

ESTUDIO COMPARATIVO DE COLORANTES NATURALES Y SINTÉTICOS DE
SUSTRATOS TIPO CLOROFILA UTILIZADOS EN LA SENSIBILIZACIÓN DEL
TiO₂ PARA PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

ANGÉLICA MARCELA COTTE URRUTIA
NICOLLE ANDREA FLÓREZ CAPADOR

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

2020

ESTUDIO COMPARATIVO DE COLORANTES NATURALES Y SINTÉTICOS DE
SUSTRATOS TIPO CLOROFILA UTILIZADOS EN LA SENSIBILIZACIÓN DEL
TiO₂ PARA PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

ANGÉLICA MARCELA COTTE URRUTIA
NICOLLE ANDREA FLÓREZ CAPADOR

Trabajo Integral de grado para optar el título de Ingeniero Químico

Director

Cesar Augusto Quiñones Segura

Doctor en Ciencias.

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BOGOTA D.C

2020

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma del presidente del jurado

Jaime Eduardo Arturo Calvache

Dany José Cárdenas Romay

Bogotá D.C, JULIO 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

Vicerrectora Académica y de Investigaciones

Dra. María Claudia Aponte González

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. Ricardo Alfonso Peñaralda Castro

Secretaría General

Dra. Alexandra Mejía Guzmán

Decano de la Facultad de Ingenierías

Dr. 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 las autoras.

DEDICATORIA

A Dios, porque ha sido mi guía, mi refugio y mi fortaleza toda la vida, mis logros y metas están en sus manos.

A mis padres, porque me han brindado su amor y apoyo incondicional durante todas las etapas de mi vida, son mi inspiración para mejorar y crecer todos los días como persona.

A mis hermanos, Mile, Tocha y María, porque siempre puedo contar con ellos y me han apoyado en todo este camino, me dan ánimos y me brindan su compañía.

Angélica Marcela Cotte Urrutia

Dios por darme toda la sabiduría para finalizar esta etapa tan trascendental en mi vida, por darme la gracia delante de todas las personas que me acompañaron en este proceso y bajo su promesa de vida brindarme la posibilidad de seguir adelante

A mi mamá que con todo su esfuerzo dedicación, amor y cariño me proporcionó su apoyo incondicional durante todo este proceso y que con satisfacción se culmina, formando la profesional que soy. Este triunfo también es tuyo.

A mi papá y familiares que me acompañaron y aconsejaron en todos los pasos que he dado en mi vida

A Nicolás Pulido por brindarme su comprensión y ayuda en el transcurso de mi formación profesional y personal.

Nicolle Andrea Flórez Capador

AGRADECIMIENTOS

Principalmente le damos gracias a Dios por brindarnos todas las herramientas que necesitamos para culminar esta etapa y por todas las personas que puso a nuestro lado para que este momento fuera productivo y lleno de enseñanza.

A nuestro director, Dr. César Augusto Quiñones por su orientación, enseñanza y paciencia para guiarnos durante todo el desarrollo del proyecto de grado.

Al Dr. Carlos Andrés Coy por brindarnos su tiempo, sus conocimientos y constante acompañamiento.

A la Universidad de América por darnos la oportunidad de estudiar, aprender y formarnos; gracias a maestros y compañeros que fueron partícipes en este proceso.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	21
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON DIÓXIDO DE TITANIO	22
1.2 SENSIBILIZACIÓN DEL TiO ₂ CON COLORANTES	25
2. EVOLUCIÓN E IMPORTANCIA DE LA SENSIBILIZACIÓN	28
2.1 FACTORES DETERMINANTES DEL SENSIBILIZADOR	33
2.2 CLOROFILA COMO FOTOSENSIBILIZADOR	35
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS	43
3.1 DIFERENCIAS ENTRE SENSIBILIZANTES NATURALES Y SINTÉTICOS TIPO CLOROFILA	43
3.1.1 Procedimientos de obtención de colorantes de origen natural.	45
3.1.2 Procedimientos de obtención de colorantes de origen sintético.	52
3.2 COMPARACIÓN DE LOS SENSIBILIZADORES TIPO CLOROFILA DE ORIGEN SINTÉTICO Y ORIGEN NATURAL EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	59
4. CONCLUSIONES	79
5. RECOMENDACIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	81
ANEXOS	91

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diferentes tipos de materiales	23
Figura 2. Principios de descomposición oxidativa de fotocatalizadores	24
Figura 3. Mecanismo de sensibilización	26
Figura 4. Secuencia del proceso de la sensibilización y sus factores determinantes	34
Figura 5. Estructura química de la clorofila	38
Figura 6. Estructura química de Chl-a y Chl-b	38
Figura 7. Diagrama de bloques para la extracción de la clorofila	48
Figura 8. Esquema de un proceso de extracción con CO ₂ supercrítico con recuperación del extracto por reducción en la presión.	51
Figura 9. Estructura molecular de los derivados de la Chl-a que llevan un grupo carboxilo en el sustituyente 3.	54
Figura 10. Síntesis de Metilo (E)-32-carboxi-pirofeofórbido-a (1) a partir de Metil pirofeofórbido-d (5H ₂)	55
Figura 11. Estructura molecular de los complejos de clorofila-zinc	56
Figura 12. Estructura molecular de P1-COOH	62
Figura 13. Degradación fotocatalítica de MO bajo luz visible pura con TiO ₂ -APTES-Ce6	67
Figura 14. Estructura química de Ce6	68

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Número de documentos publicados de “sensibilización con colorantes” en la revista Environmental Chemical Engineering	32
Gráfica 2. Espectro de absorción Chl-a y Chla-b	40
Gráfica 3. Porcentaje de concentración de Azul de metileno durante el estudio de fotodegradación con S-C, S-NChl, S-OChl, S-B y S-N	61
Gráfica 4. Evolución de la concentración de MB en función del tiempo: 50 minutos en la oscuridad seguido de 450 minutos bajo irradiación de luz visible.	63
Gráfica 5. Variación en la fotoreducción del MO en el tiempo usando MCM-41/MEA/Chl	66
Gráfica 6. Corriente vs voltaje	70
Gráfica 7. Eficiencia vs combinación de colorantes	72

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Diferentes colorantes usados como fotosensibilizadores	36
Tabla 2. Comparación entre colorantes sintéticos y colorantes naturales	44
Tabla 3. Fuentes y métodos de extracción de algunos colorantes de sustrato tipo clorofila	46
Tabla 4. Energía fotónica y coeficiente de absorción del pigmento de espinaca extraído con agua y etanol	47
Tabla 5. Comparación de costos	58
Tabla 6. Porcentajes de degradación de MB de colorantes sintéticos y naturales	64
Tabla 7. Porcentajes de degradación de MO con colorantes sintético y natural tipo clorofila	67
Tabla 8. Eficiencias de sensibilizantes naturales y sintéticos	75

LISTA DE FÓRMULAS

	pág.
Fórmula 1. Porcentaje de remoción de contaminante	60
Fórmula 2. Factor de llenado (Fill factor)	69
Fórmula 3. Eficiencia (n) de la energía solar de la DSSC	69

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Ficha técnica de tetrahidrofurano (THF)	92
Anexo B. Ficha técnica del pirrol	93
Anexo C. Ficha técnica del acetato de terc-butilo	94
Anexo D. Ficha técnica de ácido trifluoroacético (TFA)	95
Anexo E. Ficha técnica del diclorometano	96
Anexo F. Ficha técnica de borano- <i>terc</i> -butilamina	97
Anexo G. Ficha técnica de acetato de zinc (Zn (oac) ₂)	98

LISTA DE ABREVIATURAS

AM: Azul de metileno

BC: Banda de conducción

BV: Banda de valencia

Chl: Clorofila

DSSC: Celdas solares sensibilizadas por colorantes

HOMO: Orbital molecular ocupado más alto

LUMO: Orbital molecular desocupado más bajo

MO: Naranja de metilo

NDSSC: Celda solar sensibilizada por colorante natural

PAO: Procesos avanzados de oxidación

UV: Ultravioleta

VIS: Visible

GLOSARIO

ABSORCIÓN: transferencia de energía de un campo electromagnético a una entidad molecular¹.

ADSORCIÓN: es el proceso por el cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en determinada fase, son retenidas en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase. Como resultado de este proceso, se forma una capa de líquido o gas en la superficie de una sustancia sólida o líquida².

ANATASA: una de las estructuras cristalinas del TiO₂ de mejor aplicación, por sus propiedades catalíticas³.

BANDA DE CONDUCCIÓN: es la banda o nivel de energía permitida más baja debido a que la atracción del núcleo del átomo sobre los electrones es más débil. Cuando el átomo absorbe energía por cualquier medio, algunos de sus electrones excitados de la banda de valencia pasan a esta banda vacante, la cual queda parcialmente ocupada. Reduce al O₂ absorbido generando radicales superóxidos⁴.

BANDA DE VALENCIA: es la banda o nivel de energía más alta. Con energías superiores, algunos electrones de esta banda pasan a la banda de conducción, quedando huecos que contribuyen a la conducción del sólido, formando moléculas o iones que se atraen debido a su diferencia de carga⁵.

CROMÓFORO: es la parte o conjunto de átomos de una molécula responsable de su color⁶.

DESORCIÓN: emisión de un fluido previamente adsorbido por un material⁷.

¹ BOURDELANDE, J.L. *et al.* Glosario de términos usados en fotoquímica. *Materiales 2* (1996) 1- 62

² GONZALEZ, Mónica. La guía Química [15 julio, 2020]. Adsorción. [en línea]

³ ASTURNATURA. [13 julio, 2020]. Anatasa. [En línea]

⁴ BARON, Tatiana & 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. (2014).

⁵ BARON MARIÑO. Op. cit. p. 21

⁶ QUIMICA.ES. [13 julio, 2020]. Cromóforo. [en línea]

⁷ REAL ACADEMIA ESPAÑOLA. [15 julio, 2020]. Desorción. [en línea]

ENERGÍA DE BANDGAP: es la distancia entre la banda de valencia de electrones y la banda de conducción . Esencialmente, la brecha de banda representa la energía mínima que se requiere para excitar un electrón hasta un estado en la banda de conducción donde puede participar en la conducción⁸.

ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO: es la clasificación y organización de las ondas electromagnéticas de acuerdo con sus longitudes de onda y frecuencia, mostrando las clases de radiación electromagnética, en donde las ondas con longitudes grandes se encuentran en un extremo (Radio) y aquellas con las longitudes más pequeñas (Gamma) en el otro⁹.

COEFICIENTE DE ABSORCIÓN: el coeficiente de absorción determina qué tan adentro de un material puede penetrar la luz de una longitud de onda particular antes de ser absorbida. En un material con un bajo coeficiente de absorción la luz solo se absorbe pobremente¹⁰.

FOTORRESPUESTA: rango del espectro electromagnético en la adsorción de fotones, producido por reacciones fotoquímicas.

SENSIBILIZACIÓN: método prometedor para la modificación de la superficie del catalizador. Los tintes o complejos se pueden usar en sistemas fotocatalíticos, incluidas las células solares debido a sus propiedades redox y su sensibilidad a la luz visible. Al exponerse a la luz visible, los tintes o complejos pueden inyectar electrones a la banda de conducción del semiconductor para iniciar una reacción catalítica. El sensibilizante son los compuestos orgánicos o inorgánicos que se adsorben en la superficie del semiconductor ¹¹.

⁸ ENERGY EDUCATION. [13 Julio, 2020] Band Gap. [en línea]

⁹ KHAN ACADEMY. [13 Julio, 2020]. La luz: ondas electromagnéticas, espectro electromagnético y fotones. [en línea].

¹⁰ PVDUCATION. [13 Julio, 2020]. Absorption Coefficient. [En línea]

¹¹ AMETA, Rakshit et al. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Chapter 6 - Photocatalysis. (2018). p. 150.

RESUMEN

La energía solar es una fuente inagotable y los enfoques para capturar y explotar la energía del sol podrían proporcionar beneficios más allá de cualquier expectativa. Numerosos estudios se han centrado en la clorofila como sensibilizador en aplicaciones de procesos fotocatalíticos que buscan aprovechar de manera eficiente la energía del sol. Este trabajo realiza una comparación entre los sensibilizantes tipo clorofila de origen natural y origen sintético, mediante la identificación de los parámetros determinantes del sensibilizante y de las diferencias entre los métodos de obtención y la comparación de las actividades fotocatalíticas que ambos tipos de colorantes presentan. La aplicación de los colorantes en el desarrollo de estas tecnologías es prometedora, pues se han logrado en los últimos años eficiencias satisfactorias tanto en tintes sintéticos como en tintes naturales.

Palabras claves: Clorofila, colorante natural, colorante sintético, sensibilización.

ABSTRACT

Solar energy is an inexhaustible source and approaches to capture and exploit the sun's energy could provide benefits beyond any expectation. Numerous studies have focused on chlorophyll as a sensitizer in photocatalytic process applications that seek to use the energy of the sun efficiently. This degree work makes a comparison between chlorophyll type sensitizers of natural origin and synthetic origin, by identifying the determining parameters of the sensitizer and the differences between the methods of obtaining and comparison of the photocatalytic activities that both types of dyes present. The application of dyes in the development of these technologies is promising, since satisfactory efficiencies have been achieved in recent years in both synthetic and natural dyes.

Key words: Chlorophyll, natural dye, synthetic dye, sensitization

INTRODUCCIÓN

Existe un grupo de tecnologías basadas en procesos de destrucción de los contaminantes por medio de sustancias químicas conocidas como radicales hidroxilos, las cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes. En estas tecnologías llamadas procesos avanzados de oxidación (PAO), los radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuesto inocuo¹². Para este propósito los óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO y Fe_2O_3 han sido ampliamente empleados. Actualmente el Dióxido de Titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más estudiados para aplicaciones fotocatalíticas, porque es inofensivo para el medio ambiente y muestra estabilidad térmica, química y física; sin embargo, el TiO_2 presenta limitaciones en sus propiedades fotocatalíticas, pues se activa y presenta mejor eficiencia bajo irradiación de luz UV.

Se han implementado estudios investigativos para buscar mejorar la fotoactividad de TiO_2 , como lo es la sensibilización del fotocatalizador. Esta estrategia busca la activación del TiO_2 en la región visible del espectro electromagnético para poder aprovechar un recurso tan extenso como lo es la luz solar, pues afortunadamente el suministro del sol a la tierra es gigantesco, del orden de 3×10^{24} J/año, aproximadamente 104 veces más de lo que la humanidad consume actualmente¹³. Los enfoques para capturar y explotar la energía del sol podrían proporcionar múltiples beneficios; a pesar de ello, este depósito de energía del sol sigue siendo un gran desafío para la humanidad.

La radiación solar es la energía renovable y limpia que presenta la mayor disponibilidad y abundancia; ésta se compone del 50% de radiación visible, 40% luz infrarroja y 10% de la radiación ultravioleta (UV)¹⁴, como se mencionó anteriormente, el TiO_2 prístino ha sido el "benchmark de la fotocatalisis" para la degradación de compuestos orgánicos, reducción de iones metálicos y destrucción de microorganismos, entre otros estudios de investigación que han surgido en los últimos años. Sin embargo, el amplio band gap (3.2eV) lo convierte en un fotocatalizador pobre en la región solar / visible¹⁵.

Se han estudiado varios tipos de pigmentos para implementarlos como sensibilizantes, tanto de origen sintético como de origen natural. Una de las primeras investigaciones que hace uso de colorantes como sensibilizantes fue

¹² GLAZE, William H; KANG, Joon-Wun and CHAPIN, Douglas H. (1987). Ozone Science and Technology. No. 4, p. 335.

¹³ GRÄTZEL, Michael. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. En: Inorganic Chemistry (2005). No. 44, p. 6842.

¹⁴ OLARTE SAUCEDO, Maricela., *et al.* Efecto de la radiación ultravioleta (UV) en animales domésticos. Revisión. En: Rev Mex Cienc Pecu. (2019)., p. 419

¹⁵ ZHAO, Jincai; CHEN, Chuncheng & MA, Wanhong. Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation, Top. Catal. 35 (2005) 269-278

desarrollada en 1993 por Kay y Grätzel¹⁶, quienes utilizaron clorofilas para sensibilizar películas de TiO₂. Las clorofilas se caracterizan por su buena absorción de luz y facilidad de extracción, lo cual las hace un colorante llamativo para el proceso de la sensibilización.

El presente trabajo desarrolló una comparación entre los diferentes desempeños en procesos fotocatalíticos de colorantes naturales y colorantes sintéticos haciendo uso de la clorofila como sensibilizante, identificando factores determinantes de la sensibilización y la influencia de los métodos de extracción sobre estos procesos.

¹⁶ A. Kay and M. Grätzel, J. Phys. Chem., 97 (1993), 6272–6277

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Comparar los colorantes naturales y sintéticos de sustratos tipo clorofila utilizados en la sensibilización del TiO_2 para procesos fotocatalíticos

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar las propiedades relevantes para la sensibilización en el proceso fotocatalítico.
- Evaluar las diferencias de los colorantes de origen sintético y natural tanto en el sustrato como en el proceso de obtención.
- Comparar los resultados relevantes entre los sustratos tipo clorofila de origen natural y origen sintético como sensibilizantes en el proceso fotocatalítico.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se presentan los principios teóricos de la fotocatalisis como uno de los métodos avanzados de oxidación que involucra principalmente la absorción de luz mediante el uso de un catalizador; estos principios se deben tener en cuenta para un mejor entendimiento de lo descrito y explicado en el transcurso del proyecto. Se describe la importancia del TiO_2 como principal semiconductor durante los procesos fotocatalíticos, sus ventajas y desventajas, mecanismos de interacción y, por último, el uso y la transcendencia de los colorantes para modificar superficialmente el semiconductor y mejorar las propiedades fotocatalíticas.

1.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON DIÓXIDO DE TITANIO

Los procesos de oxidación avanzada (PAO) se basan en la producción de radicales hidroxilos como agentes oxidantes para mineralizar productos químicos orgánicos. La fotocatalisis se ha convertido en una parte integral de los PAO para la desintoxicación efectiva de los contaminantes; se usa bajo irradiación de UV o luz visible, buscando acelerar la velocidad de degradación de los contaminantes¹⁷.

El término fotocatalizador es una combinación de dos palabras: foto, relacionada con el fotón; y catalizador, el cual es una sustancia que altera la velocidad de reacción en su presencia; por lo tanto, los fotocatalizadores son materiales que cambian la velocidad de una reacción química en exposición a la luz. Este fenómeno se conoce como fotocatalisis, el cual incluye reacciones que tienen lugar utilizando luz y un semiconductor. El sensibilizante absorbe la luz, actúa como catalizador y se conoce como fotocatalizador; todos los fotocatalizadores son básicamente semiconductores. Este fenómeno genera pares de electrones cuando el material semiconductor está en exposición a la luz¹⁸.

La diferencia de energía entre la banda de valencia (HOMO) y la banda de conducción (LUMO) se conoce como el Band Gap. Sobre la base del Band Gap los materiales se clasifican en tres categorías (Fig. 1):

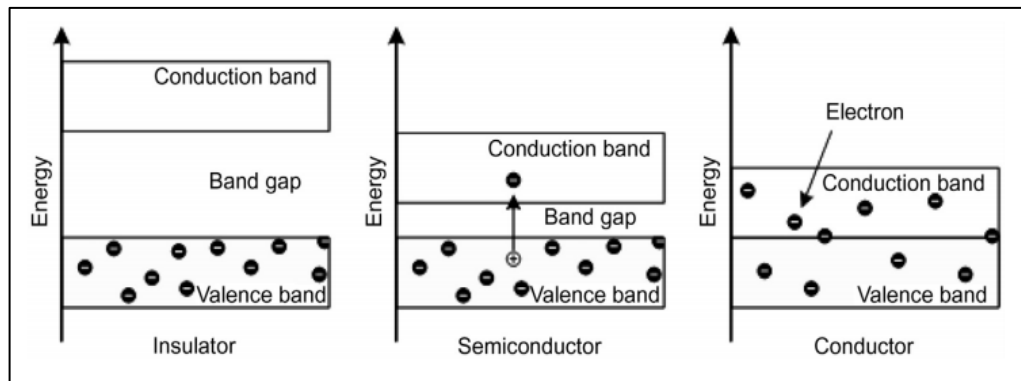
- Metal o conductor: 1.0 eV
- Semiconductor: 1.5 - 3.0 eV

¹⁷ VINU, R. & MADRAS, Giridhar. Environmental remediation by photocatalysis. En: *Journal of the Indian Institute of Science*. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore. (2010)

¹⁸ RAKSHIT, Ameta & SURESH, C. Chapter 6. Photocatalysis. En: *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*. (2018) 136

- Aislante: 5.0 eV

Figura 1. Diferentes tipos de materiales



Fuente: RAKSHIT, Ameta., *et al.* Diferentes tipos de materiales. [en línea] Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. 2018. p. 136. [consultado 15 de junio de 2020]. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>

Los semiconductores son capaces de conducir electricidad incluso a temperatura ambiente y en presencia de luz, por lo tanto funcionan como fotocatalizadores. Cuando un fotocatalizador está expuesto a la luz de una longitud de onda deseada (energía suficiente), la energía de los fotones ($h\nu$) es absorbida por un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) y este se excita desplazándose a la banda de conducción (BC), generando un par electrón hueco ($e^- - h^+$) en las partículas del semiconductor¹⁹.

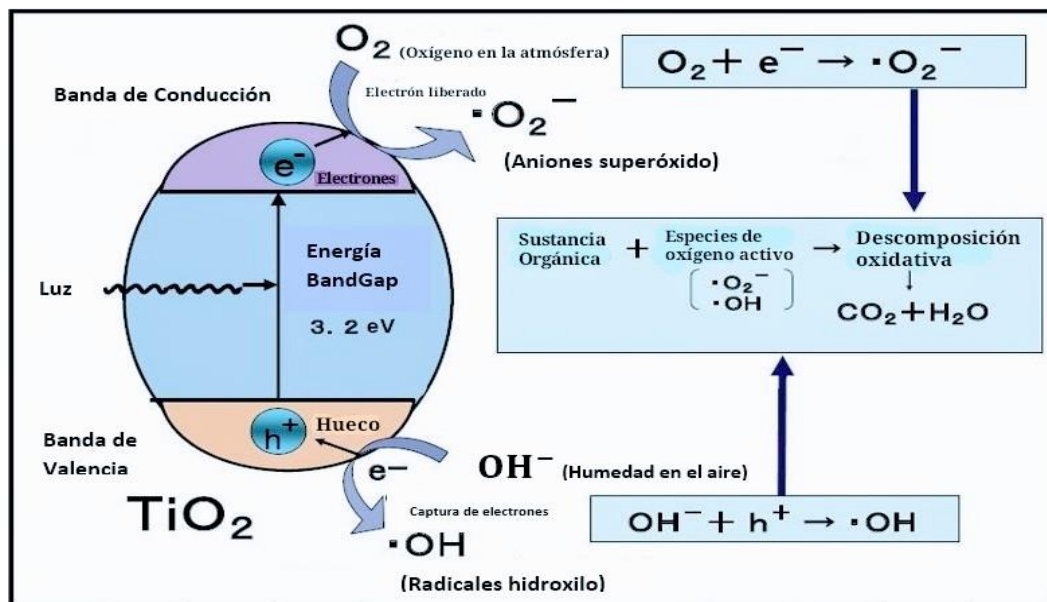
“Se dice que el dióxido de titanio es un semiconductor óptico, y cambia de un aislante a un conductor al absorber la energía de la luz. Los electrones excitados reaccionan con el oxígeno en la atmósfera formando aniones superóxido ($\bullet O_2^-$), y los agujeros reaccionan con la humedad en la atmósfera produciendo radicales hidroxilos ($\bullet OH$)”²⁰. Estas especies de oxígeno activo son extremadamente reactivas debido a que oxidan y descomponen sustancias orgánicas.

La descomposición oxidativa significa que, si el semiconductor se expone a la luz, las sustancias orgánicas en su superficie se descomponen por oxidación, formando finalmente dióxido de carbono y agua (Ver Figura 2). Esto tiene aplicaciones en campos como la desodorización, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV), la eliminación de la suciedad, la acción antibacteriana y la esterilización.

