

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS NÍQUEL Y COBALTO (II),
CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 3,5-DIMETILPIRAZOL PARA LA
SENSIBILIZACIÓN DE TiO_2 Y SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA UTILIZANDO LUZ VISIBLE

GINA PAOLA ROCHA ARANGUREN
DIANA MARCELA SAAVEDRA MORALES

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

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS NÍQUEL Y COBALTO (II),
CONTENIDOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE 3,5-DIMETILPIRAZOL PARA LA
SENSIBILIZACIÓN DE TiO_2 Y SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA UTILIZANDO LUZ VISIBLE

GINA PAOLA ROCHA ARANGUREN
DIANA MARCELA SAAVEDRA MORALES

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

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 Investigaciones)

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. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Juan Carlos Posada García-Peña

Vicerrectoría Académica y de Postgrados

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas

Secretario General

Dr. Juan Carlos Posada García - Peña

Decano Facultad de Ingeniería

Dr. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director de Investigaciones

Ing. Armando Fernández Cárdenas

Director Programa Ingeniería Química

Dr. 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.

Primero doy gracias a Dios por bendecirme con una hermosa familia y con tan maravillosa profesión; por guiarme día a día en mis decisiones, por la fortaleza y sabiduría para emprender y culminar tan importante etapa en mi vida.

Dedico este logro a mis padres que me brindaron todo su esfuerzo, dedicación, apoyo y amor, manteniéndome llena de fe y depositando su confianza en mí durante este hermoso proceso. A mi hermana quien siempre me irradia alegría, motivación y en arduas situaciones me llevo a conocer el camino menos complicado. A mi amor quien me infundo la calma, la paciencia, la constancia y el amor por lo que emprendía.

Gina P. Rocha Aranguren

Doy gracias a Dios por todas las oportunidades que me ha brindado, por bendecirme con una familia tan maravillosa y por ser mi guía en este proceso que hoy culmina.

A mis padres por ser mi ejemplo a seguir tanto a nivel personal como profesional, por todo el amor, apoyo, confianza y esfuerzo que me brindaron para que cumpla este sueño. A mi hermana por ser mi compañera de vida, mi amiga y confidente, por su confianza, su fe en mí y por impulsarme a cumplir mis metas.

Diana M. Saavedra Morales

AGRADECIMIENTOS

Principalmente agradezco a Dios por ser mi guía, mi fuerza y mi luz durante toda mi vida; porque gracias a Él logré culminar esta meta en mi camino profesional.

A nuestro director, el Dr. Sc. Cesar Augusto Quiñones Segura por ser esa persona quien siempre estuvo ahí llenándonos de valor, de fuerza, de impulso y de ambiciones por aprender, por nutrirnos de tan valiosa información, por anhelar y escalar un peldaño más a nivel profesional y personal.

Al profesor Andrés Loaiza, quien fue esa persona especial, que nos brindó las herramientas y el apoyo incondicional para el desarrollo de este proyecto, igualmente por su disposición y experiencia en este proceso. Al profesor John Hurtado, quien con su total apoyo y contribución al desarrollo de este proyecto fue posible culminarlo.

Especialmente a mis padres Martha Elena Aranguren y Luis Darío Rocha, quienes con su infinito amor, esmero, dedicación y apoyo culminó este proceso tan hermoso; eternas gracias por su gran esfuerzo que ahora será recompensado, por formarme con excelentes principios y valores; a mi hermana Laura Daniela, quien siempre me acompañó en los momentos que más la necesitaba, me brindó su total comprensión, ánimo y consejos para no rendirme y seguir aún con más fuerzas y alegría.

A mi abuela Teo que con todo su amor y ternura, siempre estuvo pendiente de mí y de mis labores, apoyándome en todo momento como lo que es, mi segunda mamá. A mis tías Luz Marina y Betty Aranguren, quienes me llenaban de vigor, ánimo y fuerza; por sus consejos que con amor siempre me compartían.

A mi amor, Andrés Ayala, quien estuvo conmigo en todas las situaciones durante la carrera, desde las más complicadas y arduas situaciones hasta las de felicidad, éxito y alegría. Por sus equilibrados consejos y por su eterna ternura; porque además de ser mi compañero, aprendí grandes valores como persona y a realizar cada actividad con todo el amor y dedicación.

A mi amiga y compañera de tesis, Diana Saavedra, quien, en el momento menos pensado, se convirtió en una gran amiga; gracias porque llegaste hacer un gran complemento en afrontar este proceso, porque gracias al empeño y dedicación logramos con éxito alcanzar la meta.

Agradezco a todos los amigos y compañeros con los que compartí durante toda la carrera, fueron de gran apoyo y motivación para continuar, a mis amigos de toda la carrera Camilo Cartagena, Brian Malo, Angie Lozano, Lina Bayona y Karen Rodríguez; de todos ustedes me llevo grandes cosas en mi corazón, porque siempre encajamos en todos los ámbitos y siempre fuimos un gran equipo de trabajo y de amigos.

Al grupo de investigación de materiales Fotoactivos, que se convirtió en un segundo hogar, donde compartí con tantas personas asombrosas y aprendí de cada una de ellas. Me acople a trabajar en grupo y a luchar constantemente para cada día buscar y alcanzar la excelencia.

A mis amigas Daniela Prieto y Julie Bogoya; con quienes compartimos desde los sentimientos más tristes a los más emocionantes y locos tanto en ambiente laboral como el externo; a todos nuestros grandes compañeros Felipe Aponte, Cristian Rivera, Felipe Pinto, Jenny Buitrago, Lina Naisa, Katherine Moreno, Karen Rodríguez, Andrés Cortés, Jaime Callejas y Marcela Benavides; quienes fueron parte fundamental en esta última etapa.

Finalmente, a la vida por haberme permitido llenar de diversos conocimientos y experiencias en la universidad; por conocer personas tan especiales que me brindaron de su ayuda, su compañía, su amistad y talento hasta el último escalón para alcanzar tan anhelado logro.

Gina Paola Rocha Aranguren.

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director, Dr. Sc. César Augusto Quiñones Segura por su ayuda y conocimientos sin los cuales no hubiese sido posible realizar este proyecto. Por darme la oportunidad de pertenecer a este grupo de investigación, por hacerme crecer como persona y por todas sus lecciones que me servirán a lo largo de mi vida profesional.

Al profesor Andrés Loaiza por su dedicación y su apoyo incondicional, por compartir con nosotras su conocimiento y por brindarnos las herramientas necesarias para el desarrollo de esta investigación. Al profesor John Hurtado por su apoyo y colaboración en el desarrollo de este proyecto.

A mis padres, Yolanda Isabel Morales y Leonel Saavedra por sus consejos, sus esfuerzos y sacrificios para que nunca nos falte nada. Por enseñarme a enfrentar la vida con seguridad y alegría, por su apoyo incondicional en cada una de mis decisiones y por enseñarme que cuando se quiere algo hay que luchar hasta conseguirlo. Les agradezco por haberme apoyado en los momentos en que más los he necesitado, por soportar mi carácter, pero especialmente por todo el amor que siempre me han dado.

A mi hermana, Daniela por escucharme y aconsejarme, por estar presente en cada uno de los momentos más importantes de mi vida, por creer en mí y llenarme de momentos de alegría. Gracias por acompañarme en mis logros y fracasos, por celebrar mis triunfos, jamás juzgarme por mis errores y por todas las noches en que te desvelaste conmigo a lo largo de esta carrera.

A mi primo Andrés y a mi tía Rubi por toda su ayuda, gracias a ustedes hoy se hace posible que cumpla este sueño. A mis abuelos por todas sus oraciones y por compartir conmigo sus experiencias.

A mi compañera Gina por asumir este reto conmigo, gracias por tu paciencia, por aguantarte mis cambios de humor y por enseñarme que en el momento menos esperado se puede forjar una gran amistad. Te agradezco por todos los momentos en los que me hiciste llorar de risa, por ayudar a que esta investigación se culminara con éxito y por ser una excelente amiga.

A Jeral, Cami, Dianita, Yami y Pau por ser como mis hermanas, gracias por acompañarme a lo largo de mi vida, por su apoyo incondicional, por permitirme compartir con ustedes tantas experiencias y por hacer que a pesar de los años esta amistad siga intacta.

Agradezco infinitamente a mis amigos Liz, Aleja, Aleja Q, Alejo, Leo, Iván y Nico por estar presentes a lo largo de esta carrera, por su ayuda, sus consejos, sus palabras de ánimo y por brindarme esta gran amistad.

Al Grupo de Materiales Fotoactivos por enseñarme a trabajar en equipo para conseguir un objetivo común, por permitirme conocer personas tan distintas y maravillosas. Le agradezco especialmente a Dani y Julie por vivir esta experiencia con nosotras, por convertirse en unas amigas irremplazables y a mis compañeros Felipe A, Katherine M, Andrés A, Felipe P, Jaime C, Cristian R, Jenny B, Marcela B, Lina N, Andrés C y Karen R por todo su apoyo y colaboración en la realización de este proyecto.

De igual forma agradezco a todas las personas que han estado presentes a lo largo de estos 5 años, compartiendo conmigo sus conocimientos, experiencias, alegrías y tristezas. Gracias a su apoyo hoy culmino este peldaño más en mi vida profesional.

Diana Marcela Saavedra Morales.

CONTENIDO

| | pág. |
|--|------|
| INTRODUCCIÓN | 23 |
| OBJETIVOS | 24 |
| RESUMEN | 25 |
| 1. FUNDAMENTO TEÓRICO | 26 |
| 1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA | 26 |
| 1.1.1 Fotocatálisis | 26 |
| 1.2 DIÓXIDO DE TITANIO | 28 |
| 1.2.1 Sensibilización del TiO ₂ | 29 |
| 1.3 FOTOCATALIZADOR | 30 |
| 1.3.1 Complejos metálicos | 30 |
| 1.3.2 Ligando | 30 |
| 1.4 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR SPIN COATING | 32 |
| 1.5 MEDICIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN | 33 |
| 1.5.1 Espectrofotometría | 34 |
| 1.5.2 Ley de Lambert-Beer | 34 |
| 1.5.3 Curva de calibración | 34 |
| 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 36 |
| 2.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS | 36 |
| 2.1.1 Preparación del ligando 3,5-dimetilpirazol | 36 |
| 2.1.2 Preparación de [Co-bis(N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂] | 36 |
| 2.1.3 Preparación de [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS) ₂] | 37 |
| 2.2 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS | 38 |
| 2.2.1 Acondicionamiento del sustrato | 38 |
| 2.2.2 Procedimiento para la formulación de la suspensión | 39 |
| 2.2.3 Deposición por <i>Spin Coating</i> | 40 |
| 2.3 SENSIBILIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS | 41 |
| 2.3.1 Método <i>Dip Coating</i> | 41 |
| 2.3.2 Solventes modificantes | 42 |
| 2.4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA | 43 |
| 2.4.1 Curva de calibración | 43 |
| 2.4.2 Degradación del azul de metileno | 44 |
| 2.4.3 Caracterización de las películas | 46 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 47 |
| 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS | 47 |
| 3.1.1 Caracterización del complejo [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂] | 47 |
| 3.1.2 Caracterización del complejo [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS) ₂] | 47 |
| 3.2 PARÁMETROS DE EVALUACIÓN A LAS PELÍCULAS | 48 |
| 3.3 PELÍCULAS ELABORADAS POR <i>SPIN COATING</i> | 50 |

| | |
|---|----|
| 3.3.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica | 50 |
| 3.4 PELÍCULAS MODIFICADAS POR <i>DIP COATING</i> | 52 |
| 3.4.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica | 53 |
| 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS SENSIBILIZADAS | 60 |
| 3.5.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA | 60 |
| 3.5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) | 64 |
| 4. CONCLUSIONES | 68 |
| 5. RECOMENDACIONES | 69 |
| BIBLIOGRAFÍA | 70 |
| ANEXOS | 76 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|---|------|
| Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis heterogénea del TiO ₂ . | 27 |
| Figura 2. Transferencia de electrones en el TiO ₂ sensibilizado. | 30 |
| Figura 3. Estructura electrónica del ligando. | 31 |
| Figura 4. Formas de coordinación del pirazol. | 32 |
| Figura 5. Etapas del método Spin Coating. | 33 |
| Figura 6. Estructura del [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂]. | 37 |
| Figura 7. Compuesto [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂]. | 37 |
| Figura 8. Estructura del [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS) ₂]. | 38 |
| Figura 9. Compuesto [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS) ₂]. | 38 |
| Figura 10. Equipo Spin Coater. | 41 |
| Figura 11. Etapas del proceso de Dip Coating. | 42 |
| Figura 12. Representación del fotorreactor. | 45 |
| Figura 13. Pruebas de adherencia a películas de TiO ₂ con variación de la limpieza de sustrato. | 49 |
| Figura 14. Pruebas de adherencia a películas de TiO ₂ con variación de la temperatura de calcinación. | 49 |
| Figura 15. Películas modificadas con [Co-bis(N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂]. | 52 |
| Figura 16. Películas modificadas con [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(NCS) ₂] | 53 |
| Figura 17. Películas de TiO ₂ calcinada a 550 °C. | 60 |
| Figura 18. Películas de TiO ₂ calcinada a 600 °C. | 61 |
| Figura 19. Películas de TiO ₂ calcinada a 650 °C. | 62 |
| Figura 20. Películas de TiO ₂ con C1.M1, C1.M2, C1.M3, C1.M4 | 63 |
| Figura 21. Películas de TiO ₂ con C2.M5, C2.M6, C2.M7, C2.M8 | 64 |
| Figura 22. Patrones de difracción de rayos X de muestras de TiO ₂ . | 65 |
| Figura 23. Difractograma de las películas de TiO ₂ modificadas con [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂]. | 66 |
| Figura 24. Difractograma de las películas de TiO ₂ modificadas con [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS) ₂]. | 67 |

LISTA DE ECUACIONES

| | pág. |
|---|-------------|
| Ecuación 1. Ley de Lambert-Beer | 34 |
| Ecuación 2. Espesor del proceso de Dip Coating | 42 |
| Ecuación 3. Ecuación de disoluciones | 44 |
| Ecuación 4. Porcentaje de degradación | 44 |

LISTA DE GRÁFICAS

| | pág. |
|--|------|
| Gráfica 1. Curva de calibración del azul de metileno. | 44 |
| Gráfica 2. Degradación de AM para películas con protocolo de limpieza de sustrato 1 y 2. | 50 |
| Gráfica 3. Degradación de AM para películas con variación de temperaturas. | 51 |
| Gráfica 4. Degradación de AM para películas de [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂] en radiación UV. | 54 |
| Gráfica 5. Degradación de AM para películas de [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂] en luz Visible. | 55 |
| Gráfica 6. Degradación de AM para películas de [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(NCS) ₂] en radiación UV. | 56 |
| Gráfica 7. Degradación de AM para películas de [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(NCS) ₂] en luz Visible. | 57 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|---|------|
| Tabla 1. Formulación para la elaboración de la suspensión. | 40 |
| Tabla 2. Solubilidad de los complejos. | 43 |
| Tabla 3. Datos del complejo [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂]. | 47 |
| Tabla 4. Datos del complejo [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS) ₂]. | 48 |
| Tabla 5. Nomenclatura general de las películas. | 48 |
| Tabla 6. Nomenclatura específica de las películas. | 48 |
| Tabla 7. Nomenclatura del Difractograma | 65 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág. |
|--|-------------|
| Anexo A. Ficha técnica del azul de metileno | 77 |
| Anexo B. Características del vidrio portapelículas | 78 |
| Anexo C. Protocolo de limpieza de sustrato 1 (L1) | 79 |
| Anexo D. Protocolo de limpieza de sustrato 2 (I2) | 80 |
| Anexo E. Protocolo de elaboración de suspensión | 81 |
| Anexo F. Ficha técnica del TiO ₂ Hombitan AFDC | 82 |
| Anexo G. Protocolo deposición por spin coating | 84 |
| Anexo H. Protocolo para la fotodegradación | 85 |
| Anexo I. Diseño del circuito de led | 86 |
| Anexo J. Planos del fotorreactor | 87 |

ABREVIACIONES

ACN. Acetonitrilo

AM. Azul de Metileno

BC. Banda de Conducción

BV. Banda de Valencia

Dmpz. 3,5 Dimetilpirazol

DRX. Difracción de rayos X

e⁻. Electrón

g. Gramo

h. Hora

h⁺. Hueco

HOMO. Orbital Molecular Ocupado de Alta Energía

LUMO. Orbital Molecular Desocupado de Baja Energía

min. Minutos

ml. Mililitros

NIR. Región espectral del infrarrojo cercano

nm. Nanómetro

PEG. Polietilenglicol

ppm. Partes por millón

rpm. Revoluciones por minuto

SEM. Microscopia electrónica de barrido

t. Tiempo (min)

GLOSARIO

BANDA DE CONDUCCIÓN: es la banda superior de los estados permitidos, generalmente esta banda está vacía o tiene pocos o ningún electrón ya que la energía necesaria para que puedan llegar desde la banda de valencia debe ser externa, los electrones en la banda de conducción son libres de moverse sobre la red cristalina.

