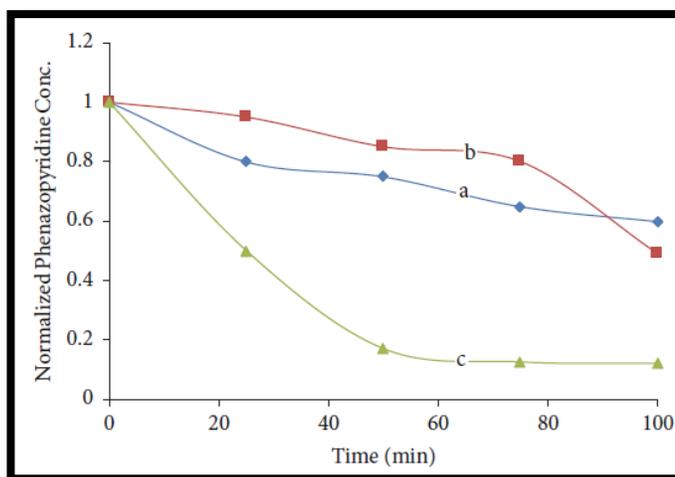
ZYOUD, Ahed, et al.¹⁴⁰ determinaron el carbono orgánico total (COT), donde la mezcla en la oscuridad presentaba una concentración aproximada de 24 ppm, mientras que para la mezcla irradiada fue cercana a 4 ppm, evidenciando así una mineralización casi completa del contaminante. Concluyendo este estudio, los autores determinan una degradación máxima de hasta 91% de fenazopiridina en 100 minutos con un peso de catalizador carbón activado/ TiO_2 /antocianina de 0,15 g como se muestra en la Figura 22. Aplicando también este método de sensibilización, GOULART, Silviany, et al.¹⁴¹ añadieron el fotocatalizador a una solución de azul de

¹⁴⁰ ZYOUD, Ahed, et al. Anthocyanin-sensitized TiO_2 phenazopyridine photodegradation under solar simulated light. Op. cit., p. 10,11.

¹⁴¹ GOULART, Op. cit., p. 3.

metileno para ser irradiado con luz visible, de manera que se eliminó el contaminante en un 58% con el extracto de mora y 51,4% con el de hibisco, en comparación al TiO_2 puro que solo degradó un 11%. Los porcentajes de degradación de este caso varían de acuerdo a la estructura de las antocianinas que posea el extracto del sensibilizante. Comparando los porcentajes de degradación, el más alto se debe a la presencia de la superficie porosa del carbón activado, y como se mencionó anteriormente, añadir otro compuesto aumenta la actividad fotocatalítica del catalizador.

Figura 22. Efecto de la cantidad de catalizador en la degradación de fenazopiridina a) 0,05 g b) 0,075 g c) 0,15 g.



Fuente: ZYOUNG, Ahed, et al. Anthocyanin-sensitized TiO_2 phenazopyridine photodegradation under solar simulated light. En: Journal of Nanomaterials. 2018. 14 p.

Desde una perspectiva más general, se recopilaban los métodos de fijación anteriormente mencionados, encontramos el spin coating, la impregnación, sol-gel y mezclado como los principales para anclar una antocianina al dióxido de titanio. Se evaluaron los factores primordiales para comparar estos métodos, según sus ventajas y desventajas, además de considerar las investigaciones donde soportaron la película sensibilizada con otro compuesto. Esto se complementa con el análisis de la eficiencia fotocatalítica como parámetro más importante para determinar cuál es el método más apropiado para potenciar la actividad del TiO_2 en el rango de luz visible del espectro.

La degradación más efectiva para el método de impregnación fue la que arrojó el estudio de VALLEJO, William, et al¹⁴² con el extracto de *Bactris Guineensis* con un

¹⁴² VALLEJO, Op. cit., p. 2.

porcentaje del 33%, el resultado es representativo por la adición de óxido de grafeno el cual mejora el transporte de electrones desde el sensibilizante al TiO_2 . En este método es crucial la temperatura de secado de la película sensibilizada, puesto que, si se aumenta, el sensibilizante natural puede sufrir cambios significativos en la estructura química que podrían perjudicar el anclaje con el TiO_2 . Adicionalmente, la superficie de la película presenta aglomeraciones, esto hace que mejore la actividad fotocatalítica al tener más sitios activos donde se pueden separar los pares fotogenerados entre las partículas. Sin embargo, el porcentaje de degradación comparado con otros métodos no es tan alto por lo que solo actúa superficialmente en la película de óxido de grafeno/ TiO_2 .