¹⁹ *Ibíd.*, p. 137

²⁰ MURAKAMI, Taketoshi & FUJISHIMA, Akira. Expanding Industrialization of Photocatalyst. (2010)

Figura 2. Principios de descomposición oxidativa de fotocatalizadores



Fuente: MURAKAMI, Taketoshi & FUJISHIMA, Akira. Principios de descomposición oxidativa de fotocatalizadores. [en línea]. Expanding Industrialization of Photocatalyst. (2010) [Consultado 15 junio de 2020]. Disponible en: https://sangakukan.jst.go.jp/journal/journal_contents/2010/06/articles/1006-03-2/1006-03-2_earticle.html

El TiO₂ es el fotocatalizador más usado en la actualidad por sus buenas características como son su alta eficiencia en la fotoactividad, estabilidad química, nula toxicidad, bajo consumo de energía y facilidad de producción. Sus principales aplicaciones son la degradación de compuestos orgánicos y la inactivación de virus, bacterias, algas, etc. El TiO₂ muestra mejor porcentaje de actividad bajo irradiación de luz ultravioleta produciendo especies de oxígeno activo en la superficie de este²¹.

El Titanio se encuentra fácilmente en la tierra, pues es un material muy abundante en la corteza terrestre; sin embargo, no se encuentra en la naturaleza en forma pura, sino en tres formas: rutilo, anatasa y brookita²².

El rutilo es una forma común de TiO₂ que es estable a alta temperatura, mientras que la fase anatasa es estable a baja temperatura y por último la fase de brookita

²¹ HASHIMOTO, Kazuhito., IRIE, Hiroshi & FUJISHIMA Akira. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. En: Japanese journal of Applied physics. (2005); Vol. 44, Nº 12: 8269-8285.

²² BERMEJO, M. Fotocatálisis y su capacidad descontaminante. Aplicación en Gran Vía. Trabajo de grado de Universidad Politécnica de Madrid. (2018). Pág.8

es inestable, poco común y no contiene materiales catalíticos. La estructura cristalina de TiO_2 afecta la actividad fotocatalítica, ya que produce diferentes densidades y estructuras en las bandas electrónicas, dando lugar a diferentes Band Gaps. La fase anatasa tiene la mejor actividad fotocatalítica del semiconductor debido a su capacidad de separación energética entre la banda de valencia y banda de conducción bajo radiación UV; en este rango el semiconductor absorbe la energía del fotón de la radiación, provocando la separación y excitación de la carga molecular. La energía de Band Gap del fotocatalizador de TiO_2 para rutilo es de 3.03 eV y 3.2 eV para anatasa²³.

El TiO_2 sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV, según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo únicamente puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de luz solar, la cual corresponde a la región ultravioleta entre 195-400 nm²⁴.

Para que el proceso fotocatalítico se lleve a cabo es necesario tener en cuenta la concentración del catalizador; generalmente la relación con la degradación fotocatalítica es directamente proporcional, sin embargo, después de cierta concentración se reduce. La concentración del contaminante se ve reflejada en la velocidad de degradación ya que esta relación es inversamente proporcional a la cantidad de radiación absorbida por el catalizador; las características de los aspectos estructurales y morfológicos actúan como depósito de pares electrón-hueco junto con las propiedades de adsorción y desorción; estos aspectos tienen un papel muy importante en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos²⁵.

1.2 SENSIBILIZACIÓN DEL TiO_2 CON COLORANTES

Debido a las desventajas del TiO_2 mencionadas anteriormente se han desarrollado algunas investigaciones que permiten modificar la superficie del semiconductor. La sensibilización es un método prometedor para extender la fotorespuesta de los materiales semiconductores, teniendo en cuenta que el TiO_2 activa su propiedad catalítica en el rango de la región UV del espectro electromagnético. Los colorantes han sido utilizados en los procesos de sensibilización en sistemas fotocatalíticos, incluidas las celdas solares debido a sus propiedades redox y a su sensibilidad a la luz visible. Al exponerse a la luz visible, los tintes o complejos pueden inyectar

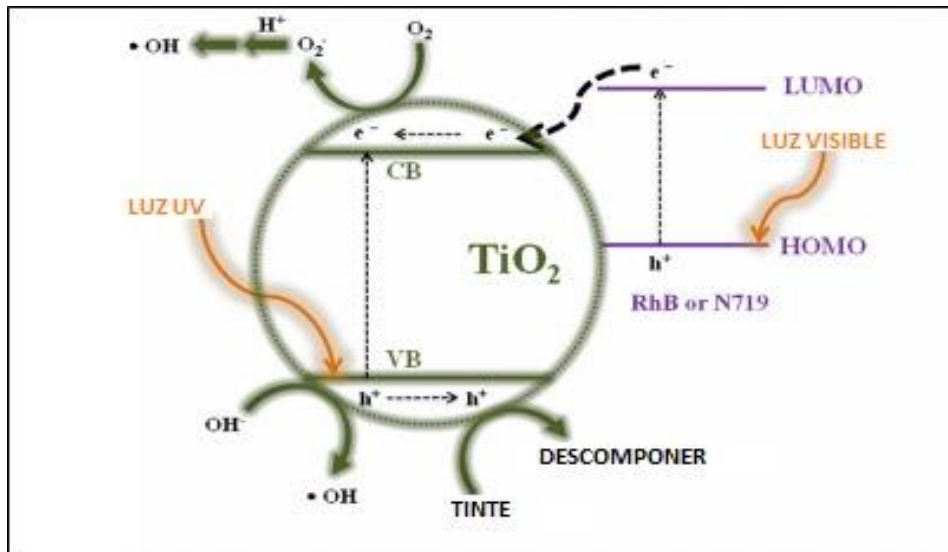
²³ AL-MAMUN, M. R., *et al.* Photocatalytic Activity Improvement and Application of UV- TiO_2 Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. (2019)

²⁴ RUBIANO, Claudia Marcela *et al.* Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente*. (2005). p. 5.

²⁵ GARRIGA C. Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea. Tesis doctoral. España. (2007)

electrones a la banda de conducción del semiconductor para iniciar una reacción fotocatalítica (Fig. 3)²⁶.

Figura 3. Mecanismo de sensibilización



Fuente: HSIAO, Yu-Cheng. Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase-TiO₂. En: Applied Catalysis B: Environmental. (2014). Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.014>

En el proceso de la sensibilización el colorante funciona como una antena al absorber luz; un e^- pasa de HOMO (Orbital molecular ocupado más alto) a LUMO (Orbital molecular desocupado más bajo); posteriormente el electrón del colorante excitado se inyecta a la BC del semiconductor, sin afectar la BV.

Un sensibilizador debe tener un grupo carboxilo e hidroxilo para lograr una buena unión con el semiconductor, además de lograr una máxima absorbancia de la región visible, que no se degrade rápidamente y que presente alta fotoestabilidad (capacidad para mantener muchos ciclos de reducción/oxidación); esto va a depender de la fuente y la estructura química del tinte que se usa, así como de la interacción entre el tinte y el semiconductor²⁷.

Por lo tanto, para lograr un sistema fotocatalítico altamente eficiente, el fotosensibilizador debe presentar las siguientes propiedades²⁸:

²⁶ RAKSHIT, Op. cit., p. 150

²⁷ SHAHID, Mohammad; ISLAM, Shahid-ul and MOHAMMAD, Faqeer. Recent advancements in natural dye applications: a review. En: Journal Cleaner Production (2013)

²⁸ OPREA, Corneliu, *et al.* A combined experimental and theoretical study of natural betalain pigments used in dye-sensitized solar cells. J Photochem Photobiol, A 2012; 240: 5–13

- Buena absorción en la superficie del semiconductor
- Fuerte absorción en el espectro de luz visible
- Alineación adecuada del nivel de energía del estado excitado del tinte y el borde de la banda de conducción del semiconductor

Los sensibilizadores pueden clasificarse según su origen en sensibilizador sintético o sensibilizador natural.

Los sensibilizadores de colorante natural y sintético se pueden distinguir usando diferentes parámetros, por ejemplo, costo de celda, condiciones ambientales, problemas de durabilidad, máxima absorbancia, accesibilidad de recursos junto con técnicas de fabricación²⁹. Los sensibilizadores naturales se derivan principalmente de fuentes vegetales, por lo que se pueden extraer fácilmente de las hojas, raíces, flores, etc. Los sensibilizadores de origen sintético, por su parte, presentan una alta variedad de colorantes y la ventaja de modificar su composición, pero presentan un procedimiento de síntesis más largo y costoso en comparación con los colorantes naturales.

²⁹ MUHAMMAD, Zahir Iqbal; SEYDA, Ramsha Ali & SANA, Khan. Progress in dye sensitized solar cell by incorporating natural photosensitizers. En: Journal Solar Energy (2019). p. 490-492

2. EVOLUCIÓN E IMPORTANCIA DE LA SENSIBILIZACIÓN

La sensibilización como método para extender la fotorespuesta de los fotocatalizadores ha sido ampliamente investigada y aplicada en varios procesos como: fotodegradación de compuestos orgánicos, destrucción de microorganismos, fabricación de celdas solares, inhibición de crecimiento celular, entre otros expuestos en diversos trabajos de investigación^{30,31}. Todos estos desarrollos buscan mejorar el desempeño de las actividades fotocatalíticas mediante el uso de un sensibilizador que presente un rango amplio de absorción en el espectro solar y una inyección rápida de electrones a la BC del semiconductor.

Inicialmente el desarrollo de las investigaciones sobre sensibilización estuvo centrado en el uso de colorantes sintéticos; una de las primeras investigaciones llevadas a cabo fue en 1991 por parte de O'REGAN, Brian y GRÄTZEL, Michael³² en la que se sensibilizó el TiO₂ con complejo de Rutenio trimérico, un colorante sintético, para la fabricación de una celda solar, logrando una eficiencia de 7.9%. La inyección de electrones fue rápida y se presentó una alta estabilidad química por parte del colorante. En el año 2005 GRÄTZEL, Michael³³ trabajó igualmente en la sensibilización para fabricación de celdas solares haciendo uso de un tinte sintético tipo Rutenio denominado comúnmente N-719, el cual mostró un punto máximo de absorción de 535 nm y logró una eficiencia del 11% en la celda solar.

Alrededor del año 2010 el uso de los colorantes de origen natural empleados en la sensibilización había empezado a ser estudiado y catalogado como una herramienta potencial; un claro ejemplo de esto fue el estudio de GÓMEZ ORTÍZ, N. M., *et al*³⁴, quienes sensibilizaron celdas solares preparadas con TiO₂ y ZnO con colorantes naturales extraídos de semillas de arbusto de Achiote con estructura tipo carotenoide, logrando un extracto rojo denominado Annatto, compuesto por Bixina (80%) y Norbixina (20%). La mayor eficiencia alcanzada fue de 0.37% en la celda solar preparada con TiO₂, sensibilizado con Bixina.

La sensibilización con colorantes naturales ha hecho uso de diferentes tipos de sustrato, como la Antraquinona, la cual fue utilizada como sensibilizante en el año

³⁰ KATHIRAVAN, A., et al. Cyanobacterial chlorophyll as a sensitizer for colloidal TiO₂. En: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. (2009)

³¹ BANIAMERIAN, Hamed., et al. Anti-algal activity of Fe₂O₃-TiO₂ photocatalyst on species under Chlorella vulgaris visible light irradiation. En: Chemosphere. (2019)

³² O'REGAN, Brian & GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. En: Nature. (1991)

³³ GRÄTZEL, Michael. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. En: Inorganic Chemistry. (2005)

³⁴ GÓMEZ ORTÍZ, N.M. *et al*. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. En: Journal Energy Materials & Solar Cells. (2010)

2012 por ALABA, Aduloju Kelvin³⁵, quien la extrajo de *Morinda Lucida* para ser usada como sensibilizante, logrando una eficiencia de conversión de energía efectiva de 0.53%. Por lo tanto, esta celda económica y amigable con el medio ambiente abre una perspectiva de viabilidad comercial.

SHANMUGAM, Vinoth *et al*³⁶ en el año 2013 realizaron una investigación basada en la comparación de eficiencias, sensibilizando celdas solares con dos colorantes naturales extraídos de frutos de calabaza de hiedra y flores de Frangipani, de sustratos de tipo B-caroteno y Antocianina, respectivamente, junto con el tinte sintético N3 de tipo Rutenio. El extracto de las flores de Frangipani exhibió un mayor rendimiento de fotosensibilización en comparación con los frutos de la calabaza; sin embargo, comparando el tinte sintético con el tinte natural se obtuvieron las siguientes eficiencias (*n*): N3 4.05%, flores de Frangipani 0.301%, fruta de calabaza de hiedra 0.076%. Aunque las eficiencias más altas registradas correspondían a los tintes sintéticos, las investigaciones despertaron un gran interés en los años siguientes por emplear estrategias de mejora sobre los sensibilizantes naturales.

El proceso de la sensibilización se puede llevar a cabo tanto con sustancias puras como con extractos de varias sustancias. En el año 2016 se llevó a cabo un estudio investigativo por parte de FERNÁNDEZ, J. A. *et al.*³⁷ publicado en la revista "Environmental Chemical Engineering", en el cual se usó un tinte extraído de *Picramnia sellowii* (Chokanari) para preparar películas de TiO₂ sensibilizadas. En el extracto se pudieron identificar compuestos químicos tipo clorofilas, antocianinas, carotenos y flavonoides. El proceso con el fin de tratar aguas residuales con colorantes y microorganismos presentes mediante fotocátalisis utilizó irradiación de luz visible, una concentración de 0.03% (w/v) de sensibilizador, 700 rpm (spin-coating) y 300 unidades de color de aguas residuales, mostrando resultados interesantes, eliminando cerca del 60% de color y el 60% de demanda química de oxígeno. Los microorganismos heterotróficos se inactivaron completamente después de 12 horas de tratamiento con las películas sensibilizadas y asimismo el extracto etanólico obtenido de las hojas de *Picramnia sellowii* mostró propiedades físicas y químicas características de un buen sensibilizador.

En el año 2018 SINGH, Lakshmi K y KOIRY B. P.³⁸ realizaron un estudio con el propósito de determinar el sensibilizador más efectivo en las DSSC, fabricadas con tres colorantes obtenidos de *Begonia malabárica* Lam (BM), *Melastoma*

³⁵ ALABA, Aduloju Kelvin. Utilization of Natural *Morinda Lucida* as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. (2012)

³⁶ SHANMUGAM, Vinoth *et al.* Performance of dye-sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers. En: Journal Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. (2013)

³⁷ FERNÁNDEZ, J. A. *et al.* Treatment of real wastewater with TiO₂-films sensitized by a natural-dye obtained from *Picramnia sellowii*. En: Environmental Chemical Engineering (2016)

³⁸ SINGH, Lakshmi K & KOIRY B.P. Natural Dyes and their Effect on Efficiency of TiO₂ based DSSCs: A Comparative Study. En: Materials Today: Proceedings (2018)

malabathricum (MM) y *Punica granatum* L. (POM). Los resultados experimentales muestran que las DSSC sensibilizadas con tinte BM lograron la mayor eficiencia de conversión de 1.76% en comparación con el tinte MM y POM que presentan eficiencias de 0.76 y 1.12% respectivamente. El colorante BM estaba conformado principalmente por flavonoides, observando que este tipo de sustrato natural presenta un alto potencial para el uso de estas tecnologías. Se genera así un interés en la investigación de colorantes naturales, teniendo en cuenta las ventajas que ofrecen tanto en rentabilidad como en el cuidado del medio ambiente.

En los últimos años se han empezado a implementar las mezclas en los colorantes sensibilizantes, por ejemplo, colorante sintético/colorante sintético, colorante natural/colorante natural o colorante sintético/colorante natural. Este último fue implementado en el año 2018 por parte de RICHHARIYA, Geetam y KUMAR, Anil³⁹, quienes emplearon un tinte mixto de Hibiscus Sabdariffa y Eosina Y, siendo estos un tinte natural tipo Antocianina y un tinte orgánico sintético respectivamente para la fabricación de una DSSC; la eficiencia de conversión de energía de Hibisco, Eosina Y y colorante mixto se obtuvo como 0.41%, 1.53% y 2.02% respectivamente. La DSSC mixta mostró una mejora en su rendimiento, en comparación con el tinte de Hibisco y Eosina Y. Esto indica el aumento del rendimiento de los tintes naturales con la adición de un tinte orgánico sintético.

Como se mencionó anteriormente, la sensibilización de semiconductores ha sido empleada con diferentes propósitos; un ejemplo más claro de esto es la investigación realizada en el año 2019 por parte de CHANG, Tong *et al*⁴⁰ en la cual se hizo uso del nanocompuesto SiO₂/Fe₃O₄ para sensibilizar el semiconductor que a la vez fue dopado con nitrógeno. Este material fotocatalizador presentó características sensibilizantes potenciales para el tratamiento del cáncer, mediante la terapia fotodinámica, inhibiendo la proliferación de las células. N-TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ tiene respuesta a la luz visible y la tasa de inhibición de proliferación de células HeLa fue de 67.97%, presentando un gran potencial en el campo de la terapia fotodinámica para el cáncer. Esta investigación es un ejemplo de los diferentes campos de acción en los que puede ser aplicada la sensibilización. Los trabajos que hacen uso de este método (buscando mejorar rendimientos fotocatalíticos), han ido aumentando en forma exponencial.

Los polímeros también se han implementado para extender la fotorespuesta del semiconductor, un ejemplo de lo cual es el trabajo de investigación publicado en el

³⁹ RICHHARIYA, Geetam & KUMAR, Ani. Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye. En: Optical Materials. (2018)

⁴⁰ CHANG, Tong., *et al*. Novel N-TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ nanocomposite as a photosensitizer with magnetism and visible light responsiveness for photodynamic inactivation of HeLa cells in vitro. En: Ceramics International. (2019)

año 2019 por MANGA RAJU, Imandi *et al.*⁴¹ en la revista “Environmental Chemical Engineering” en el cual se hace uso de celdas de TiO₂ sensibilizadas con poly 3-Tenoico (P3TA) y dopadas con cobre (Cu) para analizar su rendimiento fotocatalítico en la degradación de un pesticida organofosforado (malatión) bajo irradiación de luz visible. Los resultados revelaron un porcentaje de degradación aproximado del 99% a los 75 minutos. Como polímero sensibilizante la polianilina (PANI) también ha sido empleada para degradar azul de metileno (MB) bajo exposición de luz UV⁴². La eficiencia es casi 2.5 veces mayor que la del PANI y 3.1 veces mayor que la del TiO₂ puro.

Actualmente se siguen realizando investigaciones en busca del sensibilizador beneficioso que tenga la capacidad de captar fotones en la región visible, manifieste el menor grado de toxicidad al medio ambiente y presente alternativas económicas viables. La implementación de los colorantes naturales es un ejemplo de esto; sin embargo, el uso de este tipo de extractos presenta aún desafíos importantes como el bajo rendimiento en la aplicación de métodos fotocatalíticos en comparación con los colorantes sintéticos; por esta razón es que se ha buscado mejorar sus eficiencias mediante la mezcla o preparación de cócteles de diferentes extractos que han sido implementados y estudiados de forma individual y exhiben propiedades fotocatalíticas dentro de la región visible del espectro electromagnético, como lo realizó KABIR, F., *et al.*⁴³ en el año 2019, mejorando las propiedades de los colorantes y logrando eficiencias cada vez más altas.

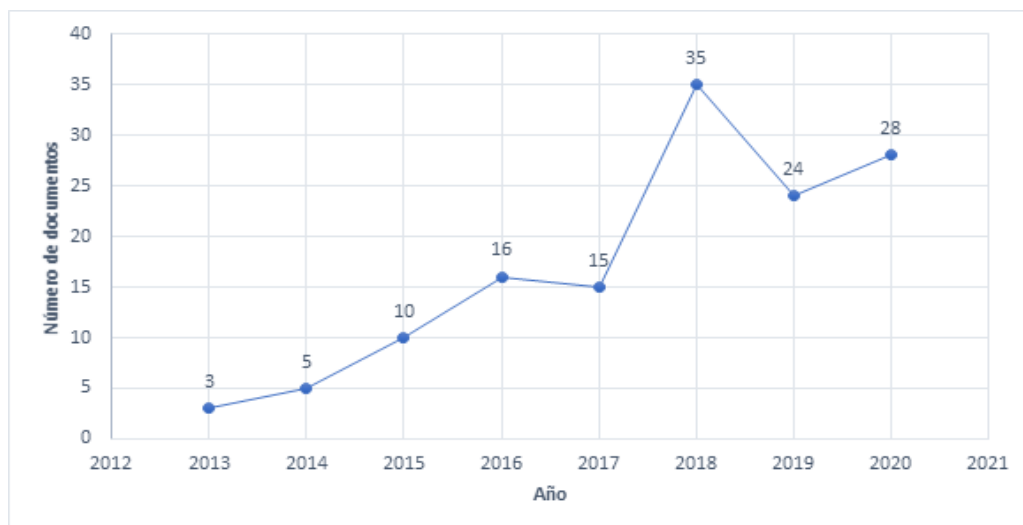
Se investigó literatura relacionada con el uso de colorantes como sensibilizantes en la revista “Environmental Chemical Engineering”; en la Gráfica 1. se presentan los artículos publicados por año en relación con el tema mencionado; aquí se puede observar que este tipo de trabajos de investigación comenzó a publicarse en esta revista desde el año 2013 y se extiende hasta el presente año, mostrando un aumento significativo en los últimos años, lo cual indica el interés en la investigación de este tipo de métodos fotocatalíticos y su gran potencial en el campo de las energías renovables.

⁴¹ MANGA RAJU, Imandi *et al.* Poly 3-Thenoic acid sensitized, Copper doped anatase/brookite TiO₂ nanohybrids for enhanced photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide. En: Environmental Chemical Engineering. (2019)

⁴² RAHMAN, KH & KAR, AK. Effect of band gap variation and sensitization process of polyaniline (PANI)-TiO₂ p-n heterojunction photocatalysts on the enhancement of photocatalytic degradation of toxic methylene blue with UV irradiation. En: Environmental Chemical Engineering. (2020)

⁴³ KABIR, F. *et al.* Development of dye-sensitized solar cell based on combination of natural dyes extracted from Malabar spinach and red spinach. En: Results in Physics. (2019)

Gráfica 1. Número de documentos publicados de “sensibilización con colorantes” en la revista Environmental Chemical Engineering



Fuente: elaboración propia, con base en: DOTTO, Guilherme Luiz., *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering. [consultado el 23 de junio 06 de 2020]. Datos extraídos de la fuente de información científica ScienceDirect. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/journal-of-environmental-chemical-engineering/about/editorial-board>

Las investigaciones sobre los procesos fotocatalíticos que hacen uso de colorantes como sensibilizantes han sido realizadas por varias décadas, si tomamos como un ejemplo la investigación de GRÄTZEL, Michael reportada en el año 1993⁴⁴. Aunque en la revista “Environmental Chemical Engineering” estas publicaciones empezaron desde el año 2013, en la Gráfica 1 se puede observar un aumento notable, pues el número de artículos publicados del año 2017 al año 2018 representa uno de los cambios más significativos con un crecimiento del 133%, lo cual muestra un interés en aumento por parte de la ingeniería química en la participación investigativa de este tipo tecnologías renovables, inclinándose cada vez más hacia el aprovechamiento de recursos naturales, ya que conllevan múltiples ventajas amigables hacia el medio ambiente.

El número de artículos publicados en el presente año indica la continuidad y el interés creciente por explorar y progresar cada vez más en el desarrollo de procesos que permiten aprovechar la inagotable fuente de luz otorgada por el

⁴⁴ A. Kay and M. Grätzel, J. Phys. Chem., 97 (1993), 6272–6277

sol, procesos catalogados como una de las tecnologías renovables más potenciales hasta el momento.

