

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL DIÓXIDO DE TITANIO
SENSIBILIZADO CON COLORANTES NATURALES EN LA DEGRADACIÓN DE
AZUL DE METILENO

CATALINA PARDO LIPPELT

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D. C.
2017

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL DIÓXIDO DE TITANIO
SENSIBILIZADO CON COLORANTES NATURALES EN LA DEGRADACIÓN DE
AZUL DE METILENO

CATALINA PARDO LIPPELT

Trabajo de investigación para optar el título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
Cesar Augusto Quiñones Segura
Doctor en ciencias

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D. C.
2017

Nota de Aceptación (Dirección de Investigaciones)

Firma Docente Investigador

Firma Docente Jurado 1

Firma Docente Jurado 2

Bogotá, D.C., Septiembre de 2017

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectoría Académica y de Postgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Secretario General

Dr. JUAN CARLOS POSADA GARCÍA-PEÑA

Decano Facultad de Ingeniería

Dr. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director de Investigaciones

Ing. ARMANDO FERNÁNDEZ CÁRDENAS

Director Programa Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

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

A Dios por permitirme culminar esta etapa y por siempre llenarme de sabiduría para seguir adelante.

A mis papás por ser el motor de mi vida, por ser mi talón de Aquiles, por ser la razón por la que lucho cada día y por estar siempre ahí, apoyándome en cada paso que doy.

A mi hermano por sus consejos, por ser mi ejemplo a seguir y por su apoyo incondicional durante toda mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser mi guía, mi luz, por darme la sabiduría que se requiere para afrontar un compromiso como este.

A mi papá Alberto Pardo y a mi mamá Clara Lippelt, porque sin ellos simplemente nada en mi vida tendría sentido, son todo para mí. Este triunfo y todo lo que vengan de aquí en adelante son para ustedes.

A mi hermano Rodolfo Pardo, por cuidarme desde que tengo memoria, por ser quien me brinda un consejo y me ayuda en momento de necesidad.

Al Dr. Sc. Cesar Augusto Quiñones Segura por su apoyo, compromiso, ayuda y orientación en el desarrollo de este trabajo, por aclarar un poco como es la situación fuera de un ambiente estudiantil y formarse para ser un excelente profesional.

Al Dr. Carlos Andrés Coy Barrera por su tiempo, por su paciencia, por su buena disposición y colaboración en la culminación de este proyecto.

A todos los integrantes del grupo Materiales Fotoactivos, por dar lo mejor de sí, colaborando como un equipo de trabajo unido y comprometido con las metas de cada proyecto.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	20
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	21
1.1.1 Fotocatálisis heterogénea	22
1.2 DIÓXIDO DE TITANIO	26
1.2.1 Ventajas de la fotocatalisis con TiO ₂	27
1.3 SENSIBILIZACIÓN DEL TiO ₂	28
1.3.1 Sensibilización con colorantes	29
2. DISEÑO EXPERIMENTAL	41
2.1 METODOLOGÍA DE LA EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE LOS SENSIBILIZANTES	41
2.1.1 Preparación del extracto crudo de hojas de <i>Escenbeckia alata</i>	41
2.1.2 Fraccionamiento del extracto crudo de hojas de E. alata y compuestos aislados	41
2.2 LIMPIEZA DEL SUSTRATO	42
2.3 ELABORACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂	43
2.3.1 Suspensión de TiO ₂	43
2.3.2 Deposición por método Spin Coating	43
2.4 ELABORACIÓN DE LAS SOLUCIONES SENSIBILIZANTES	43
2.5 SENSIBILIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂	44
2.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂	45
2.6.1 Adecuación del fotorreactor	45
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1 SENSIBILIZANTES NATURALES	48
3.2 INFLUENCIA DEL PROTOCOLO DE LAVADO	49
3.3 COMPORTAMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂	50
3.3.1 Comportamiento de la suspensión de TiO ₂	50
3.3.2 Comportamiento de la deposición por método Spin Coating	50
3.4 COMPORTAMIENTO DE LAS SOLUCIONES SENSIBILIZANTES	51
3.5 COMPORTAMIENTO DE LA SENSIBILIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂	52
3.5.1 Interacción TiO ₂ – sensibilizantes	52
3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂	53
3.6.1 Curva de calibración	53
3.7 CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS SENSIBILIZADAS	59

3.7.1 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X	59
3.7.2 Caracterización morfológica por Microscopio Electrónico de Barrido	60
4. CONCLUSIONES	62
5. RECOMENDACIONES	64
BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	69

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Cantidades utilizadas en las soluciones sensibilizantes.	44
Tabla 2. Materiales empleados para la radiación y oxigenación del reactor.	46
Tabla 3. Estado físico, color y punto de fusión de los sensibilizantes.	48
Tabla 4. Datos de la curva de calibración	55
Tabla 5. Porcentajes de degradación del TiO ₂ sensibilizado y sin sensibilizar	58

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Grafica 1. Espectro de absorción del azul de metileno.	54
Grafica 2. Curva de calibración del azul de metileno.	56
Grafica 3. Degradaciones de AM para el TiO ₂ sensibilizado vs. TiO ₂ sin sensibilizar.	57
Grafica 4. Difractograma películas de TiO ₂ sensibilizadas.	60

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis heterogénea del TiO ₂ .	23
Figura 2. Estructura química del Azul de metileno.	24
Figura 3. Estructuras cristalinas del rutilo (a), la anatasa (b) y la brookita (c).	27
Figura 4. Transferencia de electrones en el TiO ₂ sensibilizado.	29
Figura 5. Estructura general de la Cumarina.	31
Figura 6. Clasificación de alcaloides a partir de su estructura básica.	33
Figura 7. Estructura general de un lignano propiamente dicho.	34
Figura 8. Estructura general de un lignano conjugado.	35
Figura 9. Estructura de la 2H-cromen-2-ona.	36
Figura 10. Estructura de la 3-(benzo[1,3]dioxo-5-il)-N-fenetilacrilamida.	37
Figura 11. Estructura del ácido treo-dihidroguaiarético.	38
Figura 12. Estructura de la (-)-sesamina.	39
Figura 13. Estructura del 3 –metoxi-1-metil-1H-indol.	40
Figura 14. Fraccionamiento Soxhlet del extracto etanólico de hojas de <i>E. alata</i> y metabolitos aislados en cada fracción	42
Figura 15. Reactor, base y tapa utilizados en las degradaciones.	45
Figura 16. Vista inferior y superior de la tapa del reactor	46
Figura 17. Bomba para aireación JAD SE-314	47
Figura 18. Estado físico de los sensibilizantes.	48
Figura 19. Películas a 4000ppm sin recubrimiento total de la superficie.	51
Figura 20. Películas a 1000 rpm con superficie homogénea.	51
Figura 21. Difractograma del TiO ₂ .	59
Figura 22. Imagen SEM del TiO ₂ sin sensibilizar tomada a 50 µm.	61
Figura 23. Imagen SEM del TiO ₂ sensibilizado tomada a 50 µm.	61

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Protocolo de lavado de vidrios.	70
Anexo B. Ficha técnica de TiO ₂ Hombitan AFDC.	71
Anexo C. Protocolo deposición por método spin coating.	73
Anexo D. Degradación de azul de metileno.	74

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Ecuación para hallar litros de la solución.	44
Ecuación 2. Elaboración de disoluciones para la curva de calibración.	54
Ecuación 3. Ecuación de la curva de calibración.	55
Ecuación 4. Porcentaje de degradación.	57

ABREVIACIONES

AM. Azul de metileno

BC. Banda de conducción

BV. Banda de valencia

CC. Cromatografía en columna

CCDP. Cromatografía en capa delgada preparativa

Edp. Éter de petróleo

CHCl₃. Cloroformo

ppm: Partes por millón

rpm: Revoluciones por minuto

UV. Ultravioleta

VIS. Visible

GLOSARIO

AZUL DE METILENO: colorante orgánico usado como contaminante modelo en las degradaciones. Soluble en agua y en cloroformo.

BANDA DE CONDUCCIÓN: nivel de energía donde la atracción del núcleo del átomo sobre los electrones es más débil. Cuando un átomo es excitado empleando corriente eléctrica, luz, calor, etc., alguno de sus electrones pueden absorber energía, saltar a la banda de conducción y desplazarse de una molécula a otra dentro de un cuerpo¹.

BANDA DE VALENCIA: nivel de energía en el que se realizan las combinaciones químicas. Los electrones situados en ella, pueden transferirse de un átomo a otro, formando iones que se atraerán debido a su diferente carga, o serán compartidos por varios átomos, formando moléculas².

BAND GAP: zona prohibida comprendida entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia de los semiconductores, en la cual no pueden ubicarse portadores de carga³.

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

ENERGÍA BAND GAP: diferencia de energía entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia en semiconductores y aislantes.

FOTOCATALIZADOR: catalizador capaz de producir bajo la absorción de luz, transformaciones químicas en las especies involucradas en la reacción.

PORTADORES DE CARGA: son partículas libres que permiten el transporte de carga y que poseen una carga eléctrica. Los electrones son los portadores de carga negativa; y los huecos que son producidos por falta de electrones son los portadores de carga positiva.

SEMICONDUCTORES: sólidos cristalinos en los que los átomos que lo forman se encuentran unidos por enlaces covalentes a otros átomos vecinos formando una

¹BARÓN, Tatiana. y MARIÑO, Jesica. Evaluación de la actividad fotocatalítica de películas de dióxido de titanio (TiO₂) sensibilizadas con tres (3) alcaloides aislados de un producto natural en la degradación de azul de Metileno. Trabajo de grado de pregrado en ingeniería química. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías, 2014.63p.

²Ibíd., p. 16.

³SERPONE, N. y EMELINE, AV. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. En: International Journal of Photoenergy. vol. 4, no. 3, p. 91-131.

red periódica tridimensional. Se diferencian de otros materiales por sus propiedades, en especial por la conductividad eléctrica y su comportamiento térmico, ya que en los semiconductores aumentan su conducción electrónica con la temperatura⁴.

SENSIBILIZACIÓN: método para extender la fotorrespuesta de materiales semiconductores con un elevado band gap hacia la región del visible.

SENSIBILIZADOR: sustrato que absorbe la radiación y posteriormente inicia un proceso fotoquímico o fotofísico en otro sistema, mientras el sustrato se está recuperando totalmente⁵.

SINTERIZADO: proceso con el que se consigue la unión de las partículas de un material en polvo mediante la combinación de una respectiva presión y temperatura.

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

ULTRAVIOLETA: región del espectroelectromagnético cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 198 y 400 nm. Produce efectos en la salud.

VISIBLE: región del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 y 780 nm. El ojo humano es capaz de percibir esta región.

⁴BONILLA, Ana. 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 de pregrado en ingeniería química. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. 2012, 98p.

⁵SERPONE, Op., cit., p.99.

RESUMEN

En el presente trabajo de grado se sensibilizó TiO_2 con colorantes naturales de la especie *Esenbeckia alata* extraídos y purificados por el profesor Carlos Andrés Coy Barrera de la Universidad Militar Nueva Granada, con quien se realizó una asociación colaborativa para evaluar la actividad fotocatalítica de éstos, aprovechando que tienen un mayor rango de absorbancia, con el fin de evitar usar radiación ultravioleta y lograr actividad bajo luz visible.

Las películas se realizaron por medio de la técnica de Spin Coating a 1000 rpm, se utilizó dióxido de titanio Hombitan soportado en un vidrio de silicato que fue previamente sometido a un protocolo de limpieza y se sensibilizaron por medio del método de inmersión durante 1 hora.

La actividad fotocatalítica se evaluó en películas sensibilizadas y sin sensibilizar mediante los porcentajes de degradación de azul de metileno a una concentración de 8 ppm, donde se obtuvo mayores porcentajes de degradación en las películas sensibilizadas, efecto reflejado con el ácido *treo*-dihidroguaiarético que arrojó un valor de 39.92% de degradación. El TiO_2 sin sensibilizar degradó en un 16.22%

Palabras clave: Colorantes naturales, dióxido de titanio, sensibilización, fotocatalisis heterogénea, azul de metileno, luz visible.

INTRODUCCIÓN

La energía solar como fuente de energía renovable muestra un gran potencial de aplicación en un futuro próximo⁶, es por esto que en los últimos años la fotocatalisis ha sido estudiada con especial atención y se ha utilizado en un amplio campo de investigaciones, principalmente en el área ambiental y más específicamente en lo relacionado con la energía. La fotocatalisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada capaz de reducir en gran medida especies contaminantes de los diferentes ambientes, en ella se emplea como fotocatalizador el dióxido de titanio.

La utilización del dióxido de titanio (TiO₂) como semiconductor para la degradación de diversos compuestos contaminantes presentes en el medio, bien sea atmosféricos o en cuerpos acuáticos⁷, se usa debido a sus características y/o propiedades fotocatalíticas dentro de las que se encuentran: su bajo costo, su alta abundancia y su baja toxicidad⁸. El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV⁹, la cual ocupa el 7.8% de toda la irradiancia solar directa sobre la superficie terrestre, valor que es insignificante si se compara con el visible que ocupa un 47,3% y el infrarrojo que ocupa un 44,9%¹⁰.

El grupo de Investigación Materiales Fotoactivos de la Universidad de América cuenta con 3 líneas de investigación, el presente proyecto de grado se enfocará en la síntesis y modificación de materiales, teniendo como finalidad utilizar el TiO₂ para la degradación de azul de metileno, sensibilizándolo con colorantes naturales como los lignanos y las cumarinas; que benefician la extensión de respuesta del TiO₂ ante radiaciones de mayor longitud de onda (luz visible), evitando, de esta manera, la utilización de radiación UV, la cual es perjudicial para el ser humano¹¹. La sensibilización con estos compuestos ha sido poco reportada en referencias bibliográficas, lo que convierte este proyecto en un reto para implementar una nueva línea de investigación, en relación a una aplicación novedosa al sensibilizar el TiO₂ con colorantes naturales.

⁶LI, Wenxian. Photocatalysis of oxide semiconductors. En: Journal of the Australian Ceramic Society. vol. 49, no 2, p. 41-46.

⁷HOFFMANN, Michael R., et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. En: CHEMICAL REVIEWS. vol. 95, no. 1, p. 69-96.

⁸LI, Op., cit., p. 42.

⁹ROSALES GARCÍA, José Alain. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. 2010.

¹⁰FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, Pilar. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. *Departamento de Física Aplicada*, 2003, 62 p.

¹¹GONZÁLEZ-PÚMARRIEGA, Maribel; TAMAYO, Marioly Vernhes; SÁNCHEZ-LAMAR, Ángel. La radiación ultravioleta. Su efecto dañino y consecuencias para la salud humana. *Theoria*, 2009, vol. 18, no 2, p. 69-80.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio (TiO_2) sensibilizado con colorantes naturales en la degradación de azul de metileno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar un colorante específico para la sensibilización del semiconductor.
- Establecer el proceso mediante el cual se elaborará el complejo TiO_2 – colorante.
- Caracterizar estructural y morfológicamente el complejo TiO_2 – colorante.
- Determinar el porcentaje de degradación de azul de metileno con TiO_2 sensibilizado y sin sensibilizar.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs “Advanced Oxidation Processes”) son un grupo de procesos adecuados que se han utilizado como una opción alternativa y efectiva para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas residuales industriales, especialmente en el caso de compuestos no biodegradables¹².

Estos procesos han demostrado tener un desarrollo eficaz con ventajas tales como versatilidad, alta eficiencia energética y facilidad de automatización y seguridad, ya que operan en condiciones suaves con uso limitado de productos químicos¹³. Los PAO's son aquellos que implican la generación del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)¹⁴, que al ser el agente oxidante más fuerte después del flúor con un alto potencial redox de $E^\circ_{(\text{OH} / \text{H}_2\text{O})} = 2,80 \text{ V}$ ¹⁵ es capaz de oxidar compuestos orgánicos, siendo especialmente eficaz para las moléculas aromáticas gracias a la sustitución de carácter no selectiva¹⁶.

Los principales objetivos de la aplicación de los PAO's son:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros y nitratos¹⁷.
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos¹⁸.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos¹⁹.

¹²BOCZKAJ, Grzegorz y FERNANDES, André. Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: a review. En: Chemical Engineering Journal, 608 p.

¹³LTAÏEF, Aziza Hadj, et al. Electrochemical treatment of aqueous solutions of catechol by various electrochemical advanced oxidation processes: Effect of the process and of operating parameters. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. 2 p.

¹⁴VÁZQUEZ, Julia; RODRÍGUEZ, Sixto ^o y ALBA, Amadeo. Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. CIEMAT, 2003.

¹⁵MOREIRA, Francisca C., et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. En: Applied Catalysis B: Environmental. vol. 202, 218 p.

¹⁶LTAÏEF, Op., cit., 218 p.

¹⁷GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando, et al. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En Revista lasallista de investigación, 2004, 84 p.

¹⁸Ibíd., 84 p.

¹⁹Ibíd., 84 p.

1.1.1 Fotocatálisis heterogénea. La fotocatalisis se define como la aceleración de una reacción fotoquímica por la presencia de un metal semiconductor que es activado mediante la absorción de radiación con una energía por encima de su salto de banda²⁰; el término heterogénea hace referencia a que los contaminantes están presentes en una fase líquida mientras el catalizador está en fase sólida. El catalizador más empleado es el dióxido de titanio (TiO₂) debido a su elevada estabilidad química, su bajo costo y los excelentes resultados que ha demostrado proporcionar²¹, como se mencionará más adelante.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de fotones de luz visible o UV con energía igual o superior a la energía del gap del semiconductor (sólido)²². Las reacciones de oxidación y reducción se presentan en la superficie del sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido y la solución, sin que el catalizador sufra cambios químicos²³. En dichas reacciones se da una transferencia de electrones que va de la banda de valencia, a la banda de conducción; esto genera portadores de carga positiva (huecos) en la banda de valencia; y posteriormente hay una interacción entre los electrones transferidos con iones hidroxilo y agua para formar radicales libres OH•²⁴. En la banda de conducción, los electrones y el oxígeno (O₂) interactúan para producir el superóxido (O₂•), al igual que lo hacen con el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) generando radicales libres OH•²⁵.

