

REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DEL Cr (VI) EN PRESENCIA DE LUZ VISIBLE
UTILIZANDO PELÍCULAS DE TiO₂ MODIFICADO

NATHALIA ZULUAGA BERNAL

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D. C.
2016

REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DEL Cr (VI) EN PRESENCIA DE LUZ VISIBLE
UTILIZANDO PELÍCULAS DE TiO₂ MODIFICADO

NATHALIA ZULUAGA BERNAL

Proyecto integral de grado para optar al título de:
INGENIERO QUÍMICO

Director
Dr. Sc. Cesar Augusto Quiñones Segura
Docente Investigador

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D. C.
2016

Nota de aceptación (Dirección de Investigaciones)

Firma Docente Investigador

Firma Docente Jurado 1

Firma Docente Jurado 2

Bogotá D. C., Septiembre 2016

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 Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Secretario General

Dr. JUAN CARLOS POSADA GARCÍA-PEÑA

Decano Facultad de Ingeniería

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa Ingeniería Química

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 mis padres Diana Bernal y Juan Carlos Zuluaga por brindarme siempre el apoyo y la sabiduría de salir adelante, porque con ustedes todo siempre fue más fácil, y encontré mi camino gracias a las bases que siempre me han dado. Gracias por acompañarme en otra etapa más culminada en mi vida y saber que siempre están a mi lado.

Los amo con todo mi corazón y este logro va dedicado a ustedes, su hija ***Nathalia Zuluaga Bernal.***

AGRADECIMIENTOS

Al Dr.Sc. Cesar Augusto Quiñones gracias por ayudarme a canalizar mis conocimientos, por el apoyo en el proceso de aprendizaje, por el respaldo en la consecución de objetivos académicos y profundización de conocimientos claves para una metodología de investigación,

Al profesor Andrés Felipe Loaiza Gracias por el aporte académico en este proceso y el apoyo brindado.

A mi familia por estructurar las bases de mis sueños, motores fundamentales para mi proyecto de vida, apoyo incondicional durante toda mi capacitación, quienes de la mano de ellos luche día a día por alcanzar tan importante objetivo y a quienes dedico este importante logro.

Por ultimo agradezco a mis compañeras, amigas, colegas y hermanas Ma. Camila Mosquera, Lina López, Laura Pórtela, Paula Morera con quienes forje este camino y conocen de primera mano los obstáculos y puentes para lograr el resultado obtenido

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	20
OBJETIVOS	21
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
1.1 CONTAMINACIÓN DE MATERIA INORGÁNICA (METALES PESADOS)	22
1.1.1 Cromo y sus propiedades	22
1.1.2 Contaminación Cromo (VI)	22
1.1.3 Cromo (III)	23
1.2 MÉTODOS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES	23
1.3 TRATAMIENTOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (FOTOCATÁLISIS)	23
1.4 REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES METÁLICOS TÓXICOS	25
1.5 SEMICONDUCTOR (TiO ₂)	25
1.6 EFECTOS NOCIVOS RADIACIÓN UV	27
1.7 PARÁMETROS INFLUYENTES EN LA FOTOCATÁLISIS	28
1.7.1 pH	28
1.7.2 Intensidad lumínica	28
1.8 SPIN COATING Y PARÁMETROS	29
1.9 MODIFICACIÓN DEL SEMICONDUCTOR	31
1.10 MÉTODO DIP COATING	32
1.11 MELANINA	32
1.12 MELANINA /TiO ₂	33
1.13 SEGUIMIENTO ELECTROQUÍMICO	34
1.13.1 Doble Capa	34
1.13.2 Ecuación Cottrell	35
1.13.3 Voltametría cíclica	36
1.13.4 Voltametría de pulso diferencial	36
1.13.5 Potenciostato	37
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	38
2.1 ACONDICIONAMIENTO DEL SUSTRATO	38
2.1.1 Limpieza de sustrato	38
2.2 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO ₂	38
2.2.1 Elaboración de la suspensión de TiO ₂	38
2.2.2 Deposición por spin coating	38
2.3 MODIFICACIÓN	39
2.3.1 Elaboración de la suspensión de Melanina	39
2.3.2 Modificación por dip coating	40
2.3.3 Modificación por spin coating	40

2.3.4 Secado	41
2.4 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	41
2.5 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	44
2.6 ELABORACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE Cr (VI)	46
2.7 PRUEBAS DE OXIDACIÓN DEL CROMO	47
2.8 DISEÑO DEL REACTOR	48
2.9 CURVA DE CALIBRACIÓN	49
2.10 IMPLEMENTACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA EN EL FOTORREACTOR	50
3. REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA Y ELECTROQUÍMICA	51
3.1 ABSORCIÓN DE AM	51
3.2 REMOCIÓN DE AM	52
3.3 REDUCCIÓN DEL CROMO POR CAMBIO DE COLORACIÓN	53
3.3.1 Prueba de reducción del Cr (VI)	53
3.4 SEGUIMIENTO ELECTROQUÍMICO	55
3.4.1 Potenciostato	55
3.4.2 Electrodo de trabajo	55
3.4.3 Electrodo de referencia	55
3.4.4 Contraelectrodo	56
3.4.5 Limpieza del electrodo de trabajo	56
3.6 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	56
3.7 VOLTAMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSO	59
4. CONCLUSIONES	61
5. RECOMENDACIONES	62
BIBLIOGRAFÍA	63
ANEXOS	69

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Mecanismo general del proceso fotocatalítico que sucede en el Semiconductor	25
Figura 2. Posiciones de los potenciales redox con relación a los niveles de energía de la banda de conducción y valencia del TiO ₂	26
Figura 3. Etapas del procedimiento para realizar Spin Coating	30
Figura 4. Desviaciones del revestimiento de la película por Spin Coating	31
Figura 5. Región de la luz visible en el espectro electromagnético	32
Figura 6. Monómeros de DHI y DHICA	33
Figura 7. Esquema de la doble capa eléctrica	35
Figura 8. Señal de excitación de voltametría cíclica	36
Figura 9. Respuesta típica de una voltametría de pulso diferencial	37
Figura 10. Spin-Coater KW-4A CHEMAT TECHNOLOGY	39
Figura 11. Películas de TiO ₂ modificadas por Dip coating	40
Figura 12. Películas de TiO ₂ modificadas por Spin coating	41
Figura 13. Microscopia electrónica de barrido de la película modificada por Dip Coating	45
Figura 14. Microscopia Electronica de barrido para el TiO ₂	45
Figura 15. Microscopia electrónica de barrido de la película modificada por Spin Coating	46
Figura 16. Muestra de dicromato de potasio con melanina. (Antes y después)	47
Figura 17. Muestra de dicromato de potasio con ácido sulfúrico. (Antes y después)	48
Figura 18. Esquema del fotorreactor con la implementación de la celda electroquímica	50
Figura 19. Reducción del Cr (VI) a una concentración de 25ppm y pH: 2	54
Figura 20. Reducción del Cr (VI) a una concentración de 85ppm y pH: 2	54
Figura 21. Electrodo de oro	55
Figura 22. Electrodo de alambre de plata	55
Figura 23. Contraelectrodo de alambre de platino	56

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición de la suspensión	38
Tabla 2. Prueba cualitativa de la reducción del Cr (VI)	53
Tabla 3. Parámetros electroquímicos para la voltametría cíclica	57
Tabla 4. Parámetros electroquímicos para voltametría diferencial de pulso	60

LISTA DE GRAFICAS

	pág.
Grafica 1. Difractograma de rayos X de la melanina	42
Grafica 2. Difractograma de rayos X del TiO ₂	42
Grafica 3. Difractograma de rayos X de la película modificada por Dip Coating	43
Grafica 4. Difractograma de rayos X de la película modificada por Spin Coating	44
Grafica 5. Curva de calibración de azul de metileno	49
Grafica 6. Absorción de azul de metileno	51
Grafica 7. Remoción de azul de metileno por fotocátalisis.	52
Grafica 8. Voltagrama cíclico del blanco de la melanina	57
Grafica 9. Voltagrama cíclico inicial para la reducción del Cr (VI)	58
Grafica 10. Voltagrama cíclico para la reducción del Cr (VI)	59
Grafica 11. Voltagrama de pulso diferencial para el Cr (VI)	60

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Protocolo de lavado de vidrios	70
Anexo B. Elaboración de suspensión de TiO_2	71
Anexo C. Spin coating deposición suspensión TiO_2	72
Anexo D. Difractograma de rayos X del TiO_2	73
Anexo E. Ficha técnica de la eumelanina	74
Anexo F. Elaboración solución dicromato de potasio	76
Anexo G. Datos de absorbancia para el AM a diferentes concentraciones	77
Anexo H. Planos del diseño del fotorreactor	78
Anexo I. Datos de absorbancia en la degradación de azul de metileno	80
Anexo J. Datos de corriente y potencial para el seguimiento de degradación por voltametría de pulso diferencial	82

ABREVIACIONES

AM. Azul de Metileno.

BC. Banda de Conducción.

BV. Banda de Valencia.

DP. Dip Coating.

e⁻. Electrón.

E_o. Potencial inicial.

E_f. Potencial final.

h⁺. Hueco.

I_p. Intensidad máxima.

SP. Spin Coating

GLOSARIO

ABSORBANCIA: depende de la concentración y el grosor de la muestra, cuya magnitud refleja la cantidad de energía a determinada longitud de onda que pasa por un elemento en una cierta unidad de tiempo.

BANDA DE CONDUCCIÓN: banda que permite que los electrones libres sufran una aceleración, gracias a la presencia de un campo eléctrico (fotón). Por lo tanto estos son los que permiten una corriente eléctrica.

BANDA DE VALENCIA: banda de alto nivel energético que se encuentra completamente ocupado por electrones, los cuales pueden transferir de un átomo a otro formando iones.

BAND GAP (Banda Muerta): es la diferencia energética que se encuentra entre la banda de valencia y banda de conducción de un semiconductor.

CELDA ELECTROQUÍMICA: es un instrumento que obtiene energía a partir de reacciones redox, o producir reacciones redox a través de adición de energía eléctrica. Esta celda electroquímica consta de tres electrodos (conductores), sumergidos en una solución electrolítica.

Para que circule una corriente en una celda es necesario: Que los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico, que las dos disoluciones de electrólito estén en contacto para permitir el movimiento de los iones de una a otra y esta pueda tener lugar una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los dos electrodos.

CONTRAELECTRODO: complementa al electrodo de trabajo, recibe todos los electrones de la reacción y tiene un área superficial mayor al electrodo de trabajo.

CORRIENTE ELECTRICA: flujo de las cargas eléctricas a través de un material. La cantidad de flujo depende del material y del potencial que existe de un extremo a otro.

CROMO: elemento químico de símbolo Cr, número atómico 24, peso atómico 51.996; metal que es de color blanco plateado, duro y quebradizo. Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o está puro. Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor y como recubrimiento para galvanizados. El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza.¹

¹ CORPORATION, Merck. Ficha Técnica De Seguridad Del Cromo. [Print (0)]. Darmstadt, Alemania. 2012]. Disponible en: http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-CO-Site/es_ES/-/COP/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-112097&Origin=PDP

CROMO (III): uno de los estados estables y menos tóxicos que presenta el cromo, este se considera un elemento esencial para la salud y la nutrición de muchos organismos.

CROMO (VI): uno de los estados oxidativos del cromo más tóxicos, este se mueve fácilmente a través de los suelos y las aguas, siendo altamente peligroso para la salud humana y el medio ambiente por la alta contaminación que genera.

DIÓXIDO DE TITANIO: compuesto químico de fórmula TiO_2 . Es uno de los compuestos más empleados comercialmente en los procesos de oxidación de fotocátalisis avanzada.

DOBLE CAPA: comprende la región de interface entre dos fases (electrodo-solución). La capa del metal reside en la superficie del mismo y la capa de la solución que da lugar al exceso de iones que se encuentran en la superficie.

ELECTRODO DE REFERENCIA: encargado de que ocurra una reacción de equilibrio, no transfiere ninguna tipo de carga al proceso.

ELECTRODO DE TRABAJO: encargado de limitar la reacción, es el electrodo de mayor importancia en el procedimiento.

ELECTROLITO: sustancia que se disocia produciendo un ion positivo y negativo, permitiendo así la transferencia de carga.

ELECTROQUÍMICA: área de la química que estudia la conversión entre energía eléctrica y energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad.²

MELANINA: la melanina es un polímero conductor y un pigmento ubicuo distribuido en todos los reinos biológicos. En general, se ha descrito como un pigmento oscuro, negro o café; sin embargo, puede presentar otros colores. Son moléculas con alto peso molecular, muy estables, amorfas, cargadas negativamente, resistentes a la degradación con ácidos pero susceptibles a la degradación con bases fuertes, insolubles en agua o solventes orgánicos.³

FOTOCATÁLISIS: este proceso se basa en la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de

² ESCORBAR, Diana y HERNANDEZ, Neyari. Evaluación De La Fotodegradación Del Cromo (Vi) Sobre Películas De Dióxido De Titanio Utilizando Un Seguimiento Electroquímico "in Situ". Facultad de Ingeniería Química. Fundación Universidad de América, 2013. p. 1-97.

³ URÁN, Martha E. y CANO, Luz E. Melanin: implications in some disease pathogenesis and its capacity to evade the host immune respons. En: ASOCIACIÓN COLOMBIANA DE INFECTOLOGIA. 6 de junio. vol. 12, no. 2, p. 357 -377

banda ancha. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo éste los fotones que se van a gastar en el proceso; y la segunda, por excitación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de transmitir los electrones al semiconductor.⁴

FOTORREACTOR: dispositivo utilizado para la reducción de contaminantes en medios acuosos o líquidos, con elementos acoplados de fotocatalisis y electroquímica para su eficiente funcionamiento y seguimiento.

INMERSIÓN: procedimiento donde se sumerge un cuerpo sólido (sustrato) a una sustancia líquida (agente modificante) durante un tiempo determinado.

LUZ VISIBLE: denominada también como espectro visible, es decir se puede percibir por el ser humano. Su longitud de onda abarca entre 400nm y 700nm.

MODIFICACIÓN DEL SEMICONDUCTOR: se realiza modificación al semiconductor para mejorar sus propiedades, logrando que esté presente un alto rendimiento y extender su espectro de absorción de luz.

RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV): su longitud de onda está en el rango de 15nm y 400 nm, se encuentra por encima del espectro visible es decir es invisible a la visión humana, y además de esto tiene efectos nocivos para la salud humana.

REDUCCIÓN: procesos mediante el cual hay ganancia de electrones, donde el compuesto cambia de estado de oxidación pasando de Cr (VI) a Cr (III).

SPIN COATING: procedimiento en el cual se deposita una suspensión en fase líquida a un sustrato sólido que se encuentra adherido a una superficie plana giratoria con ayuda de la presión al vacío.

POTENCIAL: controla la carga de la solución, es decir maneja la tendencia que tienen los compuestos iónicos sólidos a interactuar con los iones del mismo elemento cuando se sumergen en una solución.

POTENCIOSTATO: instrumento de control y medida que controla la diferencia de potencial en el electrodo de trabajo, con ayuda de un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar.

VOLTAJE: diferencia del potencial eléctrico entre dos puntos el cual transfiere electrones a lo largo de un conductor, es decir conduce la energía eléctrica, con mayor o menor potencia.

⁴ FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata y TRYK, Donald. Titanium dioxide photocatalysis. En: JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY C. Marzo. vol. 1, p. 1-21

VOLTAMETRÍA CICLICA: se utiliza para medir el potencial de una reacción cuando es oxidada y reducida. Se aplica una señal de voltaje, logrando que el sistema da una señal en forma de corriente.

RESUMEN

Se evalúa la reducción del Cr(VI) a Cr (III) por medio de seguimiento electroquímico (voltametría cíclica y voltametría diferencial de pulso), se utilizó la fotocatalisis como método de degradación de este contaminante, teniendo en cuenta que este procedimiento se realizó en presencia de luz visible modificando las películas de dióxido de titanio con melanina por el método de dip coating y spin coating, la mejor modificación se presentó por el método de dip coating con un porcentaje de degradación del 82% en presencia de luz visible.

Seleccionado el agente modificante y su método de deposición, se realizaron barridos de potencial y corriente, utilizando electroquímica "insitu" a la solución de Cr (VI) para determinar la fotorreducción de este contaminante.

Palabras clave: Reducción del Cromo (IV), Fotocatalisis Heterogénea, Seguimiento Electroquímico, Luz Visible.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados presentan un alto nivel de contaminación por su alta toxicidad, en ellos se encuentra el cromo hexavalente como un gran agente oxidante y tóxico el cual se convierte en uno de los causales de deterioro del medio ambiente, ya que este tiene propiedades mutagénicas y carcinogénicas para los efectos de la salud⁵, y este se encuentra combinado con el oxígeno, formando iones cromato o dicromato⁶.

Es por esto que se busca reducir o eliminar el cromo en este estado de oxidación por el método de fotocatalisis. En primera instancia, se conoce que el dióxido de titanio es un semiconductor que se utiliza como catalizador y este solo presenta actividad fotocatalítica cuando absorbe radiación ultravioleta por la medida del band gap. Debido a lo anterior este procedimiento es limitado, ya que la luz ultravioleta no tiene exposición directa, causa efectos nocivos en la visión humana, es un agente genotóxico (causa daño al material genético "ADN") y llega a causar daños en la piel como cáncer y envejecimiento prematuro.

El alcance de este proyecto es lograr efectuar una modificación a las películas de dióxido de titanio para que estas tengan actividad en presencia de luz visible y así poder realizar un seguimiento electroquímico de la reducción fotocatalítica de este contaminante y conseguir que quede en un estado de oxidación de Cr (III), ya que en este estado el cromo no es tóxico, es inmóvil en condiciones ambientales (no soluble), es de uso metabólico e inclusive nutricional para los seres vivos⁷.

⁵ CODD,Rachel, et al. Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell. En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. junio.vol. 216-217, p. 537-582.

⁶ CERVANTES,Carlos, et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. En: FEMS MICROBIOLOGY REVIEWS.30 de Mayo.vol. 25, no. 3, p. 335-347

⁷ MOHAN,Dinesh y PITTMAN,Charles U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. En: JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. 21 de septiembre.vol. 137, no. 2, p. 762–811

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Reducir fotocatalíticamente el Cr (VI) en presencia de luz visible utilizando películas de TiO₂ modificado.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Determinar el método para elaborar películas de TiO₂.
2. Modificar el TiO₂ para lograr su actividad en luz visible.
3. Caracterizar morfológica y estructuralmente las películas de TiO₂ modificadas.
4. Determinar la reducción del cromo (VI) por medio de seguimiento electroquímico.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 CONTAMINACIÓN DE MATERIA INORGÁNICA (METALES PESADOS)

Existen diferentes tipos de contaminantes en las aguas residuales, entre ellos se encuentran presentes gases, materia orgánica y materia inorgánica; en la materia inorgánica podemos encontrar los metales pesados que son contaminantes peligrosos y tóxicos los cuales pueden llegar a generar efectos nocivos para la salud.

1.1.1 Cromo y sus propiedades. La presencia del cromo en las diferentes aguas residuales causa un alto impacto ambiental y social, y se debe tener en cuenta que este es un metal que presenta una demanda en diversas industrias, como por ejemplo, de acero, de electrónica, de acabado de metales, pinturas, conservantes de madera (entre otros). El cromo, como todos los metales de transición, puede existir en numerosos estados de oxidación. Las especies más estables y frecuentes de este metal son el cromo trivalente y el cromo hexavalente que presentan propiedades químicas diferentes.⁸

Entre las especies de cromo estables, el cromo hexavalente es el más tóxico y se encuentra combinado con el oxígeno formando iones cromato o dicromato⁹; y ha sido clasificado de alto riesgo, debido a la evidencia suficiente de carcinogenicidad y mutagénica en las personas. En contraste, Cr (III) se considera no tóxico o de muy baja toxicidad, presentando una menor solubilidad en agua.