BANDA DE VALENCIA: está casi siempre completamente llena de electrones. Cuando sus electrones son excitados por un haz de luz o radiación UV son capaces de saltar hacia la banda de conducción siempre y cuando la energía del fotón incidente sea lo suficientemente alta para superar el gap del semiconductor.

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

COMPLEJOS METÁLICOS: los compuestos de coordinación o complejos contienen iones metálicos unidos a varios aniones o moléculas circundantes conocidos como ligandos. El ion metálico y sus ligandos constituyen la esfera de coordinación del complejo. Aunque los metales de transición sobresalen en la formación de compuestos de coordinación, otros metales también los pueden formar.

CROMÓFORO: parte o conjunto de átomos de una entidad molecular responsable de que la transición electrónica para una banda espectral dada tenga lugar entre dos estados localizados en gran parte de este átomo o grupo. En esta región molecular la diferencia de energía entre dos orbitales atómicos cae dentro del rango del espectro visible, es decir, es responsable del color de la molécula ya que es una sustancia que tiene muchos electrones capaces de absorber energía o luz visible, y excitarse para así emitir diversos colores, dependiendo de las longitudes de onda de la energía emitida por el cambio de nivel energético de los electrones.

DIÓXIDO DE TITANIO: compuesto químico cuya fórmula es TiO_2 , es un semiconductor tipo n que presenta tres polimorfos comunes: brookita, rutilo y anatasa, siendo esta última la de mayor actividad catalítica probablemente debido a un área específica superior, diferencias de tiempos de vida de los fotoportadores o una diferencia de band gap.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX): método analítico que consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre un sólido sujeto a estudio con el fin de suministrar información cualitativa y cuantitativa de los compuestos cristalinos presentes en el sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. De esta forma, se hace posible comparar un

diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.

ENERGÍA BAND GAP (E_{gb}): es la diferencia de energía entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia en semiconductores y aislantes.

ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO: rango que abarca todas las radiaciones electromagnéticas posibles. Este se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, como los rayos gamma y los rayos X, pasando por la luz ultravioleta, la luz visible y los rayos infrarrojos, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio.

ESPECTRO VISIBLE: ocupa la banda entre 0,4 y 0,7 micrones y su denominación se debe a que es la única radiación que puede captar el ojo humano. Dentro del visible podemos distinguir tres bandas espectrales correspondientes a los tres colores básicos: azul (0,4 a 0,5 micrones), verde (0,5 a 0,6 micrones) y rojo (0,6 a 0,7 micrones).

FOTOCATÁLISIS: reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química sobre la superficie de un catalizador o sustrato, normalmente un semiconductor que acelera la velocidad de reacción. Uno de los aspectos más relevantes es la generación del par electrón-hueco que es el principio por el cual se fundamenta la fotocatalisis.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM): técnica de análisis topográfico, estructural y composicional la cual utiliza un haz de electrones para impactar el material en estudio y así detectar su respuesta en una imagen donde se reflejan las características superficiales del mismo; proporcionando información de la forma, textura y composición química de sus constituyentes.

PIRAZOL: es un heterociclo aromático de cinco miembros, perteneciente a la familia de los 1,2-azoles, que contiene dos átomos de nitrógeno en posiciones contiguas. Químicamente, los dos nitrógenos del pirazol no son equivalentes.

RADIACIÓN UV: parte de las emisiones solares que incluyen la luz, el calor, y la radiación UV. La longitud de onda de la región UV cubre el rango de 100-400 nm y se divide en tres bandas: UVA, UVB, y UVC.

SEMICONDUCTOR: material cuya conductividad eléctrica aumenta con el aumento la temperatura debido a la generación térmica de los portadores de carga libres.

SEMICONDUCTOR TIPO N: material en el que los electrones son los portadores mayoritarios en el cual el nivel de Fermi está debajo de la banda de conducción.

SENSIBILIZACIÓN: método para extender la fotorrespuesta de materiales semiconductores de gran ancho de banda prohibida hacia la región del visible. Típicamente, el colorante es adsorbido en la superficie de las partículas de semiconductor y al absorber luz visible alcanza estado(s) excitado(s) que son reductores muy enérgicos, capaces de inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor.

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

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la fotocatalisis ha sido empleada en un amplio campo de investigaciones, principalmente en el área ambiental y el directamente relacionado con la energía. El principio básico de la fotocatalisis es la búsqueda y utilización de materiales que conviertan energía solar en energía química para oxidar o reducir materiales, eliminando de tal manera contaminantes presentes en el agua o aire.

Es importante resaltar que el TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más ampliamente usado y aplicado en fotocatalisis heterogénea, debido a su capacidad como oxidante para la descomposición de contaminantes orgánicos, su larga durabilidad, bajo costo, estabilidad química y gran disponibilidad¹. Cabe destacar que solo es activo bajo radiación UV ($\lambda < 390 \text{ nm}$) lo que constituye menos del 5% de la intensidad del espectro de energía solar que llega a la tierra², lo anterior representa un limitante mayor, puesto que no se utilizan al máximo sus propiedades fotocatalíticas³, por otro lado, la exposición directa a la radiación UV genera efectos perjudiciales para la salud de las personas como daños en los ojos, enfermedades como cáncer y envejecimiento prematuro de la piel, además, es un agente genotóxico (Causa daño al material genético "ADN")⁴. Por esto, una alternativa que viene siendo explorada para extender el rango de foto respuesta del TiO_2 a la región visible es emplear compuestos fotosensibilizadores³, como colorantes y complejos metálicos.

Por esta razón, se van a sensibilizar películas de TiO_2 con complejos de níquel y cobalto (II), contenidos en ligandos derivados de 3,5-dimetilpirazol previamente sintetizados y caracterizados, con el fin de lograr su actividad en luz visible al ser una fuente de energía totalmente disponible y gratuita, para finalmente evaluar su actividad fotocatalítica mediante la degradación de azul de metileno.

¹ NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO_2 photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, vol. 13, no 3, p. 169-189.

² TORRES, Juan A.; CARRIAZO, José G.; SANABRIA, Nancy R. Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO_2 y Fe- TiO_2 obtenidas de la mineral ilmenita. *Revista Colombiana de Química*, 2013, vol. 42, no 1, p. 86-100.

³ LEGUIZAMÓN, Juliana, ESPINOSA, H., & SARRIA, V. TiO_2 photosensibilization with a commercial dye for photodegradation of organic water pollutants. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 2010, vol. 13, no 2, p. 185-190.

⁴ GONZÁLEZ-PÚMARIEGA, Maribel; TAMAYO, Marioly Vernhes; SÁNCHEZ-LAMAR, Ángel. La radiación ultravioleta. Su efecto dañino y consecuencias para la salud humana. *Theoria*, 2009, vol. 18, no 2, p. 69-80.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar complejos de níquel y cobalto (II), contenidos en ligandos derivados de 3,5-dimetilpirazol para la sensibilización de TiO₂ y su aplicación en fotocatalisis heterogénea en luz visible.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar complejos de níquel y cobalto (II), contenidos en ligandos derivados de 3,5-dimetilpirazol.
- Sensibilizar las películas de TiO₂ con complejos de níquel y cobalto (II), contenidos en ligandos derivados de 3,5-dimetilpirazol.
- Realizar la caracterización morfológica y estructural de las películas de TiO₂ modificadas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas de TiO₂ modificadas en luz visible.

RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se desarrolló la síntesis de complejos metálicos de níquel y cobalto (II) contenidos en ligandos derivados del 3,5-dimetilpirazol y se modificaron películas de TiO₂ basándose en artículos científicos.

Con el fin de establecer los parámetros adecuados de la elaboración de las películas de TiO₂, se realizó un estudio preliminar del efecto del protocolo de limpieza de sustrato y de la temperatura de calcinación de las películas de TiO₂ sin modificar. Se llevó a cabo la modificación de las películas con el método de *dip coating* variando el solvente utilizado en la dilución de los complejos, la cantidad de capas del sensibilizante y el tiempo del tratamiento térmico luego de la modificación. Finalmente se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas modificadas mediante la degradación de azul de metileno en presencia de radiación ultravioleta y luz visible.

Palabras clave: Fotocatálisis heterogénea en fase acuosa, TiO₂, complejos metálicos, sensibilizante, sensibilización, luz visible.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs “*Advanced Oxidation Processes*”) implican la generación de radicales hidroxilo (OH·), agentes oxidantes muy potentes y no selectivos, para modificar químicamente o mineralizar contaminantes orgánicos e inorgánicos, presentes en aguas subterráneas, superficiales e industriales, a causa de las diversas actividades humanas^{5,6,7}. Los radicales hidroxilo se producen a partir de procesos fisicoquímicos que involucran agentes químicos como ozono⁸, peróxido de hidrógeno⁹, Fe²⁺ (junto con peróxido de hidrógeno) en el reactivo fenton¹⁰ y procesos fisicoquímicos como la excitación electrónica de materiales semiconductores (excitación de dióxido de titanio usando radiación UV)¹¹.

1.1.1 Fotocatálisis. La fotocatálisis implica el aprovechamiento de la energía contenida en la radiación electromagnética para permitir que ocurra una reacción química de interés. Se requiere un semiconductor que actúa como fotocatalizador y una fuente de radiación para catalizar la reacción química.

Así, la fotocatálisis puede ser definida como la “aceleración de una reacción mediante la presencia de un fotocatalizador”. Puede ser heterogénea u homogénea dependiendo de la fase en la que se encuentre el fotocatalizador y la sustancia a reaccionar.

En la figura 1 se muestra el mecanismo de la fotocatálisis: Inicialmente un fotón con energía adecuada (superior a la diferencia energética entre los bordes de las bandas de valencia y de conducción o band gap) incide en el semiconductor y otorga la energía suficiente para que un electrón sea transferido a la banda de

⁵ ALATON, Idil Arslan; BALCIOGLU, Isil Akmeahmet; BAHNEMANN, Detlef W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, 2002, vol. 36, no 5, p. 1143-1154.

⁶ LEGRINI, Oliveros; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 1993, vol. 93, no 2, p. 671-698.

⁷ GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 2004, vol. 8, no 3, p. 501-551.

⁸ WU, Chung-Hsin; CHANG, Chung-Liang; KUO, Chao-Yin. Decolorization of Procion Red MX-5B in electrocoagulation (EC), UV/TiO₂ and ozone-related systems. *Dyes and Pigments*, 2008, vol.

⁹ LUCAS, Marco S.; DIAS Albino.A.; SAMPAIO Ana.; AMARAL Carla.; PERES José. A. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water research*, 2007, vol. 41, no 5, p. 1103-1109.

¹⁰ BAUTISTA, P., MOHEDANO A.F.; GILARRANZ M.A.; CASAS J.A.; RODRÍGUEZ J.J.. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 143, no 1, p. 128-134.

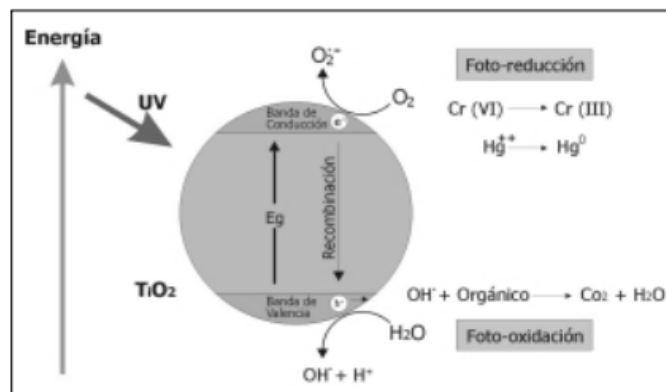
¹¹ PARRA CARDONA, Sandra Patricia. Tesis Doctoral. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water. 2001.

conducción (excitación electrónica) donde se puede mover libremente. El espacio vacío que deja el electrón en la banda de valencia (hueco) tiene carga positiva y se puede mover con las mismas características del movimiento del electrón en la banda de conducción. Tanto el electrón como el hueco generados por absorción de radiación electromagnética se pueden mover hasta la superficie del material semiconductor, donde se encuentran con especies susceptibles de ser oxidadas y reducidas por huecos en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción, respectivamente.

Las especies químicas de interés pueden ser oxidadas o reducidas por reacción directa en la superficie del semiconductor o indirectamente a través de intermediarios radicales como $O_2^{\cdot-}$ u $OH^{\cdot-}$ los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado.

Un semiconductor que será el catalizador ideal para una reacción determinada si: los productos se forman con una elevada especificidad, permanece inalterado durante el proceso, requiere la formación de pares electrón-hueco y no almacena la energía fotónica en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y en principio sólo cinéticamente retardada¹².

Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis heterogénea del TiO_2 .



Fuente: ÂNGELO, Joana, et al. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. Journal of environmental management, 2013, vol. 129, p. 522-539

¹² GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando.; MEJÍA FRANCO, Edwin Alejandro.; SANTAMARIA ARANGO, Jorge Julián.; La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. 2012.

1.1.1.1 Materiales usados en fotocátalisis heterogénea. En la fotocátalisis heterogénea se emplean semiconductores sólidos en una suspensión acuosa o gaseosa. Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa p25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso¹⁶.

1.2 DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio es un semiconductor de tipo n (por naturaleza cuenta con mayor proporción de electrones en la banda de conducción que huecos en la banda de valencia, como portadores de carga) que existe en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita; para la fotocátalisis, la fase anatasa ha sido ampliamente utilizada porque presenta mayor actividad fotocatalítica. Sin embargo, el rutilo es la estructura cristalina del dióxido de titanio más estable termodinámicamente, mientras que la anatasa y la brookita se consideran meta-estables debido a que se convierten irreversiblemente en rutilo tras el calentamiento¹³. Además, el rutilo tiene un band gap más pequeño, por lo que esta fase es capaz de aprovechar un rango más amplio de radiación electromagnética para las excitaciones electrónicas.

Cuando el TiO_2 se somete a irradiación con fotones de energía más alta que su band gap (3,2 eV para anatasa y 3.0 eV para rutilo; radiación electromagnética en el rango ultravioleta), los pares electrón-hueco generados pueden inducir la formación radicales altamente reactivos de oxígeno e hidroxilo durante el proceso fotocatalítico descrito en la figura 1¹⁴.