²⁰GARCÉS, Op., cit., 76 p.

²¹GOGATE, Parag R. y PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for waste water treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. En: *Advances In Environmental Research*. vol. 8, no. 3, p. 501-551

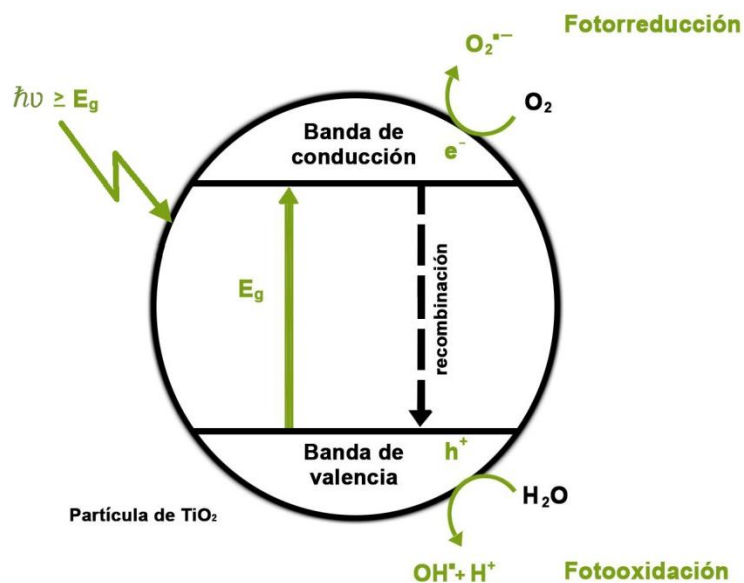
²²RAJESHWAR, Krishnan, *et al.* Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation. En: *Pure and Applied Chemistry*. vol. 73, no. 12, p. 1849-1860

²³ GIL PAVAS, Edison. Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. En: *Universidad EAFIT*. vol. 38, no. 127, p. 59-64

²⁴SADIK, Wagih A.; NASHED, Adel W. y EL-DEMERDASH, Abdel-Ghaffar M. Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. vol. 189, no. 1, p. 135-140

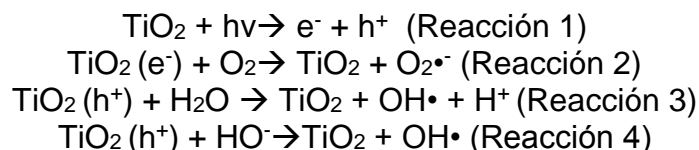
²⁵ FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N. y TRYK, Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. vol. 1, no. 1, p. 1-21

Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis heterogénea del TiO_2 ²⁶.



Fuente: LITTER, Marta, et al. Tratamiento de residuos nucleares líquidos por fotocatalisis heterogénea. En: COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA, UNIDAD DE ACTIVIDAD QUÍMICA. Modificada por el autor

Las reacciones de óxido-reducción se presentan a continuación:²⁷



Dentro de la fotocatalisis heterogénea se han empleado entre los muchos compuestos orgánicos e inorgánicos, los colorantes o tintes; ya que han sido las moléculas más estudiadas debido a que el seguimiento de degradación puede

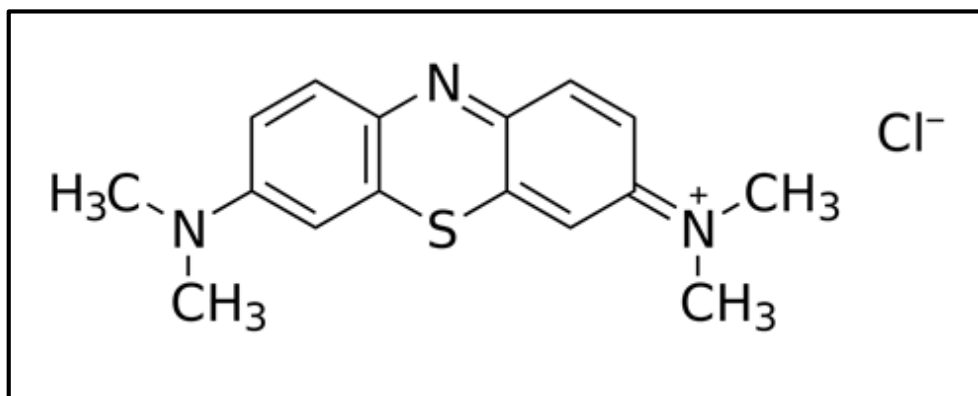
²⁶LITTER, Marta, et al. Tratamiento de residuos nucleares líquidos por fotocatalisis heterogénea. En: Comisión Nacional De Energía Atómica, Unidad De Actividad Química.

²⁷PRIMO, O. "Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada". Cantabria., 2009, 87p. Trabajo de grado doctoral. Universidad de Cantabria, Facultad de ingeniería química y química inorgánica.

realizarse a través de la espectrofotometría, aprovechando la absorción en el visible que es característica y varía en cada colorante²⁸.

Un ejemplo de la forma en que puede proceder la degradación de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea, es el caso del azul de metileno (Figura 2). Debe tenerse claro que este ejemplo de degradación, es sólo una muestra de lo que puede lograrse con fotocatalisis en cuanto a eliminar un contaminante típico del medio acuoso.

Figura 2. Estructura química del Azul de metileno



Fuente: PENAGOS CLAVIJO, Julio Alberto. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con TiO₂/UV: caso azul de metileno. En: Elementos. vol. 3, no. 3, 152 p. Modificada por el autor.

Según la literatura cuando la degradación se realiza con TiO₂ Degussa P-25 en medio acuoso, se alcanza casi toda la mineralización del contaminante orgánico, convirtiendo en sustancias inorgánicas u orgánicas no contaminantes, casi todo el nitrógeno, el carbono y el azufre presentes en la molécula²⁹. Esto puede ocurrir, cuando R es el AM, según las siguientes reacciones³⁰, que se pueden clasificar en varias etapas, si bien ellos pueden ocurrir de manera consecutiva, simultánea o alternativa³¹:

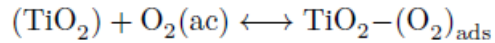
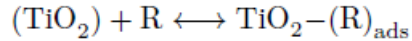
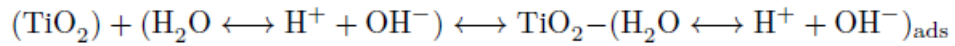
²⁸PENAGOS CLAVIJO, Julio Alberto. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con TiO₂/UV: caso azul de metileno. En: Elementos. vol. 3, no. 3, 152 p.

²⁹ LACHHEB, Hinda, et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. En: Applied Catalysis B: Environmental. vol. 39, no. 1, p. 75-90

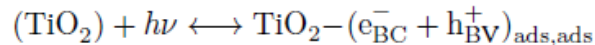
³⁰ HOUAS, Ammar, et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. En: Applied Catalysis B: Environmental. vol. 31, no. 2, p. 145-157

³¹ CLAVIJO, Op., cit., p. 153.

Interacción de las especies presentes en el agua con el TiO₂ (Adsorción):

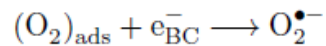


Formación de los pares electrón – hueco:

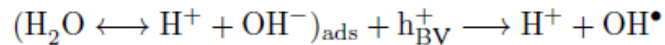


Formación de especies oxigenadas reactivas (EOR):

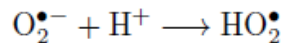
- Ionosorción del oxígeno:



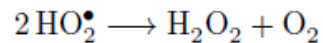
- Reacción de los OH⁻ con el h⁺:



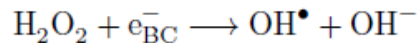
- Producción de HO[•]₂:



- Formación transitoria de H₂O₂:

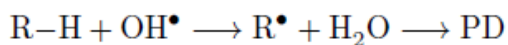


- Reacción del H₂O₂ con el e⁻_{BC}:

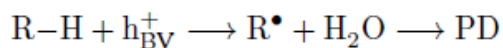


Degradación de R:

- Oxidación de R por sus sucesivos ataques del OH[•]:

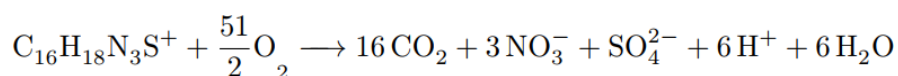


- Oxidación directa de R por reacción con el h^+ :



PD: Productos de degradación

Las dos reacciones de degradación de azul de metileno solo representan una gran variedad de procesos complejos que permiten que el colorante sea destruido por las especies oxidantes hasta lograr la total mineralización del mismo, quedando prácticamente todo el carbono inicial como CO_2 (g). La estequiometría de la degradación vía oxidación total del AM, tal como lo indica la literatura³², es probablemente la siguiente:



1.2 DIÓXIDO DE TITANIO

En la fotocatalisis es de vital importancia el uso del dióxido de titanio como fotocatalizador, esto debido a que es una sustancia químicamente estable y actúa como un semiconductor que además de ser muy rentable por su bajo costo³³, también tiene la capacidad de absorber radiación electromagnética cerca de la región UV³⁴, presenta estabilidad química y biológica, propiedades físicas, ópticas y eléctricas estables³⁵, transparencia a la luz visible, un alto índice de refracción, un bajo coeficiente de absorción³⁶, baja toxicidad y alta disponibilidad, que permiten catalizar reacciones eficientemente³⁷.

Aparte de estas propiedades, su capacidad eminente de descomposición fotocatalítica de materiales orgánicos ha llegado a utilizarse en el negocio del

³² LACHHEB, Op., cit., p. 80.

³³FUJISHIMA, Akira y ZHANG, Xintong. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. En: Comptes Rendus Chimie. vol. 9, no. 5, 751 p.

³⁴MILLS, Andrew; O'ROURKE, Christopher y MOORE, Keith. Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: An overview of kinetics-based reaction mechanisms. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. vol. 310, 66 p.

³⁵AKPAN,UG y HAMEED,BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. En: Journal of Hazardous Materials. vol. 170, no. 2, 522 p.

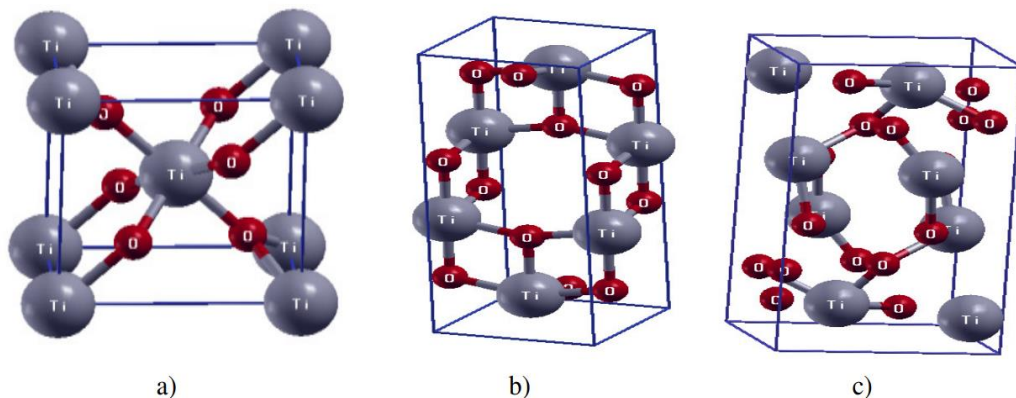
³⁶KWON, Chul Han, et al. Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. En: Materials Chemistry and Physics. vol. 86, no. 1, 78 p.

³⁷YU, Hongbin, et al. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO₂ nanotube film. En: Journal of Hazardous Materials. vol. 184, no. 1, 753 p.

medio ambiente, es decir, en tratamiento de contaminantes orgánicos, purificación de aguas residuales y actividad anti-bacteriana³⁸.

El TiO_2 puede existir en la naturaleza en tres diferentes formas cristalinas polimórficas que son: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica)³⁹ como se observa en la figura 2. Entre estos, la fase rutilo es termodinámicamente más estable en condiciones ambientales pero, si los diámetros de partícula del TiO_2 son menores de 14 nm aproximadamente, la fase anatasa se vuelve más estable que la fase rutilo exhibiendo el mejor comportamiento fotocatalítico⁴⁰.

Figura 3. Estructuras cristalinas del rutilo (a), la anatasa (b) y la brookita (c).



Fuente: PACHECO, Diego, et al. Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. En: Revista Colombiana De Materiales. no. 5, p. 179-185

1.2.1 Ventajas de la fotocatalisis con TiO_2

- Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO_2 y simples ácidos inorgánicos⁴¹.

³⁸KWON, op.cit, 78 p.

³⁹SEGOTA, Suzana, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO_2 films. En: Ceramics International. vol. 37, no. 4, 1154 p.

⁴⁰QU, Zheng-wang y KROES, Geert-Jan. Theoretical study of the electronic structure and stability of titanium dioxide clusters (TiO_2)_n with n= 1- 9. En: The Journal of Physical Chemistry B. vol. 110, no. 18, 8998 p.

⁴¹GARCÉS, Op., cit., p. 78.

- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas⁴².
- No es necesario un aporte de energía elevado, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C⁴³.
- Usa sólo oxígeno como oxidante y puede ser operado en “batch” o en flujo continuo⁴⁴.

1.3 SENSIBILIZACIÓN DEL TiO₂

La sensibilización del TiO₂ es un proceso mediante el cual el semiconductor es modificado con otro material de manera tal que esta superficie pueda absorber fotones del espectro visible y producir separaciones de carga⁴⁵. “Sensibilizar el TiO₂ debe interpretarse como una generación adicional de pares electrón – hueco, asistida por el sensibilizador y la luz visible y no simplemente como una inyección de electrones en la banda de conducción”⁴⁶.

Teniendo en cuenta las propiedades químicas y físicas de los sólidos que se usan para el proceso fotocatalítico, se les conoce a las bandas que limitan el gap de interés como banda de valencia (BV) a la banda de menor energía, y banda de conducción (BC) a la banda de mayor energía. Ambas bandas surgen de la interacción de los niveles atómicos de los electrones de valencia y dependiendo del grado de ocupación reciben el nombre de Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado Más Alto) que se abrevia como HOMO y Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado Más Bajo) que se abrevia como LUMO⁴⁷.

⁴²GARCÉS, Op., cit., p. 78.

⁴³GARCÉS, Op., cit., p. 16.

⁴⁴LITTER, Op., cit., p 30.

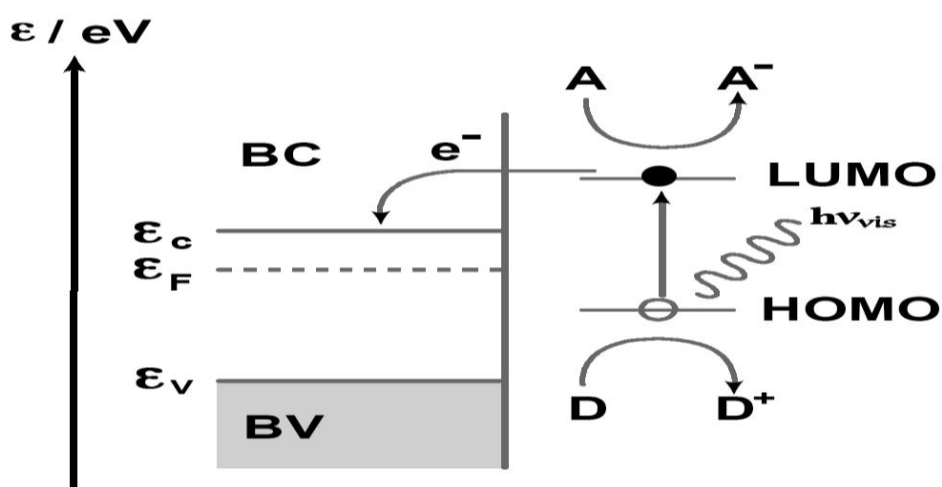
⁴⁵ ROCHA, Gina y SAAVEDRA, Diana. Síntesis y caracterización de complejos níquel y cobalto (ii), contenidos en ligandos derivados de 3,5-dimetilpirazol para la sensibilización de tio2 y su aplicación en fotocatalisis heterogénea utilizando luz visible. Trabajo de grado de pregrado en ingeniería química. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías, 2016. 81 p.

⁴⁶PEDRAZA, A. “Estudio de la sensibilización del dióxido de Titanio con Tetrasulfoftalocianinas metálicas (TiO₂-TSPcM, M=Co (II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), en la oxidación fotocatalítica del Ciclo hexeno”. Bucaramanga., 2005, 87p. Trabajo de grado magistral en química. Fundación Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias.

⁴⁷CANDAL,R.; BILMES, Sara A. y BLESA,Miguel A. Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: En Eliminación De Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea.M.Blesa, Ed.La Plata (Argentina): CYTED. p. 79-101

1.3.1 Sensibilización con colorantes. La sensibilización se consigue normalmente anclando el sensibilizante (colorante o compuesto cromóforo) a la superficie de las partículas semiconductoras, de esta forma, la molécula del colorante absorbe luz visible, excitándose y generando una vacante electrónica en el nivel HOMO del mismo, de tal manera aparece un electrón fotoexcitado en el nivel LUMO, es decir, los electrones se excitan de HOMO a LUMO⁴⁸. En función de la posición del nivel del LUMO y del borde inferior de la banda de conducción, el electrón es inyectado en la banda de conducción del TiO₂ causando una posible disminución en el Band Gap⁴⁹. Un colorante adecuado para el proceso de sensibilización debe poseer grupos de anclaje que le permitan unirse a la superficie del semiconductor y poseer potenciales de óxido reducción favorables para la regeneración seguida de la excitación⁵⁰; además de esto, la absorción del colorante debe solapar con la fuente de radiación para permitir un máximo poder de conversión y el estado excitado debe poseer la suficiente energía para que la inyección electrónica hacia la banda de conducción sea favorable⁵¹.