Se utilizan grandes volúmenes de agua para diluir los efluentes y alcanzar los niveles máximos requeridos para la descarga de contaminantes peligrosos¹⁰.

1.1.2 Contaminación Cromo (VI). El cromo hexavalente es de particular preocupación ambiental debido a su toxicidad y movilidad y es difícil de eliminar de las aguas residuales industriales. Es un agente oxidante fuerte que se difunde rápidamente a través del suelo y ambientes acuáticos. No forma compuestos insolubles en soluciones acuosas, por lo que la separación por precipitación no es factible. Al contrario del Cr (III), que no son cationes y no es un metal tóxico (se utiliza como suplemento alimentario para humanos y animales). Por lo tanto, la

⁸ AZARIO, Ricardo, et al. Efecto del Cromo Hexavalente y Trivalente sobre el Crecimiento de *Escherichia coli*. En: INFORMACIÓN TECNOLÓGICA. vol. 21, no. 1, p. 51-56.

⁹ CERVANTES, Carlos, et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. En: FEMS MICROBIOLOGY REVIEWS. Mayo. vol. 25, no. 3, p. 335-347.

¹⁰ J HOJMAN, JY, et al. Abatement of toxicity of effluents containing Cr (VI) by heterogeneous photocatalysis. Toxicity assessment by AMPHITOX assay. En: ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY. Diciembre. vol. 15, p. 228-234.

reducción de Cr (VI) a Cr (III) simplifica su eliminación del efluente y también reduce su toxicidad y movilidad¹¹.

1.1.3 Cromo (III). El cromo tiene propiedades tanto beneficiosas como perjudiciales. El cromo (III) es un oligoelemento esencial en el metabolismo de los mamíferos, además de la insulina que es responsable de la reducción de los niveles de glucosa en sangre, y se utiliza para controlar ciertos casos de diabetes. También se utiliza para reducir los niveles de colesterol en la sangre por medio de la disminución de la concentración de lipoproteínas. El Cr (III) se suministra en una variedad de alimentos tales como la levadura de cerveza, hígado, queso, panes integrales y cereales, y el brócoli¹².

1.2 MÉTODOS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES

La tendencia en cuanto a sistemas de tratamiento de aguas en Colombia se encuentra la construcción de lagunas de estabilización (44%), sistemas de aireación extendida (9,4%) y filtros biológicos (7%)¹³, este tipo de tratamientos no son eficientes ya que presentan un largo tiempo de duración (meses), producen gran cantidad de D.Q.O. (demanda química de oxígeno), D.B.O. (demanda biológica de oxígeno), necesitan grandes extensiones de tierra y son de un alto costo.

Los metales pesados necesitan un tratamiento específico, en muchos casos se utiliza la adsorción con carbón activado, ya que este presenta una buena área superficial y porosidad, pero este solo puede retener gran cantidad del contaminante en el sólido, es decir no elimina el contaminante solo hay transferencia de este¹⁴.

1.3 TRATAMIENTOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (FOTOCATÁLISIS)

Es un proceso avanzado de oxidación, que implementa la necesidad de trabajar con nuevas tecnologías. Este se fundamenta en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. En la

¹¹ Carlos E. Barrera-Díaz, Violeta Lugo, Bryan Bilyeu. A review of chemical, Electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. Journal of Hazardous Materials. 15 July 2012. vol. 223-224, p. 1-12.

¹² MOHAN, Dinesh, Op.site, .p.20

¹³ MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Plan Nacional De Manejo De Aguas Residuales Municipales En Colombia. (Junio). PMAR. República de Colombia., 2014. no. p. 3-35.

¹⁴ MONA, Karniba, et al. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. En: THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON TECHNOLOGIES AND MATERIALS FOR RENEWABLE ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABILIT. vol. 50, p. 113-120.

interfaz de estos dos componentes se da una redistribución, la cual se extiende significativamente en ambos lados. En la fotocatalisis se necesita la presencia de un semiconductor, en el cual la conductividad aumenta con la temperatura, pero ésta es menor que en los metales. Uno de los aspectos más relevantes es la generación del par electrón-hueco que es el principio por el cual se fundamenta la fotocatalisis, ya que por este modelo se explica la absorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie y gracias a este fenómeno se puede dar la degradación de moléculas orgánicas, colorantes y metales como cadmio, níquel, mercurio, cobre, cromo, entre otros⁷.

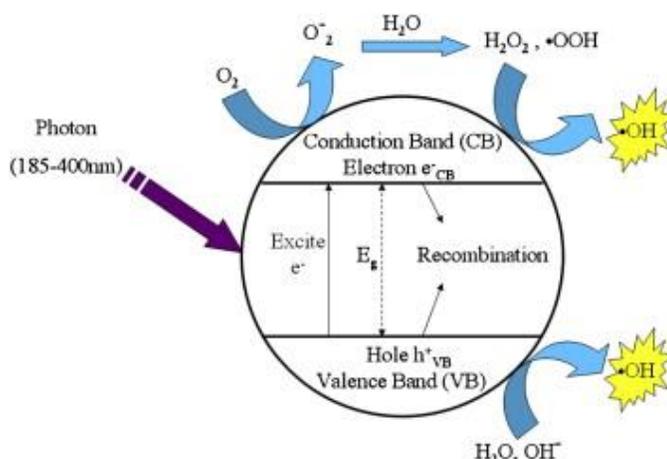
La fotocatalisis se define como el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación por catalizador bajo iluminación. A diferencia de otras reacciones químicas, la fotocatalisis se somete a dos reacciones de oxidación y de reducción bajo iluminación¹⁵. La figura 1. muestra el proceso de la fotocatalisis y cómo actúa el agente oxidante, el cual es imprescindible para la degradación del contaminante, ya que es el responsable de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso¹⁶. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más económico y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Es importante tener en cuenta que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente¹⁷.

¹⁵ RAJA,V., et al. A study on the free radical generation and photocatalytic yield in extended surfaces of visible light active TiO₂ compounds. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. vol. 152, p. 125-132.

¹⁶ ZHONG, Lexuan, et al. Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications. En: BUILDING AND ENVIRONMENT. Diciembre. vol. 45, no. 12, p. 2689-2697.

¹⁷ BLANCO, Julián, et al. PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE. vol. 8, no. 3, p. 52-61.

Figura 1. Mecanismo general del proceso fotocatalítico que sucede en el Semiconductor.



Fuente. ZHONG, Lexuan, et al. Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications. En: BUILDING AND ENVIRONMENT. Diciembre. vol. 45, no. 12, p. 2689-2697.

1.4 REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES METÁLICOS TÓXICOS

Los metales pesados se encuentran de forma natural en la corteza terrestre, pero estos se pueden convertir en un contaminante alto al momento de alterar su concentración mediante actividades humanas como la industria. Es por esto, que se busca reducir estos contaminantes por procesos fotocatalíticos que logran la remoción de especies metálicas tóxicas, ya que estos son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes.

1.5 SEMICONDUCTOR (TiO₂)

El dióxido de titanio ha sido uno de los fotocatalizadores más utilizados para el tratamiento de aguas residuales, debido a su estabilidad química, disponibilidad, ahorro de energía y no toxicidad^{18,19,20,21}.

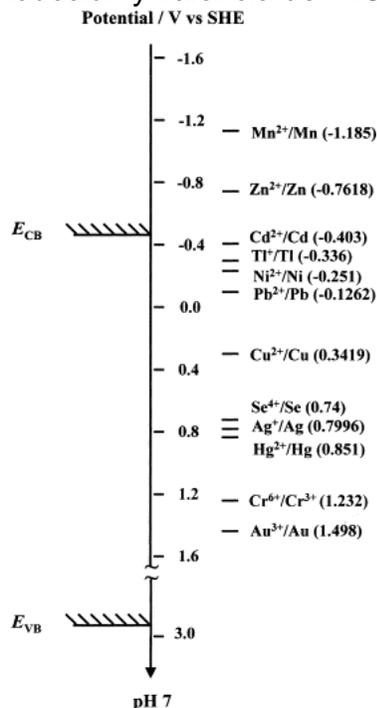
¹⁸ HUANGA, Yanwei, et al. Effects of electronic structure and interfacial interaction between metal-quinoline complexes and TiO₂ on visible light photocatalytic activity of TiO₂. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. 15 Junio. vol. 187, p. 59-66.

¹⁹ CHEN, Xiaobo. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. En: LAWRENCE BERKELEY NATIONAL LABORATORY, AND UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY, CALIFORNIA 94720. Junio 23. vol. 107, no. 7, p. 2891-2959.

²⁰ KIM, Jungwon; LEEA, Jaesang y CHO, Wonyong. Synergic effect of simultaneous fluorination and platinization of TiO₂ surface on anoxic photocatalytic degradation of organic compounds. En: CHEMICAL COMMUNICATIONS. 11 Diciembre. p. 756-758.

El límite inferior de la banda de conducción y el superior de la banda de valencia del TiO_2 se encuentran respectivamente a -0.3 y +2.9, la cual se muestra en la figura 2. estas posiciones definen el rango de las reacciones anódicas y catódicas termodinámicamente permitidas²².

Figura 2. Posiciones de los potenciales redox con relación a los niveles de energía de la banda de conducción y valencia del TiO_2 .



Fuente. RAJESHWAR, Krishnan; [Et. Al]. Cathodic photoprocesses on titania films and in aqueous suspensions. En: Journal of Electroanalytical Chemistry. USA. Enero, 2002. p.175.

Se debe tener en cuenta que la longitud de onda necesaria para la excitación de los electrones para este semiconductor se encuentra en el campo UV. Esta es de 390nm para la anatasa y 415nm para el rutilo. Por lo tanto, la fotocatalisis mediante dióxido de titanio se desarrolla de manera especialmente efectiva,

²¹ ZENG, Jian, et al. TiO_2 Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation. En: DEPARTMENT OF CHEMISTRY, WUHAN UNIVERSITY, WUHAN 430072, CHINA. vol. 114, no. 17, p. 7806-7811.

²² LITTER, Marta Irene. *Remoción de contaminantes metálicos*. En: Solar Safe Water Capítulo 12. Argentina. p. 190-193.

cuando la radiación se encuentra disponible exactamente en esa longitud de onda. Dado que el campo UV constituye un 3-4% de la energía solar²³ que llega a la tierra y, en la luz artificial no está disponible, la utilización del dióxido de titanio como fotocatalizador está limitada a la utilización de la luz visible, que ocupa una gran parte de la luz solar. Por lo tanto, los medios para mejorar la eficiencia de utilización de la luz solar para la explotación y la aplicación de TiO₂ como fotocatalizador, es realizar modificaciones a este por el cambio de las propiedades, con el fin de mejorar la eficiencia de utilización de la luz visible y la eficiencia cuántica fotocatalítica de TiO₂²⁴. Las modificaciones se pueden clasificar en tres clases tal como se presenta a continuación²⁵:

- El dopaje de TiO₂.
- Modificación superficial de TiO₂.
- Sensibilización de TiO₂.

1.6 EFECTOS NOCIVOS RADIACIÓN UV

La luz ultravioleta (UV) es un tipo de radiación electromagnética. Tiene una longitud de onda más corta que la de la luz visible (290nm-320 nm).

La radiación UV utilizada para lograr la actividad fotocatalítica del TiO₂ es considerada de un alto índice de riesgo ya que esta causa diferentes efectos nocivos en los seres vivos, entre ellos se encuentra que afecta la visión humana (aparición de cataratas, cáncer ocular), es un agente genotóxico (causa daño al material genético "ADN"), estimula la producción de melanina en el cuerpo, aumenta la permeabilidad de los capilares, altera las fibras elásticas y colágenas²⁶, y llega a causar daños en la piel a corto y a mediano plazo tales como cáncer y envejecimiento prematuro. Son algunos de los conocimientos actuales sobre aspectos físicos relacionados a las radiaciones ultravioleta, así como las transformaciones químicas y moleculares que pueden producir en los elementos relacionados con la vida²⁷.

²³ RATTANAKAM, Ramida y SUPOTHINA, Sitthisuntorn. *Visible-light-sensitive N-doped TiO₂ photocatalysts prepared by a mechanochemical method: effect of a nitrogen source*. En: RESEARCH ON CHEMICAL INTERMEDIATES. Marzo.vol. 35, no. 3, p. 263-269.

²⁴ WANG, Zhong. The new field of nanopiezotronics. En: MATERIALS TODAY. Mayo.vol. 10, no. 5, p. 20-28.

²⁵ ZANGENEHA, H.; ZINATIZADEHA, A. y HABIBIA, M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. 25 de Junio.vol. 26, p. 1-36

²⁶ RIVEROS, Tatiana. Efectos de la Radiación ultravioleta Efectos de la Radiación ultravioleta en el ser humano, aspectos clínicos. En: COMISIÓN DE FOTOBIOLOGÍA DE SOCHIDERM CLÍNICA ALEMANA DE SANTIAGO CLÍNICA ALEMANA DE SANTIAGO. p. 2-33

²⁷ GONZALEZ, Maribel; TAMAYO, Vernhes y SANCHEZ, Angel. Ultraviolet radiation and its incidence in the human health. En: THEORIA. vol. 18, no. 2, p. 69-80

1.7 PARÁMETROS INFLUYENTES EN LA FOTOCATÁLISIS

La eliminación de los diferentes contaminantes a través de la fotocatalisis heterogénea está influenciada por muchos factores tales como la concentración de catalizador, longitud de onda de luz, la matriz de agua, el pH, y la concentración de oxígeno. Estudios previos han informado que varios factores (por ejemplo, la materia orgánica natural, pH, temperatura, sólidos suspendidos, y alcalinidad) influyen en la eficiencia de los procesos de oxidación avanzada²⁸.

1.7.1 pH. En la mayoría de los casos, el valor pH de la solución de reacción es un factor crítico ya que este interfiere en la variación de la velocidad del proceso fotocatalítico. Por otra parte, el ajuste de valor de pH de la solución sólo puede cambiar la especie de disociación y las propiedades ácido-base de la solución²⁹. Su incidencia se da de varias formas:

- Determina la carga superficial del fotocatalizador con todas sus implicaciones.
- Influye en los equilibrios de las especies en solución (especies activas).
- Cambia el potencial redox, ya sea en forma directa porque participa en ella, o en forma indirecta afectando la fuerza iónica.
- Influye en el valor del potencial de banda plana³⁰.

1.7.2 Intensidad lumínica. Al aumentar la intensidad de la luz, aumenta la tasa de degradación, puesto que el porcentaje de degradación incrementa si el tiempo de radiación es mayor. Con respecto a la velocidad de reacción se debe tener cuenta que tiende a disminuir dependiendo del tiempo de radiación³¹.

²⁸ MAENGA, Sung, et al. Substrate-immobilized electrospun TiO₂ nanofibers for photocatalytic degradation of pharmaceuticals: The effects of pH and dissolved organic matter characteristics. En: WATER RESEARCH. 1 Diciembre.vol. 86, p. 25-34

²⁹ RUIPING, Lia, et al. Visible-light photocatalytic degradation of azo dyes in water by Ag₃PO₄: An unusual dependency between adsorption and the degradation rate on pH value. En: JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL. 11 de Mayo.p. 2-24.

³⁰ TESTA, FERNÁNDEZ Juan José. Estudios fotocatalíticas de reducción y oxidación con TiO₂, Fe/TiO₂ y t/TiO₂. Trabajo de grado para título Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el Área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Buenos Aires, 2012. p. 38.

³¹ KONSTANTINOOU, Ioannis y ALBANIS, Triantafyllos A. TiO₂ assisted photo catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009, no. 49. p. 1–14.

1.8 SPIN COATING Y PARÁMETROS

El spin coating es un procedimiento normalmente utilizado para depositar películas delgadas y uniformes para sustratos planos. Por lo general, una pequeña cantidad de suspensión se aplica sobre el centro del sustrato, haciendo así girar al sustrato a una alta velocidad angular constante con el fin de difundir el material de la suspensión por la fuerza centrífuga³².

El espesor final de la película y otras características dependerán de la naturaleza de la resina (la viscosidad, secado, porcentaje de suspensión, entre otros) y los parámetros escogidos para el proceso de spin (velocidad del giro y tiempo). Los factores como la velocidad giratoria final, aceleración y gases de escape contribuyen a las propiedades de la película final. Uno de los factores más importantes en spin coating es la habilidad de repetición³³.

En la figura 3. se muestra las diversas etapas para el proceso de recubrimiento por spin coating:

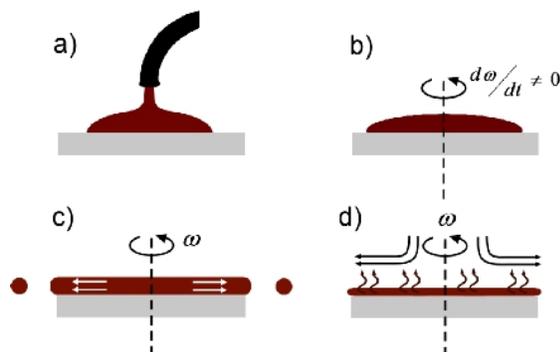
- a) Depositar un fluido de recubrimiento a un sustrato plano.
- b) Acelerar el sustrato hasta la velocidad de rotación deseada.
- c) Girar el sustrato a una velocidad constante.
- d) Continuar girando a una velocidad constante y evaporación del disolvente³⁴.

³² SAHU, Niranjan; PARIJA, B. y PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. En: DEPARTMENT OF PHYSICS, NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY. vol. 83, no. 4, p. 493-502.

³³ GONZALES Lorenzo. Fabricación de películas delgadas por Spin Coating. Universidad Nacional de Ingeniería. Perú. 2009. p 2-10

³⁴ ALBRECJTS, Christian. Materials Science and Engineering (Spin Coating). En: TECHNISCHE. Septiembre. p. 2-7.

Figura 3. Etapas del procedimiento para realizar Spin Coating.



Fuente. HELLSTRO, S. Basic Models of Spin Coating. En: JOURNAL OF STANFORD UNIVERSITY. Octubre 28.vol. 210.

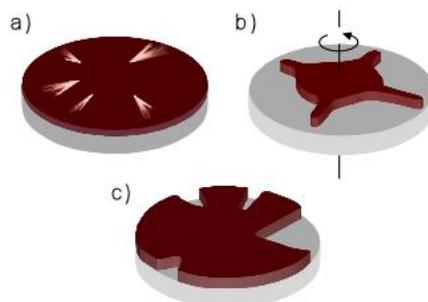
La velocidad de giro es uno de los factores más importantes en el spin coating. La velocidad del sustrato (rpm) afecta el grado de fuerza radial (centrífugo) aplicado a la suspensión líquida, así como también la velocidad y la turbulencia del aire inmediatamente arriba de ella. En particular, el paso de giro de alta velocidad generalmente define el espesor final de la película³².

En la figura 4. se muestran los diferentes tipos de desviaciones de la película revestida:

- a) Las rayas en la película, probablemente debido a las partículas sobre el sustrato.
- b) La expansión no uniforme de líquido, debido principalmente a la limpieza del sustrato.
- c) Las áreas del sustrato permanecen sin revestimiento, lo cual ocurre si el volumen de la suspensión inicial es demasiado pequeño³⁵.

³⁵ HELLSTRO, S. Basic Models of Spin Coating. En: JOURNAL OF STANFORD UNIVERSITY. Octubre 28.vol. 210.

Figura 4. Desviaciones del revestimiento de la película por Spin Coating.