2.1 FACTORES DETERMINANTES DEL SENSIBILIZADOR

Dentro de los parámetros importantes de la sensibilización se debe tener en cuenta tanto el semiconductor como el sensibilizante el cual es el encargado de absorber las radiaciones solares. Teniendo presente que el TiO_2 es la opción principal para el desarrollo de los procesos fotocatalíticos, es importante que este semiconductor presente alta porosidad y que sus características coincidan con el sensibilizador para así aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

A continuación, se presentan los factores determinantes del sensibilizante, identificados en trabajos de investigación que hacen uso de este:

- Solvente de extracción: Extraer el colorante con el solvente adecuado es importante debido a que está relacionado con el cambio de posición del pico en el espectro de absorción UV-Vis del colorante⁴⁵.
- Estructura química: La presencia de grupos funcionales carboxilo e hidroxilo en la molécula del sensibilizador es un factor significativo en el anclaje con el semiconductor⁴⁶ para garantizar altas tasas de transferencia de electrones. Estos grupos presentan una electronegatividad específica dada por el oxígeno, indicando la presencia de pares electrones libres que ayudan con la atracción para el anclaje⁴⁷.
- Máxima absorbancia en la región visible: Es importante extender la fotorespuesta del catalizador debido a las limitaciones del TiO_2 ; por esta razón se emplea un sensibilizador que sea capaz de lograr una máxima absorbancia de la región visible a la región infrarroja cercana de las radiaciones solares⁴⁸.
- Efectiva inyección de electrones: Durante el proceso fotocatalítico la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor es importante debido a que estos reaccionan con el oxígeno y la humedad del ambiente para generar radicales hidroxilos, que a su vez reaccionan con la sustancia orgánica (contaminante) generando una descomposición oxidativa en CO_2 y H_2O . Para lograr esto es importante que el Intervalo de banda de energía del sensibilizante

⁴⁵ SAMUEL, Joshua J & YAM, FK. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized titania. En: Materials Research Express. (2020)

⁴⁶ RICHHARIYA, Geetam *et al.* Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. (2017). p. 710.

⁴⁷ EL PROYECTO BIOLÓGICO. Enlaces químicos y fuerzas atractivas. Universidad de Valencia España. Julio 2015. [Consultado: 9 de agosto de 2020]

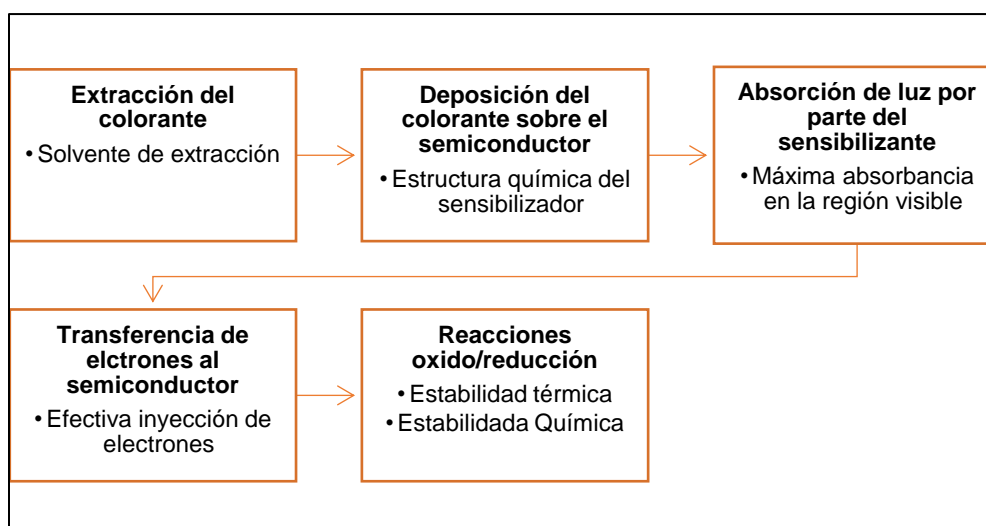
⁴⁸ RICHHARIYA, Op, cit., p. 710.

sea menor al BandGap del semiconductor⁴⁹ ya que facilitará el salto del electrón de la banda LUMO a la BC.

- Estabilidad térmica: Teniendo en cuenta que se requiere de una fuente de irradiación de luz ya sea solar o artificial, un proceso a gran escala puede tener fluctuaciones de temperatura y es importante que el colorante empleado como sensibilizante presente estabilidad frente a estos cambios de temperatura para mantener durante todo el proceso la misma actividad fotocatalítica, pues mantener la temperatura constante podría implicar más costos⁵⁰.
- Estabilidad química: Los procesos fotocatalíticos pueden dar lugar a reacciones de oxidación/reducción durante tiempos prolongados, lo cual podría ocasionar una desnaturalización o una degradación prematura en la molécula del sensibilizante si este no presenta una estabilidad química adecuada⁵¹.

En la Figura 4. se presenta de manera breve la secuencia del proceso de la sensibilización sobre el semiconductor, incluyendo en cada uno de los pasos los factores determinantes mencionados anteriormente, para ilustrar mejor la importancia de cada uno de los factores durante todo el proceso.

Figura 4. Secuencia del proceso de la sensibilización y sus factores determinantes



Fuente: elaboración propia

Como se observa en la Figura 4. en cada uno de los pasos del proceso de la sensibilización es importante tener en cuenta las características del colorante, pues

⁴⁹ HOSSEINNEZHAD, Mozghan. Dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers: A green view from Iran. En: Journal of Alloys and Compounds. (2020). p. 9.

⁵⁰ SAMUEL, Op, cit. p.5.

⁵¹ RICHHARIYA., Op. cit. p. 715

estas juegan un papel fundamental y son las que determinarán qué tan eficiente será el proceso. Teniendo en cuenta que no todos los colorantes presentan todas las características mencionadas anteriormente o, en algunas ocasiones, estas no son exhibidas al máximo, es importante identificar los aspectos positivos y ventajas que puede traer el uso de ciertos colorantes. Un ejemplo de esto es la implementación de la clorofila como sensibilizante, pues en esta la estructura química no presenta el mejor anclaje al semiconductor, pero ella es uno de los sustratos que presenta mayor abundancia y disponibilidad en la naturaleza⁵².

2.2 CLOROFILA COMO FOTOSENSIBILIZADOR

Inicialmente se realizó una búsqueda de artículos referentes a la implementación de colorantes naturales y sintéticos como sensibilizantes para procesos fotocatalíticos aplicados en degradación de contaminantes orgánicos y fabricación de DSSC. Posterior a esto se identificaron los sustratos más comunes utilizados en el proceso de la sensibilización y a partir de estos sustratos se realizó una búsqueda en la que tanto moléculas naturales como moléculas sintéticas de un sustrato en común fueran implementadas como colorante sensibilizante. Se seleccionó finalmente la clorofila como sustrato fotosensibilizante para el desarrollo del proyecto al presentar una mayor disponibilidad de referencias bibliográficas ya que ha sido estudiado por varios investigadores durante varias décadas, desde 1993⁵³ hasta el presente año⁵⁴; además de identificar sus ventajas y aspectos positivos como son: su gran capacidad de absorber luz solar por su proceso fotosintético, la abundancia en la naturaleza, fácil obtención, bajo costo y fácil proceso de extracción, como se mencionará más adelante.

La tabla 1. tiene como objetivo presentar algunos de los sustratos más comunes utilizados actualmente como fotosensibilizadores de origen natural, esta presenta las eficiencias obtenidas en las DSSC.

⁵² 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).

⁵³ KAY, Andreas y GRÄTZEL, Michael. Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO₂ Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins. (1993)

⁵⁴ JOSHUA, J Samuel y FK, Yam. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized Titania. En: Materials Research Express. (2020)

Tabla 1. Diferentes colorantes usados como fotosensibilizadores

REFERENCIA	ESTRUCTURA	FUENTE	EFICIENCIA
SREEJA, S & BALA, Pesala. 2018 ⁵⁵	Betanina	Remolacha roja	0.562
CHANG, H., <i>et al.</i> 2013 ⁵⁶	Clorofila	Ajenjo	0.54
HOSSEINNEZHAD. M., ROUHANI, S. & K. Gharanjig. 2018 ⁵⁷	Antocianina	Flor de terciopelo	1.38
	Flavonoide	Pétalos de azafrán	0.52
PARK, Kyung-Hee., <i>et al.</i> 2013 ⁵⁸	Caroteno	Gardenia amarilla	0.34

Fuente: elaboración propia basada en los autores reportados.

Como se observa la clorofila no presenta la mayor eficiencia reportada, sin embargo, es una de las estructuras más comunes para sintetizar y esta es una de las razones por las cuales se seleccionó este sustrato como fotosensibilizador a estudiar y comparar.

Considerando el papel que puede desempeñar una molécula tipo clorofila en combinación con nanopartículas de TiO₂, se puede llegar a producir fotocatalizadores novedosos y únicos, buscando imitar sus procesos efectivos en la naturaleza, comúnmente conocidos como biomimetismo.

La clorofila es un compuesto fotoquímicamente activo y su metabolismo es implementado a través de una serie de reacciones catalíticas por varias enzimas⁵⁹. Químicamente, las clorofilas son inestables tanto en ambientes ácidos como básicos y tienen una fuerte tendencia a la agregación y/o interacción con su entorno molecular. A diferencia de otros derivados de tetrapirrol, como las porfirinas y las ftalocianinas, cuya producción necesita rutas de síntesis y purificación complicadas

⁵⁵ SREEJA S., & BALA Pesala. Co-sensitization aided efficiency enhancement in betanin–chlorophyll solar cell. En: Materials for Renewable and Sustainable Energy. (2018)

⁵⁶ CHANG, H., *et al.* Characterization of Natural Dye Extracted from Wormwood and Purple Cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells. En: Int. J. Photoenergy. 159502. (2013)

⁵⁷ HOSSEINNEZHAD. M., ROUHANI, S. & K. Gharanjig. Extraction and application of natural pigments for fabrication of green dye-sensitized solar cells. En: Opto-electronics Review, (2018)

⁵⁸ PARK, Kyung-Hee., *et al.* Adsorption characteristics of gardenia yellow as natural photosensitizer for dye-sensitized solar cells. En: Dyes and pigments. (2013)

⁵⁹ SINGH A., RANA H. & PNADEY A. Analysis of chlorophylls. En: SANCHES SILVA, Recent advances in natural products analysis. Elsevier Inc, (2020)

y costosas, las clorofilas y sus derivados son compuestos baratos y amigables con el medio ambiente⁶⁰.

La estructura de las clorofilas se forma a partir de un tetrapirrol, cada uno de los pirroles está compuesto por cuatro carbonos y una molécula de nitrógeno; estos pueden generar modificaciones en el estado de oxidación del sistema aromático y pueden estar asociados con diferentes metales de transición. La estructura de la mayoría de las clorofilas consiste en un anillo de cloro con magnesio en el centro y un largo radical hidrofóbico, llamado fitol⁶¹(ver Figura 5). Su estructura aromática con deslocalización de la densidad electrónica y sus dobles enlaces conjugados, permite que los electrones se desplacen a los orbitales moleculares desocupados más bajos, dando paso a la absorción de la luz en la región azul y en la región de la verde a la roja en el espectro⁶²; sin embargo, todas las moléculas de clorofila absorben diferentes longitudes de onda y por defecto la molécula presenta una absorción máxima de 670 nm ⁶³.

Las clorofilas más comunes son la clorofila-a y clorofila-b que presentan un enlace saturado (Figura 6.). La Chl-a está presente en la mayoría de organismos como clave de la fotosíntesis, con excepción de algunos grupos de bacterias; la Chl-b está presente en plantas y algas tipo Chlorophyta y Euglenophyta.

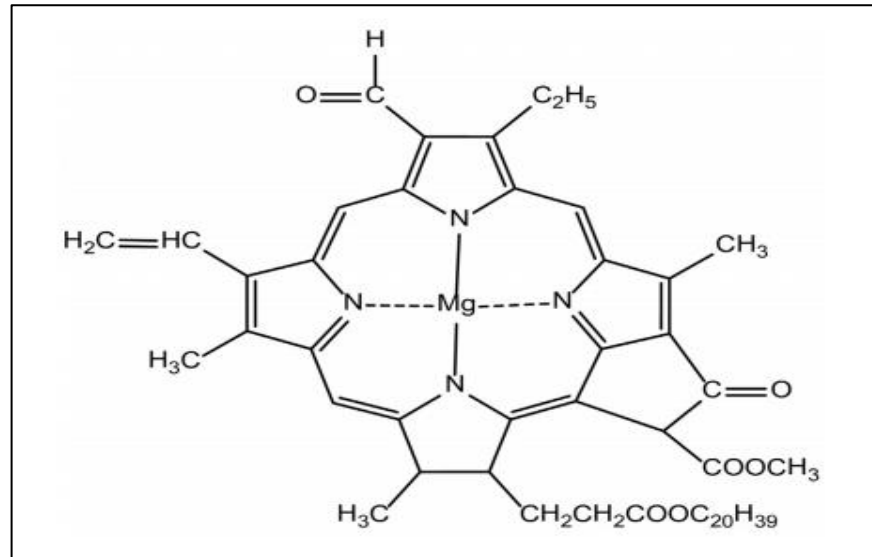
⁶⁰ CALOGERO, Giuseppe., *et al.* Vegetable-based dye-sensitized solar cells. En: Royal Society of Chemistry. (2015)

⁶¹ HIDAYAH JAAFAR. Op. cit. p. 700

⁶² ROCA M., CHEN k. PÉREZ A. Chlorophylls. En: Handbook on natural pigments in food and beverages. Elsevier Ltd (2016)

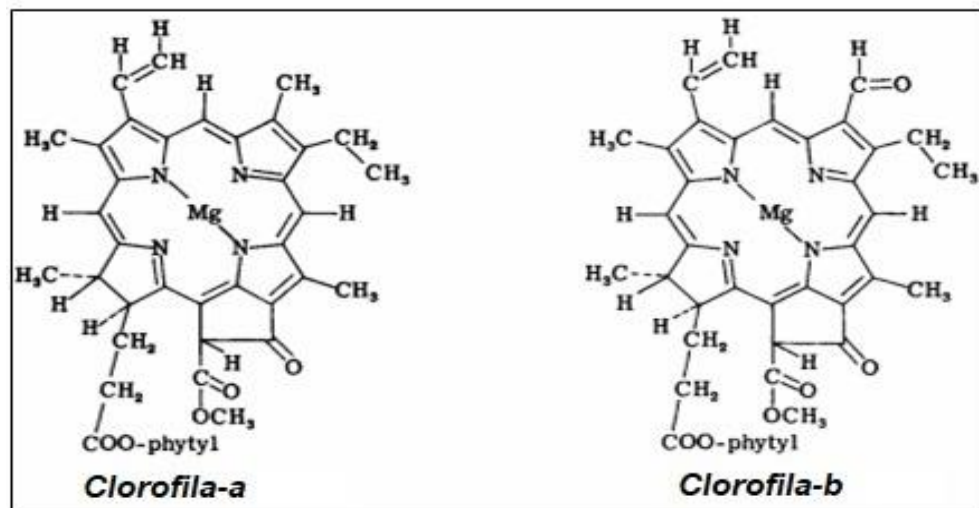
⁶³ AMAO, Yutaka *et al.* Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized TiO₂ film electrode. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. (2004)

Figura 5. Estructura química de la clorofila



Fuente: AL-ALWANI, M.A.M., *et al.*, Application of dyes extracted from *Alternanthera dentata* leaves and *Musa acuminata* bracts as natural. En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. (2017). [Consultado el 20 de junio del 2020] Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.018>

Figura 6. Estructura química de Chl-a y Chl-b



Fuente: ARNOFF S. The Chlorophylls—An Introductory Survey. En: *The Chlorophylls*. (1966) [Consultado el 20 de junio del 2020] Disponible en: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-12536-6>

La estructura de la chl-a es similar a la estructura general de la clorofila, sin embargo, no contiene el grupo carboxilo en uno de sus radicales, en su lugar hay un metilo, el cual será poco eficiente en la inyección de electrones al ser utilizado como sensibilizador⁶⁴; por su parte la chl-b se caracteriza por presentar un grupo carbonilo en uno de sus radicales. Es importante anotar que la Chl-a y Chl-b permiten la deslocalización de los orbitales favoreciendo la aplicación de sensibilización. Chl-a tiene una fuerte absorción entre 430 nm y 665 nm, mientras que Chl-b tiene absorción entre 425 nm y 655 nm⁶⁵.

Debido a que uno de los papeles importantes de los fotosensibilizadores es absorber la luz y posterior a esto inyectar electrones en el semiconductor, es importante tener en cuenta el espectro de absorción del sustrato a implementar, buscando que los sensibilizadores tengan la capacidad de captar luz en un rango amplio de longitudes de onda, ya sea de forma individual o con mezcla de colorantes.

Dependiendo del tipo de clorofila considerada la molécula absorbe luz roja, azul o violeta del espectro de la radiación solar y refleja luz verde. La radiación solar es parte del espectro electromagnético entre 250-2500 nm. El espectro solar en la superficie de la tierra puede ser dividido aproximadamente en tres regiones principales:

1. Ultravioleta (<400 nm), 3-5%
2. Visible (400-700 nm), 42-43%
3. Infrarrojo cercano (700-2500 nm), 52-55%

Visible e infrarrojo cercano (especialmente por debajo de 920 nm) son el componente principal de la radiación solar. En consecuencia, para que un proceso fotocatalítico pueda absorber fotones solares en estas regiones, es decir, 400-920 nm, debe ser maximizado⁶⁶.

A medida que aumenta la longitud de onda, disminuye la frecuencia del fotón y, por lo tanto, su energía. Siendo así, la luz UV tiene mayor energía que la luz roja. Por lo tanto, un material que absorba la luz morada implica transiciones electrónicas de mayores energías. Si el material absorbe el color violeta, va a reflejar un color amarillo verdoso, lo cual significa que sus electrones realizan transiciones muy energéticas; mientras que, si el material absorbe el color rojo, de menor energía, refleja un color verde azulado. Cuando un átomo es muy estable, por lo general presenta estados electrónicos muy distantes en energía y, por lo tanto, necesitará absorber fotones de mayor energía para permitir transiciones electrónicas.

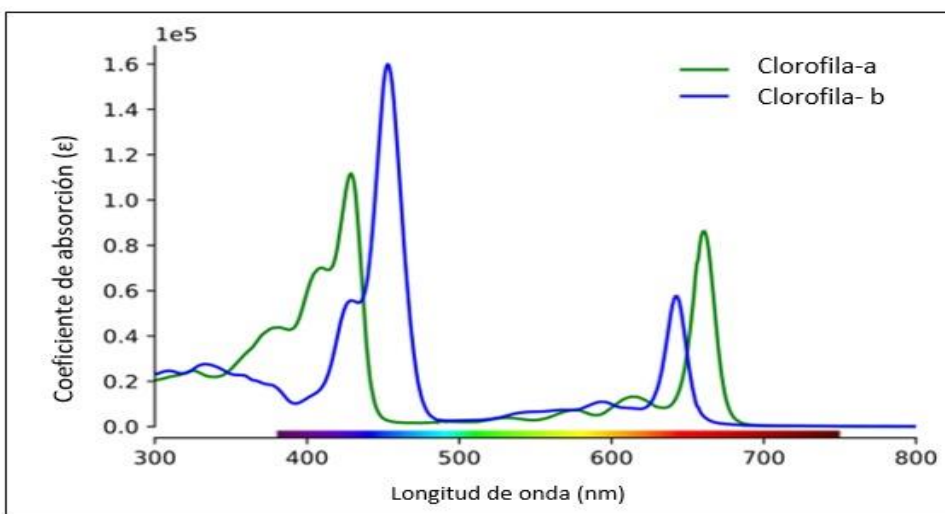
⁶⁴ AMAO, Yutaka. Op. cit. p. 47

⁶⁵ MUHAMMAD, Op. cit. p.

⁶⁶ HOSSEINNEZHAD, M., *et al.* Stadler, Dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers: A green view from Iran, Journal of Alloys and Compounds (2020). p. 28

Como se aprecia en la Gráfica 2, la línea verde corresponde al espectro de absorción de Chl-a, mientras que la línea azul corresponde a la Chl-b. Primeramente, debe compararse las bandas donde las absorptividades molares son mayores; en este caso, las que se hallan a la izquierda, entre los 400 y 500 nm. La Chl-a absorbe intensamente los colores morados, mientras que la Chl-b lo hace con el color azul. Al absorber la Chl-b alrededor de los 460 nm, se refleja el color amarillo. Por otro lado, absorbe también intensamente cerca de los 650 nm, la luz anaranjada, lo cual significa que exhibe el color azul. Si el color amarillo y azul se mezclan, el resultado será el reflejo del color verde. En el caso de Chl-a, absorbe color violeta azulado y, además, una luz roja cerca a los 660 nm. Por lo tanto, exhibe un color verde “suavizado” por el amarillo⁶⁷.

Gráfica 2. Espectro de absorción Chl-a y Chl-b



Fuente: HELFRICH, Serge. Espectro de absorción: absorción atómica, visible y en moléculas. [en línea] Lifeder.com [consultado 12 junio 2020] Disponible en: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>

La fácil obtención de los sustratos tipo clorofila ha convertido a estos colorantes en candidatos para sustituir o evitar métodos costosos y complicados de extracción; sin embargo, se ha buscado y se continúa buscando la manera de mejorar el anclaje de este tipo de moléculas con las nanopartículas de TiO₂ sintetizando moléculas similares a la clorofila y sus derivados, alterando su comportamiento y características, buscando siempre la mejora del proceso fotocatalítico basándose en los procedimientos de la naturaleza.

⁶⁷ BOLIVAR, Gabriel. [12 junio, 2020] Espectro de absorción: absorción atómica, visible y en moléculas. [en línea]. Disponible en: <https://www.lifeder.com/espectro-de-absorcion/>

Por esta razón se han encontrado una variedad de artículos donde se extrae la clorofila de diferentes plantas y con diferentes solventes, con la finalidad de comparar la eficiencia de absorción, entre otros factores que afectan su rendimiento.

Como se mencionó anteriormente en una de las primeras investigaciones que hacen uso de clorofila como sensibilizantes fue desarrollada en 1993 por Kay y Grätzel⁶⁸, quienes publicaron un estudio exhaustivo sobre electrodos coloidales de TiO₂ fotosensibilizados con clorofilas y derivados relacionados, donde la presencia de grupos alquilo en lugar de grupos carboxilo o hidroxilo demostró que las clorofilas no pueden unirse de manera eficiente con la superficie nanoporosa del TiO₂. Debido a estos efectos, solo los sensibilizadores de clorofila que llevan grupos carboxílicos directamente conjugados a electrones π del cromóforo podrían exhibir una inyección de electrones efectiva en el semiconductor TiO₂⁶⁹.

Los sustratos tipo clorofila de origen sintético han sido investigados e implementados en procesos fotocatalíticos, tanto para la fabricación de celdas solares como para procesos de fotodegradación. Algunos de los sustratos de origen sintético usados y reportados en trabajos de investigación derivados de la clorofila son: Clorina-e⁶⁷⁰, Clorin-2⁷¹, tetra (4-carboxifenil), porfirina (TCPP)⁷², clorofilas de Zinc⁷³, derivados de Chl-a⁷⁴ y derivados de clorofila carboxilada⁷⁵, entre otros. Estos tintes han demostrado ser prometedores en estos procesos debido a su flexibilidad molecular y estabilidad química.

Las investigaciones en procesos fotocatalíticos también han presentado una gran inclinación hacia los tintes naturales debido a sus simples y rentables métodos de extracción, como es el caso de la extracción de la clorofila. Como esta posee propiedades relevantes de absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético, se espera su implementación como una potencial herramienta en procesos de sensibilización.

⁶⁸ A. Kay and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, (1993), 97, 6272–6277

⁶⁹ X.-F. Wang and H. Tamiaki, *Energy Environ. Sci.*, (2010), 3, 94–106.

⁷⁰ AMAO, Yutaka., *et al.* Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized TiO₂ film electrode. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2004).

⁷¹ WANG, Xiao-Feng., *et al.* TiO₂- and ZnO-based solar cells using a chlorophyll a derivative sensitizer for light-harvesting and energy conversion. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2010)

⁷² WANG, Huigang. *et al.* The visible light degradation activity and the photocatalytic mechanism of tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin sensitized TiO₂. En: *Materials Research Bulletin*. (2014)

⁷³ ERTEN-ELA, Sule. *et al.* Synthesis of zinc chlorophyll materials for dye-sensitized solar cell applications. En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2015).