Figura 4. Transferencia de electrones en el TiO₂ sensibilizado.



Fuente: MONLLOR SATOCA, Damián. Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Modificada por el autor.

⁴⁸ ZYOD, Ahed, et al. Alternative natural dyes in water purification: anthocyanin as TiO₂ sensitizer in methyl orange photo-degradation. En: Solid State Sciences. vol. 13, no. 6, p. 1268-1275

⁴⁹ MONLLOR SATOCA, Damián. Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad.

⁵⁰ GARCÍA PEÑARANDA, Diana Carolina. Sensibilización de películas semiconductoras de TiO₂ a partir del colorante extraído de las hojas de chokanari (Picramnia sellowii).

⁵¹ ISLAM, Ashraful, et al. Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with square planar platinum (II) diimine dithiolate complexes. En: Inorganic chemistry. vol. 40, no. 21, p. 5371-5380.

1.3.2 Colorantes naturales usados como sensibilizantes. La absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula, es decir, su espectro de absorción, constituye una señal de identidad de la misma. En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del UV (cercano a 195- 400nm) y del visible (400-780nm)⁵². La región UV, es una región de energía muy alta, es dañina para el ojo humano y provoca quemadura común. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que ésta podría llegar a ser muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos; sin embargo al realizar en tesis anteriores el respectivo espectro para determinar la máxima absorción en longitud de onda de cada uno de los sensibilizantes se ha concluido que este aspecto es irrelevante a la hora de resultados asertivos, puesto que moléculas que mostraban un resultado prometedor en sus rangos de absorción, no degradaron la molécula de azul de metileno.

Por dichos acontecimientos, se obvia la necesidad de realizar el espectro y se fijan otros factores determinantes a la hora de la elección de un sensibilizante^{53,54}. Para la elección de un sensibilizante deben tenerse en cuenta entonces factores como el pH, la cantidad de grupos cromóforos y el solvente que se utiliza, ya que alteran la carga de las moléculas provocando desplazamientos de los espectros UV.

Los colorantes son compuestos fluorescentes o de color intenso que imparten color a una sustancia incolora o a un sustrato por medio de una absorción selectiva de luz⁵⁵. Tienen características comunes de absorber la luz en el espectro visible. El color depende de los grupos cromóforos, los cuales son la parte visible de la molécula coloreada, responsable de la absorción de luz en un determinado rango de longitud de onda⁵⁶. Ejemplos de estos grupos son: dobles enlaces, carbonilos, nitros, aromáticos, azos, nitrilos; además existen grupos que modifican la capacidad de los cromóforos para absorber la luz y son los grupos

⁵² ABRIL D, Nieves, *et al.* Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Disponible en internet: (<http://www.uco.es/organiza/departamentos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf>).

⁵³ ROCHA, Gina y SAAVEDRA, Diana. Síntesis y caracterización de complejos níquel y cobalto (ii), contenidos en ligandos derivados de 3,5-dimetilpirazol para la sensibilización de tio2 y su aplicación en fotocatalisis heterogénea utilizando luz visible. Trabajo de grado de pregrado en ingeniería química. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías, 2016. p. 1-110.

⁵⁴ BOGOYA, Julie y PRIETO, Julie. Síntesis y caracterización de complejos de níquel y cobalto(ii), contenidos en ligandos derivados de 1h-pirazol para la sensibilización de tio2 y su aplicación en fotocatalisis heterogénea empleando luz visible. Trabajo de grado de pregrado en ingeniería química. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías, 2016. p. 1-88.

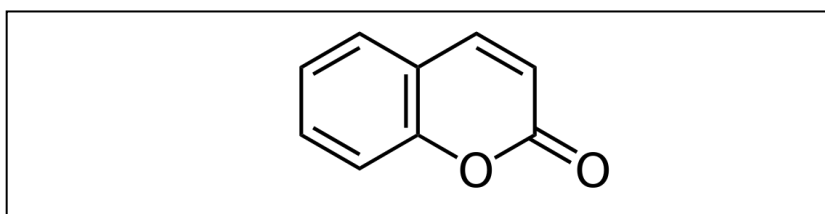
⁵⁵ MORENO S, Nataly y OSPINA V, Ximena A. Evaluación de inductores metálicos y co-sustratos para la remoción de negro reactivo 5 empleando *Pleurotus ostreatus* inmovilizado en fique. Trabajo de Grado

⁵⁶ MORENO, Op., cit., p. 15.

auxocromos, como aminos, hidroxilos o halogenuros⁵⁷. Combinando estos diferentes grupos en estructuras normalmente aromáticas y otros grupos funcionales que modifican la solubilidad, se obtienen los colorantes orgánicos.

Las cumarinas son un tipo de colorante que depende de los grupos cromóforos que posean en su estructura, pertenecen al muy amplio grupo de principios activos fenólicos que cuentan con una estructura química de 2H-1-benzopirán-2-ona (cumarina)⁵⁸. Están formadas por la fusión de la pirona y el benceno (Figura 5), están ampliamente distribuidas en muchas plantas herbáceas principalmente en las familias Rutaceae y Umbiliferae. Se localizan en la raíz, hojas y frutos de la planta donde generalmente se presentan como glicósidos⁵⁹. Las especies *Esenbeckia alata* y *Raputia heptaphylla*, pertenecen a la familia Rutaceae. En el país el uso que se le da principalmente es como fuente maderable⁶⁰. Las cumarinas son sólidos cristalizables principalmente de color blanco o amarillento solubles en solventes orgánicos apolares como el acetato de etilo, cloroformo, metanol, entre otros y poseen fluorescencia a la luz UV originando color azul, amarillo o púrpura⁶¹.

Figura 5. Estructura de la Cumarina



Fuente: CANO M, Telma M, *et al.* Estudio Tecnológico Sobre los Tintes Naturales Extraídos de la Corteza de Tres Especies Forestales Cultivadas en Guatemala, para Teñir Fibras Naturales que Cumplan con Especificaciones de Calidad Exigidas por el Mercado. Proyecto Final de Investigación. Universidad de San Carlos de Guatemala. 2007. 22p.

⁵⁷LÓPEZ-JÁCOME, Luis Esaú, et al. Las tinciones básicas en el laboratorio de microbiología. Obtenido de <http://www.medigraphic.com/pdfs/invdiss/ir-2014/ir141b.pdf>, 2014.

⁵⁸ CANO M, Telma M, *et al.* Estudio Tecnológico Sobre los Tintes Naturales Extraídos de la Corteza de Tres Especies Forestales Cultivadas en Guatemala, para Teñir Fibras Naturales que Cumplan con Especificaciones de Calidad Exigidas por el Mercado. Proyecto Final de Investigación. Universidad de San Carlos de Guatemala. 2007. 21p.

⁵⁹ LOCK DE UGAZ, Olga. Análisis Fitoquímico y Metabolitos Secundarios. Capítulo IV. Perú: Pontificia Universidad Católica de Perú. 50p.

⁶⁰ COY B, Carlos A. y CUCA S, Luis E. Metabolitos Secundarios Aislados de los Géneros *Raputia* y *Esenbeckia* (RUTACEAE). En: *Scientia et Technica*. 2007. no.33, p.337

⁶¹ UNIVERSIDAD DE SEVILLA, Tema 11, Cumarinas y Lignanós. 2006. Disponible en internet: (http://personal.us.es/arche/temas/farmacognosia/tema_11.pdf.p.3).

Los colorantes basados en la molécula de la cumarina son puramente orgánicos y actúan como buenos sensibilizantes, inyectando electrones de forma eficiente en la BC del semiconductor; la inyección electrónica se produce a través de un mecanismo indirecto: primero tiene lugar una excitación intramolecular hasta el estado excitado de la molécula y, posteriormente, se produce la inyección en la BC del semiconductor⁶². Las cumarinas han sido utilizadas para la sensibilización de TiO₂ en celdas solares logrando buenos resultados como lo reporta Sánchez de Armas María del Rocío en su tesis doctoral, donde analizó el espectro electrónico de las cumarinas y dos colorantes más, y se obtiene que al introducir un grupo NH₂ en la posición *d* de la cumarina se mejora la eficiencia del sensibilizante a que se da lugar al desplazamiento al rojo del máximo de la banda principal del espectro, es decir existe mayor captación de energía, y una mayor diferencia energética entre el orbital LUMO y el límite inferior de la BC del TiO₂⁶³.

Por otro lado, los alcaloides son compuestos que no se consideran colorantes pero aun así algunos tienen la propiedad teñir; son de origen vegetal, heterocíclicos aromáticos y tienen una unión de carbono con nitrógeno, que se lleva a cabo por un proceso inter o intramolecular. Se conocen más de 20.000 tipos diferentes, están presentes en las plantas dicotiledóneas como: Rutáceas, Loganiáceas, Apocináceas, Solanáceas, Rubiáceas, Magnoliáceas, Ranunculáceas, Menispermáceas y son sustancias inodoras. Gracias a su estructura compleja se conocen como marcadores quimiotaxonómicos⁶⁴. Por otra parte, son poco solubles en agua, solubles en disolventes orgánicos polares o apolares y solubles en alcoholes⁶⁵. Tienen masas moleculares que varían entre 100 y 900; son casi siempre incoloros, y normalmente sólidos a temperatura ambiente⁶⁶.

En forma general, los alcaloides que tienen átomos con electrones solitarios, dobles o triples enlaces aislados (grupos cromóforos) absorben con cierta intensidad en la región de 150 a 200nm (UV lejano); si hay conjugación de estos grupos, los máximos de absorción se desplazan hacia la región visible e incrementan la intensidad de la absorción⁶⁷.

⁶² SÁNCHEZ DE ARMAS, M^a del Rocío. Simulación de la actividad del colorante en el proceso de captación de energía en celdas solares sensibilizadas. Tesis Doctoral. Sevilla, España: Universidad de Sevilla. Departamento de Química-Física, 2010.173 p.

⁶³ *Ibíd.*, p. 230.

⁶⁴ RAMOS G, P, et al. Los Compuestos Secundarios De Las Plantas En La Nutrición De Los Herbívoros. En: Arch. Zootec. 1998. no. 47, p. 6-16

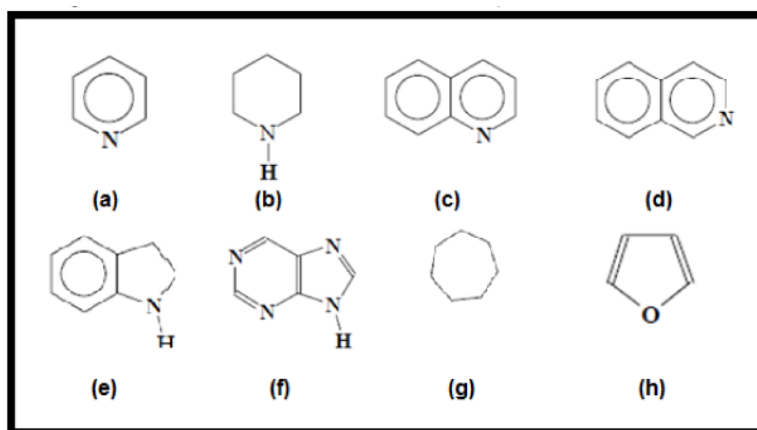
⁶⁵ RODRIGUEZ B, Adriana I. Evaluación "in vitro" de la actividad microbiana de los alcaloides del agua de cocción del proceso desamargado del chocho (*lupinus mutabilis sweet*). Tesis de grado Bioquímico Farmacéutico. Riobamba. Ecuador.: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Facultad de Ciencias. 2009. 25 p.

⁶⁶ ARANGO A, Gabriel J. Alcaloides y compuestos nitrogenados. Medellín.: Universidad de Antioquia. Facultad de Química Farmacéutica. 2008. 7 p.

⁶⁷ *Ibíd.*, p.18.

Resulta difícil realizar una clasificación completa y general, pero una forma de clasificarlos es a partir de su estructura básica, así (Figura 6): alcaloides piridínicos derivados de la piridina, con estructura base: piridina (a) alcaloides piperidínicos derivados de la piperidina, estructura base: piperidina (b); alcaloides quinolínicos derivados de la quinolina (o quinoleína), estructura base: quinolina (c); alcaloides isoquinolínicos derivados de la isoquinolina, estructura base: isoquinolina (d); alcaloides indólicos derivados del indol, estructura base: indol (e); alcaloides purínicos derivados de la purina, con estructura base: purina (f); alcaloides derivados del tropano, estructura base: tropano (g); alcaloides derivados del furano, estructura base: furano (h)⁶⁸.

Figura 6. Clasificación de alcaloides a partir de su estructura básica



Fuente: UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA. Curso de química orgánica. Disponible en internet: (http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/31664/Documento_completo__.pdf?sequence=1); modificada por el autor

Por último, se tienen los lignanos que son una clase de compuestos derivados de fenilpropanos ampliamente distribuidos en la naturaleza, formados por dimerización oxidativa de unidades C_6C_3 ⁶⁹. Una característica importante de los lignanos, es que todos producen rotación específica de la luz polarizada, o sea tienen un valor de α_D . Los espectros UV carecen de detalles particulares exceptuando aquellas conjugaciones con los anillos aromáticos, generalmente

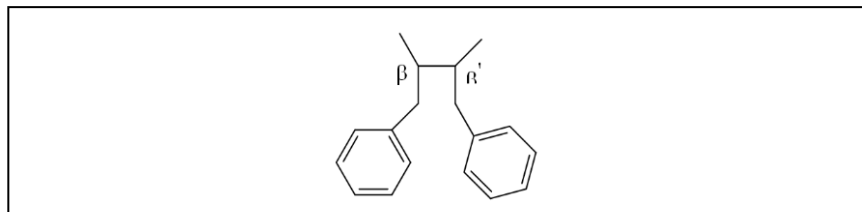
⁶⁸ UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA. Curso de química orgánica. Disponible en internet: (http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/31664/Documento_completo__.pdf?sequence=1. p.10-12).

⁶⁹ ARANGO, G. J. Introducción al metabolismo secundario compuestos derivados del ácido shikimico Universidad de Antioquia. Facultad de química farmacéutica. Medellín. 24 p, 2010.

tienen dos máximos de absorción de similar intensidad uno entre 230 – 240 nm y el otro entre 280 y 290nm⁷⁰. Las insaturaciones conjugadas con los anillos aromáticos originan desplazamientos de las señales. Dentro de esta clase de compuestos, se pueden distinguir 2 grupos:

Los lignanos propiamente dichos: Son dímeros oxigenados de fenilpropanos sencillos con puente β - β' en la cadena lateral.

Figura 7. Estructura general de un lignano propiamente dicho



Fuente: ARANGO, G. J. Introducción al metabolismo secundario compuestos derivados del ácido shikímico Universidad de Antioquia. Facultad de química farmacéutica. Medellín. 24 p, 2010.

De estos dímeros se han aislado más de 500 compuestos en aproximadamente 60 familias. Se han extraído furofuranos de tipo sesamina, usado como sinergista de piretros, el ácido nor-dihidroguairético y sus derivados, presentan una importante actividad antioxidante⁷¹.

Los lignanos propiamente dichos, dependiendo de las cadenas laterales, se pueden dividir en cinco grupos de estructuras fundamentales:

Diaril butanos: Cuando las cadenas laterales no son sustituidas como el caso del ácido guairético.

Butirolactonas: Donde una de las cadenas es un ácido carboxílico y la otra un alcohol que al deshidratarse forman una lactona, pueden ser saturadas o insaturadas.

Neolignanos: Son compuestos cuyas uniones son diferente a β - β'

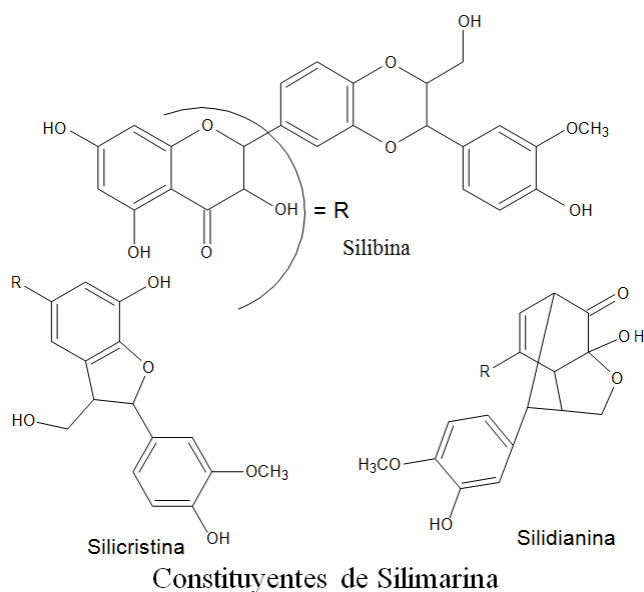
Los lignanos conjugados: Dentro de esta clase de sustancias existen los lignanos conjugados con otros compuestos fenólicos como los flavolignanos:

⁷⁰ *Ibíd.*, p. 29.

⁷¹ *Ibíd.*, p.24.

condensación entre un lignano y un flavonoide, constituyentes de *Sylibum marianum* (Asteraceae) o cardo mariano⁷²

Figura 8. Estructura general de un lignano conjugado



Fuente: ARANGO, G. J. Introducción al metabolismo secundario compuestos derivados del ácido shikimico Universidad de Antioquia. Facultad de química farmacéutica. Medellín. 24 p, 2010.

El presente trabajo de grado se centrará en el estudio del efecto de algunas cumarinas, lignanos y alcaloides como sensibilizantes del TiO_2 , teniendo en cuenta antecedentes previamente documentados y las características anteriormente dichas. Los compuestos seleccionados serán denominados de ahora en adelante como sensibilizantes A, B, C, D y E para mayor facilidad en su lectura.