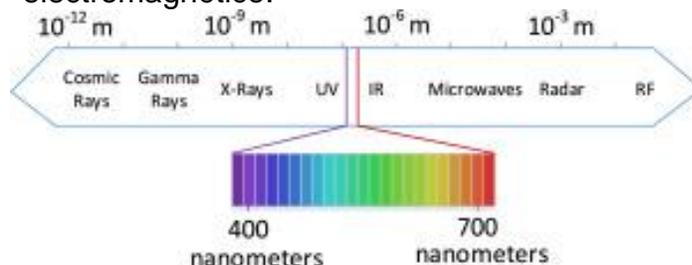
Fuente. HELLSTRO, S. Basic Models of Spin Coating. En: JOURNAL OF STANFORD UNIVERSITY. Octubre 28.vol. 210.

1.9 MODIFICACIÓN DEL SEMICONDUCTOR

Se debe tener en cuenta que el bandgap del TiO_2 es de 3,2 eV se encuentra en la región UV del espectro electromagnético, es por esto que la utilidad de TiO_2 para aplicaciones comerciales es limitada³⁶ se han estudiado varios enfoques para extenderla y que el TiO_2 logre la actividad en presencia de luz visible. Uno de ellos es la modificación o sensibilización de la superficie del catalizador, por lo tanto se debe tener en cuenta que el agente modificante absorba una mayor longitud de onda 400nm- 700nm (ver figura 5.), es decir tenga actividad en la región de luz visible con los niveles de energía capaz de inyectar electrones excitados en la banda de conducción del TiO_2 .

³⁶ MANSOUB, Mohammad, et al. Band gap engineered TiO_2 nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A. 29 Octubre.vol. 2, p. 637-644

Figura 5. Región de la luz visible en el espectro electromagnético.



Fuente. ERGUL,Ozgur; DINC,Ergin y AKAN,B. Communicate to illuminate: State-of-the-art and research challenges for visible light communications. En: PHYSICAL COMMUNICATION. Diciembre.vol. 17, p. 72-85.

1.10 MÉTODO DIP COATING

Proceso en el cual se controla la inmersión y extracción de cualquier sustrato en un depósito de líquido con el fin de depositar una capa de material a un sustrato³⁷, este procedimiento consta de cuatro pasos:

- a) Sumergir el sustrato.
- b) Colocar la muestra en posición vertical.
- c) Levantar la muestra con una velocidad opcional.
- d) Controlar el espesor de la película por velocidad y viscosidad.

1.11 MELANINA

La melanina es uno de los pigmentos naturales más importantes y ha sido ampliamente utilizado en diferentes campos industriales incluyendo alimentos, cosméticos, farmacología, medicamentos y otros campos. Lo más interesante es que la melanina se puede utilizar como aditivos alimentarios para impedir la rancidez causada por la presencia de bacterias³⁸. Las melaninas son polímeros de color marrón oscuro que se producen en diversos organismos por oxidación fermentativa de nitrógeno³⁹.

³⁷ GUILLEN,Yessy,et al. Diseño y construcción de un equipo para deposición de películas delgadas por la técnica de dip-coating. En: Películas delgadas, catalizadores, sensores ópticos, 2009, p. 2.

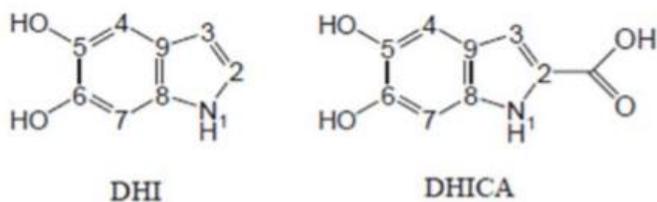
³⁸ ZHU,H.; HE,C. y CHU,Q. Inhibition of quorum sensing in *Chromobacterium violaceum* by pigments extracted from *Auricularia auricular*. En: MICROBIOLOGY. vol. 52, no. 3, p. 269-274

³⁹ AGHAJANYAN,A., et al. Isolation, purification and physicochemical characterization of water-soluble *Bacillus thuringiensis* melanin. En: PIGMENT CELL RESEARCH. vol. 18, no. 2, p. 130-135.

Las melaninas se consideran fuertes antioxidantes y tienen una funcionalidad antiviral ya que pueden proteger eficazmente los organismos vivos de la radiación ultravioleta. La estructura exacta de la melanina está todavía sin definir debido a su baja solubilidad en agua y en algunos disolventes orgánicos. La melanina puede existir en tres formas diferentes: eumelaninas, feomelaninas y alomelaninas⁴⁰.

La eumelanina (5,6-dihidroindol DHI) y feomelanina (5,6-dihidroindol-2-acido carboxílico DHICA)⁴¹ se encuentran en la piel, el cabello y los ojos de muchas especies animales, incluyendo al ser humano, donde actúan como foto protectores, absorbiendo radiación infrarroja, ultravioleta y visible (como defensa contra los daños y efectos de la radiación)⁴². (Ver figura 6.)

Figura 6. Monómeros de DHI y DHICA.



Fuente. BOTHMA, Jaques. Exploring the structure-property relationships in eumelanin examiner. 2007. p. 5.

1.12 MELANINA /TiO₂

Se da una mezcla de componentes inorgánicos y orgánicos en un solo material, enfocados en la modificación/modulación de la química de la superficie de materiales inorgánicos con el fin de mejorar sus propiedades funcionales (es decir, que se extiende el espectro de absorción de la luz)⁴³ evitar la agregación de nanopartículas y segregación^{44,45} así como el tamaño de la medida, forma, estructura y cristalinidad⁴⁶.

⁴⁰ SUNA, Shujing, et al. Production of natural melanin by *Auricularia auricula* and study on its molecular structure. En: FOOD CHEMISTRY. Enero. vol. 190, p. 801-807.

⁴¹ RIESZ, Jennifer. The spectroscopic properties of melanin, 2007.

⁴² BOTHMA, Jaques. DE BOOR, Johannes. DIVAKAR, Ujjual. SCHWENN, Paul E. y MEREDITH, Paul. Device-Quality Electrically Conducting Melanin Thin Films, *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 18, pp. 3539–3542, Jul. 2008.

⁴³ SILVESTRI, B., et al. Fluorescent (rhodamine), folate decorated and doxorubicin charged, PEGylated nanoparticles synthesis. En: JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN MEDICINE. Julio. vol. 23, no. 7, p. 1697-1704

⁴⁴ DŽUNUZOVIĆA, Enis; JEREMIĆA, Katarina y NEDELJKOVIĆB, Jovan. In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modified TiO₂ and nanoparticles. En: EUROPEAN POLYMER JOURNAL. Septiembre. vol. 43, no. 9, p. 3719-3726

Al poder llevar a cabo esta modificación se va lograr ampliar la gama de longitud de onda mediante la sensibilización del TiO₂, para que absorba la luz visible con un pigmento: la eumelanina⁴⁷.

1.13 SEGUIMIENTO ELECTROQUÍMICO

Las técnicas electroanalíticas tienen que ver con la interacción entre la electricidad y la química, es decir, las mediciones de magnitudes eléctricas, tales como corriente, potencial o carga y su relación con los parámetros químicos. Tal uso de medidas eléctricas ha encontrado una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la vigilancia del medio ambiente, control de calidad industrial, o el análisis biomédico.

Los procesos electroquímicos tienen lugar en la interfaz solución/electrodo. La distinción entre las diversas técnicas electroanalíticas refleja el tipo de señal eléctrica utilizada para la cuantificación. Los dos tipos principales de mediciones electroanalíticas son potenciométrica y potencioestática, ambos tipos requieren por lo menos dos electrodos (conductores) y una solución de muestra de contacto (electrolito), que constituyen la celda electroquímica. La superficie de los electrodos es una unión entre un conductor iónico y un conductor electrónico. Uno de los dos electrodos responde al de trabajo, y el segundo, denominado el electrodo de referencia, es de potencial constante (es decir, independiente de las propiedades de la solución).

Las celdas electroquímicas pueden ser clasificados como electrolítica (cuando consumen energía eléctrica desde una fuente externa) o galvánica (si es que se usan para producir energía eléctrica)⁴⁸.

1.13.1 Doble Capa. La doble capa eléctrica es la matriz de partículas cargadas y / o dipolos orientados existentes en cada interfaz de material (contacto entre un metal y un electrolito), es decir produce una diferencia de potencial en la interface de separación que depende de la naturaleza y composición de las dos fases, este también refleja las zonas iónicas formadas en la solución, para compensar el exceso de carga en el electrodo⁴⁹.

⁴⁵ LUCIANI,G., et al. Synthesis, structure and bioactivity of pHEMA/SiO₂hybrids derived through in situ sol-gel process. En: JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Marzo.p. 46-166

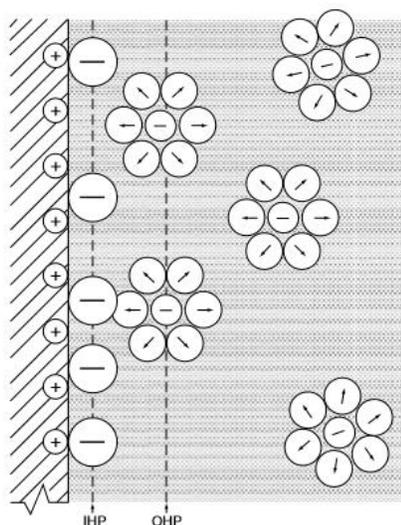
⁴⁶ JIANGA,Benpeng, et al. Hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers. En: MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS. Agosto.vol. 98, no. 2-3, p. 231-235

⁴⁷ PEZELLA,Alessandro, et al. Towards the development of a novel bioinspired functional material: Synthesis and characterization of hybrid TiO₂/DHICA-melanin nanoparticles. En: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: C. Enero.vol. 33, no. 1, p. 347-355

⁴⁸ WANG,Joseph. Analytical Electrochemistry. 3rd ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2006. 262 p. ISBN 10 0-471-67879-1.

⁴⁹ WANG,Joseph. Op. Cit., p. 49.

Figura 7. Esquema de la doble capa eléctrica.



Fuente. WANG, Joseph. Analytical Electrochemistry. 3rd ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2006. 262 p. ISBN 10 0-471-67879-1.

En la interfase electrodo-solución dos tipos de corriente se pueden producir. Un electrón viaja a través del circuito externo hacia la superficie del electrodo, cuando el electrón alcanza la superficie-interfase de la solución, permanece en la superficie del electrodo y aumenta la doble capa (corriente capacitiva) o puede abandonar la superficie del electrodo y transferirse en una especie de la solución (corriente faradaica)⁵⁰. Una corriente faradaica requiere una transferencia de masa continua, desde el seno de la solución hasta el electrodo ya sea por convección, migración o difusión⁵¹. (Ver figura 7.)

1.13.2 Ecuación Cottrell. En electroquímica, la ecuación de Cottrell describe la variación de una respuesta de corriente con el tiempo bajo un control potencioestático⁵². Con esta técnica se somete el electrodo de trabajo a un cambio de potencial instantáneo desde un potencial inicial hasta otro durante un cierto tiempo⁵³. El electrodo de trabajo, se introduce en la disolución y se somete a un potencial inicial, correspondiente al potencial de la doble capa eléctrica. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica tiene que ajustarse al

⁵⁰ SKOOG, Dougl; HOLLER, F. James y CROUCH, Stanley R. Principios de análisis instrumental. Sexta edición. Editorial Cengage Learning S.A. 2008. p. 632.

⁵¹ CASTELLÁN Gilbert W. Fisicoquímica. 2da edición. Editorial Pearson. México. 1974. p 461.

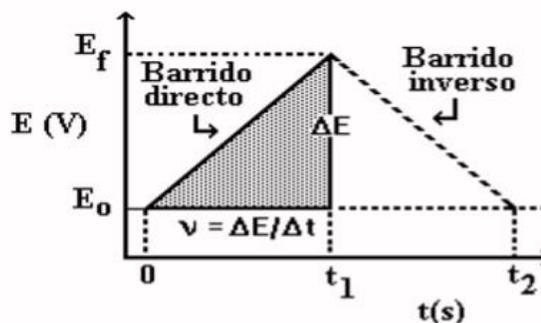
⁵² COSTA, J.M.. Diccionario de química física. Editorial Diaz de Santos. p. 153.

⁵³ WILCHES, ZÚÑIGA Mauricio; RUIZ, MONSALVE Luis Fernando y HERNÁNDEZ VALDIVIESO Mauricio. Bioingeniería Tomo VI. p. 45.

nuevo potencial, de manera que, al recogerse la variación de la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un pico inicial. Seguidamente, al irse oxidando la especie, su concentración disminuye, y la densidad de corriente va disminuyendo hasta estabilizarse⁵⁴.

1.13.3 Voltametría cíclica. En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la figura 8.

Figura 8. Señal de excitación de voltametría cíclica.



Fuente. ORTIZ, Reynaldo; MARTINEZ, Yris y HERNANDEZ, Ricardo. Técnicas electroanalíticas parte II voltamperometría. 2nd ed. universidad de los andes facultad de ciencias departamento de química: 2006. 34 p.

El potencial se varía linealmente desde E_0 hasta E_f , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva⁵⁵.

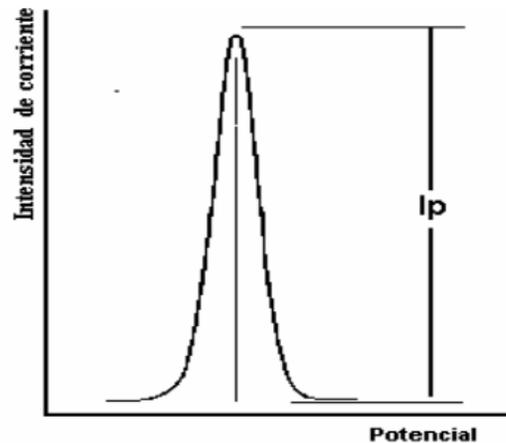
1.13.4 Voltametría de pulso diferencial. En esta técnica, la forma de la onda en la señal de excitación, consiste en una serie de pulsos a manera de escalera, donde el potencial de base aumenta gradualmente en pequeños intervalos. La

⁵⁴ GUTIÉRREZ, RÍOS Enrique. Química. Editorial Reverte S.A. 1985. p. 194.

⁵⁵ ORTIZ, Reynaldo; MARTINEZ, Yris y HERNANDEZ, Ricardo. TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS Parte II VOLTAMPEROMETRÍA. 2nd ed. UNIVERSIDAD DE LOS ANDES FACULTAD DE CIENCIAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA: 2006. 34 p.

corriente resultante del proceso electródico se mide justo antes de la aplicación del primer pulso y al final de la aplicación del mismo, de esta manera al graficar la diferencia de corrientes obtenidas en función del potencial aplicado, se obtienen respuestas donde la intensidad máxima de corriente es proporcional a la concentración de especies reactantes como se muestra en la figura 9.⁵⁶

Figura 9. Respuesta típica de una voltametría de pulso diferencial.



Fuente. ORTIZ,Reynaldo;
MARTINEZ,Yris y HERNANDEZ,Ricardo.
Técnicas electroanalíticas parte II
voltamperometría. 2nd ed. Universidad de
los Andes facultad de ciencias
departamento de química: 2006. 34 p.

1.13.5 Potenciostato. El potenciostato es un dispositivo electrónico necesario para controlar una celda electroquímica. Sus dos funciones principales: controlar la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia, sin polarizar el electrodo de referencia; y medir la intensidad de corriente que circula entre los electrodos de trabajo y referencia⁵⁷.

⁵⁶ *Ibíd.*, p. 57.

⁵⁷ FUENTES,Luis. Desarrollo De Un Potenciostato Para La Adquisición y Tratamiento De La Señal De Biosensores Enzimáticos. Madrid, España.: UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID ´ ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR, 2013. p. 2-94.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 ACONDICIONAMIENTO DEL SUSTRATO

Se debe realizar el correcto acondicionamiento del sustrato con el fin de eliminar impurezas y garantizar la debida limpieza que requiere el procedimiento, para poder realizar efectivamente las películas de TiO_2 utilizadas en la fotocatalisis.

2.1.1 Limpieza de sustrato. Se realizó un protocolo de limpieza para la superficie del sustrato, para este caso es un vidrio sódico/cálcico el cual tiene de largo 4 cm y ancho 2,5 cm. Este procedimiento se lleva a cabo con solventes volátiles: isopropanol, acetona y etanol. Buscando que este quede libre de impurezas y contaminantes, y así lograr una buena condición previa para obtener una mayor adhesión del TiO_2 . (Ver Anexo A).

2.2 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO_2

A continuación se describe el procedimiento que se llevó a cabo para lograr obtener las películas de TiO_2 .

2.2.1 Elaboración de la suspensión de TiO_2 . Para realizar esta suspensión se utiliza TiO_2 tipo Hombitan el cual se encuentra en forma de anatasa (estructura octahédrica), que presenta mayor adherencia y mayor actividad fotocatalítica. (Ver Anexo B).

Tabla 1. Composición de la suspensión.

REACTIVO	CANTIDAD
Polietilenglicol	2g
Isopropanol	5g
TiO_2	15 mL

2.2.2 Deposición por spin coating. La suspensión se deposita en el sustrato (vidrio) por este método, mostrado en la figura 10. cuyos parámetros se especifican en el Anexo C. en este proceso se debe tener en cuenta la velocidad del giro del sustrato, la cantidad de suspensión a depositar y por último la temperatura de calcinación, ya que estos interfieren en la actividad fotocatalítica.

La calcinación es una etapa importante, ya que cuando se somete al tratamiento térmico, este ayuda a eliminar los restos de los solventes y tensoactivos provenientes de la suspensión de TiO_2 y además se da lugar a la unión entre las partículas de sílice y TiO_2 por medio de la sinterización, proceso por el cual se

consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas en estado sólido⁵⁸.

Figura 10. SPIN-COATER KW-4A CHEMAT TECHNOLOGY.



Fuente. NDN. Spin Coater "Chemat". [Print(0)]. NDN National Direct Network. [Consultado el Mayo/3/2106]. Disponible en: http://ndn.co.th/lab_equipment_spin_coater_chemat.html.

2.3 MODIFICACIÓN

Se realiza la modificación a las películas de TiO₂ obtenidas por el método del spin coating, esta modificación se realizara con melanina, para lograr extender su espectro de absorción de luz y que esta tenga actividad en presencia de luz visible. Esta modificación y sensibilización se realizó por dip coating y por spin coating, con el fin de verificar cual método de deposición se obtienen mejores resultados de adherencia y degradación; y así mismo se calcino a diferentes temperaturas teniendo en cuenta que la melanina se descompone a 240°C.

2.3.1 Elaboración de la suspensión de Melanina. La suspensión se elaboró con eumelanina que es un polímero conductor y presenta un alto rango de espectro de radiación (200-900nm). Esta melanina debe estar hidratada, ya que entre mayor sea su hidratación, presentara mayor conductividad y mayor comportamiento óhmico (generación de corriente).

La eumelanina que se utilizó para este proceso se encuentra disuelta en agua, lo que facilito el proceso para la elaboración de la suspensión, este pigmento fue suministrado por Lipo Chemicals (Lipo® Melanin 10% Solution) (ver Anexo E). Para esta formulación se tuvo en cuenta que en la teoría realizan una disolución

⁵⁸ CONG, Li, et al. Efficient lead acetate sourced planar heterojunction perovskite solar cells with enhanced substrate coverage via one-step spin-coating. En: ORGANIC ELECTRONICS. Junio.vol. 33, p. 194-200

de melanina en amoníaco al 28% y agua destilada hasta llegar a una concentración final de melanina del 3.33%. (Ver Anexo B).⁵⁹

2.3.2 Modificación por dip coating. Este procedimiento se realizó sumergiendo la película de TiO_2 , en la suspensión de melanina con la concentración deseada por un tiempo de 10 segundos por cada película.