Como se menciona anteriormente (Sección 1.1.1.1) el dióxido de titanio es un semiconductor muy atractivo para los procesos fotocatalíticos debido a propiedades fisicoquímicas tales como nula toxicidad, estabilidad térmica, inercia química, fotoestabilidad (es decir, no propensos a fotocorrosión), alta disponibilidad y bajos costos. A pesar de lo anterior, el TiO_2 es un material sometido a amplios estudios y modificaciones debido principalmente a que es incapaz de absorber por sí solo en los rangos visible e infrarrojo de la radiación electromagnética, los principales componentes de la radiación solar¹⁵.

¹³ ZHANG, Jing; YAN, Song; FU, Lu; WANG, fei; YUAN, Mengqiong; LUO, Genxiang; XU, Qian; WANG, Xiang; & Can, CAN, LI.. Photocatalytic degradation of rhodamine B on anatase, rutile, and brookite TiO_2 . Chinese Journal of Catalysis, 2011, vol. 32, no 6, p. 983-991.

¹⁴ MARKOWSKA-SZCZUPAK, A.; ULFIG, K.; MORAWSKI, A. W. The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: an overview. Catalysis Today, 2011, vol. 169, no 1, p. 249-257.

¹⁵ ÂNGELO, Joana, et al. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. Journal of environmental management, 2013, vol. 129, p. 522-539.

1.2.1 Sensibilización del TiO₂. La sensibilización del TiO₂ es un proceso mediante el cual el semiconductor es modificado con otro material con el fin de absorber fotones del rango visible del espectro electromagnético y producir pares electrón-hueco resultantes de la excitación electrónica. Sensibilizar el TiO₂ puede interpretarse como una generación adicional de pares electrón – hueco, asistida por el sensibilizador y la luz visible y no simplemente como una inyección de electrones en la banda de conducción¹⁶.

Los compuestos llamados sensibilizadores, se excitan al ser iluminados con determinada longitud de onda y en su proceso de relajación pueden transferir energía o electrones a especies químicas circundantes.

La principal condición que deben cumplir los sensibilizantes es que en el orbital molecular no ocupado de más baja energía “LUMO” (nivel energético de sustancias orgánicas, que hace las veces de banda de conducción), debe estar por encima (energéticamente) de la banda de conducción del semiconductor para que los electrones del agente sensibilizante puedan ser transferidos. Además, los pares e⁻ h⁺ generados por absorción de radiación en el sensibilizante no se deben recombinar (emitiendo radiación) o relajar térmicamente para que puedan ser transferidos.

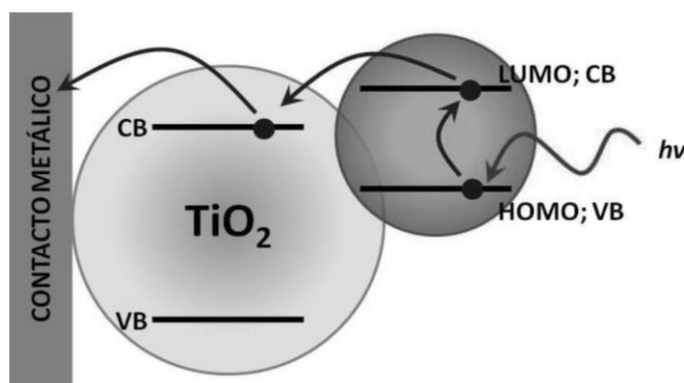
La sensibilización del TiO₂ permite aprovechar el rango visible de la radiación electromagnética al incidir luz visible sobre el sensibilizante, un electrón presente en su orbital molecular ocupado de alta energía “HOMO” es excitado y migra al orbital “LUMO”, inmediatamente puede ocurrir la transferencia de los electrones fotogenerados hacia la banda de conducción del semiconductor (ver figura 2), gracias al gradiente positivo de potencial que existe en la interfaz de los fotocatalizadores cuando el LUMO está por encima, energéticamente hablando, de la banda de conducción del semiconductor¹⁷. Como resultado de dicha transferencia de electrones se espera un aumento en el número de electrones libres en la banda de conducción del TiO₂ y por consiguiente un incremento en las reacciones de reducción que ocurren en su superficie¹⁸, como la formación del anión radical superóxido O₂⁻ a partir de oxígeno molecular O₂ y los radicales hidroxilo a partir de agua.

¹⁶ PEDRAZA, J. Estudio de la sensibilización del dióxido de Titanio con Tetrasulftalocianinas metálicas (TiO₂-TSPcM, M=Co (II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), en la oxidación fotocatalítica del Ciclo hexeno. Bucaramanga. 2005.

¹⁷ FOX, Marye Anne. Organic heterogeneous photocatalysis: chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors. *Accounts of Chemical Research*, 1983, vol. 16, no 9, p. 314-321.

¹⁸ ZHAO, Jincal., WU, Kaigun., WU, Taixing., HIDAKA, Hisao., & SERPONE, Nick. Photodegradation of dyes with poor solubility in an aqueous surfactant/TiO₂ dispersion under visible light irradiation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, vol. 94, no 5, p. 673-676.

Figura 2. Transferencia de electrones en el TiO_2 sensibilizado.



Fuente: IGLESIAS, Rodrigo. Sensibilización óptica de semiconductores nanoestructurados. Instituto de investigaciones en fisicoquímica de Córdoba.

1.3 FOTOCATALIZADOR

1.3.1 Complejos metálicos. Se constituyen de un átomo o catión metálico (M: metal de transición) con un conjunto de moléculas o iones denominadas ligando (L: molécula orgánica/colorante). Los metales de transición, que son ácidos relativamente fuertes forman complejos muy estables, mientras que los cationes de los metales más electropositivos como los bloques s y p son ácidos de Lewis más débiles y forman menos complejos.¹⁹ Los complejos metálicos derivados de metales de transición presentan buena solubilidad en muchos disolventes.

1.3.2 Ligando. El pirazol es un compuesto aromático que consiste en un anillo de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno en las posiciones relativas 1 y 2. Su aromaticidad se debe a la presencia de un sistema cíclico de cinco orbitales o interrumpidos el cual contiene 6 electrones como se muestra en la figura 3.

¹⁹ SÁNCHEZ, R. (2015). Hibridación de complejos.

Figura 3. Estructura electrónica del ligando.



Fuente: GARCÍA, Vanessa Montoya. Síntesis regioselectiva de ligandos N-alquil-3, 5-pirazol y estudio de su reactividad con Pd (II) y Pt (II).

Los dos nitrógenos del pirazol se consideran químicamente diferentes, así el nitrógeno en posición 1 es de tipo azol ya que aporta un par de electrones no enlazantes al anillo aromático y forma un enlace N-H con un protón ácido dando un cierto carácter ácido. Mientras, el nitrógeno en posición 2 es de tipo azina teniendo el par de electrones fuera del heterociclo de manera que permite actuar al pirazol como base y como nucleófilo²⁰. Existen descritas un gran número de estructuras cristalinas en las cuales el pirazol se coordina al metal de diferentes maneras, en la figura 4 se representan las formas de coordinación del pirazol.

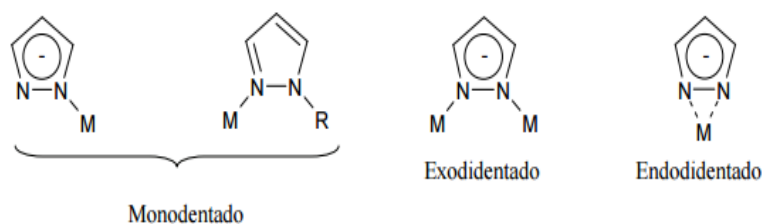
1.3.2.1 Monodentado. Puede coordinarse por el nitrógeno azina si el pirazol se encuentra N-sustituido o por el nitrógeno azol si el ligando esta desprotonado (anión pirazolato) aunque hay pocos ejemplos de complejos que contengan ligandos pirazolato con este tipo de coordinación.

1.3.2.2 Exodidentado. El ligando desprotonado coordina por el nitrógeno azol y por el nitrógeno azina formando puente entre dos centros metálicos.

1.3.2.3 Endodidentado. El ligando aniónico coordina por los nitrógenos azol y azina a un mismo centro metálico.

²⁰ GARCÍA, Vanessa Montoya. Síntesis regioselectiva de ligandos N-alquil-3, 5-pirazol y estudio de su reactividad con Pd (II) y Pt (II). Complejos de Pd (II) como nuevos catalizadores para la reacción de Heck. 2006.

Figura 4. Formas de coordinación del pirazol.



Fuente: GARCÍA, Vanessa Montoya. Síntesis regioselectiva de ligandos N-alkil-3, 5-pirazol y estudio de su reactividad con Pd (II) y Pt (II).

1.4 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR SPIN COATING

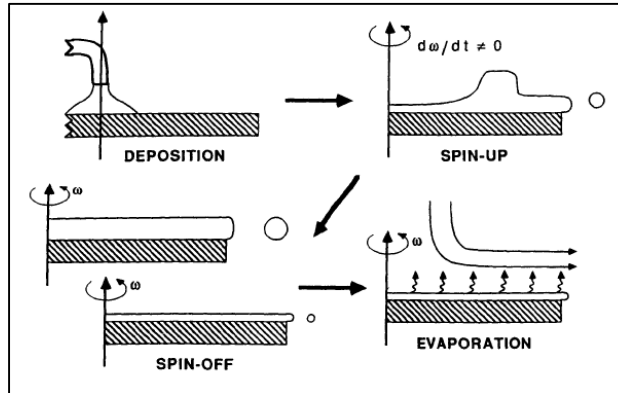
Spin Coating es una técnica usada para elaborar películas delgadas de distintos materiales sobre sustratos planos en forma de disco o placa. Esta técnica se desarrolla en un equipo llamado *spin coater* el cual posee un torno que inmoviliza el sustrato por vacío de succión durante el proceso de rotación²¹.

El proceso de elaboración de la película inicia con la preparación de una suspensión o solución que contenga el material a depositar y posteriormente es dividido en cuatro etapas: deposición, *spin-up*, *spin-off* y evaporación (ver Figura. 5). La segunda etapa puede superponerse a la primera, pero las tres primeras etapas son secuenciales; la cuarta etapa se da durante todo el proceso y es el principal mecanismo de adelgazamiento de la película²². El resultado es una película líquida fina y uniforme que se solidifica en la superficie del sustrato.

²¹ RAMÍREZ, Iliana Ernestina Medina; MIRANDA, Luis Enrique Arámbula; DÍAZ, Felipe Rizo & LOERA, Alejandro Román. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. *Investigación y Ciencia*, 2009, vol. 17, no 45, p. 44-49.

²² SCRIVEN, L. E. Physics and applications of dip coating and spin coating. En MRS proceedings. Cambridge University Press, 1988. p. 717.

Figura 5. Etapas del método Spin Coating.



Fuente: SCRIVEN, L. E. Physics and applications of dip coating and spin coating. MRS proceedings. Cambridge University Press, 1988.

Como se evidencia en la figura 5, este método consiste en colocar una cantidad conocida de la suspensión en el medio de la superficie del sustrato el cual puede estar en reposo o girando a baja velocidad, posteriormente por acción de la fuerza centrífuga el líquido que contiene el material a depositar fluye de forma radial cubriendo la totalidad del sustrato (*Spin-Up*) y al alcanzar la velocidad de rotación deseada el exceso de líquido que llega a los bordes del sustrato es eliminado en forma de gotas (*Spin-Off*). El torno gira a dicha velocidad por un tiempo determinado hasta alcanzar el adelgazamiento y uniformidad de la película²³. Finalmente se realiza un tratamiento térmico (calcinación) con el fin de eliminar los solventes que contiene el fotocatalizador y de unir las partículas de TiO_2 y las del sustrato por sinterización, Tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de las partículas.

Las películas obtenidas por esta técnica pueden ser útiles para la preparación de una amplia gama de dispositivos de películas delgadas y multicapas, incluyendo celdas solares y dispositivos termoeléctricos²⁴.

1.5 MEDICIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN

La evaluación de la degradación de AM se lleva a cabo haciendo un seguimiento del color que presenta la solución durante el tiempo en que el proceso se realiza. Para esto se hace uso de la espectrofotometría UV-Vis al ser una técnica

²³ GONZALES Lorenzo, C. D. Fabricación de películas delgadas por spin coating. Universidad nacional de ingeniería. Lima, Perú. 2009.

²⁴ MITZI, David B., et al. High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating. Nature, 2004, vol. 428, no 6980, p. 299-303.

ampliamente utilizada en fotocatalisis para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo de la concentración del contaminante^{25, 26}.

1.5.1 Espectrofotometría: La espectrofotometría UV-Visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en la capacidad que poseen las moléculas para absorber las radiaciones electromagnéticas y relaciona la cantidad de luz absorbida con la concentración de forma lineal. Para hacer este proceso se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma²⁷.

1.5.2 Ley de Lambert-Beer: Esta ley permite hallar la concentración de una especie química a partir de la medida de la intensidad de la luz que absorbe²⁵. Es decir, expresa la relación entre la absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y la concentración de un cromóforo en solución¹⁷:

$$A = \text{Log} \frac{I}{I_0} = \varepsilon \times c \times l \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

l: Longitud del trayecto (cm).

*I*₀: Intensidad de la luz incidente.

ε : Constante de proporcionalidad, denominada coeficiente de extinción.

c: Concentración del soluto (M).

Mediante un método que obedezca la ley de Lambert-Beer se puede realizar un análisis cualitativo de cualquier especie en solución, conociendo la longitud de onda de máxima absorbancia del analito, esto por medio de la determinación de la absorbancia en función de soluciones de concentración conocida a través de la elaboración de una curva de calibración que las relacione de manera proporcional y lineal²⁸.

1.5.3 Curva de calibración: Es la representación gráfica en un eje de coordenadas de absorbancia (ordenadas) frente a concentración (abscisas).

²⁵ MARTÍNEZ, Eva María García. Aplicación de la ley de Lambert-Beer en espectroscopía UV-visible. 2012.

²⁶ GARCÉS GIRALDO, Luis Fernando; PEÑUELA MESA, Gustavo Antonio. Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas. 2012.

²⁷ DÍAZ, Nieves Abril, RUIZ, Antonio B., REYES, Emilio. F., Cejudo, Aurora G., Novo, Jesús. J., Peinado, José. P. & Fiñana, Isaac. T. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf

²⁸ REYES J. & QUIROA W. Ley de Beer-Lambert. Curvas de calibración y método estadístico de mínimos cuadrados. 2012.

El método de trabajo con curva de calibración consiste en ensayar varias soluciones de concentraciones conocidas, determinar sus absorbancias y a continuación construir la curva de calibración (que debe ser una recta), representando las concentraciones frente a absorbancias gráficamente; en la construcción de la curva se emplean un mínimo de 3 puntos y a continuación se traza una línea recta que se aproxime a ellos lo más posible.

Una vez ensayadas las soluciones problema, su concentración se averigua por interpolación de las absorbancias de las soluciones problema en la recta de calibración²⁹. En este proyecto se partió de una solución de AM (ANEXO A) de 50 ppm y se realizaron diluciones de 1 a 8 ppm, se determinaron sus absorbancias para la construcción de la curva de calibración y posteriormente se llevaron a cabo las degradaciones.