Dichas sustancias fueron extraídas y purificadas de *Esenbeckia alata* por el profesor Carlos Andrés Coy Barrera de la Universidad Militar Nueva Granada de Bogotá, con quien se realizó una alianza estratégica para emplearlos. Todos los sensibilizantes utilizados son de origen natural, constituidos por anillos de benceno, que son ricos en electrones, también aparentemente presentan coloración y esta característica es atractiva para probar una posible sensibilización

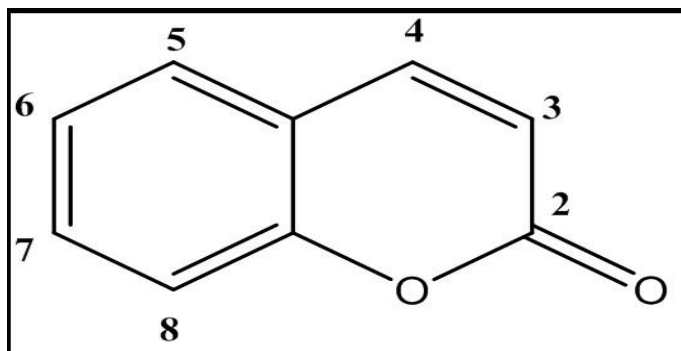
⁷² *Ibíd.*, p.26.

del fotocatalizador; además el grupo de investigación de Materiales Fotoactivos de la Fundación Universidad de América busca la utilidad de nuevos materiales para ser aplicados en fotocatalisis. Los criterios de selección del mejor sensibilizante están basados en la permanencia de la coloración de las películas de TiO_2 ya sensibilizadas, es decir que demuestre que el sensibilizante no sea degradado por el catalizador, también se toma en cuenta el menor tiempo empleado para efectuar la degradación y el mayor porcentaje de degradación del contaminante modelo. Se muestra a continuación la estructura y las características principales de cada uno de los sensibilizantes, tratándose de ellos una cumarina, dos lignanos, un alcaloide y una amida.

- **SENSIBILIZANTE A= 2H-cromen-2-ona**

Es un sólido blanco, con punto de fusión entre $68-70^\circ\text{C}$, recristalizado en metanol, soluble en CHCl_3 y MeOH , presenta fluorescencia azul en UV. Su esqueleto corresponde a 1-benzopirano-2-ona el cual es el esqueleto básico de las cumarinas. Según el análisis de los espectros, el compuesto no posee ninguna sustitución en el anillo aromático⁷³.

Figura 9. Estructura de la 2H-cromen-2-ona.



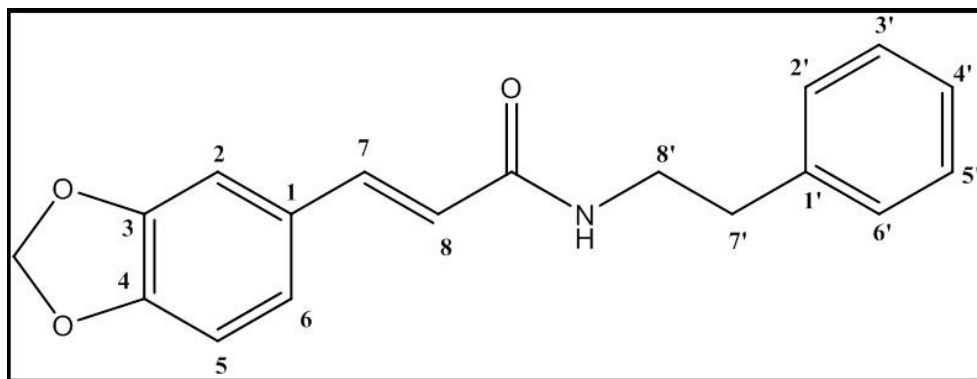
Fuente: COY B, Carlos A. Estudio de metabolitos secundarios (alcaloides y cumarinas) en hojas y cortezas de dos especies de la familia rutaceae (*Esenbeckiaalata* y *raputiaheptaphylla*), síntesis de análogos de alguno de los alcaloides aislados. Tesis doctoral. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 2009.

⁷³ COY B, Carlos A. Estudio de metabolitos secundarios (alcaloides y cumarinas) en hojas y cortezas de dosespecies de la familia rutaceae (*Esenbeckiaalata* y *raputiaheptaphylla*), síntesis de análogos de alguno de losalcaloides aislados. Tesis doctoral. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias.

- **SENSIBILIZANTE B = 3-(benzo[1,3]dioxo-5-il)-N-fenetilacrilamida**

Es una acrilamida, aislada como un sólido de color amarillo claro, con punto de fusión 131-133 °C, soluble en CHCl₃ y MeOH⁷⁴.

Figura 10. Estructura de la 3-(benzo[1,3]dioxo-5-il)-N-fenetilacrilamida.



Fuente: COY B, Carlos A. Estudio de metabolitos secundarios (alcaloides y cumarinas) en hojas y cortezas de dos especies de la familia rutaceae (*Esenbeckiaalata* y *raputiaheptaphylla*), síntesis de análogos de alguno de los alcaloides aislados. Tesis doctoral. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 2009.

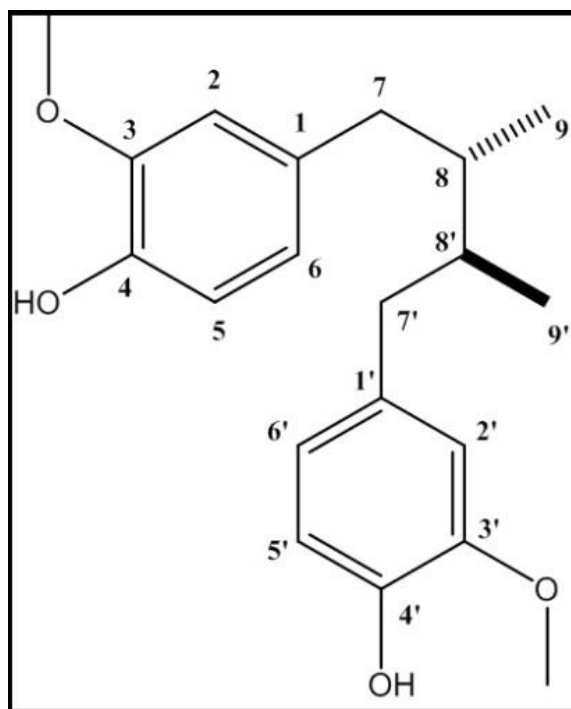
- **SENSIBILIZANTE C= Ácido treo-dihidroguaierético**

Es un sólido blanco con punto de fusión 87-88°C, soluble en CHCl₃, acetona y MeOH. Su estructura corresponde a un lignano diarilbutánico conocido⁷⁵

⁷⁴ *Ibíd.*, p.58.

⁷⁵ *Ibíd.*, p.39.

Figura 11. Estructura del ácido treo-dihidroguaiarético.



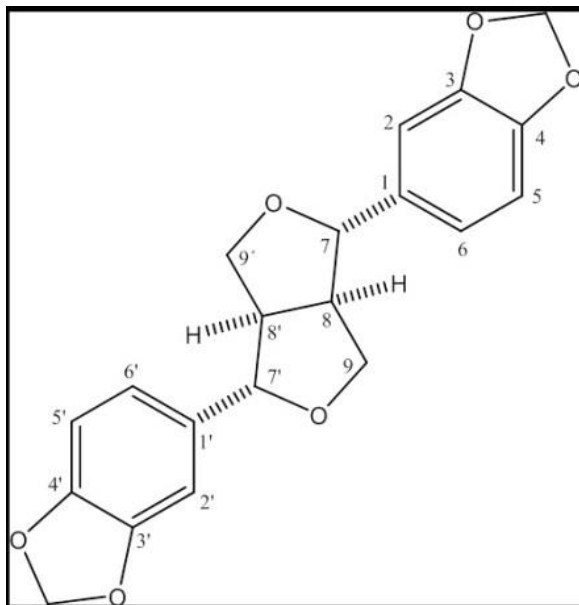
Fuente: COY B, Carlos A. Estudio de metabolitos secundarios (alcaloides y cumarinas) en hojas y cortezas de dos especies de la familia rutaceae (*Esenbeckiaalata* y *raputiaheptaphylla*), síntesis de análogos de alguno de los alcaloides aislados. Tesis doctoral. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 2009.

- **SENSIBILIZANTE D= (-)-sesamina**

Su estado físico se presenta en cristales transparentes en forma de agujas, su punto de fusión es 127-129 °C, es soluble en CHCl₃ y MeOH. Corresponde a un lignano de tipo furofuránico aislado de especies de la familia Rutaceae, Cumbretaceae y Sterculiaceae⁷⁶.

⁷⁶ Ibíd., p.33.

Figura 12. Estructura de la (-)-sesamina.



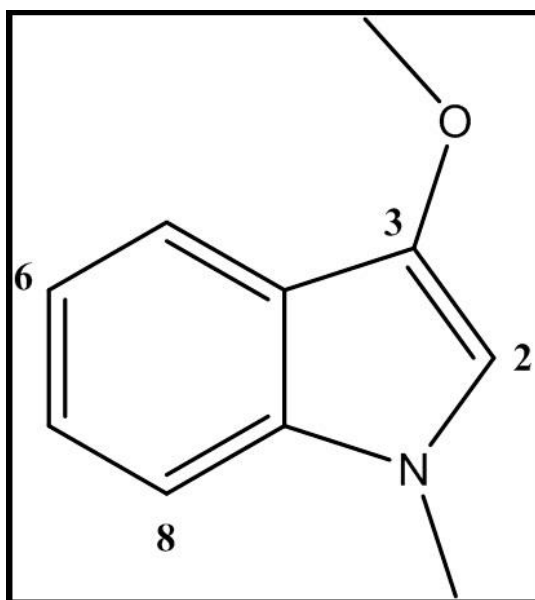
Fuente: COY B, Carlos A. Estudio de metabolitos secundarios (alcaloides y cumarinas) en hojas y cortezas de dos especies de la familia rutaceae (*Esenbeckiaalata* y *raputiaheptaphylla*), síntesis de análogos de alguno de los alcaloides aislados. Tesis doctoral. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 2009.

- **SENSIBILIZANTE E= 3 -metoxi-1-metil-1H-indol**

Su forma física se presenta en cristales blancos con punto de fusión entre 163-165°C, soluble en CHCl_3 y MeOH. Su estructura corresponde a un alcaloide de tipo indólico denominado *N*-metil-3- metoxiindol⁷⁷.

⁷⁷ *Ibíd.*, p.29.

Figura 13. Estructura del 3 –metoxi-1-metil-1H-indol.



Fuente: COY B, Carlos A. Estudio de metabolitos secundarios (alcaloides y cumarinas) en hojas y cortezas de dos especies de la familia rutaceae (*Esenbeckiaalata* y *raputiaheptaphylla*), síntesis de análogos de alguno de los alcaloides aislados. Tesis doctoral. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 2009.

2. DISEÑO EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA DE LA EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE LOS SENSIBILIZANTES

El procedimiento de extracción y purificación de los sensibilizantes fue realizado por el profesor Carlos Andrés Coy Barrera, a partir de métodos cromatográficos convencionales e identificados por métodos espectroscópicos dando como resultado sensibilizantes con 99% de pureza. A continuación se muestra de manera resumida la metodología del estudio fitoquímico para la preparación del extracto crudo de hojas de *Escenbeckia alata* y su respectivo fraccionamiento para la obtención de cada uno de los sensibilizantes.

Se aclara de antemano que los sensibilizantes fueron suministrados por el profesor Carlos Coy en su estado puro y a partir de allí se realizó la sensibilización respectiva.

2.1.1 Preparación del extracto crudo de hojas de *Escenbeckia alata*. El material vegetal seco y molido (750,0 g) fue sometido a extracción por percolación con etanol del 96%, a temperatura ambiente. El solvente fue removido por destilación a presión reducida en rotavapor para obtener el extracto etanólico crudo (170,5 g)⁷⁸.

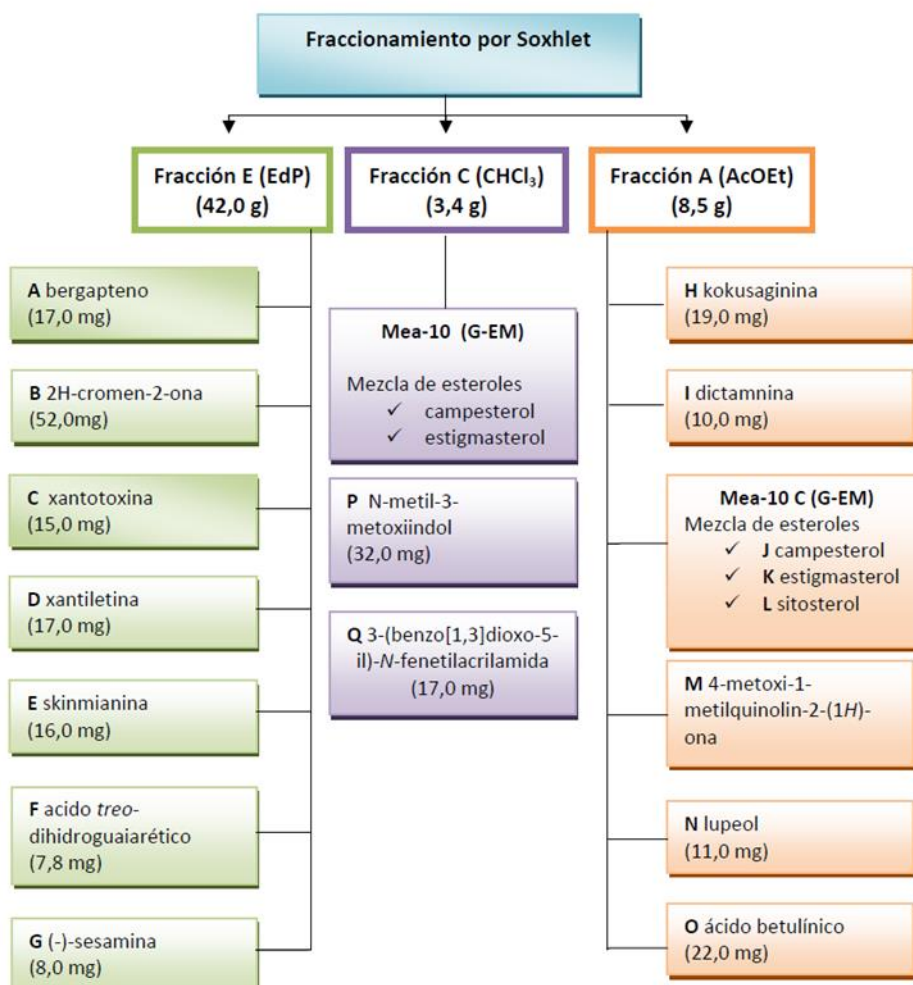
2.1.2 Fraccionamiento del extracto crudo de hojas de *E. alata* y compuestos aislados. Teniendo en cuenta el perfil cromatográfico para el extracto etanólico de hojas de *E. alata* (concentración de muestra en la siembra, con sistemas de elución de diferente polaridad), se decidió realizar fraccionamiento con solventes de polaridad creciente en equipo Soxhlet, adsorbiendo inicialmente el extracto crudo sobre arena lavada. La extracción se realizó sucesivamente con éter de petróleo, cloroformo, acetato de etilo y agua. Los extractos obtenidos fueron filtrados y concentrados en rotavapor para obtener las fracciones; éter de petróleo (E), cloroformo (C), acetato de etilo (A), la fracción acuosa (W) fue liofilizada. De las hojas de *E. alata* luego de realizar CC repetitiva y CCDP, se aislaron y determinaron 17 compuestos.

En el Figura 14 se observa de manera resumida los compuestos aislados de las diferentes fracciones con su respectivo peso, teniendo en cuenta que los sensibilizantes de interés pertenecen a las fracciones E y C distribuidas de la siguiente forma:

⁷⁸BARRERA, Carlos Andrés. Estudio de metabolitos secundarios (alcaloides y cumarinas) en hojas y corteza de dos especies de la familia Rutaceae (*Esenbeckia alata* y *Raputia heptaphylla*), síntesis de ánodos de alguno de los alcaloides aislados. Trabajo de grado Doctor en Ciencias-Química. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2009. 7p.

Fracción E (Edp): B, F y G
 Fracción C (CHCl₃): P y Q

Figura 14. Fraccionamiento Soxhlet del extracto etanólico de hojas de *E. alata* y metabolitos aislados en cada fracción



Fuente: BARRERA, Carlos. Universidad Nacional de Colombia. 2009, modificada por el autor.

2.2 LIMPIEZA DEL SUSTRATO

El TiO₂ se puede utilizar suspendido o soportado; para este trabajo se utiliza el TiO₂ soportado con el fin de evitar la implementación de una etapa de separación y recuperación del catalizador, que se tendría que llevar a cabo si se usara suspendido.

Para la realización de las películas de TiO_2 se elige como soporte vidrios compuestos en su mayoría por óxido de silicio (SiO_2), que deben someterse previamente a un proceso de limpieza dispendioso con el fin de eliminar impurezas como polvo y grasa, para así garantizar una óptima adherencia de la suspensión de TiO_2 a la superficie de éstos.

El protocolo de lavado de vidrios se realiza basado en procedimientos utilizados anteriormente en el grupo de investigación Materiales Fotoactivos, teniendo en cuenta que se realizan varias modificaciones con el fin de obtener un mejor resultado (Anexo A).

2.3 ELABORACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO_2

A continuación se describen los procedimientos para la elaboración de la suspensión del TiO_2 y su posterior deposición en el sustrato previamente tratado.

2.3.1 Suspensión de TiO_2 . Para la elaboración de la suspensión se emplea dióxido de titanio Hombitan AFDC en su forma cristalina Anatasa (Anexo B), isopropanol cuya función es homogeneizar los reactivos para facilitar la dispersión de las partículas evitando la formación de grumos y etilenglicol, el cual actúa como tensoactivo aumentando la porosidad de las películas para mejorar el proceso de sinterización de la película al vidrio.