Figura 11. Películas de TiO_2 modificadas por dip coating.



2.3.3 Modificación por spin coating. Este proceso se realiza con la misma metodología por la cual se depositó la suspensión. Al realizar esta modificación por spin coating se obtienen películas homogéneas y uniformes. Los parámetros a considerar en este proceso son:

- La velocidad de giro del sustrato ya que a una muy alta la suspensión no queda adherida, debido a la consistencia de la disolución (1000rpm).
- Tiempo de deposición (7 seg).
- Aceleración (15 rpm/seg)
- Cantidad a depositar 350 μL

Ver diagrama de flujo del procedimiento en el Anexo C.

⁵⁹ RAMOS, Tatiana. Evaluación Preliminar De La Degradación De Azul De Metileno Sobre Películas De Melanina, En Presencia De Luz Visible. FACULTAD DE INGENIERÍAS PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA.: FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA, 2015. p. 22-94.

Figura 12. Películas de TiO_2 modificadas por Spin coating.



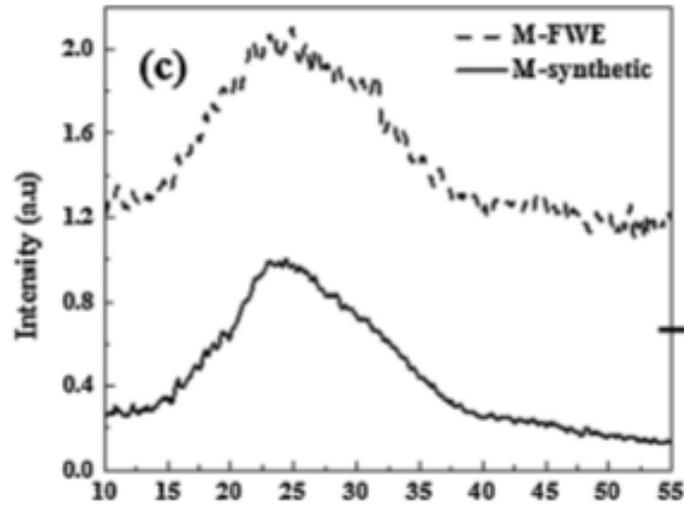
2.3.4 Secado. Al realizar la respectiva modificación por cada método se continuó con el proceso de secado, el cual se realizó a tres diferentes temperaturas, para cada método:

- Temperatura ambiente y 50°C : se realizó un secado a ambas condiciones en donde no se presenta adherencia del agente modificante, produciendo una contaminación en la sustancia al degradar en el fotorreactor.
- 100°C : A esta temperatura la modificación de la película presentó una muy buena adherencia y consistencia. Con estas películas se realizaron las pruebas de degradación.

2.4 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

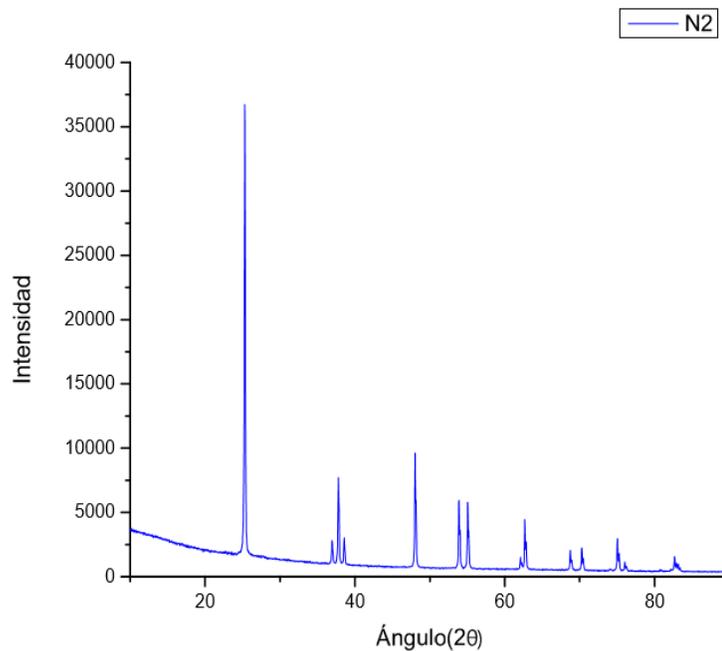
Para evaluar que la modificación con melanina de las películas de TiO_2 fue efectiva se realizó una caracterización morfológica para determinar el efecto de la melanina sobre el TiO_2 , y observar si hay una mezcla entre estos dos compuestos. Este procedimiento se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), en el laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Nacional de Colombia en el equipo Panalytical X'Pert PRO MPD.

Grafica 1. Difractograma de rayos X de la melanina.



Fuente. TARANGINI, Korumilli y MISHRA, Susmita. Production of melanin by soil microbial isolate on fruit waste extract: two step optimization of key parameters. En: BIOTECHNOLOGY REPORTS. 3 october 2014.vol. 4, p. 139-146.

Grafica 2. Difractograma de rayos X del TiO_2

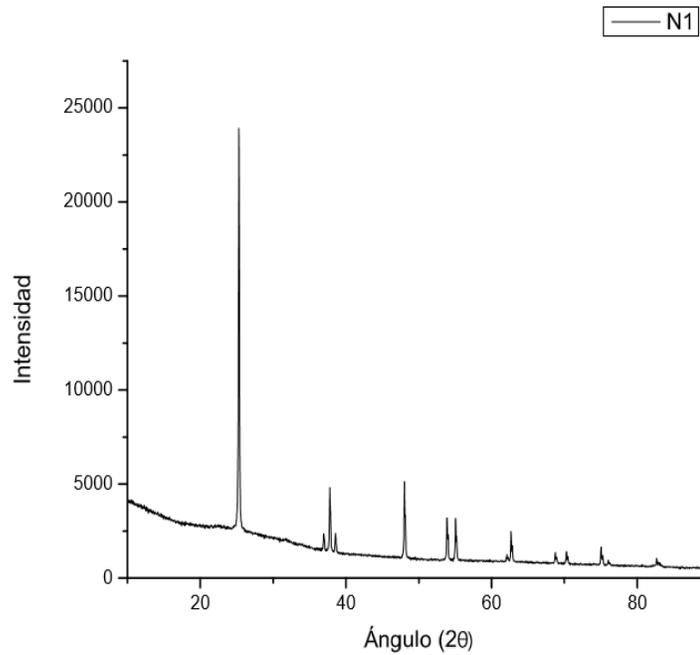


Las gráficas 1 y 2 permitirán realizar la comparación de los difractogramas de las películas modificada debido a que estas nos muestran el difractograma de la

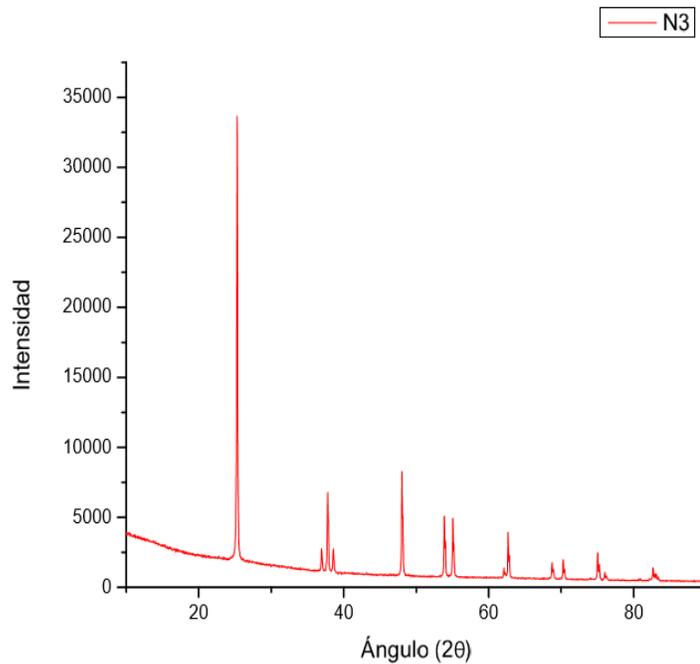
melanina y el TiO_2 , respectivamente sin presencia de ningún otro agente externo. En la gráfica 2. se evidencia a partir de los picos que la fase predominante es la anatasa y la cantidad de rutilo es muy baja, lo cual corresponde a las propiedades cristalográficas comerciales del TiO_2 hombitan (Anexo D).

Las gráficas que se mostrarán a continuación presentan el difractograma generado con las dos modificaciones realizadas.

Grafica 3. Difractograma de rayos X de la película modificada por Dip Coating.



Grafica 4. Difractograma de rayos X de la película modificada por Spin Coating.



En la gráfica 3 y 4. se logra observar una señal en el ángulo(2θ) de 24,5, esta señal corresponde a los planos cristalográficos de la melanina y nos verifica la presencia de ella en las películas modificadas. De igual forma se perciben mayor cantidad de picos representativos del TiO_2 , debido a que la concentración de la melanina comparada con la del TiO_2 es más baja.

De igual forma el solapamiento de los picos del difractograma de la mezcla de diferentes compuestos constituye una de las desventajas de la técnica de difracción de rayos X a la hora de determinar composiciones.

2.5 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se realizó la caracterización morfológica por medio de la microscopia electrónica de barrido, la cual se llevó a cabo en las instalaciones del tecnoparque SENA, nodo Cazucá, con el equipo JEOL NeoScope JCM 5000. Este proceso se realizó con presión al vacío, para permitir el desplazamiento de electrones el cual permite enfocar los rayos catódicos y obtener una imagen tridimensional, permitiendo la observación y la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos.

Se realizó una caracterización como se puede observar en la figura 14. a una película de TiO_2 con el fin de compararla con las caracterizaciones de las películas modificadas por spin coating y dip coating. En cuanto a distancia de acercamiento

(Zoom), se tomaron imágenes a 100 y 50 μm , en las cuales se observaron y evaluaron parámetros como homogeneidad, rugosidad y presencia de aglomerados.

Figura 13. Microscopia electrónica de barrido de la película modificada por Dip Coating.



Figura 14. Microscopia Electronica de barrido para el TiO_2

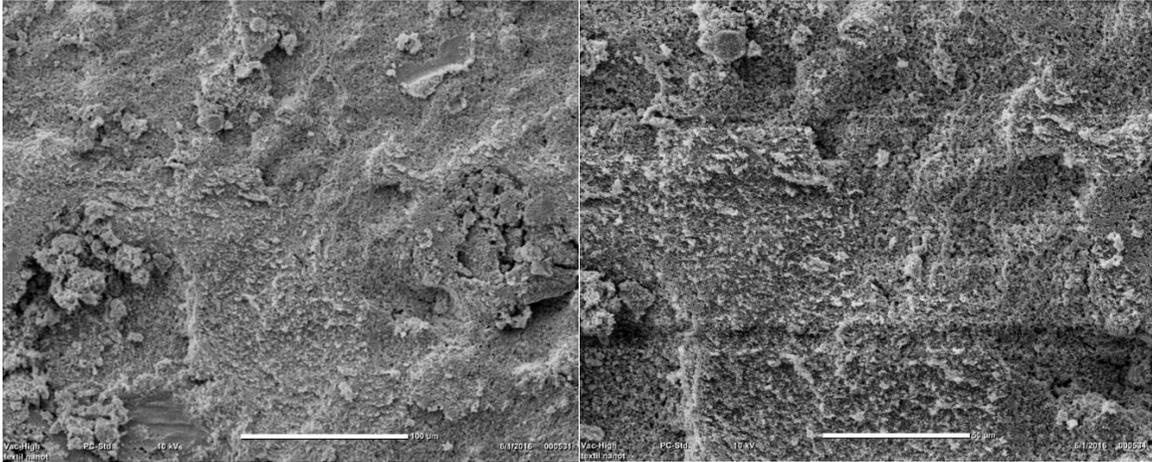
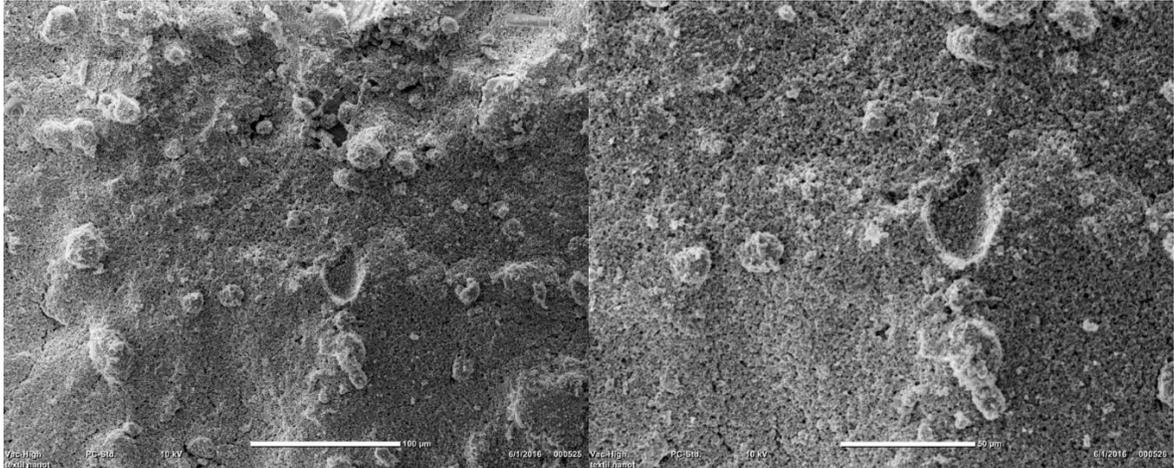


Figura 15. Microscopia electrónica de barrido de la película modificada por Spin Coating.



En las figuras 13 y 15. se confirma que el método de deposición de la melanina influye notablemente en la modificación del semiconductor; se identifica cómo queda dispuesto el agente modificante y cómo va a interactuar el mismo con el medio, se pueden diferenciar la morfología de los sólidos cristalinos para el TiO_2 y la melanina, y se evidencia que hay un alto grado de contacto entre las partículas, lo que conlleva a una buena adherencia.

Ambas películas exhiben formación de granos de diferente tamaño y la generación de aglomeraciones de partículas. Pero se evidencia que las películas modificadas por dip coating presentan mayor contenido de melanina comparadas con las de spin coating.

2.6 ELABORACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE Cr (VI)

Se utilizó como fuente de Cr (VI) una solución de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) el cual tiene una coloración naranja intenso, que al cambiar de estado de oxidación a Cr (III) cambia a un color verde⁶⁰.

Se elaboró una solución stock con 0,1 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con 99,9% de pureza, en un volumen de 100 mL para obtener una concentración inicial de 1000 ppm y de esta obtener dos soluciones de 85 ppm y 25 ppm cada una, en un volumen de 100 mL. A las dos soluciones obtenidas se les agregan 3 gotas (150 μL) respectivamente de H_2SO_4 con 99,9% de pureza y así proceder a realizar la evaluación fotocatalítica en dos concentraciones diferentes (ver Anexo F).

⁶⁰ GOLIMOWSKI, J.; VALENTA, P. y NÜRNBERG, W. Trace determination of chromium in various water types by adsorption differential pulse voltammetry. En: wasseranalyse. Alemania.

2.7 PRUEBAS DE OXIDACIÓN DEL CROMO

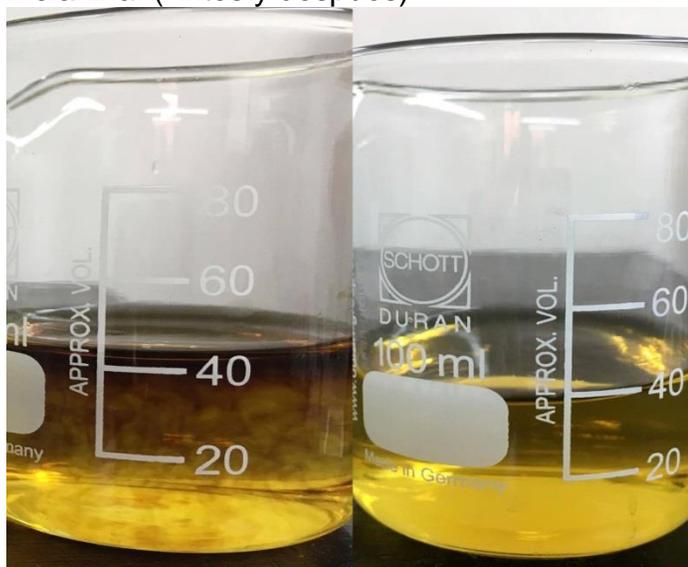
Se realizaron las siguientes pruebas para comprobar que ninguno de los reactivos y agentes utilizados en el proceso, a parte de la fotocatalisis causaran la reducción del Cr (VI) a Cr (III). Esta oxidación se puede comprobar cualitativamente debido a que el Cr (III) presenta una coloración verde.

- **Dicromato de Potasio + Melanina**

La prueba se ejecutó agregando 40 mL de $K_2Cr_2O_7$ a 85 ppm, y 5 gotas de la solución de melanina, dejándola reposar durante 24 horas.

Así mismo esta prueba también se realizó en las mismas condiciones, pero agregándole a la disolución una película de TiO_2 ya modificada reemplazando la solución de melanina.

Figura 16. Muestra de dicromato de potasio con melanina. (Antes y después)

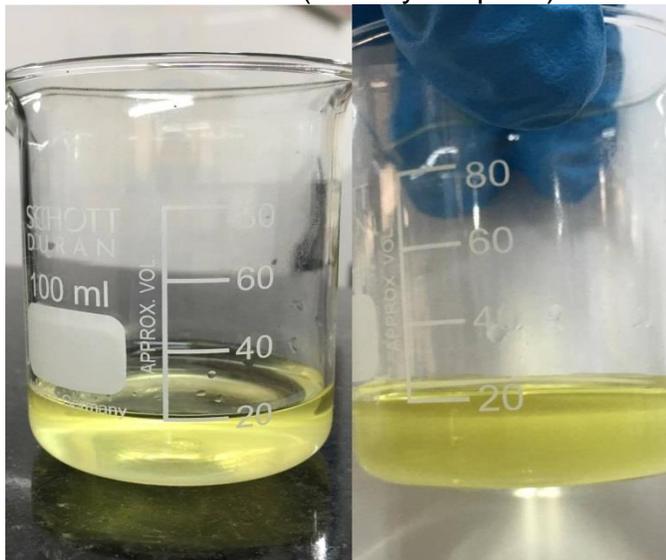


- **Dicromato de Potasio + H_2SO_4**

En esta prueba se tiene un volumen de 20 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$ a una concentración de 85 ppm, añadiéndole 3 gotas de H_2SO_4 , y dejando reposar durante 24 horas, donde se genera la siguiente reacción



Figura 17. Muestra de dicromato de potasio con ácido sulfúrico. (Antes y después)



En las tres pruebas que se realizaron se comprobó cualitativamente que ninguno de los reactivos y agentes modificados, utilizados en el proceso afectan a la reducción del Cr (VI), excepto en la reacción del dicromato de potasio y ácido sulfúrico en la cual se alcanza a producir Cr (III) en muy baja concentración, predominando el Cr (VI). La baja oxidación no se logra percibir cualitativamente por el cambio de tonalidad a verde, es decir se necesita del proceso fotocatalítico para lograr reducir en su totalidad el Cr (VI).