En el método sol-gel, el trabajo en el que más degradaron fue el de YANG, Haiyan, et al.¹⁴³ con un 98% de reducción de Cromo VI, el extracto de antocianinas de repollo rojo desplazó la absorción de luz del sistema a una longitud de onda de 660 nm ampliando el rango de absorción del TiO_2 para trabajar a longitudes de onda en el espectro visible demostrando así que el extracto natural beneficia las propiedades fotocatalíticas del semiconductor disminuyendo su energía de banda prohibida (band gap) a 2,36 eV. Por otra parte, el alto porcentaje de degradación se puede atribuir a la formación del fotocatalizador, como no es impregnado superficialmente, sino que la antocianina pasa a formar parte de la red cristalina, se refuerza la quelación entre el TiO_2 y la antocianina. Se puede nombrar también que este método es reproducible ya que los equipos y variables utilizados se pueden manipular con más exactitud con respecto a otros.

El valor de degradación más alto para el método de mezclado fue reportado por ZYOUD, Ahed, et al. con 91% de mineralización de fenazopiridina. Este caso presenta la excepción de haberse soportado el fotocatalizador con carbón activado aportando al proceso de degradación, este anclaje se da por los grupos metoxilo e hidroxilo de la antocianina al TiO_2 disminuyendo la energía de la banda prohibida (band gap) para aumentar la actividad fotocatalítica en el rango de luz visible. El método hace que todas las partículas tengan un mejor contacto y por ende la antocianina no se degrade fácilmente en presencia de luz y pueda ser reutilizada en varios ciclos.

De todo lo expuesto anteriormente, se puede considerar al sol-gel como el mejor método para sensibilización, por ser reproducible y aportar fotocatalizadores de alta pureza, alta reactividad, mayor homogeneidad de la mezcla, así como una reutilización del fotocatalizador en la mineralización efectiva de los contaminantes presentes en el medio. No obstante, se debe tener en cuenta costos de reactivos, toxicidad de los mismos y el tiempo de síntesis. Referente a esto el mezclado es más práctico, se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y no necesita precursores, aunque la eficiencia fotocatalítica no es tan buena como la muestra el método de sol-gel. En contraste, el método de spin coating resulta práctico porque

¹⁴³ YANG, Haiyan, et al. p. 1.

se puede controlar el grosor de la película, su inversión es poca referente a los equipos, no necesita altas temperaturas de secado, aunque no sería recomendado porque no se pueden recubrir las dos caras de la película simultáneamente y el tiempo de contacto entre la antocianina y el TiO_2 es más reducido durante la sensibilización, lo que hace que el porcentaje de degradación sea menor bajo condiciones similares. Con respecto al método de impregnación los porcentajes que mostraron los autores no son muy altos a pesar de que este método proporciona más sitios activos y se puede efectuar a temperatura ambiente; el tiempo de impregnación es un factor clave en la interacción entre las moléculas del sensibilizante con el semiconductor y se deduce que a mayor tiempo de interacción va a aportar mejores propiedades fotocatalíticas.

3. CONCLUSIONES

- Las antocianinas resultan ser un potencial colorante que actúa como sensibilizante, puesto que cuenta con una amplia absorción de luz visible en el espectro electromagnético, posee grupos funcionales como hidroxilos y metoxilos en su estructura química permitiéndole un adecuado anclaje a la superficie porosa del TiO_2 , transfiriendo electrones por sus enlaces conjugados.
- El pH es una propiedad fundamental que define el comportamiento de la antocianina. A valores bajos predomina el catión flavilio en la estructura aportando estabilidad a la antocianina, hecho que se reafirma en los estudios seleccionados para este análisis donde los mejores resultados se dieron a valores de pH inferiores a 4.
- El campo de la sensibilización ha adquirido gran importancia por lo que permite disminuir la energía de banda prohibida de los semiconductores que no son activos en la región visible, buscando la absorción de luz a longitudes de onda superiores a 400 nm. Para la sensibilización con antocianinas se registra una absorción de luz a partir de 520 nm, la cual varía de acuerdo a la clase y estructura química, sobre todo, por la cantidad de grupos cromóforos que tengan presentes debido a que estos son indicadores de un buen sensibilizante.
- La copigmentación es otra propiedad a tener en cuenta por lo que se genera un cambio en la intensidad de color al interactuar el TiO_2 con la antocianina, generando un cambio batocrómico en los espectros de absorción de luz, desplazando la longitud de onda hacia el color rojo del espectro.
- La polaridad es la propiedad que permite determinar el grupo sustituyente de la molécula de la antocianina que se une al TiO_2 . La estructura de la antocianina tiene grupos metoxilo e hidroxilo que forman el intercambio electrónico a través de enlaces químicos; a mayor presencia de grupos hidroxilo mayor polaridad, sobre todo, por la desprotonación de estos grupos que permiten la unión entre el átomo de oxígeno del colorante y el átomo de titanio del semiconductor, presentándose tres posibles modos de unión, el mononuclear bidentado, monodentado y binuclear bidentado, siendo este último el mejor debido a que se anclan dos grupos funcionales a dos núcleos de una molécula.
- A partir de la comparación realizada para los métodos de fijación se destaca el sol-gel por proporcionar mayores porcentajes de degradación fotocatalítica, se distingue por la formación de una red cristalina entre el TiO_2 y la estructura de la antocianina asegurando mayor contacto entre las dos partículas proporcionando un material altamente homogéneo. En este método se pueden manipular con más exactitud las variables, permitiendo que sea reproducible y controlable. Sin embargo, se debe considerar la cantidad de precursores, su posible toxicidad y costos del proceso los cuales involucran el uso de más equipos de laboratorio.

