

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL Y COBALTO(II),
CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL PARA LA
SENSIBILIZACIÓN DE TiO_2 Y SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA EMPLEANDO LUZ VISIBLE.

JULIE ANDREA BOGOYA MORENO
DANIELA PRIETO VELOZA

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

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL Y COBALTO(II),
CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL PARA LA
SENSIBILIZACIÓN DE TiO_2 Y SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA EMPLEANDO LUZ VISIBLE.

JULIE ANDREA BOGOYA MORENO
DANIELA PRIETO VELOZA

Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR

Dr. Sc. Cesar Augusto Quiñones Segura
Docente investigador Universidad de América

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

Nota de Aceptación (Dirección de Investigación)

Firma Docente Investigador

Firma Docente Jurado 1

Firma Docente Jurado 2

Bogotá D.C. Abril 2017

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectoría Académica y de Postgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Secretario General

Dr. JUAN CARLOS POSADA GARCÍA-PEÑA

Decano Facultad de Ingeniería

Ing. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director de Investigaciones

Ing. ARMANDO FERNÁNDEZ CÁRDENAS

Director Programa Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

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

A Dios y a la Virgen por siempre estar a mi lado y guiarme en todos los momentos de mi vida, ser mis fieles compañeros para no perder mi camino y seguir adelante con cada uno de mis sueños.

A mis padres Antonio Bogoya y Gladys Moreno por dame todo su amor, apoyo y sabiduría para construir todo lo que soy y lo que seré, a ellos les dedico mis logros, son la razón de mi felicidad. Los amo con el alma y el corazón. Con todo mi amor y cariño, para ustedes.

Julie Andrea Bogoya Moreno

A Dios que hizo todo posible, es mi fortaleza y mi guía. A mi madre Mercedes Veloza gracias a su entrega, fuerza y amor puedo culminar esta etapa, a Cesar Ortega quien me brinda su apoyo sin condición, a mis hermanos Santiago y Alejandro que llenan de felicidad mi vida, a mi familia que son mi pilar y el tesoro más valioso de mi ser. Los amo.

Daniela Prieto Veloza

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios y a la Virgen por darme las fuerzas para no caer cuando la vida me pone dificultades, por guiarme en el camino correcto y concederme el impulso necesario para seguir adelante, gracias por cuidar mi mayor bendición, mis padres.

Especialmente a mis padres, ellos son el pilar de mi vida, infinitas gracias por su incondicional apoyo y amor, por compartir conmigo sus experiencias y ayudarme a ser mejor persona cada día; todo esfuerzo es por ustedes, porque se merecen lo mejor de mí.

Amor mío gracias por apoyarme en este camino, por estar siempre a mi lado, enseñarme a vivir con tranquilidad, tal como viene cada experiencia, sin preocuparme por el futuro, si no solo por vivir el presente, eres una bendición. Te amo inmensamente.

A mi prima Ilcen María, mi Abuela María y mis tías Ilcen y Estela por estar siempre pendientes de mí, darme consejos invaluables y ayudarme en los momentos que lo he necesitado, sé que cuento con ustedes incondicionalmente. Las quiero mucho.

Al Dr. Sc. Cesar Augusto Quiñones Segura por darme la oportunidad de pertenecer al Grupo de Materiales Fotoactivos, por ayudarme a crecer como persona, de tal manera que afronte correctamente la vida profesional.

Al profesor Andrés Loaiza, por ser incondicional en el desarrollo de este proyecto, gracias a su disposición ante cualquier duda logramos sacar adelante esta investigación, él es un guía invaluable como investigador y persona, es un honor conocerlo.

Al Dr John Jady Hurtado Belalcazar de la Universidad de los Andes por su constante apoyo y guía en el desarrollo de la síntesis y caracterización de los complejos. Al TecnoParque del Sena sede Cazuca por permitirnos emplear sus equipos y trabajar en sus instalaciones.

A mi amiga y compañera de carrera Daniela Prieto Veloza, por brindarme su amistad incondicional, por acompañarme en todas las batallas que se presentaron en el desarrollo de nuestro título como Ingenieras Químicas, porque no solo es una compañera, es mi amiga, la que llevaré en el corazón eternamente y le estoy infinitamente agradecida por permitirme compartir con ella tantos logros y victorias, como momentos únicos juntas; culminamos una etapa, pero siempre podrás contar conmigo. Te quiero amiga.

Inmensas gracias a mi amiga del colegio Isabel Meléndez, a pesar de la distancia siempre estamos en contacto, cuentas con todo mi apoyo y mi cariño, gracias por esta hermosa amistad, eres como la hermana que nunca tuve. Te amo.

A Karen, Sebastián y Jorge, porque conocerlos hace 5 años fue lo mejor, gracias por su amistad, los momentos únicos y las locuras vividas en este tiempo, les deseo lo mejor en sus carreras y en sus vidas, que logren ser felices y cumplir todos sus sueños. Los llevo en el corazón.

A Diana Saavedra y Gina Rocha, porque conocerlas ha sido una bendición, aunque hemos compartido poco tiempo, se han convertido en personas muy importantes para mí, gracias por tantos momentos vividos.

Al grupo de Materiales Fotoactivos por su apoyo, son excelentes personas y lograran grandes cosas, muchos éxitos en todos los proyectos que emprendan. En especial a Cristian Rivera, que placer haberte conocido, eres una persona única que se merece lo mejor del mundo.

Por último gracias a la vida, que alegría haber estudiado Ingeniera Química, me llena de orgullo saber que termine mi carrera convencida de que emprendí mi vida profesional de la mejor manera y haciendo lo que me gusta, no fue fácil, pero a pesar de todos los inconvenientes culminó esta etapa de mi vida con satisfacción y felicidad.

AGRADECIMIENTOS

A Dios quien me ilumina el camino, me brinda la sabiduría y el entendimiento para superar los retos de mi vida.

Le agradezco a mi madre Mercedes Veloza la persona que me acompaña en las batallas, quien me entrega todo su amor y su apoyo, gracias a su integridad y excelencia aprendo de ella cada día. A Cesar Ortega que con su acompañamiento incondicional y su apoyo he logrado superar las etapas de la vida. A mis tías Viviana, Sandra, Carmen y a mi tío Julio gracias porque le dan a mi vida consejos, fortaleza, cariño y felicidad.

Al Dr. Sc Cesar Quiñones por la orientación y por los recursos que puso a nuestra disposición a lo largo de la realización de este proyecto de grado.

Al profesor Andres Loaiza por su atención prestada desde el inicio del proyecto, por transmitir sus conocimientos, por su dedicación y entrega para el enriquecimiento del proyecto y a el grupo de materias fotoactivos por su atención y colaboración, especialmente a Cristian R por importante contribución en el progreso.

A Dr John Hurtado por su asesoramiento y orientación en el desarrollo del primer y segundo objetivo de este proyecto de grado, asi mismo, agradezco al Tecnoparque sede Cazuca por colaborar con sus instalaciones y servicios a lo largo del trabajo elaborado.

A mi compañera, amiga, confidente, guerrea Julie Bogoya gracias por ser esa persona incondicional durante estos 5 años de formación, me queda de ti todo los momentos y luchas que hemos compartido, que afortunada soy al contar con una amiga con ese corazón tan grande, ha sido un verdadero placer haber conocido a la mejor colega que puede existir.

A Diana y Gina llegaron a mi vida finalizando la carrera pero hemos compartido momentos únicos, gracias por las risas, porque me permitieron conocer esas grandes cualidades que las caracterizan, por brindar su ayuda sin esperar nada a cambio, por la amistad que fuimos fortaleciendo a diario, aprendí mucho de ustedes. Cada instante se quedara en mis recuerdos más preciados.

A mis amigos Karen V, Jorge R, Sebastián D y Melissa R, a todas las personas que aportaron su granito de arena y estuvieron pendientes en esta etapa que esta próxima a culminar.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	20
OBJETIVOS	21
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	22
1.1.1 Fotocatálisis	22
1.1.2 Fotocatálisis Heterogénea	22
1.2 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂)	23
1.2.1 MECANISMO FOTOCATALÍTICO DEL TiO ₂	23
1.3 COMPLEJOS METÁLICOS	24
1.3.1 Sensibilización del TiO ₂ con complejos metálicos	25
1.4 PIRAZOLES	26
1.5 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS	28
1.5.1 Spin Coating	28
1.5.2 Dip - Coating	29
1.6 LEY LAMBERT- BEER	30
2. DISEÑO EXPERIMENTAL	31
2.1 METODOLOGÍA DE LA SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS	31
2.1.1 Síntesis de complejos de Ni (II) y Co (II) contenidos en ligandos derivados de 1H-Pirazol	31
2.2 LIMPIEZA DEL SUSTRATO	33
2.3 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS TiO ₂	33
2.3.1 Suspensión de TiO ₂	33
2.3.2 Deposición por método Spin Coating	33
2.4 MÉTODOS DE MODIFICACIÓN DE TiO ₂ CON COMPLEJOS DE Ni Y Co (II) CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL	34
2.4.1 Dip-coating	34
2.4.2 Matriz experimental.	35
2.5 PRUEBA DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂	37
2.5.1 Fotorreactor.	37
2.5.2 Curva de calibración	39
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
3.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS	42
3.2 CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Ni Y Co (II) CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL	43
3.2.1 Caracterización del complejo dicloro [Bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil) metano-NN] níquel(II)	43

3.2.2 Caracterización del complejo dicloro [Bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil) metano-NN] cobalto(II)	44
3.3 LÍMITES DE CONFIANZA	45
3.4 INFLUENCIA DE LOS PROTOCOLOS DE LAVADO	46
3.5 PELÍCULAS SENSIBILIZADAS CON COMPLEJOS DE Ni Y Co (II) CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL	47
3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS SENSIBILIZADAS EN PRESENCIA DE UV	48
3.7 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS SENSIBILIZADAS EN PRESENCIA DE VIS.	51
3.8 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SENSIBILIZADAS CON COMPLEJOS DE Ni Y Co (II) CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL	59
3.8.1 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X	59
3.8.2 Caracterización morfológica por Microscopio de Alta Resolución	61
4. CONCLUSIONES	64
5. RECOMENDACIONES	65
BIBLIOGRAFÍA	66
ANEXOS	73

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Mecanismo fotocatalítico del TiO ₂ en presencia de radiación UV.	24
Figura 2. Mecanismo fotocatalítico del TiO ₂ modificado con complejo metálico en presencia de luz visible.	26
Figura 3. Estructura electrónica del Pirazol.	27
Figura 4. Diferentes complejos metálicos formados con pirazol (a), pirazolato (b-d).	27
Figura 5. Método de deposición por spin coating.	28
Figura 6. Etapas de operación del método spin coating.	29
Figura 7. Método de elaboración de recubrimientos por dip coating.	30
Figura 8. Estructura del complejo dicloro [Bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil) metano -NN] níquel(II).	32
Figura 9. Estructura del complejo dicloro [Bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil)metano -NN] cobalto(II).	32
Figura 10. Sensibilización por Dip-coating.	35
Figura 11. Matriz experimental para el desarrollo de la sensibilización.	36
Figura 12. Reactor empleado en las degradaciones.	37
Figura 13. Diseño de la tapa del fotorreactor.	38
Figura 14. Circuito Led's UV y VIS.	39
Figura 15. . Complejo metálico dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1- pirazolil)metano - NN] níquel (II).	42
Figura 16. Complejo metálico dicloro [bis (3,5 – dimetil -1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II).	43
Figura 17. Películas sensibilizadas con dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II).	48
Figura 18. Películas sensibilizadas con dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II).	48
Figura 19. Quimisorción disociativa entre complejo- TiO ₂ .	57
Figura 20. Enlace covalente entre el complejo metálico-TiO ₂ .	58
Figura 21. Difractograma del TiO ₂ .	60
Figura 22. Película de TiO ₂ sin sensibilizar.	61
Figura 23. Película de TiO ₂ sensibilizadas con el complejo de Ni (II).	62
Figura 24. Película de TiO ₂ sensibilizadas con el complejo de Co (II).	63

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Solubilidad de solventes con los complejos.	34
Tabla 2. Nomenclatura de la matriz experimental.	35
Tabla 3. Materiales empleados para la iluminación y oxigenación de reactor.	38
Tabla 4. Datos de la curva de calibración.	40
Tabla 5. Datos preparativos y analíticos sobre los complejos	42
Tabla 6. Datos para la estimación del límite de confiabilidad.	45
Tabla 7. Resultados límites confiabilidad	46
Tabla 8. Nomenclatura empleada en las gráficas de resultados.	49
Tabla 9. Porcentajes de degradación de los complejos en UV.	54
Tabla 10. Porcentajes de degradación de los complejos en VIS.	54

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Curva de calibración del azul de metileno.	41
Gráfica 2. Relación protocolo de lavado Vs degradación de AM en UV.	47
Gráfica 3. Degradaciones de AM para el complejo dicloro [bis (3,5-dimetil -1-pirazolil) metano - NN] níquel (II) en UV	50
Gráfica 4. Degradaciones de AM para el complejo dicloro [bis (3,5-dimetil -1-pirazolil) metano - NN] cobalto (II) en UV.	51
Gráfica 5. Degradaciones de AM para el complejo dicloro [bis (3,5-dimetil-1-pirazolil) metano - NN] níquel (II) en VIS.	52
Gráfica 6. Degradaciones de AM para el complejo dicloro [bis (3,5 -dimetil-1-pirazolil) metano - NN] cobalto (II) en VIS.	53
Gráfica 7. Difractograma películas de TiO ₂ sensibilizadas con los complejos de Ni (II) y Co (II).	61

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Procedimiento experimental de la síntesis del ligando bis (3,5-dimetil- 1-pirazolil) metano.	74
Anexo B. Procedimiento de la síntesis del complejo dicloro [bis (3,5-dimetil-1-pirazolil) metano] níquel (II).	75
Anexo C. Procedimiento de la síntesis del complejo dicloro [bis (3,5-dimetil-1-pirazolil) metano] cobalto (II).	76
Anexo D. Protocolo 1 de lavado de vidrios.	77
Anexo E. Protocolo 2 de lavado de vidrios.	78
Anexo F. Ficha técnica de TiO ₂ Hombitan AFDC	79
Anexo G. Procedimiento elaboración de suspensión de TiO ₂ .	81
Anexo H. Protocolo deposición por método spin coating.	82
Anexo I. Degradación de azul de metileno.	83
Anexo J. Plano del fotorreactor	84
Anexo K. Cálculos del límite de confiabilidad.	85

ABREVIACIONES

ACN. Acetonitrilo.
AC. Acetona.
AM. Azul de metileno
DSSC. Celdas Solares sensibilizadas
DCM. Diclorometano
DMSO. Dimetil Sulfóxido
H₂O. Agua
ppm: Partes por millón
pz. Pirazol
rpm: Revoluciones por minuto
TiO₂: Dióxido de titanio
t. tiempo
mL. Mililitros
Me. Metanol.
UV. Ultravioleta
VIS. Visible

GLOSARIO

BAND GAP: energía necesaria para liberar un electrón de la banda de valencia y logre saltar a la banda de conducción.

CATALIZADOR: sustancia capaz de acelerar la velocidad de una reacción sin alterar su estructura, por tal motivo se puede recuperar en su estado inicial.

COMPLEJO METÁLICO: un complejo es una molécula formada por un ion o átomo central rodeado por un conjunto de ligantes, donde el ligante o ligando es cualquier átomo o molécula capaz de actuar como donante en uno o más enlaces coordinados.

ENLACE COVALENTE COORDINADO: se constituye cuando un átomo proporciona los dos electrones que forman el enlace mientras que el otro átomo sólo ofrece un orbital vacío.

ESPECTRO VISIBLE: región del espectro electromagnético que el ojo humano logra detectar, incluye la gama de colores desde el azul hasta el rojo en longitudes de onda de (400-700nm).

FISISORCIÓN: las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals.

FOTÓN: es una partícula que contiene en su interior energía electromagnética dicha energía y momento se encuentra relacionado con una onda de frecuencia y con una determinada la longitud de onda.

HOMO: corresponde al nivel de energía molecular más alto ocupado por electrones.

LIGANDO: un ligando puede ser definido como una molécula con un par o múltiples pares de electrones libres, los cuales son capaces de donar en orbitales vacíos de los metales de transición.

LUMO: corresponde al nivel de energía molecular más bajo libre de electrones.

METAL DE TRANSICIÓN: elementos en los que el grupo electrónico más próximo al exterior contiene entre 8 y 18 electrones, algunos de sus electrones interiores pueden participar en la formación de enlaces.

PIRAZOL: cualquier clase de compuestos orgánicos de la serie heterocíclico que se caracteriza por una estructura de anillo compuesta de tres átomos de carbono y dos átomos de nitrógeno en posiciones adyacentes.

RESUMEN

El presente trabajo de grado tiene como objetivo sintetizar complejos de níquel y cobalto (II) contenidos en ligandos de 1H-pirazol para sensibilizar TiO_2 con el fin de lograr actividad fotocatalítica bajo radiación visible.

De esta manera, se sintetizaron los complejos dicloro [bis (3,5 - dimetil-pirazolil) metano- NN] níquel (II) y dicloro [bis (3,5 - dimetil-pirazolil) metano- NN] cobalto (II) con el ligando bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano, se caracterizaron los complejos por medio de termogravimetría, análisis elemental y espectro infrarrojo. Se realizaron películas de TiO_2 a una temperatura de 600°C .

La sensibilización se realiza por el método de dip coating, posteriormente se calienta a una temperatura de 100°C que cuenta con una variación de tiempo de calentamiento que va desde 1 hora a 2 horas. La actividad fotocatalítica de las películas de TiO_2 modificadas se evalúan mediante el cambio de la concentración del azul de metileno, donde se obtienen porcentajes de degradación hasta del 10% con el complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II) en presencia de radiación visible.

Palabras clave: Complejo metálico, ligando, sensibilizar, fotocatalisis heterogénea, Dioxido de Titanio (TiO_2).

INTRODUCCIÓN

Las naciones industrializadas avanzadas se enfrentan con un conjunto de problemas ambientales relacionados con la remediación de desechos peligrosos, las aguas subterráneas contaminadas, y el control de los contaminantes tóxicos del aire¹. Se han desarrollado investigaciones para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos, entre ellas se encuentra la fotocatalisis heterogénea como un proceso de oxidación avanzada capaz de reducir en gran medida especies contaminantes de los diferentes ambientes, en ella se emplea como fotocatalizador el dióxido de titanio.

El TiO₂ presenta variedad de modificaciones para lograr que las reacciones fotocatalíticas en procesos de degradación de agentes contaminantes se logren gracias a la influencia de la luz visible. Este semiconductor, solamente es fotoactivo bajo radiación UV, por tal motivo, se sensibiliza con colorantes y/o complejos metálicos. Los primeros presentan inestabilidad en procesos de fotodegradación mientras que los complejos son química, lumínica y térmicamente estables².

Los complejos metálicos están compuestos por un ligando en este caso, compuestos derivados del 1H-pirazol y un metal de transición como el níquel (II) y cobalto (II). La función de estos compuestos se basa en la inyección de electrones al TiO₂ los cuales son absorbidos por medio del ligando y el metal de transición en presencia de luz visible.

El 1H-pirazol está compuesto de un anillo aromático que contiene dos átomos de nitrógeno los cuales crean enlaces de coordinación con metales de transición. “La facilidad de la síntesis de pirazoles sustituidos de forma diversa es la característica más interesante de la incorporación de grupos de pirazol en el diseño de nuevos ligandos”³; la sensibilización con estos compuestos ha sido poco reportada en referencias bibliográficas, lo que convierte este proyecto en un reto para implementar una nueva línea de investigación en el grupo de Materiales Fotoactivos, en relación a una aplicación novedosa al modificar el TiO₂ con complejos metálicos.