2.8 DISEÑO DEL REACTOR

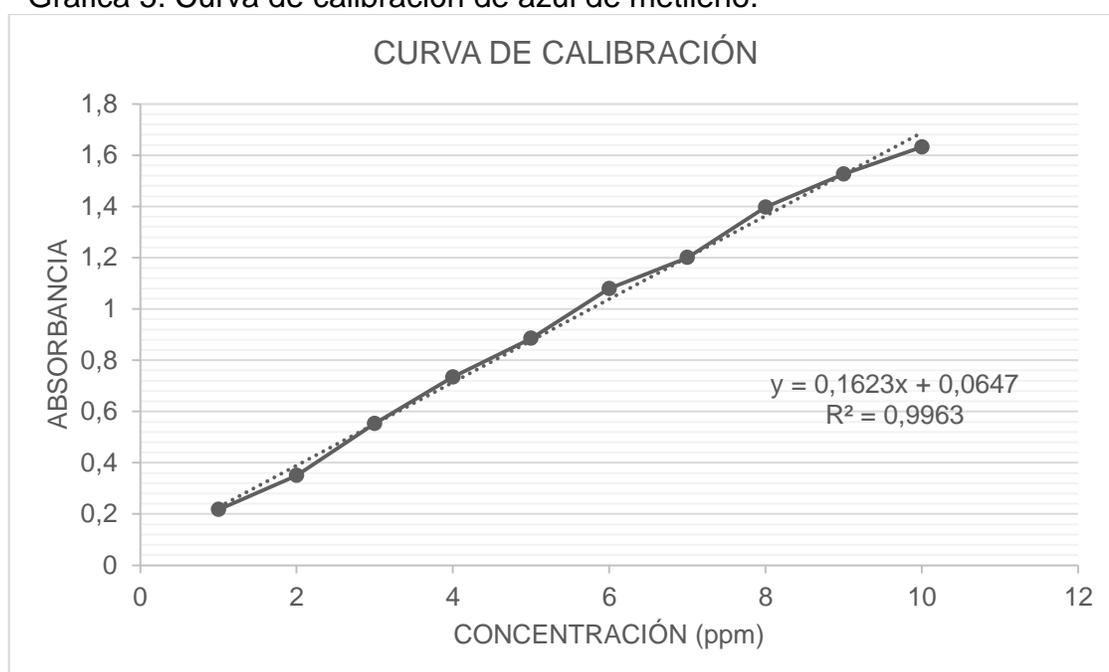
El fotorreactor es diseñado a nivel laboratorio para la degradación fotocatalítica de azul de metileno, el cual consta de un tubo cilíndrico en borosilicato con unas dimensiones 83,6 mm alto, 30mm ancho y 31,7 mm de diámetro, una base la cual cumple con darle estabilidad al reactor, tapa de nylon circular con 3 aberturas, aquí se ajustara:

- Portapelículas: varilla cilíndrica de acero, que en la parte inferior se encuentra una pinza la cual sostiene la película de TiO_2 modificada.
- Led's: se utilizó led de alta potencia UV y visible (voltaje: 4,5V, corriente: 0,75A). Este led viene conectado a un cargador (voltaje: 5V, corriente: 1A).
- Bomba de acuario: con ella se genera el sistema de aireación (fuente de O_2) en el fotorreactor, y además de esto genera agitación ayudando que así que la velocidad de reacción sea constante.

2.9 CURVA DE CALIBRACIÓN

Se realiza una curva de calibración para el azul de metileno (AM), para llevar a cabo un seguimiento en función del tiempo en la disminución de la concentración de este colorante al momento de realizar la fotocatalisis. Inicialmente se tiene una concentración stock de 500 ppm de AM, de esta se van a elaborar 10 soluciones entre 10 ppm a 1ppm descendiendo por unidad, las mediciones se llevaron a cabo en un espectrofotómetro tomando medidas de absorbancia a una longitud de onda de 663 nm debido a que en esta medida el azul de metileno presenta su mayor absortividad, ya que a esta longitud presenta un mayor pico, esto se muestra en la gráfica 5. (Ver Anexo G).

Grafica 5. Curva de calibración de azul de metileno.



A partir de la grafica 5. se obtiene la ecuación de la recta la cual se determina por medio de una regresión de mínimos cuadrados y esta permitirá encontrar cualquier valor de concentración de AM.

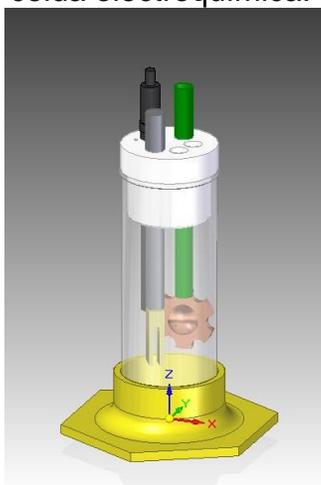
Para calcular los porcentajes de absorción y degradación en el proceso de fotocatalisis se utiliza la ecuación mostrada en la siguiente ecuación.

$$\% = \frac{\text{Concentración inicial} - \text{Concentración Final}}{\text{Concentración Inicial}} * 100$$

2.10 IMPLEMENTACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA EN EL FOTORREACTOR

Se realiza el implemento de la celda electroquímica al fotorreactor, para lograr la reducción fotocatalítica del Cr (VI) y un seguimiento electroquímico “insitu” de este. Para esta la elaboración se realizó un cambio a la tapa del reactor el cual consta de 5 aberturas, donde se le añade 3 electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo). El fotorreactor final se muestra en la figura 18. (Ver planos en el Anexo H).

Figura 18. Esquema del fotorreactor con la implementación de la celda electroquímica.



Fuente. RIVERA, Cristian. Diseño de un fotorreactor implementando una celda electroquímica. En: GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES FOTACTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE AMERICA. Mayo. 2016.

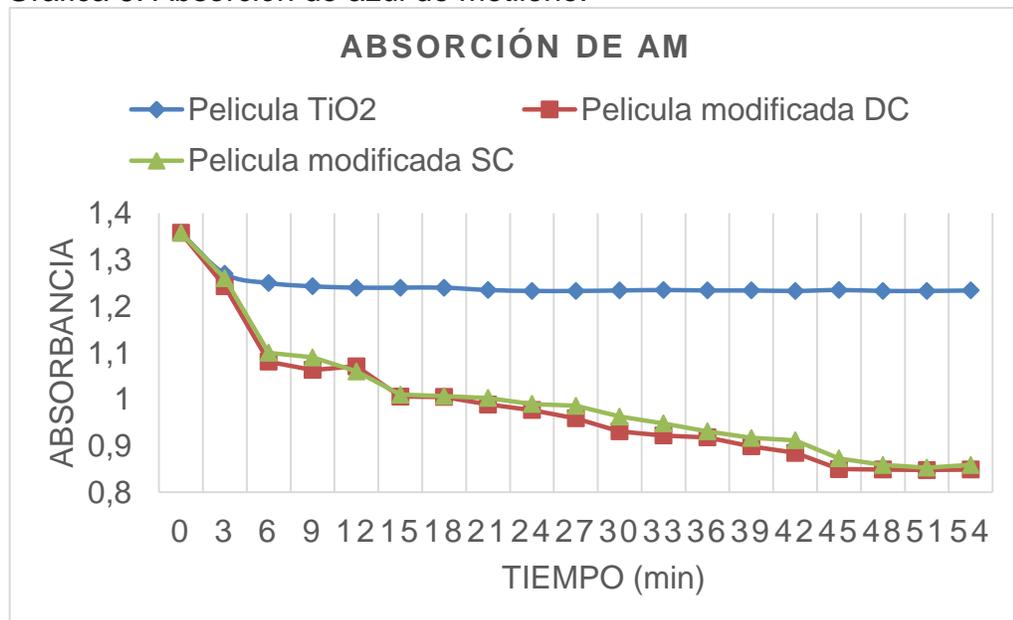
3. REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA Y ELECTROQUÍMICA

Para realizar la experimentación con el Cr (VI) se realizó una prueba previa a esto con la degradación de azul de metileno con cada una de las películas elaboradas para comprobar cual presentaba mayor remoción del contaminante y utilizarla en el seguimiento electroquímico con el metal contaminante a reducir.

3.1 ABSORCIÓN DE AM

Se realizó la prueba de absorbancia a las tres películas (TiO_2 , TiO_2 modificado por DC y TiO_2 modificado por SC), en un tiempo estimado de 54 min. Después de este procedimiento se continúa la degradación.

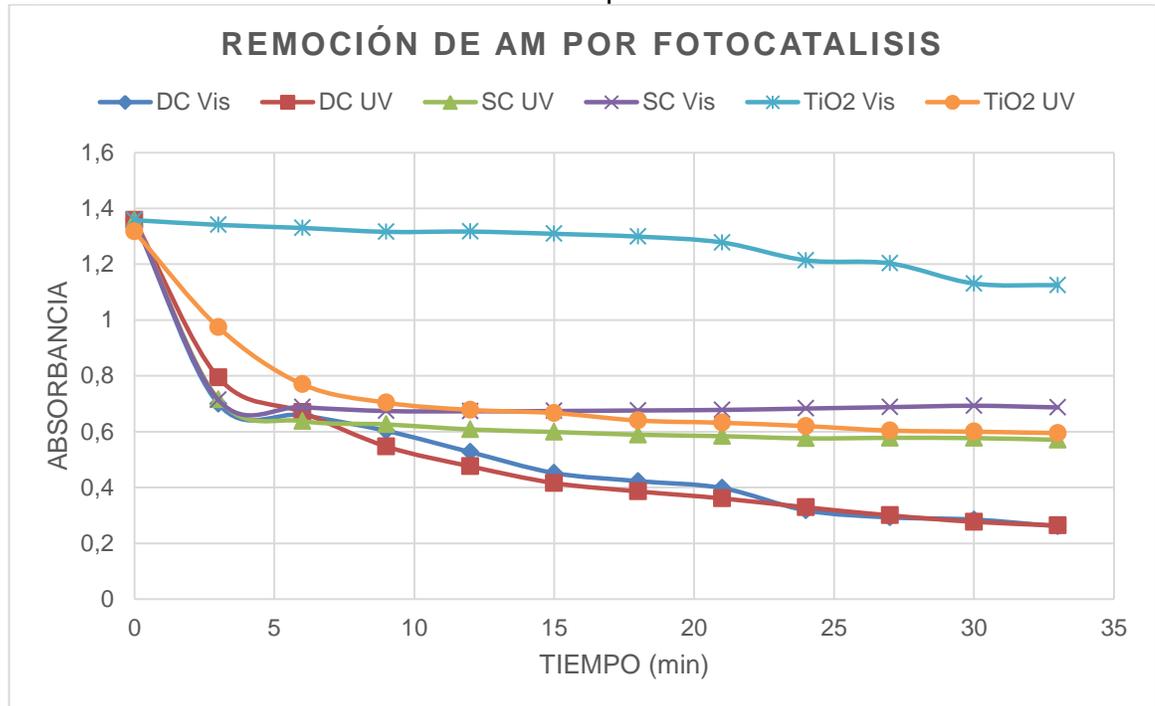
Grafica 6. Absorción de azul de metileno.



3.2 REMOCIÓN DE AM

Se realizó la prueba de remoción fotocatalítica para las tres películas (TiO_2 , TiO_2 modificado por DC y TiO_2 modificado por SC), variando la irradiación con UV y luz visible, en un tiempo estimado de 33 min. Ver tablas en el Anexo I.

Grafica 7. Remoción de azul de metileno por fotocatalisis



Con las películas no modificadas, únicamente con TiO_2 , en presencia de radiación ultravioleta en un tiempo de 33 min hay una remoción del 54%, en comparación con las que se irradiaron con luz visible que presento un 17%, esta comparación se da ya que el espectro de absorción del TiO_2 no se encuentra en la longitud de onda de la luz visible.

En la remoción total nos muestra que las películas modificadas con la suspensión de melanina por el método SC, nos genera una remoción en presencia de luz visible de un 49% y con UV de un 58%. En comparación de las películas modificadas por el método de DC que presentan mayor remoción del azul de metileno con un porcentaje del 82% en presencia de luz visible y un 81% en presencia de radiación UV, esto se debe al espectro de absorción de la melanina (200nm-900nm) que incluye el espectro de UV y visible. Son muy buenos resultados ya que se puede remplazar totalmente la radiación UV la cual es perjudicial y además de esto presenta altos niveles de remoción en muy poco tiempo (33min) comparándolo únicamente con las películas de TiO_2 y con radiación UV que para obtener una remoción total se necesita de (81 min).

3.3 REDUCCIÓN DEL CROMO POR CAMBIO DE COLORACIÓN

Se realiza una prueba cualitativa de fotocátalisis a partir del cambio de coloración del Cr (VI) color naranja, a Cr (III) color verde. Con esta técnica logramos verificar que las películas elaboradas y modificadas tengan actividad y absorción en presencia de luz visible.

3.3.1 Prueba de reducción del Cr (VI). Se prepararon dos soluciones de dicromato de potasio que es la fuente del Cr (VI), estas se encuentran a una concentración de 25 ppm y 85 ppm.

Al realizar esta prueba se tiene en cuenta el pH de la solución ya que este interfiere en la velocidad de reacción porque el proceso reactivo de fotocátalisis es más demorado a pH neutral, es decir la velocidad de reducción aumenta a un pH ácido puesto que la reacción neta consume protones.

Para evaluar la reducción se tomó 20 mL correspondientes de cada solución (25 ppm y 85 ppm) por separado, modificando la solución inicial de 100 mL de cada una con 3 gotas de un ácido inorgánico en este caso ácido sulfúrico estudiado ya previamente⁶¹, este hizo que el pH disminuyera y tuviera un valor de 2.

El procedimiento se realizó igualmente con 20 mL de cada solución (25 ppm y 85 ppm) pero sin realizar la modificación del pH, esto se refiere a que no hay presencia de ácido sulfúrico y el pH de la solución es de 6.

Cada muestra se llevó a un fotorreactor con una película modificada de TiO₂, con irradiación de luz visible para realizar el proceso fotocatalítico. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Prueba cualitativa de la reducción del Cr (VI).

Volumen (mL)	Concentración (ppm)	Tiempo de reducción (min)	
		pH= 2	pH= 6
20	85	20	360
20	25	5	25

En la tabla 2. se observa que se obtuvo una velocidad mayor de reducción a pH bajos, por ende para el seguimiento electroquímico se va a utilizar como electrolito soporte el ácido sulfúrico y manejar el proceso a un pH ácido, de igual modo se

⁶¹ESCORBAR,Diana y HERNANDEZ,Neyari. Evaluación De La Fotodegradación Del Cromo (Vi) Sobre Películas De Dióxido De Titanio Utilizando Un Seguimiento Electroquímico "in Situ". Facultad de Ingeniería Química. Fundación Universidad de América, 2013. p. 1-97.

comprobó la efectividad de las películas modificadas en el espectro de luz visible y un tiempo estimado de degradación de 20 min para una concentración de 85 ppm.

Figura 19. Reducción del Cr (VI) a una concentración de 25ppm y pH: 2.

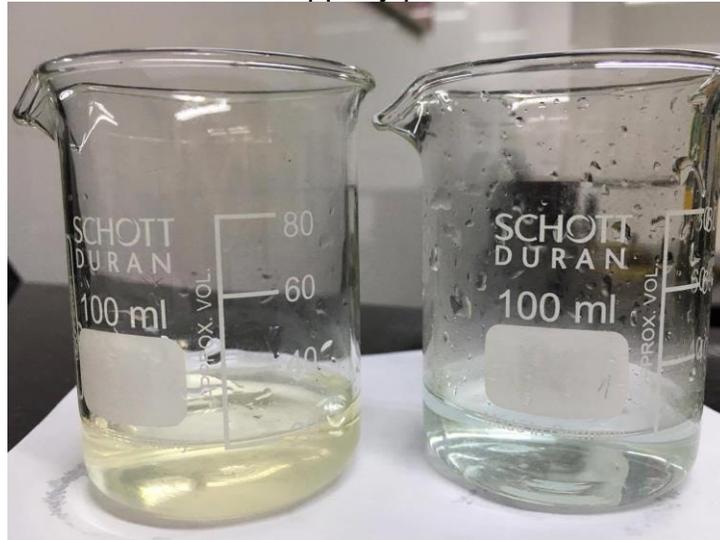


Figura 20. Reducción del Cr (VI) a una concentración de 85ppm y pH: 2.



3.4 SEGUIMIENTO ELECTROQUÍMICO

Este proceso se realiza para verificar la reducción “insitu” del Cr (VI) a Cr (III), por las técnicas de voltametría diferencial de pulso y voltametría cíclica.

3.4.1 Potenciostato. El potenciostato es el que ayuda a realizar el seguimiento electroquímico, debido a que este aplica el diferencial de potencial al electrodo de trabajo y electrodo de referencia. El potenciostato utilizado para la voltametría diferencial de pulso y voltametría cíclica es de marca IVIUM COMPACSTAT B8144.

3.4.2 Electrodo de trabajo. Para la selección del electrodo de trabajo es escogió el de Au, ya que este metal se utiliza en la medición de sustancias orgánicas o inorgánicas⁶², por ende presenta una alta detección de la concentración del Cr (VI), es altamente sensible, selectivo y no presenta ningún tipo de interferencia de algún otro ion metálico existente en el proceso, además de esto es altamente estable y se puede utilizar para realizar varias mediciones.

El electrodo de trabajo utilizado es de marca eDag, referencia: ETO76-0014, Gold Electrode in PEEK. Se muestra en la figura 21.

Figura 21. Electrodo de oro.



3.4.3 Electrodo de referencia. La finalidad del electrodo de referencia es proporcionar un voltaje estable a la solución. Para este caso se seleccionó un electrodo de alambre de plata de marca BASi serial MW-1085, mostrado en la figura 22.

Figura 22. Electrodo de alambre de plata.



⁶² Electrodo de trabajo y accesorios. [En línea]. Universidad de Valencia. [Citado en enero 21 de 2013]. Disponible en internet: <<http://www.bio-logic.info/potentiostat/electrodes.html>>.

3.4.4 Contraelectrodo. Este electrodo se utiliza para realizar la conexión con el electrolito para así aplicar una corriente al electrodo de trabajo, en este proceso se manejó como contraelectrodo alambre de platino de marca eDAQ serial ET078-0242 con un área relativamente grande para que la densidad de la corriente sea pequeña⁶³. Se muestra en la figura 23.

Figura 23. Contraelectrodo de alambre de platino.



3.4.5 Limpieza del electrodo de trabajo. Por cada medición que se realiza en ambos métodos de seguimiento electroquímico se debe realizar una limpieza al electrodo, en este caso es necesario pulir el área del electrodo (parte inferior) con una lija de tamaño de grano de 1 micrómetro y 0,05 micrómetros, con el fin de eliminar los productos de la reacción redox que se acumulan durante la medición.

3.6 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Se analiza la reducción del Cr (VI) por fotocatalisis con irradiación visible para la solución de dicromato de potasio a 85 ppm que contiene ácido sulfúrico. Se hace el seguimiento mediante voltagramas cíclicos donde realiza un barrido cada 5 min, teniendo en cuenta que la reducción total se da en 20 min debido a que se estudió anteriormente en la prueba cualitativa (Sección 3.3.)