⁷⁴ WANG, Xiao-Feng., *et al.* Chlorophyll-a Derivatives with Various Hydrocarbon Ester Groups for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Static and Ultrafast Evaluations on Electron Injection and Charge Collection Processes. En: *Langmuir Article*. (2010)

⁷⁵ TAMIAKI, Hitoshi., *et al.* Synthesis of carboxylated chlorophyll derivatives and their activities in dye-sensitized solar cells. En: *Tetrahedron*. (2018)

Como se mencionó anteriormente, la falta de grupos carboxilo e hidroxilo en la estructura química de la clorofila hace que su rendimiento como fotosensibilizador individual sea bajo en comparación con otros colorantes. Por esta razón, para aumentar las propiedades de absorción del colorante y la inyección de electrones a la BC del semiconductor, se busca mejorar las capacidades fotocatalíticas combinándolo con otros colorantes que presenten diferentes picos en el espectro electromagnético o recubriendo la molécula mediante la adición de otras sustancias para evitar su desnaturalización pronta en los procesos fotocatalíticos y mejorar su estabilidad.

Un ejemplo de esto se describe en el trabajo desarrollado en el año 2008 por LIU Bao-Qi., *et al.*⁷⁶ mediante un modelo de celdas mesoporosas de TiO₂ sensibilizadas con dos pigmentos fotosintéticos. En este trabajo se hizo uso de clorofila extraída de hojas frescas de *Chinar* y xantofila extraída de pétalos de crisantemo amarillo, logrando una eficiencia de 0.55% por parte de la clorofila pura y 2.22% en el caso de la xantofila; con la mezcla de ambos pigmentos se logró una eficiencia de 3.19%, mostrando un efecto sinérgico en la transferencia de energía de la celda solar.

Como se evidencia, la clorofila utilizada como sensibilizador en los procesos fotocatalíticos, tanto de origen natural como sintético, ha sido aceptada por varios autores, pues su estructura presenta ventajas en la captación de luz, y la naturaleza ha sido una fuente de inspiración para tecnologías innovadoras

⁷⁶ LIU, Bao-Qi., *et al.* The synergistic effect of two photosynthetic pigments in dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells. En: *Dyes and Pigments*. (2008).

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se presenta una comparación entre los colorantes de origen sintético y los colorantes de origen natural, para lo cual se analizan varios parámetros, como problemas ambientales, problemas de estabilidad, métodos de obtención, entre otros. Luego se efectúa un análisis comparativo basado en diferentes eficiencias y porcentajes de degradación reportadas en trabajos de investigación que hacen uso del colorante tipo clorofila extraído de diferentes fuentes u obtenido mediante síntesis orgánica para la implementación en procesos fotocatalíticos.

3.1 DIFERENCIAS ENTRE SENSIBILIZANTES NATURALES Y SINTÉTICOS TIPO CLOROFILA

Hasta la fecha varios tintes han sido estudiados como fotosensibilizadores; inicialmente los investigadores utilizaron los tintes a base de rutenio como N3, N-719 y N-749 y posteriormente recurrieron a los colorantes a base de porfirina, ftalocianinas, y clorinas como la Clorina-e6, siendo esta última un derivado frecuente de la Chl-a. Los colorantes naturales, por otro lado, han despertado un gran interés como una potencial alternativa frente a los colorantes sintéticos. Varios tintes naturales han sido estudiados como las antocianinas, betalaínas, caroteno, antraquinona y clorofila.

El sensibilizador sintético y natural se puede comparar con base en varios parámetros como el costo de obtención, problemas ambientales, problemas de estabilidad, máxima absorbancia, eficiencia o rendimiento en el proceso fotocatalítico, disponibilidad de los recursos y el método de obtención⁷⁷, como se observa en la Tabla 2. Los sensibilizadores sintéticos presentan un método de obtención de síntesis compleja, mientras que los sensibilizadores naturales se preparan a partir de flores, hojas y raíces, etc. utilizando un proceso simple de extracción de etanol, metanol o agua; por lo tanto, son menos costosos en comparación con los colorantes sintéticos⁷⁸.

⁷⁷ RICHHARIYA, Op, cit., p. 706

⁷⁸ *Ibíd.*, p. 709

Tabla 2. Comparación entre colorantes sintéticos y colorantes naturales

PARÁMETRO	SENSIBILIZADOR	
	TINTE SINTÉTICO	TINTE NATURAL
COSTO	Costos altos debido a sus procedimientos de obtención	Recurso extraído de plantas, flores, frutas y raíces. Esto resulta a bajo costo.
EFEECTO AMBIENTAL	Efectos negativos en el medio ambiente debido a que son sustancias recalcitrantes.	Inofensivos para el medio ambiente.
ESTABILIDAD QUÍMICA	Degradación lenta en presencia de luz visible, por lo tanto, tiempo largo de vida.	La degradación con tintes naturales en presencia de luz visible presenta problemas de estabilidad.
ESTABILIDAD TÉRMICA	Estabilidad térmica pobre.	Presentan mejor estabilidad térmica hasta temperaturas específicas según sustrato.
ABSORCIÓN EN ESPECTRO SOLAR	Absorción de hasta 800 nm dentro de la región visible.	Absorción en un amplio rango de la región visible (400–700 nm) del espectro solar.
RENDIMIENTO EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS	Los colorantes sintéticos han mostrado rendimientos más altos frente a los colorantes naturales.	La eficiencia de los colorantes naturales en la sensibilización presenta menores rendimientos frente a los colorantes sintéticos.
DISPONIBILIDAD	Materiales más escasos, no disponibles en periodos largo.	Recurso natural abundantemente disponible

Tabla 2. (Continuación)

PARÁMETRO	SENSIBILIZADOR	
	SINTÉTICO	NATURAL
PROCESO DE OBTENCIÓN	Síntesis de ruta compleja basada en procedimientos de pasos múltiples, tediosos y procesos de purificación.	Procesos simples de extracción por solvente.
ANCLAJE AL SEMICONDUCTOR	Estructura molecular con grupos típicos de anclaje mostrando una unión eficiente con el semiconductor	Anclaje pobre al semiconductor por falta de grupos típicos de unión en la estructura molecular.

Fuente: elaboración propia basada en: RICHHARIYA, Geetam., *et al.* Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. p. 709. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.198>.

Dentro de las diferencias presentadas respecto a colorantes naturales y sintéticos es importante tener en cuenta los métodos de obtención ya que estos abarcan diferentes parámetros significativos como son el costo del proceso y los efectos que este presentará en el medio ambiente.

3.1.1 Procedimientos de obtención de colorantes de origen natural. Algunas de las principales ventajas de los tintes de origen natural son el bajo costo, la no toxicidad y su extracción fácil⁷⁹. Los métodos de obtención de los colorantes naturales requieren de un solvente de extracción; se han desarrollado investigaciones en las que se emplean varios solventes para extraer clorofila, sin embargo, los mejores reportes de eficiencias se han logrado mediante el uso del etanol, debido a que es un solvente orgánico polar y presenta una mayor capacidad de extracción. La concentración de la solución de los colorantes extraídos depende en gran medida de la naturaleza del disolvente además de las condiciones de extracción, logrando mejores concentraciones del extracto a temperaturas altas y medios ácidos⁸⁰.

⁷⁹ HIDAYAH JAAFAR, Op. cit., p. 702.

⁸⁰ AL-ALWANI, Mahmoud., *et al.*, Application of dyes extracted from *Alternanthera dentata* leaves and *Musa acuminata* bracts as natural. En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. (2017).

En la Tabla 3. se puede observar los métodos de extracción de colorante tipo clorofila de algunas plantas, reiterando el uso del etanol como disolvente principal. Algunas frutas, raíces u hojas se preparan triturando los frutos y luego filtrando el residuo sólido sin más modificaciones, mientras que, en otros, los valores de pH se han ajustado mediante la adición de ácidos y/o co-adsorbentes debido a que las soluciones alcalinas afectan negativamente el proceso.

Un ejemplo de método de obtención de extracto de espinaca y comúnmente realizado es el reportado por SYAFINAR, R., *et al.*⁸¹, en el que se extrae el pigmento de la clorofila, “usando un ultrasónico en forma líquida, en el cual inicialmente se trituran 5 g de espinacas usando mortero en un tamaño pequeño. Se añaden 10 ml de etanol a las espinacas y se colocan en el limpiador ultrasónico durante 15 minutos con una frecuencia de 37 Hz. Después de eso, se ingresaron los solventes a una máquina centrífuga durante 25 minutos con 2500 rpm, obteniendo finalmente el extracto de clorofila”. Dicho lo anterior, se evidencia que el proceso no presenta múltiples pasos, además de hacer uso de un solo componente químico que no genera toxicidad al medio ambiente.

Tabla 3. Fuentes y métodos de extracción de algunos colorantes de sustrato tipo clorofila

FUENTE (PLANTA)	λ_{MAX} (nm)	CLASE DE ESTRUCTURA	MÉTODO DE EXTRACCIÓN DEL COLORANTE
Algas pardas	675	Clorofila	Secado, extracción con disolvente (etanol)
Kelp o Laminariales	460	Clorofila	Secado, extracción con disolvente (etanol), filtración, evaporación.
Perejil	666	Clorofila	Secado, extracción con disolvente (etanol) filtración

Fuente: 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. p. 703. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.118>

En la Tabla 4 se evidencia que el rango de absorción del pigmento de clorofila extraído con agua es más amplio en comparación con el pigmento extraído con

⁸¹ SYAFINAR, R., *et al.* Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). En: Energy Procedia. (2015)

etanol. Sin embargo, el mejor coeficiente de absorción es manifestado por el pigmento obtenido mediante el solvente etanólico. Posiblemente esto sucede pues el agua es un compuesto polar y, al ser utilizada como disolvente, permite extraer a la vez otro tipo de compuestos (p. ej. carbohidratos), los cuales pueden ser causantes de las variaciones del rango de absorción, presentando posibles desventajas como formación de hongos o descomposición del pigmento posteriormente⁸².

Tabla 4. Energía fotónica y coeficiente de absorción del pigmento de espinaca extraído con agua y etanol

Pigmento	Solvente de extracción	Pico de absorbancia (nm)	Rango de absorbancia (nm)	Band Gap (eV)	Coefficiente de absorción (a)
Espinaca	Etanol	660	450-700	1.88	1.64
	Agua	680	400-720	1.83	1.59

FUENTE: SYAFINAR, R., *et al.* Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). En: Energy Procedia. p. 901. Disponible en: doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.584

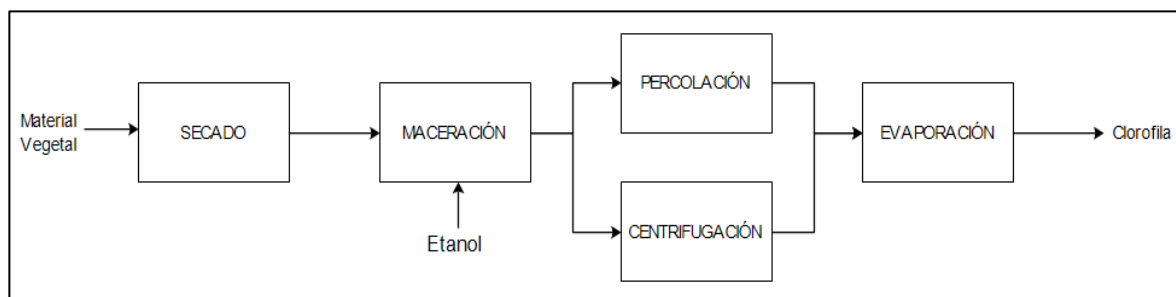
La extracción tradicional del pigmento generalmente se lleva a cabo en la oscuridad durante tiempos que van desde horas hasta semanas para evitar la exposición a la luz y aumentar la eficiencia de extracción; así mismo, para evitar la fotodegradación de los compuestos sensibles a la luz. Para ilustrar mejor este proceso, se presenta el trabajo de investigación publicado en el presente año por parte de JOSHUA, J Samuel y FK, Yam⁸³, en el cual la preparación de tintes naturales utilizados fueron sonicados durante 10 minutos, en condiciones de poca luz para evitar la oxidación prematura de estos compuestos. La exposición prolongada a disolventes y oxígeno disuelto también puede provocar la degradación del tinte, por lo que es de primordial importancia aumentar la velocidad de difusión.

La extracción del pigmento de la clorofila con método convencional haciendo uso de un disolvente es relativamente sencillo, el cual consta generalmente de 4 pasos principales, secado, maceración, percolación o centrifugación y evaporación, para ilustrar mejor esto en la Figura 7. se presenta un proceso común de extracción de este pigmento y cada una de sus fases.

⁸² IPN UPIIG. Extracción líquido-líquido: Introducción extracción líquido-líquido. [en línea]

⁸³ SAMUEL, Joshua., Op. cit., p. 2.

Figura 7. Diagrama de bloques de la extracción de la clorofila por método convencional



Fuente: elaboración propia. Con base en Protocolo general de productos naturales. COY BARRERA, Carlos Andrés. Facultad de Ciencias Básicas y Aplicadas.

Secado: El proceso de secado puede llevarse a cabo mediante un horno de secado o secado natural al sol, este proceso puede durar desde 2 horas⁸⁴ hasta 4 semanas⁸⁵, dependiendo el método a utilizar.

Maceración: Este proceso generalmente se lleva a cabo con ayuda de un mortero, en algunas ocasiones cortan las hojas en trozos pequeños; en este paso se adiciona el solvente de extracción, se debe tener en cuenta como propiedades físico-químicas la polaridad del solvente para aumentar la capacidad de extracción y que presente un pH ácido. Se mantiene sin exposición a la luz solar directa en periodos reportados de 50 minutos⁸⁶ a 24 horas⁸⁷ para mantener la estabilidad del pigmento.

Las impurezas del extracto se pueden filtrar mediante percolación, centrifugación o hacer uso de las dos.

Percolación: Se hace uso de un material poroso para filtrar las impurezas del extracto⁸⁸

Centrifugación: Es un paso muy utilizado para separar las capas de la solución de diferentes densidades por medio de la fuerza giratoria, generalmente el sobrenadante se centrifuga nuevamente para obtener un mayor grado de pureza⁸⁹.

⁸⁴ KABIR, F., Op. cit. p. 2

⁸⁵ SANJAY, P., *et al.* Performance of TiO₂ based dye-sensitized solar cells fabricated with dye extracted from leaves of Peltophorum pterocarpum and Acalypha amentacea as sensitizer. En: *Materials Letters*. (2018).

⁸⁶ WANG., Op. cit. p. 312

⁸⁷ KABIR, F., Op. cit. p. 2

⁸⁸ *Ibíd.*, p. 2

⁸⁹ JOSHI, Meenal., *et al.* Chlorophyll-based photocatalysts and their evaluations for methyl orange photoreduction. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2009)

Evaporación: para mejorar la concentración del tinte, se puede usar la evaporación del solvente, generalmente a través de secadores rotativos o mediante procesos de liofilización⁹⁰.

El método tradicional de extracción por solvente, a menudo requiere mucho tiempo, debido a que la transferencia de masa o velocidad de difusión de los pigmentos de las partes sólidas de las plantas a los solventes líquidos, conocidos como lixiviación, es lenta; por lo tanto, existen técnicas novedosas que podrían aumentar el rendimiento y la calidad del tinte extraído⁹¹.

A continuación, se presentan tres métodos publicados por HOSSEINNEZHAD, Mozghan., *et al*⁹². para aumentar la eficiencia de extracción y purificación del tinte:

Primer método. El aumento de la temperatura y la disminución del pH eleva la velocidad de difusión y la eficiencia de extracción.

Segundo método. El uso de ultrasonidos en el proceso de la extracción incrementa la velocidad de difusión de los pigmentos.

Tercer método. Aplicación del proceso de extracción de fluido supercrítico (SFE). Este proceso se ha empleado con éxito para productos naturales, exhibiendo una mayor tasa de transferencia de masa, lo que hace que el proceso de extracción sea más rápido. La temperatura relativamente baja (es decir, 31.2 ° C, supercrítica del CO₂) y la naturaleza inerte de los fluidos usados, hacen que el SFE sea más atractivo para la extracción de pigmentos naturales. Además, SFE puede combinarse con ultrasonidos para aumentar aún más la eficiencia de extracción y disminuir el tiempo del proceso de extracción.

La principal característica y ventaja de los fluidos supercríticos es que poseen una baja viscosidad y alta difusividad; esta primera permite que el fluido supercrítico tenga una gran facilidad de transporte y de velocidad de transferencia de masa, la segunda, permite una mejor penetración en las matrices sólidas. Este método de extracción puede ser tan completo como el método de extracción con disolvente líquido, pero en un menor tiempo. Otra propiedad de los fluidos supercríticos es la posibilidad de modificar la presión y la temperatura para aumentar la selectividad⁹³.

⁹⁰ HOSSEINNEZHAD, Mozghan., *et al*. Dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers: A green view from Iran, *Journal of Alloys and Compounds* (2020).

⁹¹ HOSSEINNEZHAD., *Op. cit.*, p. 22.

⁹² HOSSEINNEZHAD., *Op cit.*, p. 22-23.

⁹³ FERNÁNDEZ GARCÍA, Isabel. Aplicaciones de la Técnica Extracción con Fluidos Supercríticos en Química Bioinorgánica. Máster en química avanzada aplicada. (2012)., p. 8.

El fluido supercrítico más utilizado es el CO₂. Sus principales ventajas son las siguientes⁹⁴:

- Parámetros críticos accesibles ($T_{\text{crítica}} = 31^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{crítica}} = 73 \text{ atm}$)
- Baja toxicidad
- No es inflamable
- Es bastante inerte desde el punto de vista químico
- Se encuentra en estado gaseoso a temperatura ambiente y presión atmosférica

La principal desventaja del CO₂ supercrítico es su carácter no polar, lo que hace que pueda no ser adecuado para extraer analitos polares, como es el caso de la clorofila. Sin embargo, esta limitación se supera mediante la adición de pequeñas cantidades de un disolvente orgánico polar llamado modificador o codisolvente⁹⁵.

La instrumentación necesaria para realizar la extracción con fluido supercrítico, consiste básicamente, en un sistema de extracción que es una bomba de alta presión y una celda de extracción, una zona en la que se produce a descompresión del fluido (restringidor), y por último, un sistema adecuado de colección de los analitos⁹⁶. Todos los procesos de extracción con fluido super crítico (FSE) de sólidos consisten en dos etapas: la extracción y la separación del extracto del disolvente. En la extracción, el CO₂ supercrítico fluye a través del sólido y disuelve los componentes extraíbles. El disolvente cargado con el extracto se evacúa del extractor y se alimenta al separador, donde se reduce la presión de manera que el soluto no es soluble y precipita. Es importante que la materia prima presente un tamaño de partícula uniforme, esto se puede lograr mediante la molienda, y así aumentar la tasa de extracción⁹⁷.

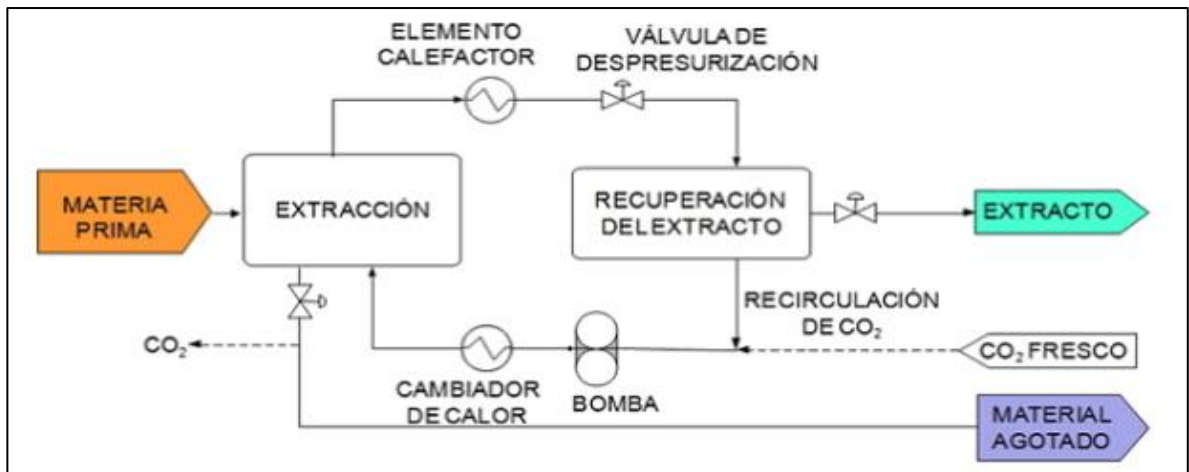
⁹⁴ *Ibíd.*, p. 9.

⁹⁵ *Ibíd.*, p. 9.

⁹⁶ *Ibíd.*, p. 9.

⁹⁷ CALVO GARRIDO, Lourdes. Extracción mediante CO₂ supercrítico. Universidad Complutense de Madrid. [imagen]. Oficina de transferencia de resultados de investigación (OTRI).

Figura 8. Esquema de un proceso de extracción con CO₂ supercrítico con recuperación del extracto por reducción en la presión.



Fuente: CALVO GARRIDO, Lourdes. Extracción mediante CO₂ supercrítico. Universidad Complutense de Madrid. [en línea]. Oficina de transferencia de resultados de investigación (OTRI). [Consultado 8 agosto 2020]. Disponible en: <https://www.ucm.es/otri/complutransfer-extraccion-mediante-co2-supercritico>.

Unas de las condiciones de operación más adecuadas reportadas por SÁNCHEZ-MACÍAS, M.D., et al, en el proceso de extracción de la clorofila con CO₂ supercrítico se obtiene cuando se trabaja a 400 bar y 60°C⁹⁸ o a 60°C y 500 bar⁹⁹. No es aconsejable aumentar la temperatura más allá de este punto ya que puede producirse una degradación térmica de los extractos resultantes.

Es conveniente tener en cuenta los tres métodos de extracción y purificación ya mencionados, particularmente por la pureza del pigmento, teniendo en cuenta que influye directamente en la eficiencia del proceso fotocatalítico; de igual forma, disminuir el proceso de extracción conlleva una ventaja relacionada con la optimización de este. Los métodos convencionales para la extracción de clorofilas requieren con frecuencia más de un paso de extracción, presentando así un tiempo prolongado en el procedimiento, como se observó anteriormente el proceso SFE usando el CO₂ supercrítico es beneficioso para añadir calidad al pigmento, además de no requerir un calentamiento excesivo debido a la temperatura supercrítica del

⁹⁸ SÁNCHEZ-MACÍAS, M.D., et al. Supercritical fluid extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Synechococcus* sp. En: *The journal of Supercritical fluids*. (2007)

⁹⁹ SÁNCHEZ-MACÍAS, M.D., et al. Comparison of supercritical fluid and ultrasound-assisted extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Dunaliella salina*. (2009)

CO₂, esto favorece a los compuestos que se alteren con facilidad por el calor, como es el caso específico de la clorofila.

Sin embargo, la mayoría de los trabajos de investigación en los que se extrae la clorofila para utilizarla como fotosensibilizador emplean el método convencional de extracción por solvente con etanol, esto probablemente a que este tipo de colorantes se encuentran en etapa investigativa y este método es más económico energéticamente que los métodos convencionales.

Por otra parte, los métodos de obtención de pigmentos sintéticos hacen uso de un mayor número de químicos y presentan tiempos de síntesis más largos, generando así más costos al proceso y efectos nocivos al medio ambiente.

3.1.2 Procedimientos de obtención de colorantes de origen sintético. Los métodos de obtención de colorantes sintéticos pueden presentar múltiples procedimientos; una de sus ventajas es la flexibilidad para modificar su estructura molecular mediante síntesis química, según la finalidad y proceso en el que la estructura sea empleada. En la literatura se encuentran diversos métodos para sintetizar moléculas de sustrato tipo clorofila, que muestran diferentes tiempos de proceso, reactivos, número de pasos e incluso métodos de caracterización, todo esto con el fin de mejorar el anclaje al TiO₂ y la estabilidad de la molécula durante el proceso fotocatalítico.