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

² HUANG, 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. vol. 187, p. 59-66

³ MUKHERJEE, Rabindranath. Coordination chemistry with pyrazole-based chelating ligands: molecular structural aspects. En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. vol. 203, no. 1, p. 151-218

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la sensibilización del TiO₂ con los complejos metálicos de Ni y Co (II) contenidos en ligandos derivados de 1H-pirazol para su aplicación en fotocátalisis heterogénea en presencia de luz visible.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los complejos metálicos de Ni y Co (II) contenidos en ligandos derivados de 1H-pirazol.
- Sensibilizar películas de TiO₂ con los complejos metálicos sintetizados.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente las películas de TiO₂ sensibilizadas con los complejos metálicos sintetizados.
- Evaluar la aplicación fotocatalítica de las películas de TiO₂ sensibilizadas mediante la degradación de azul de metileno en presencia de luz visible.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos avanzados de oxidación (AOPs), definidos como aquellas tecnologías que utilizan el radical hidroxilo (OH^\cdot) para la oxidación, han recibido una creciente atención en la investigación y desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas residuales en las últimas décadas. Estos procesos se han aplicado con éxito para la eliminación o degradación de contaminantes tóxicos o se usan como pretratamiento para convertir contaminantes recalcitrantes en compuestos biodegradables que pueden entonces ser tratados por métodos biológicos convencionales. La eficacia de los PAOs depende de la generación de radicales libres reactivos, el más importante de los cuales es el radical hidroxilo OH^\cdot . Varios estudios han intentado investigar el papel de OH^\cdot en la decoloración de colorantes, la escisión de los anillos de naftaleno y benceno, la oxidación de compuestos orgánicos y la remediación de agua contaminada con As (III). La evidencia disponible sugiere que se ha reconocido la importancia de las reacciones OH^\cdot en el tratamiento de aguas residuales, la cinética y los mecanismos para estas reacciones han sido estudiados y revisados de forma exhaustiva.⁴

1.1.1 Fotocatálisis. La fotocatálisis incluye diversos procesos en donde se generan reacciones catalíticas las cuales involucran la absorción de luz por un catalizador, esto permite la generación de especies reactivas de oxígeno como el radical hidroxilo (OH^\cdot), que conllevan a los procesos de oxidación avanzada (POA), para transformar sustancias químicamente. Los fotocatalizadores son los encargados de producir la transformación química de las sustancias en el medio sin perder su estructura original sin importar si forman intermediarios en la reacción su estructura no cambia, los fotocatalizadores pueden ser orgánicos e inorgánicos, los más comunes son los semiconductores inorgánicos como el TiO_2 .⁵

1.1.2 Fotocatálisis Heterogénea. El proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea (HPO) que emplea catalizador como TiO_2 , ZnO , etc., y la luz UV ha demostrado resultados prometedores para la degradación de contaminantes orgánicos que produce sustancias biológicamente desagradables y menos tóxicas.

Este proceso se basa principalmente en la generación in situ de radicales hidroxilo en condiciones ambientales que son capaces de convertir un amplio espectro de compuestos orgánicos tóxicos incluyendo los no biodegradables en productos

⁴ WANG, Jian Long y XU, Le Jin. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. En: CRITICAL REVIEWS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. vol. 42, no. 3, p. 251-325

⁵ CAMPUZANO, José Rafael Irigoyen; Vázquez, Felipe de Jesús Silerio y NÁJERA, José Bernardo Proal. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: UNA BREVE INTRODUCCIÓN. En: ÍNDICE. p. 8

finales relativamente inocuos tales como CO₂ y H₂O. En el proceso HPO, la acción combinada del fotocatalizador semiconductor, una fuente de radiación energética y un agente oxidante rige la destrucción de sustancias orgánicas recalcitrantes.

Además, el proceso puede ser impulsado por luz solar UV y luz visible. Como resultado, el desarrollo de un eficiente proceso de purificación de agua fotocatalítica para aplicaciones a gran escala ha recibido un interés sustancial, pero sigue siendo un desafío.⁶

1.2 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)

El TiO₂ puede existir en la naturaleza como cristales de rutilo, anatasa y brookita, siendo el rutilo termodinámicamente más estable en condiciones ambientales. Sin embargo, si los diámetros de partícula de TiO₂ son menores que 14 nm aproximadamente, la fase anatasa se vuelve más estable que la fase rutilo.⁷

El band gap del TiO₂ es relativamente grande (~ 3.2 eV) y sólo puede ser excitado por radiación ultravioleta de alta energía con una longitud de onda inferior a 385 nm esto prácticamente excluye el uso efectivo de la luz solar como fuente de energía. Para utilizar más eficientemente la energía solar, se han hecho grandes esfuerzos para extender la respuesta útil de este material basado en TiO₂ a la región visible⁸

El TiO₂ es el semiconductor más empleado debido a su bajo costo, fácil adquisición, es químicamente estable y genera agujeros altamente oxidantes, además sus fotoelectrones tienen la suficiente energía para reducir el oxígeno y así efectuar la oxidación de varios compuestos orgánicos como lo son fenoles, plaguicidas, colorantes, entre otros.⁹

1.2.1 MECANISMO FOTOCATALÍTICO DEL TiO₂

El mecanismo fotocatalítico se describe teniendo en cuenta la Figura 1., inicialmente la radiación UV aporta energía con un valor mayor a la energía del band gap, provocando así que un electrón de la banda de valencia VB sea promovido a la banda de conducción CB, generándose en VB un agujero (h⁺) y un electrón (e⁻) en

⁶ AHMED,Saber, et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. En: JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT. vol. 92, no. 3, p. 311-330

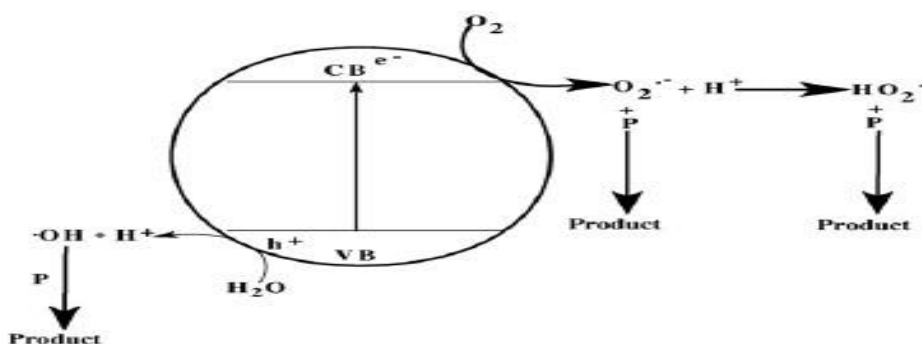
⁷ QU,Zheng-wang y KROES,Geert-Jan. Theoretical study of the electronic structure and stability of titanium dioxide clusters (TiO₂)_n with n= 1-9. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. vol. 110, no. 18, p. 8998-9007.

⁸ ZHAO,Jincai; CHEN,Chuncheng y MA,Wanhong. Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. En: TOPICS IN CATALYSIS. vol. 35, no. 3-4, p. 269-278

⁹ LIU,Min; LI,Hongmei y WANG,Wenjing. Defective TiO₂ with oxygen vacancy and nanocluster modification for efficient visible light environment remediation. En: CATALYSIS TODAY.

CB, entonces el TiO_2 podrá participar en la reacción de oxidación- reducción. El O_2 reacciona con e^- formándose el radical superóxido (O_2^-), adicionalmente los huecos reaccionan con moléculas de agua dando como producto radicales hidroxilo (OH^\cdot), siendo estos dos tipos de radicales los causantes de la degradación de los diferentes contaminantes en efluentes a tratar.¹⁰

Figura 1. Mecanismo fotocatalítico del TiO_2 en presencia de radiación UV.



Fuente: Chatterjee. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants.

1.3 COMPLEJOS METÁLICOS

Los complejos metálicos son sustancias conformadas por un ión metálico, el cual será el ión central del complejo y grupos L, los cuales se denominan ligandos, generalmente la unión entre el ion central y L se da por un enlace covalente coordinado; en esta interacción el ión tiene la función de aceptar pares de electrones mientras L actúa como donador de pares de electrones. Un ión metálico puede tener más de un solo ligando unido a su alrededor, ya sea por diferentes uniones con el mismo ligando o por la adiciones de más ligandos a la matriz del complejo metálico, este tipo de compuestos se denominan quelatos, estos al ser más complejos en su estructura tienden a ser mucho más estables.¹¹

Los iones metálicos por excelencia son los metales de transición, debido a que se caracterizan por tener orbitales de valencia vacíos, es decir que aceptan electrones de los ligandos con gran facilidad, por ello metales que tengan completamente lleno o desocupado el subnivel d, no son aptos para formar complejos metálicos. Los

¹⁰ CHATTERJEE, Debabrata y DASGUPTA, Shimanti. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. En: JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY C: PHOTOCHEMISTRY REVIEWS. vol. 6, no. 2, p. 186-20

¹¹ HERNÁNDEZ, Herman. Capitulo Uno. Complejos De Coordinación. [Electronic(1)]. [Consultado el 03/16/2016]. Disponible en: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lqf/herman_h_e/capitulo1.pdf

metales de transición que generalmente se emplean son Cr, Co, Ni, Zn, Fe, Mn entre otros.¹²

1.3.1 Sensibilización del TiO₂ con complejos metálicos. El TiO₂ presenta actividad fotocatalítica en presencia radiación UV, debido a esto, solo se aprovechar de un 4 a 5 % de la intensidad del espectro de la luz solar; una de las alternativas para emplear el 40% de los fotones correspondientes a la región de luz visible es sensibilizar el semiconductor.¹³

La sensibilización del TiO₂ es una modificación a nivel superficial del semiconductor, debido a que el complejo metálico se ancla a la superficie del TiO₂, esta adsorción del sensibilizador se lleva a cabo de diversas maneras:

- “Enlace covalente
- Asociación de tipo par-ion
- Fisisorción
- Atrapamiento en cavidades o poros”.⁷

El proceso fotocatalítico del TiO₂ sensibilizado con complejos metálicos se describe en 5 pasos principalmente como se observa en la Figura 2.

- El complejo metálico al estar compuesto por un metal de transición y el ligando como colorante se excita al tener contacto con luz visible es decir que un electrón. que se encuentra en el HOMO migra hacia el LUMO.
- Posteriormente se da la inyección de electrones a CB en el semiconductor, desde el LUMO en el complejo, esto es posible gracias al gradiente positivo de potencial en la interfaz del TiO₂.¹⁴
- Se presenta la migración de electrones hacia la superficie del TiO₂, es decir que se incrementan las reacciones de reducción debido a la formación del radical superóxido O²⁻ a partir del O₂.
- Regeneración del complejo metálico por medio de un compuesto como el agua, el cual interviene como un agente donador de electrones.¹⁵

¹² SOSA, Matha. Química De Los Compuestos De Coordinación. [Electronic(1)]. [Consultado el 03/21/2016] Disponible en:

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Complejosysnomenclatura_13378.pdf

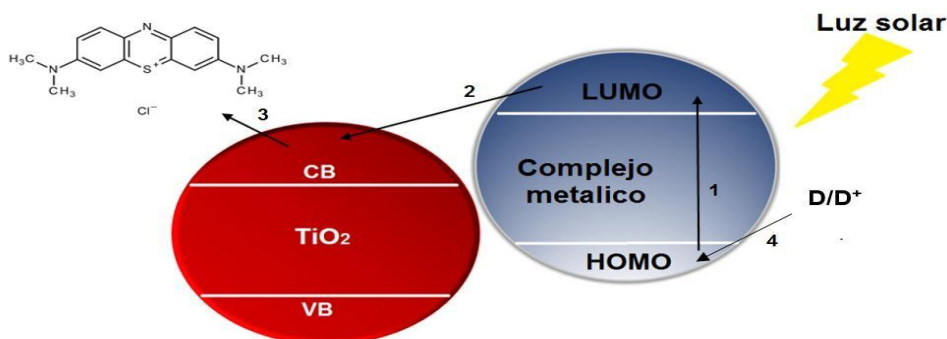
¹³ PELAEZ, Miguel, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 125, p. 331-349.

¹⁴ FOX, Marye Anne. Organic heterogeneous photocatalysis: chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors. En: ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH. vol. 16, no. 9, p. 314-321.

¹⁵ BAE, Eunyong, et al. Effects of surface anchoring groups (carboxylate vs phosphonate) in ruthenium- complex-sensitized TiO₂ on visible light reactivity in aqueous suspensions. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. vol. 108, no. 37, p. 14093-14101

Al sensibilizar el semiconductor se debe tener en cuenta que el proceso no solo se basa en la inyección de electrones desde el LUMO hacia CB, sino que además se generan adicionalmente pares de electrón-hueco (sitios activos) gracias al complejo metálico y la influencia de la luz visible, la generación adicional de sitios activos aumenta la interacción entre la sustancia a degradar y dichos sitios.¹⁶

Figura 2. Mecanismo fotocatalítico del TiO₂ modificado con complejo metálico en presencia de luz visible.



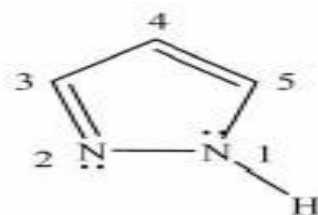
1.4 PIRAZOLES

Los pirazoles son compuestos heterocíclicos aromáticos con cinco miembros, que contienen dos átomos de nitrógeno en posiciones contiguas y tres átomos de carbono; una importante característica de este ligando, se basa en la diferencia entre los dos nitrógenos pertenecientes a la cadena, ya que uno de ellos presenta electrones fuera del sistema aromático, es decir que puede actuar como agente donador de electrones, en cambio el otro nitrógeno forma enlace con un hidrógeno, como se observa en la Figura 3.¹⁷

¹⁶ PEDRAZA, Julio. Estudio De La Sensibilización Del Dióxido De Titanio Con Tetrasulfoftalocianinas Metálicas (TiO₂-TSPcM, M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) En La Oxidación Fotocatalítica De Ciclohexeno. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander, 2005

¹⁷ PEDRERO MARÍN, Rosario. Compuestos de coordinación derivados de pirazol, 3, 5-dimetilpirazol y 2- tiazolina e iones de metales del bloque d.

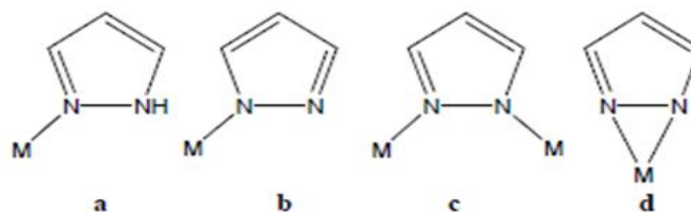
Figura 3. Estructura electrónica del Pirazol.



Fuente: Pedrero. Compuestos de coordinación derivados de pirazol, 3, 5- dimetilpirazol y 2-tiazolina e iones de metales del bloque d.

Los pirazoles presentan cuatro maneras de formar complejos metálicos como se observa en la Figura 4.

Figura 4. Diferentes complejos metálicos formados con pirazol (a), pirazolato (b-d).



Fuente: Pedrero. Compuestos de coordinación derivados de pirazol, 3, 5- dimetilpirazol y 2-tiazolina e iones de metales del bloque d.

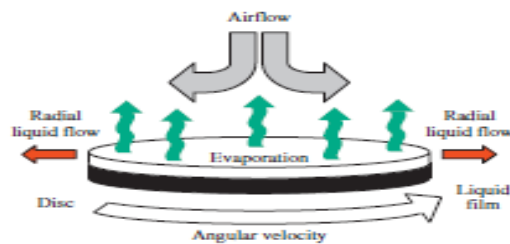
- El complejo presenta unión entre el ligando y el metal por medio del nitrógeno con electrones por fuera del sistema aromático, en este caso M puede ser Mg, Mn, Fe, Co, Zn y Cd.
- El pirazol tiene la capacidad de perder un protón y comportarse como un anión pirazolato, es por ello que el metal se enlaza con el nitrógeno que en un principio no presentaba electrones libres. M se ha reportado como el Co.
- El complejo de tipo quelato en donde dos M se enlazan cada uno a un nitrógeno perteneciente al compuesto. M se ha reportado como Cd (II).
- El complejo de tipo poli(pirazólicos), en donde un solo M se enlaza a los dos nitrógenos pertenecientes a la cadena.¹⁴

1.5 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS

A continuación se describen los métodos empleados para elaborar películas finas, tanto de TiO_2 como de complejos metálicos en la superficie del semiconductor.

1.5.1 Spin Coating. El spin coating es una técnica empleada en la deposición de películas delgadas sobre un sustrato, en este caso una matriz de solventes con TiO_2 , y vidrio respectivamente. Este método se basa en adicionar poca cantidad de solución en el centro del sustrato y luego hacer girar el vidrio a alta velocidad, generalmente a 3000 rpm¹⁸ en un spin coater, así, la fuerza centrífuga impulsa la solución hacia el exterior de tal manera que el fluido resulta en una película residual delgada, esta característica se debe a la combinación de flujo hacia el borde del sustrato y evaporación¹⁹ de los solventes, como se observa en la Figura 5.

Figura 5. Método de deposición por spin coating.



Fuente. KREBS, Frederick. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. En: Solar Energy Materials & Solar Cells. Dinamarca. 2009, Vol. 93. p. 394-412.

La técnica se divide en cuatro etapas de operación las cuales son y se observan en la Figura 6:

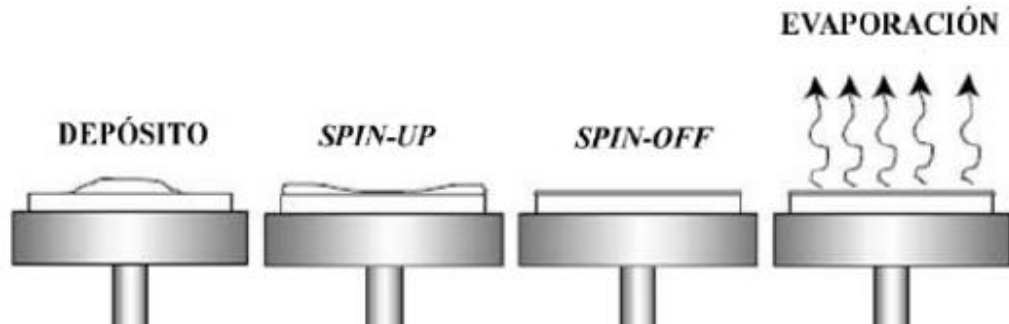
- Deposición: Se adiciona la matriz solventes- TiO_2 sobre el sustrato, esto se puede realizar con deposición estática, es decir, el vidrio sin rotación o con deposición dinámica en donde este se hace girar.
- Spin up: El vidrio se hace girar, por tanto, es sometido a la acción de la fuerza centrífuga, lo que desplaza la solución hacia el exterior del sustrato.

¹⁸ BREWER SCIENCE, Inc. PROCESSING THEORIES. Spin Coat. . [Electronic(1)]. [Consultado el 11/17/2016]. Disponible en: <http://www.brewerscience.com/processing-theories/spin-coat/>

¹⁹ SAHU, Niranjan; PARIJA, B. y PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. En: INDIAN JOURNAL OF PHYSICS. vol. 83, no. 4, p. 493-502

- Spin off: La solución que llega al borde del vidrio se elimina en forma de gota, a medida que esto sucede la película se adelgaza.
- Evaporación: Este fenómeno ocurre desde la primera etapa, lo que se traduce en la remoción de la matriz de solventes²⁰.

Figura 6. Etapas de operación del método spin coating.



Fuente. Gonzales Lorenzo. Fabricación de películas delgadas por Spin Coating 2009.

1.5.2 Dip - Coating. El dip coating es una técnica empleada para fabricar recubrimientos por inmersión del sustrato a recubrir²¹ en este caso películas de TiO₂ en la solución que contiene la sustancia a depositar, es decir, los complejos metálicos; posteriormente se retira permitiendo que la pieza se seque. Este método facilita la elaboración de materiales recubiertos con películas finas en conjunto con el revestimiento por spin coating²².

La técnica tiene la ventaja de ser reproducible, debido a que se generan películas homogéneas, además, el espesor, la morfología y la consistencia de estas son similares entre sí²³, lo que asegura la comparación entre películas y su posterior análisis en fotocatalisis heterogénea.

El método consiste en tres etapas, las cuales se muestran en la Figura 7.

- Sumergir el sustrato en la solución.
- La superficie de la solución debe estar en estado estacionario, después de sumergir el sustrato.

²⁰ CANDAL, Roberto J., et al. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. En: RED CYTED VIII-G.

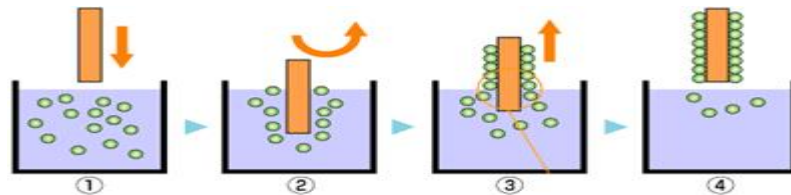
²¹ LÓPEZ, A. En: COMPORTAMIENTO FRENTE a CORROSIÓN y DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS DE SÍLICE SOL-GEL SOBRE MATERIAL COMPUESTO AL-SiC.

²² Apex Instruments Co Pvt. Ltd. Brief Description of the Dip Coating Process. [Electronic(1)]. [Consultado el 11/25/2016]. Disponible en: <http://www.apexcindia.com/technologies/dip-coating-technology/>

²³ KREBS, Frederick. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. En: Solar Energy Materials & Solar Cells. Dinamarca. 2009, Vol. 93. p. 394-412.

- Retirar el sustrato de forma perpendicular con velocidad constante.
- Control del espesor de la película por medio de la velocidad y la densidad de la solución²⁴.

Figura 7. Método de elaboración de recubrimientos por dip coating.



Fuente : SDI Company Ltd. What is the dip coater (Dip Coating Equipment)? [Electronic(1)]. [Consultado el 11/16/2016]. Disponible en: <http://www.sdicompany.com/en/device/device2.php>.

1.6 LEY LAMBERT- BEER

La espectrofotometría es una técnica analítica empleada en la medición de la concentración de un compuesto en una solución. Se fundamenta en la absorción de la radiación electromagnética que presentan las moléculas; además la cantidad de luz que se absorbe se relaciona de forma lineal con la concentración²⁵, esto enuncia la ley de Lambert-Beer.