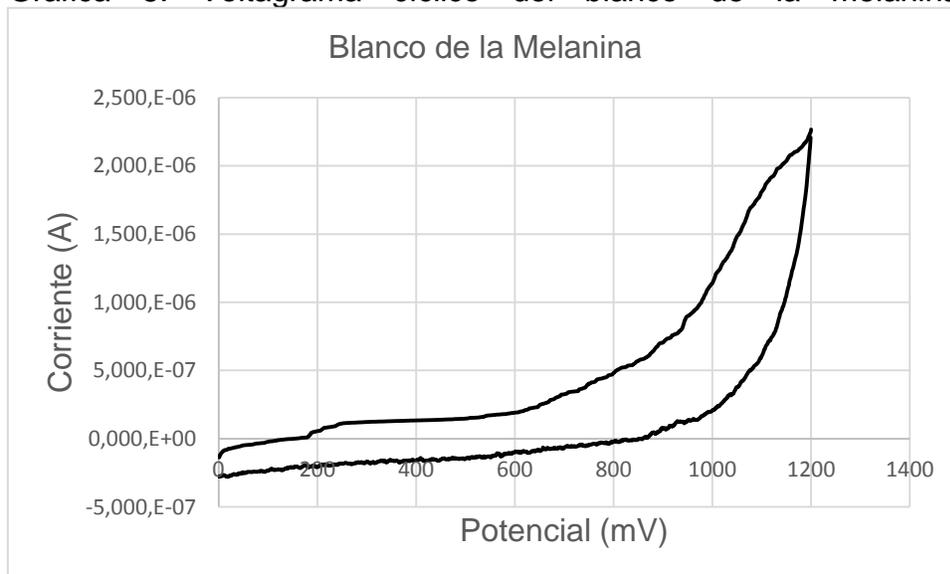
⁶³ HERNANDEZ, HERNANDEZ Lucas y GONZALO, PEREZ Claudio. Introducción al análisis instrumental. 1ra edición. Editorial Ariel S.A. Enero 2002. p. 318

Los parámetros electroquímicos que se especificaron para este proceso se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos para la voltametría cíclica.

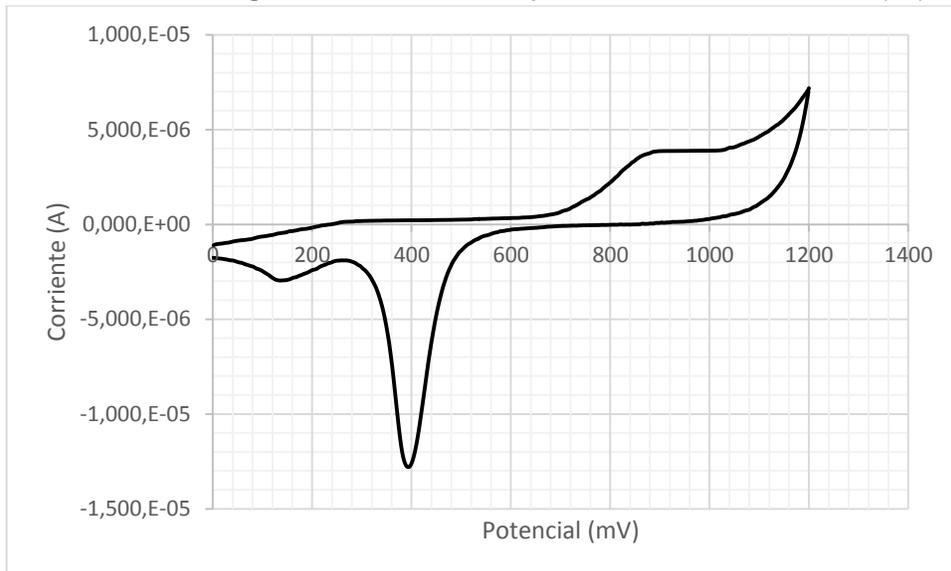
PARÁMETROS	VALOR
E inicial	600mV
E superior	1200 mV
E inferior	-200mV
Velocidad de barrido	100mV/s
Dirección inicial	Positiva
Número de segmentos	2

Grafica 8. Voltagrama cíclico del blanco de la melanina.

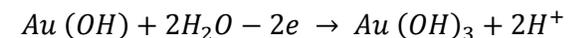


En la Grafica 8. Se puede observar que el pico que se produce en el potencial de +1.2 V se refiere a la presencia de melanina en la mezcla, este nos indica que se puede realizar una medición del Cr (VI) sin que ocurra alguna interferencia o solapamiento de los picos en la medición.

Grafica 9. Voltagrama cíclico inicial para la reducción del Cr (VI).



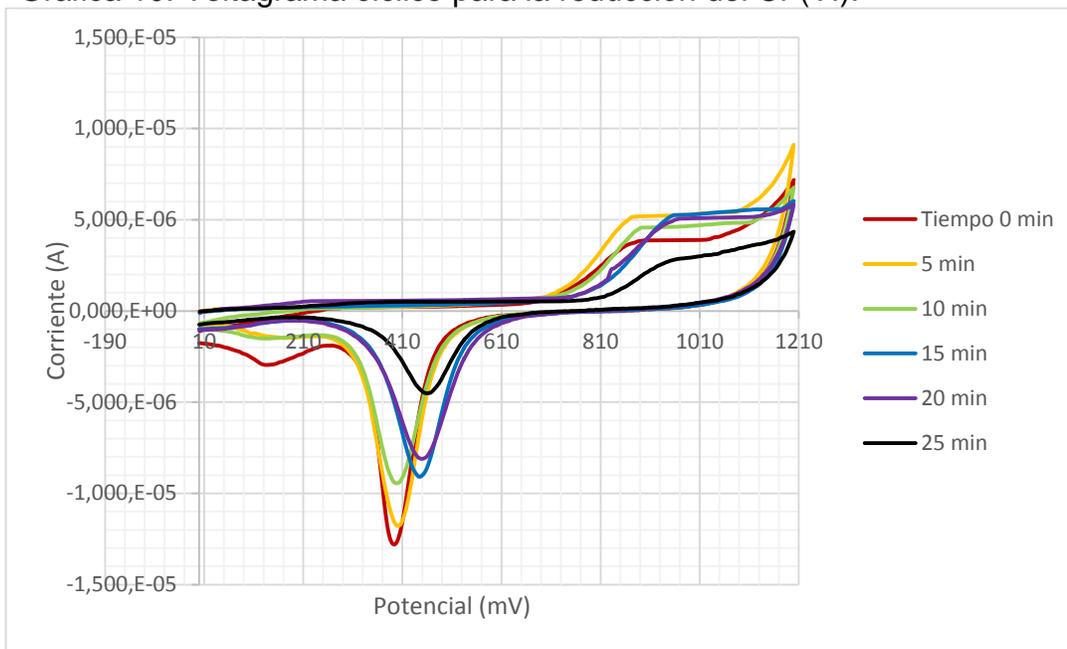
La grafica 9. es considerada en un tiempo cero, previo al inicio de la fotocatalisis. Se debe tener en cuenta que a corrientes positivas es donde ocurre la reducción y en la gráfica se observa que el pico que se encuentra cercano a +0.4V se refiere a la reducción del Cr (VI) a Cr (III) en la solución, y el pico que se encuentra en la región +0.2V está asociado a la detección del ion de trabajo Au y el ácido sulfúrico que se encuentra en la solución, causando una reacción de oxidación que se muestra en la siguiente reacción:



Fuente. ZHANG,Wei, et al. Passive behavior of gold in sulfuric acid medium. En: TRANSACTION OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA. Junio.vol. 25, p. 2037-2046.

Como en el experimento anterior no evidencian más picos que puedan atribuirse a otras transiciones del ion Cr VI, se procede a realizar la reducción del cromo por seguimiento electroanalítico en este caso la voltimetría cíclica. Que se observa en la gráfica 10.

Grafica 10. Voltagrama cíclico para la reducción del Cr (VI).



Los resultados de la voltametría cíclica se tomaron cada 5 minutos. En el voltagrama cíclico se evidencia que no hay un proceso oxidativo, es decir el proceso de reducción del Cr(VI) no es reversible, también se puede observar claramente como avanza la reducción fotocatalítica por la disminución de la diferencia de altura de los picos del Cromo en la región +0.4V a +0.6V, dado que a mayor concentración, mayor altura del pico ya que es un proceso faradaico.

En la gráfica 10. se observa un desplazamiento de los voltagramas, este resultado podría ser causal de la limpieza del electrodo de trabajo o es indicativo de que el proceso de transferencia electrónica es lento y el proceso en si no es reversible.

Esta es la confirmación de que este método es conveniente para el seguimiento de la degradación ya que permite determinar in situ la variación de la altura de pico en determinado tiempo y nos muestra un resultado de que el proceso es efectivo.

3.7 VOLTAMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSO

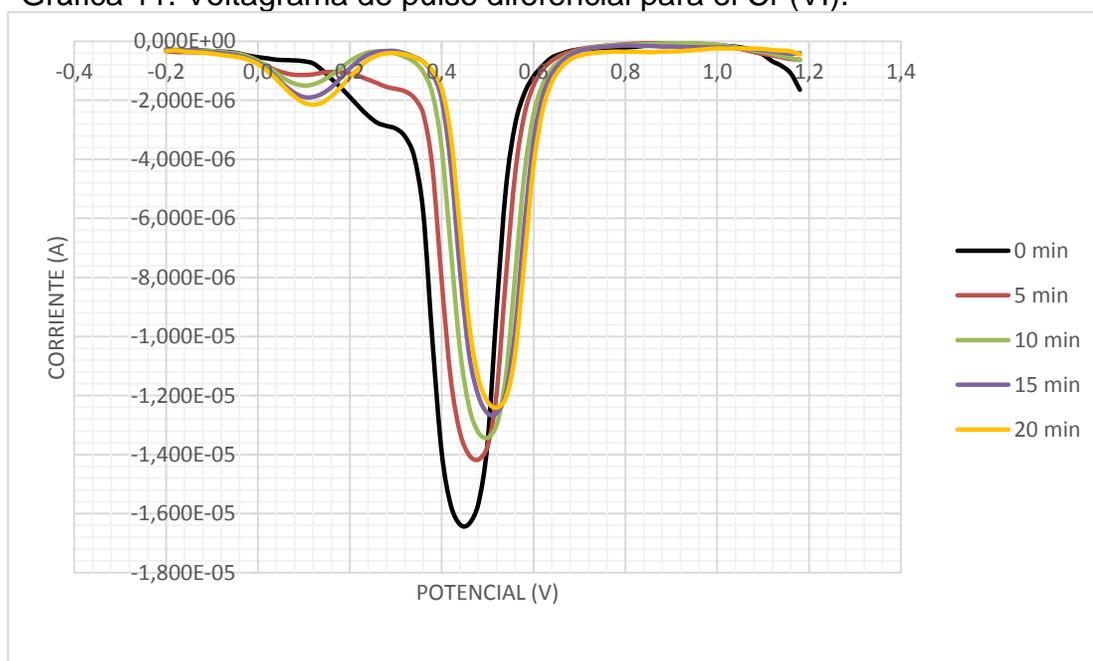
Se realizó otra prueba con los mismos parámetros que el anterior solamente cambiando el seguimiento electroquímico, en este caso se utilizara voltametría diferencial de pulso. Para especificar este seguimiento se necesitaron los parámetros mostrados en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros electroquímicos para voltametría diferencial de pulso.

Parámetro	Valor
E inicial	1200mV
E final	-200 mV
Velocidad de barrido	100 mV/S
Amplitud del pulso	50msec

Con este proceso se obtuvo la gráfica 11, donde se muestran los voltagramas de este seguimiento tomados cada 5 minutos (ver ANEXO J).

Gráfica 11. Voltagrama de pulso diferencial para el Cr (VI).



Este seguimiento se realizó para confirmar el seguimiento de voltametría cíclica, el cual comprueba que el proceso está bien realizado. Se muestra ampliamente como ocurre la disminución del pico, esto quiere decir que si está ocurriendo una reducción de la especie del Cr (VI) a Cr (III) de acuerdo con el proceso fotocatalítico.

4. CONCLUSIONES

- Se fabricaron películas de TiO_2 las cuales se modificaron por diferentes métodos con melanina, gracias a estas se realizaron pruebas de fotocátalisis en presencia de luz visible degradando azul de metileno por un lapso de tiempo de 33 min, se obtuvo un porcentaje de remoción de este colorante del 49% a las películas modificadas por el método de spin coating y un 82% a las películas modificadas por dip coating. Por ende se determina que el mejor método de modificación es el dip coating.
- Se realizó una prueba de remoción de azul de metileno con las películas de TiO_2 sin modificar por un lapso de tiempo de 33 minutos y se obtiene un porcentaje de degradación del 54% con fuente de luz ultravioleta y un 17% con fuente de luz visible, por ende se puede verificar que con la modificación se obtienen mayores porcentajes de degradación fotocatalítica (89%)
- El uso de un ácido orgánico en la solución de dicromato de potasio a una concentración de 85 ppm favorece la disminución del pH y la velocidad de reducción del Cr (VI), debido a que en un pH básico de 6 el tiempo de reducción del contaminante es de 360 min, comparado a un tiempo menor a un pH ácido de 2 que se obtiene un tiempo de reducción de 20 min.
- Se realizó el montaje de la celda electroquímica al fotorreactor, y este permitió calcular el porcentaje de degradación lo cual muestra que es un método confiable, práctico, rápido y económico para el seguimiento de reacciones fotocatalíticas “insitu”.

5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda probar la melanina como agente modificante para otro tipo de semiconductor y realizar reducción fotocatalítica a otros metales tóxicos o sustancias orgánicas.
- Se recomienda continuar con la línea de investigación de este proyecto de grado al trabajar con fotorreactores solares.

BIBLIOGRAFÍA

AGHAJANYAN,A., et al. Isolation, purification and physicochemical characterization of water-soluble Bacillus thuringiensismelanin. En: PIGMENT CELL RESEARCH. vol. 18, no. 2, p. 130-135

ALBRECJTS,Christian. Materials Science and Engineering (Spin Coating). En: TECHNISCHE. Septiembre.p. 2-7

AMTOUT,A. y LEONELLI,R. Optical properties of rutile near its fundamental band gap. En: PHYSICAL REVIEW B COVERING CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS. 19 septiembre.vol. 51, no. 11, p. 6842

ASAHI,R., et al. Electronic and optical properties of anatase TiO₂. En: PHYSICAL REVIEW B COVERING CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS. 15 Marzo.vol. 61, p. 7459

AZARIO,Ricardo, et al. Efecto del Cromo Hexavalente y Trivalente sobre el Crecimiento de Escherichia coli. En: INFORMACIÓN TECNOLÓGICA. vol. 21, no. 1, p. 51-56

BLANCO,Julián, et al. PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE. vol. 8, no. 3, p. 52-61

BOTHMA, Jaques. Exploring the structure-property relationships in eumelanin examiner. 2007. p. 5.

CASTELLÁN Gilbert W. Fisicoquímica. 2da edición. Editorial Pearson. México. 1974. p 461.

CONG,Li, et al. Efficient lead acetate sourced planar heterojunction perovskite solar cells with enhanced substrate coverage via one-step spin-coating. En: ORGANIC ELECTRONICS. Junio.vol. 33, p. 194-200

CERVANTESA,Carlos, et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. En: FEMS MICROBIOLOGY REVIEWS. Mayo.vol. 25, no. 3, p. 335-347

CHEN,Xiaobo. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. En: LAWRENCE BERKELEY NATIONAL LABORATORY, AND UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY, CALIFORNIA 94720. Junio 23.vol. 107, no. 7, p. 2891-2959

CODD,Rachel, et al. Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell. En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. junio.vol. 216-217, p. 537-582

CORPORATION,Merck. Ficha Tecnica De Seguridad Del Cromo. [Print(0)]. Darmstadt, Alemania. 2012]. Disponible en: http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-CO-Site/es_ES/-/COP/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-112097&Origin=PDP

COSTA, J.M.. Diccionario de química física. Editorial Diaz de Santos. p. 153.

DŽUNUZOVIĆA,Enis; JEREMIĆA,Katarina y NEDELJKOVIĆB,Jovan. In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modified TiO₂ and nanoparticles. En: EUROPEAN POLYMER JOURNAL. Septiembre.vol. 43, no. 9, p. 3719-3726

ERGUL,Ozgur; DINC,Ergin y AKAN,B. Communicate to illuminate: State-of-the-art and research challenges for visible light communications. En: PHYSICAL COMMUNICATION. Diciembre.vol. 17, p. 72-85

ESCORBAR,Diana y HERNANDEZ,Neyari. Evaluación De La Fotodegradación Del Cromo (Vi) Sobre Películas De Dióxido De Titanio Utilizando Un Seguimiento Electroquímico "in Situ". Facultad de Ingeniería Química. Fundación Universidad de América, 2013. p. 1-97.

FUENTES,Luis. Desarrollo De Un Potenciostato Para La Adquisición y Tratamiento De La Señal De Biosensores Enzimáticos. Madrid, España.: UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID ´ ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR, 2013. p. 2-94.

FUJISHIMA,Akira; RAO,Tata y TRYK,Donald. Titanium dioxide photocatalysis. En: JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY C. Marzo.vol. 1, p. 1-21

GONZALEZ,Maribel; TAMAYO,Vernhes y SANCHEZ,Angel. *Ultraviolet radiation and its incidence in the human health*. En: THEORIA. vol. 18, no. 2, p. 69-80.

GOLIMOWSKI, J.; VALENTA, P. y NÜRNBERG, W. Trace determination of chromium in various water types by adsorption differential pulse voltammetry. En: wasseranalyse. Alemania.

GUILLEN, Yessy, et al. Diseño y construcción de un equipo para deposición de películas delgadas por la técnica de dip-coating. En: Películas delgadas, catalizadores, sensores ópticos, 2009, p. 2.

GUTIÉRREZ, RÍOS Enrique. Química. Editorial Reverte S.A. 1985. p. 194.

HELLSTRO, S. Basic Models of Spin Coating. En: JOURNAL OF STANFORD UNIVERSITY. Octubre 28. vol. 210,

HOJMAN, JY, et al. Abatement of toxicity of effluents containing Cr(VI) by heterogeneous photocatalysis. Toxicity assessment by AMPHITOX assay. En: ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY. Diciembre. vol. 15, p. 228-234

HUANGA, Yanwei, et al. Effects of electronic structure and interfacial interaction between metal-quinoline complexes and TiO₂ on visible light photocatalytic activity of TiO₂. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. 15 Junio. vol. 187, p. 59-66

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS 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.

JIANGA, Benpeng, et al. Hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers. En: MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS. Agotsto. vol. 98, no. 2-3, p. 231-235

KIM, Jungwon; LEEA, Jaesang y CHO, Wonyong. Synergic effect of simultaneous fluorination and platinization of TiO₂ surface on anoxic photocatalytic degradation of organic compounds. En: CHEMICAL COMMUNICATIONS. 11 Diciembre. p. 756-758

LUCIANI, G., et al. Synthesis, structure and bioactivity of pHEMA/SiO₂ hybrids derived through in situ sol-gel process. En: JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Marzo. p. 46-166

MAENGA, Sung, et al. Substrate-immobilized electrospun TiO₂ nanofibers for photocatalytic degradation of pharmaceuticals: The effects of pH and dissolved

organic matter characteristics. En: WATER RESEARCH. 1 Diciembre.vol. 86, p. 25-34

MANSOOB,Mohammad, et al. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. En: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A. 29 Octubre.vol. 2, p. 637-644

MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Plan Nacional De Manejo De Aguas Residuales Municipales En Colombia. (Junio). PMAR. República de Colombia.,2014. no. lp. 3-35

MOHAN,Dinesh y PITTMAN,Charles U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. En: JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. 21 de septiembre.vol. 137, no. 2, p. 762–811

MONA,Karniba, et al. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. En: THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON TECHNOLOGIES AND MATERIALS FOR RENEWABLE ENERGY, ENVIRONMENT AND SUSTAINABILIT. vol. 50, p. 113-120

NDN. Spin Coater "Chemat". [Print(0)]. NDN National Direct Network. [Consultado el Mayo/3/2106]. Disponible en: http://ndn.co.th/lab_equipment_spin_coater_chemat.html

ORTIZ,Reynaldo; MARTINEZ,Yris y HERNANDEZ,Ricardo. TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS Parte II VOLTAMPEROMETRÍA. 2nd ed. UNIVERSIDAD DE LOS ANDES FACULTAD DE CIENCIAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA: 2006. 34 p.