El procedimiento para la elaboración de la suspensión se indica a continuación:

1. Depositar los compuestos anteriormente mencionados en un tubo Falcon tapa roja de 25 mL.
2. Agitar durante 3 minutos utilizando una máquina de dispersión ULTRA TURRAX.
3. Verificar que el TiO_2 se encuentre totalmente suspendido, de lo contrario repetir el paso 2.

2.3.2 Deposición por método Spin Coating. Después de 30 minutos de agitación por el método de Spin Coating se hace una deposición estática de la suspensión sobre el vidrio y se hace necesario establecer parámetros como la temperatura de calcinación de la película y la velocidad de giro del vidrio como se indica en el Anexo C.

2.4 ELABORACIÓN DE LAS SOLUCIONES SENSIBILIZANTES

Antes de proceder a realizar las respectivas soluciones con las cuales se sensibilizarán las películas de TiO_2 , es necesario hacer una prueba de solubilidad

a las películas con los solventes que se van a emplear, ya que de esta forma se corrobora si se mantiene o no adherida la película del catalizador al vidrio.

Cabe aclarar que la prueba de solubilidad es totalmente empírica, para esta se toman 2 películas de TiO₂, cada una se introduce en recipientes diferentes que contienen metanol y cloroformo respectivamente durante treinta minutos, después de este tiempo se sacan las películas, se dejan secar y se limpian con un pincel de cerda suave para observar si el TiO₂ quedó o no fijado en el vidrio.

Pasada la prueba de solubilidad se procede a realizar las soluciones de los sensibilizantes debido a que la cantidad que se tiene de cada uno de ellos es demasiado limitada. Las proporciones usadas se reportan en la tabla 1, donde se indica la cantidad que hay de cada sensibilizante, una concentración que por la similitud entre los sensibilizantes es estándar y aproximada; y el volumen de la solución hallada empíricamente mediante la ecuación 1.

Ecuación 1. Ecuación para hallar litros de la solución.

$$L_{\text{solución}} = \frac{\text{mg soluto}}{\text{ppm}}$$

Tabla 1. Cantidades utilizadas en las soluciones sensibilizantes.

	Sensibilizante	Solvente	Cantidad de sensibilizante (mg)	concentración de la solución (ppm)	Vsolución (mL)
A	2H-cromen-2-ona	CHCl ₃	10,6	1000	10,6
B	3-(benzo[1,3]dioxo-5-il)-N-hbhfenetilacrilamida	MeOH	15,6	1000	15,6
C	ácido treo-dihidroguaiarético	CHCl ₃	10,9	1000	10,9
D	(-)-sesamina	MeOH	21,9	1000	21,9
E	3-metoxi-1-metil-1H-indol	MeOH	13,1	1000	13,1

Para que el sensibilizante se disolviera completamente en el solvente, se empleó un agitador magnético TE-0851 a una velocidad de 1000 rpm puesto que a una velocidad más fuerte la solución se desbordaba, el tiempo que se empleó fue de 30 minutos ya que se observa homogeneidad en la solución haciendo que no sea necesaria la presencia de calor.

2.5 SENSIBILIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

Las películas de TiO₂ se sensibilizan mediante el método de inmersión, en el que se sumerge el sustrato en la solución sensibilizante, quedando impregnado superficialmente sin modificar la estructura interna del TiO₂. El tiempo de inmersión tiene la ventaja de ser controlado (para este caso de 1 hora), posteriormente se retiran y se dejan secar.

2.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

Las degradaciones se ejecutan por medio de la adecuación de un fotorreactor, con su respectiva fuente de radiación (UV-VIS) y de oxigenación.

2.6.1 Adecuación del fotorreactor. Se emplean dos tipos de reactores teniendo en cuenta la fuente de radiación, para degradaciones en UV se emplea un reactor en vidrio tipo ámbar y para degradaciones en VIS se emplea un reactor de vidrio transparente. Cada reactor cuenta con una base de madera y una tapa elaborada en nylon que cuenta con 5 orificios acomodados estratégicamente para una mejor degradación (Figura16); el primer orificio se usa para suministrar la aireación, el segundo para extraer la alícuota de muestreo, el tercero para introducir la varilla que sostiene la película, el cuarto para la fuente de radiación y el quinto permanece vacío.

Teniendo en cuenta que todos los agujeros son circulares, se muestra una foto real del montaje desde la perspectiva inferior (a) y desde la perspectiva superior (b) como se muestra en la figura 17, a manera de ilustrar con más claridad la varilla que sostiene la película y la acomodación de la fuente de radiación.

Figura 15. Reactor VIS, base y tapa utilizados en las degradaciones.

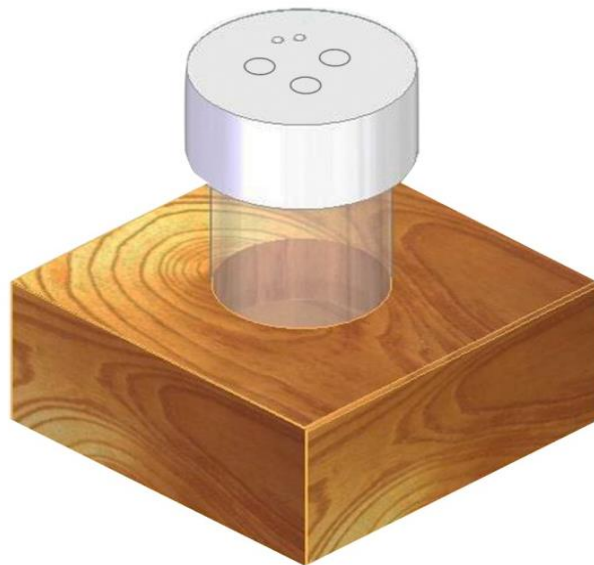


Figura 16. Vista inferior y superior de la tapa del reactor



a)

b)

2.6.1.1 Fuente de oxigenación y radiación. En el proceso de degradación es indispensable la fuente de radiación tanto UV como VIS, adicionalmente el sistema debe dotarse con una resistencia adecuada para prolongar la vida útil del led. En la tabla 2 se resumen los materiales empleados en la instalación de los led's, los voltajes de las resistencias y las características de las bombas para la oxigenación.

Tabla 2. Materiales empleados para la radiación y oxigenación de reactor.

Material	Descripción
Led's UV	Potencia 3W
Led's VIS	Potencia 3W
Resistencias	5V – 10 Ohmios
Cargadores	5V – 1000 mA.
Adaptadores	Conexión entre el cargador y el led.
Bombas	2,5 W – 60 Hz
Cánulas- mangueras	Entrada de oxigenación

La bomba que se usa para la aireación del reactor es una JAD SE-314 (Figura 18), cuyo caudal máximo de aire otorgado al sistema es de 2x3 L/min.

Figura 17. Bomba para aireación JAD SE-314



Fuente: JAD AQUARIUM INDUSTRIES [en línea]<<http://www.jadaquarium.com/detail.asp?ArticleID=1431>> [citado en 03 de agosto de 2017]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SENSIBILIZANTES NATURALES

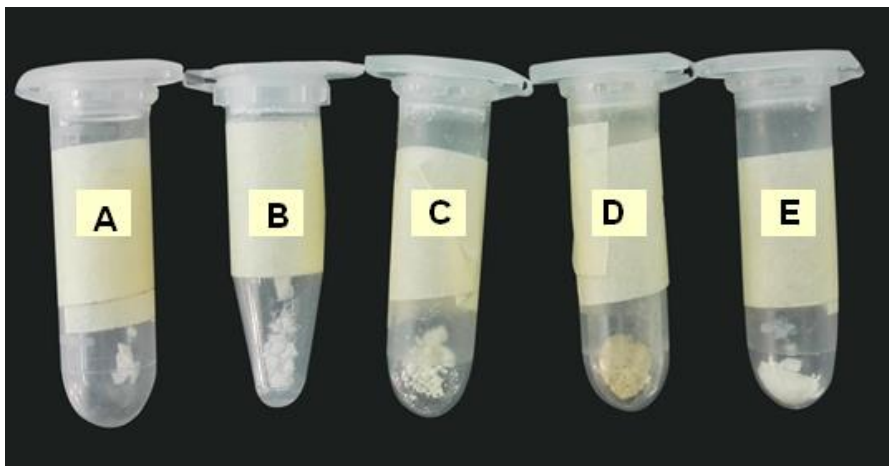
En la tabla 3, se muestra la información de los sensibilizantes, junto con el solvente en el que son solubles, su respectiva coloración, punto de fusión y estado físico.

Tabla 3. Estado físico, color y punto de fusión de los sensibilizantes.

Sensibilizante	Color	Punto de fusión (°C)	Estado físico
A	Transparente	68 - 70	Sólido
B	Blanco	131 - 133	Sólido
C	Beige	87 - 88	Sólido
D	Amarillo	127 - 128	Sólido
E	Blanco	163 - 165	Sólido

Fuente: COY B, Carlos A. Estudio de metabolitos secundarios (alcaloides y cumarinas) en hojas y cortezas de dos especies de la familia rutaceae (*Esenbeckiaalata* y *raputiaheptaphylla*), síntesis de análogos de alguno de los alcaloides aislados. Tesis doctoral. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 2009.

Figura 18. Estado físico de los sensibilizantes.



3.2 INFLUENCIA DEL PROTOCOLO DE LAVADO

El protocolo de lavado que se utiliza para el sustrato influye directamente en la adherencia del TiO_2 , de tal manera que si el TiO_2 se desprende modifica las propiedades de la solución de AM, interfiriendo así en las mediciones de absorbancia dadas por el espectrofotómetro; donde se altera de manera significativa la concentración medida en ppm.

El protocolo de limpieza se lleva a cabo por las características de cada una de las sustancias involucradas, de tal manera que el sustrato quede libre de contaminantes que afecten el desarrollo de la experimentación. Las sustancias involucradas son la acetona, que al ser un solvente intermedio con respecto a su polaridad tiene la capacidad de remover grasas; el isopropanol, debido a que su alto punto de ebullición y su baja volatilidad facilitan la remoción de grasas⁷⁹⁸⁰; el etanol, por su velocidad de secado; el metanol, que al ser un solvente polar aumenta la probabilidad de que la suciedad sea eliminada⁸¹; la mezcla piraña, que al ser un agente oxidante fuerte elimina los residuos orgánicos del sustrato, y el agua desionizada con el fin de eliminar las sales ionizadas del agua.

Para evitar el desprendimiento del TiO_2 , la relación del orden de los compuestos para la limpieza del sustrato es importante, ya que al ser colocadas en un orden diferente al expuesto las impurezas no se eliminarían en su totalidad.

Es importante resaltar que los solventes no deben ser reutilizados, especialmente la acetona, ya que de ser reutilizada es muy probable que esté contaminada de grasas al tener una gran tendencia a engrasarse, y todo el proceso de lavado tendría que volver a realizarse.

El tiempo de sonicación y el uso de calor en el ultrasonido, son factores determinantes para garantizar una limpieza más efectiva, al permitir que se produzcan mayores cavitaciones y se obtenga un mejor micro-cepillado. El tiempo de sonicación es de 15 minutos a una temperatura de 60°C.

⁷⁹ PRIMO YÚFERA, Eduardo. Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria.

⁸⁰ GIBAJA, Segundo. Pigmentos Naturales. UNMSM, 1998.

⁸¹ HABER-SCHAIM, Uri. Curso De Introducción a Las Ciencias Físicas. Reverté, 1975.

3.3 COMPORTAMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

3.3.1 Comportamiento de la suspensión de TiO₂. El uso del isopropanol dispersó fácilmente el TiO₂, de tal forma que no fue necesario aumentar el tiempo de agitación para obtener una uniformidad en la deposición de la película. La suspensión no presentó aglomeraciones debido a que las composiciones de los reactivos que se usaron para la suspensión en el ULTRA TURRAX fueron acertadas.

Los factores que garantizan una consistencia líquida en la suspensión son el pH, la temperatura y la composición de la misma; dicha consistencia es necesaria para facilitar el proceso de goteo en el momento de la deposición del catalizador en el vidrio para éste ser sometido después al movimiento centrifugo en el Spin Coater que se encuentra en el laboratorio de física de la Universidad Nacional de Colombia.

3.3.2 Comportamiento de la deposición por método Spin Coating. Como se mencionó en la sección 3.1 y 3.2.1 el acondicionamiento del sustrato, y el comportamiento de la suspensión son factores muy importantes en el comportamiento de la película pero, adicional a esto, el tratamiento térmico al que se someten también afecta directamente la adherencia del fotocatalizador; esta adherencia puede ser atribuida a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico⁸². Teniendo en cuenta lo anterior, se estableció que la temperatura de calcinación para la realización de las películas es de 600°C, ya que a esta temperatura no se observó desprendimiento alguno, a diferencia de las películas que fueron calcinadas a temperaturas inferiores, siendo estas 450°C, 500°C y 550°C.

Otro factor importante en la deposición de las películas son las revoluciones por minutos que se establecen en el Spin Coater, ya que por lo general a medida que se aumentan las rpm se observa en las películas poca homogeneidad mostrando espacios vacíos que interfieren en la actividad fotocatalítica. Las películas se prueban a diferentes rpm, observando que las de 1000 rpm presentan la superficie más homogénea como se muestra a continuación:

⁸² CANDAL, Roberto J., et al. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. En: Red CYTED VIII-G.

Figura 19. Películas a 4000 rpm sin recubrimiento total de la superficie.

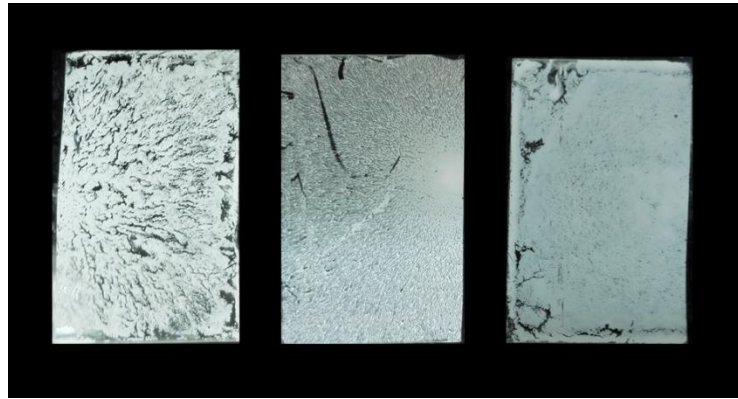
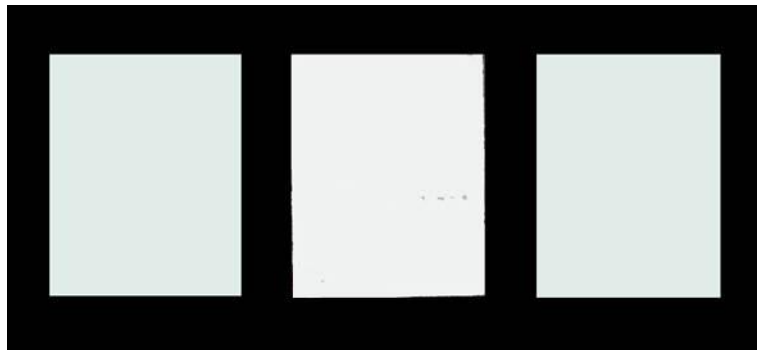


Figura 20. Películas a 1000 rpm con superficie homogénea.



La adherencia del TiO_2 al vidrio se comprobó pasando un pincel de cerdas suaves donde en la mayoría de películas no hubo desprendimiento alguno. La adherencia también fue verificada en las degradaciones de AM donde el agua salió sin residuos de TiO_2 en el fondo y en las respectivas pruebas de solubilidad en los solventes cloroformo y metanol.

3.4 COMPORTAMIENTO DE LAS SOLUCIONES SENSIBILIZANTES

El sensibilizante A al ser diluido en cloroformo presenta una tonalidad transparente y debido a su alta solubilidad en el solvente se diluyó por completo inmediatamente. Se observa después de unos días que la solución se compacta quedando una goma de color amarilla. Lo que pudo haber ocurrido no implica una reacción química sino un acoplamiento de orbitales en el que los electrones no

están asignados a enlaces individuales entre átomos, sino que se mueven bajo la influencia de los núcleos de toda la molécula⁸³.

El sensibilizante B se torna de color blanco al ser diluido en metanol, mediante la agitación se observó que el sensibilizante se dispersaba por las paredes del beaker, por lo que se dificultó un poco la solubilidad y se requirió un poco más de tiempo.

El sensibilizante C se diluyó en cloroformo en su totalidad, se tornó de color beige tenue y por la alta volatilidad del cloroformo fue necesario tapar el recipiente de inmediato una vez terminada la agitación, con el fin de que éste no se evaporara.

El sensibilizante D al ser diluido en metanol presentó una tonalidad amarilla, siendo el único de los 5 sensibilizantes en ser activo en luz visible. Se observó aglomeración en las paredes del beaker siendo un poco tedioso de diluir, dicho aglomerado puede afectar la concentración de la solución.

El sensibilizante E se diluyó en metanol, presentó una tonalidad transparente y no se requirió tanto tiempo de agitación debido a que fue disuelto en su totalidad al realizar de solución.

3.5 COMPORTAMIENTO DE LA SENSIBILIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

Las películas se dejaron en inmersión durante 1 hora en la solución sensibilizante, no se observó ningún cambio ni en la coloración del sensibilizante, ni en la capa externa de la película.

Las películas que fueron sensibilizadas con cloroformo (A y C), se secaron pasados los 5 minutos de haber sido retiradas de la solución, esto debido a que es un solvente altamente volátil. Las películas sensibilizadas con metanol (B, D y E) requirieron de más tiempo para ser secadas, por lo que para tener total confiabilidad se dejaron secando a temperatura ambiente durante 1 hora.