- La eficiencia fotocatalítica fue analizada en términos de porcentaje de degradación de contaminantes, donde la degradación aumenta significativamente cuando hay presencia de otro compuesto químico como el carbón activado o el óxido de grafeno, cabe aclarar que los porcentajes de degradación no pueden ser comparados, puesto que, el contaminante a degradar no es el mismo para todos los casos. Sin embargo, el porcentaje más alto se obtuvo para el semiconductor sensibilizado con antocianina de repollo rojo en la degradación de Cromo VI alcanzando un 98%.

4. RECOMENDACIONES

A partir del análisis realizado se recomienda para futuras investigaciones lo siguiente:

- Comparar los métodos de fijación experimentalmente degradando un mismo contaminante modelo.
- Realizar el estudio comparativo de los métodos de fijación con un extracto natural diferente a la antocianina.
- Se recomienda tener en cuenta el control de las variables del proceso fotocatalítico experimental, que puedan afectar significativamente la degradación de los contaminantes.
- Se recomienda ampliar las investigaciones en el campo de la sensibilización de fotocatalizadores, específicamente con antocianinas para degradar contaminantes orgánicos.
- Se recomienda realizar una comparación entre sensibilizantes de origen natural y sintéticos.

BIBLIOGRAFIA

AKPAN, U.G. y HAMEED, B.H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. En: Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 170, p. 520-529.

AL-MAMUN, M.R. et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: a review. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7, p. 1-17.

BARÓN, Tatiana y MARIÑO, Jesica. Evaluación de la actividad fotocatalítica de películas de dióxido de titanio (TiO₂) sensibilizadas con tres (3) alcaloides aislados de un producto natural en la degradación de azul de metileno Trabajo de grado ingeniero químico. Bogotá: Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de ingeniería química, 2014. 63 p.

BERMÚDEZ DOMÍNGUEZ, Diego. Recubrimientos anti-rayadura para lentes oftálmicas. Trabajo doble grado en farmacia, óptica y optometría. Sevilla: Universidad de Sevilla. Facultad de farmacia, 2018- 2019. 32 p.

BOHÓRQUEZ, Emily Dayana. Determinación del ciclo de vida de las películas de TiO₂/CuO/Ag y su efecto antimicrobiano sobre E.coli en luz visible. Trabajo de grado ingeniero químico. Bogotá: Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de ingeniería química, 2018. 73 p.

BONILLA, Ana María y CAMARGO, Adriana. Evaluación de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio (TiO₂) sensibilizado con colorante en la degradación de azul de metileno. Trabajo de grado ingeniero químico. Bogotá: Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de ingeniería química, 2012. 98 p.

BRASLAVSKY, S.E. Glossary of terms used in photochemistry 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006). En: Pure Appl. Chem. 2007, Vol. 79, No. 3, p. 293–465.

CANDAL, Roberto J.; BILMES, Sara A. y BLESA, Miguel A. Semiconductores con actividad fotocatalítica. Disponible en internet: <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf>.

CANDAL, Roberto J, et al. Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis. Disponible en internet: www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/13cap07.pdf.

CARBAJO OLLEROS, Jaime. Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de ciencias. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, 2013. 277 p.

CARBALLO, Luis y GALINDO V, Hugo M. Estudio de los procesos sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de alúmina. En: Revista ingeniería e investigación. Universidad Nacional de Colombia. 2001. Vol. 48, p. 57-63.

CARBALLO SUÁREZ, Luis M. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de ingeniería química. Bogotá: 2002. 432 p. ISBN: 958-701-207-0.

DAI, Qing y RABANI, Joseph. Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by anthocyanin dyes. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2002. Vol. 148. p. 17–24.

DIAZ ANGULO, Jennyfer, et al. Visible-light activation of TiO₂ by dye-sensitization for degradation of pharmaceutical compounds. En: The Royal Society of Chemistry and Owner Societies. Photochemical & Photobiological Sciences. 2018. p. 897-904

DIAZ-URIBE, Carlos, et al. Improvement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Using Colombian Caribbean Species (*Syzygium Cumini*) as Natural Sensitizers: Experimental and Theoretical Studies. En: Dyes and Pigments. 2018. Vol. 150. p. 370-376.