PEZELLA,Alessandro, et al. Towards the development of a novel bioinspired functional material: Synthesis and characterization of hybrid TiO₂/DHICA-melanin nanoparticles. En: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: C. Enero.vol. 33, no. 1, p. 347-355

RAJA,V., et al. A study on the free radical generation and photocatalytic yield in extended surfaces of visible light active TiO₂ compounds. En: SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. vol. 152, p. 125-132

RAMOS,Tatiana. Evaluación Preliminar De La Degradación De Azul De Metileno Sobre Películas De Melanina, En Presencia De Luz Visible. FACULTAD DE

INGENIERÍAS PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA.: FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA, 2015. p. 22-94.

RATTANAKAM,Ramida y SUPOTHINA,Sitthisuntorn. *Visible-light-sensitive N-doped TiO₂ photocatalysts prepared by a mechanochemical method: effect of a nitrogen source*. En: RESEARCH ON CHEMICAL INTERMEDIATES. Marzo.vol. 35, no. 3, p. 263-269

RIESZ, Jennifer. The spectroscopic properties of melanin, 2007.

RIVERA, Cristian. Diseño de un fotorreactor implementando una celda electroquímica. En: GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES FOTACTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE AMERICA. Mayo. 2016.

RIVEROS,Tatiana. Efectos de la Radiación ultravioleta Efectos de la Radiación ultravioleta en el ser humano, aspectos clínicos. En: COMISIÓN DE FOTOBIOLOGÍA DE SOCHIDERM CLÍNICA ALEMANA DE SANTIAGO CLÍNICA ALEMANA DE SANTIAG. p. 2-33

RUIPING,Lia, et al. Visible-light photocatalytic degradation of azo dyes in water by Ag₃PO₄: An unusual dependency between adsorption and the degradation rate on pH value. En: JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL. 11 de Mayo.p. 2-24

SAHU,Niranjan; PARIJA,B. y PANIGRAHI,S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. En: DEPARTMENT OF PHYSICS, NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY. vol. 83, no. 4, p. 493-502

SILVESTRI,B., et al. Fluorescent (rhodamine), folate decorated and doxorubicin charged, PEGylated nanoparticles synthesis. En: JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN MEDICINE. Julio.vol. 23, no. 7, p. 1697-1704

SKOOG, Dougl; HOLLER, F. James y CROUCH, Stanley R. Principios de análisis instrumental. Sexta edición. Editorial Cengage Learning S.A. 2008. p. 632.

SUNA,Shujing, et al. Production of natural melanin by *Auricularia auricula* and study on its molecular structure. En: FOOD CHEMISTRY. Enero.vol. 190, p. 801-807

TARANGINI,Korumilli y MISHRA,Susmita. Production of melanin by soil microbial isolate on fruit waste extract: two step optimization of key parameters. En: BIOTECHNOLOGY REPORTS. 3 october 2014.vol. 4, p. 139-146.

URÁN,Martha E. y CANO,Luz E. Melanin: implications in some disease pathogenesis and its capacity to evade the host immune respons. En: ASOCIACIÓN COLOMBIANA DE INFECTOLOGIA. 6 de junio.vol. 12, no. 2, p. 357 -377

WAND,Zhong. The new field of nanopiezotronics. En: MATERIALS TODAY. Mayo.vol. 10, no. 5, p. 20-28

WANG,Joseph. Analytical Electrochemistry. 3rd ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2006. 262 p. ISBN 10 0-471-67879-1

WILCHES, ZÚÑIGA Mauricio; RUIZ, MONSALVE Luis Fernando y HERNÁNDEZ VALDIVIESO Mauricio. Bioingeniería Tomo VI. p. 45.

ZANGENEHA,H.; ZINATIZADEHA,A. y HABIBIA,M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. En: JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. 25 de Junio.vol. 26, p. 1-36

ZENG,Jian, et al. TiO₂ Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation. En: DEPARTMENT OF CHEMISTRY, WUHAN UNIVERSITY, WUHAN 430072, CHINA. vol. 114, no. 17, p. 7806-7811

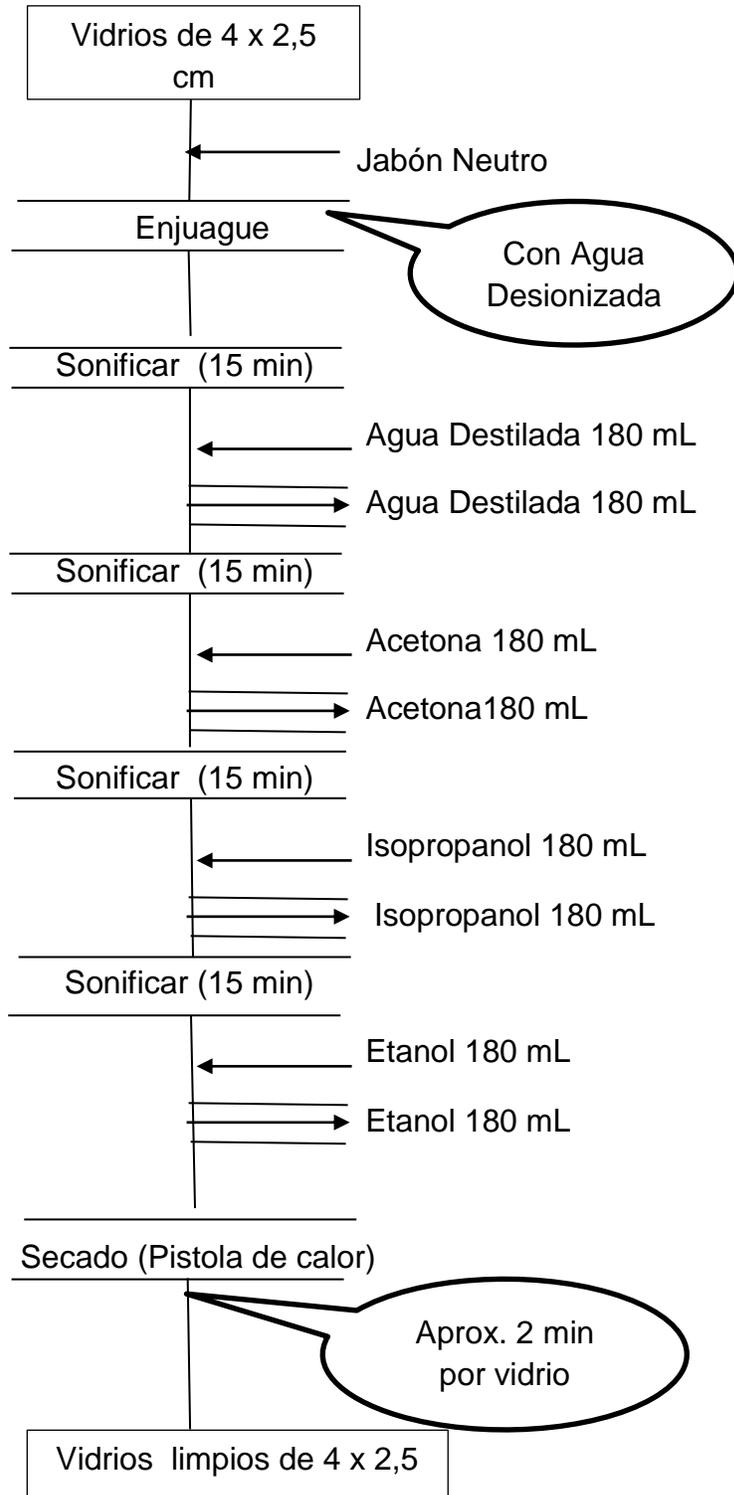
ZHANG,Wei, et al. Passive behavior of gold in sulfuric acid medium. En: TRANSACTION OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA. Junio.vol. 25, p. 2037-2046.

ZHONG,Lexuan, et al. Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications. En: BUILDING AND ENVIRONMENT. Diciembre.vol. 45, no. 12, p. 2689-2697

ZHU,H.; HE,C. y CHU,Q. Inhibition of quorum sensing in *Chromobacterium violaceum* by pigments extracted from *Auricularia auricular*. En: MICROBIOLOGY. vol. 52, no. 3, p. 269-274

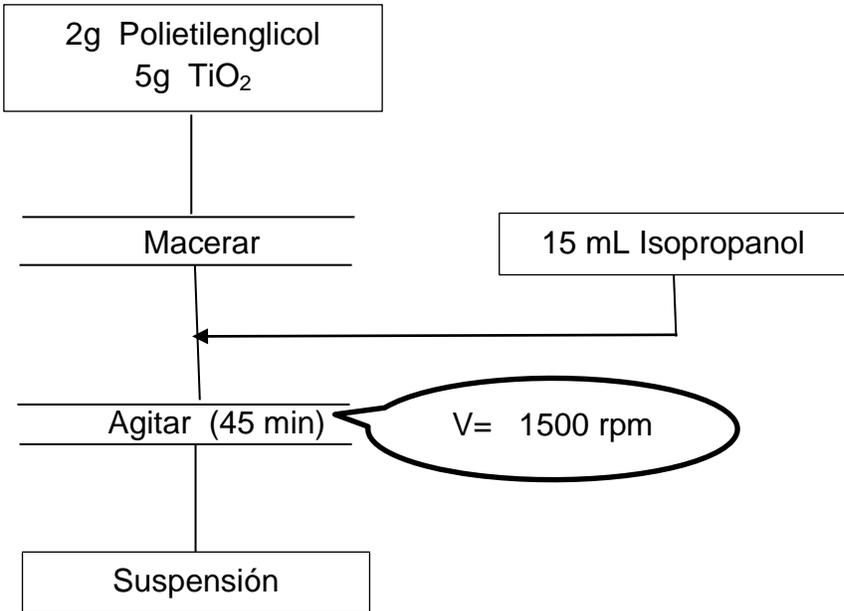
ANEXOS

ANEXO A
PROTOCOLO DE LAVADO DE VIDRIOS

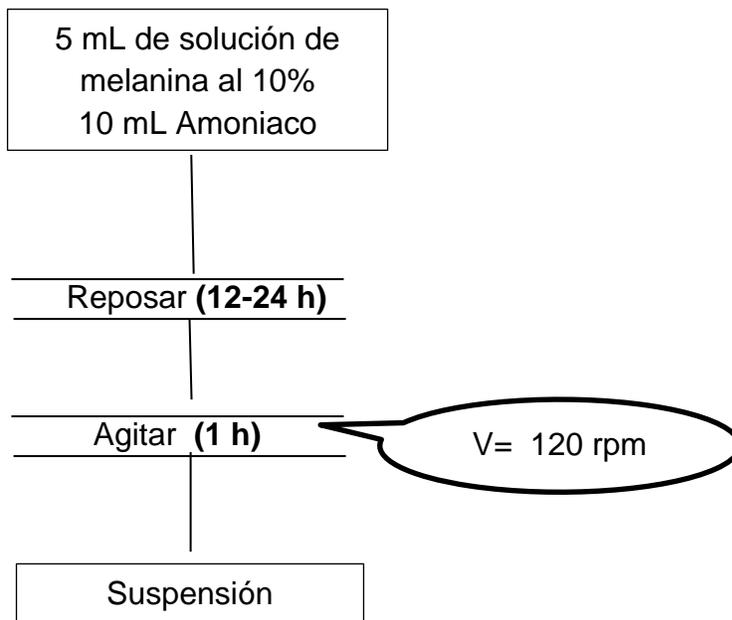


ANEXO B

ELABORACIÓN DE SUSPENSIÓN DE TiO₂

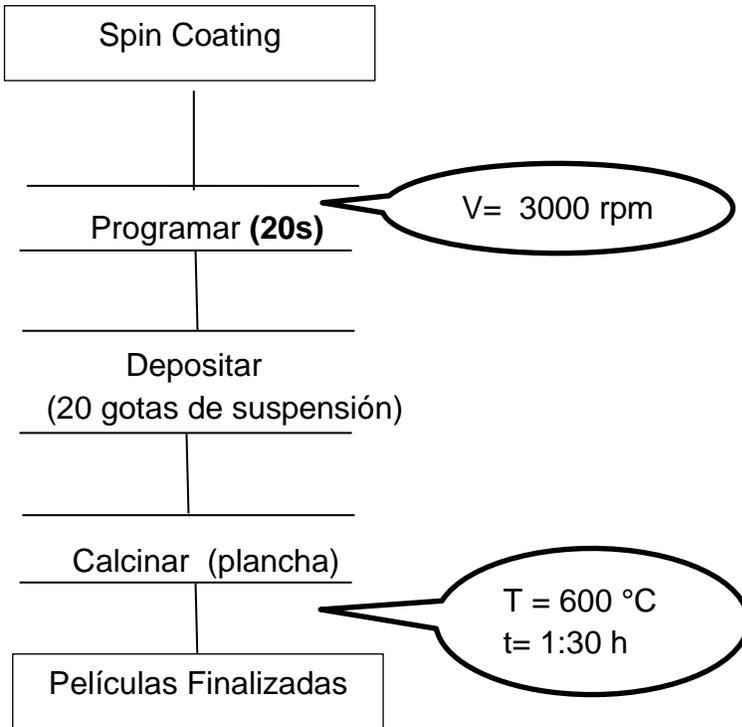


ELABORACIÓN DE SUSPENSIÓN DE MELANINA

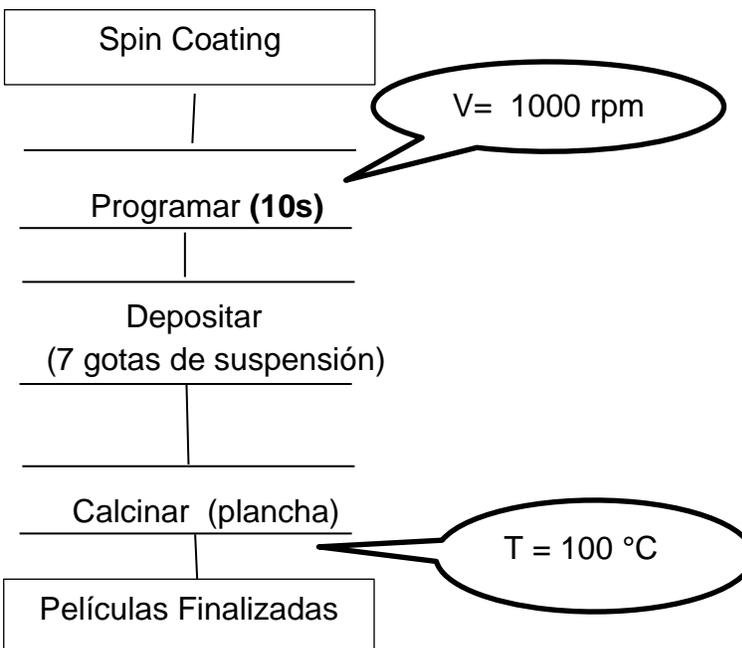


ANEXO C

SPIN COATING DEPOSICIÓN SUSPENSIÓN TiO_2



SPIN COATING DEPOSICIÓN SUSPENSIÓN MELANINA

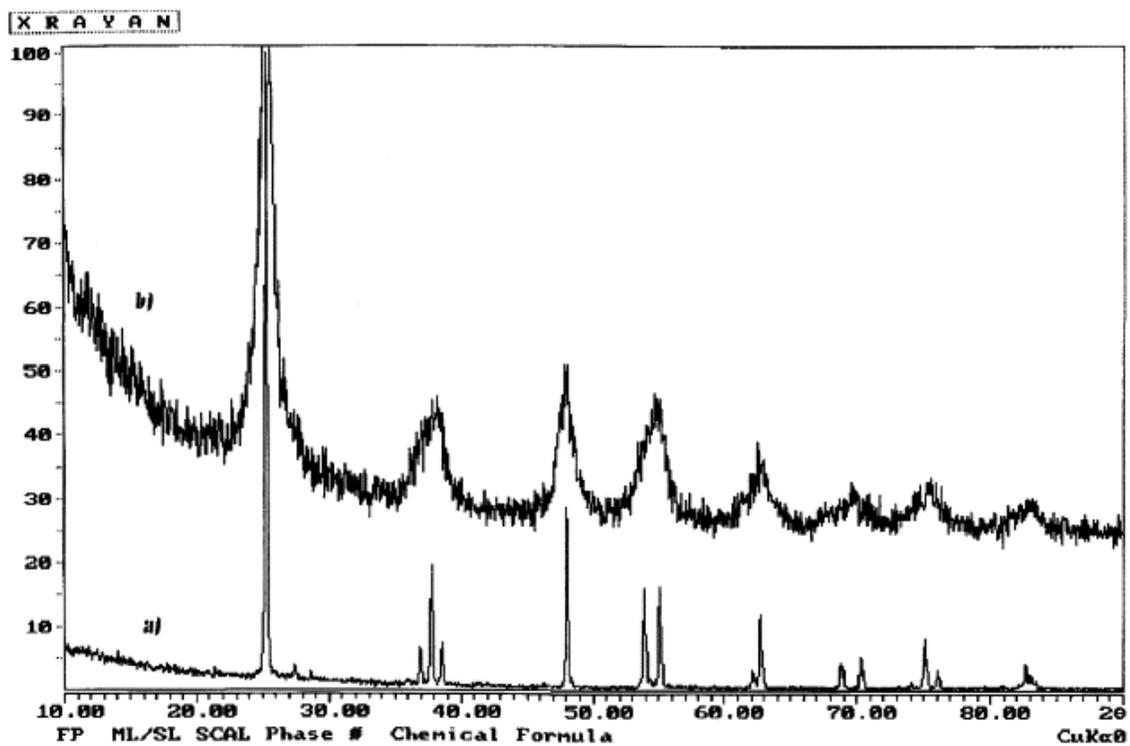


ANEXO D

DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DEL TiO₂

(a) Dióxido de titanio (anatasa).

(b) Dióxido de titanio con un precursor.



ANEXO E
FICHA TECNICA DE LA EUMELANINA

MATERIAL SAFETY DATA SHEET
LIPO CHEMICALS, INC.
207 - 19th Avenue
Paterson, NJ 07504
EMERGENCY TELEPHONE: (973) 345-8600
OFFICE TELEPHONE: (973) 345-8600
LIPO MELANIN, 10% Solution 25-020

1. PRODUCT AND COMPANY NAME:

- | | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1.1 Trade Name: | Lipo Melanin |
| 1.2 Company: | Lipo Chemicals, Inc. |
| 1.3 Address: | 207 19th Avenue, Paterson, NJ 07504 |
| 1.4 Office Telephone: | (973) 345-8600 |
| 1.5 Emergency Information: | (973) 345-8600 |
-

2. COMPOSITION (CTFA/INCI) INFORMATION ON INGREDIENTS:

- | | |
|---------------------|---------------------------|
| 2.1 CTFA/INCI Name: | Water (and) Melanin |
| 2.2 CAS No. | 7732-18-5 (and) 8049-97-6 |
| 2.3 EINECS No. | 231-791-2 (and) 232-473-6 |
-

3. POSSIBLE HAZARDS: Non-hazardous

4. FIRST AID MEASURES:

- | | |
|---------------------------|--|
| 4.1 On inhalation: | Not applicable |
| 4.2 On skin contact: | Wash with soap and water. If irritation occurs, consult a physician. |
| 4.3 On contact with eyes: | Immediately flush eyes with plenty of cool water. If irritation occurs, consult a physician. |
| 4.4 On ingestion: | Seek professional medical attention |

MATERIAL SAFETY DATA SHEET
LIPO CHEMICALS, INC.