3.5.1 Interacción TiO₂ – sensibilizantes. Debido a que la sensibilización se realiza por el método de inmersión, no ocurre un cambio en la estructura del TiO₂; por lo que se deduce que la unión con el sensibilizante ocurre por medio de interacciones. Teniendo en cuenta la estructura de cada uno de los sensibilizantes de origen natural utilizados en esta investigación se procede a determinar dichas interacciones por medio de una revisión bibliográfica.

⁸³ MULLIKEN, Robert Sanderson. *Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding*. Laboratory of Molecular Structure and Spectra, University of Chicago, 1967.

Las interacciones se pueden presentar de dos formas: la primera forma es por la diferencia de electronegatividades que existe entre los elementos que componen los sensibilizantes y el dióxido de titanio, ya que el titanio al ser electropositivo (electronegatividad de 1.5) presenta una mayor interacción con el nitrógeno y el oxígeno de los sensibilizantes que tienen una alta electronegatividad siendo esta de 3.5 y 3.0 respectivamente. La segunda forma es por la resonancia que se da en los electrones del compuesto sensibilizante, especialmente en los dobles enlaces de la molécula aromática; dicha resonancia electrónica puede favorecer en cuanto a la inyección de los electrones a la banda de conducción del semiconductor.

Adicional a esto, los sensibilizantes utilizados presentan grupos metoxilo, hidroxilo, anillos furánicos, pirroles, lactonas y dobles enlaces que poseen oxígenos, nitrógenos y carbonos que favorecen al anclaje con el TiO_2 ^{84,85,86,87,88}.

3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO_2

3.6.1 Curva de calibración. Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas de TiO_2 sensibilizadas, se realizó la degradación de azul de metileno (Anexo D) debido a que es el contaminante base empleado en fotocátalisis heterogénea⁸⁹, éste se ajusta a la ley de Lamber-Beer, por lo que el seguimiento se realiza por medio de los conocimientos de la espectrofotometría.

En primer lugar, se realiza una prueba de absortividad donde se mide el azul de metileno a diferentes longitudes de onda, dando un máximo de absorbancia en 665nm como se observa en la Gráfica 1, siendo esta la longitud de onda a la que se medirán las absorbancias para la curva de calibración.

⁸⁴LEE, Yeji; CHAE, Jinho y KANG, Misook. Comparison of the photovoltaic efficiency on DSSC for nanometer sized TiO_2 using a conventional sol-gel and solvothermal methods. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. vol. 16, no. 4, p. 609-614

⁸⁵ GARCIA, Christian Graziani; POLO, André Sarto y IHA, Neyde Yukie Murakami. Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO_2 in photoelectrochemical solar cells. En: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. vol. 160, no. 1, p. 87-91

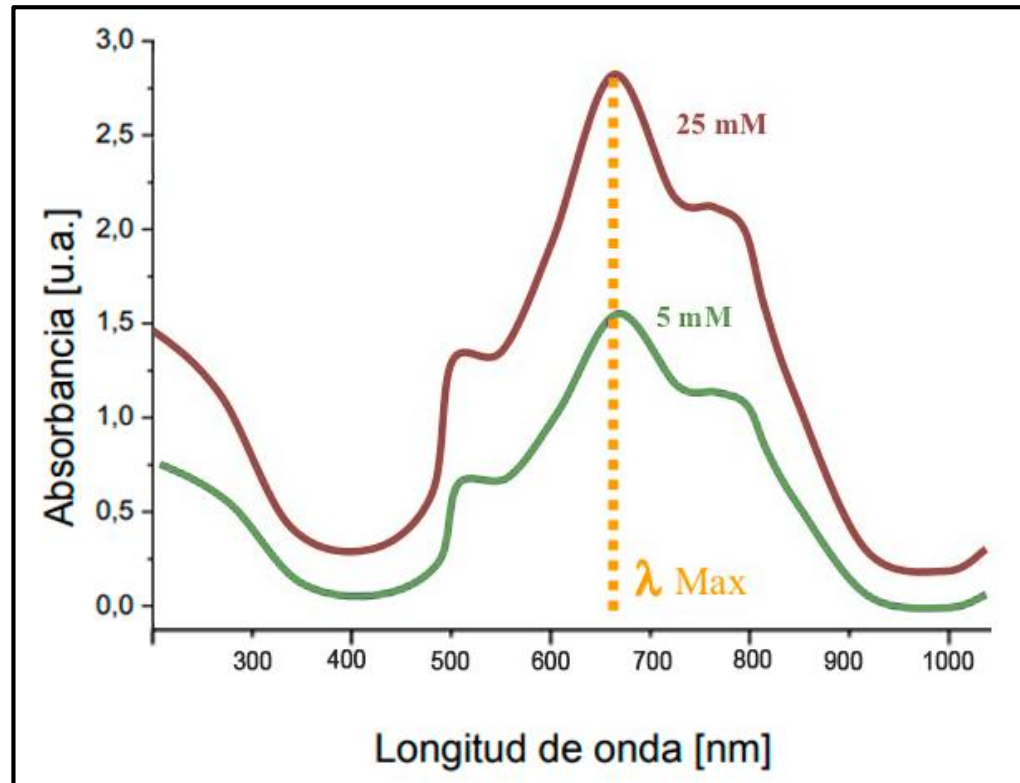
⁸⁶ SUBRAMANIAN, Alagesan y WANG, Hong-Wen. Effect of hydroxyl group attachment on TiO_2 films for dye-sensitized solar cells. En: Applied Surface Science. vol. 258, no. 20, p. 7833-7838

⁸⁷ YAMAZAKI, Eiji, et al. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. En: Solar Energy. vol. 81, no. 4, p. 512-516

⁸⁸ LI, Chaoyan, et al. Anthraquinone dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. En: Solar Energy Materials and Solar Cells. vol. 91, no. 19, p. 1863-1871

⁸⁹MEJÍA, Julio César Morales y SALGADO, Rafael Almanza. Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio.

Grafica 1. Espectro de absorción del azul de metileno



La curva de calibración se realiza a partir de azul de metileno sólido; para esto se pesa 0.0100g en una balanza analítica y se disuelven en un balón aforado de 1000 mL con el fin de obtener una solución patrón de 100ppm. A partir de dicha solución se realizan 10 diluciones en balones de 250 mL, se emplea la ecuación 2 y se establecen los mL para obtener las diluciones de 10 ppm hasta 1ppm. Una vez que se tienen dichas concentraciones se procede a medir su absorbancia por medio de un espectrofotómetro genesys 20 y sus datos se relacionan en la tabla 4.

Ecuación 2. Elaboración de diluciones para la curva de calibración.

$$C1 * V1 = C2 * V2$$

Donde,

C= Concentración de la solución.

V= Volumen de la solución.

Tabla 4. Datos de la curva de calibración.

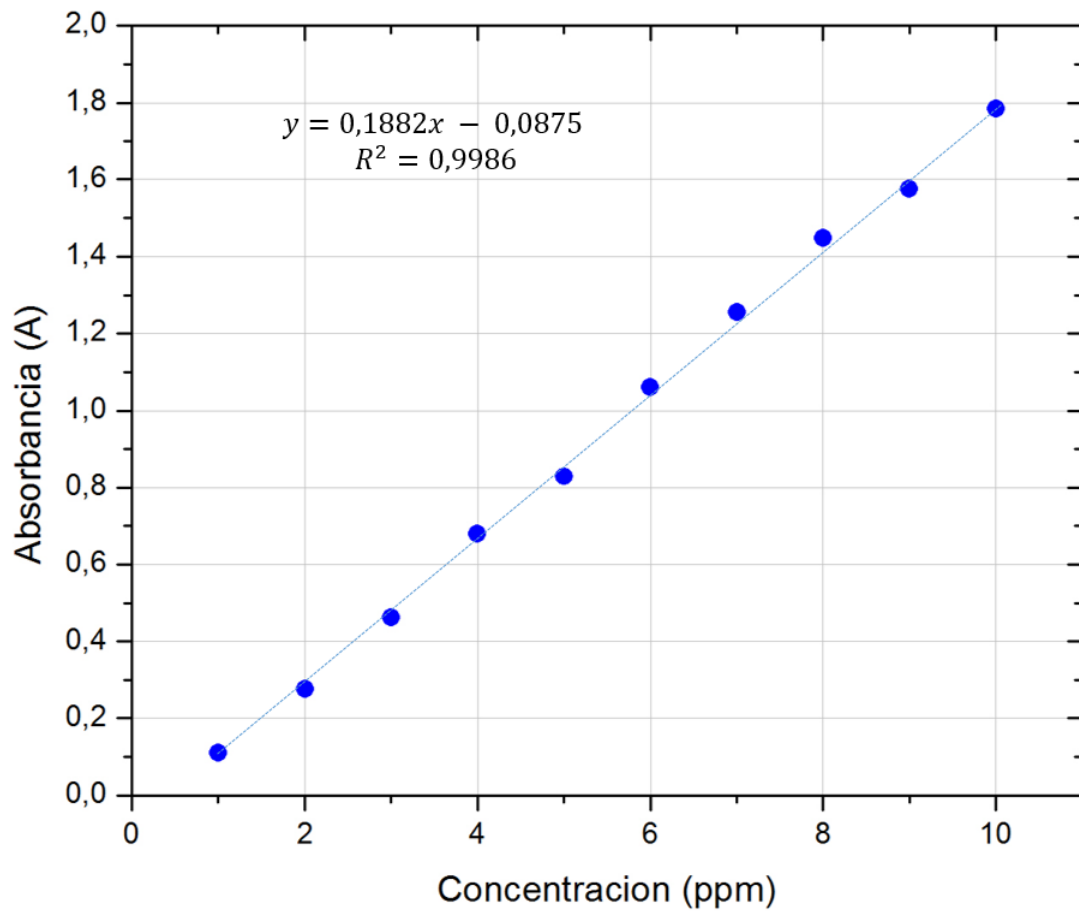
Concentración (ppm)	Absorbancia (A)
1	0,11
2	0,276
3	0,462
4	0,679
5	0,828
6	1,06
7	1,255
8	1,449
9	1,576
10	1,784

En la Gráfica 2 se evidencia la linealidad de la curva teniendo en cuenta el coeficiente de correlación, el cual es cercano a 1 ($R^2=0,9986$), lo que se traduce en la generación de la ecuación de una línea recta para relacionar valores de absorbancia y concentración en ppm y así poder determinar el porcentaje de degradación.

Ecuación 3. Ecuación de la curva de calibración.

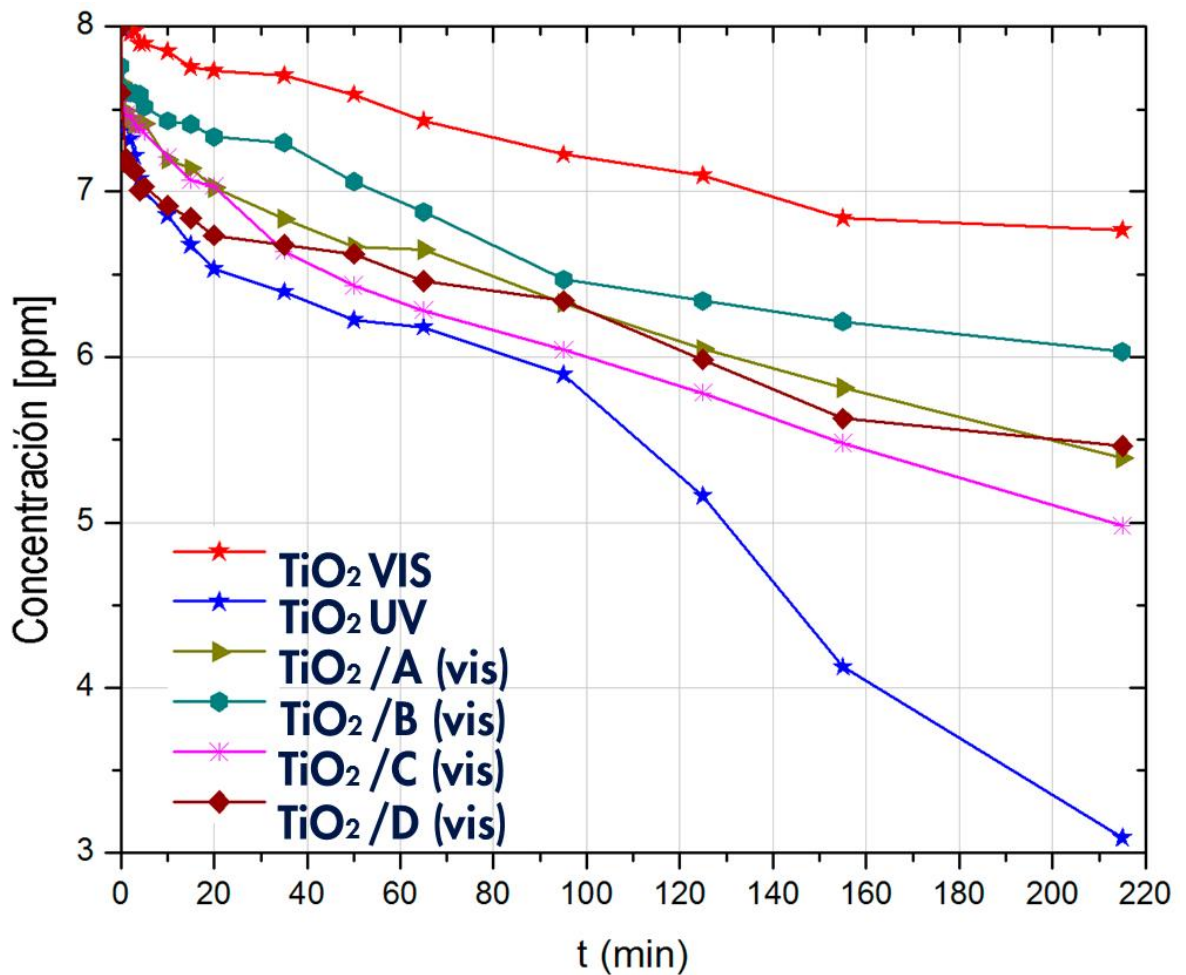
$$y = 0,1882x - 0,0875$$

Gráfica 2. Curva de calibración del azul de metileno.



Utilizando la ecuación de la curva de calibración, siendo esta una relación lineal entre la absorbancia y la concentración como se mencionó anteriormente se obtiene la gráfica 2 que muestra la degradación del TiO_2 sensibilizado y sin sensibilizar con cada colorante tanto en visible como en ultravioleta.

Gráfica 3. Degradaciones de AM para el TiO₂ sensibilizado vs. TiO₂ sin sensibilizar.



Con el fin de conocer con exactitud el porcentaje de degradación de cada uno de los sensibilizantes, se usa la siguiente ecuación:

Ecuación 4. Porcentaje de degradación

$$\% \text{ de degradación} = 100 - \frac{Af * 100}{Ai}$$

Tabla 5. Porcentajes de degradación del TiO₂ sensibilizado y sin sensibilizar.

Compuesto	Ai	Af	% degradación
TiO ₂	1,418	1,188	16,220
TiO ₂ - A	1,418	0,929	34,485
TiO ₂ - B	1,418	1,05	25,952
TiO ₂ - C	1,418	0,852	39,915
TiO ₂ - D	1,418	0,943	33,498
TiO ₂ - E	1,418	1,002	29,337

Las degradaciones mostradas en la Gráfica 3 se realizaron durante tres horas y media, se muestra allí la degradación del TiO₂ sin sensibilizar y sensibilizado con cada uno de los compuestos en luz visible, aclarando que el montaje de dichas degradaciones se realizó en vidrio ámbar para obtener una mejor resultado.

Se ponen dos límites de referencia siendo el límite superior la degradación del TiO₂ sin sensibilizar en visible y el límite inferior el TiO₂ sin sensibilizar con radiación UV donde se observa que todos los sensibilizantes degradan mejor que el TiO₂ sin sensibilizar en luz visible cumpliendo el objetivo principal de este trabajo de grado.

Los sensibilizantes B y E mostraron el desempeño más bajo de degradación arrojando un valor de concentración de 6.0 y 5.7 ppm respectivamente.

El sensibilizante D arrojó un valor intermedio con respecto a su degradación, bajando de 8 ppm a 5.46 ppm; aunque su desempeño no fue el más destacado, se recalca que en los primeros 20 minutos fue el que mejor mostro resultados.

Los sensibilizantes A y C mostraron el mejor desempeño de degradación siendo 5.39 ppm y 4.98 ppm el resultado pasadas las 3 horas y media; dicho resultado verifica el aumento en la actividad fotocatalítica del TiO₂ al ser sensibilizado con compuestos naturales y degradado bajo luz visible, que como se observa en la gráfica tiene un bajo desempeño sin sensibilizar.

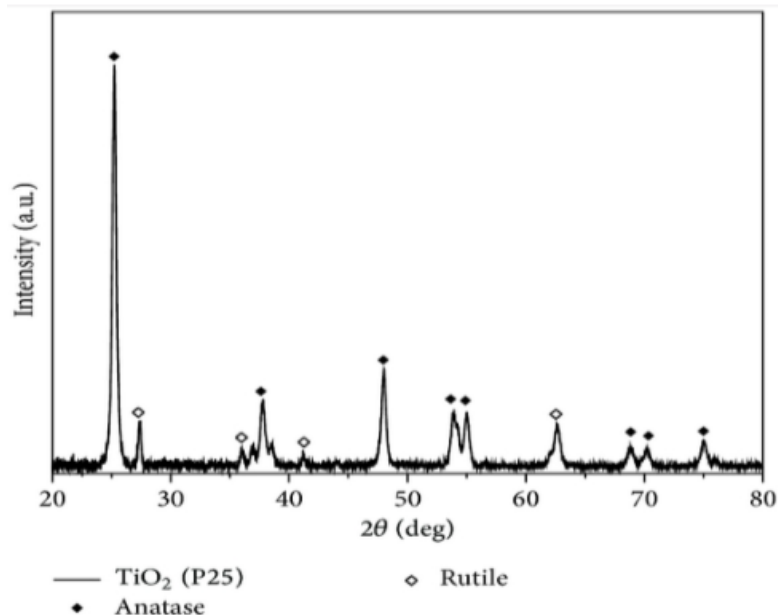
El sensibilizante C tiene un porcentaje de degradación de 39.915% frente a un 16.220% del TiO₂ sin sensibilizar, aparentemente la diferencia de porcentaje es considerablemente baja, sin embargo hay que recalcar que la degradación comienza con una concentración de azul de metileno bastante alta [8 ppm], y por tal motivo su porcentaje de degradación no será muy elevado.