La clorofila como fotosensibilizador no presenta un anclaje lo suficientemente fuerte al semiconductor debido a la carencia de grupos carboxilo e hidroxilo en su estructura molecular; esta es una de las razones principales por las que se ha buscado modificar o sintetizar la molécula. Como se ha dicho, la porfirina es uno de los colorantes sintéticos de sustrato tipo clorofila que ha sido implementado en procesos fotocatalíticos. Uno de estos derivados es la tetra 4 (carboxifenil) porfirina (TCPP) la cual se usó con la finalidad de sensibilizar el TiO₂ modificando sus propiedades de fotorespuesta para degradar MB¹⁰⁰. La síntesis de la molécula consistió inicialmente en añadir 6,0 gr de p hidroxibenzaldehído a 130 ml de solución de ácido propanoico en un matraz de fondo redondo; seguidamente se dejaron caer gotas de pirrol destilado previamente, purificado para evitar su oxidación lentamente a 140°C, indicando que la reacción requiere energía; luego se agitó por 12 horas y después de esto se filtró, por la formación de un sólido. Finalmente se realizó una recrystalización como método de purificación para retirar las impurezas o sustancias inertes, utilizando como disolvente tetrahidrofurano (THF) a fin de obtener la porfirina (TCPP) sintética.

En cuanto al proceso de síntesis de TCPP, se observa un método relativamente sencillo basado en 3 pasos (mezclar, filtrar y recrystalizar), haciendo uso de pocos

¹⁰⁰ WANG, Huigang *et al.* The visible light degradation activity and the photocatalytic mechanism of tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin sensitized TiO₂. En: Materials Research Bulletin (2014)

reactivos químicos y con un tiempo de proceso de 12 horas, lo cual se considera eficiente en síntesis orgánicas e indica que sería posible obtener el compuesto en 1 o 2 días aproximadamente. Sin embargo, se hace uso del THF, aunque este se considera como un reactivo tóxico, probablemente cancerígeno y sus vapores pueden formar con el aire una mezcla explosiva (p. ej: peróxidos explosivos) (Ver anexo A)¹⁰¹; el pirrol también es considerado un componente químico tóxico, aunque es biodegradable (Ver anexo B)¹⁰².

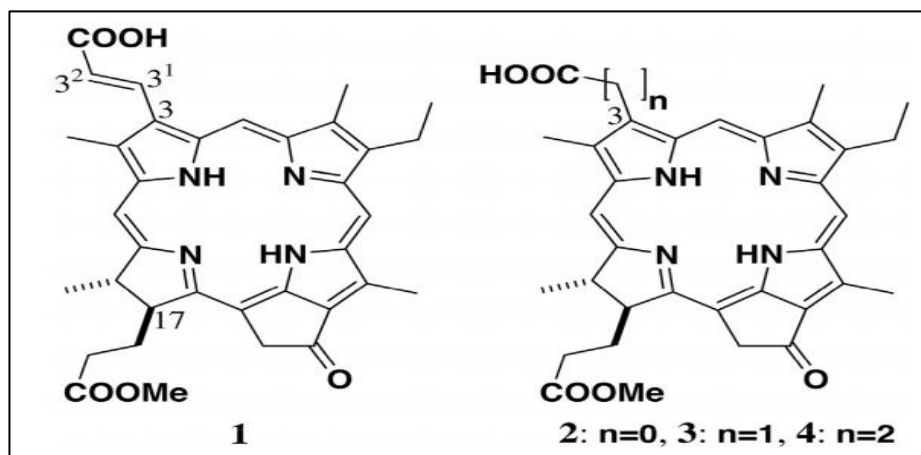
Con base en anterior, es importante mencionar que existen métodos de síntesis más extensos y con uso de un mayor número de reactivos químicos que finalmente generarán un mayor impacto en el medio ambiente como residuos. Pongamos por caso las diferentes rutas de síntesis de la clorofila carboxilada como sensibilizante planteadas por TAMIAKI, Hitoshi., *et al.*¹⁰³, en la que se modifica la estructura con el fin de aumentar las propiedades fotocatalíticas. Se ha variado el derivado de Chl-a que lleva un grupo carboxilo en la posición 3 (Fig. 9, derecha) tras la inserción de un grupo etenilo entre el grupo carboxilo y la posición 3 de la estructura (Fig. 9, izquierda), para obtener Metilo (E)-3²-carboxi-pirofeofórbido-a, denominado (**1**).

¹⁰¹ MERCK. Ficha de datos de de seguridad de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1907/2006. Tetrahidrofurano (THF). Fecha de revisión 22.05.2020. p. 13.

¹⁰² MERCK. Ficha de datos de de seguridad de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1907/2006. Pirrol. Fecha de revisión 07.09.2018

¹⁰³ TAMIAKI, Hitoshi., *et al.* Synthesis of carboxylated chlorophyll derivatives and their activities in dye-sensitized solar cells. En: Tetrahedron. (2018)

Figura 9. Estructura molecular de los derivados de la Chl-a que llevan un grupo carboxilo en el sustituyente 3.



Fuente: TAMIAKI, Hitoshi., *et al.* Synthesis of carboxylated chlorophyll derivatives and their activities in dye-sensitized solar cells. En: *Tetrahedron*. 2018. p. 4079. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.06.017>

Una de las varias rutas sintéticas para llegar a (1), parte del Metil pirofeórbido-d (5H₂) que posee un grupo formilo en la posición 3; se hizo reaccionar con acetato de terc-butilo (trifenilfosforanilideno) en tolueno a reflujo [paso (i) en Fig, 10]. El aducto olefínico 6H₂ se trató con ácido trifluoroacético (TFA) [paso (ii) en Fig. 10] para dar el compuesto deseado (1).

El tipo de estructura de la molécula (1) partiendo la estructura 5H₂ mejorará considerablemente el anclaje a la superficie del semiconductor debido al grupo carboxilo disponible en su estructura. Hay que mencionar, además, que en esta ruta se hace uso de varios compuestos químicos, aunque algunos de estos son contaminantes, como es el caso del acetato de terc-butilo, cuyos vapores pueden formar una mezcla explosiva en el aire y contaminan ligeramente el agua¹⁰⁴ (Ver Anexo C). El TFA, por su parte, es un compuesto ampliamente usado en síntesis orgánica como disolvente, catalizador y reactivo, debido a que con su ayuda deben realizarse muchas transformaciones químicas¹⁰⁵. Además, es denominado como no intrínsecamente biodegradable, peligroso para el agua potable y su descarga en el ambiente debe ser evitada, ya que a largo plazo puede causar impactos sobre el medio ambiente acuático¹⁰⁶ (Ver anexo D), por lo cual presenta una perspectiva

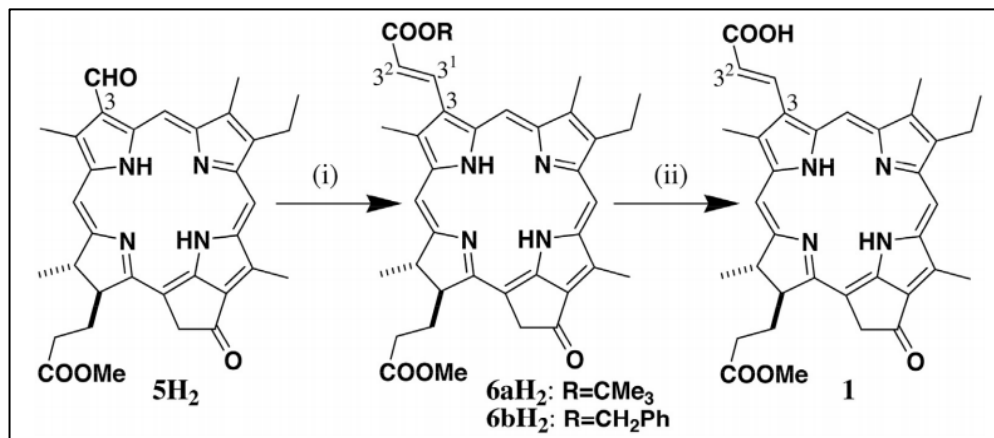
¹⁰⁴ MERCK. Ficha de datos de seguridad de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1907/2006. Acetato de terc-butilo. Fecha de revisión 24.08.2018

¹⁰⁵ LÓPEZ, Simón y SALAZAR, José. Trifluoroacetic Acid: Uses and Recent Applications in Organic Synthesis. En: *FLUOR 8191*. (2013). p. 2.

¹⁰⁶ MERCK. Ficha de datos de seguridad de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006. Ácido trifluoroacético para síntesis. Fecha de revisión 07.12.2012

negativa sobre el efecto de las rutas sintéticas con los residuos que estas generan y su efecto en el medio ambiente. La cantidad de pasos o rutas de las síntesis está directamente relacionada con la cantidad de los residuos que se generan, es decir, a mayor número de pasos que presente la síntesis, mayores son las probabilidades de generar un impacto negativo sobre el medio ambiente.

Figura 10. Síntesis de Metilo (E)-32-carboxi-pirofeofórbido-a (1) a partir de Metil pirofeofórbido-d (5H2)

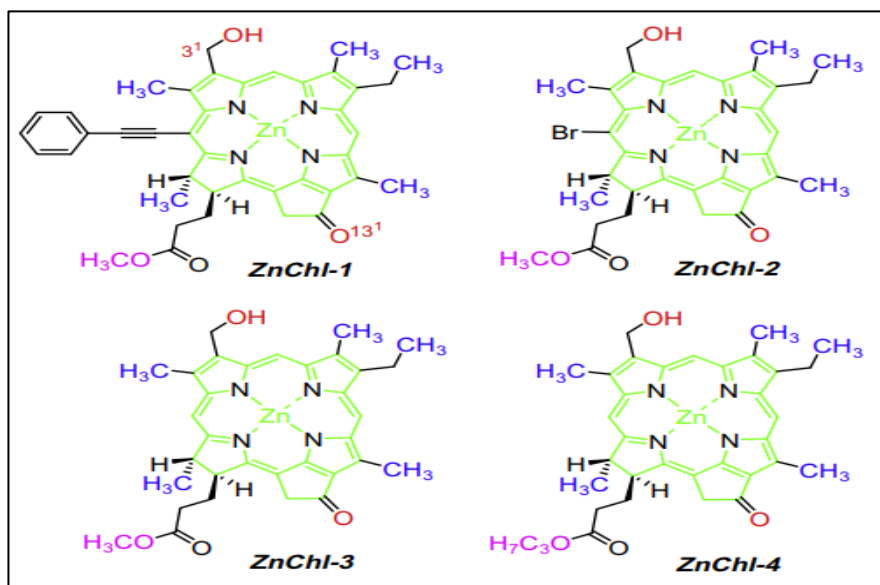


Fuente: TAMIAKI, Hitoshi., *et al.* Synthesis of carboxylated chlorophyll derivatives and their activities in dye-sensitized solar cells. En: *Tetrahedron*. 2018. p. 4079. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.06.017>

Aquí cabe señalar el diseño de celdas solares sensibilizadas con colorantes mediante una serie de clorinas de zinc sintetizadas con diferentes sustituyentes (Fig. 11), denominados: zinc metil 3-devinil-3-hidroximetil-20 fenilacetilnilpiroforbida-a (**ZnChl-1**), zinc metil 20-bromo 3-devinil-3-hidroximetilpirofenoforbida-a (**ZnChl-2**), zinc metil 3-devinil-3-hidroximetil se sintetizaron-pirofeofórbido-a (**ZnChl-3**) y zinc propil 3-devinil-3-hidroximetil-pirofeofórbido-a (**ZnChl-4**). Se evaluaron sus rendimientos y se logró la mejor eficiencia con el sensibilizador **ZnChl-2**¹⁰⁷.

¹⁰⁷ ERTEN-ELA., Op. cit., p. 676.

Figura 11. Estructura molecular de los complejos de clorofila-zinc



Fuente: ERTEN-ELA, Sule. Synthesis of zinc chlorophyll materials for dye-sensitized solar cell applications. En: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. (2015).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.026>

Síntesis de Chl-2. La ruta de síntesis inicia “disolviendo 755 mg del compuesto 20-bromo-3-devinil-3-formil pirofenofórbido-a (**3**) en CH₂Cl₂ seco y añadiendo 150 mg de complejo de borano terc-butilamina. Posterior a esto se agitó durante toda la noche a 0°C, la mezcla resultante se lavó con HCL al 5%, H₂O y salmuera. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre Na₂SO₄ y se concentraron al vacío. El producto crudo se purificó por medio de cromatografía en vacío de columna seca, finalmente se obtuvo Chl-2 limpio¹⁰⁸”.

Síntesis de ZnChl-2. Para lograr la molécula ZnChl-2 “se disolvieron 50 mg de Chl-2 en 10 ml de MeOH, después se añade 17.5 mg de Zn(OAc)₂. La solución resultante se calentó a reflujo durante 3.5 horas. Una vez completada la reacción, se añadió NaHCO₃ al 4% y se agitó durante 15 minutos adicionales. La mezcla de reacción se lavó con agua, se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó. El producto se

¹⁰⁸ Ibid., p. 677

cristalizó en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ para proporcionar el complejo de zinc correspondiente como un sólido verde oscuro¹⁰⁹.”

El anterior método de síntesis presenta múltiples pasos para lograr una de las 4 diferentes moléculas, caracterizadas por presentar zinc en el centro de la estructura y diferente sustituyente; el uso de zinc probablemente se debe a que es un metal ácido, lo que indica que es electropositivo, facilitando la unión a los nitrógenos presentes en la estructura química. En la figura 11, la estructura ZnChl-2 tiene un Br en uno de sus radicales, esto hace más estable a la porfirina debido a que es elemento bastante electronegativo, probablemente esta sea una de las razones por la cual esta molécula presenta la mayor eficiencia sobre las otras moléculas. Se hace uso de más compuestos químicos en comparación con las otras rutas de síntesis ya mencionadas, con tiempos de reacción más extensos y residuos probablemente más nocivos hacia el medio ambiente, tales como: el diclorometano (CH_2Cl_2), que es un compuesto químico clasificado en categoría de peligro como cancerígeno (Ver anexo E); el borano terc-butilamina, considerado como fácilmente inflamable, tóxico y corrosivo (Ver anexo F); y el acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), que se encuentra en la categoría de nocivo y peligroso para el medio ambiente, especialmente en organismos acuáticos y genera efectos nocivos duraderos (Ver anexo G).

La síntesis orgánica se caracteriza por obtener productos crudos, como se observa en las rutas anteriores, es decir, que presentan impurezas y debido a esto es conveniente su purificación, la cual se puede llevar a cabo mediante diferentes métodos como la cristalización o cromatografía en vacío de columna. Es conveniente que el disolvente a utilizar durante el proceso de la cristalización disuelva bien las impurezas para que no cristalicen con el producto o que las disuelva para poder separarlas posteriormente por filtración; el disolvente no debe reaccionar con el producto, debe ser poco inflamable, relativamente volátil para secarlo con facilidad y su punto de ebullición debe ser menor al punto de fusión del soluto¹¹⁰.

La purificación del producto también se puede llevar a cabo mediante la cromatografía en vacío de columna seca, método alternativo con capacidad para obtener productos con alto grado de pureza mediante el fraccionamiento inicial de extractos; para estos efectos se carga una mezcla encima de una columna con materiales de relleno seco y luego se eluye con la fase móvil, se aplica vacío por medio de una trompa de agua para secar el disolvente de la columna y obtener el compuesto con un alto porcentaje de pureza¹¹¹.

¹⁰⁹ *Ibíd.*, p. 678.

¹¹⁰ LABORATORIO DE QUÍMICA FACULTAD DE FARMACIA. Cristalización. [en línea]. Disponible en: <http://asignatura.us.es/aaef/Cristalizacion%20.pdf>

¹¹¹ ÁLVAREZ, Néstor. BAGUÉ, Ana. *Tecnología Farmacéutica*. España: Editorial Club Universitario. p. 348 [En línea]

De igual manera es importante emplear métodos de caracterización para conocer la estructura de las moléculas y así poder plantear posibles mecanismos de anclaje del sensibilizante con el semiconductor y analizar las moléculas que presenten los desempeños más altos en los procesos fotocatalíticos. Algunos de los métodos de caracterización comúnmente empleados en síntesis orgánica son la resonancia magnética nuclear, la espectroscopía UV-Vis y la voltametría cíclica.

Como se puede evidenciar en los métodos de obtención, se presentan numerosas diferencias entre sensibilizantes de origen natural y sensibilizantes de origen sintético; principalmente estos últimos presentan una gran brecha en factores económicos y ambientales. Como se pudo evidenciar en los ejemplos reportados, la extracción de colorantes naturales hace uso de una menor cantidad de reactivos químicos en comparación con los colorantes sintéticos, indicando que los métodos sintéticos generan de alguna manera impactos negativos sobre el medio ambiente con los residuos que se generan durante la síntesis. Las investigaciones realizadas actualmente presentan una inclinación más fuerte frente a procesos rentables y amigables con el medio ambiente, indicando el factor económico como algo determinante dentro del proceso; es importante mencionar la gran diferencia que presentan los procesos de obtención de los tintes de origen sintético frente a los de origen natural, en comparación a costos; para ilustrar mejor se presenta la tabla 5, en la cual se hace una comparación de costos de algunas frutas y verduras usadas como colorantes naturales frente a los tintes sintéticos comunes a base de Rutenio.

Tabla 5. Comparación de costos

FUENTE DEL COLORANTE	COSTO APROXIMADO (US DÓLAR) /100G
Berenjena	0.065
Uvas Giacche	0.103
Plátano	0.091
Uvas negras	0.118
Repollo Morado	0.236
Arándano	4.986
N719	7103.27
N3	9034.63
Z907	10654.39
N712	75778.8
N749	81589.35

Fuente: BHOGAITA, Mehul; SHUKLA, A.D and PRATIBHA, R. Recent advances in hybrid solar cells based on natural dye extracts from Indian plant pigment as sensitizers. En: Journal Solar Energy. (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2016.08.003>

La Tabla 5 presenta el precio de las verduras y frutas crudas, pero se debe tener en cuenta que la extracción del tinte natural es económica y el costo final puede seguir siendo bajo; esta es una de las motivaciones para la investigación de los colorantes naturales. La lista de precios de la Tabla 5 se tomaron de varias fuentes de la web que pueden estar sujetas a cambios y pretende principalmente presentar la diferencia de costos, no realizar un análisis de costo experimental¹¹². Lo mencionado anteriormente coloca a los colorantes naturales como sensibilizantes potenciales frente a la sustitución de los costosos tintes sintéticos. Sin embargo, ambos tipos de tintes continúan presentando desafíos ya sea en los residuos contaminantes y perjudiciales que se generan o en los rendimientos logrados haciendo uso de estos en el mecanismo de la sensibilización.

Dicho lo anterior, en el siguiente numeral se presenta una comparación de los rendimientos de los sensibilizantes naturales y los sintéticos, basada en trabajos de investigación que hacen uso de estos métodos, además de algunas estrategias de mejora implementadas sobre los sensibilizantes buscando mejorar estabilidad y propiedades fotocatalíticas.

3.2 COMPARACIÓN DE LOS SENSIBILIZADORES TIPO CLOROFILA DE ORIGEN SINTÉTICO Y ORIGEN NATURAL EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La clorofila ha sido implementada en múltiples desarrollos de investigación como sensibilizante debido a varios factores mencionados anteriormente, entre ellos: facilidad en métodos de extracción, abundancia en la naturaleza y estructura molecular favorecedora en el amplio rango de absorción del espectro electromagnético.

En este numeral se realiza una comparación de los trabajos investigativos en los que se hace uso de la clorofila como sensibilizante del TiO_2 para degradar azul de metileno y naranja de metilo como contaminantes modelo, los porcentajes de degradación del contaminante modelo generalmente se calculan a partir de una solución patrón de este, posteriormente se preparan disoluciones para realizar una curva de calibración con el fin de obtener la ecuación de la recta, buscando la máxima linealidad posible con un R^2 cercano a 1, esa ecuación permite relacionar los valores de absorbancia y concentración para poder determinar el porcentaje de degradación o de remoción del contaminante¹¹³.

¹¹² BHOGAITA, Op, cit., p. 221

¹¹³ 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. Fundación Universidad de América. (2012)

Mediante alícuotas tomadas en los procesos de fotodegradación es posible medir la absorbancia (A) haciendo uso de un espectrofotómetro y a partir de estos valores calcular los porcentajes de degradación mediante la siguiente fórmula¹¹⁴:

Fórmula 1. Porcentaje de remoción de contaminante

$$\%Degradación = 100 - \frac{A_f \times 100}{A_i} \quad [1]$$

Fuente: 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. Fundación Universidad de América. (2012).

Siendo A_i la A en tiempo cero y A_f la A de la última alícuota tomada bajo el tiempo de irradiación empleado.

En el año 2020 JOSHUA, J Samuel y FK, Yam¹¹⁵ utilizaron tres colorantes naturales: clorofila vieja obtenida de hojas doradas del árbol *Millettia Pinnata* (OChI), clorofila nueva obtenida de espinaca fresca (NChI), B-caroteno obtenido de flores recién caídas de un árbol (B) y el colorante sintético N-719, como sensibilizantes en la degradación de MB. Las muestras sensibilizadas se etiquetan como S-C para el control, S-NChI para la clorofila nueva, S-OChI para la clorofila antigua, S-B para el colorante β-caroteno y S-N para el colorante sintético N-719.

Se tomaron muestras de solución a intervalos de 15 minutos y se analizaron mediante espectroscopía UV-vis para determinar la tasa de degradación del tinte, obteniendo los siguientes porcentajes de degradación: 25% S-C, 60% S-NChI, 40% S-OChI, 42% S-B y 40% S-N. En la gráfica 3 se evidencia la actividad fotocatalítica de los sensibilizantes en la degradación del MB, observando que el mayor porcentaje de degradación fue por parte S-NChI en un 60% aproximadamente a los 120 minutos de irradiación; se esperaba que el tinte sintético N-719 presentara el mayor porcentaje de degradación frente a los colorantes naturales, ya que el rendimiento de estos tintes es generalmente superior a los tintes naturales por los grupos de anclaje que estos presentan en sus estructuras; sin embargo, S-N presentó inestabilidad térmica, debido a que durante todo el proceso aumentaron la temperatura desde 22.6°C a 31.8°C. Cabe señalar que S-N dentro de los 30-45 minutos muestra un rendimiento superior frente a S-NChI; después de los 45 minutos, el rendimiento de S-N es bastante similar al de las otras muestras,

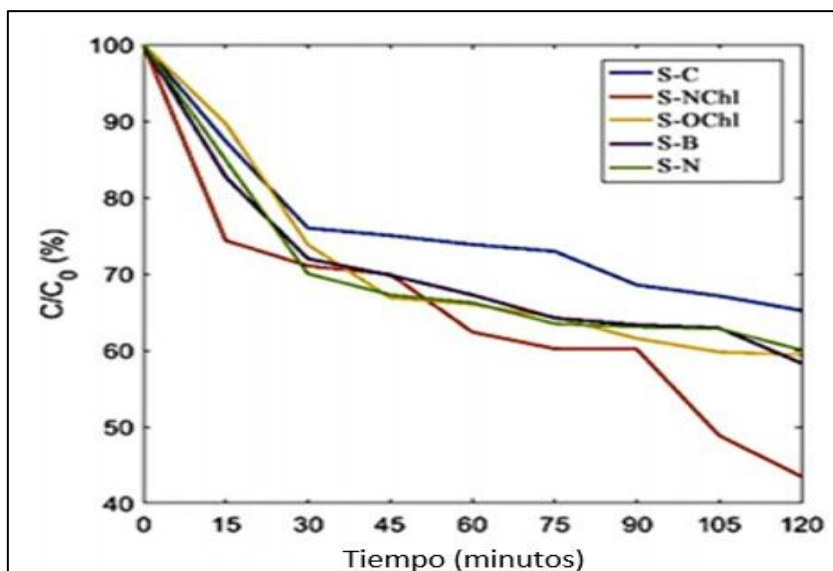
¹¹⁴ BONILLA., Op. Cit. p. 84

¹¹⁵ SAMUEL, Joshua J & YAM, FK. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized Titania. En: Materials Research Express. (2020)

observando que las muestras de S-OChI, S-B y S-N tienen una estabilidad térmica mínima. Si bien la temperatura puede ayudar en el proceso de degradación, se observó en este proyecto que las temperaturas superiores a 47 ° C pueden inhibir la velocidad de degradación, dado que la clorofila es estable hasta 40°C, después ciertos lípidos comienzan a descomponerse.