²⁹ NAVAZA, María Carmen d'Ocon; GARCÍA, José Carlos Vicente; GARCÍA-SAAVEDRA, María José García. Fundamentos y técnicas de análisis bioquímico: laboratorio de diagnóstico clínico. Thomson-Paraninfo, 2005.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS

La síntesis de los complejos [Co-bis(N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂] y [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS)₂] se realizó con la colaboración del grupo de investigación en Química Inorgánica, Catálisis y Bioinorgánica (GUIQUICB) de la universidad de los Andes siguiendo la metodología establecida por este grupo y detallada a continuación:

2.1.1 Preparación del ligando 3,5-dimetilpirazol. La síntesis del 3,5-dimetilpirazol se preparó según la literatura³⁰, disolviendo 65 g de sulfato de hidracina en 400 ml de hidróxido de sodio al 10% en un matraz provisto con un embudo de separación, un termómetro y un agitador, posteriormente se sumergió en un baño de hielo para bajar la temperatura. Al alcanzar una temperatura de 15 °C se agregaron gota a gota 50 g de acetilacetona (0,50 mmol) manteniendo la temperatura y la agitación. La mezcla resultante se agitó a 15 °C durante 1 h. El contenido del matraz se diluyó en 200 ml de agua para disolver las sales inorgánicas precipitadas, la disolución se llevó a un embudo de separación y se agitó con 125 ml de éter.

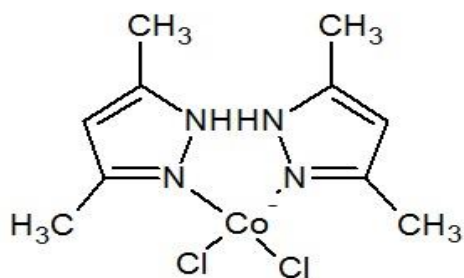
Las capas obtenidas se separaron y se extrajo la capa acuosa con cuatro tubos de 40 ml de extractos de éter. Dichos extractos se combinaron, se lavaron con una solución de cloruro de sodio saturada y se secaron sobre carbonato de potasio anhidro. El éter se eliminó por destilación y el residuo ligeramente amarillo del 3,5-dimetilpirazol cristalino se obtuvo mediante secado a presión reducida.

2.1.2 Preparación de [Co-bis(N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂]. La preparación de este complejo se realizó siguiendo un procedimiento descrito en la literatura³¹. En un tubo de Schlenk provisto con un condensador de reflujo, se disolvieron (6,24 mmol, 600,1 mg) de 3,5 dimetilpirazol en (2,74 mmol, 374,1 mg) de cloruro de Cobalto (II) y 15 ml de etanol, esta mezcla se calentó a reflujo durante 7 h. La mezcla se enfrió hasta alcanzar una temperatura de -5 ° C durante 24 h para proporcionar unos cristales de color azul intenso (Ver figura 7), que se lavó repetidamente con etanol frío y se secó bajo vacío.

³⁰ WILEY, R. H.; HEXNER, P. E. Organic Syntheses, Collect. Vol. 4. 1962.

³¹ CASTILLO, Keshia F; BELLO, Nestor .J; NUÑEZ, Nelson G.; PASTRANA, Homero F.; CELIS, Adriana M.; RESTREPO, Silvia; HURTADO, John J.; ÁVIL, Alba G. Metal Complex Derivatives of Azole: a Study on Their Synthesis, Characterization, and Antibacterial and Antifungal Activities. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2016, vol. 27, no 12, p. 2334-2347.

Figura 6. Estructura del [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂].



Fuente: HURTADO, John. Universidad de los Andes. 2016.

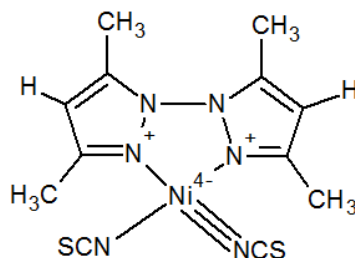
Figura 7. *Compuesto* [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂].



2.1.3 Preparación de [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS)₂]. Al igual que en el caso del complejo anterior la síntesis se realizó siguiendo un procedimiento reportado en la literatura³². Se disolvieron 2 g de Ni(SCN)₂ en una mezcla de 100 ml de agua con 20 ml de etanol a 60 °C. Se agregaron 5,5 g de 3,5-dimetilpirazol en 20 ml de etanol caliente e inmediatamente se evidenció una precipitación. El precipitado se separó por filtración, se lavó con agua, etanol y dietiléter. Se secó al vacío sobre SiO₂. Se obtuvo un sólido azul claro (ver figura 9), cuya estructura se representa en la figura 8.

³² ANAGNOSTOPOULOS, A. 3, 5-Dimethylpyrazole complexes of the halides and pseudohalides of some transition metals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1976, vol. 38, no 3, p. 435-437.

Figura 8. Estructura del [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS)₂].



Fuente: HURTADO, John. Universidad de los Andes. 2016.

Figura 9. Compuesto [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS)₂].



2.2 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS

2.2.1 Acondicionamiento del sustrato. El sustrato empleado es un vidrio de silicato (ver ANEXO B) este vidrio es cortado por la mitad para un manejo cómodo. Para la elaboración de las películas fotocatalíticas el primer paso y uno de los más significativos es el método de limpieza del sustrato, cuyo propósito es obtener un sustrato totalmente limpio, libre de cualquier tipo de grasa o impureza que pueda estar adherida a su superficie y evite la correcta fijación de la película de TiO₂

2.2.1.1 Reactivos y equipos. Los reactivos empleados para la limpieza son:

- Agua destilada
- Jabón desionizado
- Acetona

- Isopropanol
- Etanol

Las concentraciones de los reactivos empleados en esta sección no se especifican al ser información confidencial del grupo de materiales fotoactivos. Los equipos utilizados durante este procedimiento son el ultrasonido (Steel ultrasonic cleaner BK-3550) y la pistola de calor para terminar el procedimiento.

2.2.1.2 Protocolo de limpieza. El propósito de este paso es retirar la grasa y polvo, trabajando con guantes de nitrilo, ya que la grasa de las manos puede llegar al vidrio.

Para realizar la limpieza del sustrato de manera rigurosa se emplea un primer lavado utilizando un pincel, agua y jabón desionizado (iones que alteran la adherencia), retirando el polvo por ambas superficies en una sola dirección y se enjuaga con agua desionizada para pasarlo a un baño de ultrasonido para luego realizar el mismo procedimiento con una secuencia de lavados con solventes de distinta polaridad con el fin de eliminar toda impureza y partícula adherida a su superficie, cabe destacar que durante todo el proceso los vidrios deben estar completamente inmersos en el solvente con el fin de evitar la contaminación con micropartículas o polvo de la superficie expuesta. Finalmente, el sustrato es secado y empacado en bolsas ziploc para proteger y evitar su contaminación. Los protocolos empleados en este trabajo de grado fueron establecidos en trabajos anteriores del grupo de investigación^{33,34}. (Ver ANEXOS C y D).

2.2.2 Procedimiento para la formulación de la suspensión. Se realiza una búsqueda de referencias de las diferentes formulaciones de suspensiones empleadas en proyectos anteriores, evaluando parámetros como reactivos y su cantidad, método de deposición, porcentaje y tiempo de degradación. El protocolo para la realización de la suspensión se encuentra detalladamente en el ANEXO E; la formulación presentada en la tabla 1 fue elegida al cumplir con los parámetros necesarios para la deposición por la técnica de *Spin Coating*, ésta última es elegida por ser reproducible y contar con el equipo necesario para su desarrollo (*Spin coater*).

³³ BARRERA AVILÁN, David Leonardo. Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO₂ modificado con cobalto en la degradación de azul de metileno en presencia de radiación uv-vis. Tesis ingeniero químico. Fundación Universidad de América. 2016. Pg: 60.

³⁴ RODRÍGUEZ SEGURA, Cesar Augusto & QUIÑONES SEGURA, César Augusto. Diseño conceptual y construcción de un reactor de spray pirólisis para las síntesis de películas delgadas con aplicaciones fotoactivas. Tesis ingeniero químico. Fundación Universidad de América. 2015. Pg: 53

Tabla 1. Formulación para la elaboración de la suspensión.

| Reactivo | Cantidad |
|------------------------|-----------------|
| TiO ₂ | 5 g |
| Polietilenglicol (PEG) | 2 g |
| Isopropanol | 20 ml |

2.2.2.1 Reactivos y equipos. Para preparar una suspensión, estas constan principalmente de un principio activo, un agente humectante, un agente viscosante y un medio dispersante, que es generalmente agua purificada³⁵. Los reactivos empleados para la elaboración de la suspensión son TiO₂, polietilenglicol (PEG) e isopropanol.

El TiO₂ tipo Hombitan en fase anatasa (ver ANEXO F) es utilizado como principio activo, ya que este actúa como fotocatalizador debido a que sus propiedades derivan de la formación de portadores de carga ($h^+ - e^-$)³⁶. Como tensoactivo se hace uso de PEG para ajustar la consistencia o viscosidad, evitar aglomerados y aumentar la porosidad de las películas. Finalmente, el isopropanol actúa como medio dispersante para evitar la aglomeración del TiO₂.

2.2.2.2 Protocolo para la elaboración de la suspensión. La formulación para la elaboración de la suspensión de TiO₂ es presentada en la tabla 1. El TiO₂ se deposita en una matriz de solventes haciendo uso de una plancha de agitación (DAIHAN MaXtir™ 500S), siguiendo el protocolo de elaboración de suspensión especificado en el ANEXO G hasta conseguir una mezcla viscosa para el posterior recubrimiento de los vidrios.

2.2.3 Deposición por *Spin Coating*. La elaboración de las películas delgadas de TiO₂ se realizan haciendo uso de un *Spin Coater* KW-4A Chemat Technology, ver figura 10. El sustrato se fija en el equipo sobre un soporte por vacío de succión, luego se ajustan los parámetros de rotación y finalmente la suspensión es depositada sobre la superficie del sustrato y fluye radialmente hacia afuera por acción de la fuerza centrífuga cubriendo de forma uniforme la totalidad del sustrato, posteriormente las películas son calcinadas en una mufla Wise Therm F/FH digital muffle furnances para activar el TiO₂, eliminar los solventes que contiene el fotocatalizador y de esta forma conducir a la sinterización de las partículas de TiO₂ entre ellas y con el sustrato.

³⁵ CUMBREÑO BARQUERO, Soledad; PÉREZ HIGUERO, Francisco Luis. Procedimientos normalizados de trabajo: elaboración de suspensiones. Offarm: Farmacia y Sociedad, 2004, vol. 23, no 10, p. 150-152.

³⁶ NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, vol. 13, no 3, p. 169-189.

Figura 10. Equipo *Spin Coater*.



Fuente: Chemat scientific products.
<http://www.chematscientific.com/Spin-Coating/KW-Series/KW-4A-Spin-Coater-110V>

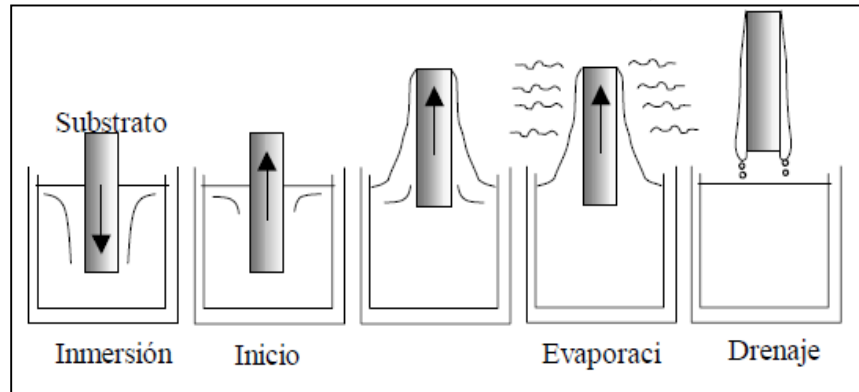
Durante el desarrollo de este proceso se deben tener en cuenta parámetros como la velocidad de giro del sustrato, el tiempo, la cantidad de suspensión y finalmente la temperatura de calcinación; ya que estos interfieren en la actividad fotocatalítica de las películas. Dichos parámetros son especificados y siguen el protocolo del método de deposición de las películas en el ANEXO G.

2.3 SENSIBILIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

La modificación de las películas de TiO_2 obtenidas por el método de *Spin Coating* se realizó con los complejos $[\text{Co-bis}(\text{N,N-3,5-dmpz})(\text{Cl})_2]$ y $[\text{Ni-bis}(\text{N,N-3,5-dmpz})(\text{NCS})_2]$, en el cual se sumergieron las películas en un tiempo determinado en una solución con el agente modificante.

2.3.1 Método *Dip Coating*. Se sumerge el sustrato, se mantiene inmerso durante un tiempo determinado, y luego se extrae a una velocidad controlada.

Figura 11. Etapas del proceso de *Dip Coating*.



Fuente: RODRIGUEZ, Juan, CANDAL, R. J., SOLÍS, J., ESTRADA, W., & BLESA, M. A. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Solar Safe Water, 2005.

La figura 11 se muestra las etapas del método en un sustrato no poroso. Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño.

El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo.

Cuando la velocidad con la que se retira el sustrato U y la viscosidad del líquido ζ son suficientemente grandes como para hacer despreciables el efecto de la tensión superficial, el espesor h resulta de la fuerza viscosa de arrastre del líquido de densidad \tilde{n} y del drenaje producido por la fuerza de gravedad g , como se muestra en la ecuación (2), donde $c = 0,8$ para líquidos newtonianos³⁷:

$$h = c(\zeta \times U \times \tilde{n} \times g)^{-1/2} \quad \text{Ecuación 2}$$

2.3.2 Solventes modificantes. Para comenzar, se debe tener una sustancia líquida con el fin de modificar las películas por el método de *Dip Coating*. Para este proceso el profesor John Hurtado de la Universidad de los Andes, realizó unas pruebas experimentales, haciendo un estudio del comportamiento de solubilidad de los complejos metálicos en varios reactivos (Tabla 2). Dichos solventes fueron elegidos de acuerdo a su costo y disponibilidad.

³⁷ RODRIGUEZ, Juan, CANDAL, R. J., SOLÍS, J., ESTRADA, W., & BLESA, M. A. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Solar Safe Water, 2005, vol. 9, p. 135-152.

Tabla 2. Solubilidad de los complejos.

| Solvente | [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂]. | Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS)₂] |
|-----------------|---|---|
| Éter | I | I |
| Acetona | PS | I |
| Metanol | PS | S |
| Cloroformo | PS | I |
| ACN | PS | I |
| Agua | I | I |
| Propanol | - | S |

Fuente: HURTADO, John. Universidad de los Andes. 2016

Dónde:

I: Insoluble

PS: Parcialmente soluble

S: Soluble

Se seleccionaron dos solventes por cada complejo para determinar su efecto en la actividad fotocatalítica de las películas modificadas. Para el complejo [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂.] se realizó la disolución en acetona y Acetronitrilo, mientras que para el complejo [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(NCS)₂] en metanol y propanol.

Con el fin de obtener películas con propiedades fotocatalíticas y buena adherencia, se realizó un tratamiento térmico posterior para dar lugar a la sinterización de las partículas, esto hace que se reduzca el volumen de la película y por lo tanto su espesor. Cuanto mayor es la temperatura y la duración del tratamiento se incrementa la cristalinidad y la adherencia³⁸, por esto se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas variando el tiempo de calcinación.

2.4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

2.4.1 Curva de calibración. Se realizó una curva de calibración para el AM con el fin de llevar a cabo un seguimiento de la disminución de la concentración del colorante en función del tiempo; inicialmente se partió de una solución patrón de 50 ppm y a partir de esta se prepararon soluciones de 1 a 8 ppm, tomando pequeños volúmenes calculados según la ecuación 3. La medición se llevó a cabo en un espectrofotómetro a una longitud de 664 nm, puesto que en esta medida el AM presenta su mayor absorptividad.