3.7 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SENSIBILIZADAS

Se especifican los métodos de caracterización estructural y morfológica para las películas sensibilizadas. En seguida se describen las correspondientes caracterizaciones realizadas en el TecnoParque Central del Sena en Cazucá a 50 μm con y 10kV el día 04 de agosto de 2017

3.7.1 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X. En el análisis DRX se determinan las fases cristalinas presentes en cada una de las películas modificadas con los respectivos sensibilizantes y los solventes empleados como se observa en la Gráfica 3., para realizar el respectivo análisis se tuvo en cuenta la Figura 21., en donde se evidencia un difractograma típico del TiO_2 .

Figura 21. Difractograma del TiO_2

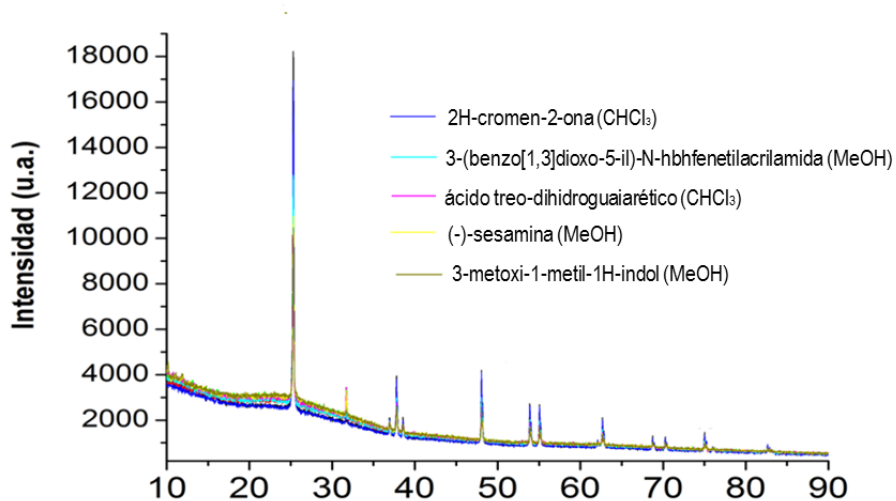


Fuente: WHITE, Leon, et al. TiO_2 deposition on AZ31 magnesium alloy using plasma electrolytic oxidation. Journal of Nanomaterials, 2013, vol. 2013, p. 11.

En la Gráfica 3., se observa que la caracterización estructural de las películas de TiO_2 sensibilizadas es similar entre ellas, es decir, que sin importar la modificación se presentan los mismos picos entre difractogramas, los picos a los 25°, 37°, 48°, 53°, 55°, 69°, 70° y 75° corresponden a la fase anatasa y los picos a los 36° y 63° pertenecen a la fase rutilo, estos son característicos del TiO_2 ; sin embargo los sensibilizantes no se muestran con claridad debido a que esta técnica de caracterización entra a las capas más profundas de la película y los sensibilizantes

al tratarse de una monocapa no alteran la estructura cristalina del Dióxido de Titanio, confirmando así, que el método de inmersión que se realizó para la sensibilización es un fenómeno de tipo superficial, ya que no se presentan picos diferentes a los TiO_2 y por ello no existe una modificación estructural.

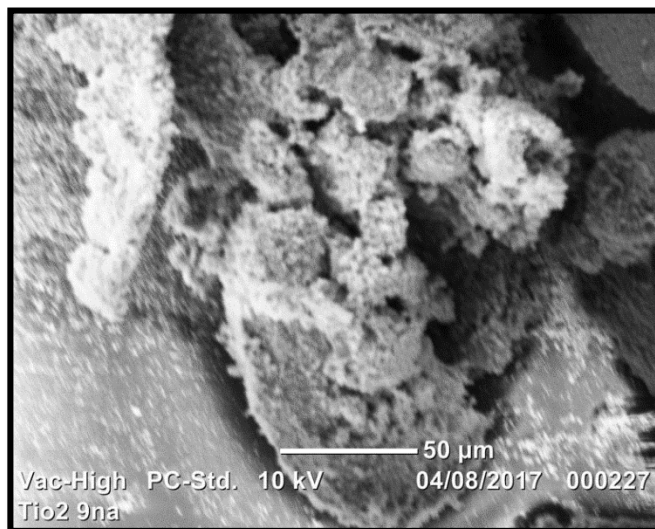
Gráfica 3. Difractograma películas de TiO_2 sensibilizadas



3.7.2 Caracterización morfológica por Microscopio Electrónico de Barrido.

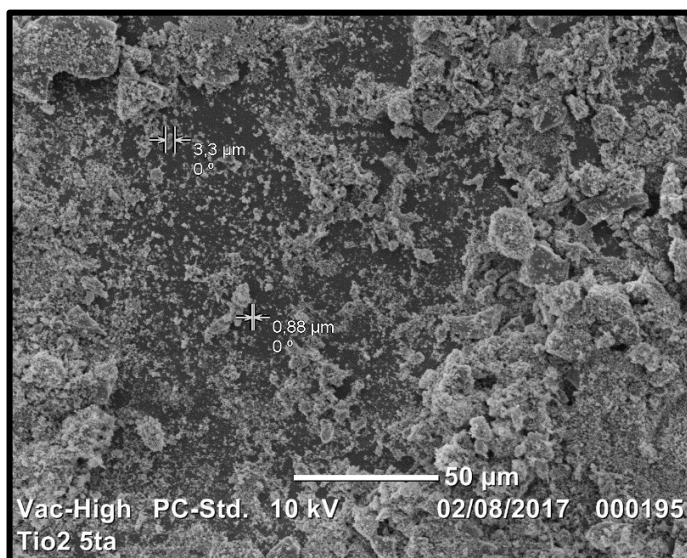
Las películas de TiO_2 se analizaron mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), de manera tal que fue posible observar la película realizada con Dióxido de Titanio Hombitan AFDC. En la figura 22 se observa la película de Dióxido de Titanio sin sensibilizar a $50 \mu\text{m}$, las partes más oscuras denotan zonas que no se cubrieron adecuadamente, sin embargo se observa que el tamaño de las partículas es uniforme en su mayoría a pesar de que algunas tienen un mayor diámetro que otras.

Figura 22. Imagen SEM del TiO₂ sin sensibilizar tomada a 50 μm



Por otro lado en la figura 23 se observa la película de dióxido de Titanio sensibilizada con el Ácido treo-dihidroguaiarético que de acuerdo a lo presentado es la que presenta mayor porcentaje de degradación. Se puede observar que la película es homogénea en su mayoría lo que verifica que tuvo una buena adhesión al sustrato, no presenta acumulación de grumos y se evidencia que existe una buena dilución en el solvente cloroformo en el proceso de inmersión, interactuando y generando buenos puntos de anclaje con la película de Dióxido de Titanio.

Figura 23. Imagen SEM del TiO₂ sensibilizado tomada a 50 μm



4. CONCLUSIONES

- Se analizó la estructura y las propiedades de diez candidatos a ser sensibilizantes, eligiendo cinco de ellos debido a que poseen mayor cantidad de grupos de interés como los grupos hidroxilo y metoxilo, además de poseer dobles enlaces y otros grupos cromóforos que favorecen el anclaje al TiO_2 , siendo estos: 2H-cromen-2-ona, ((-)) sesamina, ácido treo-dihidroguaiarético, 3-(benzo[1,3]dioxo-5-il)-Nfenetilacrilamida y 3-metoxi-1-metil-1H-indol.
- Para la limpieza del sustrato se evaluaron en el ultrasonido cuatro tiempos de sonicación para cada reactivo, siendo estos de 5, 10, 15 y 20 minutos, observándose que el tiempo en el que existe total remoción de la grasa y el polvo del sustrato es de 15 minutos.
- Para la deposición por el método de Spin Coating de la suspensión de TiO_2 sobre el sustrato, se evaluaron diferentes velocidades de giro siendo estas de 1000, 2000, 3000 y 4000 rpm; donde se concluye que a mayor rpm menor homogeneidad, por tal motivo se establece entonces programar el Spin Coater a 1000 rpm. Para la calcinación de las películas ya depositadas se evalúan cuatro temperaturas de calcinación que son 450°C , 500°C , 550°C y 600°C donde se observa desprendimiento y poca homogeneidad a temperaturas inferiores a 600°C , estableciendo dicha temperatura para que la película se encuentre totalmente homogénea.
- Antes de realizar las soluciones sensibilizantes se efectuó una prueba de solubilidad con el fin de corroborar que los solventes a emplear en la solución no desprendieran el TiO_2 de la película, al observar que no hubo desprendimiento alguno se realizaron las soluciones empleando cloroformo y metanol. La sensibilización de las películas se realizó por medio del método de inmersión debido a que con este método no se modifica la estructura cristalina del TiO_2 ; se probaron tiempos de inmersión de 1 y 24 horas, observando que no hay un cambio significativo en la actividad fotocatalítica.
- El análisis de microscopia electrónica de barrido permite observar en las películas de TiO_2 sin sensibilizar que el tamaño de las partículas es uniforme en su mayoría a pesar de que algunas presentan un mayor diámetro que otras; se observa en la película sensibilizada que hay homogeneidad y buena adhesión de la solución sensibilizante. En cuanto a la difracción de rayos X no se observa mayor influencia de los sensibilizantes sobre la estructura del semiconductor, debido a que la capa de los sensibilizantes es superficial y no interviene en la estructura cristalina del TiO_2 , mostrando así concordancia entre el análisis de DRX realizado y el método de inmersión para la sensibilización de las películas.

- Las degradaciones de azul de metileno se realizan a una concentración inicial de 8ppm bajo radiación visible, dichas degradaciones se realizan con las películas de TiO₂ sensibilizado con cada uno de los compuestos como con TiO₂ sin sensibilizar. De los sensibilizantes evaluados se evidencia que el ácido treo-dihidroguaiarético cuya estructura presenta simetría y dos grupos hidroxilo muestra una mayor actividad fotocatalítica bajo el efecto de la luz visible dando como resultado un porcentaje de degradación del 39.92%. El TiO₂ sin sensibilizar degradó un 16.22%, teniendo como resultado principal que el sensibilizante ácido treo-dihidroguaiarético degrada un 23.27% más que el TiO₂ sin sensibilizar.

5. RECOMENDACIONES

- Evaluar la degradación de AM con TiO₂ sensibilizado con alcaloides o con otros productos aislados de extractos naturales que tengan color en el espectro visible.
- Para obtener películas adheridas al soporte se deben calcinar a una temperatura $\geq 600^{\circ}\text{C}$ durante no menos de 1 hora.
- Se recomienda dejar la suspensión en agitación mientras se realizan las deposiciones en la película para evitar aglomerados.
- Se recomienda aislar los vidrios limpios y las películas recién depositadas para evitar contaminación ambiental.
- Se recomienda mirar otro tipo de lignanos pues su resultado fue bastante satisfactorio.

BIBLIOGRAFÍA

AKPAN, UG y HAMEED, BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. En: JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. vol. 170, no. 2, p. 520-529.

ARANGO, G. Introducción al metabolismo secundario, compuestos derivados del ácido shikímico. En: UNIVERSIDAD DE ANTIOQUÍA, MEDELLÍN, COLOMBIA. p. 34-40.

BOCZKAJ, Grzegorz y FERNANDES, André. Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: a review. En: CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL.

CANDAL, R.; BILMES, Sara A. y BLESA, Miguel A. Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: EN ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA. M. BLESA, ED. LA PLATA (ARGENTINA): CYTED. p. 79-101.

CANDAL, Roberto J., et al. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. En: RED CYTED VIII-G.

CARVAJAL ROJAS, Lyndon, et al. Análisis fitoquímico preliminar de hojas, tallos y semillas de cupatá (*Strychnos schultesiana* Krukoff). En: COLOMBIA FORESTAL. vol. 12, no. 1, p. 161-170.

COY B, Carlos A. Estudio de metabolitos secundarios (alcaloides y cumarinas) en hojas y cortezas de dos especies de la familia rutaceae (*Esenbeckia alata* y *Raputia heptaphylla*), síntesis de análogos de alguno de los alcaloides aislados. Tesis doctoral. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 2009.

FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N. y TRYK, Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. En: JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY C: PHOTOCHEMISTRY REVIEWS. vol. 1, no. 1, p. 1-21.

FUJISHIMA, Akira y ZHANG, Xintong. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. En: COMPTES RENDUS CHIMIE. vol. 9, no. 5, p. 750-760.

GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando, et al. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

GARCIA, Christian Graziani; POLO, André Sarto y IHA, Neyde Yukie Murakami. Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in

photoelectrochemical solar cells. En: JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A: CHEMISTRY. vol. 160, no. 1, p. 87-91.

GARCÍA PEÑARANDA, Diana Carolina. En: SENSIBILIZACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE TiO_2 a PARTIR DEL COLORANTE EXTRAÍDO DE LAS HOJAS DE CHOKANARI (PICRAMNIA SELLOWII).

GIBAJA, Segundo. Pigmentos Naturales. UNMSM, 1998.

GOGATE, Parag R. y PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. En: ADVANCES IN ENVIRONMENTAL RESEARCH. vol. 8, no. 3, p. 501-551.

HABER-SCHAIM, Uri. Curso De Introducción a Las Ciencias Físicas. Reverté, 1975.

HOUAS, Ammar, et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 31, no. 2, p. 145-157.

HUANG, Yanwei, et al. Effects of electronic structure and interfacial interaction between metal-quinoline complexes and TiO_2 on visible light photocatalytic activity of TiO_2 . En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 187, p. 59-66.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Presentación de tesis trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Sexta actualización, Bogotá: el Instituto, 2008, p. 1

_____. Referencias bibliográficas, contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá: el Instituto, 2008, p. 12

_____. Referencias documentales para fuentes de informaciones electrónicas. NTC 4490. Bogotá: el Instituto, 1998, p.12

KWON, Chul Han, et al. Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. En: MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS. vol. 86, no. 1, p. 78-82.

LACHHEB, Hinda, et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 39, no. 1, p. 75-90.

LEE, Yeji; CHAE, Jinho y KANG, Misook. Comparison of the photovoltaic efficiency on DSSC for nanometer sized TiO_2 using a conventional sol-gel and solvothermal methods. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 16, no. 4, p. 609-614.

LI, Chaoyan, et al. Anthraquinone dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. vol. 91, no. 19, p. 1863-1871.

LI, Wenxian. Photocatalysis of oxide semiconductors. En: Journal of the Australian Ceramic Society. vol. 49, no 2, p. 41-46.

LITTER, Marta, et al. Tratamiento de residuos nucleares líquidos por fotocátalisis heterogénea. En: COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA, UNIDAD DE ACTIVIDAD QUÍMICA.

LTAÏEF, Aziza Hadj, et al. Electrochemical treatment of aqueous solutions of catechol by various electrochemical advanced oxidation processes: Effect of the process and of operating parameters. En: JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY.

MILLS, Andrew; O'ROURKE, Christopher y MOORE, Keith. Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: An overview of kinetics-based reaction mechanisms. En: JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A: CHEMISTRY. vol. 310, p. 66-105.

MOREIRA, Francisca C., et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 202, p. 217-261.

MUKHERJEE, Rabindranath. Coordination chemistry with pyrazole-based chelating ligands: molecular structural aspects. En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. vol. 203, no. 1, p. 151-218.

PACHECO, Diego, et al. Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. En: REVISTA COLOMBIANA DE MATERIALES. no. 5, p. 179-185.

PAVAS, Edison Gil. Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. En: REVISTA UNIVERSIDAD EAFIT. vol. 38, no. 127, p. 59-64.

PENAGOS, Julio Alberto Clavijo. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocátalisis con TiO₂/UV: caso azul de metileno. En: ELEMENTOS. vol. 3, no. 3.

PRIMO MARTÍNEZ, Oscar. Mejoras En El Tratamiento De Lixiviados De Vertedero De RSU Mediante Procesos De Oxidación Avanzada. Universidad de Cantabria, 2009.

PRIMO YÚFERA, Eduardo. Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria.

QU, Zheng-wang y KROES, Geert-Jan. Theoretical study of the electronic structure and stability of titanium dioxide clusters (TiO₂)_n with n= 1– 9. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. vol. 110, no. 18, p. 8998-9007.

RAJESHWAR, Krishnan, et al. Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation. En: PURE AND APPLIED CHEMISTRY. vol. 73, no. 12, p. 1849-1860.

SADIK, Wagih A.; NASHED, Adel W. y EL-DEMERDASH, Abdel-Ghaffar M. Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis. En: JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A: CHEMISTRY. vol. 189, no. 1, p. 135-140.

ŠEGOTA, Suzana, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. En: CERAMICS INTERNATIONAL. vol. 37, no. 4, p. 1153-1160.

SERPONE, N. y EMELINE, AV. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. En: INTERNATIONAL JOURNAL OF PHOTOENERGY. vol. 4, no. 3, p. 91-131.

SUBRAMANIAN, Alagesan y WANG, Hong-Wen. Effect of hydroxyl group attachment on TiO₂ films for dye-sensitized solar cells. En: APPLIED SURFACE SCIENCE. vol. 258, no. 20, p. 7833-7838.

VÁZQUEZ, Julia Cáceres; RODRÍGUEZ, Sixto Malato y ALBA, Amadeo Rodríguez Fernández. Evaluación Analítica y Optimización De Procesos De Oxidación Avanzada En Planta Piloto Solar. CIEMAT, 2003.