Esta ley se basa en que la absorbancia es proporcional a la concentración de la sustancia a evaluar, para que esto se cumpla es esencial que la radiación sea monocromática y que la solución no sea concentrada, ya que en estas, las moléculas del soluto interactúan entre ellas²⁶, afectando los valores de absorbancia detectados por el espectrofotómetro.

Es por ello que el azul de metileno se emplea como sustancia a evaluar, debido a que es un colorante, por ende, absorbe radiación a una longitud de onda determinada. Por medio de una curva de calibración entre diferentes concentraciones y su absorbancia se confirma el cumplimiento de la ley Lambert-Beer para esta sustancia, lo que facilita el seguimiento de las concentraciones en el fotorreactor a medida que se dé el proceso de degradación.

²⁴ SDI Company Ltd. WHAT IS THE DIP COATER (Dip Coating Equipment)? [Electronic(1)]. [Consultado el 11/16/2016]. Disponible en: <http://www.sdicompany.com/en/device/device2.php>

²⁵ DÍAZ, Nieves Abril, et al. 8. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. En: SF [HTTP://www.UCO.es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%](http://www.UCO.es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%)

²⁶ HARRIS, Daniel C. Análisis Químico Cuantitativo. Reverté, 2006.

2. DISEÑO EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA DE LA SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS

Se describe el procedimiento de la síntesis del ligando con los respectivos compuestos empleados, cantidades y tiempos, posteriormente este se utiliza, para la síntesis de los complejos de Ni (II) y Co (II) derivados de 1H-pirazol.

2.1.1 Síntesis de complejos de Ni (II) y Co (II) contenidos en ligandos derivados de 1H-Pirazol.

En los siguientes numerales se describen los procedimientos empleados en la síntesis tanto del ligando, como de cada uno de los complejos con sus respectivos metales de transición.

2.1.1.1 Síntesis del ligando bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil) metano. El desarrollo experimental para la preparación del ligando bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano se basa en el método encontrado en referencias bibliográficas²⁷ y se describe a continuación.

En un tubo de Schlenk equipado con un condensador de reflujo, se añadieron 3,5 dimetil-1H-pirazol (31,2 mmol, 3,0 g), KOH (48,13 mmol, 2,7 g), carbonato de potasio (47,75 mmol, 6,6 g), bromuro de tetrabutilamonio (2,39 mmol, 0,77 g) y 30 mL de diclorometano. La mezcla se sometió a reflujo durante 36 h. A la mezcla resultante, se realizó una extracción líquido-líquido con volúmenes de agua de 3-20 mL. La capa orgánica se separó y se secó sobre sulfato de magnesio, y el disolvente se evaporó hasta retirarse por completo. El sólido blanco resultante se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice (tipo 60) usando diclorometano: metanol (30: 1) como eluyente. Este procedimiento se ilustra en el (Anexo A).

2.1.1.2 Síntesis del complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil) metano-NN] níquel (II). Para la preparación del complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil) metano] níquel (II) se tiene en cuenta el procedimiento empleado en la referencia bibliográfica²⁸.

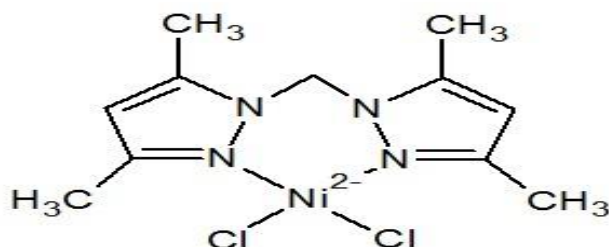
Se agregó una solución de bis (3,5-dimetil-1-pirazolil) metano (0,5 mmol, 101 mg) en 3 mL de metanol a una solución de NiCl₂·6H₂O (0,53 mmol, 26 mg) en 2 mL de metanol. La mezcla de reacción se agitó durante 60 min. El sólido naranja se separó

²⁷ CASTILLO, Keshia F., et al. Metal Complex Derivatives of Azole: a Study on Their Synthesis, Characterization, and Antibacterial and Antifungal Activities. En: JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY. vol. 27, no. 12, p. 2334-2347.

²⁸ CASTILLO, op.cit. p31

por filtración y se lavó con metanol y éter dietílico. Como se muestra en el diagrama del (Anexo B). En la Figura 8., se observa la estructura del complejo obtenido.

Figura 8. Estructura del complejo dicloro [bis (3,5 – dimetil-1-pirazolil) metano-NN] níquel (II).

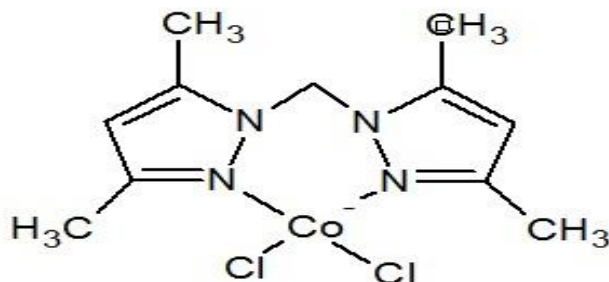


Fuente: Hurtado John. Universidad de los Andes. 2016

2.1.1.3 Síntesis del complejo dicloro [bis(3,5-dimetil-1-pirazolil) metano-NN] cobalto(II). El procedimiento de la obtención del ligando se basa en el método que se explica en la sección 2.1.1.1. El procedimiento de síntesis del complejo se desarrolla a continuación basado en referencias bibliográficas²⁹.

Se añadió una solución de bis (3,5-dimetil-1-pirazolil) metano (0,5 mmol, 101 mg) en 3 mL de metanol a una solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,53 mmol, 26 mg) en 2 mL de metanol. La mezcla de reacción se agitó durante 60 min. El sólido azul se separó por filtración y se lavó con metanol y éter dietílico. Esto se observa en el esquema del (Anexo C). En la Figura 9., se observa la estructura del complejo obtenido.

Figura 9. Estructura del complejo dicloro [Bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil)metano-NN] cobalto(II).



Fuente: Hurtado John. Universidad de los Andes. 2016

²⁹ CASTILLO, op.cit. p31

2.2 LIMPIEZA DEL SUSTRATO

Las películas de TiO_2 son depositadas sobre vidrios compuestos en su mayoría por óxido de silicio (SiO_2), estos deben someterse a un proceso de limpieza para eliminar impurezas como polvo y grasa, con el fin de garantizar la adherencia del TiO_2 a la superficie del sustrato.

El protocolo de lavado de vidrios se basa en la diferencia de volatilidades de las sustancias involucradas, es decir, isopropanol, acetona, etanol y agua desionizada, de tal manera que el sustrato quede libre de contaminantes que afecten el desarrollo de la experimentación. En el protocolo de lavado 1 se emplean los solventes ya mencionados para posteriormente sonificar en un intervalo de tiempo, luego se embolsan cuidadosamente para protegerlas del medio. El protocolo de lavado de vidrios 2 se realiza de la misma manera con la diferencia en el orden de uso de los solventes durante el procedimiento.

En la evaluación de este parámetro se tomó como referencia la base de datos del Grupo de Investigación Materiales Fotoactivos, en donde se establece que los protocolos con mejor adherencia son los adjuntados en el (Anexo D y E), en estos se emplea un ultrasonido marca Baku BK-3550 y una pistola de calor para facilitar el secado de los vidrios.

2.3 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS TiO_2

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

2.3.1 Suspensión de TiO_2 . Para realizar la suspensión se emplea, dióxido de titanio Hombitan en su forma cristalina anatasa (Anexo F), isopropanol cuya función es disolver y homogenizar los reactivos, así mismo, polietilenglicol (PEG) el cual actúa como tensoactivo causando el incremento del tamaño de los poros de la película. El procedimiento de elaboración de la suspensión sigue los pasos estipulados en el (Anexo G).

2.3.2 Deposición por método Spin Coating. Luego de 30 minutos de agitación se describe la deposición de la suspensión sobre el sustrato en donde se establecen parámetros como la velocidad de giro del vidrio y la temperatura de calcinación de la película, esto se plantea en el (Anexo H).

2.4 MÉTODOS DE MODIFICACIÓN DE TiO₂ CON COMPLEJOS DE Ni Y Co (II) CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL

Con el fin de obtener degradaciones de TiO₂ bajo radiación visible, se tiene en cuenta como alternativa emplear complejos metálicos que no han sido reportados en la literatura para este tipo de aplicaciones. En la deposición se emplea el método dip coating comúnmente usado. En el grupo de Materiales Fotoactivos, se ha definido este método en trabajos de investigación previamente desarrollados.

2.4.1 Dip-coating. Este método consiste en sumergir la película de TiO₂ en una solución que tiene como soluto el complejo metálico y un solvente. La elección del solvente se basa en la solubilidad y afinidad que tenga el reactivo con el complejo, como también se tiene en cuenta la facilidad de adquisición de los mismos. La Tabla 1., relaciona cada uno de los complejos empleados y si son solubles o no en diferentes solventes.

Tabla 1. Solubilidad de solventes con los complejos.

Solubilidad							
Complejo	Eter etílico	DMC	DMSO	Acetona	Metanol	ACN	H ₂ O
Dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II)	I	-	S	-	I	S	S
Dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II)	I	*S	*S	*S	*S	*S	-

Fuente: Hurtado John. Universidad de los Andes. 2016

Donde:

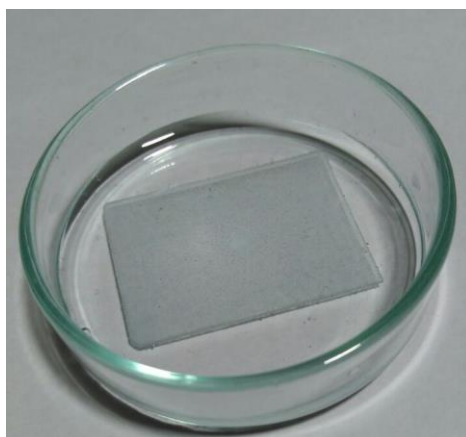
I: Insoluble

S: Soluble

* Cambio de color

El método se realiza en un pequeño contenedor empleando la cantidad de solvente justa para cubrir toda la superficie de la película de TiO₂ con el fin de que la película quede totalmente sensibilizada como se observa en la Figura 10.

Figura 10.Sensibilización por Dip-coating.



2.4.2 Matriz experimental. El desarrollo de la matriz experimental es importante, debido a que con este se establece el camino a seguir entorno a las pruebas y el procedimiento que se deben realizar para llevar a cabo un objetivo, en este caso, la sensibilización de las películas de TiO_2 , ya que se tienen en cuenta las variables que van a influenciar la modificación superficial y que tendrán efecto en los resultados obtenidos al degradar AM. En la Tabla 2., se observa la nomenclatura empleada en la matriz.

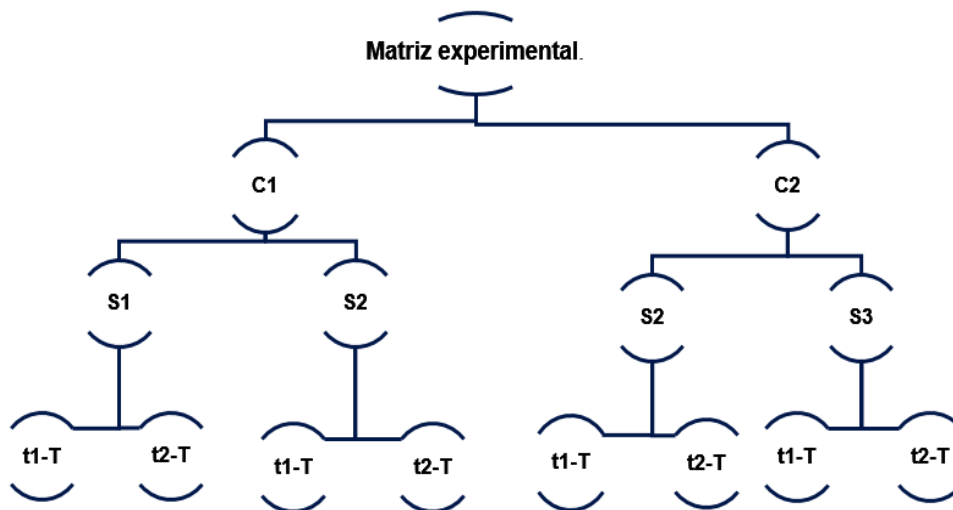
Tabla 2. Nomenclatura de la matriz experimental.

Nomenclatura	Significado
C1	Complejo de níquel (II)
C2	Complejo de cobalto (II)
T	100°C
S1	Metanol
S2	Acetonitrilo
S3	Agua
t1	1 hora
t2	2 horas

En la Figura 11., se evidencia la selección de dos solventes de los siete planteados en la tabla 1, la elección de los mismos se basa en su fácil adquisición, disponibilidad y costo. Para facilitar el anclaje del complejo a la superficie del TiO_2 se realiza un calentamiento posterior a la sensibilización por dip-coating esto se reporta en la

literatura^{30 31 32 33}, en estos artículos se determinó que una variable a tener en cuenta también es el tiempo de calentamiento, ya que este varía según el tipo de complejo.

Figura 11. Matriz experimental para el desarrollo de la sensibilización.



La temperatura de calentamiento se evaluó teniendo en cuenta la estabilidad térmica de estos complejos, la cual es aproximadamente 250°C³⁴. Debido a la disponibilidad de la mufla se decidió emplear una sola temperatura y variar el tiempo, a 1 hora y 2 horas como se observa en la Figura 11., adicionalmente se tuvo en consideración la cantidad de complejo disponible, de tal manera que la proporción complejo-solvente sea suficiente para realizar dip-coating y sensibilizar las películas de TiO₂ necesarias para realizar su degradación bajo radiación UV y VIS además de caracterizarlas morfológica y estructuralmente, por tanto no es posible variar la cantidad de complejo empleado en la modificación.

³⁰ RANJIT, Koodali T., et al. Iron (III) phthalocyanine-modified titanium dioxide: A novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of organic pollutants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, no 47, p. 9397-9403.

³¹ CHEEMA, Hammad, et al. Monodentate pyrazole as a replacement of labile NCS for Ru (II) photosensitizers: Minimum electron injection free energy for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 2015, vol. 120, p. 93-98.

³² KUSAMA, Hitoshi; ARAKAWA, Hironori. Influence of pyrazole derivatives in I-/I³⁺-redox electrolyte solution on Ru (II)-dye-sensitized TiO₂ solar cell performance. *Solar energy materials and solar cells*, 2005, vol. 85, no 3, p. 333-344.

³³ SIVAKUMAR, Radhakrishnan; MARCELIS, Antonius TM; ANANDAN, Sambandam. Synthesis and characterization of novel heteroleptic ruthenium sensitizer for nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, vol. 208, no 2, p. 154-158.

³⁴ CASTILLO, op.cit. p31

2.5 PRUEBA DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

La actividad de las películas de TiO₂ se evalúa por medio de la degradación de AM (Anexo I) como contaminante base empleado en fotocátalisis heterogénea³⁵, debido a que se ajusta a la ley de Lamber-Beer, de manera que el seguimiento se realiza por espectrofotometría. Las degradaciones se ejecutan en un fotoreactor, con una fuente de radiación (UV-VIS) y oxigenación adecuada.

2.5.1 Fotorreactor. Está constituido por un reactor en vidrio ámbar para degradaciones en UV y vidrio transparente para VIS con sus respectivas bases de madera, adicionalmente la tapa cuenta con dos orificios, uno para la aireación y el otro para extraer la alícuota de muestreo, como se observa en la Figura 12.; para adecuar el led se dispone de un orificio en la tapa, de tal manera que se asegura la iluminación en el reactor, lo que se evidencia en la Figura 13. El plano del fotoreactor se encuentra en el (Anexo G).

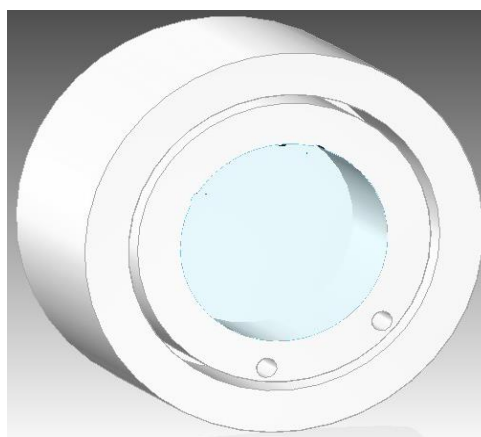
Figura 12. Reactor empleado en las degradaciones.



Fuente. Pinto Felipe. Fundación Universidad de América. Grupo de Investigación de Materiales Fotoactivos. 2016.

³⁵ MEJÍA, Julio César Morales y SALGADO, Rafael Almanza. Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio.

Figura 13. Diseño de la tapa del fotoreactor.



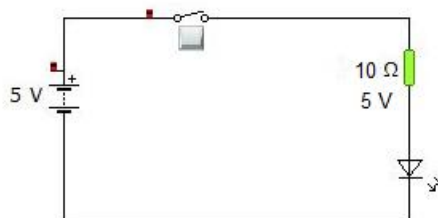
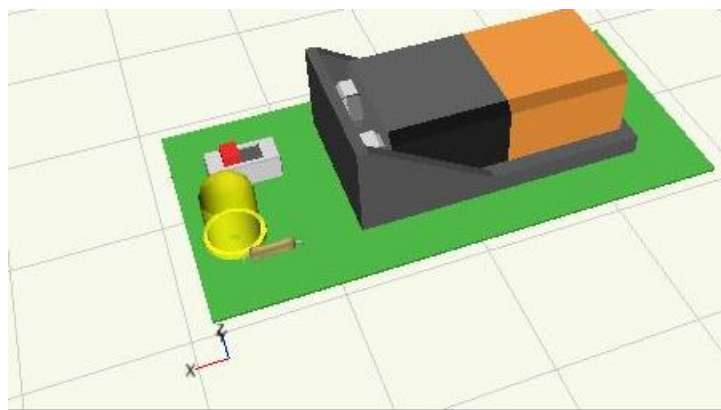
Fuente. Pinto Felipe. Fundación Universidad de América. Grupo de Investigación de Materiales Fotoactivos. 2016.

2.5.1.1 Fuente de radiación y oxigenación. En el proceso de degradación es indispensable la fuente de radiación tanto UV como VIS, por ello el reactor cuenta con un led de 3W de potencia, este dato corresponde para los dos tipos de radiación, además se dota el sistema con una resistencia de 5 V y 10 ohmios para prolongar la vida útil del led, como se observa en la figura 14. En la Tabla 3., se resumen los materiales empleados en la instalación de los leds y también las características de las bombas para la oxigenación.

Tabla 3. Materiales empleados para la iluminación y oxigenación de reactor.

Material	Descripción
Led's UV	Potencia 3W
Led's VIS	Potencia 3W
Resistencias	5V – 10 Ohmios
Cargadores	5V – 1000 mA.
Adaptadores	Conexión entre el cargador y el led.
Bombas	2,4 W – 50/60 Hz
Cánulas- mangueras	Entrada de oxigenación

Figura 14. Circuito Led's UV y VIS



Fuente. Rivera Cristian. Fundación Universidad de América. Grupo de Investigación de Materiales Fotoactivos. 2016.

2.5.2 Curva de calibración. La curva de calibración se realiza a partir de azul de metileno sólido, para esto se pesan 50 mg y se disuelven en un balón aforado de 1000mL, posteriormente se realizan 8 disoluciones en balones de 250 mL, empleando la Ecuación 1., se establecen los mL que se requieren para obtener las disoluciones de 1 ppm hasta 8 ppm, los datos se relacionan en la Tabla 4.

Ecuación 1. Elaboración de disoluciones para la curva de calibración.

$$C1 * V1 = C2 * V2$$

Donde:

C= Concentración de la solución.

V= Volumen de la solución.

Tabla 4. Datos de la curva de calibración.