El cambio de temperatura es un aspecto importante de los estudios de aplicación, ya que la mayoría de los dispositivos funcionan en condiciones no homeostáticas. En tales condiciones, intentar regular las temperaturas internas de la cámara de fotodegradación sería costoso y, por lo tanto, no sería una solución financieramente viable.

Gráfica 3. Porcentaje de concentración de Azul de metileno durante el estudio de fotodegradación con S-C, S-NChI, S-OChI, S-B y S-N



Fuente: SAMUEL, Joshua J & YAM, FK. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized Titania. [imagen] En: Materials Research Express. (2020) [consultado 18 de junio 2020]. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6409>

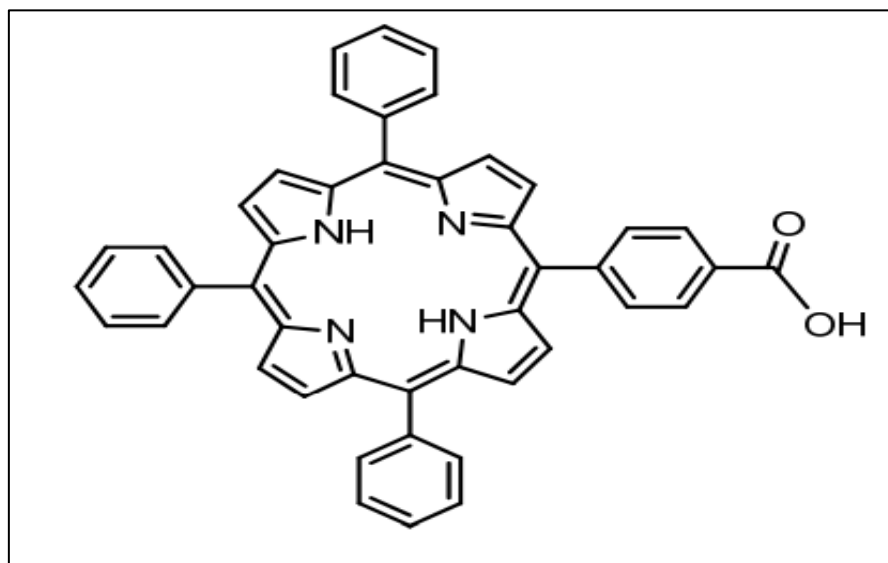
Se realizó un estudio para desarrollar nuevos catalizadores, haciendo uso de la tetracaril porfirina monocarboxílica (P1-COOH) como fotosensibilizador del TiO₂ en la degradación de MB¹¹⁶. El trabajo estudió la influencia de la naturaleza del

¹¹⁶ YOUSSEF, Zahraa., *et al.* Comparison of two procedures for the design of dye-sensitized nanoparticles targeting photocatalytic water purification under solar and visible light. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (2017)

sensibilizador y la modificación de la superficie del TiO₂ haciendo uso del reactivo 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) sobre el semiconductor. La película a la cual se le modificó la superficie del TiO₂ mediante silanización y que a su vez fue sensibilizada con P1-COOH se denominó TiO₂-APTES-P1, logrando un porcentaje de degradación del 80% del azul de metileno a los 120 minutos y del 90% a los 180 minutos.

El fotosensibilizador de este proceso sirve como antena de luz visible y modifica así la fotorrespuesta con radiación UV limitada de semiconductor. Su origen sintético y el hecho de que su estructura molecular presenta un grupo carboxilo (Figura 12), constituyen una gran ventaja en el anclaje al TiO₂, lo cual se ve reflejado en un porcentaje efectivo en la degradación del contaminante modelo.

Figura 12. Estructura molecular de P1-COOH



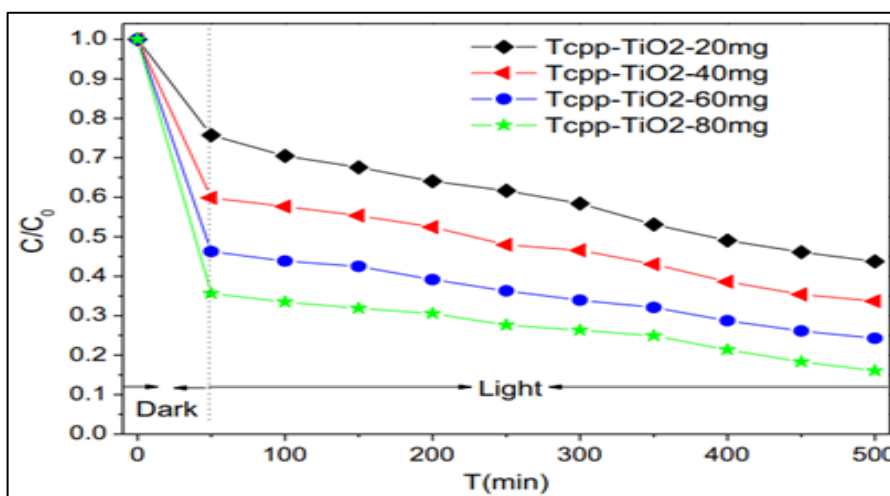
Fuente: YOUSSEF, Zahraa., *et al.* Comparison of two procedures for the design of dye-sensitized nanoparticles targeting photocatalytic water purification under solar and visible light. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2017). [consultado 20 junio de 2020] DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.043>

HUIGANG., *et al.*¹¹⁷ realizaron una investigación en la que se hizo uso de un colorante sintético denominado tetra (4-carboxifenil) porfirina (TCPP) para sensibilizar químicamente el TiO₂ y degradar MB; la mezcla se mantuvo 50 minutos en la oscuridad antes de irradiarla para permitir que la adsorción física alcanzará el

¹¹⁷ WANG, Huigang., *et al.* The visible light degradation activity and the photocatalytic mechanism of tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin sensitized TiO₂. En: *Materials Research Bulletin*. (2014)

equilibrio. Las corridas de fotoreactividad duraron 450 min y se extrajeron muestras de 3 ml de la suspensión cada 50 minutos durante la irradiación, demostrando así, que el TCPP/TiO₂ puede fotodegradar eficientemente MB bajo irradiación de luz visible como se muestra en la gráfica 4. Cuando se usó la concentración inicial de 9 mg/L de MB, la adición de diferentes cantidades de TCPP/TiO₂ (20, 40, 60 y 80 mg) mostró tasas de decoloración de 56.28%, 66.32%, 75.72% y 83.95% (C/C₀), respectivamente.

Gráfica 4. Evolución de la concentración de MB en función del tiempo: 50 minutos en la oscuridad seguido de 450 minutos bajo irradiación de luz visible.



Fuente. WANG, Huigang., *et al.* The visible light degradation activity and the photocatalytic mechanism of tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin sensitized TiO₂. [en línea] En: Materials Research Bulletin. (2014). [consultado 20 junio de 2020] <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.017>

En consecuencia, la adsorción oscura contribuyó con 24.27%, 40.17%, 53.76% y 64.36% a la reducción de la concentración de MB, respectivamente, lo que indica la capacidad fotodegradable significativa del TCPP/TiO₂ en todo el proceso. El rendimiento de alta eficiencia podría atribuirse a sus efectos cooperativos de capacidad de adsorción y bajo BandGap de energía.

Comparando los porcentajes de degradación de colorantes naturales y sintéticos en procesos fotocatalíticos, la mayor eficiencia se ha reportado mediante el uso de tintes sintéticos¹¹⁸. En la Tabla 6. se puede observar y comprobar que los mayores

¹¹⁸ HIDAYAH JAAFAR, Op. cit., p. 700

porcentajes de degradación de MB fueron obtenidos por parte de los colorantes de origen sintético.

Tabla 6. Porcentajes de degradación de MB de colorantes sintéticos y naturales

Investigación	Pigmento	Tipo de sustrato	Natural/Sintético	Solvente	Degradación aproximada de MB (%)	Tiempo de degradación (minutos)
JOSHUA, J Samuel y FK, Yam ¹¹⁹ .	Espinaca (NChI)	Clorofila	Natural	Acetona - Heptano	60	120
	Hojas doradas del árbol <i>Millettia Pinnata</i> (OChI)	Clorofila	Natural	Acetona – Heptano	40	120
	Flores recién caídas de un árbol <i>Peltophorum Pterocarpum</i> (B)	B-caroteno	Natural	Heptano	42	120
	N-719	-	Sintético	Disuelto en Butanol	40	120
YOUSSEF, Zahraa., et al ¹²⁰ .	Tetrafenil porfirina monocarboxílica (P1-COOH)	Porfirina	Sintético	Sintetizada	80	120
WANG, Huigang., et al ¹²¹ .	tetra (4-carboxifenil) porfirina (TCPP)	Porfirina	Sintético	Sintetizada	67.5	120

Fuente: elaboración propia con base en los autores citados.

Con base en los trabajos de investigación reportados en la tabla 6, el promedio para los colorantes de origen sintético es de 62.5 % de remoción del contaminante y para los colorantes naturales el porcentaje promedio de remoción de contaminante fue de 47.3%, estos valores reportados a los 120 minutos de irradiación para todos los trabajos presentados. El incremento de porcentaje por parte de los colorantes sintéticos sobre los colorantes naturales es del 32.1%, observando así una ventaja significativa en el uso de los colorantes sintéticos.

¹¹⁹ JOSHUA, J, Op. cit., p. 4-6.

¹²⁰ YOUSSEF, Op. cit., p. 14-28.

¹²¹ WANG, Op, cit., p. 316-318

Sin embargo, la estabilidad térmica de los colorantes es un factor importante a tener en cuenta en una operación a gran escala; esto es un factor determinante ya que la temperatura puede fluctuar diariamente o dependiendo de la temporada, y mantenerla constante sería costoso, especialmente para un sistema que se basa en la degradación fotocatalítica, que inevitablemente tendría cambios de temperatura debido a la exposición de luz solar o a fuente de luz de alta intensidad. Un claro ejemplo de la eficiencia efectiva de los colorantes sintéticos, pero a su vez, de la pobre estabilidad térmica que estos pueden presentar, se reportó en la actividad fotocatalítica de la investigación (2).

Por otro lado, la sensibilización del TiO₂ con colorantes tipo clorofila también se ha implementado en la degradación del naranja de metilo (MO) como contaminante modelo.

JOSHI, Meenal., *et al*¹²². degradaron MO haciendo uso de clorofila natural (Chl) extraída de la espinaca como sensibilizante; en este estudio no se hizo uso del TiO₂ como semiconductor, en este caso se funcionalizó una matriz de gel de sílice, meso-alúmina, meso-titania y MCM-41 (material mesoporoso usado como catalizador o soporte de catalizadores) con monoetanolamina (MEA). Las matrices funcionalizadas se usaron luego para la incorporación de clorofila y posteriormente se estudiaron por sus propiedades fotocatalíticas, desarrollando el MCM-41/MEA/Chl bajo luz visible como fotocatalizador.

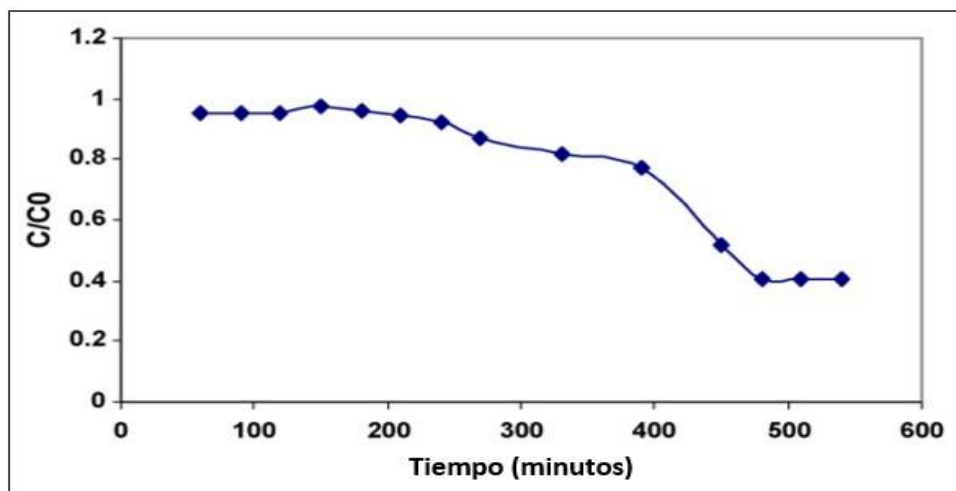
Es esencial inmovilizar la clorofila en un sustrato adecuado en vista de que “los pigmentos clorofílicos son inestables en soluciones orgánicas, pero cuando estos pigmentos se absorben sobre un soporte sólido, el grado de desnaturalización disminuye¹²³”. Los materiales mesoporosos son buenos anfitriones para los pigmentos clorofílicos ya que tienen una gran superficie con un diámetro de poro efectivo. La funcionalización y modificación de la superficie del soporte sólido suprime la desnaturalización de la clorofila positivamente.

En la gráfica 5 se muestra la variación de la fotoreducción con el tiempo. Se observó que inicialmente la cinética fue lenta hasta los 240 min, más adelante el rango de fotoreducción se incrementó y posterior a los 390 minutos (6 horas y 50 minutos) se presentó un incremento en la fotoreducción permaneciendo constante hasta las 8 horas.

¹²² JOSHI, Meenal., *et al*. Chlorophyll-based photocatalysts and their evaluations for methyl orange photoreduction. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. (2009)

¹²³ MURATA, Shusaku., *et al*. Effective Inclusion of Chlorophyllous Pigments into Mesoporous Silica Modified with α,ω -Diols. En: Chem. Mater. (2001)

Gráfica 5. Variación en la fotoreducción del MO en el tiempo usando MCM-41/MEA/Chl

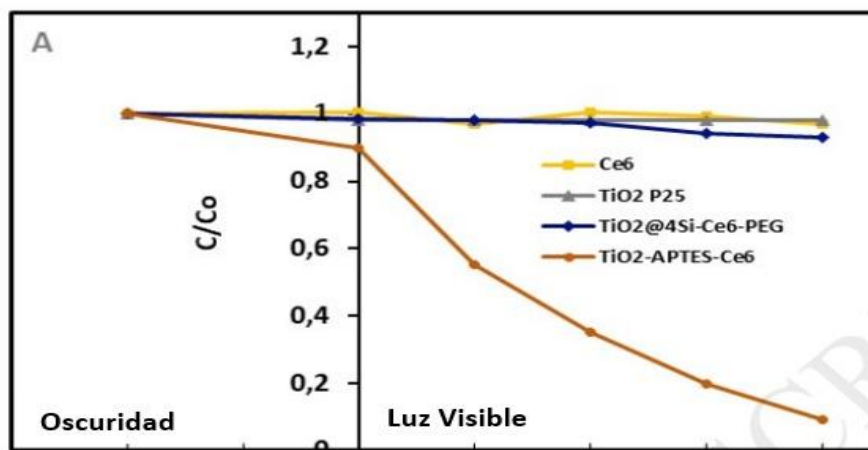


Fuente: JOSHI, Meenal., *et al.* Chlorophyll-based photocatalysts and their evaluations for methyl orange photoreduction. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. (2009). p. 87. doi:10.1016/j.jphotochem.2009.01.016

La funcionalización de las matrices evita la desnaturalización de la clorofila de manera efectiva, ya que el conjugado (matrices funcionalizadas) puede reducir MO en periodos de tiempos largos, sin embargo, la eficiencia de esta funcionalización en la actividad fotocatalítica no es muy operativa.

Por otra parte, este mismo contaminante modelo también ha sido degradado mediante la sensibilización de derivados de clorofila. YOUSSEF, Zahraa analizó el uso del colorante sintético Clorina-e6 (Ce6) para sensibilizar las nanopartículas de TiO_2 con el fin de extender la fotorespuesta. En este sistema Ce6 jugó un doble papel: primero absorbe la luz visible y posteriormente se excita para producir O_2 y electrones; en segundo lugar, esos electrones se inyectan en la banda de conducción de TiO_2 desencadenando una serie de reacciones redox que producen una gran cantidad de HO^\bullet . La superficie del TiO_2 es modificada mediante salinización de la misma forma que se menciona en la investigación (2); teniendo en cuenta lo anterior, el fotocatalizador TiO_2 -APTES-Ce6 conduce a una eficiencia notable en la destrucción fotocatalítica del MO (Fig. 13) logrando aproximadamente una degradación de 91% en 120 minutos.

Figura 13. Degradación fotocatalítica de MO bajo luz visible pura con TiO₂- APTEs-Ce6



Fuente: YOUSSEF, Zahraa., *et al.* Comparison of two procedures for the design of dye-sensitized nanoparticles targeting photocatalytic water purification under solar and visible light. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. (2017). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.043>

La Tabla 7 muestra, por una parte, los porcentajes de degradación de la investigación de JOSHI, Meenal., *et al* (4) que hace uso de pigmento tipo clorofila natural inmovilizado con matrices funcionalizadas; y por otra parte, la investigación de YOUSSEF, Zahraa., *et al*, (5) en la cual se hace uso de un pigmento sintético (Ce6) para la degradación de MO.

Tabla 7. Porcentajes de degradación de MO con colorantes sintético y natural tipo clorofila

Autor	Pigmento	Tipo de sustrato	Tipo de pigmento	Solvente	Degradación aproximada de MO (%)	Tiempo de degradación (minutos)
JOSHI, Meenal., <i>et al</i> ¹²⁴	Espinaca	Clorofila inmovilizada	Natural	Acetona	60	800
YOUSSEF, Zahraa., <i>et al</i> ¹²⁵	Clorina e6 (Ce6)	Clorina	Sintético	Sintetizada	91	120

Fuente. Elaboración propia. Basada en datos experimentales de los trabajos de investigación de de JOSHI, Meenal., *et al* y YOUSSEF, Zahraa., *et al*.

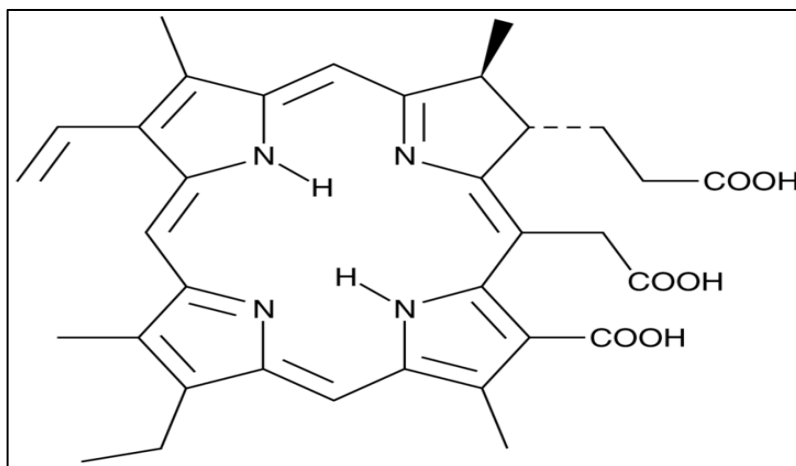
¹²⁴ JOSHI, Op. cit., p. 84-88

¹²⁵ YOUSSEF, Op. cit., p. 14-28.

Se observa que el mayor porcentaje de degradación fue logrado con el pigmento sintético; teniendo en cuenta las ventajas en su estructura (Figura 14), probablemente presentó un mejor anclaje e inyección al semiconductor por la presencia de sus tres grupos carboxilo en los sustituyentes.

El conjugado de clorofila en la investigación (4) puede funcionar como buen catalizador y se puede mejorar, aumentando la concentración de la clorofila y buscando cada vez más el biomimetismo del proceso natural de la fotosíntesis para la actividad fotocatalítica.

Figura 14. Estructura química de Ce6



Fuente: Cayman Chemical. Chlorine e6. [en línea]. [consultado 20 junio de 2020]. Disponible en: <https://www.caymanchem.com/product/21684/chlorin-e6>

Así como la Clorofila ha pasado por procesos de inmovilización o modificaciones estructurales buscando mejorar su rendimiento en los procesos fotocatalíticos, se ha buscado evitar su desnaturalización o, dicho de otra manera, mantener su estabilidad química por intervalos de tiempo más prolongados. En los últimos años se han desarrollado métodos como la adición de metales en la estructura química, el uso de materiales novedosos o la mezcla de dos o más colorantes, denominado cóctel de colorantes.

En consecuencia, son varios los métodos de estrategia que se han implementado sobre los colorantes tipo clorofila, tanto de origen sintético como natural, despertando un gran interés por aumentar porcentajes de degradación de compuestos orgánicos como se presentó en los trabajos anteriores o eficiencias de conversión de energía como es el caso para fabricación de celdas solares. Las eficiencias en las celdas solares son medidas mediante un parámetro denominado

factor de llenado (FF), relacionado con la transferencia de carga, este se basa en la curva de foto corriente-voltaje (I-V) usando la siguiente fórmula¹²⁶:

Fórmula 2. Factor de llenado (Fill factor)

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad [2]$$

Fuente: AL-ALWANI, Mahmoud., *et al.*, Application of dyes extracted from Alternanthera dentata leaves and Musa acuminata bracts as natural. En: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2017) 1-12 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.018>

Donde I_{max} y V_{max} son la fotocorriente y el fotovoltaje, respectivamente, P_{max} es la salida de potencia máxima; I_{sc} es la fotocorriente del corto circuito y V_{oc} es el fotovoltaje del circuito abierto. La eficiencia (n) de la energía solar de la DSSC es definida con¹²⁷:

Fórmula 3. Eficiencia (n) de la energía solar de la DSSC

$$n = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad [3]$$

Fórmula: AL-ALWANI, Mahmoud., *et al.*, Application of dyes extracted from Alternanthera dentata leaves and Musa acuminata bracts as natural. En: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2017) 1-12 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.018>

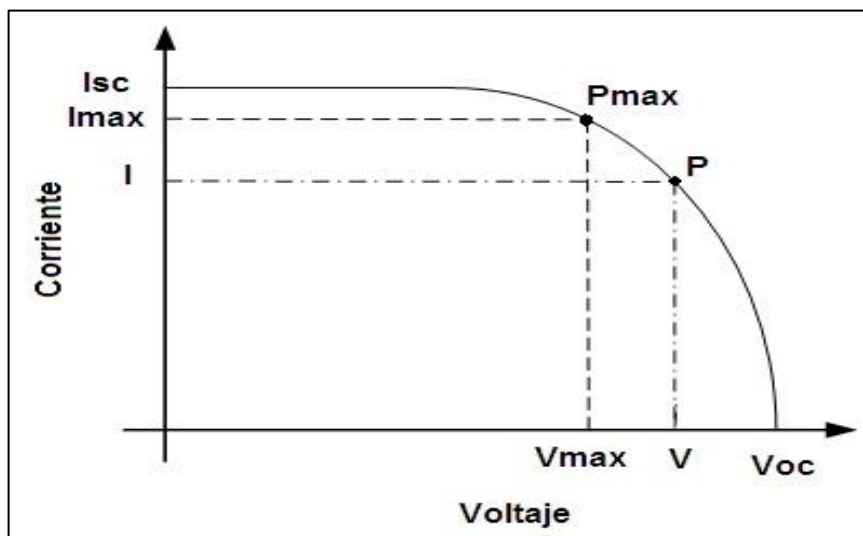
Donde P_{in} es la potencia de entrada.

La gráfica 6. representa la curva I/V en la que se puede observar la P_{max} , siendo este punto el más favorecedor en relación a la eficiencia de la DSSC, pues indica un valor significativo tanto de fuerza como de velocidad en la celda.

¹²⁶ AL-ALWANI., Op., cit. p. 3

¹²⁷ *Ibid.*, p. 3

Gráfica 6. Corriente vs voltaje



Fuente: PROAÑO, Ricardo David y GUBE, Gisela Valentina. Elaboración de una normativa para el diseño y diagnóstico de sistemas fotovoltaicos residenciales autónomos para el Ecuador. Escuela politécnica nacional. (2010). Disponible en: <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/2252/1/CD-2992.pdf>

La comparación de los rendimientos de los colorantes como sensibilizantes en la fabricación de celdas solares se basa en las eficiencias reportadas por cada DSSC.