DIAZ URIBE, C., et al. Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of *Vaccinium Meridionale Swartz* as sensitizer for TiO₂ thin films – An experimental and theoretical study. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2019. Vol. 384, 9 p.

DIAZ-URIBE, Carlos, et al. TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study. En: Journal of Saudi Chemical Society. 2020. Vol, 24, p. 407-416.

DUNCAN, Walter R y PREZHDO, Oleg V. Theoretical studies of photoinduced electron transfer in dye-sensitized TiO₂. En: Annual Review of Physical Chemistry. 2007. Vol. 58, p. 143-184.

FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, Pilar. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Tesis doctoral. España: Universidad de Nueva Granada. Departamento de física aplicada, 2003. 337 p.

FERNÁNDEZ, J. A., et al. Treatment of real wastewater with TiO₂-films sensitized by a natural-dye obtained from *Picramnia sellowii*. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. Vol. 4, p. 2848-2856.

FLORES PÉREZ, Gustavo. Evaluación de recubrimientos híbridos depositados sobre aceros para la protección de Metal Dusting. Maestría en ciencias en ingeniería

metalúrgica. México D.F.: Instituto politécnico nacional. Departamento de ingeniería en metalurgia y materiales. 2016. 83 p.

GARCÉS GIRALDO, Luis Fernando; MEJÍA FRANCO, Edwin Alejandro y SANTAMARÍA ARANGO, Jorge Julián. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Artículo de revisión. Revista Lasallista de Investigación. Vol. I no.1. [sin fecha]. p. 83-92.

GARRIGA, Cristina. Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea. Tesis Doctoral. España: Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Departamento: Ingeniería de procesos, 2007. 275 p.

GIUSTI, Mónica y WROLSTAD, Ronald E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-Visible spectroscopy. En: Food Analytic Chemistry. 2001. 13 p.

GOULART, Silvianny, et al. Sensitization of TiO₂ nanoparticles with natural dyes for photocatalytic activity under visible light. En: Dyes and Pigments. 2020. Vol. 182, 6 p.

HIDAYAH JAAFAR, Siti Nur, et al. Natural dyes as TiO₂ sensitizers with membranes for photoelectrochemical water splitting: An overview. En: Renewable and sustainable energy reviews. 2017. Vol. 78, p. 698-709.

HYUNWOONG, Park, et al. Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO₂. En: Energy & environmental science. February 9, 2016. Vol. 9, p. 411-433.

IOSUB, Ion, et al. Electronic structure and optical properties of some anthocyanins extracted from grapes. En: Optical Materials. 2012. Vol. 34, p. 1644-1650.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C. El instituto, 2018 ISBN 9789588585673 153 p.

INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Radiación solar. Disponible en: <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/radiacion-solar-ultravioleta>

JIMÉNEZ TOTOTZINTLE, Margarita. Desarrollo de nuevas estrategias basadas en fotocatalisis solar para la regeneración de aguas de una industria agro-alimentaria. Tesis doctoral. España: Universidad de Almería. Departamento de ingeniería, 2015. 290 p.

KHOO, Hock Eng, et al. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. En: Food and Nutrition Research. 2017. Vol. 61, 21 p.

KUMAR, Shashank y PANDEY, Abhay K. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. En: The Scientific World Journal. 2013. 16 p.

LAN, Yucheng; LU, Yalin y REN, Zhifeng. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. En: Nano Energy. 2013. Vol. 2, p. 1031-1045.

LÓPEZ LUENGO, M. Tránsito. Flavonoides. En: Offarm. 2002. Vol. 21, p. 108-114.

MEDINA RAMÍREZ, Iliana Ernestina, et al. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. En: Investigación y ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes. 2009. Vol. 45, p. 44-49.

NAKATA, Kazuya y FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. En: Journal of Photochemistry and Photobiology. 2012. Vol. 13, p.169-189.

NEVAREZ MARTÍNEZ, María C. et al. Fotocatálisis: Inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. En: Avances en química. 2017. Vol. 12. p. 45-59.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. En: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews. 2010. Vol.11, p. 157-178.

OSSILA. Recubrimiento por inmersión: guía para solucionar problemas de defectos. Disponible en internet: <https://www.ossila.com/pages/dip-coating-defect-troubleshooting>.

PANCHE, A. N.; DIWAN, A.D. y CHANDRA, S. R. Flavonoids: an overview. En: Journal of Nutritional Science. 2016. Vol. 5, 15 p.

PARDO, Catalina. Evaluación de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio sensibilizado con colorantes naturales en la degradación de azul de metileno. Trabajo de grado ingeniero químico. Bogotá: Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de ingeniería química, 2017. 76 p.