Concentración (ppm)	Absorbancia
1	0,242
2	0,465
3	0,7
4	0,907
5	1,133
6	1,343
7	1,549
8	1,77

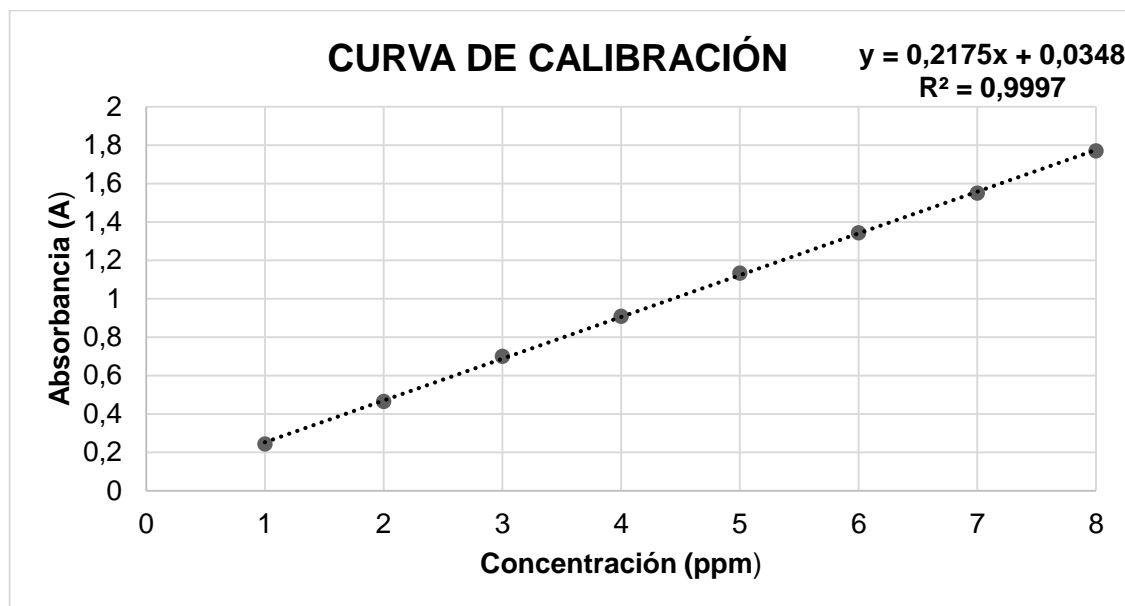
Las degradaciones se cuantifican por medio de las absorbancias dadas por el espectrofotómetro, así que es indispensable el uso de la curva de calibración para determinar la concentración en ppm de la solución evaluada en los diferentes intervalos de tiempo. En la Tabla 4., se observan los datos que corresponden a la Gráfica 1.

En la Gráfica 1., se evidencia la linealidad de la curva teniendo en cuenta el coeficiente de correlación, este es cercano a 1 ($R^2=0,9997$), lo que se traduce en la generación de la Ecuación 2., esta es una línea recta la cual relacionar valores de absorbancia y concentración en ppm y así poder determinar el porcentaje de degradación.

Ecuación 2. Ecuación de la curva de calibración.

$$y = 0,2175 * x + 0,0348$$

Gráfica 1. Curva de calibración del azul de metileno.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS

En la Tabla 1., se muestran los nombres de complejos de Ni (II) con ligandos de pirazol junto con el solvente en el que se prepararon, además con la coloración del complejo finalmente obtenida. En ella se indica que el complejo que se asemeja al dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II) es el $\text{NiCl}_2(\text{pz})_2$, por ello el color del complejo debe ser amarillo o verde en solución (ver Tabla 5) como ya se había mencionado en la parte experimental. El color obtenido se observa en la Figura 15.

Tabla 5. Datos preparativos y analíticos sobre los complejos de níquel (II) – pirazol.

Complejos	Solvente de preparación	Color
$\text{NiCl}_2(\text{pz})_2$	EtOH	Amarillo-verde
$\text{NiCl}_2(\text{pz})_4$	EtOH	Azul
$\text{NiBr}_2(\text{pz})_2$	EtOH	Amarillo pálido
$\text{NiBr}_2(\text{pz})_4$	EtOH	Azul-verde
$\text{NiCl}_2(\text{DMP})_2$	EtOH	Amarillo pálido
$\text{NiCl}_2(\text{DMP})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	EtOH	Azul-verde
$\text{NiBr}_2(\text{DMP})_2$	EtOH	Azul oscuro
$\text{NiBr}_2(\text{DMP})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	EtOH	Azul pálido

Fuente: NICHOLLS,D. y WARBURTON,BA. Nickel (II) complexes of pyrazole and substituted pyrazoles. En: JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY. vol. 32, no. 12, p. 3871-387.

Figura 15. Complejo metálico dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1- pirazolil) metano - NN] níquel (II).



El complejo obtenido utilizando como metal de transición Co(II) se muestra en la Figura 16., en el cual se evidencian cristales de color azul señalados en la preparación y procedimiento de la síntesis del complejo.

Figura 16. Complejo metálico dicloro [bis (3,5 – dimetil -1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II).



3.2 CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Ni Y Co (II) CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL

La caracterización de los complejos metálicos genera datos en relación a los compuestos de transición sintetizados, estos son importantes debido a que se confirma la estructura molecular por medio del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno, los grupos funcionales y los tipos de enlaces presentes, por último se hacen comparaciones por medio del punto de fusión y el color característico del complejo.

3.2.1 Caracterización del complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil) metano-NN] níquel (II). La caracterización de este complejo se encuentra en la literatura³⁶, en ella se realizaron los siguientes análisis.

- Color: La coloración de este complejo es naranja, como se observa en la Figura 15., corresponde al color obtenido.
- Punto de fusión: El reportado es de 287 °C
- Formula molecular: $C_{11}H_{16}Cl_2N_4Ni$
- Peso molecular: Es de 333,87 g/mol
- Análisis elemental: En este análisis se obtiene el porcentaje en peso relacionado con el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno del complejo, se compara con el cálculo teórico el cual es similar al obtenido, para confirmar así dicha proporción.

³⁶ REEDIJK, Jan; VERBIEST, Jan. Coordination compounds derived from transition metal salts and bis (3, 5-dimethylpyrazolyl) methane. Transition Metal Chemistry, 1979, vol. 4, no 4, p. 239-243.

- Campo máximo de ligando: Los orbitales tanto del ligando como del metal de la transición se ven influenciados por la distribución de carga al momento de formar el complejo metálico³⁷, por medio de este espectro según la intensidad del campo se realizan comparaciones con análisis antes realizados³⁸, para confirmar de esta manera la relación ligando-metal.
- Espectro infrarrojo lejano: Al realizar este análisis se comparan las frecuencias (cm^{-1}) obtenidas con espectros de diferentes grupos funcionales reportados en la literatura, para identificar cuáles de ellos pertenecen al complejo, teniendo en cuenta su frecuencia característica. Este espectro comprende el intervalo de $< 400 \text{ cm}^{-1}$.³⁹

3.2.2 Caracterización del complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil-1-pirazolil) metano-NN] cobalto(II). Respecto al complejo de Co (II) dichos análisis se reportan en la literatura⁴⁰, adicionalmente en este artículo también se realiza la caracterización solo para el ligando, estos se describen a continuación.

- Color: En el caso del ligando el color es blanco, en cambio para el complejo el color es azul, esto se confirma en la Figura 16.
- Punto de fusión: Para el ligando es de 106°C y para el complejo es $> 300^\circ\text{C}$.
- Formula molecular: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Co}$
- Análisis elemental: La descripción es igual a la mencionada en la caracterización del complejo de Ni (II).
- Peso molecular: El complejo pesa $334,11 \text{ g/mol}$, para el ligando el valor es de $204,28 \text{ g/mol}$.
- Análisis termogravimétrico: Este se basa en el cambio de la masa a estudiar en relación a la temperatura y el tiempo. Se obtienen rangos de temperatura en donde se presenta descomposición de la muestra, porcentajes de pérdida de peso, teniendo en cuenta a que compuestos o elementos se les asigna dicha disminución y por último los residuos metálicos que se obtienen al final del análisis.
- Espectro infrarrojo: De igual manera este análisis es comparativo en relación a espectros ya reportados como se menciona en la caracterización del complejo de Ni (II). Este espectro comprende el intervalo de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.⁴¹

³⁷ FIGGIS, Brian N. Ligand field theory. Comprehensive Coordination Chemistry, 1987, vol. 1, p. 213-279.

³⁸ Universidad de Alcalá. Espectroscopías Electrónicas. [Electronic(1)]. [Consultado el Enero/232017]. Disponible en: http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_3.pdf

³⁹ STUART, Barbara. Infrared spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc., 2005.

⁴⁰ CASTILLO, op. cit, p.31

⁴¹ STUART, op. cit, p. 44

3.3 LÍMITES DE CONFIANZA

En la medición de datos experimentales se debe calcular un intervalo en el cual se estime la posibilidad de encontrar dicho valor, esto hace referencia al intervalo de confianza, los extremos de este se conocen como límites de confianza, es decir, que con cierta certeza se podrá asegurar que dentro de ese intervalo se encontrará el valor verdadero de esa medición⁴².

Tabla 6. Datos para la estimación del límite de confiabilidad.

Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración (ppm)
10	1,720	7,748
20	1,721	7,752
30	1,717	7,734
40	1,721	7,752
50	1,716	7,729
60	1,718	7,739
70	1,722	7,757
80	1,718	7,739
90	1,723	7,761
100	1,725	7,771
110	1,718	7,739
120	1,714	7,720
130	1,724	7,766

El cálculo del intervalo de confianza se realizó teniendo en cuenta 13 mediciones de absorbancia de una solución de AM, por medio de la Ecuación 2., se estimaron las concentraciones respectivas, estos valores se observan en la Tabla 6. El procedimiento matemático que se consideró se resume en la estimación de la media, la desviación estándar y el límite de confianza por medio de la Ecuación 3.

⁴² MILLER, James N. Miller, et al. Estadística y quimiometría para química analítica. 2002.

Ecuación 3. Límites de confianza para muestras grandes.

$$\bar{x} \pm z * s / \sqrt{n}$$

Fuente: MILLER, James N. Miller, et al. Estadística y quimiometría para química analítica. 2002

Donde:

\bar{x} = Media

z = Función de distribución acumulada normal estándar

s = Desviación estándar.

n = número de datos empleados.

Al emplear la Ecuación 3., se escoge el intervalo de confianza al 95% de la media, es decir, que el valor de z es de 1,96, el paso a paso de los cálculos, las ecuaciones empleadas y los resultados intermedios se adjunta en el Anexo K, en la Tabla 7., se registran los resultados obtenidos.

Tabla 7. Resultados límites confiabilidad

Resultado	Valor
Intervalo de confianza	7,747±0,008 ppm
Límite superior	7,755 ppm
Límite inferior	7,739 ppm

En la Tabla 6 se observa que la incertidumbre se encuentra entre la segunda y la tercera cifra decimal, pero con la Tabla 7 se confirma que la variación se encuentra en la tercera cifra en ± 0,008 ppm, teniendo en cuenta que el intervalo de confianza seleccionado es del 95%.

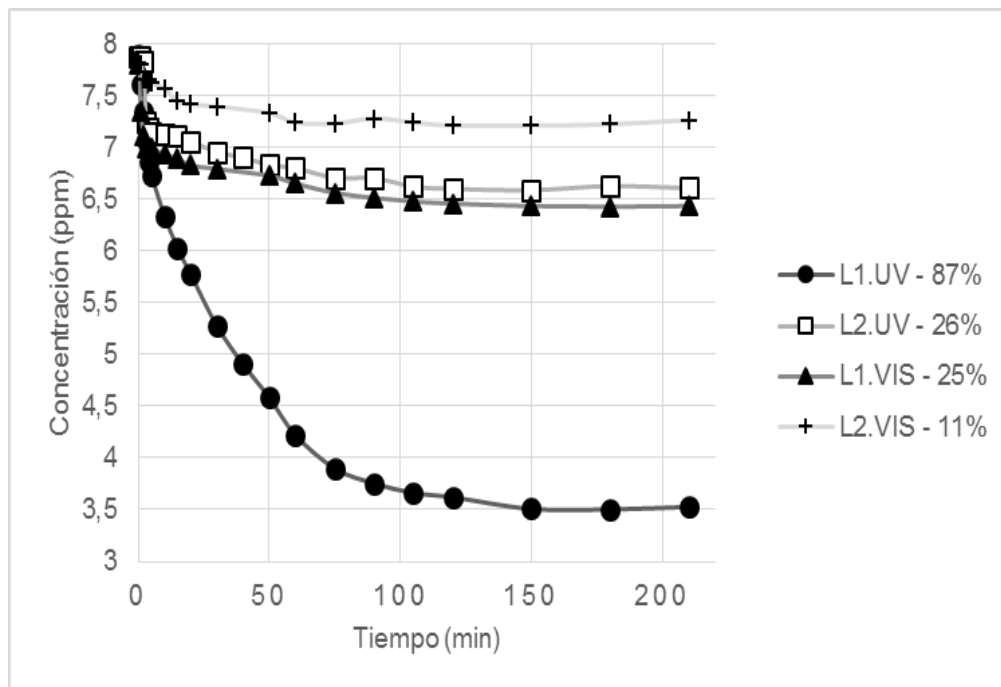
3.4 INFLUENCIA DE LOS PROTOCOLOS DE LAVADO

El protocolo de lavado influye en la adherencia del TiO₂, por esta razón se evaluó el efecto sobre la degradación de AM, es decir, que el TiO₂ se desprende del sustrato e interfiere en las mediciones de absorbancia dadas por el espectrofotómetro y modifica las propiedades de la solución de AM, esto se debe al proceso de limpieza del sustrato en relación al orden de los solventes empleados, ya que las impurezas no se eliminan en su totalidad.

En la Gráfica 2 se observa que el protocolo de lavado afecta la degradación de AM. Bajo radiación visible los dos protocolos no presentan porcentajes de degradación significativos con respecto al comportamiento presentado bajo radiación UV. En este sentido, L2.UV muestra un PD de 26%, además en t=100 min se estabiliza, L1.UV presenta un PD de 87% y se evidencia un cambio en la concentración de AM en menor tiempo en comparación a L2.UV, con esto, hay una diferencia de porcentaje de degradación del 62% entre los dos protocolos. Por este motivo, se

escoge a L1 como el protocolo de lavado de vidrios a emplear en la experimentación.

Gráfica 2. Relación protocolo de lavado Vs degradación de AM en UV.



Los porcentajes de degradación se hallaron por medio de la Ecuación 4⁴³, teniendo en cuenta la concentración inicial y final, es decir, en el t= 0 min y t=210 min.

Ecuación 4. Porcentaje de degradación.

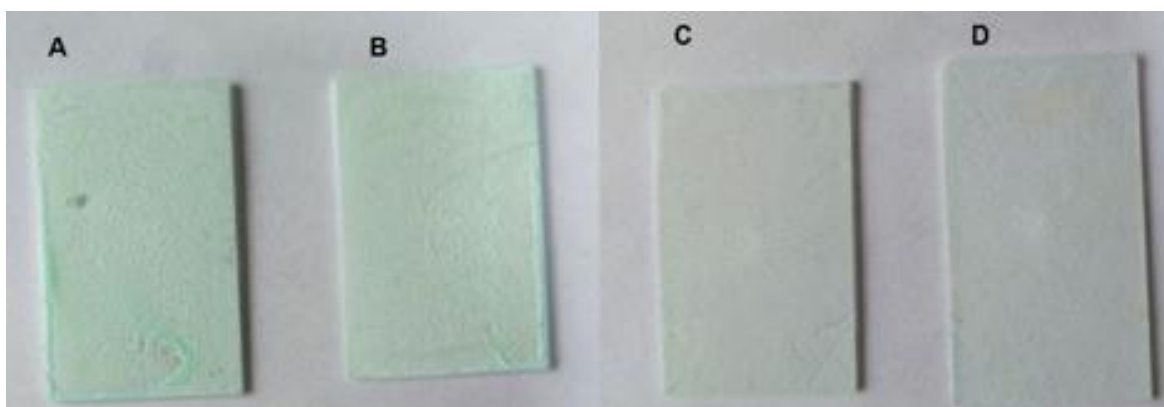
$$PD = \frac{C_o - C_L}{C_o} * 100\%$$

3.5 PELÍCULAS SENSIBILIZADAS CON COMPLEJOS DE Ni Y Co (II) CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL

A continuación se observa el reporte fotográfico de las películas de TiO₂ modificadas con los complejos antes mencionados, estas se consolidan en las Figuras 17 y 18.

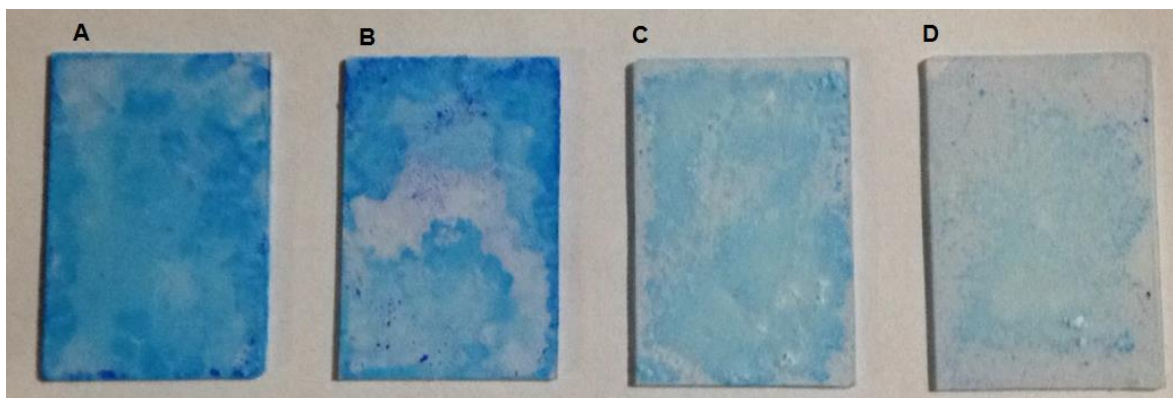
⁴³ WANG,Zhiyu, et al. Hydrothermal in situ preparation of the copper phthalocyanine tetrasulfonate modified titanium dioxide photocatalyst. En: COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS. vol. 289, no. 1, p. 207-211

Figura 17. Películas sensibilizadas con dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II).



A) (C1.M1) **B)** (C1.M2) **C)** (C1.M3) **D)** (C1.M4).

Figura 18. Películas sensibilizadas con dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II).



A) (C2.M3) **B)** (C2.M4) **C)** (C2.M5) **D)** (C2.M6)

3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS SENSIBILIZADAS EN PRESENCIA DE UV

La comparación de los resultados obtenidos se agrupó por el tipo de complejo y la radiación empleada, como se observa en la Tabla 8. En ella se explica la nomenclatura empleada.

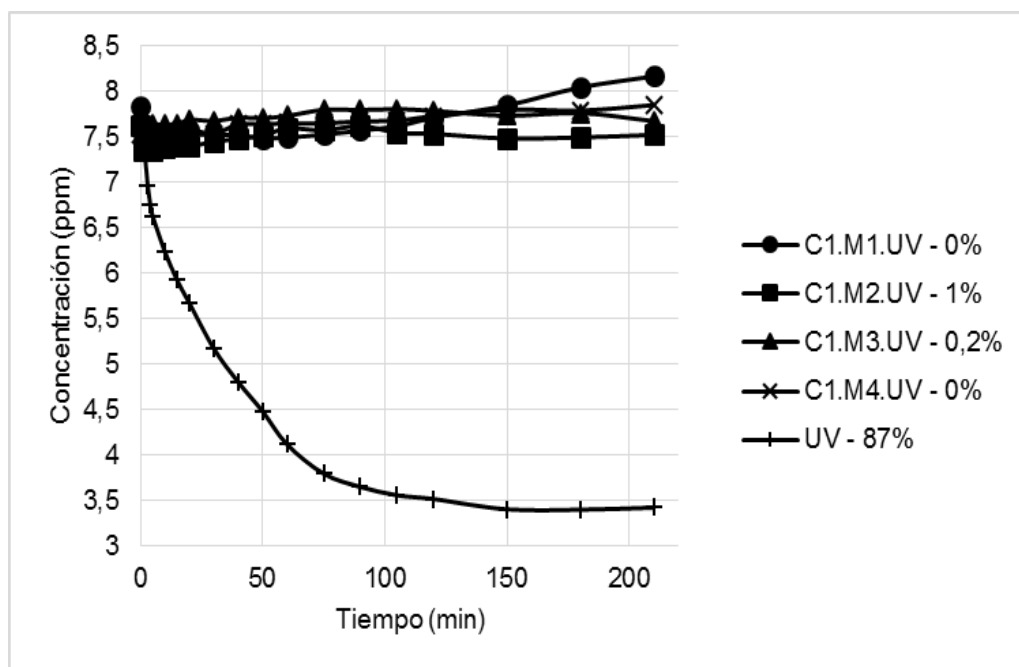
Tabla 8. Nomenclatura empleada en las gráficas de resultados.

Nomenclatura	Significado
C1	Dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II)
C2	Dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II)
M1	Me-100°C-1h
M2	Me-100°C-2h
M3	ACN-100°C-1h
M4	ACN-100°C-2h
M5	H ₂ O-100°C-1h
M6	H ₂ O100°C-2h

A medida que se realiza el proceso de fotodegradación en el reactor se calculan las concentraciones de AM en ppm, por medio de la Ecuación 2 que se genera a partir de la Gráfica 1. En las degradaciones se emplea AM debido a que es un colorante altamente soluble en agua, el seguimiento se ejecuta por medio de espectrofotometría. Además el AM es de bajo costo y fácil adquisición lo que permite realizar diferentes pruebas, como las que se registran a continuación.

En la Gráfica 3 se evidencia los porcentajes de degradación del complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II) con solvente Me y ACN a una temperatura de 100°C durante 1 y 2 horas bajo radiación UV.