³⁸ RODRÍGUEZ, Raquel Portela. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. Universidad Santiago de Compostela, 2008.

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

Ecuación 3

Dónde:

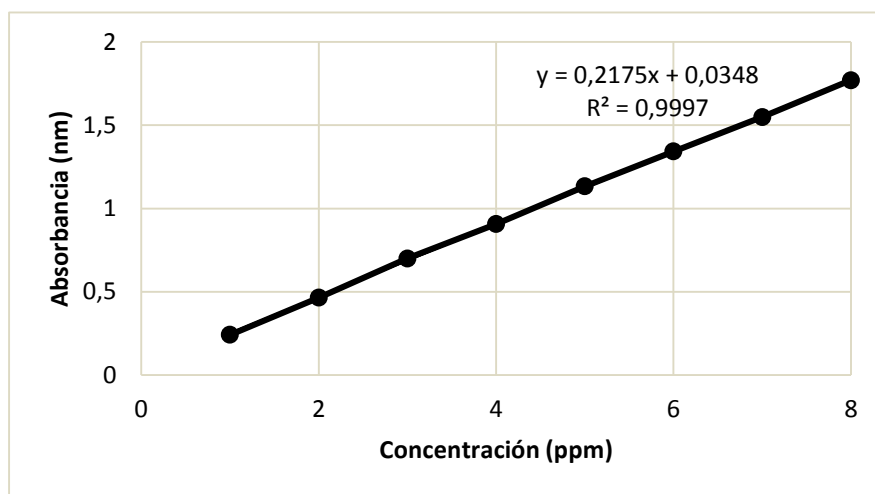
V₁: Volumen a tomar de la solución patrón, para cada una de las diluciones.

C₁: Concentración de la solución patrón (50 ppm).

V₂: Volumen que se desea preparar cada una de las diluciones en ml.

C₂: Concentración de la solución que se desea preparar (1 a 8 ppm).

Gráfica 1. Curva de calibración del azul de metileno.



En la gráfica 1, se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,9997 lo que indica una tendencia lineal y por consiguiente, a partir de la ecuación de la recta se puede determinar la concentración de AM para cualquier valor de absorbancia.

2.4.2 Degradación del azul de metileno. Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas de TiO₂ modificadas con complejos metálicos se efectuó la adecuación de un fotorreactor con los parámetros especificados en el ANEXO H, se realizó un seguimiento por espectrofotometría de la degradación de AM bajo radiación UV y luz visible, según la ecuación 4, con el fin de observar cuantitativamente los porcentajes de degradación del contaminante industrial de películas de las películas TiO₂ modificadas en comparación con las películas de TiO₂ sin modificar.

$$\% \text{ degradación} = \frac{\text{Concentración inicial} - \text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} \times 100$$

Ecuación 4

2.4.2.1 Materiales. Los materiales utilizados en el montaje del fotorreactor se presentan a continuación:

Reactor: Tubo de cristal con base, al cual se le incluirá el contaminante junto con la película, el led y una fuente de oxígeno.

Base: Base de madera la cual sostiene el reactor.

Tapa: Tapa de plástico circular la cual tiene soportado el led, con 4 orificios pequeños para la adecuación de la fuente de aire, la aguja de muestra y el led.

Led: Led's visibles de alta potencia de 3 W, acoplados a una resistencia de 220 ohmios y $\frac{1}{2}$ W y led's UV de 3 W acoplados a una resistencia de 1,5 ohmios y 5 W. El montaje para el circuito de led se encuentra en el Anexo I.

Cargador: Cargadores de 5 V y 1000 mA acoplados al arreglo de led's visibles y UV.

Bomba: Sistema de aireación al reactor, acoplado a un equipo de macro para regular y mantener un flujo constante de aireación.

2.4.2.2 Montaje para la degradación. En la figura 8, se observa el montaje completo del fotorreactor con los materiales nombrados en el ítem anterior, y los planos del fotorreactor se encuentran en el Anexo J.

Figura 12. Representación del fotorreactor.



Fuente: PINTO, Felipe. Grupo de investigación de materiales fotoactivos. Universidad de América. 2016

2.4.3 Caracterización de las películas. Las películas de TiO₂ modificadas fueron caracterizadas morfológicamente por microscopía electrónica de barrido y estructuralmente por difracción de rayos x.

2.4.3.1 DRX. Difracción de rayos X. Las aplicaciones fundamentales de la difracción de rayos X son la identificación de fases cristalinas, la determinación del tamaño de cristal y simetría cristalina mediante el cálculo de planos, distancias y parámetros cristalinos³⁹.

Un Difractograma de Rayos X es un conjunto de picos de difracción que formados a partir de los planos de los átomos que constituyen un material en una posición determinada⁴⁰. Cada material lleva asociado un conjunto de picos con posiciones e intensidades características y tabuladas. Las ligeras modificaciones en la posición e intensidad de los picos dependen del método de preparación, las posibles orientaciones y de las condiciones instrumentales, dichas modificaciones hacen posible construir un esquema detallado de los entornos de los átomos. Los métodos de difracción de rayos X constituyen un instrumento muy útil del que se dispone para el estudio de la estructura interna de las moléculas cristalinas⁴¹.

2.4.3.2 SEM. Microscopía electrónica de barrido. Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen. El funcionamiento de un equipo de SEM consiste en generar un haz de electrones de alta energía (o electrones incidentes EI), se hace uso de un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre una muestra, la cual generará, a su vez, electrones (llamados secundarios y retrodispersados con siglas SE y BSE, respectivamente) como respuesta al impacto electrónico, y dichos electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos Everhart-Thornley y SED (Solid State Detector) que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una "imagen" aunque no se usen fotones⁴².

³⁹ Skoog, D. A., Holler, F., Stanley, R. D. A., Aucejo, M., Estellés, A., Hernández, M. H., ... & Ruiz, I. G. Principles of instrumental analysis. Cengage Learning., 2008.

⁴⁰ BURRIEL, Berta Moreno. Síntesis por combustión de catalizadores metálicos y metal-cerámicos para su aplicación en pilas de combustible de membrana de intercambio protónico. 2006. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

⁴¹ CORTES, H.; MARTÍNEZ, P.; VALENCIA, H. Fundamentos de cristalografía. Ed. Elizcom, 2006.

⁴² PENAGOS, Josué Itsman Clavijo. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). Elementos, 2013, vol. 3, no 3, p. 133-146.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Previo a la modificación de las películas de TiO₂ se llevaron a cabo una serie de pruebas con el fin de evaluar la adherencia de la suspensión al sustrato, al variar el protocolo de limpieza y la temperatura de calcinación de las películas a 550 °C, 600 °C y 650 °C. Se elaboraron las películas de TiO₂ realizando la deposición de la suspensión se realizó por el método *spin coating*. Estas películas se utilizaron en la degradación de AM en el fotorreactor bajo radiación UV y luz visible.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS

Para comprobar si la síntesis fue exitosa, se realizó la caracterización de los complejos metálicos previamente sintetizados. Teniendo como punto de referencia el color del complejo metálico y la temperatura de fusión se verifican si realmente los complejos sintetizados y empleados en este proyecto corresponden a los descritos en los artículos científicos en los que se detallan los procedimientos para su síntesis; en estos artículos se encuentra información de los diferentes análisis realizados a los mismos.

3.1.1 Caracterización del complejo [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂].

Según la tabla 3, se verifica que ambos datos coinciden con el complejo que fue sintetizado. En el artículo Metal Complex Derivatives of Azole: a Study on Their Synthesis, Characterization, and Antibacterial and Antifungal Activities³¹, se presentan los análisis correspondientes al complejo [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂], tales como: Análisis elemental, bandas espectrales infrarrojas para el ligando y el complejo, análisis termo gravimétrico (TGA) y análisis estructural.

Tabla 3. Datos del complejo [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂].

| Datos | Descripción |
|-----------|-------------|
| Color | Azul |
| T. Fusión | > 300 °C |

3.1.2 Caracterización del complejo [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS)₂].

Del mismo modo, los datos del complejo [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS)₂] sintetizado coinciden con los reportados en la literatura (tabla 4) y su respectiva caracterización se encuentra en el artículo 3,5-dimethylpyrazole complexes of the halides and pseudohalides of some transition metals³². Este artículo proporciona información del análisis elemental, el espectro electrónico y bandas infrarrojas del complejo.

Tabla 4. Datos del complejo [Ni-bis(N,N-3,5-dmpz)(NCS)₂].

| Variable | Descripción |
|-----------------|--------------------|
| Color | Azul claro |
| T. Fusión | 185 °C |

3.2 PARÁMETROS DE EVALUACIÓN A LAS PELÍCULAS

En adelante, para identificar las películas utilizadas en las degradaciones de AM se hará uso de la nomenclatura presentada en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Nomenclatura general de las películas.

| Símbolo | Descripción |
|----------------|----------------------------|
| L | Lavado de vidrios |
| T | Temperatura de calcinación |
| C | Complejo Metálico |
| M | Solvente Modificante |

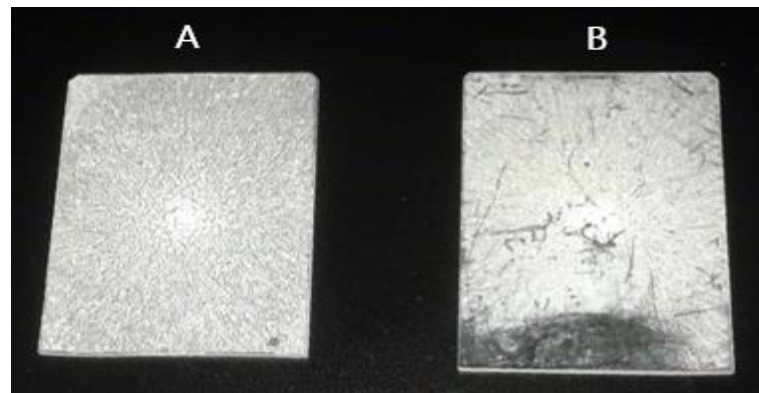
Tabla 6. Nomenclatura específica de las películas.

| Símbolo | Descripción |
|----------------|---|
| L1 | Lavado de vidrios protocolo 1 |
| L2 | Lavado de vidrios protocolo 2 |
| T1 | Calcinación de TiO ₂ a 550 °C |
| T2 | Calcinación de TiO ₂ a 600 °C |
| T3 | Calcinación de TiO ₂ a 650 °C |
| C1 | Complejo [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl) ₂]. |
| C2 | Complejo [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(NCS) ₂] |
| M1 | Metanol, 1 h a 100 °C |
| M2 | Metanol, 2 h a 100 °C |
| M3 | Acetonitrilo, 1 h a 100 °C |
| M4 | Acetonitrilo, 2 h a 100 °C |
| M5 | Metanol, 1 h a 100 °C |
| M6 | Metanol, 2 h a 100 °C |
| M7 | Propanol, 1 h a 100 °C |
| M8 | Propanol, 2 h a 100 °C |

Para realizar un análisis previo a la modificación de las películas de TiO₂, se llevó a cabo una prueba preliminar con el fin de evaluar la adherencia del TiO₂ al sustrato, esta consistió en sumergir las películas en agua durante 24 horas, debido a que el proceso de la fotodegradación del AM se realiza en solución acuosa. Con

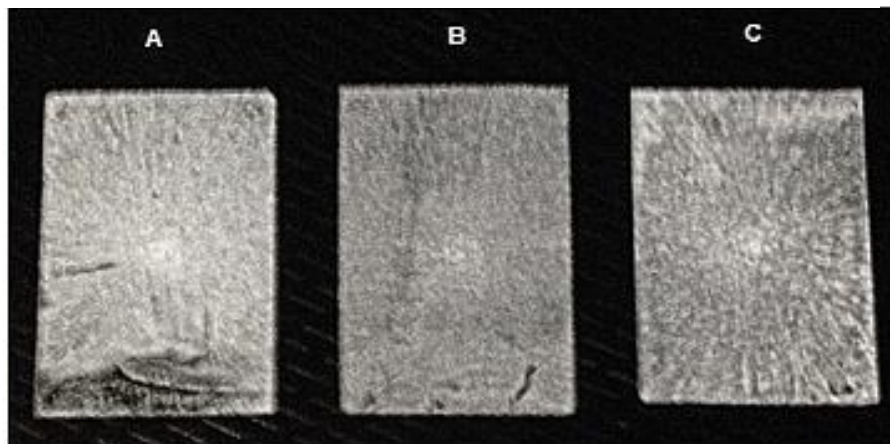
el fin de evidenciar si quedan partículas de TiO_2 disueltas y verificar si se presenta desprendimiento el mismo. Estas pruebas fueron realizadas para las películas depositadas en vidrios acondicionados con diferentes protocolos de lavado (figura 13), y para las películas calcinadas a distintas temperaturas (figura 14)

Figura 13. Pruebas de adherencia a películas de TiO_2 con variación de la limpieza de sustrato.



A) L1, B) L2

Figura 14. Pruebas de adherencia a películas de TiO_2 con variación de la temperatura de calcinación.



A) T1, B) T2 y C) T3.

En la figura 13 se evidencia que el protocolo de limpieza del sustrato influye en la adherencia del TiO_2 al vidrio, pues las películas cuyo sustrato fue lavado haciendo uso del L2 presentaron mayor desprendimiento de TiO_2 en comparación de las del L1. En la figura 14 se evidenció que en el agua la película calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ desprende TiO_2 , a $600\text{ }^\circ\text{C}$ tiene un leve desprendimiento y a $650\text{ }^\circ\text{C}$ no desprende TiO_2 , de lo anterior se puede deducir que a medida que se incrementa la temperatura de calcinación, aumenta la adherencia al sustrato. Es decir, en ambas

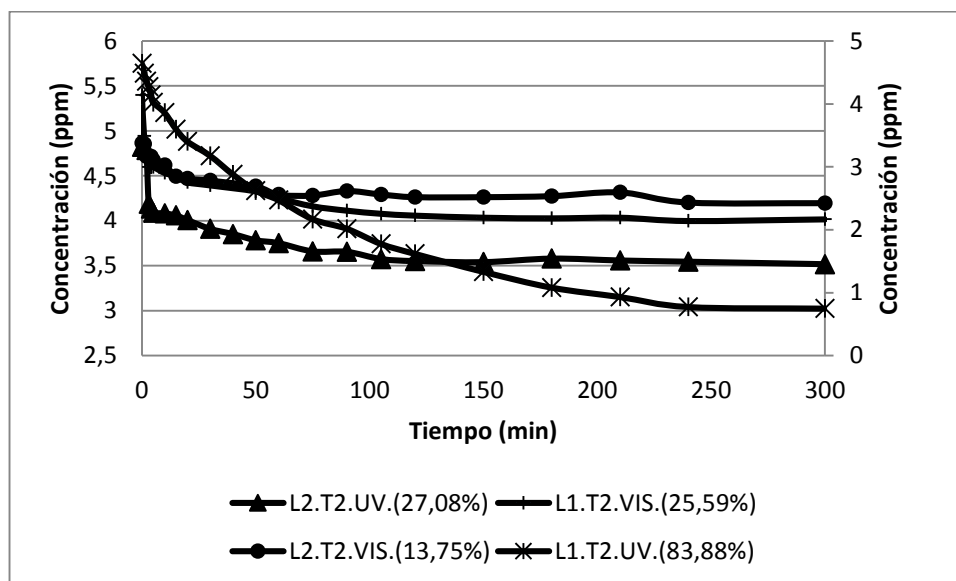
figuras se observa que el procedimiento del acondicionamiento del sustrato y el proceso térmico al que se someten las películas son etapas que afectan la adherencia del fotocatalizador.