PARERA, Lory Marcus y PELAMONIA, Conny E. Potensi energi baru terbarukan untuk pengembangan pariwisata di pulau ambon. En: Jurnal Simetrik. 2019. Vol. 9, p. 179-184.

PEGUERO PEREZ, Felipe Elmi Ernesto. Perfil de antocianinas de tres variedades de frijol rojo (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas en Honduras. Trabajo de grado

ingeniero en agro industria alimentaria. Zamorano: Universidad de Zamorano. 2007. 51 p.

PEY CLEMENTE, Jaime. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de ingeniería textil y papelera. [sin fecha]. 198 p.

RAO, Varun Nanjunda. Numerical studies on spin coating of metals. Máster en ciencias de Ingeniería Mecánica. Arlington: The University of Texas, 2016. 66 p.

RAUF, M. A y ASHRAF, Salman. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. En: Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 151, p. 10-18

ROBERT, Didier; KELLER, Nicolas y SELLI, Elena. Environmental photocatalysis and photochemistry for a sustainable world: a big challenge. En: Environmental Science and Pollution Research International. 2017. Vol. 24, p. 12503-12505.

SEGURA RAMIREZ, Yutzil Edith. Estudio comparativo del peso molecular y otras variables en la obtención de películas delgadas poliméricas por spin coating. Trabajo de grado ingeniero químico. Hermosillo: Universidad de Sonora. 2019. 79 p.

SENTHIL, T.S., et al. Natural dye (cyanidin 3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte. En: Renewable Energy. 2011. Vol. 36, p. 2484- 2488.

SERPONE, N. y EMELINE, A. V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. En: International Journal of Photoenergy. 2002. Vol. 4, p. 91-131.

TAVŞANOĞLU, Tolga. SOL-GEL DIP COATING. Disponible en internet: http://www.metalurji.mu.edu.tr/Icerik/metalurji.mu.edu.tr/Sayfa/Process%20Lab_SoI-Gel%20Dip%20Coating.pdf.

THIERRY. Hidrofilia. Disponible en internet: <https://www.thierry-corp.com/mx/plasma/recursos/conceptos-fundamentales/hidrofilia/>

TREJO GARCÍA, Pablo Marco. Propiedades ópticas de material híbrido SiO₂: 2,4-DStP. Tesis licenciado en física. Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 2014. 38 p.

VALLEJO, William, et al. Photocatalytic activity of Graphene oxide - TiO₂ thin films sensitized by natural dyes extracted from *Bactris guineensis*. En: Royal Society. 2019. Vol. 6, 17 p.

VÁSQUEZ, José. Cromóforos: grupos, funciones y aplicaciones. Disponible en internet: <https://www.lifeder.com/cromoforos/>

YAN, Zhiying, et al. Visible-light degradation of dyes and phenols over mesoporous titania prepared by using anthocyanin from red radish as template. En: International Journal of Photoenergy. 2014. 10 p.

YANG, Haiyan, et al. Highly efficient red cabbage anthocyanin inserted TiO₂ aerogel nanocomposites for photocatalytic reduction of Cr (VI) under visible light. En: Nanomaterials. 2018. Vol. 8, 15 p.

YOUSSEF, Zahraa, et al. Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification. En: Dyes and Pigments. 2018. Vol. 159, p. 49-71