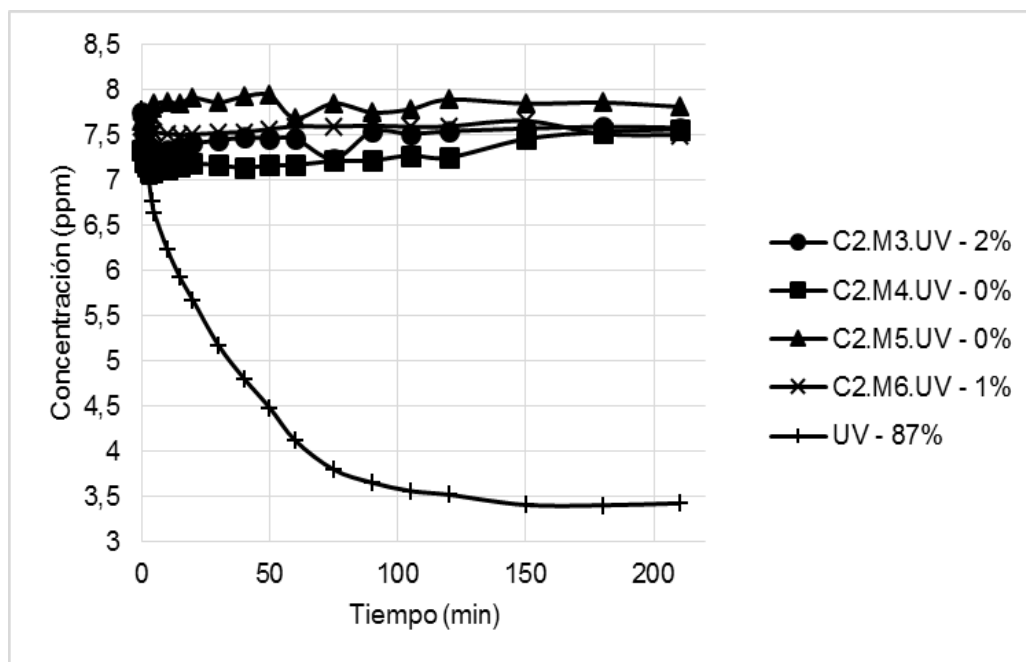
Gráfica 3. Degradaciones de AM para el complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II) en UV.



En la Gráfica 3., no se presenta degradación de AM en ninguna de las modificaciones realizadas con el complejo de Ni (II), es decir, que ni el tiempo de calentamiento ni el solvente influyen en la sensibilización del TiO_2 , por tanto no se obtiene una mejora sustancial respecto al porcentaje de degradación de TiO_2 sin sensibilizar en presencia de radiación UV.

La Gráfica 4., ilustra los porcentajes de degradación del complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II) con solvente ACN y H_2O a una temperatura de 100°C durante 1 y 2 horas bajo radiación UV.

Gráfica 4. Degradaciones de AM para el complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II) en UV.

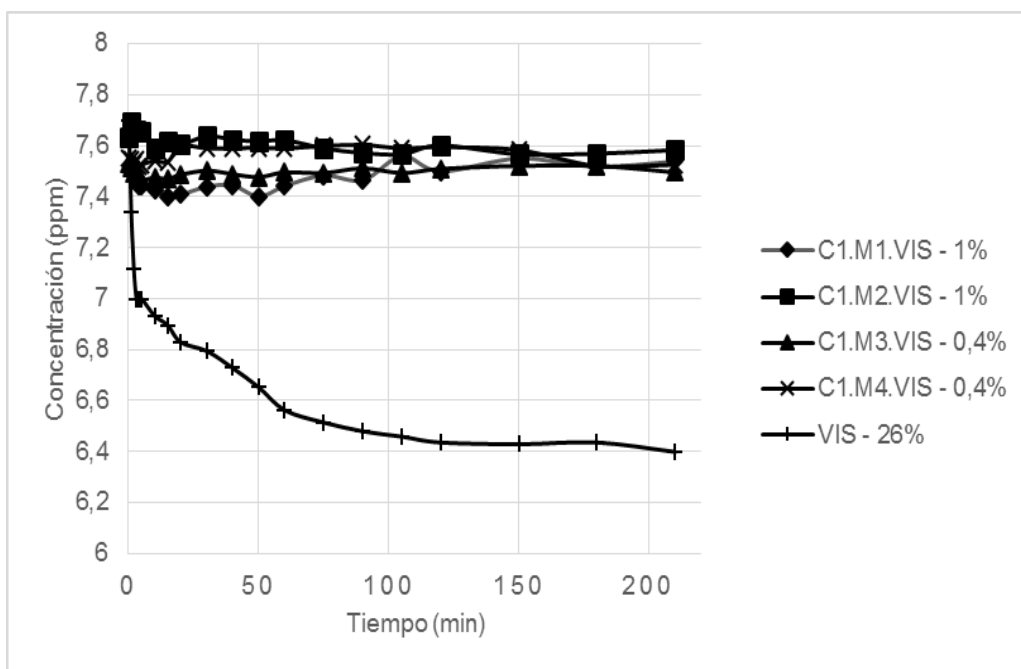


Según la Gráfica 4., se observa que los porcentajes de degradación obtenidos no presentan diferencias significativas entre ellos, de tal manera que las películas del complejo de Co (II) modificadas con los respectivos solventes no hay una influencia en el tiempo de calentamiento y tampoco del solvente empleado en el proceso de modificación. Además se muestra que gran parte de las películas evaluadas tienden a incrementar la concentración al finalizar las degradaciones lo que indica que las películas sensibilizadas no son fotoactivas bajo radiación UV.

3.7 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS SENSIBILIZADAS EN PRESENCIA DE VIS.

En la Gráfica 5., se evidencia los porcentajes de degradación del complejo Ni(II) con sus respectivos solventes a una temperatura de 100°C durante 1 y 2 horas bajo radiación VIS.

Gráfica 5. Degradaciones de AM para el complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II) en VIS.

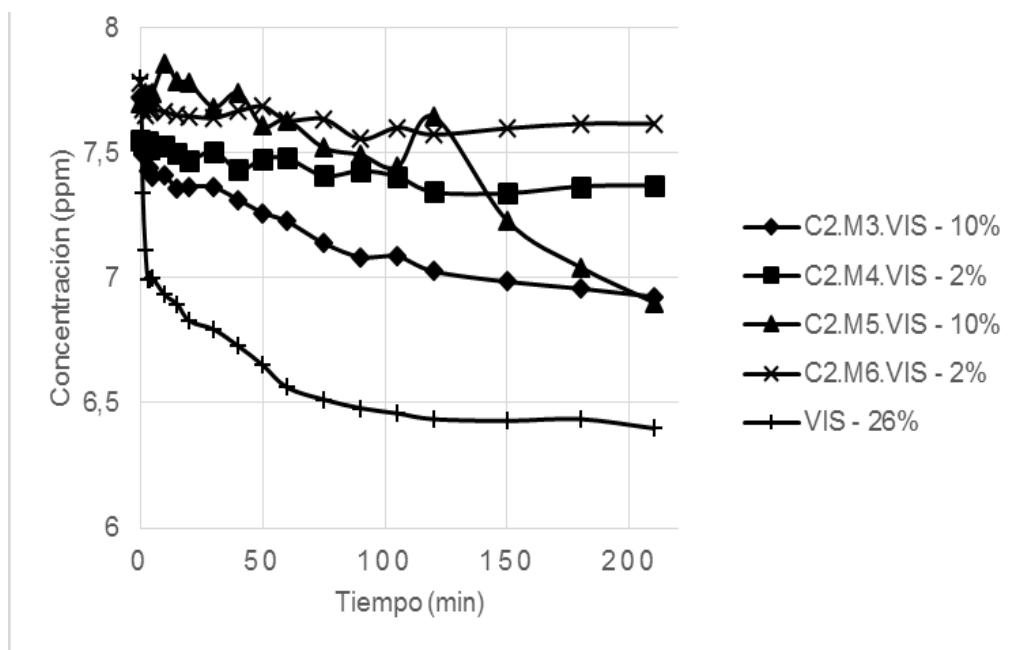


En la Gráfica 5., se observa que tanto para M1 y M2 como para M3 y M4 los porcentajes de degradación son iguales, estas modificaciones se realizaron con el mismo solvente pero con diferente tiempo de calentamiento, por ende el tiempo no influye de gran manera, pero la diferencia entre Me y ACN solo es del 0,6%, lo cual no refleja una diferencia significativa entre solventes, sin embargo no se presenta un aumento en los porcentajes de degradación en comparación con el TiO₂ sin sensibilizar en presencia de luz VIS.

Tanto en la Gráfica 3 como en la 5 se demuestra que el complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II) no incrementa los porcentajes de degradación de AM bajo radiación UV y VIS, adicionalmente no depende ni del solvente ni del tiempo de calentamiento, en si el factor influyente es el tipo de complejo empleado para la sensibilización.

En la Gráfica 6., se evidencian los porcentajes de degradación del complejo de Co (II) con solvente de metanol y H₂O a una temperatura de 100°C durante 1 y 2 horas bajo radiación VIS.

Gráfica 6. Degradaciones de AM para el complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II) en VIS.



Se observa en la Gráfica 6., que las modificaciones M3 (ACN 1 hora) y M5 (H₂O 1 hora) presentan los mismos porcentajes de degradación, al igual que M4 (ACN 2 horas) y M6 (H₂O 2 hora), lo que indica que el complejo de Co (II) se ve influenciado por el tiempo de calentamiento más no por el tipo de solvente. Aunque M3 y M5 tienen los mismos porcentajes, M3 disminuye la concentración de AM desde el principio, en cambio M5 presenta inicialmente un aumento de la concentración, por ende, la sensibilización con ACN a 1 hora presenta el mayor porcentaje de degradación correspondiente al 10%.

No obstante al emplear el complejo de Co (II), no se presenta un aumento significativo respecto al porcentaje de degradación del TiO₂ sin sensibilizar, es decir, que no es viable emplear esta sustancia para fotocatalisis heterogénea en la degradación de AM.

En la Tabla 9., se reportan los porcentajes de degradación de AM en presencia de radiación UV, en cambio en la Tabla 10., se consolidan estos valores bajo luz VIS.

Tabla 9. Porcentajes de degradación de los complejos en UV.

Nomenclatura	Porcentaje degradación
C1.M1.UV	0%
C1.M2.UV	1%
C1.M3.UV	0,2%
C1.M4.UV	0%
C2.M3.UV	2%
C2.M4.UV	0%
C2.M5.UV	0%
C2.M6.UV	1%
UV	87%

Tabla 10. Porcentajes de degradación de los complejos en VIS.

Nomenclatura	Porcentaje degradación
C1.M1.VIS	1%
C1.M2.VIS	1%
C1.M3.VIS	0,4%
C1.M4.VIS	0,4%
C2.M3.VIS	10%
C2.M4.VIS	2%
C2.M5.VIS	10%
C2.M6.VIS	2%
VIS	26%

Al comparar las Tablas 9 y 10., se observa que el mayor porcentaje de degradación es del 10%, este corresponde a C2 en presencia de luz VIS. A continuación se enuncian las razones por la cual la sensibilización con estos complejos no funcionó.

La sensibilización del TiO₂ con complejos metálicos produce la reacción de adsorción-desorción lo cual genera competencia entre el solvente (ACN. Me y H₂O) y el complejo metálico dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II) o dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II), esto conlleva a ocupar sitios en la superficie del TiO₂⁴⁴, en efecto causa la inactivación del

⁴⁴ Leguizamón, J., Quiñones, C., Espinosa, H., & Sarria, V. (2010). FOTOSENSIBILIZACIÓN DE TIO₂ CON UN COLORANTE COMERCIAL PARA FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA TIO₂ PHOTOSENSIBILIZATION WITH A COMMERCIAL DYE FOR

fotocatalizador por obstrucción, es decir, que la reacción antes mencionada se ve afectada, esto se traduce en la alteración de los pasos de la catálisis.

La radiación ultravioleta cuenta con un rango de longitudes de onda que va desde los 100-400 nm⁴⁵, se encuentra dividido en tres regiones espectrales UVA, UVB, UVC este último contiene electrones muy energéticos y pueden crear rápidamente altos niveles de daño⁴⁶ es decir, que en longitudes de onda cortas y alta frecuencia se ve afectada la función de los complejos metálicos empleados debido a que únicamente absorben longitudes de onda del espectro visible.

Por otro lado, cuando incide la radiación visible al complejo metálico permite que la transferencia de electrones del HOMO al LUMO sea posible, de esta manera el LUMO del complejo debe estar en la parte superior de la banda de conducción (BC) del TiO₂. La función del metal de transición que se encuentra en la parte central de los ligandos permite que la energía de los electrones que se requiere para pasar de un nivel de energía a otro sea menor (complejo-semiconductor), con esto facilita el paso de electrones los cuales migran hacia la superficie del fotocatalizador que conlleva a la formación de agentes oxidantes con las reacciones de óxido-reducción. Sin embargo, el proceso fotocatalítico se puede ver afectado por uno de los grupos funcionales de los ligandos contenidos en el complejo metálico.

La luz visible se absorbe gracias a los estados MLCT (Transferencia de carga metal al ligando)⁴⁷, es decir, el electrón pasa de un orbital centrado en el metal a uno en el ligando, por tanto se da una transferencia de carga metal-ligando, adicionalmente en la sensibilización del TiO₂ la transferencia de electrones interfaciales (IET) entre el complejo metálico excitado y el semiconductor se produce sólo a partir de los estados MLCT, estos se potencializan por medio del grupo carboxilo agregado al ligando⁴⁸, por último para favorecer los MLCT se deben introducir ligandos donadores π y σ debido a que aumentan de densidad electrónica en el centro metálico⁴⁹.

Los grupos funcionales del ligando influyen en el ordenamiento energético de los orbitales en el LUMO, por tanto al aumentar la energía de los orbitales, aumenta la

PHOTODEGRADATION OF ORGANIC WATER POLLUTANTS. *Revista UDC A Actualidad & Divulgación Científica*, 13(2), 185-190.

⁴⁵ DIFFEY, Brian L. Sources and measurement of ultraviolet radiation. En: METHODS. vol. 28, no. 1, p. 4-13

⁴⁶ STAPLETON, A. E. Ultraviolet Radiation and Plants: Burning Questions. En: THE PLANT CELL. Nov. vol. 4, no. 11, p. 1353-1358

⁴⁷ ALTOBELLO, Silvano, et al. Sensitization of nanocrystalline TiO₂ with black absorbers based on Os and Ru polypyridine complexes. En: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. vol. 127, no. 44, p. 15342-15343

⁴⁸ BOWMAN, David N., et al. Elucidating band-selective sensitization in iron (II) polypyridine-TiO₂ assemblies. En: INORGANIC CHEMISTRY. vol. 52, no. 15, p. 8621-8628

⁴⁹ ALTOBELLO, op. cit, p.55

fuerza motriz para la inyección de electrones, así como proporcionan un número mayor en los estados aceptores de TiO_2 capaces de acoplarse con los estados donantes del complejo metálico. Esto puede lograrse, por medio de grupos donadores de electrones, tales como grupos etoxi, hidroxilo o dimetilamino⁵⁰.

La sensibilización se da de manera directa e indirecta, la primera hace referencia a la unión del complejo metálico al TiO_2 por medio de un compuesto enlazado al metal pero que no pertenece al ligando, en cambio, indirectamente el anclaje se da gracias a los grupos funcionales en el ligando. La presencia de ácido carboxílico favorece la sensibilización indirecta, la cual presenta mejores resultados que la directa, respecto al anclaje del complejo con el semiconductor.⁵¹

El efecto del pH en el anclaje del TiO_2 con complejos metálicos es determinante en la velocidad de inyección de electrones que van desde el HUMO del complejo hasta la banda de conducción del semiconductor. Si el medio tiene un $\text{pH} < 5$ la superficie del fotocatalizador se encuentra cargada positivamente facilitando el anclaje con complejos que contienen grupos carboxilos o grupos fosfonatos los cuales se encuentran cargados negativamente⁵², esto se favorece gracias a la intervención de los iones H^+ en el anclaje produciendo quimisorción disociativa⁵³ como se observa en la Figura 19.

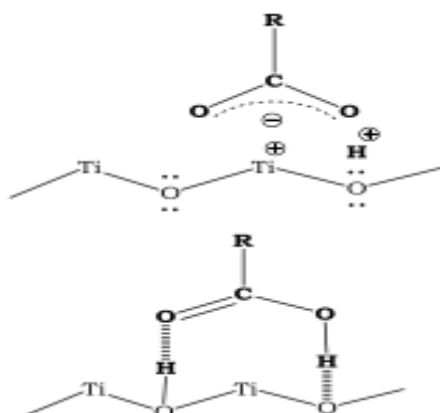
⁵⁰ BOWMAN, op. cit, p.55

⁵¹ BOWMAN, op. cit, p. 55

⁵² GRANADOS, Gilma. Degradación Fotocatalítica Del Fenol Con TiO_2 & TiO_2/pt Sensibilizadas Con Ftalocianinas Metálicas. 2004.

⁵³ CASTELLANOS, Jair. Estudio Del Efecto De Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados En La Oxo-Transferencia Fotoinducida Por Complejos Del Tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander, 2011.

Figura 19. Quimisorción disociativa entre complejo- TiO_2 .



Fuente. CASTELLANOS, Jair.
 Estudio Del Efecto De
 Ligandos N-
 Heterociclicos
 Insaturados En La
 Oxo-Transferencia
 Fotoinducida Por
 Complejos Del Tipo
 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln/TiO}_2$.
 Bucaramanga.:
 Universidad Industrial
 de Santander, 2011.

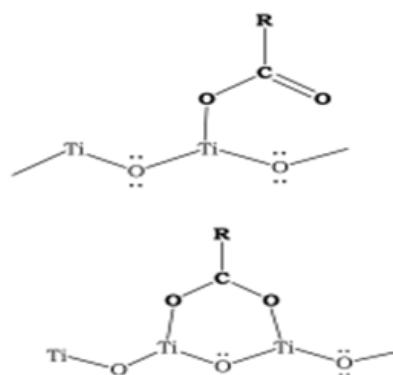
Así mismo, el pH tiene un efecto en la adsorción entre el colorante a degradar como lo es el azul de metileno y la superficie del TiO_2 , provocando un aumento en la velocidad de degradación si este se encuentra ligeramente alcalino o neutro, no obstante, al tener un medio ácido las reacciones de óxido reducción se ven favorecidas al generarse radicales hidroxilo en la superficie de fotocatalizador⁵⁴.

La sensibilización se realizó en solventes que no contienen iones H^+ como el Me y el ACN, es decir, que el anclaje se genera por efectos electroestáticos⁵⁵, en este sentido si el complejo metálico tiene grupos carboxilos los cuales están cargados negativamente, se forman enlaces covalentes con la superficie del semiconductor la cual se encuentra cargada positivamente como se observa en la Figura 20.

⁵⁴ KALYANASUNDARAM, K. y GRÄTZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. vol. 177, no. 1, p. 347-414

⁵⁵ GRANADOS, op. cit, p. 56

Figura 20. Enlace covalente entre el complejo metálico-TiO₂.



Fuente: CASTELLANOS, Jair. Estudio Del Efecto De Ligandos N-Heterociclicos Insaturados En La Oxo-Transferencia Fotoinducida Por Complejos Del Tipo MoO₂Cl₂Ln/TiO₂. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander, 2011.

El ligando que hace parte de los complejos de Ni (II) y Co(II) sintetizados llamado pirazol, se caracteriza por tener una estructura heterocíclica, que lo componen 5 miembros y es bidentada, es decir, que los dos átomos de nitrógeno que lo componen se unen al catión central mediante un enlace de coordinación, sin embargo no proporciona la suficiente estabilidad, ya que no se forman más anillos aromáticos que se unan al metal de transición llamados n-dentados⁵⁶, cuando los anillos tengan 4 o 6 quelatos el complejo pierde estabilidad y provoca tensión en los ligandos dificultando la unión de un par de electrones en la formación de un anillo aromático.

Se encuentran similitudes en las propiedades de los metales de transición empleados en la síntesis de los complejos de níquel (II) y cobalto (II) dada la ubicación de los mismos en la tabla periódica. Una de las características de dichos metales es la presencia de los orbitales d, los cuales sufren un desdoblamiento al

⁵⁶ NINAN,Óscar y SANTIAGO,Julio. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPLEJO OLIGOMÉRICO DE 1, 1'-BIS (OCTADECIL)-2, 2'-BIBENCIMIDAZOL Y COBALTO (II). En: REVISTA PERUANA DE QUÍMICA e INGENIERÍA QUÍMICA. vol. 10, no. 1, p. 17-23

momento de formarse el complejo metálico, esto se debe a su estructura tetraédrica⁵⁷, así mismo provocan la generación del color en el complejo.

Sin embargo, el níquel tiene una electronegatividad superior a la del cobalto que corresponde a 1.91⁵⁸, esto significa que al momento de desdoblarse los orbitales se forma una diferencia energética y al encontrarse más electrones en el orbital inferior el cual está completamente lleno en comparación al complejo de cobalto, hay menos espacio disponible para que los electrones migren hacia el orbital de posición superior siendo más difícil que se den excitaciones electrónicas⁵⁹ lo que conlleva a una menor absorción de luz. Se evidencia que la coloración del complejo metálico de Níquel es más opaca. Entonces, se infiere que los resultados en la degradación se AM se ven influenciados por el ion central de los complejos, por esta razón difieren los porcentajes de degradación al utilizar luz visible.