El fundamento para la obtención de un recubrimiento total en la película, radica en la adherencia entre el TiO_2 y el sustrato. Esta adherencia puede ser atribuida a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico⁴³.

3.3 PELÍCULAS ELABORADAS POR *SPIN COATING*

3.3.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica. Para corroborar si efectivamente el protocolo de limpieza del sustrato y la temperatura de calcinación de las películas influyen en la actividad fotocatalítica del TiO_2 , se realizaron degradaciones de AM en luz visible y radiación UV.

Gráfica 2. Degradación de AM para películas con protocolo de limpieza de sustrato 1 y 2.



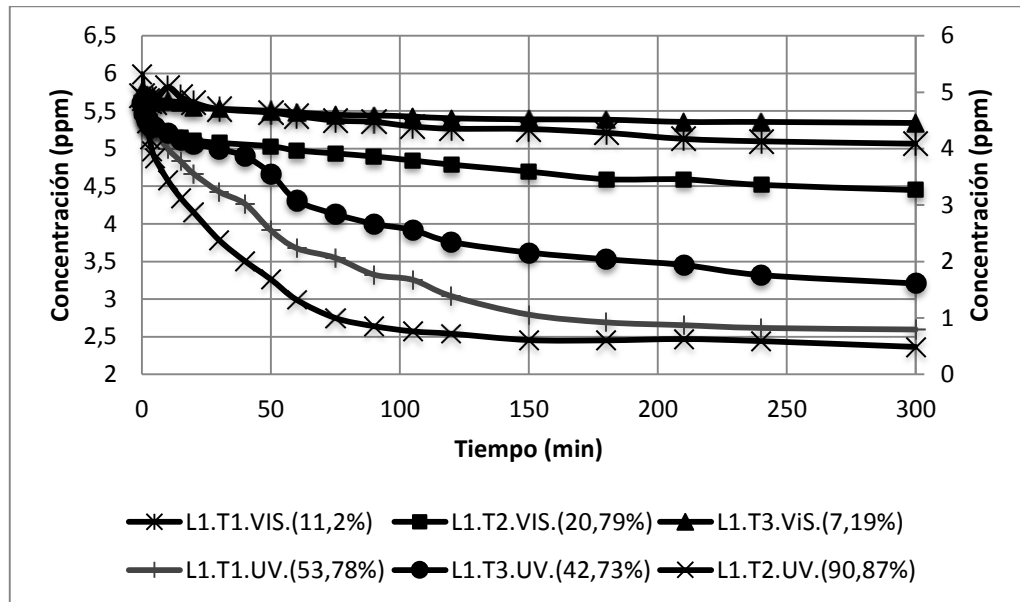
En la gráfica 2 se observa que las películas L1 presentan una mejor degradación de AM en comparación con las películas L2, lo anterior puede deberse a que en el protocolo de limpieza de sustrato L1 el último solvente empleado es el etanol y para el protocolo L2 es agua. Debido a que el etanol es más volátil que el agua, el protocolo L1 requiere cerca de dos minutos en el proceso de secado; mientras que, en el proceso de secado del protocolo de limpieza L2 se requieren alrededor de 30 a 40 segundos más que en el anterior. Por ende, se aumenta la exposición

⁴³ CANDAL, Roberto J., et al. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Red CYTED VIII-G, 2001.

del sustrato a partículas contaminantes presentes en el medio. Por esta razón, las siguientes degradaciones fueron realizadas con las películas L1.

Además, se evidencia que la película L1.T2.UV presenta una degradación de AM de 83,88% mientras que la película L1.T2.VIS presentó un 25,59% de degradación de AM, confirmando que el TiO₂ absorbe principalmente en el espectro ultravioleta de radiación electromagnética.

Gráfica 3. Degradación de AM para películas con variación de temperaturas.



En la gráfica 3 se muestran las curvas de degradación de AM con las películas de TiO₂ calcinadas a diferentes temperaturas, se puede observar que las películas degradadas en VIS en comparación con las UV presentan menores porcentajes de degradación, esto es debido a la baja actividad fotocatalítica que presenta el TiO₂ en luz visible.

La película L1.T2.UV presenta la mejor degradación de AM con un porcentaje de 90,87%, adicionalmente se observa que a partir del minuto 150 la concentración del AM es aproximadamente constante, lo que indica que requiere un menor tiempo para la degradación con respecto a las demás películas tanto en UV como en VIS.

El aumento de la temperatura genera una disminución del band gap, del volumen y el tamaño de poro de los recubrimientos, por ende diversos autores^{44,45} afirman

⁴⁴ YU, Jiaguo; ZHAO, Xiujian; ZHAO, Qingnan. Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO₂ thin films. Journal of materials science letters, 2000, vol. 19, no 12, p. 1015-1017.

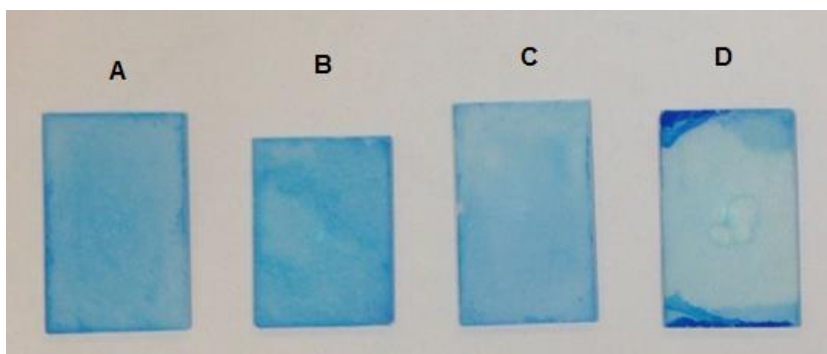
que a temperaturas superiores a 600 °C pueden comenzar a aparecer partículas de rutilo lo que produce un colapso parcial de la porosidad, en donde dichos defectos de la red pueden actuar como centros de recombinación de los pares electrón-hueco⁴⁶. Dicha transformación de anatasa a rutilo está fuertemente influenciada por la temperatura y por algunas sustancias que pueden actuar como promotores o inhibidores de la transformación⁴⁷.

Para el caso de la película L1.T1.VIS, en 300 min se obtiene un porcentaje de degradación de 11.20%, para la película L1.T2.VIS se presenta una mejor degradación, al alcanzar una degradación de 20.79%, mientras que la película L1.T3.VIS alcanza una degradación de 7.19%, lo que indica que una temperatura superior a 600°C afecta la actividad fotocatalítica del TiO₂.

3.4 PELÍCULAS MODIFICADAS POR *DIP COATING*

Las películas modificadas con C1 presentaron una coloración azul intensa tanto en el momento de la deposición del complejo, como al finalizar el tratamiento térmico. Mientras que, las películas modificadas con C2 presentaron color únicamente durante el proceso del *dip coating*, como se evidencia en las figuras 15 y 16.

Figura 15. Películas modificadas con [Co-bis(N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂].



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

Como se observa en la figura 15, las películas modificadas con el complejo de [Co-bis(N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂], conservaron el color azul intenso procedente de la síntesis. Se puede evidenciar que al variar los solventes modificantes y el tiempo

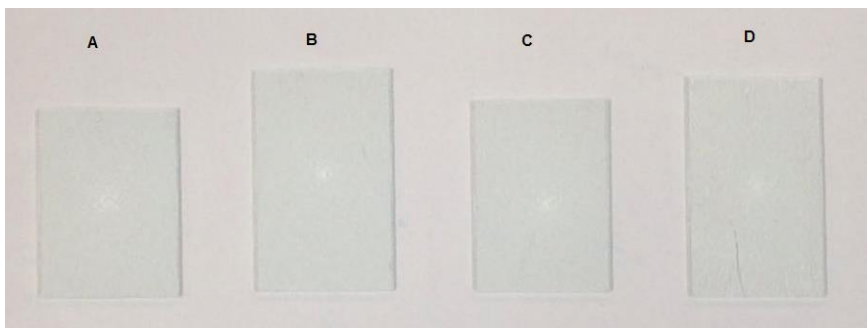
⁴⁵ YU, Jianguo; YU, Jimmy; HO, Wingkeu; JIANG, Zitao. Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films. *New Journal of Chemistry*, 2002, vol. 26, no 5, p. 607-613.

⁴⁶ LI, Yuanzhi; LEE, Nam.Hee; LEE, Eun Gu; KIM, Sun-Jae. The characterization and photocatalytic properties of mesoporous rutile TiO₂ powder synthesized through self-assembly of nano crystals. *Chemical physics letters*, 2004, vol. 389, no 1, p. 124-128.

⁴⁷ CABELLO, S. A. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. 2000. Tesis Doctoral. Tesis para optar al grado de Doctor.

de calentamiento no se encuentra una variación de su color. La película D correspondiente al modificante 4 (Acetonitrilo a 2h), presenta en los bordes de la película una tonalidad más oscura, una posible causa es que la película pudo haber estado sumergida más del tiempo estipulado (10 segundos) en el complejo diluido empleado durante la técnica de modificación.

Figura 16 Películas modificadas con $[\text{Ni-bis}(\text{N,N-3,5 dmpz})(\text{NCS})_2]$

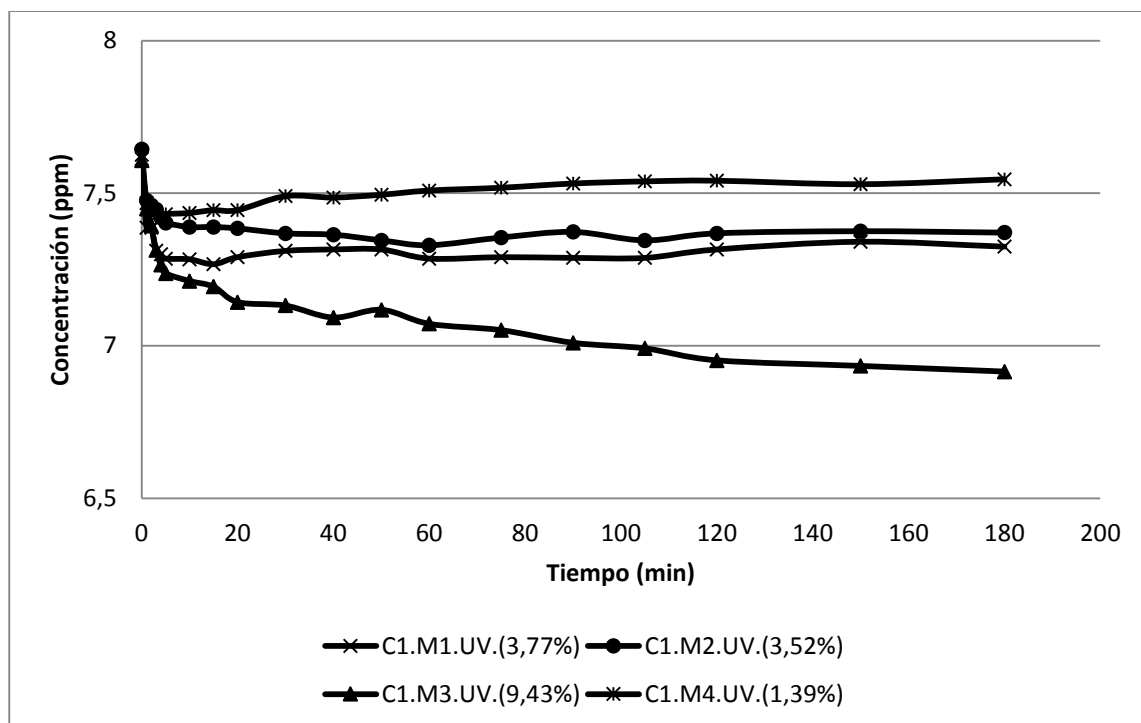


A) C2.M5 B) C2.M6 C) C2.M7 D) C1.M8.

En la figura anterior, se evidencia que las películas modificadas con el complejo $[\text{Ni-bis}(\text{N,N-3,5 dmpz})(\text{NCS})_2]$ no presentan cambios en la coloración, a pesar de que al igual que en el caso anterior se hicieron variaciones del solvente y del tiempo de calentamiento. Asimismo, se puede observar que una vez terminada la modificación, las películas no presentaron ningún color a pesar de que durante la síntesis y la dilución del complejo este presentó un color azul pálido.

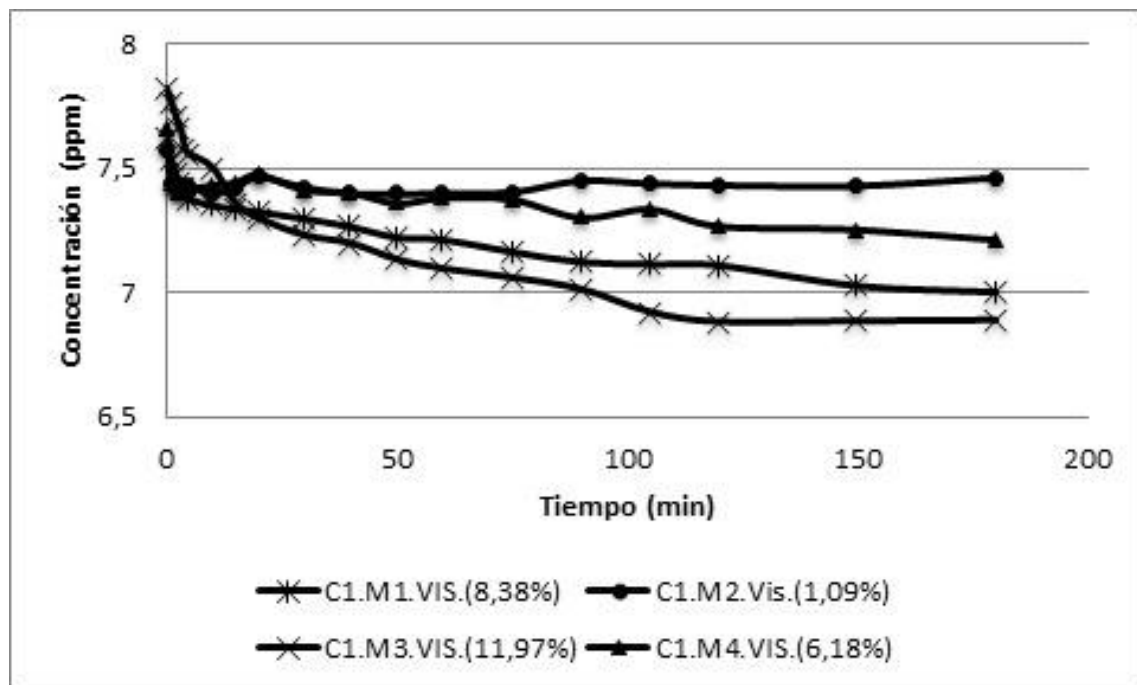
3.4.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica. Luego de realizar las modificaciones para los complejos, se efectuaron las degradaciones de AM en luz visible y radiación UV.

Gráfica 4. Degradación de AM para películas de [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂] en radiación UV.



En la gráfica 4 se representan las degradaciones de AM bajo radiación UV de las películas de TiO₂ modificadas con C1. Se evidencia que las película C1.M3.UV correspondiente a la modificada haciendo uso de Acetonitrilo como solvente y con 1 h de calentamiento, presentó el mayor porcentaje de degradación con un 9,43%. Además, se evidencia que los mayores porcentajes de degradación 9,43% y 3,77% corresponden a las películas C1.M3.UV y C1.M1.UV respectivamente, dichas películas fueron sometidas al tratamiento térmico por 1h. Lo anterior indica que el solvente de dilución del complejo y el tiempo de calcinación de las películas influye en la actividad fotocatalítica de las películas.