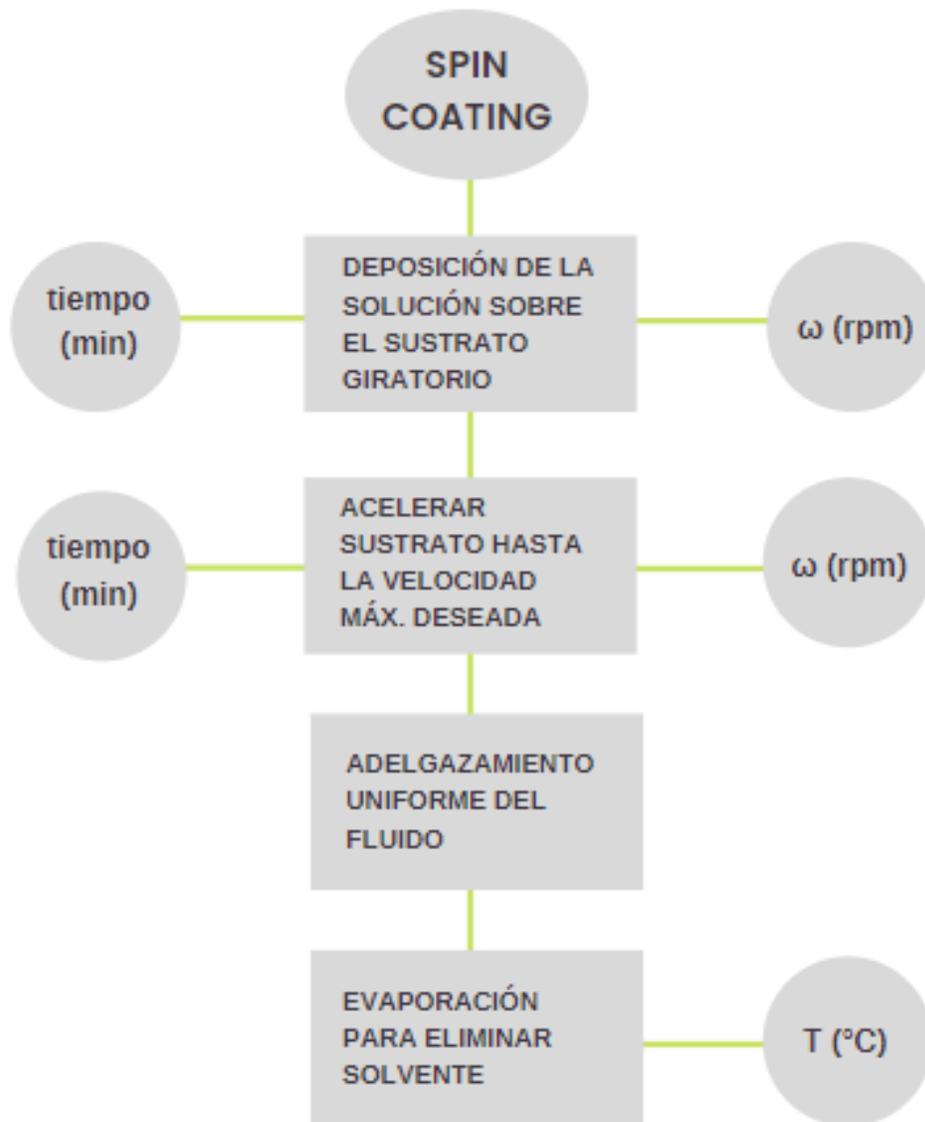
ZAYAS RAMÍREZ, María Luisa. Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores Ag/Al₂O₃-CeO₂ para la eliminación del óxido nítrico. Trabajo de grado Ingeniero ambiental. Puebla: Universidad autónoma de Puebla. Facultad de Ingeniería química, 2005. 83 p

ZYOUNG, Ahd, et al. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂-sensitizer in methyl orange photo-degradation. En: Solid State Sciences. 2011. Vol. 13, p. 1268-1275.

ZYOUNG, Ahd, et al. Anthocyanin-sensitized TiO₂ phenazopyridine photodegradation under solar simulated light. En: Journal of Nanomaterials. 2018. 14 p.