Un sensibilizador eficiente de celdas solares debe absorberse fuertemente a la superficie del semiconductor a través de los grupos de anclaje, exhibir una absorción intensa en la parte visible del espectro y poseer una alineación adecuada del nivel de energía del estado excitado del tinte y el borde de la banda de conducción (CB) del semiconductor. El tinte debe llevar grupos de unión como carboxilato para injertarse firmemente en la superficie de TiO_2 . La función del grupo carboxilato en el tinte es unir el sustrato de óxido semiconductor por quimisorción¹²⁸.

En cuanto a la clorofila sintética como sensibilizante se han reportado mayores eficiencias en comparación con los colorantes naturales; para observar mejor, a continuación, se exponen los datos obtenidos de algunas investigaciones.

Las clorofilas de Zinc mencionadas anteriormente en la sección de procedimientos de obtención de colorante sintético, se usaron como sensibilizantes para la fabricación de celdas solares mediante la síntesis de 4 moléculas con radicales

¹²⁸ AKILA, Y., MUTHUKUMARASAMY, N and VELAUTHAPILLAI, Dhayalan. CHAPTER 5. TiO_2 -based dye-sensitized solar cells. En: Nano materials for solar cells applications. (2019)

diferentes; teniendo en cuenta que el Zinc es un metal bastante ácido, lo que indica que es electropositivo, se encuentra ubicado en el centro de la estructura química y por consiguiente presentará ventaja en la unión a los nitrógenos de la molécula. Las eficiencias obtenidas para ZnChl-1, ZnChl-2, ZnChl-3 y ZnChl-4 fueron de 0.78%, 0.81%, 0.76% y 0.68% respectivamente¹²⁹. ZnChl-2 obtuvo la mayor eficiencia general de conversión de luz.

El rendimiento de los sensibilizadores depende de los grupos sustituyentes; una de las ventajas fue reemplazar un OH por un grupo carboxilo, para así aumentar la transferencia de electrones del cromóforo al TiO₂; estos diseños moleculares basados en estos derivados de clorofila podrían conducir a un mayor desarrollo de mejores sensibilizadores.

Las clorofilas de origen sintético usadas en sensibilización han reportado eficiencias altas como es el ejemplo de Clorina-2 y derivado de Chl-a con grupos carboxilo, del 6.1%¹³⁰ y 6.5%¹³¹ respectivamente, además de presentar estructuras moleculares bastantes similares.

Como se ha mencionado anteriormente, las clorofilas naturales generalmente no presentan eficiencias tan altas como las que presentan las clorofilas de origen sintético; es por esta razón que actualmente se están implementando los cócteles en sensibilizantes, combinando dos o más colorantes que tengan absorciones diferentes en el espectro electromagnético.

Uno de los cócteles naturales más implementados son los extractos de clorofila mezclados con los extractos de antocianina; un ejemplo de esto es el trabajo realizado por KABIR, F.¹³², et al, en el cual tintes verdes (Clorofila) fueron extraídos de la espinaca Malabar (*Basella alba*) y la espinaca roja (Antocianina) (*Amaranthus dibus*), respectivamente, y se utilizaron como fuente de sensibilización para una celda solar a base de TiO₂. La eficiencia celular de DSSC basado en colorante verde y rojo fue de 0.466% y 0.531%, respectivamente y la DSSC sensibilizada con la combinación óptima de colorantes (20% verde + 80% rojo) exhibió la eficiencia celular más alta de 0.847%.

¹²⁹ ERTEN-ELA., Op. cit., p. 682

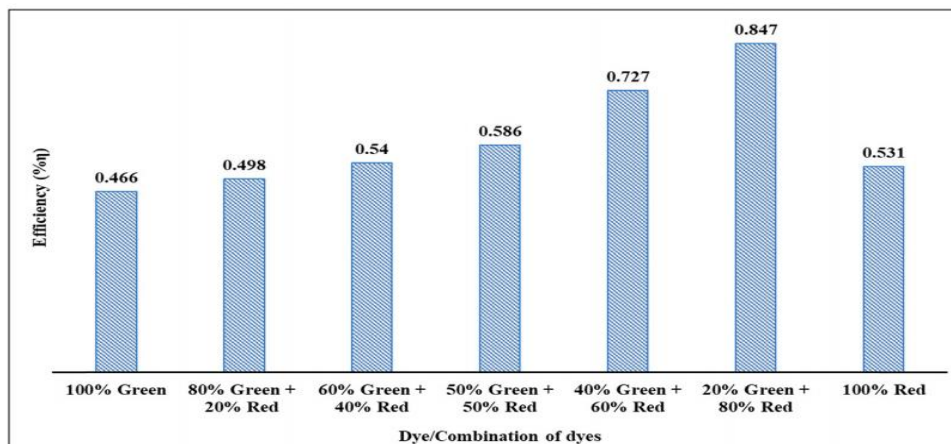
¹³⁰ WANG, Op., cit. p. 148.

¹³¹ TAMIAKI., Op. cit. p. 4082.

¹³² KABIR, F., et al. Development of dye-sensitized solar cell based on combination of natural dyes extracted from Malabar spinach and red spinach. En: Results in Physics. (2019)

En la gráfica 7. se ilustra la eficiencia de la DSSC sensibilizada con el colorante individual y con las 5 diferentes combinaciones de colorantes que se emplearon durante la experimentación.

Gráfica 7. Eficiencia vs combinación de colorantes



Fuente: KABIR, F., *et al.* Development of dye-sensitized solar cell based on combination of natural dyes extracted from Malabar spinach and red spinach. En: Results in Physics. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102474>

La gráfica 7. muestra claramente cómo el rendimiento del sensibilizante presenta una mejora significativa, mediante la combinación de estos dos colorantes naturales, al igual, que la importancia de las cantidades de cada colorante en el cóctel.

Así mismo, en el proceso de la sensibilización es posible usar colorantes con altos grados de pureza o colorantes con diversos compuestos. Se han llevado a cabo investigaciones haciendo uso de estos últimos; en el año 2018, SANJAY P. *et al.*¹³³ realizaron un estudio para fabricar celdas solares haciendo uso de colorantes naturales como sensibilizantes, debido a su gran auge por la reducción de costos y disponibilidad. Los autores utilizaron *Peltophorum pterocarpum*, conformada por antocianina y caroteno, y *Acalypha amentácea*, conformada por clorofila, antocianina y caroteno. Para determinar los componentes de los extractos estos fueron analizados con UV-Vis observando los altos picos de absorción y fueron

¹³³ SANJAY, P., *et al.* Performance of TiO₂ based dye-sensitized solar cells fabricated with dye extracted from leaves of *Peltophorum pterocarpum* and *Acalypha amentacea* as sensitizer. En: *Materials Letters*. (2018).

extraídos con solvente etanólico y solvente acuoso, obteniendo los mejores resultados a través de la extracción del solvente etanólico.

Los tintes de *Peltophorum pterocarpum* y *Acalypha amentacea* exhibieron elevadas eficiencias de conversión del 7.17% y 5.08%, respectivamente. Sin embargo, la eficiencia más alta alcanzada fue por parte del cóctel de *Peltophorum pterocarpum* + *Acalypha amentacea*, del 8.22%. Dicho esto, es importante tener en cuenta que el rendimiento depende de la capacidad de absorción de luz del tinte sensibilizador; al mezclar dos o más componentes con diferentes picos de absorción de luz la capacidad aumentará, siendo esta directamente proporcional al rendimiento.

En contraste con los cócteles de colorantes naturales se han desarrollado cócteles de colorantes sintéticos con el objetivo de aumentar las propiedades fotocatalíticas de los sensibilizantes. Los colorantes de porfirina han demostrado ser una clase de sensibilizadores DSSC prometedoros, debido a su fuerte absorción en el rango visible y fácil modificación de estructura¹³⁴; acorde con lo anterior, PAN, Jun., *et al*¹³⁵ diseñaron 4 moléculas de porfirina como sensibilizantes denominadas XW22, XW23, XW24, XW25 y, además, adicionaron a estas moléculas ácido quenodesoxicólico (CDCA) y crearon un cóctel de porfirinas denominado XW22+XW24+CDCA, logrando la mayor eficiencia reportada del 8.6%.

En comparación con el porcentaje de eficiencia del cóctel *Peltophorum pterocarpum* + *Acalypha amentacea* y el mencionado anteriormente XW22+XW24+CDCA, se evidencia una diferencia del 0.38%, siendo esto un gran avance en la sensibilización, debido a que los colorantes naturales han estado catalogados con bajos rendimientos, pero como opción rentable en los procesos. Como consecuencia de esto, en los últimos años muchos componentes de plantas han sido estudiados como alternativas frente a los costosos colorantes sintéticos, con el ideal de encontrar el colorante natural que cumpla con todos los factores determinantes de la sensibilización.

De igual manera, dentro de las estrategias de mejora que se han implementado, se encuentra el desarrollo de dispositivos innovadores de bajo costo y eficientes. En un estudio del año 2018 SIDDICK, Siti Zubaidah., *et al*¹³⁶ desarrollaron celdas solares haciendo uso del colorante comercial N-719 y de colorante verde natural de clorofila como sensibilizantes de grafeno-titania (TrGO).

¹³⁴ WANG, Chin-Li. Porphyrins bearing a consolidated anthryl donor with dual functions for efficient dye-sensitized solar cells. En: Energy & Environmental Science. (2016)

¹³⁵ PAN, Jun., et al. Cocktail co-sensitization of porphyrin dyes with additional donors and acceptors for developing efficient dye-sensitized solar cells. En: Dyes and Pigments. (2017)

¹³⁶ SIDDICK, Zubaidah., et al. An investigation of the dye-sensitized solar cell performance using. En: Materials Science in Semiconductor Processing (2018)

El óxido de grafeno reducido (rGO), que es económico y abundante, ha despertado un enorme interés en la investigación, debido a sus notables propiedades, como buena flexibilidad, Band Gap cero y portador de alta movilidad junto con una gran superficie; así, el grafeno apareció como uno de los más prometedores materiales carbonosos que se han utilizado ampliamente en DSSC. Cabe mencionar que el rGO tiene una banda de conducción coincidente con TiO_2 y, por lo tanto, podría activarse una transferencia de carga rápida entre la superficie de rGO y TiO_2 ¹³⁷.

La síntesis de TrGO fue preparada con diferentes porcentajes de rGO, TrGO-1 0.01 g, TrGO-2 0.03 g y TrGO-3 0.05 g; las mejores eficiencias presentadas fueron por parte de TrGO-2 sensibilizada tanto con colorante N-719 como con colorante verde natural de clorofila, del 3.95% y 0.67% respectivamente.

“El rGO permite que los electrones se puedan mover a través de su puente en lugar del límite de grano TiO_2 - TiO_2 disminuyendo la recombinación de carga. En vista de estos hechos, la combinación de TiO_2 y rGO para producir los compuestos TiO_2 / rGO es una ruta alternativa para mejorar aún más las vías de conducción¹³⁸.”

Las eficiencias más altas obtenidas por los trabajos de investigación ya mencionados, al igual que otros trabajos que hacen uso de sensibilizantes en DSSC, se encuentran en la Tabla 8, en la cual se pueden observar los desarrollos recientes, su desempeño y el alcance futuro. A partir de estos datos damos a conocer brevemente los múltiples colorantes y mezclas que se pueden implementar en este tipo de procedimientos, así como una visión general de sus desempeños fotocatalíticos y fuentes de origen.

¹³⁷ SIDDICK., Op. cit., p. 268.

¹³⁸ SIDDICK., Op. cit., p. 268

Tabla 8. Eficiencias de sensibilizantes naturales y sintéticos

Autor	Fuente	Sensibilizante	Natural / sintético	n (%)
SHARMA, G. D., <i>et al.</i> 2013 ¹³⁹ .	a. Porphirina de Zinc b. BF ₂ -azopirrol simétrico	Zn-por + BF ₂ + DCA	Sintético + sintético	7.46
CHANG, Ho., <i>et al.</i> 2013 ¹⁴⁰ .	a. Ajenjo b. Repollo morado	Clorofila + Antocianina	Natural + Natural	1.29
YELLA, Aswani., <i>et al.</i> 2014 ¹⁴¹ .	Porfirina	GY50 Co ²⁺ /Co ³⁺	Sintético	12.75
ERTEN-ELA, Sule. <i>et al.</i> 2015 ¹⁴²	Clorofila modificada con Zinc	ZnChl-2	Sintético	0.81
SAHARE, Sanjay., <i>et al.</i> 2015 ¹⁴³ .	<i>Azadirachta indica</i> (neem)	TiO ₂ /Neem	Natural	2.81
PAN, Jun., <i>et al.</i> 2017 ¹⁴⁴	Derivados de la Porphirina	XW22	Sintético	5.01
		XW22+XW24+CDCA	Sintético + Sintético	8.60
PRATIWI, D D., <i>et al.</i> 2017 ¹⁴⁶ .	a. Musgo b. Cáscaras de mangostán	Clorofila + Antocianina	Natural + natural	0.154

* El símbolo (+), indica fabricación de cóctel.

¹³⁹ SHARMA, G. D., *et al.* Significant enhancement in the power conversion efficiency of porphyrin based dye sensitized solar cell by co-sensitization with metal free dye. En: Journal Renewable and Sustainable Energy (2013).

¹⁴⁰ CHANG, Ho., *et al.* Characterization of Natural Dye Extracted from Wormwood and Purple Cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells. En: International Journal of Photoenergy. (2013)

¹⁴¹ YELLA, Aswani., *et al.* Molecular Engineering of Push–Pull Porphyrin Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: The Role of Benzene Spacers. En: Angewandte Chemie. (2014)

¹⁴² ERTEN-ELA., *Op. cit.*, p. 682

¹⁴³ SAHARE, Sanjay., *et al.* Enhancing the efficiency of flexible dye-sensitized solar cells utilizing natural dye extracted from *Azadirachta indica*. En: Materials Research Express. (2015)

¹⁴⁴ PAN., *Op. cit.*, p. 24

¹⁴⁶ PRATIWI, D D., *et al.* Performance improvement of dye-sensitized solar cells (DSSC) by using dyes mixture from chlorophyll and anthocyanin. En: Journal of Physics: Conf. Series (2017).

Tabla 8. (Continuación)

Autor	Fuente	Sensibilizante	Natural / sintético	n (%)
TAMIAKI, Hitoshi., <i>et al</i> 2018. ¹⁴⁷	Derivado clorofila-a con grupo carboxilo	Chla- 1	Sintético	6,5
SANJAY P. <i>et al.</i> 2018 ¹⁴⁸	amantacea	Clorofila Antocianina Caroteno	Natural	5.08
	P. pterocarpum	Caroteno Antocianina	Natural	7.17
	A.amantacea + P. pterocarpum	Clorofila + Antocianina + Caroteno	Natural + natural	8.22
SIDDICK, Siti Zubaidah., <i>et al</i> 2018 ¹⁴⁹	a. Hojas de <i>Pandanus amaryllifolius</i> (Pandan) b. óxido de grafeno reducido (rGO)	TrGO-2/Clorofila	Natural	0.67
ARULRAJ, A., <i>et al.</i> 2018 ¹⁵⁰	a. Champiñón blanco (<i>Agaricus bisporus</i>) b. Hojas de limón (<i>Citrus limonum</i>)	Flavonoide + Clorofila	Natural + Natural	0.54
KABIR, F. <i>et al</i> 2019 ¹⁵¹	a.Espinaca Malabar (<i>Basella alba</i>) b.Espinaca Roja (<i>Amaranthus dubius</i>)	Clorofila + Antocianina	Natural + Natural	0.87

* El símbolo (+), indica fabricación de cóctel.

¹⁴⁷ TAMIAKI., Op., cit. p. 4082.

¹⁴⁸ SANJAY., Op. cit., p. 7

¹⁴⁹ SIDDICK., Op. cit., p. 273

¹⁵⁰ ARULRAJ, A., *et al.* Photovoltaic Performance of Natural Metal Free Photo-sensitizer for TiO₂ based Dye-Sensitized Solar Cells. En: *Optik.* (2018)

¹⁵¹ KABIR., *et al.* Op. cit., p. 6

Tabla 8. (Continuación)

Autor	Fuente	Sensibilizante	Natural / sintético	n (%)
RAJAN, Aneesiya & CINDRELLA, L. 2019 ¹⁵²	Indian indigo (<i>Indigofera tinctoria</i>)	Clorofila Flavonoides	Natural	0.114
GOLSHAN, Malihe., et al. 2019 ¹⁵³	Malva verticillata	Pigmentos dominantes: Clorofila Flavonoide	Natural	1.702
	Suaeda aegyptiaca	Pigmento dominante: Clorofila	Natural	1.168

Fuente: elaboración propia con base en los autores mencionados.

Con base en los datos de la Tabla anterior se pueden observar eficiencias bastantes altas al hacer uso de colorantes sintéticos, los cuales fueron mayormente empleados en los primeros años de investigación. Según los estudios reportados en la Tabla 8, el promedio de la eficiencia de los colorantes sintéticos es de 6.86%, frente a un promedio de eficiencias de colorantes naturales de 2.48%. Como las primeras celdas solares sensibilizadas con tintes sintéticos podían alcanzar eficiencias bastante altas, pero finalmente generando residuos tóxicos al ambiente, los colorantes naturales empezaron a investigarse como posibles sustitutos de los costosos colorantes sintéticos; para ello se implantaron diferentes estrategias, una de ellas, como se menciona en la Tabla, mediante cocteles de colorantes, logrando aumentar las eficiencias de las celdas solares. Hasta el momento son pocos los colorantes naturales que presentan eficiencias por encima del 5%, sin embargo son muchos los reportes de su constante investigación.

Uno de los pocos colorantes naturales que ha reportado eficiencias por encima del 5% son los reportados en el trabajo de investigación de SANJAY P. et al. Realizado en el año 2018 (Tabla 8), haciendo uso de las plantas *Peltophorum pterocarpum* y *Acalypha amentácea*, encontrando la máxima eficiencia en la mezcla de ambos colorantes extraídos con etanol de 8.22%.

¹⁵² RAJAN, Aneesiya & CINDRELLA, L. Studies on new natural dye sensitizers from *Indigofera tinctoria* in dyesensitized solar cells. En: *Optical Materials* (2019)

¹⁵³ GOLSHAN, Malihe., et al. Fabrication of Optimized Eco-friendly Dye-Sensitized Solar Cells by Extracting Pigments from Low-Cost Native Wild Plants. En: *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. (2019)

La búsqueda del sensibilizador que proporcione un alto rendimiento y cause bajos efectos negativos sobre el medio ambiente tiene un amplio campo de investigación, considerando que los colorantes sintéticos y las rutas de síntesis que se pueden llevar a cabo para modificar la estructura molecular del sensibilizante son ilimitadas; así mismo, en cuanto a los colorantes naturales se podría afirmar que es innumerable la cantidad de fuentes que probablemente poseen características fotocatalíticas.

4. CONCLUSIONES

- Durante todo el proceso de la fotocatalisis las características del sensibilizador son importantes; a través del análisis del mecanismo de la sensibilización se identifica que el parámetro fundamental del sensibilizante es la estructura química, debido a que es la encargada de la transferencia de electrones y del anclaje al semiconductor y tanto el porcentaje de degradación como la conversión eficiente de energía dependen de la cantidad de electrones que logren reaccionar
- El uso de la clorofila natural de manera individual como fotosensibilizante no reporta eficiencias altas, por esta razón se han implementado mecanismos de mejora en las recientes investigaciones de este sustrato como: el tinte cóctel para extender el rango de absorción del sensibilizador, modificación en su estructura, inmovilización y uso de materiales novedosos como el grafeno para dar mayor estabilidad química a la estructura.
- El promedio de eficiencias de conversión de energía alcanzado en los trabajos reportados haciendo uso de colorantes naturales como sensibilizantes es del 2.48%, en comparación con el promedio reportado por los colorantes sintéticos de 6.86%, es un promedio bajo por parte de los colorantes naturales tipo clorofila; sin embargo, sigue siendo considerada como uno de los colorantes naturales más utilizados con éxito por sus ventajas económicas, ambientales y de abundante disponibilidad en la naturaleza.
- En cuanto a los porcentajes de degradación de azul de metileno mediante el uso de colorantes naturales y sintéticos como sensibilizantes en procesos fotocatalíticos los mayores datos se reportan mediante el uso de tintes sintéticos logrando un 32% más de degradación del contaminante frente a los sensibilizantes naturales, bajo una irradiación de 120 minutos.
- Los métodos de extracción de colorantes siguen evolucionando y en la actualidad se están utilizando tecnologías novedosas para disminuir los tiempos de extracción y lograr extractos mas concentrados. Este tipo de técnicas no presentan impactos medioambientales significativos.
- La diferencia con los métodos de obtención de colorantes sintéticos y naturales radica principalmente en costos de producción e impactos ambientales, debido a los solventes que se utilizan, sin embargo, no todas las síntesis orgánicas presentan el mismo nivel de toxicidad hacia el medio ambiente, esto depende de los productos químicos que se utilicen, el número de pasos y el tiempo que dure la síntesis de la molécula, concluyendo que son métodos costosos y complejos pero flexibles en la modificación de estructuras moleculares.

5. RECOMENDACIONES

- Desarrollar una investigación experimental comparando la actividad fotocatalítica de la clorofila de origen natural y origen sintético degradando el mismo contaminante.
- Investigar el desempeño del grafeno en procesos fotocatalíticos con colorantes naturales como sensibilizantes.
- Investigar el desempeño de la clorofila cianobacteriana como sensibilizante en procesos fotocatalíticos.
- Desarrollar una investigación experimental comparando tintes de origen natural y sintético haciendo uso de un sustrato diferente de la clorofila.

BIBLIOGRAFÍA

AKILA, Y., MUTHUKUMARASAMY, N and VELAUTHAPILLAI, Dhayalan. CHAPTER 5. TiO₂-based dye-sensitized solar cells. En: Nano materials for solar cells applications. (2019) 127-144. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00005-9>.

ALABA, Aduloju Kelvin. Utilization of Natural Morinda lucida as photosensitizers for dye sensitized solar cell. 4 (2012) 419-425. Doi: <http://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>

AL-ALWANI, Mahmoud., *et al.*, Application of dyes extracted from Alternanthera dentata leaves and Musa acuminata bracts as natural. En: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2017) 1-12 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.018>

AL-MAMUN, M. R., *et al.* (2019). Photocatalytic Activity Improvement and Application of UV-TiO₂ Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review. Journal of Environmental Chemical Engineering. doi:10.1016/j.jece.2019.103248

ÁLVAREZ, Néstor. BAGUÉ, Ana. *Tecnología Farmacéutica*. España: Editorial Club Universitario. p. 348 [En línea]. Disponible en: <https://books.google.com.co/books?id=yiYQDgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>

AMAO, Yutaka. *et al.* Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized TiO₂ film electrode. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 164 (2004) 47–51 doi:10.1016/j.jphotochem.2003.11.011

ARNOFF S. The Chlorophylls—An Introductory Survey. En: The Chlorophylls. Elsevier Inc, (1966) 3-20. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-3289-8.50007-2>

ARULRAJ, A., *et al.* Photovoltaic Performance of Natural Metal Free Photosensitizer for TiO₂ based Dye-Sensitized Solar Cells. En: *Optik*. 181 (2018) 619-626 <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.104>

ASTURNATURA. [13 julio, 2020]. Anatasa. [En línea] Disponible en: <https://www.asturnatura.com/mineral/anatasa/757.html>

BANIAMERIAN, Hamed., *et al.* Anti-algal activity of Fe₂O₃-TiO₂ photocatalyst on species under Chlorella vulgaris visible light irradiation. En: Chemosphere. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125119>

BARON, Tatiana & 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. (2014). <http://repository.uamerica.edu.co/>

BHOGAITA, Mehul; SHUKLA, A.D and PRATIBHA, R. Recent advances in hybrid solar cells based on natural dye extracts from Indian plant pigment as sensitizers. En: Journal Solar Energy. 137 (2016) 212-224 <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2016.08.003>

BOLIVAR, Gabriel. Espectro de absorción: absorción atómica, visible y en moléculas. [En línea] Disponible en: <https://www.lifeder.com/espectro-de-absorcion/>

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. Fundación Universidad de América. (2012).