3.8 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SENSIBILIZADAS CON COMPLEJOS DE Ni Y Co (II) CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL

Se especifican los métodos de caracterización estructural y morfológica para las películas sensibilizadas con complejos Ni y Co (II) contenidos en ligandos derivados de 1H-Pirazol. En seguida se describen las correspondientes caracterizaciones.

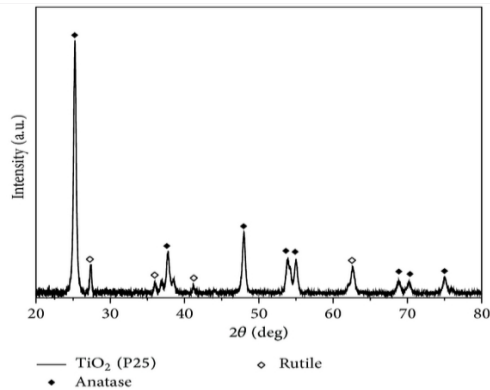
3.8.1 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X. En el análisis DRX se determinan las fases cristalinas presentes en cada una de las películas modificadas con los respectivos complejos metálicos, los solventes empleados, la temperatura y el tiempo de calentamiento como se observa en la Gráfica 7., para realizar el análisis respectivo se tiene en cuenta la Figura 21., en donde se evidencia un difractograma típico del TiO₂.

⁵⁷ NISHIDA, Yuzo y KIDA, Sigeo. Splitting of d-orbitals in square planar complexes of copper (II), nickel (II) and cobalt (II). En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. vol. 27, no. 3, p. 275-298

⁵⁸ Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK]. Nickel:Electronegativity. [Electronic(1)]. [Consultado el 01/252017]. Disponible en: <https://www.webelements.com/nickel/electronegativity.html>

⁵⁹ NISHIDA, op. cit, p.59

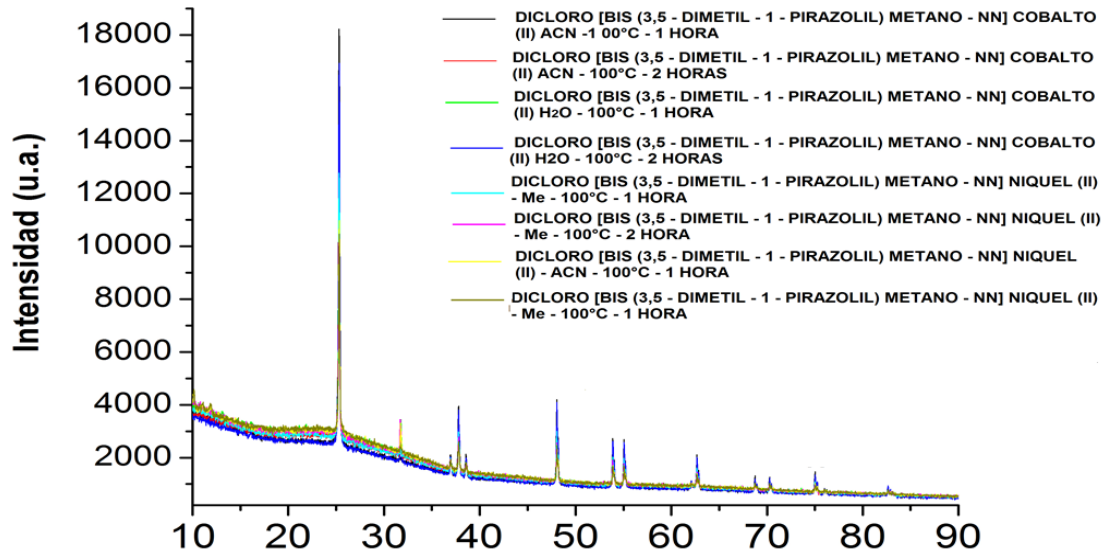
Figura 21. Difractograma del TiO₂.



Fuente: WHITE, Leon, et al. TiO₂ deposition on AZ31 magnesium alloy using plasma electrolytic oxidation. Journal of Nanomaterials, 2013, vol. 2013, p. 11.

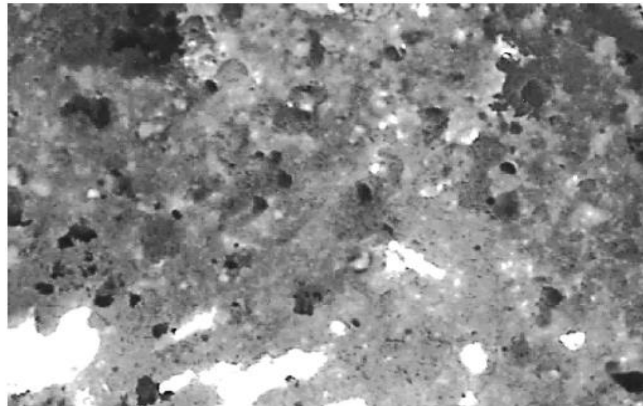
En la Gráfica 7., se observa que la caracterización estructural de las películas de TiO₂ sensibilizadas es similar entre ellas, es decir, que sin importar la modificación se presentan los mismos picos entre difractogramas, estos corresponden a la fase anatasa a los 25°, 37°, 48°, 53°, 55°, 69°, 70° y 75° aproximadamente y los picos a los 36° y 63° pertenecen a la fase rutilo, estos son característicos del TiO₂, por tanto se confirma que la sensibilización es un fenómeno superficial, ya que no se presentan picos diferentes a los TiO₂ como se observa en la Figura 20., por ello no existe modificación estructural.

Gráfica 7. Difractograma películas de TiO₂ sensibilizadas con los complejos de Ni (II) y Co (II).



3.8.2 Caracterización morfológica por Microscopio de Alta Resolución. La caracterización se realiza con un microscopio de alta resolución marca Zeiss con un lente de 10 x/ 0,25, para observar el cambio en la morfología de las películas de TiO₂ sensibilizadas con cada uno de los complejos en comparación con una película sin modificar.

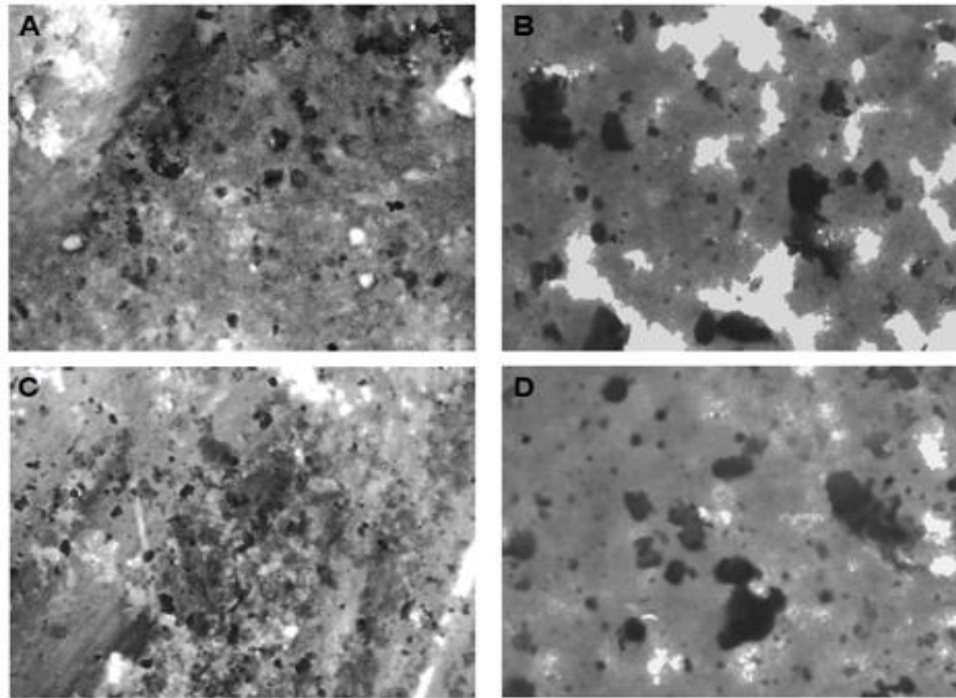
Figura 22. Película de TiO₂ sin sensibilizar.



Se observa que al comparar la Figura 22., con las películas modificadas con C1 a 1 hora de calentamiento mostradas en la Figura 23., no se evidencia una diferencia significativa en la morfología, debido a que no presenta acumulación del complejo en la superficie del semiconductor. En contraste, las películas de C1 a 2 horas

muestran la aglomeración del complejo en los poros del TiO₂ observándose una coloración más oscura respecto a C1- 1h en distintas partes de la película

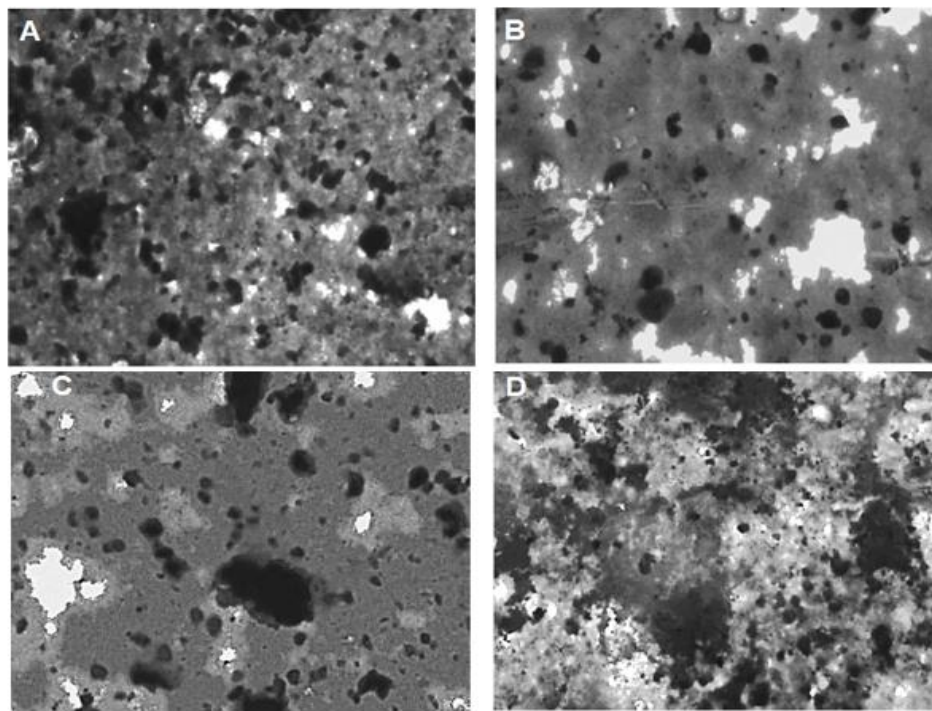
Figura 23. Película de TiO₂ sensibilizadas con el complejo de Ni (II).



A) (C1.M1) **B)** (C1.M2) **C)** (C1.M3) **D)** (C1.M4).

Por otro lado en la Figura 24., se observan las películas sensibilizadas con el complejo de Co (II), que en comparación con la Figura 22 se muestra una acumulación del complejo en las áreas porosas de la superficie del TiO₂, de coloración más tenue en las películas calentadas a 1 hora respecto a las de 2 horas de calentamiento. La distinción en la intensidad del color se debe a la presencia del complejo en la superficie de las películas de TiO₂ modificadas.

Figura 24. Película de TiO₂ sensibilizadas con el complejo de Co (II).



A) (C2.M3) **B)** (C2.M4) **C)** (C2.M5) **D)** (C2.M6)

4. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron los complejos dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II) y dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II) con su respectivo ligando.
- Se obtuvieron unos porcentajes de degradación del 87% de L1.UV y del 26% de L2.UV lo que indica que el protocolo de lavado de vidrios interviene en el proceso de degradación del azul de metileno.
- Se realizó la sensibilización del TiO₂ con complejos metálicos de níquel y cobalto(II), contenidos en ligandos derivados de 1H-pirazol, como lo son el dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II) y el dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II) de los cuales no se obtienen porcentajes de degradación significativos, los máximos porcentajes corresponden al 1% y 10 % respectivamente en presencia de radiación visible y del 1 % y 2% bajo radiación ultravioleta.
- El complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II) y dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II) no presentan actividad fotocatalítica en presencia de luz visible dado a que no superan el máximo porcentaje de degradación alcanzado que corresponde al 26%.
- El porcentaje de degradación alcanzado por la películas sensibilizadas para el complejo dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] níquel (II) es del 1%, para el dicloro [bis (3,5 - dimetil - 1 - pirazolil) metano - NN] cobalto (II) es del 10% bajo luz visible, por tanto si existe influencia del metal de transición en los porcentajes de degradación de azul de metileno.
- Teniendo en cuenta el análisis de resultados el pH es una variable determinante en el proceso de sensibilización, es decir, que la modificación con complejos metálicos se debe realizar a un pH <5 en donde los iones H⁺ generen quimisorción disociativa facilitando y haciendo más estable el anclaje entre el complejo y el semiconductor.
- Según la discusión de resultados el complejo metálico debe tener en su estructura grupos carboxilos o sulfónicos para favorecer el anclaje del mismo a la superficie del TiO₂, gracias al efecto electroestático que presentan dichos grupos al estar cargados negativamente en contraste con la carga positiva en la superficie del semiconductor.

5. RECOMENDACIONES

- Evaluar diferentes temperaturas de calentamiento después de modificar las películas de TiO_2 con los complejos metálicos, teniendo en cuenta la temperatura de estabilidad térmica de los mismos.
- Evaluar diferentes relaciones de complejo metálico–solvente para determinar la influencia de esta variable en el comportamiento del proceso fotocatalítico.
- Evaluar la reacción de adsorción – desorción superficial del colorante y el solvente sobre el TiO_2 por medio de la isoterma de Langmuir, para evidenciar la competencia por los sitios activos del fotocatalizador.
- Evaluar la sensibilización del TiO_2 con complejos como las ftalocianinas, de las cuales se tienen referencias bibliográficas de su aplicación en fotocátalisis heterogénea.
- Evaluar alternativas de deposición del complejo sobre las películas de TiO_2 .
- Se sugiere emplear ligandos que se anclen al TiO_2 de manera polidentada
- Diseñar un complejo metálico que contenga ácidos carboxílicos o fosfóricos similares a los sintetizados para emplearlos en fotocátalisis heterogénea en presencia de luz visible.

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, Saber, et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. En: JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT. vol. 92, no. 3, p. 311-330

ALTOBELLO, Silvano, et al. Sensitization of nanocrystalline TiO₂ with black absorbers based on Os and Ru polypyridine complexes. En: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. vol. 127, no. 44, p. 15342-15343

Apex Instruments Co Pvt. Ltd. Brief Description of the Dip Coating Process. [Electronic(1)]. [Consultado el 11/25/2016]. Disponible en: <http://www.apexicindia.com/technologies/dip-coating-technology/>

BAE, Eunyong, et al. Effects of surface anchoring groups (carboxylate vs phosphonate) in ruthenium- complex-sensitized TiO₂ on visible light reactivity in aqueous suspensions. En: THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. vol. 108, no. 37, p. 14093-14101

BOWMAN, David N., et al. Elucidating band-selective sensitization in iron (II) polypyridine-TiO₂ assemblies. En: INORGANIC CHEMISTRY. vol. 52, no. 15, p. 8621-8628

BREWER SCIENCE, Inc. PROCESSING THEORIES. Spin Coat. . [Electronic(1)]. [Consultado el 11/17/2016]. Disponible en: <http://www.brewerscience.com/processing-theories/spin-coat/>

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

CAMPUZANO, José Rafael Irigoyen; Vázquez, Felipe de Jesús Silerio y NÁJERA, José Bernardo Proal. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: UNA BREVE INTRODUCCIÓN. En: ÍNDICE. p. 8

CASTELLANOS, Jair. Estudio Del Efecto De Ligandos N-Heterociclicos Insaturados En La Oxo-Transferencia Fotoinducida Por Complejos Del Tipo MoO₂Cl₂Ln/TiO₂. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander, 2011.

CASTILLO, Keshia F., et al. Metal Complex Derivatives of Azole: a Study on Their Synthesis, Characterization, and Antibacterial and Antifungal Activities. En: JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY. vol. 27, no. 12, p. 2334-2347.

CHATTERJEE, Debabrata y DASGUPTA, Shimanti. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. En: JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY C: PHOTOCHEMIST

CHEEMA, Hammad, et al. Monodentate pyrazole as a replacement of labile NCS for Ru (II) photosensitizers: Minimum electron injection free energy for dye-sensitized solar cells. En: DYES AND PIGMENTS. vol. 120, p. 93-98

DÍAZ, Nieves Abril, et al. 8. Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. En: SF [HTTP://www.UCO.es/dptos/bioquimicabiolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%](http://www.UCO.es/dptos/bioquimicabiolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%)

DIFFEY, Brian L. Sources and measurement of ultraviolet radiation. En: METHODS. vol. 28, no. 1, p. 4-13

FOX, Marye Anne. Organic heterogeneous photocatalysis: chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors. En: ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH. vol. 16, no. 9, p. 314-321.

FIGGIS, Brian N. Ligand field theory. Comprehensive Coordination Chemistry, 1987, vol. 1, p. 213-279.

GRANADOS, Gilma. Degradación Fotocatalítica Del Fenol Con TiO₂ & TiO₂/pt Sensibilizadas Con Ftalocianinas Metálicas. 2004.

HARRIS, Daniel C. Análisis Químico Cuantitativo. Reverté, 2006.

HERNÁNDEZ, Herman. Capítulo Uno. Complejos De Coordinación. [Electronic(1)]. [Consultado el 03/16/2016]. Disponible en: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lqf/herman_h_e/capitulo1.pdf

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

HUANG, 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. vol. 187, p. 59-66

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

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

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

KREBS, Frederick. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. En: Solar Energy Materials & Solar Cells. Dinamarca. 2009, Vol. 93. p. 394-412.

LEGUIZAMÓN, Juliana, et al. Fotosensibilización de tio₂ con un colorante comercial para fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua tio₂ photosensibilization with a commercial dye for photodegradation of organic water pollutants. en: revista udc a actualidad & divulgación científica. vol. 13, no. 2, p. 185-190.

KALYANASUNDARAM, K. y GRÄTZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. vol. 177, no. 1, p. 347-414

KUSAMA, Hitoshi; ARAKAWA, Hironori. Influence of pyrazole derivatives in I-/I³⁺-redox electrolyte solution on Ru(II)-dye-sensitized TiO₂ solar cell performance. Solar energy materials and solar cells, 2005, vol. 85, no 3, p. 333-344.

LIU,Min; LI,Hongmei y WANG,Wenjing. Defective TiO 2 with oxygen vacancy and nanocluster modification for efficient visible light environment remediation. En: CATALYSIS TODAY.

LÓPEZ,A. En: COMPORTAMIENTO FRENTE a CORROSIÓN y DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS DE SÍLICE SOL-GEL SOBRE MATERIAL COMPUESTO AL-SiC.

LÓPEZ GONZÁLEZ,Ana Patricia. Evaluación de extractos de cuatro especies de plantas y sus compuestos orgánicos sobre la mortalidad de Radopholus similis en condiciones In Vitro.

MACHURA,B., et al. Thiocyanate manganese (II) and cobalt (II) complexes of bis (pyrazol-1-yl) methane and bis (3, 5-dimethylpyrazol-1-yl) methane—Syntheses, spectroscopic characterization, X-ray structure and magnetic properties. En: POLYHEDRON. vol. 56, p. 189-199.

Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK]. Nickel:Electronegativity. [Electronic(1)]. [Consultado el 01/252017]. Disponible en: <https://www.webelements.com/nickel/electronegativity.html>

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

MILLER, James N. Miller, et al. Estadística y quimiometría para química analítica. 2002.

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

NICHOLLS,D. y WARBURTON,BA. Nickel (II) complexes of pyrazole and substituted pyrazoles. En: JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY. vol. 32, no. 12, p. 3871-3874

NINAN, Óscar y SANTIAGO, Julio. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPLEJO OLIGOMÉRICO DE 1, 1'-BIS (OCTADECIL)-2, 2'-BIBENCIMIDAZOL Y COBALTO (II). En: REVISTA PERUANA DE QUÍMICA e INGENIERÍA QUÍMICA. vol. 10, no. 1, p. 17-23

NISHIDA, Yuzo y KIDA, Sigeo. Splitting of d-orbitals in square planar complexes of copper (II), nickel (II) and cobalt (II). En: COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS. vol. 27, no. 3, p. 275-298

PEDRAZA, Julio. Estudio De La Sensibilización Del Dióxido De Titanio Con Tetrasulfoftalocianinas Metálicas (TiO₂-TSPcM, M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) En La Oxidación Fotocatalítica De Ciclohexeno. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander, 2005

PEDRERO MARÍN, Rosario. Compuestos de coordinación derivados de pirazol, 3, 5-dimetilpirazol y 2- tiazolina e iones de metales del bloque d.