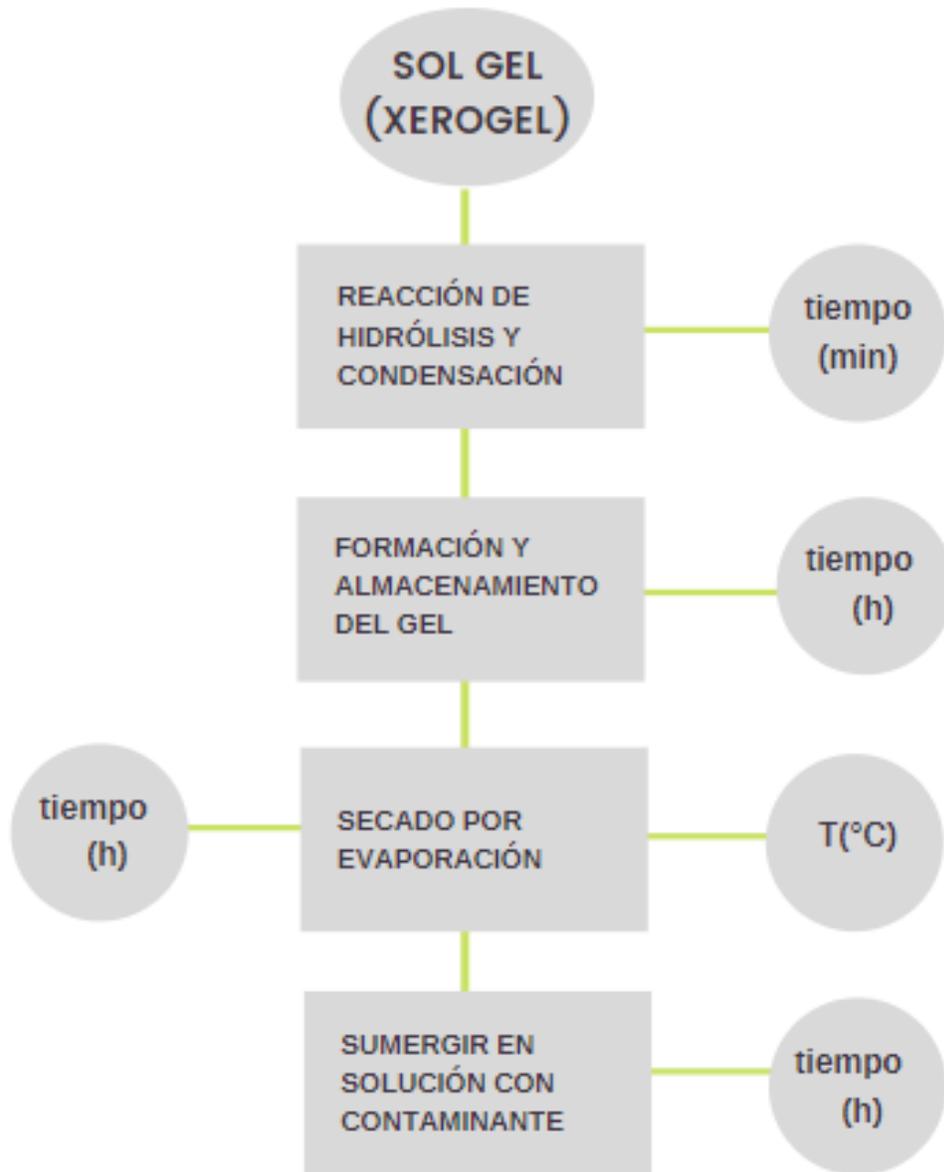
ANEXOS

ANEXO A.
PROCESO DE SENSIBILIZACIÓN SPIN COATING.



ANEXO B.

PROCESO DE SENSIBILIZACIÓN SOL-GEL (XEROGEL).



ANEXO C.

PROCESO DE SENSIBILIZACIÓN POR SOL-GEL (AEROGEL).



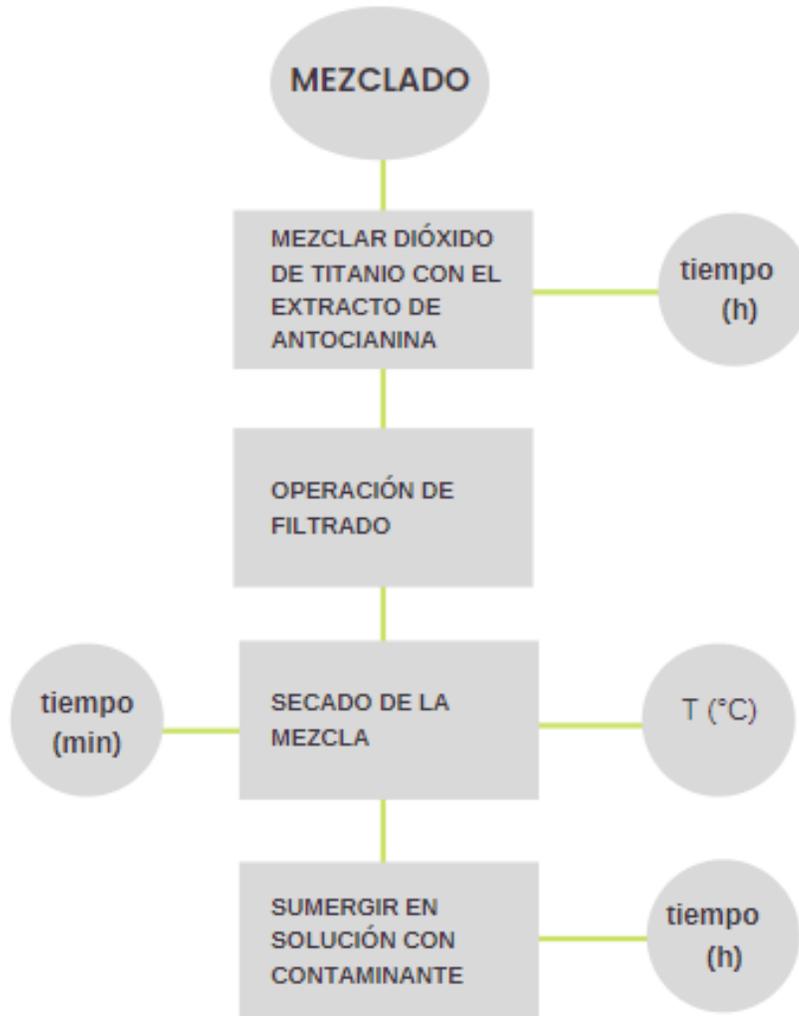
ANEXO D.

PROCESO DE SENSIBILIZACIÓN POR IMPREGNACIÓN.



ANEXO E.