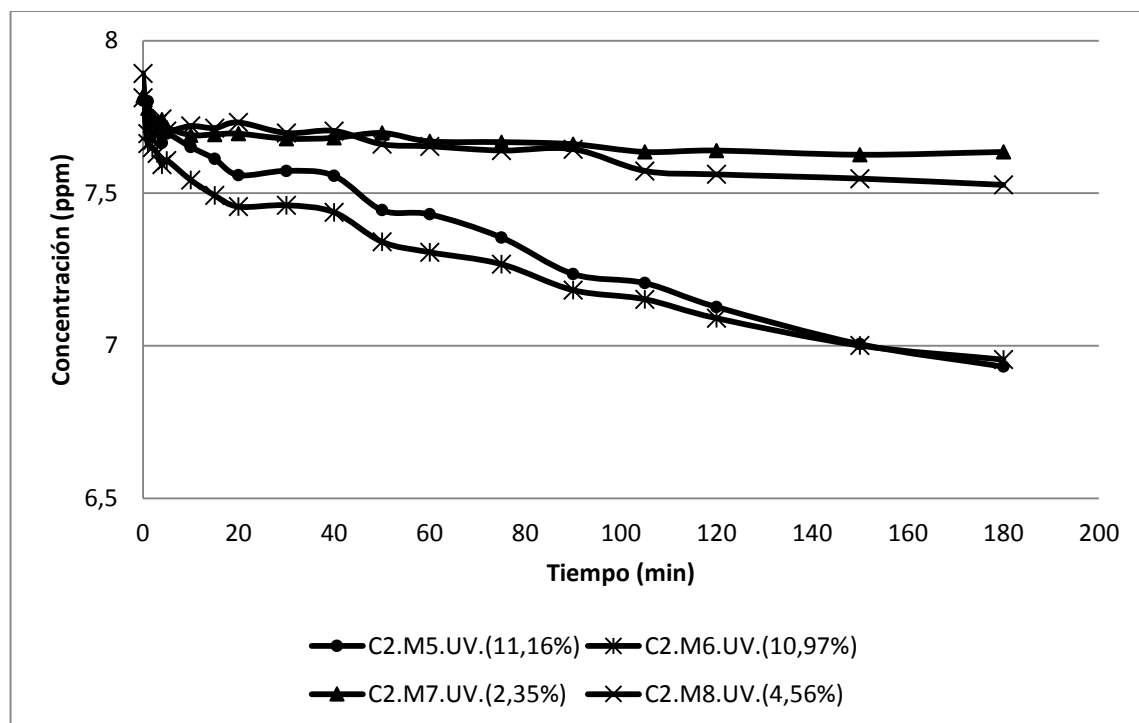
Gráfica 5. Degradación de AM para películas de [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂] en luz Visible.



De la gráfica anterior, se observa nuevamente que la película que presenta la mejor degradación de AM (11,97%) es C1.M3.VIS, es decir la sensibilizada con el complejo disuelto en ACN, con un tiempo de calentamiento de 1 h. Al igual que en la gráfica 4, la película modificada con el complejo disuelto en metanol y con un tiempo de tratamiento térmico de 1 h, es decir, la película C1.M1.VIS es la que presenta el segundo mayor porcentaje de degradación (8,38%).

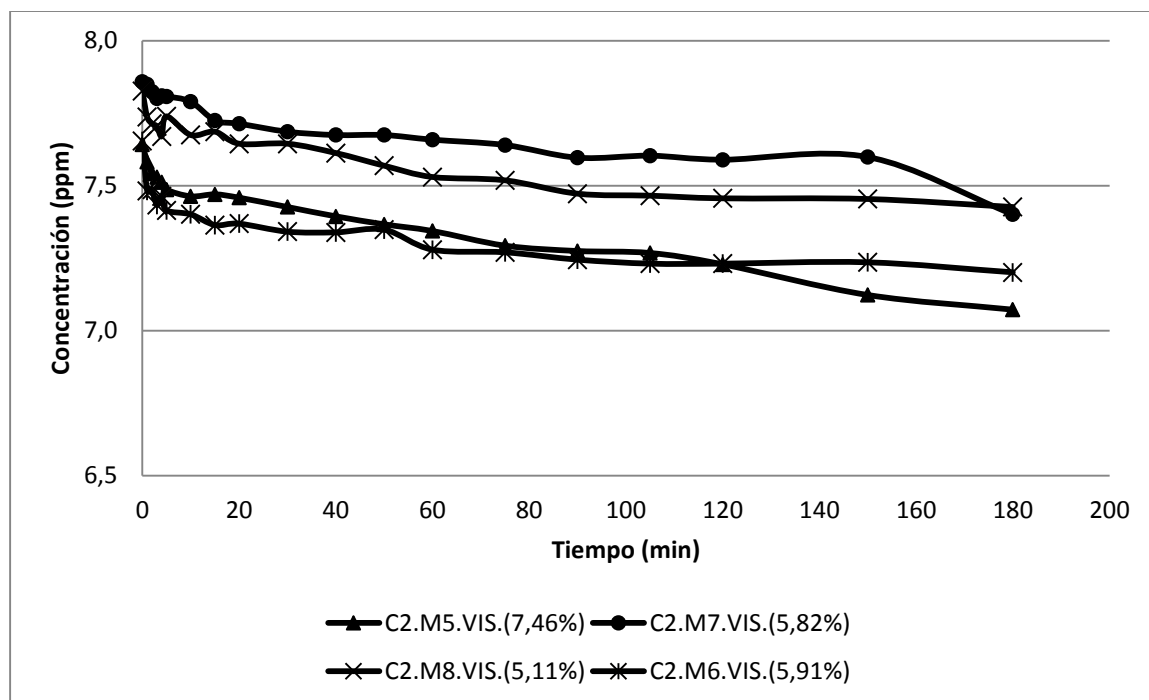
El hecho de que las películas sensibilizadas con el complejo diluido en ACN presentaran los mayores porcentajes de degradación tanto bajo radiación UV como visible, puede deberse a que el complejo presenta un mayor grado de solvatación a medida que incrementa la polaridad del solvente.

Gráfica 6. Degradación de AM para películas de $[\text{Ni-bis}(\text{N,N-3,5 dmpz})(\text{NCS})_2]$ en radiación UV.



En la gráfica 6, es notable que las películas modificadas con el complejo disuelto en metanol tienen mayor actividad fotocatalítica que las modificadas con el complejo disuelto en propanol. Confirmando que a mayor polaridad del solvente se obtiene una mejor degradación de AM. La película C2.M5.UV con un 11,16% de degradación es la que mayor porcentaje de degradación presenta, la cual es nuevamente la película sensibilizada calentada a 1 h.

Gráfica 7. Degradación de AM para películas de [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(NCS)₂] en luz Visible.



En la gráfica 7, nuevamente las películas sensibilizadas con el complejo disuelto en metanol C2.M5.VIS y C2.M6.VIS presentan los mayores porcentajes de degradación. La película C2.M5.VIS cuyo tiempo de calentamiento fue de 1 h alcanzó un porcentaje de degradación de 7,46%.

De las gráficas anteriores, se observa que los solventes que poseen bajos valores de momento dipolar y de constante dieléctrica, le confieren una baja habilidad al complejo para establecer la formación de iones haciendo que la interacción ion-dipolo sea limitada⁴⁸.

Durante la totalidad de las pruebas de degradación de AM realizadas con las películas de TiO₂ sensibilizado con los complejos [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂] y [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(NCS)₂] se obtuvieron porcentajes de degradación menores al 12% tanto en radiación UV como en luz visible, en comparación con los porcentajes de degradación de las películas de TiO₂ sin modificar que alcanzaron alrededor de un 90% de degradación de AM; esto puede deberse a que cuando un ion metálico se encuentra en medio acuoso sus cationes tienden a formar un ion complejo con el agua como ligando, es decir se produce un desplazamiento de los ligandos por otros para los que el átomo central presenta mayor afinidad. Cabe

⁴⁸ ANAGNOSTOPOULOS, A.; HADJISPYROU, S. The influence of solvent polarity on the tetrahedral-octahedral equilibrium of Co (II) complexes with 3, 5-dimethylpyrazole. Polyhedron, 1984, vol. 3, no 2, p. 251-255.

considerar la posibilidad de que el ion metálico forme complejos hidroxilados⁴⁹, ya que en el reactor se tiene como objetivo la generación de radicales hidroxilos los cuales pueden actuar como ligando frente a estos iones.

Además, en entornos acuosos la adsorción de colorantes se debe principalmente a la interacción electrostática con la superficie del TiO₂, puesto que depende del pH de la solución. Se conoce que el punto isoeléctrico del TiO₂ es a un pH= 6, por lo cual debe trabajarse a un pH diferente a este⁵⁰; es decir para valores de pH mayores a 6 el TiO₂ se carga de forma negativa⁵¹ y repele electrostáticamente a los grupos de anclaje del ligando (ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico, etc.). Cabe destacar que si se hubiera trabajado en un medio acuoso ácido en el que el ligando fuera soluble, se hubiese podido favorecer el anclaje.

Lo anterior es una posible causa de la baja actividad fotocatalítica que presentaron las películas de TiO₂ modificadas con C1 Y C2; pues, los solventes (acetonitrilo, metanol y propanol) empleados en la modificación tienen un pH neutro; lo que pudo causar que el TiO₂ y el sensibilizante se repelan electrostáticamente disminuyendo la eficiencia de la sensibilización. Cabe resaltar que el uso de dichos solventes se debió a la solubilidad que presentaron los complejos de [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂] y [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(NCS)₂] en los mismos.

Asimismo, durante el proceso fotocatalítico de la degradación de azul de metileno, debido a la formación de radicales altamente reactivos (oxígeno e hidroxilo), el pH del medio influye en la fotodegradación, pues a un pH neutro o ligeramente alcalino la interacción entre la superficie del TiO₂ con el azul de metileno aumentan la adsorción del mismo y por ende la velocidad de degradación⁵².

Una de las causas por las que se puede afectar la estabilidad del complejo es la fortaleza de la unión ligando – metal, puesto que cuanto mayor sea la carga del catión y menor sea su tamaño la fortaleza de esta unión nos dará una medida de su estabilidad⁵³. En general cuanto mayor es la fuerza de un grupo ligante como base, mayor es su tendencia a formar complejos estables.

Cuando en la sensibilización del TiO₂ el electrón pasa de un orbital situado en el ligando a otro ubicado en el metal se da una transferencia de carga ligando-metal

⁴⁹ ROSAS, MARTHA SILVIA GARCÍA. García Patiño Jesús "Formación de complejos" 2353

⁵⁰ GARCÉS, Luís; MEJÍA, Edwin; SANTAMARÍA, Jorge. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. 2012.

⁵¹ PARK, Hyunwoong; KIM, Hyoung-il; MOON, Gun-hee; CHOI, Wonyong. Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO₂. Energy & Environmental Science, 2016, vol. 9, no 2, p. 411-433.

⁵² ALVARADO, Lizeth. Oxidación fotocatalítica del fenol por tetracarboxifenilporfirinas metálicas TcPPM, (M=H, Co (II), Cu (II), Fe (III)) adsorbidas sobre el TiO₂ bajo irradiación con luz visible. Bucaramanga.2009. Trabajo de grado (magister en química). Universidad industrial de Santander. Facultad de ciencias, escuela química.

⁵³ I GISPERT, Joan Ribas. Química de coordinación. Editorial Omega, 2000.

(LMCT). Se dice que es un proceso reductivo porque el metal se reduce al recibir el e^- mientras el ligando se oxida. Cuando el semiconductor es fácilmente reducible y el ligando presente en el complejo es fácilmente oxidable, las transiciones de carga se darán probablemente en la región UV⁵⁴. Dicha energía de ionización del ligando hace que el complejo tienda a descomponerse fotoquímicamente, por lo que debe evitarse su exposición a la luz intensa⁵⁵. Al anclar al TiO₂ complejos cuyos ligandos contienen compuestos relativamente ricos en electrones con grupos enlazadores como carboxilato, nitrilo y alcohol; se exhibe una banda LMCT en la región visible, mientras que al anclar compuestos menos ricos en electrones (por ejemplo, tiocianato) muestran la banda en la región UV⁵⁶. El número de grupos de anclaje influye en la fotoeficiencia y la estabilidad de los sistemas de TiO₂ con sensibilizantes.

Los ligandos cambiantes pueden ajustar los niveles de HOMO y LUMO del colorante para extender la región de absorción. Los complejos que contienen grupos de anclaje electrodonores como ácidos carboxílicos o ácidos fosfónicos hacen que se acorte la diferencia energética entre el HOMO y el LUMO, mientras que los grupos de anclaje electroattractores hacen que esta diferencia se ensanche. Mientras tanto, la brecha HOMO-LUMO debe ser lo más estrecha posible para absorber luz de longitud de onda más larga⁵⁷. Para que se dé la sensibilización del TiO₂ el HOMO debe ser lo suficientemente bajo como para que los pares redox regeneren el colorante oxidado, mientras que el LUMO debe ser lo suficientemente alto para la eficiente inyección de electrones en la banda de conducción de TiO₂. Por otro lado, el grupo monodentado -NCS es la parte más débil del complejo C2 desde el punto de vista de la estabilidad química⁵⁸. Pues este puede lograr el ajuste de la frontera de los niveles de energía HOMO y LUMO, lo que finalmente afectará la regeneración del complejo y por lo tanto la inyección de electrones a la banda de conducción del TiO₂⁵⁹.

⁵⁴ BOLAÑOS, Alberto; CUENÚ, Fernando; VARGAS, Rubén. Caracterización espectroscópica y análisis térmico de los complejos trifenilfosfina-rutenio (II) conteniendo el ligando 2, 6-dimetilpirazina y otros N-heterocíclicos. Boletín de la Sociedad Chilena de Química, 2002, vol. 47, no 4, p. 299-310.

⁵⁵ DOUGLAS, Bodie Eugene; ALEXANDER, John J. Conceptos y modelos de química inorgánica. Reverté, 1994.

⁵⁶ PARK, Hyunwoong; KIM, Hyoung-il; MOON, Gun-hee; CHOI, Wonyong. Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO₂. Energy & Environmental Science, 2016, vol. 9, no 2, p. 411-433.

⁵⁷ MEDEL GONZÁLEZ, María. Photosensitizers based on Ruthenium-bipyridyl complexes and porphyrins for dye-sensitized solar cells. 2015.

⁵⁸ GRÄTZEL, Michael. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. Accounts of chemical research, 2009, vol. 42, no 11, p. 1788-1798.

⁵⁹ CHEEMA, Hammad; ISLAM, Ashraf; Han, Liyuan, EL-SHAFFI, Ahmed. 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.

Otro factor que afecta la estabilidad de los complejos es el efecto quelato, el cual se presenta cuando un ligando polidentado presenta mayor capacidad de formar uniones con el catión central, lo que hace que sea más difícil de romper y por ende forma un complejo más estable. Dichos ligandos polidentados forman un ciclo en el cual cuando el número de miembros del ligando es 5, se presenta la mayor estabilidad del complejo, como es el caso de la molécula del pirazol; mientras que los complejos con ligandos formados por 4 y 6 eslabones presentan mayor repulsión entre las nubes de electrones lo que los hace menos estables⁶⁰.