CALOGERO, Giuseppe., *et al.* Vegetable-based dye-sensitized solar cells. En: Royal Society of Chemistry. (2015) 1-51 DOI: 10.1039/c4cs00309h

CALVO GARRIDO, Lourdes. Extracción mediante CO₂ supercrítico. Universidad Complutense de Madrid. Oficina de transferencia de resultados de investigación (OTRI). [en línea]. Disponible en: <https://www.ucm.es/otri/complutransfer-extraccion-mediante-co2-supercritico>

CHANG, H., *et al.* Characterization of Natural Dye Extracted from Wormwood and Purple Cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells. En: Int. J. Photoenergy. 159502. (2013). Doi: 10.1155/2013/159502

CHANG, Ho., *et al.* Characterization of Natural Dye Extracted from Wormwood and Purple Cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells. En: International Journal of Photoenergy. (2013). <http://dx.doi.org/10.1155/2013/159502>

CHANG, Tong., *et al.* Novel N-TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ nanocomposite as a photosensitizer with magnetism and visible light responsiveness for photodynamic inactivation of HeLa cells in vitro. En: Ceramics International. 45 (2019) 13393-13400. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.036>

DIAZ URIBE, Carlos., *et al.* TiO₂ thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT study, Journal of Saudi Chemical Society (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.03.004>

EL PROYECTO BIOLÓGICO. Enlaces químicos y fuerzas atractivas. Universidad de Valencia España. Julio 2015. [Consultado: 9 de agosto de 2020]. Disponible en: <http://www.biologia.arizona.edu/biochemistry/tutorials/chemistry/page2.html>

ENERGY EDUCATION. [13 Julio, 2020] Band Gap. [en línea] Disponible en: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap

ERTEN-ELA, Sule. *et al.* Synthesis of zinc chlorophyll materials for dye-sensitized solar cell applications. En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135 (2015) 676–682 <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.026>

FERNÁNDEZ GARCÍA, Isabel. Aplicaciones de la Técnica Extracción con Fluidos Supercríticos en Química Bioinorgánica. Universidad de Almería. Máster en química avanzada aplicada. (2012). Disponible en: http://repositorio.ual.es/bitstream/handle/10835/1871/TRABAJO_7028_30.pdf?sequence=1&isAllowed=y

FERNÁNDEZ, J. A., *et al.* Treatment of real wastewater with TiO₂-films sensitized by a natural-dye obtained from *Picramnia sellowii*. En: *Environmental Chemical Engineering* (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.037>

GARRIGA, Cristina. Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea. PhD thesis. Ingeniería Ambiental y Desalinización. Universidad de las Palmas de Gran Canaria. España. Disponible en: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.876.1345&rep=rep1&type=pdf>

GLAZE, William H; KANG, Joon-Wun and CHAPIN, Douglas H. (1987) The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. En: *Ozone: Science & Engineering*, 9, 335-352. <http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>

GOLSHAN, Malihe., *et al.* Fabrication of Optimized Eco-friendly Dye-Sensitized Solar Cells by Extracting Pigments from Low-Cost Native Wild Plants. En: *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112191>

GÓMEZ ORTÍZ, N.M., *et al.* Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. En: *Journal Energy Materials & Solar Cells*. 94 (2010) 40-44. doi:10.1016/j.solmat.2009.05.013

GONZALEZ, Mónica. La guía Química [15 julio, 2020]. Adsorción. [en línea]. Disponible en: <https://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/adsorcion>

GRANADOS OLIVEROS, Gilma. *et al.* Degradation of atrazine using metalloporphyrins supported on TiO₂ under visible light irradiation. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. 89 (2009) 448-454. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.001>

GRÄTZEL, Michael. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6841–6851. Doi: <https://doi.org/10.1021/ic0508371>

HAGIWARA, Hidehisa; WATANABE, Motonori & ISHIHARA, T.. Overall water splitting on dye-modified inorganic semiconductor photocatalysts. En: *Journal of the Japan Petroleum Institute* (2017). 60(1), 10-18. <https://doi.org/10.1627/jpi.60.10>

HASHIMOTO, Kazuhito; IRIE, Hiroshi & FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. En: *Japanese journal of Applied physics.* (2005); Vol. 44. Doi: 10.1143/JJAP.44.8269

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* 78 (2017) 698–709. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.118>

HOSSEINNEZHAD, M., *et al.* Dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers: A green view from Iran. En: *Journal of Alloys and Compounds* (2020). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154329>.

HOSSEINNEZHAD. M., ROUHANI, S. & K. Gharanjig. Extraction and application of natural pigments for fabrication of green dye-sensitized solar cells. En: *Opto-electronics Review*, (2018). Doi: 10.1016 / J.OPELRE.2018.04.004

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.

IPN UPIIG. Extracción líquido-líquido: Introducción extracción líquido-líquido. [en línea]. Disponible en: <https://sites.google.com/site/extraccionliqliqipnupiig/extraccion-liquido-liquido>

JOSHI, Meenal., *et al.* Chlorophyll-based photocatalysts and their evaluations for methyl orange photoreduction. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 204 (2009) 83-89. doi:10.1016/j.jphotochem.2009.01.016

KABIR, F., *et al.* Development of dye-sensitized solar cell based on combination of natural dyes extracted from Malabar spinach and red spinach. En: *Results in Physics.* 14 (2019) 102474. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102474>

KATHIRAVAN, A., *et al.* Cyanobacterial chlorophyll as a sensitizer for colloidal TiO₂. En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.06.031>

KAY, A & M. Grätzel, Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins, J. Phys. Chem. 97 (23) (1993) 6272 – 6277. <https://doi.org/10.1021/j100125a029>

KHAN ACADEMY. [13 Julio, 2020]La luz: ondas electromagnéticas, espectro electromagnético y fotones. [en línea]. Disponible en: <https://es.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>

LABORATORIO DE QUÍMICA FACULTAD DE FARMACIA. Cristalización. [en línea]. Disponible en: <http://asignatura.us.es/aaef/Cristalizacion%20.pdf>

LANDIS, E Michael., *et al.* Preparation of molecular sieves from dense layered metal oxides. En: J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 3189-3190. <https://doi.org/10.1021/ja00008a067>

LIU, Bao-Qi., *et al.* The synergistic effect of two photosynthetic pigments in dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells. En: Dyes and Pigments. 76 (2008) 327-331. doi:10.1016/j.dyepig.2006.09.004.

LÓPEZ, Simón y SALAZAR, José. Trifluoroacetic Acid: Uses and Recent Applications in Organic Synthesis. En: FLUOR 8191. 156 (2013). 73-100. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.09.004>

LUDIN, Norasikin., *et al.* Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. (2014). 31. 386-396 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.001>

MANGA RAJU, Imandi., *et al.* Poly 3-Thenoic acid sensitized, Copper doped anatase/brookite TiO₂ nanohybrids for enhanced photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide. En: Environmental Chemical Engineering. 7 (2019) 103211. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103211>

MERCK. Ficha de datos de seguridad de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1907/2006. Pirrol. Fecha de revisión 07.09.2018. Disponible en: https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Pyrrole,MDA_CHEM-807492

MERCK. Ficha de datos de seguridad de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1907/2006. Tetrahidrofurano (THF). [en línea] Fecha de revisión 22.05.2020. Disponible en: https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Tetrahydrofuran,MDA_CHEM-108101

MERCK. Ficha de datos de seguridad de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1907/2006. Acetato de terc-butilo. Fecha de revisión 24.08.2018. Disponible en:

https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/tert-Butyl-acetate,MDA_CHEM-802189

MERCK. Ficha de datos de seguridad de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006. Ácido trifluoroacético para síntesis. Fecha de revisión 07.12.2012. Disponible en: https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Trifluoroacetic-acid,MDA_CHEM-108218

MUHAMMAD, Zahir Iqbal; SEYDA, Ramsha Ali & SANA, Khan. Progress in dye sensitized solar cell by incorporating natural photosensitizers. En: Journal Solar Energy (2019). 490-509. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.023>

MURAKAMI, Taketoshi., & FUJISHIMA, Akira. Expanding Industrialization of Photocatalyst. (2010). Disponible en: https://sangakukan.jst.go.jp/journal/journal_contents/2010/06/articles/1006-03-2/1006-03-2_earticle.html

MURATA, Shusaku., *et al.* Effective Inclusion of Chlorophyllous Pigments into Mesoporous Silica Modified with α,ω -Diols. En: Chem. Mater. 13 (2001) 2722-2729. <https://doi.org/10.1021/cm0103444>

O'REGAN, Brian & GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. En: Nature. 353 (1991) 737-740 <https://doi.org/10.1038/353737a0>

OLARTE SAUCEDO, Maricela., *et al.* Efecto de la radiación ultravioleta (UV) en animales domésticos. Revisión. En: Rev Mex Cienc Pecu. (2019)., p. 419. <https://doi.org/10.22319/rmcp.v10i2.4648>

OPREA, Corneliu, *et al.* A combined experimental and theoretical study of natural betalain pigments used in dye-sensitized solar cells. En: J Photochem Photobiol, A. 240 (2012) 5-13. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.05.003>

PARK, Kyung-Hee., *et al.* Adsorption characteristics of gardenia yellow as natural photosensitizer for dye-sensitized solar cells. En: Dyes and pigments. 96 (2013) 595e601. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.10.005>

PHONGAMWONG, Thanaree., *et al.* Novel visible-light-sensitized Chl-Mg/P25 catalysts for photocatalytic degradation of rhodamine B. En: Applied Catalysis B: Environmental. (2017). DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcatb.2017.02.042>

PRATIWI, D D., *et al.* Performance improvement of dye-sensitized solar cells (DSSC) by using dyes mixture from chlorophyll and anthocyanin. En: Journal of Physics: Conf. Series 909 (2017) 012025. doi :10.1088/1742-6596/909/1/012025

PVDUCATION. [13 Julio, 2020]. Absorption Coefficient. [En línea]. Disponible en: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/absorption-coefficien>

QUIMICA.ES. [13 julio, 2020]. Cromoforo. [en línea] Disponible en: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Crom%C3%B3foro.html#:~:text=Un%20crom%C3%B3foro%20es%20la%20parte,mol%C3%A9cula%20responsable%20de%20su%20color.>

RAHMAN, KH & KAR, AK. Effect of band gap variation and sensitization process of polyaniline (PANI)-TiO₂ p-n heterojunction photocatalysts on the enhancement of photocatalytic degradation of toxic methylene blue with UV irradiation. En: Environmental Chemical Engineering. (2020) doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104181>

RAJAN, Aneesiya & CINDRELLA, L. Studies on new natural dye sensitizers from Indigofera tinctoria in dyesensitized solar cells. En: Optical Materials 88 (2019) 39–47 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.016>

RAKSHIT, Ameta., & SURESH, C. Chapter 6. Photocatalysis. En: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. (2018) 136-151. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>

RAMANARAYANAN, Rajita., *et al.* Natural dyes from red amaranth leaves as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. En: Materials Research Bulletin.90 (2017) 156-161. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.037>

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA. [15 julio, 2020]. Desorción. [en línea]. Disponible en: <https://dle.rae.es/desorci%C3%B3n>

RICHHARIYA, Geetam & KUMAR, Anil. Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye. En: Optical Materials. 79 (2018) 296-301. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.03.056>

RICHHARIYA, Geetam., *et al.* Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 69 (2017) 705–718. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.198>

ROCA M., CHEN k. PÉREZ A. Chlorophylls. En: Handbook on natural pigments in food and beverages. Elsevier Ltd, 2016, 125-158 <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100371-8.00006-3>

RUBIANO, Claudia Marcela, *et al.* Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Gestión y Ambiente. (2005). Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/1694/169421171002.pdf>

SAHARE, Sanjay., et al. Enhancing the efficiency of flexible dye-sensitized solar cells utilizing natural dye extracted from *Azadirachta indica*. En: *Materials Research Express*. 2 (2015) 105903. doi:10.1088/2053-1591/2/10/105903

SAMUEL, Joshua J & YAM, FK. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized Titania. En: *Materials Research Express*. 7 (2020) 015051. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6409>

SÁNCHEZ-MACÍAS, M.D., et al. Comparison of supercritical fluid and ultrasound-assisted extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Dunaliella salina*. 77 (2009) 948-952. doi:10.1016/j.talanta.2008.07.032

SÁNCHEZ-MACÍAS, M.D., et al. Supercritical fluid extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Synechococcus* sp. En: *The journal of Supercritical fluids*. 39 (2007) 323-329. doi:10.1016/j.supflu.2006.03.008

SANJAY, P., et al. Performance of TiO₂ based dye-sensitized solar cells fabricated with dye extracted from leaves of *Peltophorum pterocarpum* and *Acalypha amentacea* as sensitizer. En: *Materials Letters*. (2018) <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.085> R

SHAHID, Mohammad; ISLAM, Shahid-ul and MOHAMMAD, Faqeer. Recent advancements in natural dye applications: a review. En: *Journal Cleaner Production* (2013); 53, 310–331. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.031>

SHANMUGAM, Vinoth., et al. Performance of dye-sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers. En: *Journal Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 104 (2013) 35-40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.098>

SHARMA, G. D., et al. Significant enhancement in the power conversion efficiency of porphyrin based dye sensitized solar cell by co-sensitization with metal free dye. En: *Journal Renewable and Sustainable Energy* 5 (2013) 0.23108. doi: 10.1063/1.4794746

SIDDICK, Zubaidah., et al. An investigation of the dye-sensitized solar cell performance using. En: *Materials Science in Semiconductor Processing* 74 (2018);267-276. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.046>

SINGH A., RANA H. & PNADEY A. Analysis of chlorophylls. En: SANCHES SILVA, Recent advances in natural products analysis. Elsevier Inc, (2020) 635-650 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816455-6.00019-6>

SINGH, Lakshmi K & KOIRY B.P. Natural Dyes and their Effect on Efficiency of TiO₂ based DSSCs: A Comparative Study. En: *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 2112-2122. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.208>

SREEJA S., & BALA Pesala. Co-sensitization aided efficiency enhancement in betanin–chlorophyll solar cell. En: *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. (2018). Doi: 10.1007 / s40243-018-0132-x

SYAFINAR, R., et al. Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). En: *Energy Procedia*. 79 (2015) 896-902. doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.584

TAMIAKI, Hitoshi., *et al.* Synthesis of carboxylated chlorophyll derivatives and their activities in dye-sensitized solar cells. En: *Tetrahedron*. 74 (2018) 4078-4085. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.06.017>

VINU, R. & MADRAS, Girdhar. Environmental remediation by photocatalysis. En: *Journal of the Indian Institute of Science*. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore. 90 (2010) Disponible en: <http://journal.library.iisc.ernet.in/index.php/iisc/article/view/95/92>

WANG, Chin-Li. Porphyrins bearing a consolidated anthryl donor with dual functions for efficient dye-sensitized solar cells. En: *Energy & Environmental Science*. (2016). Doi: 10.1039/x0xx00000x

WANG, Huigang., *et al.* The visible light degradation activity and the photocatalytic mechanism of tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin sensitized TiO₂. En: *Materials Research Bulletin* 57 (2014) 311–319 <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.017>

WANG, Xiao-Feng., *et al.* Chlorophyll-a Derivatives with Various Hydrocarbon Ester Groups for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Static and Ultrafast Evaluations on Electron Injection and Charge Collection Processes. En: *Langmuir Article*. 26(9) (2010) 6320–6327 DOI: 10.1021/la1005715

WANG, Xiao-Feng., *et al.* TiO₂- and ZnO-based solar cells using a chlorophyll a derivative sensitizer for light-harvesting and energy conversion. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 210 (2010) 145–152 doi:10.1016/j.jphotochem.2010.01.004

YELLA, Aswani., et al. Molecular Engineering of Push–Pull Porphyrin Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: The Role of Benzene Spacers. En: *Angewandte Chemie*. 53 (2014) 2973-2977. DOI: 10.1002/anie.201309343

YOUSSEF, Zahraa., *et al.* Comparison of two procedures for the design of dye-sensitized nanoparticles targeting photocatalytic water purification under solar and visible light. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (2017). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.043>


ZHAO, Jincai; CHEN, Chuncheng & MA, Wanhong. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation. *Top Catal* 35, 269–278 (2005).
Doi: <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3834-0>

ANEXOS

ANEXO A.


FICHA TÉCNICA DE TETRAHIDROFURANO (THF)

Información del producto	
Número de CAS	109-99-9
Número de índice CE	603-025-00-0
Número CE	203-726-8
Fórmula Hill	C ₄ H ₈ O
Fórmula química	C ₄ H ₈ O
Molar Mass	72.11 g/mol


Información de seguridad según el GHS	
Pictogramas de peligro	
Declaraciones de peligro	H225: Líquido y vapores muy inflamables. H302: Nocivo en caso de ingestión. H319: Provoca irritación ocular grave. H335: Puede irritar las vías respiratorias. H351: Se sospecha que provoca cáncer. EUH019: Puede formar peróxidos explosivos.
Palabra de señalización	Peligro
RTECS	LU5950000
Clase de almacenamiento	3 Líquidos inflamables
WGK	WGK 1 contamina ligeramente el agua
Eliminación	1 Disolventes exentos de halógenos y soluciones de sustancias orgánicas fuertemente impurificados: categoría A.

ANEXO B.

FICHA TÉCNICA DEL PIRROL

Información del producto	
Número de CAS	109-97-7
Número CE	203-724-7
Fórmula Hill	C ₄ H ₅ N
Molar Mass	67.09 g/mol
Información de seguridad según el GHS	
Pictogramas de peligro	
Declaraciones de peligro	H226: Líquidos y vapores inflamables. H301: Tóxico en caso de ingestión. H318: Provoca lesiones oculares graves. H332: Nocivo en caso de inhalación.
Palabra de señalización	Peligro
RTECS	UX9275000
Clase de almacenamiento	3 Líquidos inflamables
WGK	WGK 2 contamina el agua
Eliminación	9 Los compuestos combustibles caracterizados como cancerígenos y como "muy tóxicos" o "tóxicos" (aparte de disolventes): categoría F. Los sulfatos de alquilos son cancerígenos: evitar a toda costa la inhalación y cualquier contacto con la piel. Para su desactivación pueden añadirse, gota a gota mediante un embudo de decantación y agitando intensamente, a una solución concentrada de amoníaco enfriada con hielo (art. 105426). Antes del vertido a categoría D controlar el valor del pH con tiras indicadoras universales (art. 109535).

ANEXO C.
FICHA TÉCNICA DEL ACETATO DE TERC-BUTILO

Información del producto	
Número de CAS	540-88-5
Número de índice CE	607-026-00-7
Número CE	208-760-7
Fórmula Hill	C ₈ H ₁₈ O ₂
Fórmula química	CH ₃ COOC(CH ₃) ₃
Molar Mass	116.15 g/mol
Información de seguridad según el GHS	
Pictogramas de peligro	
Declaraciones de peligro	H225: Líquido y vapores muy inflamables. EUH066: La exposición repetida puede provocar sequedad o formación de grietas en la piel.
Consejos de precaución	P210: Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. No fumar. P403 + P235: Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener en lugar fresco.
Palabra de señalización	Peligro
Clase de almacenamiento	3 Líquidos inflamables
WGK	WGK 1 contamina ligeramente el agua
Eliminación	3 Los reactivos orgánicos líquidos relativamente no reactivos desde el punto de vista químico se recogen en la categoría A. Si contienen halógenos se les asigna la categoría B. Residuos sólidos: categoría C.

ANEXO D.

FICHA TÉCNICA DE ÁCIDO TRIFLUOROACETICO (TFA)

Información de seguridad según el GHS	
Pictogramas de peligro	
Declaraciones de peligro	H314: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. H412: Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
Consejos de precaución	P273: Evitar su liberación al medio ambiente. P280: Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección. P301 + P330 + P331: EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. P305 + P351 + P338: EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado. P308 + P310: EN CASO DE exposición manifiesta o presunta: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA o a un médico.
Palabra de señalización	Peligro
Clase de almacenamiento	8B Materiales corrosivos peligrosos, no combustibles
WGK	WGK 2 ponen en peligro significativamente el agua
Eliminación	4 Los ácidos orgánicos líquidos o resp. soluciones se diluyen si es necesario y se neutralizan cuidadosamente con hidrogenocarbonato sódico (art. 106323) o hidróxido sódico (art. 106462). Antes del vertido en la categoría D controlar el valor del pH con tiras indicadoras universales (art. 109535).

ANEXO E.

FICHA TÉCNICA DEL DICLOROMETANO

Información del producto	
Número de CAS	75-09-2
Número de índice CE	602-004-00-3
Número CE	200-838-9
Grado	ACS,ISO,Reag. Ph Eur
Fórmula Hill	CH ₂ Cl ₂
Fórmula química	CH ₂ Cl ₂
Información de seguridad según el GHS	
Pictogramas de peligro	
Declaraciones de peligro	<p>H315: Provoca irritación cutánea.</p> <p>H319: Provoca irritación ocular grave.</p> <p>H336: Puede provocar somnolencia o vértigo.</p> <p>H351: Se sospecha que provoca cáncer.</p>
Palabra de señalización	Atención
RTECS	PA8050000
Clase de almacenamiento	6.1 D Sustancias tóxicas no combustibles de toxicidad aguda cat. 3 o sustancias con efectos crónicos
WGK	WGK 2 contamina el agua
Eliminación	<p>2</p> <p>Disolventes orgánicos halogenados y soluciones de sustancias orgánicas conteniendo halógenos: En Alemania, además de las empresas de eliminación de residuos, según el decreto alemán HKW-Abfall-Verordnung, también el distribuidor acepta el retorno de disolventes con halógenos y los purifica de nuevo por encargo pagado. De todas maneras los disolventes conteniendo halógenos deben mantenerse separados al recogerlos y deben cumplir determinadas especificaciones. Disolventes conteniendo halógenos, fuertemente impurificados o mezclados: categoría B. Atención: no utilizar recipientes de aluminio y en caso de residuos clorados conteniendo agua tampoco utilizar recipientes de acero inoxidable (peligro de fugas por corrosión).</p>

ANEXO F.

FICHA TÉCNICA DE BORANO-TERC-BUTILAMINA

SECCIÓN 3. Composición/información sobre los componentes

Formula	C ₄ H ₁₄ BN (Hill)
No. CAS	7337-45-3
No. CE	230-851-5
Masa molar	86,97 g/mol

Componentes peligrosos (REGLAMENTO (CE) No 1272/2008)

Nombre químico (Concentración)

No. CAS	No. CE / Número de registro	No. Índice	Clasificación
<i>tert-Butylamine--borane (<= 100 %)</i>			
7337-45-3	230-851-5 / *)	-	Toxicidad aguda, Categoría 3, H311 Toxicidad aguda, Categoría 3, H301 Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única, Categoría 3, H335 Irritación cutáneas, Categoría 2, H315 Irritación ocular, Categoría 2, H319

SECCIÓN 10. Estabilidad y reactividad

10.1 Reactividad

Véase sección 10.3

10.2 Estabilidad química

sensible a la humedad

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

Agentes oxidantes fuertes, Ácidos fuertes

10.4 Condiciones que deben evitarse

Calentamiento fuerte.

10.5 Materiales incompatibles

información no disponible

10.6 Productos de descomposición peligrosos

en caso de incendio: véase capítulo 5.

ANEXO G.

FICHA TÉCNICA DE ACETATO DE ZINC (Zn (OAc)₂)

SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

3.1 Sustancias

Nombre de la sustancia	Acetato de zinc anhidro
Número CE	209-170-2
Número CAS	557-34-6
Fórmula molecular	C ₄ H ₆ O ₄ Zn
Masa molar	183,5 g/mol

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado según el Reglamento (CE) no 1272/2008 (CLP)

Palabra de advertencia **Atención**

Pictogramas



Indicaciones de peligro

H319	Provoca irritación ocular grave.
H410	Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Consejos de prudencia

Consejos de prudencia - prevención

P273	Evitar su liberación al medio ambiente.
P280	Llevar guantes/gafas de protección.

SECCIÓN 10: Estabilidad y reactividad

10.1 Reactividad

El producto en la forma de entrega no es capaz de producir una explosión de polvo; pero la acumulación de polvo fino conduce a un peligro de explosión de polvo.

10.2 Estabilidad química

El material es estable bajo condiciones ambientales normales y en condiciones previsibles de temperatura y presión durante su almacenamiento y manipulación.

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

Reacciones fuertes con: Ácidos minerales, Ácido sulfúrico, concentrado, Muy comburente