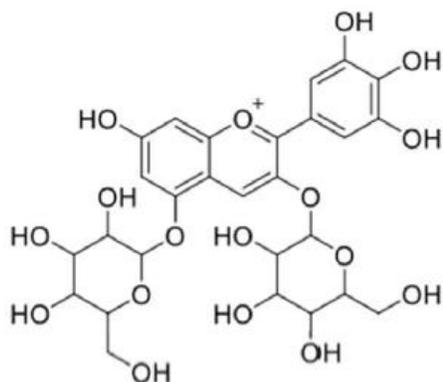
PROCESO DE SENSIBILIZACIÓN POR MEZCLADO.



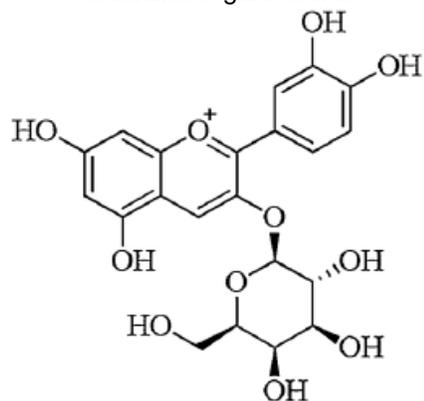
ANEXO F.

ESTRUCTURA QUÍMICA DE LAS ANTOCIANINAS MENCIONADAS.

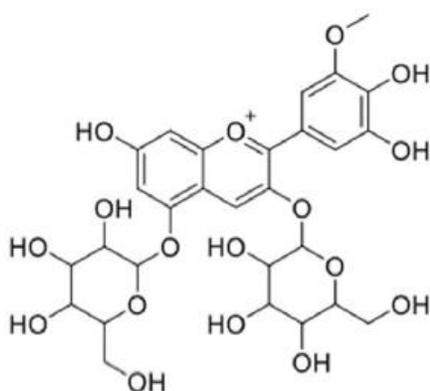
Delfinidina-3,5-diglucósido



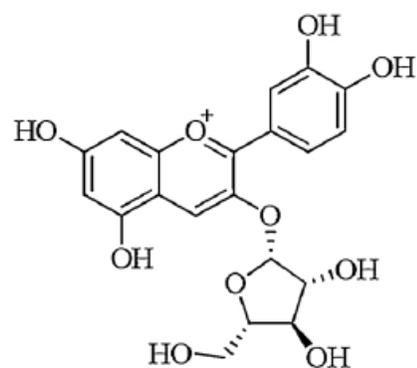
Cianidina-3-galactósido



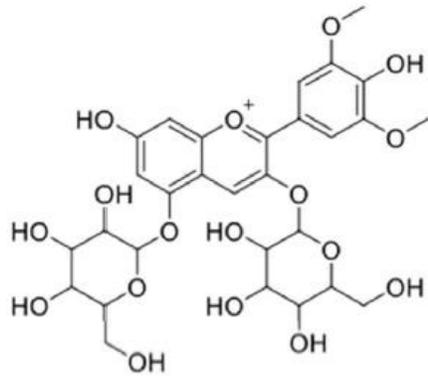
Petunidina-3,5-diglucósido



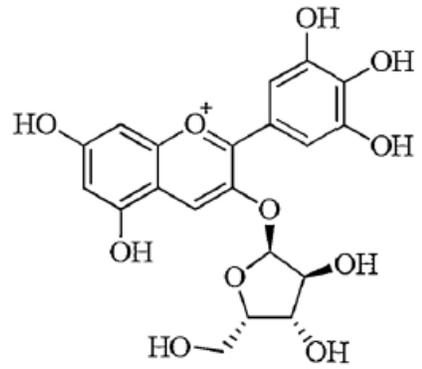
Cianidina-3-arabinósido



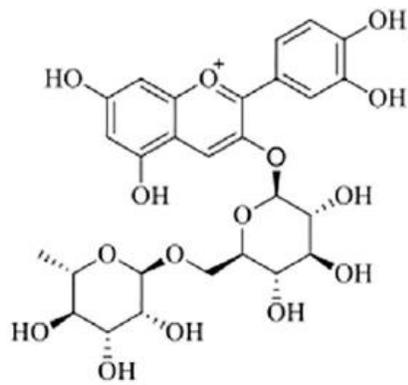
Malvidina-3,5-diglucósido



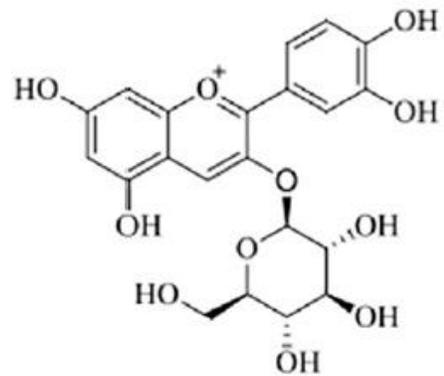
Delfinidina-3-pentósido



Cianidina-3-rutinósido



Cianidina-3-glucósido



Peonidina-3-rutinósido