207 - 19th Avenue
Paterson, NJ 07504

EMERGENCY TELEPHONE: (973) 345-8800
OFFICE TELEPHONE: (973) 345-8800

LIPO MELANIN, 10% Solution 25-020

5. FIRE FIGHTING MEASURES:

- 5.1 Suitable extinguishing media: Water spray, foam, carbon dioxide or dry powder extinguishers.
- 5.2 Special Hazards: None known.
- 5.3 Special protective equipment: None known.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES:

- 6.1 Personal precautions: Wear appropriate protective clothing.
- 6.2 Environmental precautions: None known.
- 6.3 Methods for cleaning up: Clean up and dispose of in conformance with applicable regulations.

7. HANDLING AND STORAGE:

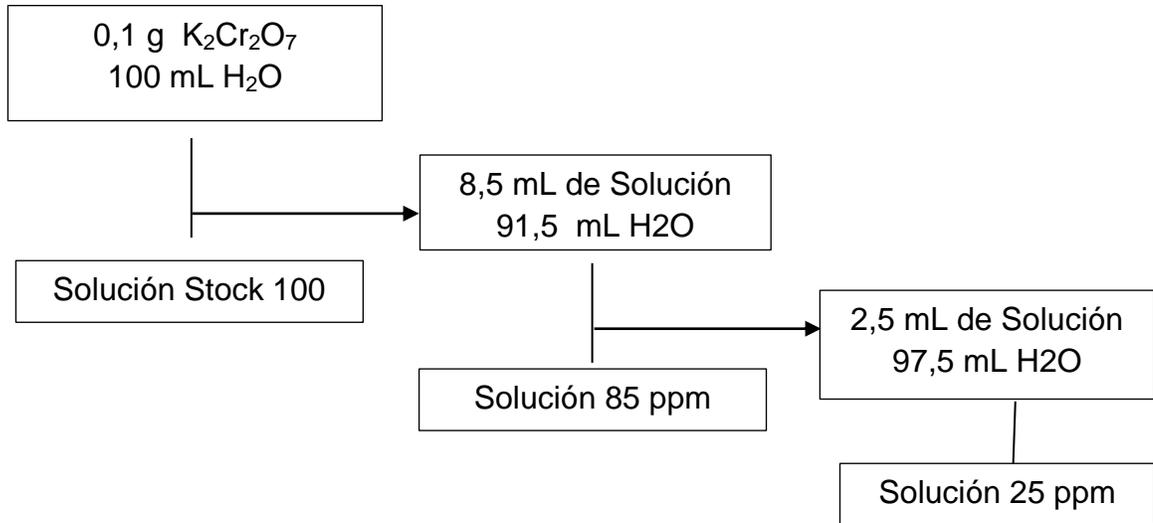
- 7.1 Handling advise: Normal handling and storage consistent with good manufacturing procedures should be used.
- 7.2 Storage conditions: Keep containers closed until used. To maintain product quality, do not store in heat or direct sunlight.

8. EXPOSURE CONTROLS AND PERSONAL PROTECTION:

- 8.1 Technical protective measures: None known.
- 8.2 Components with workplace control parameters: None known.
- 8.3 Personal protective equipment: Protective gloves and goggles.
- 8.4 General safety and hygiene measures: Normal handling precautions and storage consistent with good manufacturing practices should be followed.

ANEXO F

ELABORACIÓN SOLUCIÓN DICROMATO DE POTASIO



ANEXO G

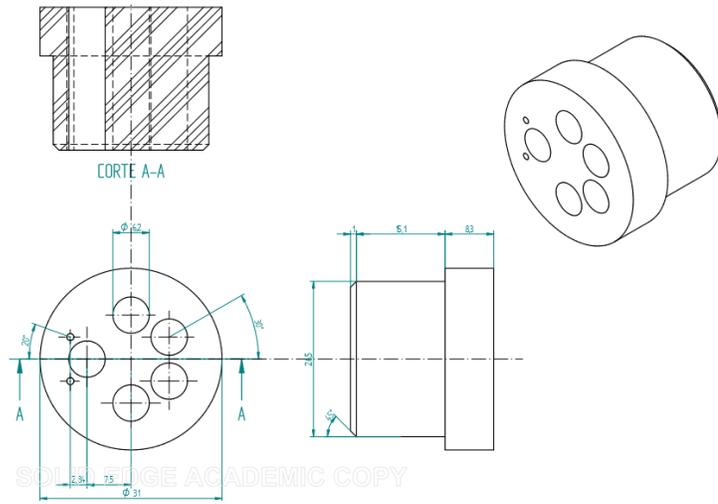
DATOS DE ABSORBANCIA PARA EL AM A DIFERENTES CONCENTRACIONES

Absorbancia	Concentración (ppm)
0,217	1
0,35	2
0,553	3
0,734	4
0,885	5
1,079	6
1,2	7
1,397	8
1,526	9
1,632	10

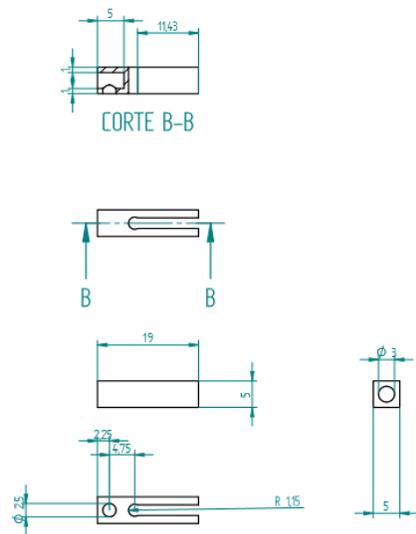
ANEXO H

PLANOS DEL DISEÑO DEL FOTORREACTOR

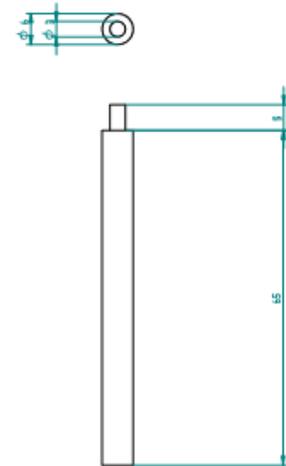
Tapa del reactor



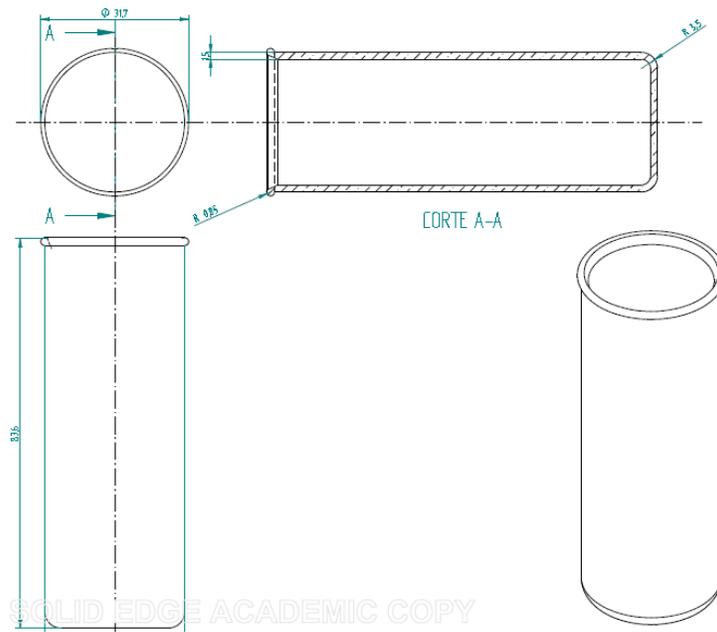
Pinza de la película



Sujetador de la película



Reactor



ANEXO I

DATOS DE ABSORBANCIA EN LA DEGRADACION DE AZUL DE METILENO

Película modificada por dip coating.

Tiempo (min)	Absorbancia Visible	Absorbancia UV
0	1,358	1,358
3	0,7	0,794
6	0,659	0,67
9	0,603	0,547
12	0,527	0,476
15	0,452	0,416
18	0,423	0,386
21	0,398	0,361
24	0,318	0,329
27	0,293	0,3
30	0,285	0,277
33	0,261	0,264

Película modificada por spin coating.

Tiempo (min)	Absorbancia UV	Absorbancia visible
0	1,358	1,358
3	0,716	0,714
6	0,638	0,688
9	0,626	0,674
12	0,608	0,673
15	0,599	0,674
18	0,589	0,676
21	0,584	0,678
24	0,576	0,683
27	0,578	0,688
30	0,577	0,693
33	0,571	0,687

Película sin modificación.

Tiempo (min)	Absorbancia Visible	Absorbancia UV
0	1,358	1,317
3	1,341	0,974
6	1,33	0,77
9	1,316	0,704
12	1,317	0,678
15	1,309	0,667
18	1,299	0,64
21	1,278	0,632
24	1,214	0,62
27	1,203	0,604
30	1,131	0,6
33	1,125	0,595

ANEXO J

DATOS DE CORRIENTE Y POTENCIAL PARA EL SEGUIMIENTO DE DEGRADACIÓN POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

Potencial (mV)

Corriente (A)

TIEMPO: 20 min

Potencial	Corriente
1180,0	-1,644E-06
1160,0	-1,085E-06
1140,0	-8,331E-07
1120,0	-6,796E-07
1100,0	-4,545E-07
1080,0	-3,199E-07
1060,0	-2,322E-07
1040,0	-1,850E-07
1020,0	-1,575E-07
1000,0	-1,365E-07
980,0	-1,131E-07
960,0	-1,068E-07
940,0	-1,011E-07
920,0	-1,052E-07
900,0	-1,054E-07
880,0	-1,074E-07
860,0	-1,063E-07

TIEMPO: 15 min

Potencial	Corriente
1180,0	-6,252E-07
1160,0	-6,020E-07
1140,0	-5,444E-07
1120,0	-4,796E-07
1100,0	-4,286E-07
1080,0	-3,689E-07
1060,0	-2,943E-07
1040,0	-2,278E-07
1020,0	-1,771E-07
1000,0	-1,409E-07
980,0	-1,142E-07
960,0	-7,711E-08
940,0	-6,349E-08
920,0	-5,913E-08
900,0	-6,185E-08
880,0	-6,458E-08
860,0	-6,403E-08

Tiempo: 10 min

Potencial	Corriente
1180,0	-6,449E-07
1160,0	-5,622E-07
1140,0	-5,051E-07
1120,0	-4,335E-07
1100,0	-3,665E-07
1080,0	-3,215E-07
1060,0	-2,635E-07
1040,0	-2,011E-07
1020,0	-1,613E-07
1000,0	-1,136E-07
980,0	-9,755E-08
960,0	-7,057E-08
940,0	-5,695E-08
920,0	-6,158E-08
900,0	-6,921E-08
880,0	-7,357E-08
860,0	-8,965E-08

840,0	-1,550E-07
820,0	-1,907E-07
800,0	-2,155E-07
780,0	-2,580E-07
760,0	-2,275E-07
740,0	-2,395E-07
720,0	-2,651E-07
700,0	-2,785E-07
680,0	-3,283E-07
660,0	-4,242E-07
640,0	-5,501E-07
620,0	-8,283E-07
600,0	-1,192E-06
580,0	-1,768E-06
560,0	-2,819E-06
540,0	-4,972E-06
520,0	-9,002E-06
500,0	-1,359E-05
480,0	-1,566E-05
460,0	-1,634E-05
440,0	-1,637E-05
420,0	-1,572E-05
400,0	-1,391E-

840,0	-6,594E-08
820,0	-8,093E-08
800,0	-9,809E-08
780,0	-1,204E-07
760,0	-1,433E-07
740,0	-1,766E-07
720,0	-2,142E-07
700,0	-2,700E-07
680,0	-3,534E-07
660,0	-4,717E-07
640,0	-6,602E-07
620,0	-9,618E-07
600,0	-1,502E-06
580,0	-2,499E-06
560,0	-4,485E-06
540,0	-7,979E-06
520,0	-1,187E-05
500,0	-1,372E-05
480,0	-1,417E-05
460,0	-1,402E-05
440,0	-1,326E-05
420,0	-1,145E-05
400,0	-8,095E-

840,0	-1,014E-07
820,0	-1,177E-07
800,0	-1,232E-07
780,0	-1,324E-07
760,0	-1,534E-07
740,0	-1,888E-07
720,0	-2,398E-07
700,0	-3,218E-07
680,0	-4,387E-07
660,0	-6,324E-07
640,0	-9,313E-07
620,0	-1,468E-06
600,0	-2,478E-06
580,0	-4,517E-06
560,0	-7,918E-06
540,0	-1,131E-05
520,0	-1,298E-05
500,0	-1,343E-05
480,0	-1,325E-05
460,0	-1,240E-05
440,0	-1,045E-05
420,0	-7,053E-06
400,0	-3,605E-

	05
380,0	-1,016E-05
360,0	-5,811E-06
340,0	-3,896E-06
320,0	-3,223E-06
300,0	-2,957E-06
280,0	-2,868E-06
260,0	-2,763E-06
240,0	-2,526E-06
220,0	-2,218E-06
200,0	-1,886E-06
180,0	-1,566E-06
160,0	-1,275E-06
140,0	-9,796E-07
120,0	-7,493E-07
100,0	-6,766E-07
80,0	-6,501E-07
60,0	-6,376E-07
40,0	-6,248E-07
20,0	-5,785E-07
0,0	-5,398E-07
-20,0	-4,902E-07
-40,0	-4,172E-07

	06
380,0	-4,289E-06
360,0	-2,464E-06
340,0	-1,915E-06
320,0	-1,695E-06
300,0	-1,613E-06
280,0	-1,548E-06
260,0	-1,420E-06
240,0	-1,300E-06
220,0	-1,178E-06
200,0	-1,090E-06
180,0	-1,042E-06
160,0	-1,039E-06
140,0	-1,061E-06
120,0	-1,123E-06
100,0	-1,141E-06
80,0	-1,137E-06
60,0	-1,080E-06
40,0	-9,864E-07
20,0	-8,439E-07
0,0	-7,090E-07
-20,0	-5,913E-07
-40,0	-5,144E-07

	06
380,0	-1,782E-06
360,0	-1,045E-06
340,0	-6,986E-07
320,0	-5,302E-07
300,0	-4,169E-07
280,0	-3,646E-07
260,0	-3,450E-07
240,0	-3,839E-07
220,0	-4,954E-07
200,0	-6,760E-07
180,0	-9,136E-07
160,0	-1,140E-06
140,0	-1,335E-06
120,0	-1,461E-06
100,0	-1,500E-06
80,0	-1,436E-06
60,0	-1,289E-06
40,0	-1,070E-06
20,0	-8,463E-07
0,0	-6,564E-07
-20,0	-5,226E-07
-40,0	-4,319E-07

-60.0	-3,714E-07
-80.0	-3,490E-07
-100.0	-3,341E-07
-120.0	-3,153E-07
-140.0	-3,060E-07
-160.0	-3,124E-07
-180.0	-3,201E-07
-200.0	-3,054E-07

-60.0	-4,597E-07
-80.0	-4,229E-07
-100.0	-3,937E-07
-120.0	-3,880E-07
-140.0	-3,717E-07
-160.0	-3,677E-07
-180.0	-3,644E-07
-200.0	-3,386E-07

-60.0	-3,932E-07
-80.0	-3,526E-07
-100.0	-3,343E-07
-120.0	-3,213E-07
-140.0	-3,147E-07
-160.0	-3,078E-07
-180.0	-2,842E-07
-200.0	-3,407E-07

TIEMPO: 5 min

TIEMPO: 0 min

Potencial	Corriente
1180,0	-3,990E-07
1160,0	-4,223E-07
1140,0	-3,807E-07
1120,0	-3,441E-07
1100,0	-3,101E-07
1080,0	-2,779E-07
1060,0	-2,510E-07
1040,0	-2,322E-07
1020,0	-2,076E-07
1000,0	-2,131E-07
980,0	-2,005E-07
960,0	-2,104E-07
940,0	-2,071E-07
920,0	-1,899E-07
900,0	-1,787E-07
880,0	-1,831E-07
860,0	-1,627E-07
840,0	-1,578E-07
820,0	-1,480E-07
800,0	-1,433E-07
780,0	-1,580E-07

Potencial	Corriente
1180,0	-4,472E-07
1160,0	-3,400E-07
1140,0	-3,139E-07
1120,0	-2,995E-07
1100,0	-2,613E-07
1080,0	-2,501E-07
1060,0	-2,436E-07
1040,0	-2,406E-07
1020,0	-2,490E-07
1000,0	-2,425E-07
980,0	-2,602E-07
960,0	-2,935E-07
940,0	-3,106E-07
920,0	-3,357E-07
900,0	-3,507E-07
880,0	-3,507E-07
860,0	-3,714E-07
840,0	-3,629E-07
820,0	-3,621E-07
800,0	-3,545E-07
780,0	-3,507E-07

760,0	-1,842E-07
740,0	-2,087E-07
720,0	-2,586E-07
700,0	-3,297E-07
680,0	-4,698E-07
660,0	-7,150E-07
640,0	-1,106E-06
620,0	-1,867E-06
600,0	-3,367E-06
580,0	-6,244E-06
560,0	-9,785E-06
540,0	-1,192E-05
520,0	-1,259E-05
500,0	-1,260E-05
480,0	-1,201E-05
460,0	-1,063E-05
440,0	-7,796E-06
420,0	-4,228E-06
400,0	-1,977E-06
380,0	-1,092E-06
360,0	-6,970E-07
340,0	-5,272E-07
320,0	-4,098E-07
300,0	-3,316E-07
280,0	-3,283E-07
260,0	-3,553E-07
240,0	-4,534E-07
220,0	-6,531E-07
200,0	-9,177E-07
180,0	-1,241E-06
160,0	-1,557E-06
140,0	-1,773E-06
120,0	-1,888E-06
100,0	-1,889E-06
80,0	-1,752E-06
60,0	-1,519E-06
40,0	-1,225E-06
20,0	-9,371E-07
0,0	-7,338E-07
-20,0	-5,924E-07

760,0	-3,643E-07
740,0	-3,823E-07
720,0	-4,188E-07
700,0	-4,891E-07
680,0	-6,185E-07
660,0	-8,959E-07
640,0	-1,384E-06
620,0	-2,328E-06
600,0	-4,232E-06
580,0	-7,462E-06
560,0	-1,058E-05
540,0	-1,208E-05
520,0	-1,241E-05
500,0	-1,221E-05
480,0	-1,141E-05
460,0	-9,597E-06
440,0	-6,377E-06
420,0	-3,217E-06
400,0	-1,594E-06
380,0	-9,937E-07
360,0	-7,024E-07
340,0	-5,420E-07
320,0	-4,477E-07
300,0	-4,035E-07
280,0	-4,112E-07
260,0	-4,845E-07
240,0	-6,327E-07
220,0	-8,965E-07
200,0	-1,220E-06
180,0	-1,561E-06
160,0	-1,865E-06
140,0	-2,078E-06
120,0	-2,148E-06
100,0	-2,083E-06
80,0	-1,879E-06
60,0	-1,598E-06
40,0	-1,282E-06
20,0	-1,003E-06
0,0	-7,730E-07
-20,0	-6,327E-07

-40.0	-4,995E-07
-60.0	-4,395E-07
-80.0	-4,019E-07
-100.0	-3,741E-07
-120.0	-3,567E-07
-140.0	-3,196E-07
-160.0	-3,059E-07
-180.0	-3,133E-07
-200.0	-2,683E-07

-40.0	-5,452E-07
-60.0	-5,005E-07
-80.0	-4,627E-07
-100.0	-4,199E-07
-120.0	-3,902E-07
-140.0	-3,695E-07
-160.0	-3,483E-07
-180.0	-3,097E-07
-200.0	-3,316E-07