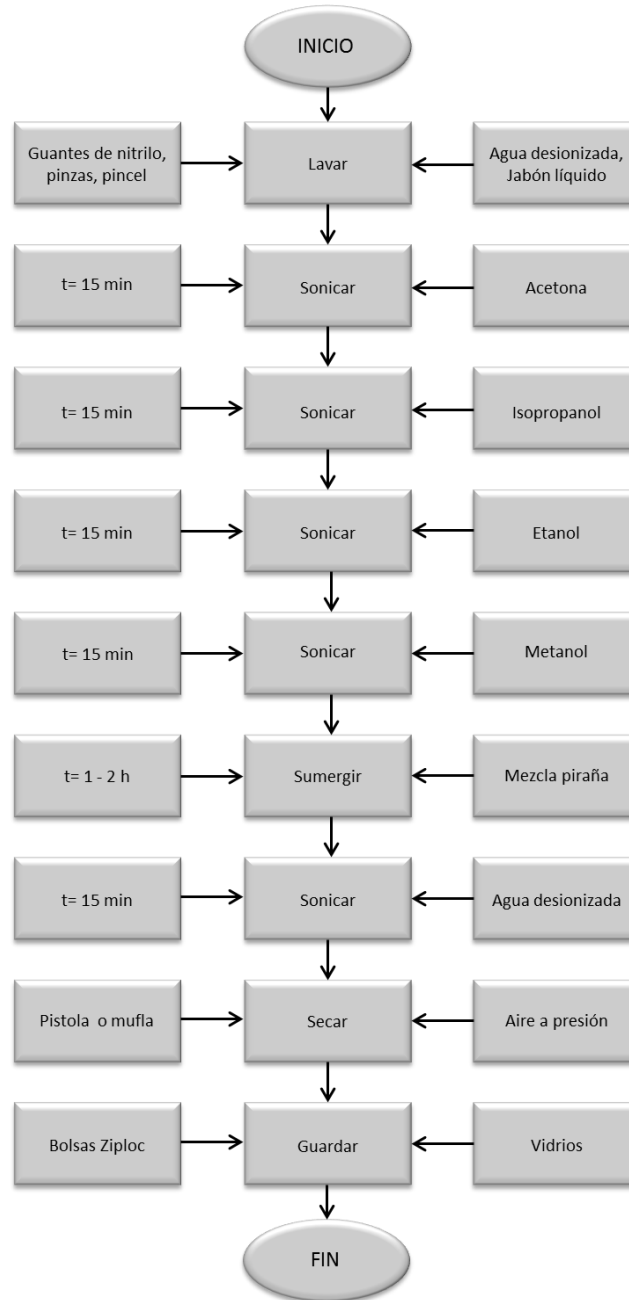
YAMAZAKI, Eiji, et al. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. En: SOLAR ENERGY. vol. 81, no. 4, p. 512-516.

YU, Hongbin, et al. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO₂ nanotube film. En: JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. vol. 184, no. 1, p. 753-758.

ZYOUNG, Ahd, et al. Alternative natural dyes in water purification: anthocyanin as TiO₂-sensitizer in methyl orange photo-degradation. En: SOLID STATE SCIENCES. vol. 13, no. 6, p. 1268-1275

ANEXOS

ANEXO A.
PROTOCOLO DE LAVADO DE VIDRIOS.



ANEXO B.

FICHA TÉCNICA DE TiO₂ HOMBITAN AFDC.

Product Information HOMBITAN AFDC

HOMBITAN AFDC is an uncoated anatase titanium dioxide pigment with high whiteness and blue tone. From a chemical and microbiological point of view, it is exceptionally pure.

Cosmetics
Pharmaceuticals
Food

AFDC

HOMBITAN AFDC is recommended for food-stuffs, pharmaceuticals as well as for cosmetic applications to provide opacity and brightness.

Typical Properties

▶ Appearance		white powder
▶ Oil absorption [g/100 g] pigment	approx.	19
▶ Specific surface area [m ² /g]	approx.	10
▶ Crystal size [nm]	approx.	170

Prior to surface treatment

▶ Titanium dioxide [%]	min	99.0
▶ Moisture when packed [%]	max	0.5
▶ Loss on ignition [%]	max	0.5
▶ Water soluble substances [%]	max	0.25
▶ Acid soluble substances [%]	max	0.5
▶ pH		6-9
▶ Bulk density [g/m ³]	approx.	0.6

Product Information HOMBITAN AFDC

Safety Precautions

Please see the Material Safety Data Sheet before handling the material.

Classification

- ▶ Colour Index 77891
- ▶ CAS no. (TiO₂) 13463-67-7
- ▶ EINECS no. (TiO₂) 2366755
- ▶ Components listed in TSCA, EINECS

Regulatory Status of AFDC

- ▶ USA: FDA 21 CFR 73.575; 73.1575; 73.2575
- ▶ EU: colour additive E171, 2006/33/EC
- ▶ European, US and Japanese Pharmacopoeia, FCC (Food Chemical Codex)
- ▶ INCI-name: titanium dioxide

The manufacture of Sachtleben products is within the scope of the ISO 9001 certified Quality Management System. The Pori plant also has an ISO 14001 certified Environmental Management System and OHSAS 18001 Occupational Health and Safety Management System.

Purity

HCl-soluble:

▶ Arsenic (as As) [mg/kg]	max	1
▶ Antimony (as Sb) [mg/kg]	max	2

Total:

▶ Lead (as Pb) [mg/kg]	max	10
▶ Mercury (as Hg) [mg/kg]	max	1

Microbiological Purity:

▶ Total bacteria [cfu/g]	max	100
▶ Yeast/mould [cfu/g]	max	100
▶ Escherichia coli		neg
▶ Pseudomonas		neg
▶ Staphylococcus aureus		neg
▶ Salmonella		neg
▶ Enterobacteria		neg

Sachtleben does not guarantee the accuracy, topicality, correctness, completeness, quality or usefulness of any information provided. Any liability claims in connection with such information are excluded.

03.03/01.09.e

Great Solutions with Small Particles

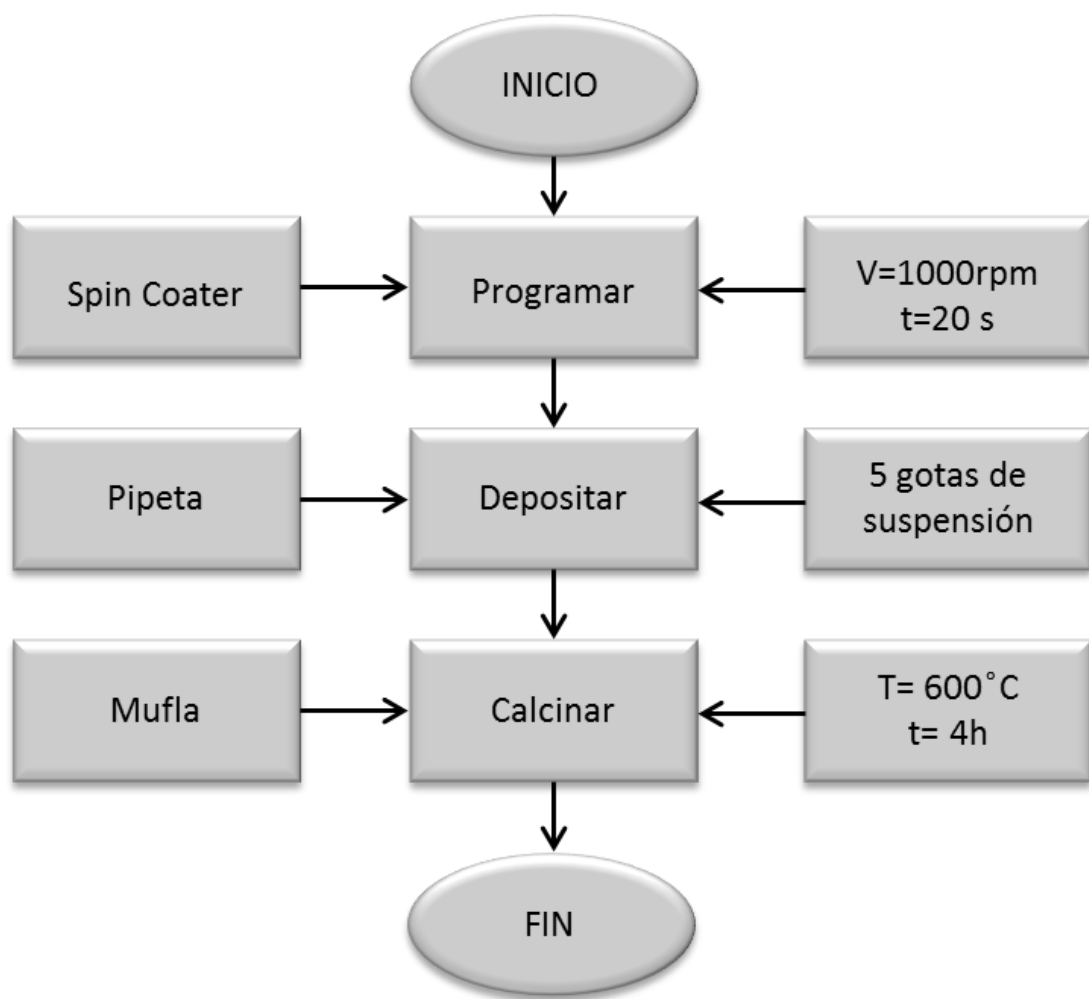


Sachtleben Group
A company of **Rockwood** Holdings, Inc.
P.O. Box 17 04 54 • D-47184 Duisburg/Germany
E-Mail: info@sachtleben.de • www.sachtleben.com

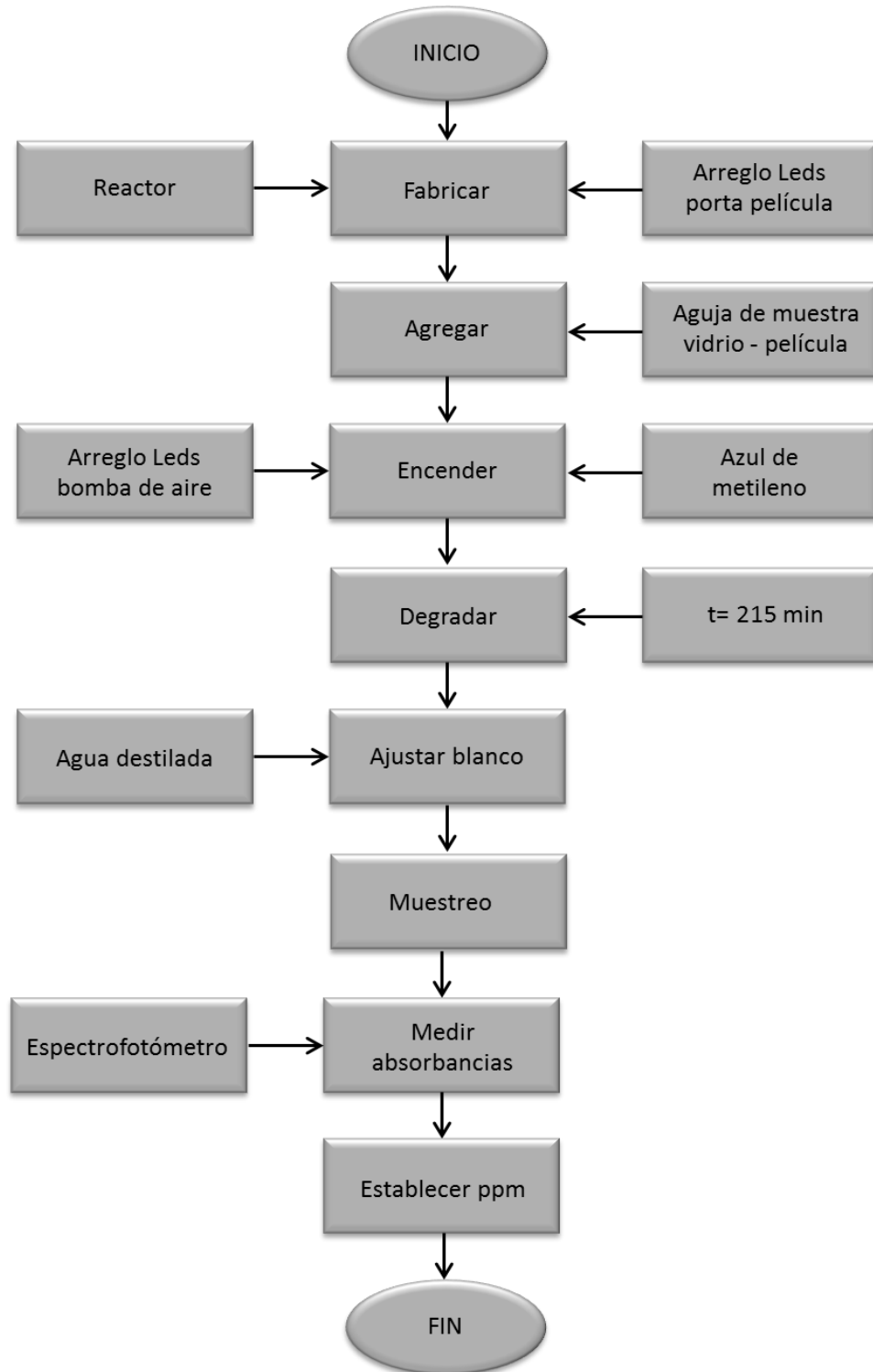
Sales Office
Cosmetics, Pharmaceuticals, Food:
Sachtleben Pigments Oy
A company of Sachtleben Group
Titaanitie • FI-28840 Pori/Finland
Phone +358 10 430 1000
E-Mail: cpf@sachtleben.com


ANEXO C.

PROTOCOLO DEPOSICIÓN POR MÉTODO SPIN COATING.



ANEXO D.
DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.




 Fundación Universidad de América	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL LUMIERES




Yo **Catalina Pardo Lippelt** en calidad de titular de la obra **EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL DIÓXIDO DE TITANIO SENSIBILIZADO CON COLORANTES NATURALES EN LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO**, elaborada en el año 2016, autorizo al **Sistema de Bibliotecas de la Fundación Universidad América** para que incluya una copia, indexe y divulgue en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres, la obra mencionada con el fin de facilitar los procesos de visibilidad e impacto de la misma, conforme a los derechos patrimoniales que me corresponde y que incluyen: la reproducción, comunicación pública, distribución al público, transformación, en conformidad con la normatividad vigente sobre derechos de autor y derechos conexos (Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, entre otras).

Al respecto como Autor manifestó conocer que:

- La autorización es de carácter no exclusiva y limitada, esto implica que la licencia tiene una vigencia, que no es perpetua y que el autor puede publicar o difundir su obra en cualquier otro medio, así como llevar a cabo cualquier tipo de acción sobre el documento.
- La autorización tendrá una vigencia de cinco años a partir del momento de la inclusión de la obra en el repositorio, prorrogable indefinidamente por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales del autor y podrá darse por terminada una vez el autor lo manifieste por escrito a la institución, con la salvedad de que la obra es difundida globalmente y cosechada por diferentes buscadores y/o repositorios en Internet, lo que no garantiza que la obra pueda ser retirada de manera inmediata de otros sistemas de información en los que se haya indexado, diferentes al Repositorio Digital Institucional – Lumieres de la Fundación Universidad América.
- La autorización de publicación comprende el formato original de la obra y todos los demás que se requiera, para su publicación en el repositorio. Igualmente, la autorización permite a la institución el cambio de soporte de la obra con fines de preservación (impreso, electrónico, digital, Internet, intranet, o cualquier otro formato conocido o por conocer).
- La autorización es gratuita y se renuncia a recibir cualquier remuneración por los usos de la obra, de acuerdo con la licencia establecida en esta autorización.
- Al firmar esta autorización, se manifiesta que la obra es original y no existe en ella ninguna violación a los derechos de autor de terceros. En caso de que el trabajo haya sido financiado por terceros, el o los autores asumen la responsabilidad del cumplimiento de los acuerdos establecidos sobre los derechos patrimoniales de la obra.
- Frente a cualquier reclamación por terceros, el o los autores serán los responsables. En ningún caso la responsabilidad será asumida por la Fundación Universidad de América.
- Con la autorización, la Universidad puede difundir la obra en índices, buscadores y otros sistemas de información que favorezcan su visibilidad.

 Fundación Universidad de América	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

Conforme a las condiciones anteriormente expuestas, como autor establezco las siguientes condiciones de uso de mi obra de acuerdo con la **licencia Creative Commons** que se señala a continuación:

	Atribución- no comercial- sin derivar: permite distribuir, sin fines comerciales, sin obras derivadas, con reconocimiento del autor.	<input checked="" type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial: permite distribuir, crear obras derivadas, sin fines comerciales con reconocimiento del autor.	<input type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial – compartir igual: permite distribuir, modificar, crear obras derivadas, sin fines económicos, siempre y cuando las obras derivadas estén licenciadas de la misma forma.	<input type="checkbox"/>

Licencias completas: http://co.creativecommons.org/?page_id=13

Siempre y cuando se haga alusión de alguna parte o nota del trabajo, se debe tener en cuenta la correspondiente citación bibliográfica para darle crédito al trabajo y a su autor.

De igual forma como autor autorizo la consulta de los medios físicos del presente trabajo de grado así:

AUTORIZO	SI	NO
La consulta física (sólo en las instalaciones de la Biblioteca) del CD-ROM y/o Impreso	X	
La reproducción por cualquier formato conocido o por conocer para efectos de preservación	X	

Información Confidencial: este Trabajo de Grado contiene información privilegiada, estratégica o secreta o se ha pedido su confidencialidad por parte del tercero, sobre quien se desarrolló la investigación. En caso afirmativo expresamente indicaré, en carta adjunta, tal situación con el fin de que se respete la restricción de acceso.	SI	NO
		X

Para constancia se firma el presente documento en Bogotá, a los 22 días del mes de agosto del año 2017.

EL AUTOR:

Autor 1

Nombres	Apellidos
Catalina	Pardo Lippelt
Documento de identificación No	Firma
1.018.465.682	