PELAEZ, Miguel, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. En: APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. vol. 125, p. 331-349. RY REVIEWS. vol. 6, no. 2, p. 186-20

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

REEDIJK, Jan; VERBIEST, Jan. Coordination compounds derived from transition metal salts and bis (3, 5-dimethylpyrazolyl) methane. Transition Metal Chemistry, 1979, vol. 4, no 4, p. 239-243.

RANJIT, Koodali T., et al. Iron (III) phthalocyanine-modified titanium dioxide: A novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of organic pollutants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, no 47, p. 9397-9403.

SADHU, Mehul H.; SOLANKI, Ankita y KUMAR, Sujit Baran. Mixed ligand complexes of copper (II), cobalt (II), nickel (II) and zinc (II) with thiocyanate and pyrazole based

tetradentate ligand: Syntheses, characterizations and structures. En: POLYHEDRON. vol. 100, p. 206-214.

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

SDI Company Ltd. WHAT IS THE DIP COATER (Dip Coating Equipment)? [Electronic(1)]. [Consultado el 11/162016]. Disponible en: <http://www.sdicompany.com/en/device/device2.php>

SIVAKUMAR, Radhakrishnan; MARCELIS, Antonius TM; ANANDAN, Sambandam. Synthesis and characterization of novel heteroleptic ruthenium sensitizer for nanocrystalline dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, vol. 208, no 2, p. 154-158.

SOSA,Matha. Quimica De Los Compuestos De Coordinación. [Electronic(1)]. [Consultado el 03/ 21/2016]Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Complejosysunomenclatura_13378.pdf

STAPLETON,A. E. Ultraviolet Radiation and Plants: Burning Questions. En: THE PLANT CELL. Nov.vol. 4, no. 11, p. 1353-1358

STUART, Barbara. Infrared spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc., 2005.

Universidad de Alcalá. Espectroscopías Electrónicas. [Electronic(1)]. [Consultado el Enero/232017]. Disponible en: http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_3.pdf

WANG,Jian Long y XU,Le Jin. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. En: CRITICAL REVIEWS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. vol. 42, no. 3, p. 251-325

WANG,Zhiyu, et al. Hydrothermal in situ preparation of the copper phthalocyanine tetrasulfonate modified titanium dioxide photocatalyst. En: COLLOIDS AND

SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS. vol. 289, no. 1, p. 207-211

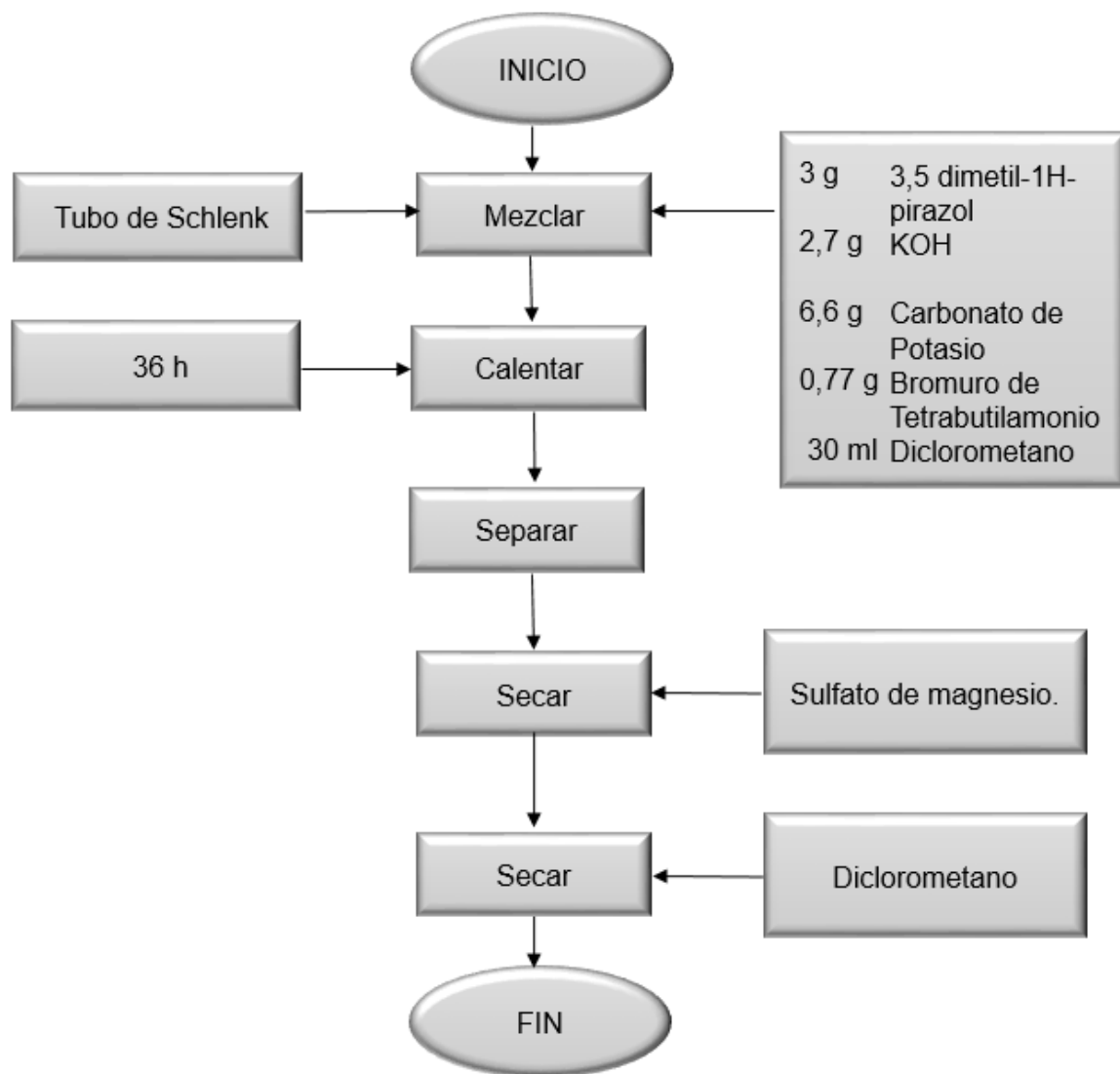
WHITE, Leon, et al. TiO₂ deposition on AZ31 magnesium alloy using plasma electrolytic oxidation. Journal of Nanomaterials, 2013, vol. 2013, p. 11.

ZHAO, Jincai; CHEN, Chuncheng y MA, Wanhong. Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. En: TOPICS IN CATALYSIS. vol. 35, no. 3-4, p. 269-278

ANEXOS

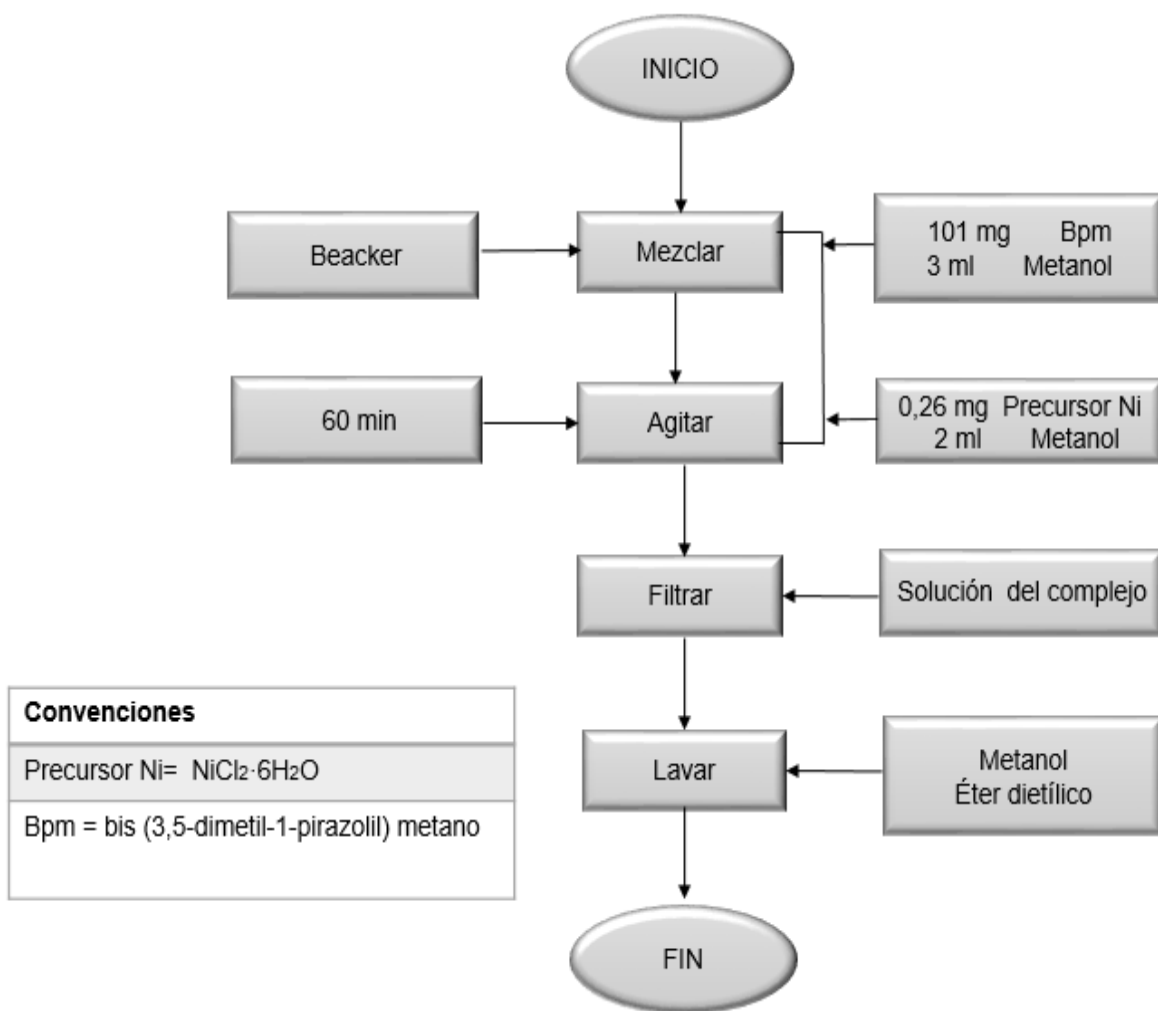
ANEXO A.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA SÍNTESIS DEL LIGANDO BIS (3,5 - DIMETIL-1-PIRAZOLIL) METANO.



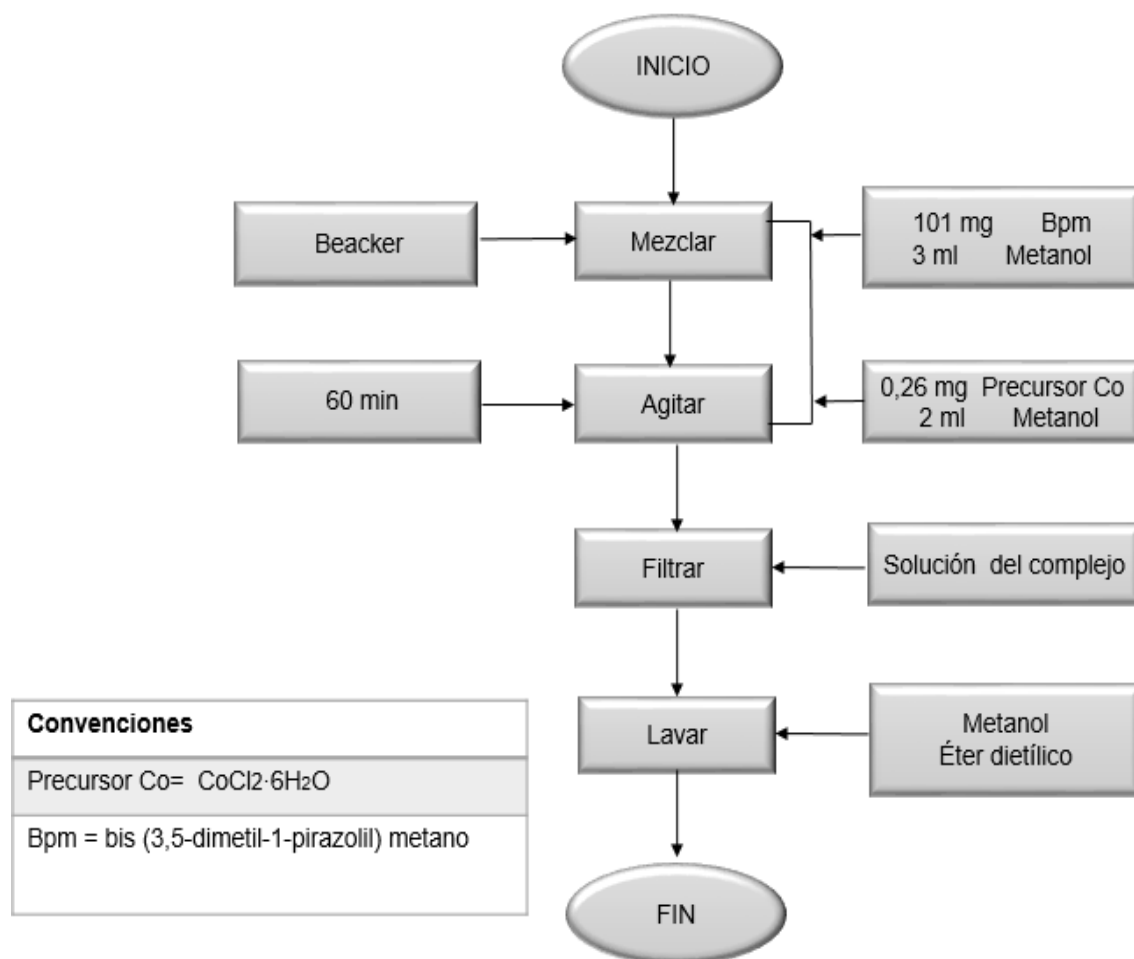
ANEXO B.

PROCEDIMIENTO DE LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO DICLORO [BIS (3,5 - DIMETIL-1-PIRAZOLIL) METANO-NN] NÍQUEL (II).



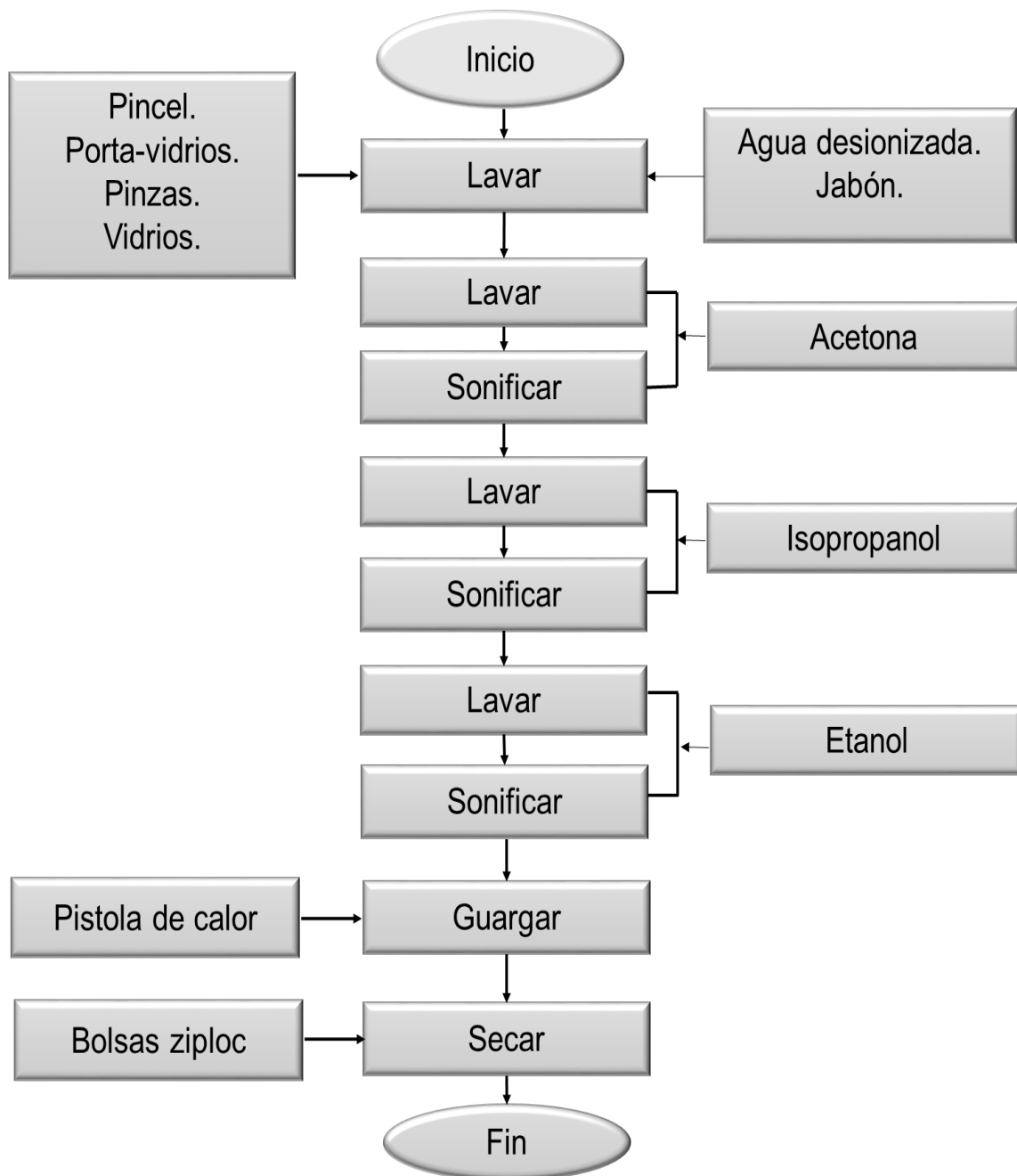
ANEXO C.

PROCEDIMIENTO DE LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO DICLORO [BIS (3,5 - DIMETIL-1-PIRAZOLIL) METANO-NN] COBALTO (II).



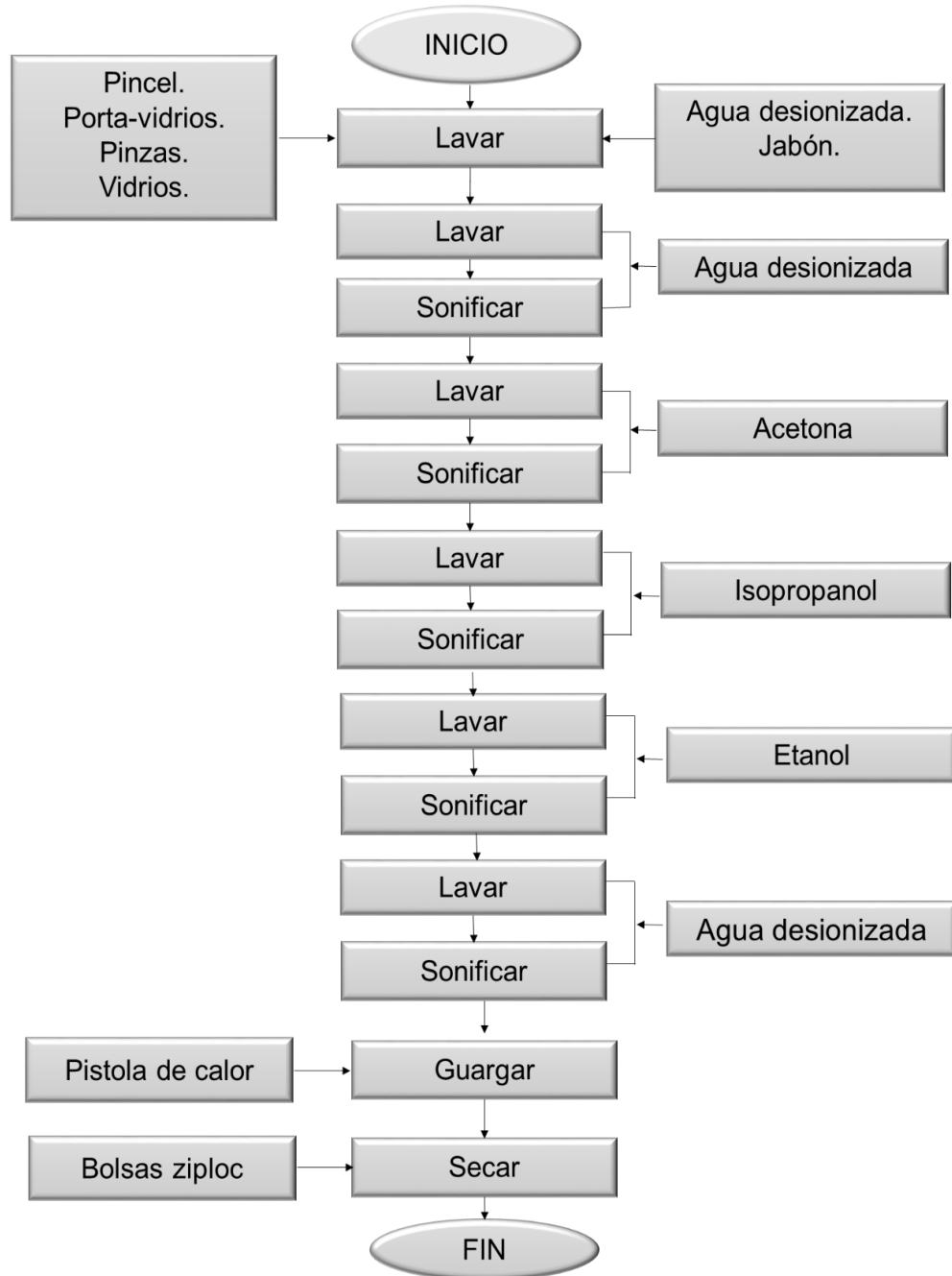
ANEXO D.

PROTOCOLO 1 DE LAVADO DE VIDRIOS.



ANEXO E.

PROTOCOLO 2 DE LAVADO DE VIDRIOS.



ANEXO F.

FICHA TÉCNICA DE TiO₂ HOMBITAN AFDC

Product Information
HOMBITAN AFDC

**Cosmetics
Pharmaceuticals
Food**

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

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

AFDC

Typical Properties

▶ Appearance		white powder
▶ Oil absorption [g/100 g] pigment	approx.	19
▶ Specific surface area [m ² /g]	approx.	10
▶ Crystal size [nm]	approx.	170
Prior to surface treatment		
▶ Titanium dioxide [%]	min	99.0
▶ Moisture when packed [%]	max	0.5
▶ Loss on ignition [%]	max	0.5
▶ Water soluble substances [%]	max	0.25
▶ Acid soluble substances [%]	max	0.5
▶ pH		6-9
▶ Bulk density [g/m ³]	approx.	0.6

Product Information HOMBITAN AFDC

Safety Precautions

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

Classification

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

Regulatory Status of AFDC

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

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

Purity

HCl-soluble:

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

Total:

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

Microbiological Purity:

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

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

03.03/9.01.09 e

Great Solutions with Small Particles

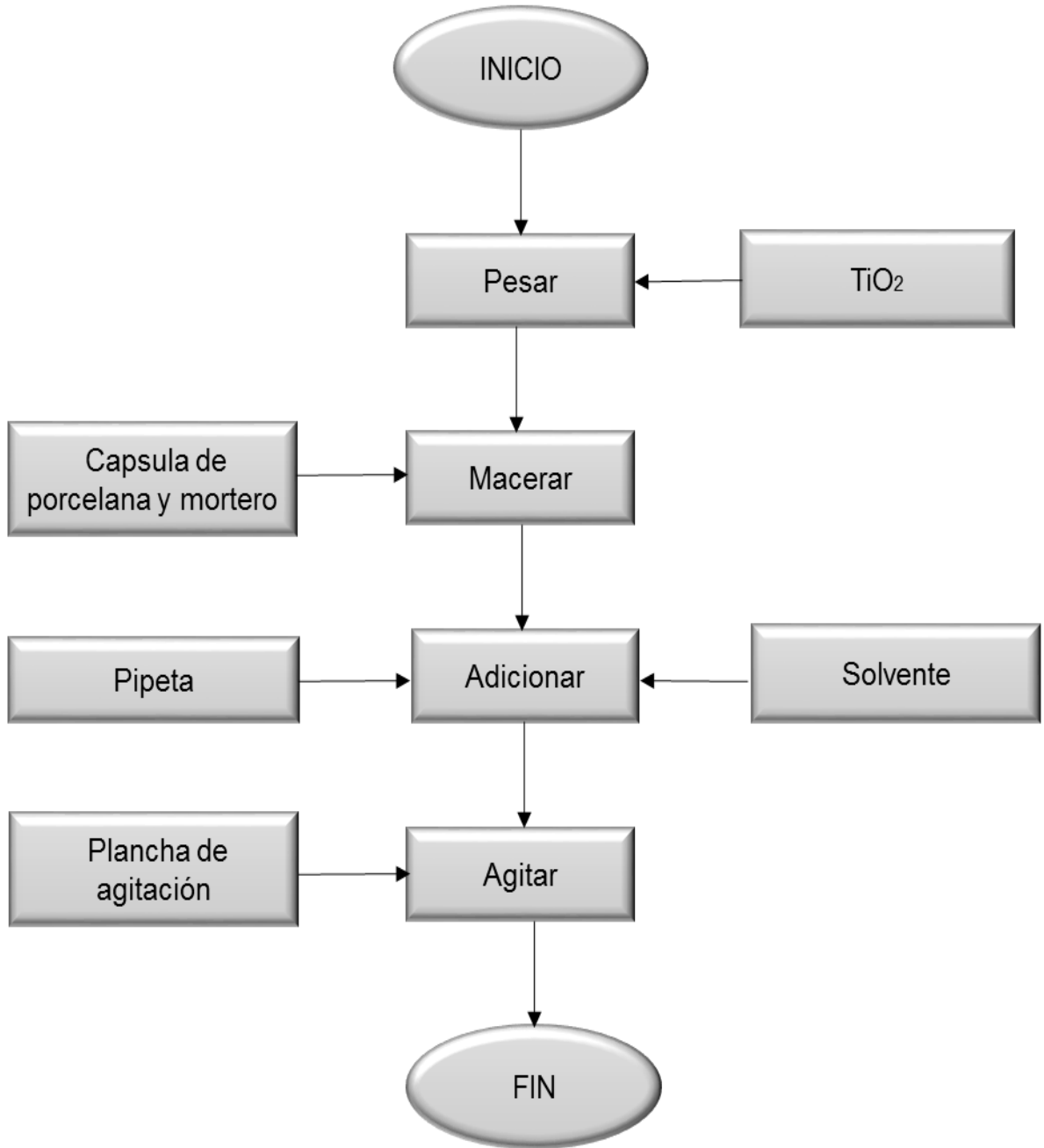


Sachtleben Group
A company of **ROCKWOOD** Holdings, Inc.
P.O. Box 17 04 54 • D-47184 Duisburg/Germany
E-Mail: info@sachtleben.de • www.sachtleben.com

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

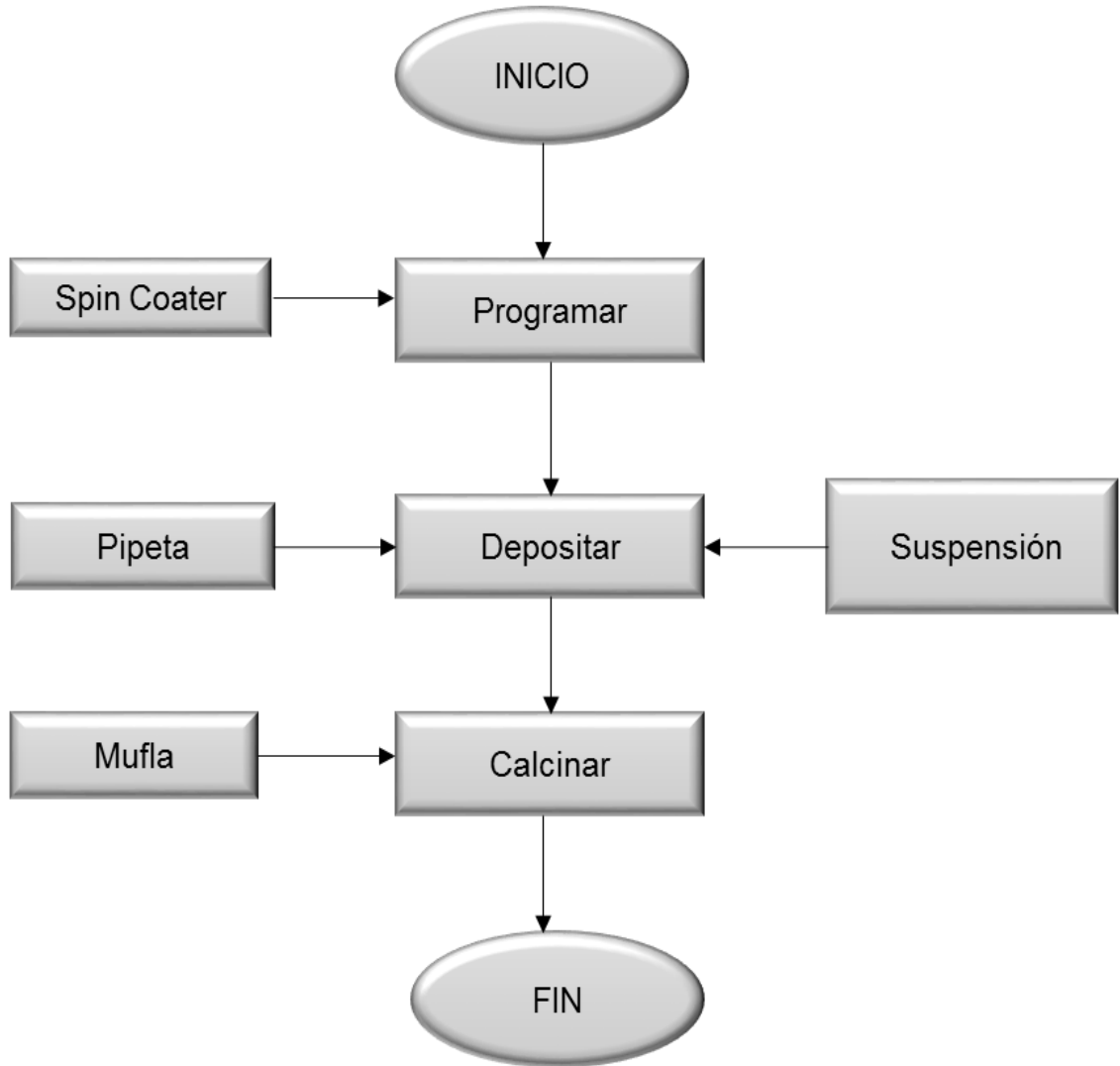
ANEXO G.

PROCEDIMIENTO ELABORACIÓN DE SUSPENSIÓN DE TiO₂.



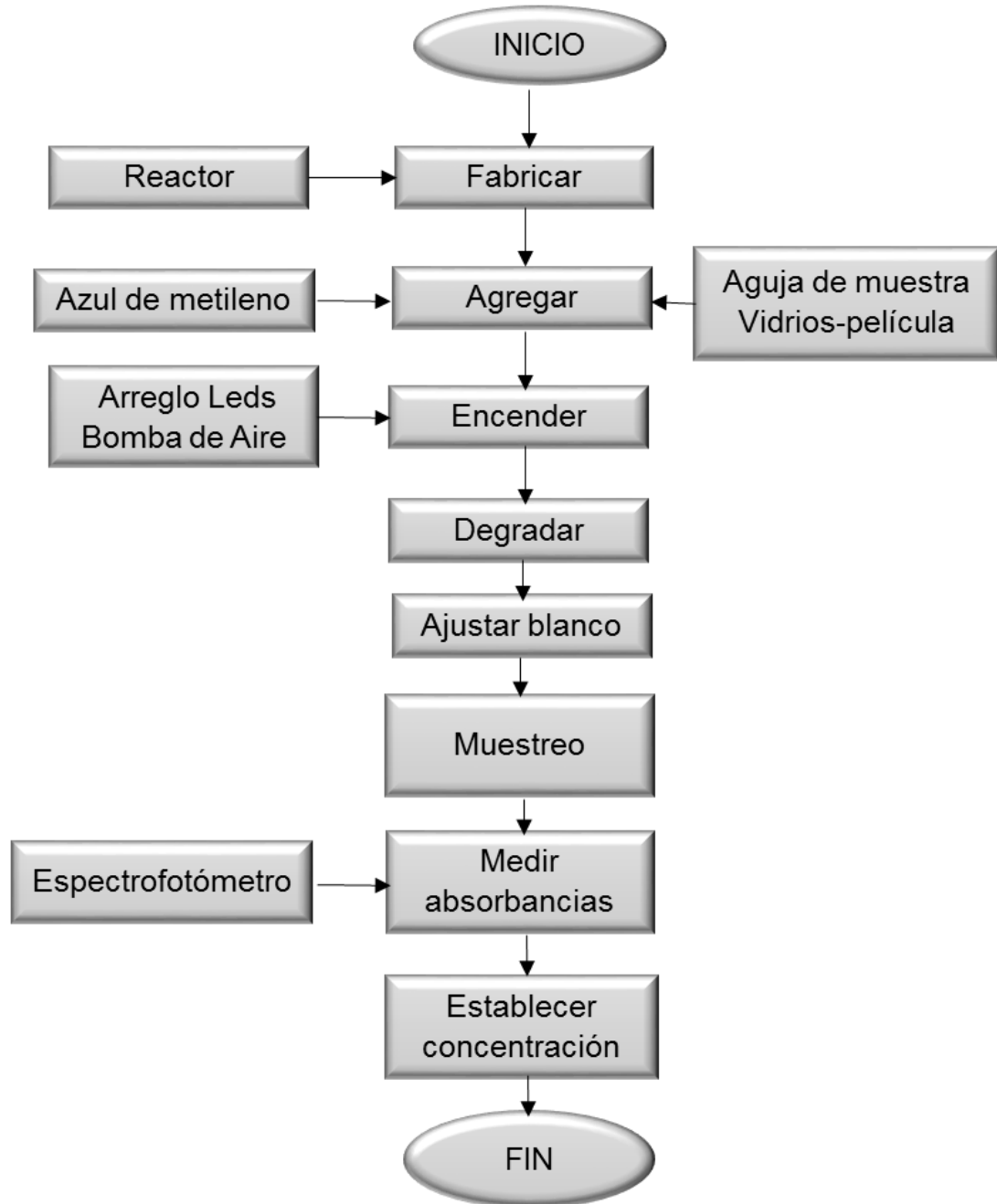
ANEXO H.

PROTOCOLO DEPOSICIÓN POR MÉTODO SPIN COATING.



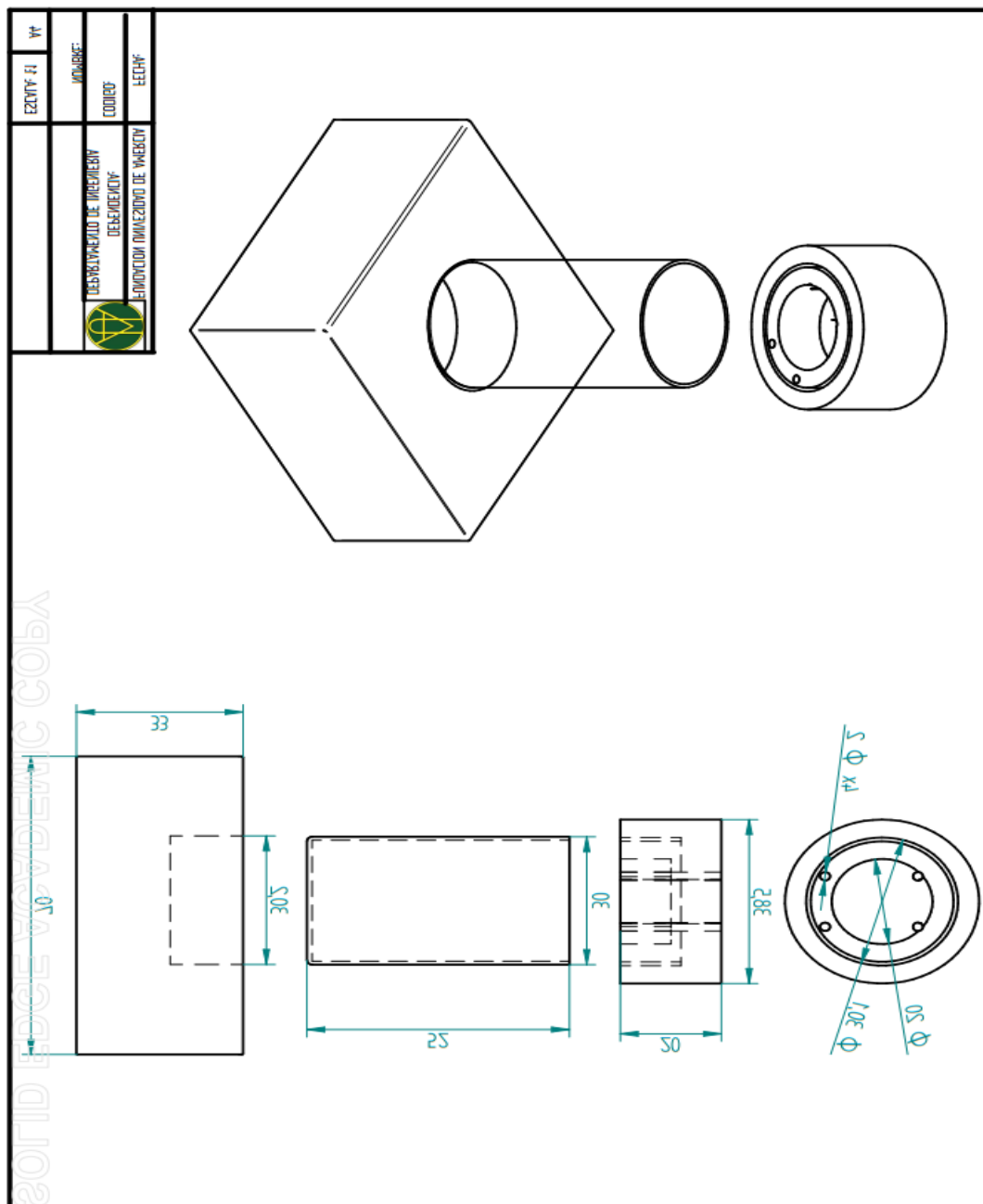
ANEXO I.

DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.



ANEXO J.

PLANO DEL FOTORREACTOR



ANEXO K.

CÁLCULOS DEL LIMITE DE CONFIABILIDAD.

Datos iniciales.

Tiempo (min)	Absorbancia	ppm (xi)
10	1,72	7,748046
20	1,721	7,7526437
30	1,717	7,7342529
40	1,721	7,7526437
50	1,716	7,7296552
60	1,718	7,7388506
70	1,722	7,7572414
80	1,718	7,7388506
90	1,723	7,7618391
100	1,725	7,7710345
110	1,718	7,7388506
120	1,714	7,7204598
130	1,724	7,7664368

Se procede a calcular la media (\bar{x}) de los datos.

$$\bar{X} = \frac{\sum xi}{n}$$

$$\bar{x} = 7,747 \text{ ppm}$$

Se continúa con el cálculo de la desviación estándar (s), los datos obtenidos se observan a continuación.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
0,001061	1,13E-06
0,0056587	3,20E-05
-0,012732	1,62E-04
0,0056587	3,20E-05
-0,01733	3,00E-04
-0,008134	6,62E-05
0,0102564	1,05E-04
-0,008134	6,62E-05
0,0148541	2,21E-04
0,0240495	5,78E-04
-0,008134	6,62E-05
-0,026525	7,04E-04
0,0194518	3,78E-04
$\Sigma(x_i - \bar{x})^2$	2,26E-04

Con los datos anteriores se calculó la desviación estándar.


$$s = 0,01503 \text{ ppm}$$

Teniendo en cuenta que se seleccionó el intervalo de confianza al 95% de la media y que con esto z es 1,96 se aplica la siguiente ecuación.

$$\bar{x} \pm z * s / \sqrt{n}$$

$$z * s / \sqrt{n} = 0,008$$

Obteniéndose así los valores de la tabla 7.


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

**AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL
LUMIERES**




Nosotras JULIE ANDREA BOGOYA MORENO Y DANIELA PRIETO VELOZA en calidad de titular(es) de la obra SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL Y COBALTO(II), CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 1H-PIRAZOL PARA LA SENSIBILIZACIÓN DE TIO₂ Y SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO LUZ VISIBLE , elaborada en el año 2016 , autorizamos al Sistema de Bibliotecas de la Fundación Universidad América para que incluya una copia, indexe y divulgue en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres, la obra mencionada con el fin de facilitar los procesos de visibilidad e impacto de la misma, conforme a los derechos patrimoniales que me(nos) corresponde(n) y que incluyen: la reproducción, comunicación pública, distribución al público, transformación, en conformidad con la normatividad vigente sobre derechos de autor y derechos conexos (Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, entre otras).

Al respecto como Autor(es) manifestamos conocer que:

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

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

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

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

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

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

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

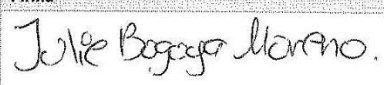
AUTORIZO (AUTORIZAMOS)	SI	NO
La consulta física (sólo en las instalaciones de la Biblioteca) del CD-ROM y/o Impreso	X	
La reproducción por cualquier formato conocido o por conocer para efectos de preservación		X

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

Para constancia se firma el presente documento en Bogotá, a los 27 días del mes de Febrero del año 2017.

LOS AUTORES:

Autor 1

Nombres	Apellidos
JULIE ANDREA	BOGOYA MORENO
Documento de identificación No	Firma
1'016.073.275 de Bogotá	

Autor 2

Nombres	Apellidos
DANIELA	PRIETO VELOZA
Documento de identificación No	Firma
1'024.557.342 de Bogotá	