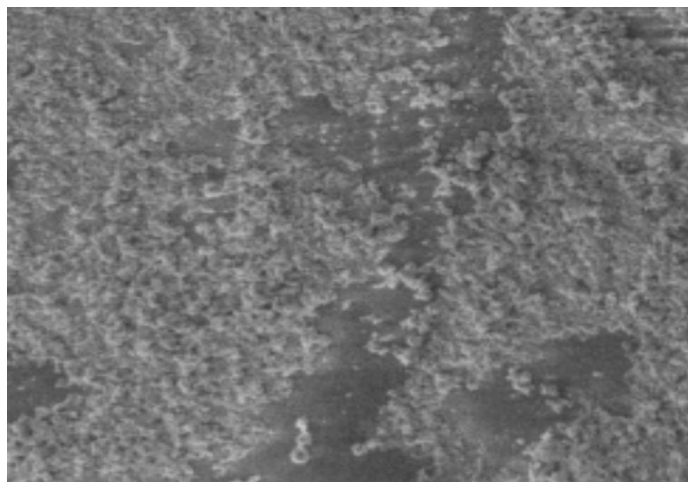
Del mismo modo, en la adsorción del colorante sobre la superficie del TiO₂ podría haber competitividad entre el soluto (complejo metálico) y el AM, para ocupar los sitios activos en la superficie del catalizador (TiO₂); por lo cual, el sistema se trataría como una reacción de adsorción – desorción superficial⁶¹.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS SENSIBILIZADAS

3.5.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Las caracterizaciones morfológicas se realizaron en un microscopio óptico de alta resolución ZEISS Axio Scope.A1 haciendo uso de un objetivo N-Achroplan 10x/0.25 Ph1.

Figura 17. Películas de TiO₂ calcinada a 550°C.

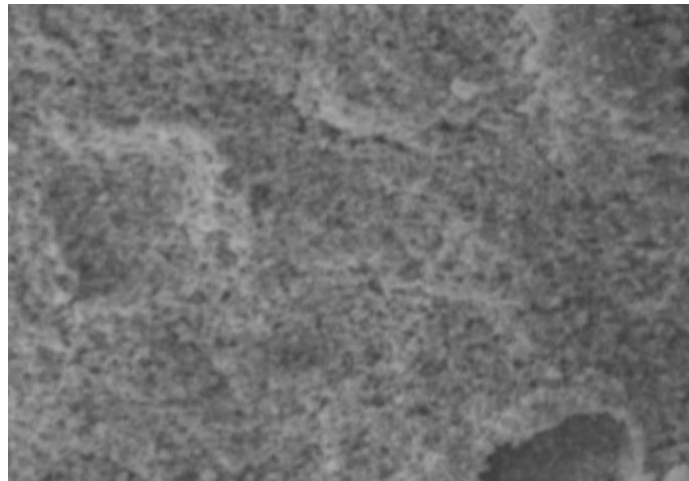


⁶⁰ GARCÍA, Pablo Torres. Química de coordinación de ligandos derivados de 1, 3-tiazina, pirazol y pirazol-3, 5-disustituidos. Consideraciones estéricas. 2010. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura.

⁶¹ LEGUIZAMÓN, Juliana-, QUIÑONES, César; ESPINOSA, Hilda, SARRIA, Victor. 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. Revista UDC A Actualidad & Divulgación Científica, 2010, vol. 13, no 2, p. 185-190.

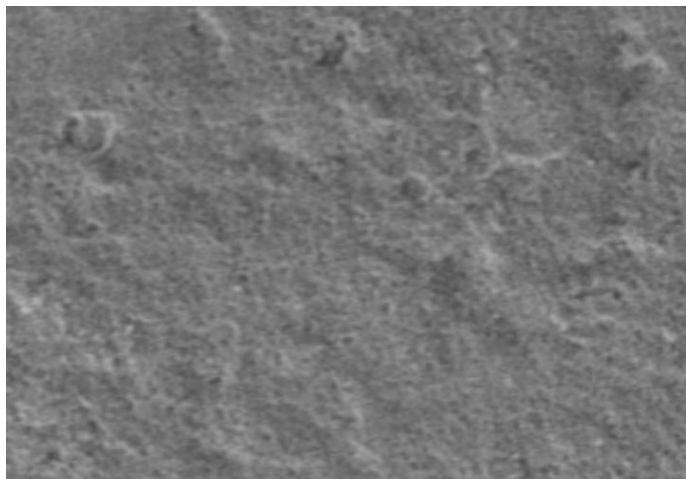
En la figura 17, se presenta la caracterización morfológica de la película de TiO_2 tipo hombitan AFDC calcinada a una temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$, durante un periodo de tiempo de 120 minutos. En este caso, se evidencia que la película no es homogénea, ya que presenta aglomeraciones en toda la superficie de la película de TiO_2 , lo que significa que tiene una superficie porosa y por ende se presente absorción durante las pruebas de degradación del AM. En la gráfica 3 se observa que esta película presentó un porcentaje de degradación de AM intermedio (con porcentajes de degradación de $11,2\%$ bajo luz visible y $53,78\%$ bajo radiación UV); debido a que no se logró una sinterización completa del TiO_2 al ser la menor temperatura de calcinación. Lo anterior puede deberse a los espacios vacíos correspondientes a la base del sustrato evidenciado en la figura 14 y en las pruebas preliminares de adherencia; puesto que de las 3 variaciones de temperatura fue la que mayor desprendimiento y falta de uniformidad presento.

Figura 18. Películas de TiO_2 calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$.



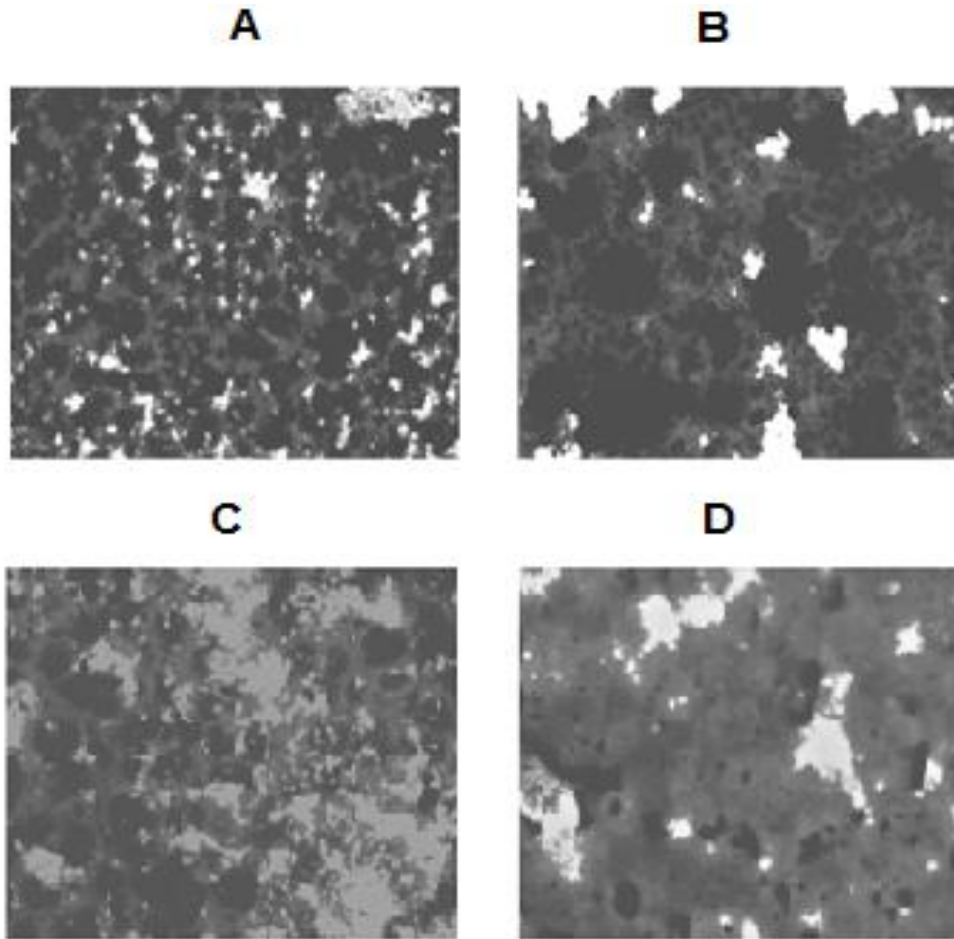
En la figura 18, se presenta la caracterización morfológica de la película de TiO_2 calcinada a una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos. Se observa porosidad en toda la superficie de la película y adherencia del TiO_2 al sustrato, así como lo presento en las pruebas preliminares de adherencia al sustrato. Esta película, presento un leve desprendimiento del TiO_2 y debido a estas características de uniformidad y adherencia, presentó los mayores porcentajes de degradación de AM en comparación con las películas calcinadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y $650\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando un porcentaje de hasta $90,87\%$ según la gráfica 3.

Figura 19. Películas de TiO₂ calcinada a 650 °C.



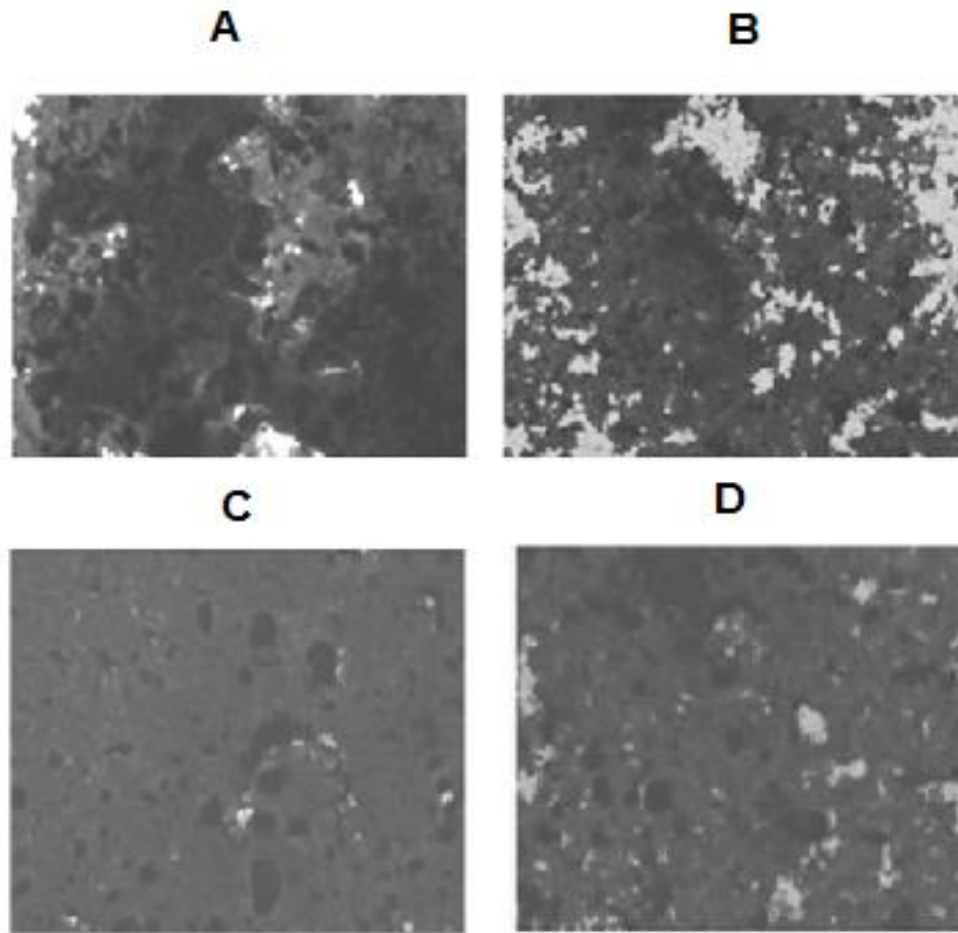
En la figura 19, se presenta la caracterización morfológica de la película calcinada a 650 °C durante un periodo de 120 minutos. Se observa que la película presenta mayor uniformidad en toda la superficie en comparación con las películas presentadas en las figuras 17 y 18. Es preciso decir que, a esta temperatura de calcinación las partículas de TiO₂ tienden a tener mayor sinterización, favoreciendo el cambio de fase del semiconductor de Anatasa a Rutilo, afectando por ende su comportamiento fotocatalítico. Según la gráfica 3, fue la película que menor porcentaje de degradación de AM presentó (7,19 % bajo luz visible y 42,73% bajo radiación UV).

Figura 20. Películas de TiO₂ con C1.M1, C1.M2, C1.M3, C1.M4



En la figura anterior, se pueden observar las caracterizaciones morfológicas realizadas para las películas modificadas con C1. La película A corresponde a la película modificada haciendo uso del solvente modificante ACN y calentada a 1 hora, se evidencia que es la que presenta mayor porosidad en la superficie lo que significa que tendrá un área superficial mayor y por ende alto comportamiento fotocatalítico; como se observó en las gráficas 4 y 5, esta película obtuvo un porcentaje de degradación de 9,43% bajo radiación UV y 11,97% bajo luz visible. En las películas B y D, se aprecian espacios en blanco, que pueden deberse a la superficie del sustrato; además de las aglomeraciones que pueden formar las partículas de TiO₂.

Figura 21. Películas de TiO₂ con C2.M5, C2.M6, C2.M7, C2.M8

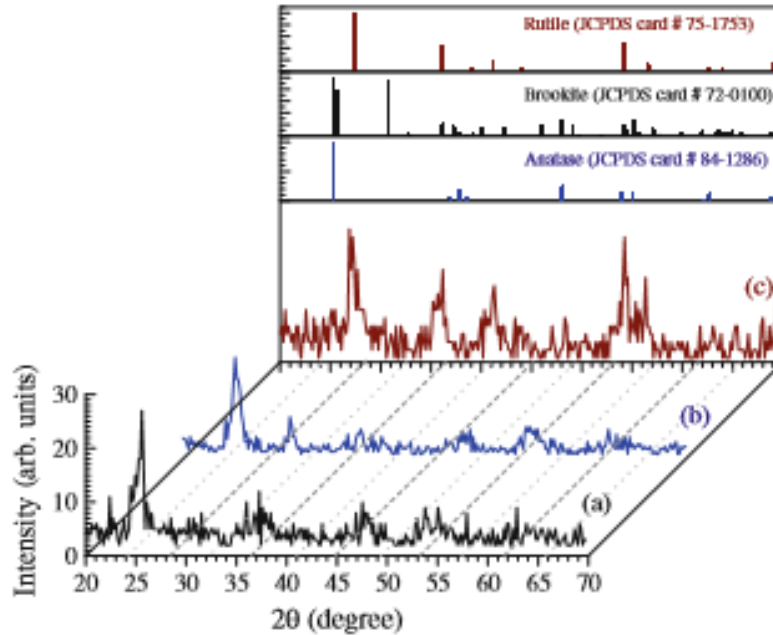


En la figura 21, se presentan las caracterizaciones correspondientes a las películas modificadas con C2. En general las películas presentan una superficie porosa, en el caso de la película C correspondiente a la película modificada con el solvente propanol a 1 hora, exhibe mayor uniformidad en su superficie, a diferencia de las películas A y B, correspondientes a las películas modificadas con metanol a 1 y 2 horas, respectivamente; puesto que presentan mayores aglomeraciones en la superficie.

3.5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Con el fin de verificar el estado cristalino que presentan las películas de TiO₂ modificadas luego del tratamiento térmico, se lleva a cabo una caracterización estructural mediante este análisis. Para establecer la fase del TiO₂ predominante en las películas se toman como base los resultados de la caracterización por DRX de las fases anatasa y rutilo reportadas en la literatura (Ver figura 22).

Figura 22. Patrones de difracción de rayos X de muestras de TiO₂.



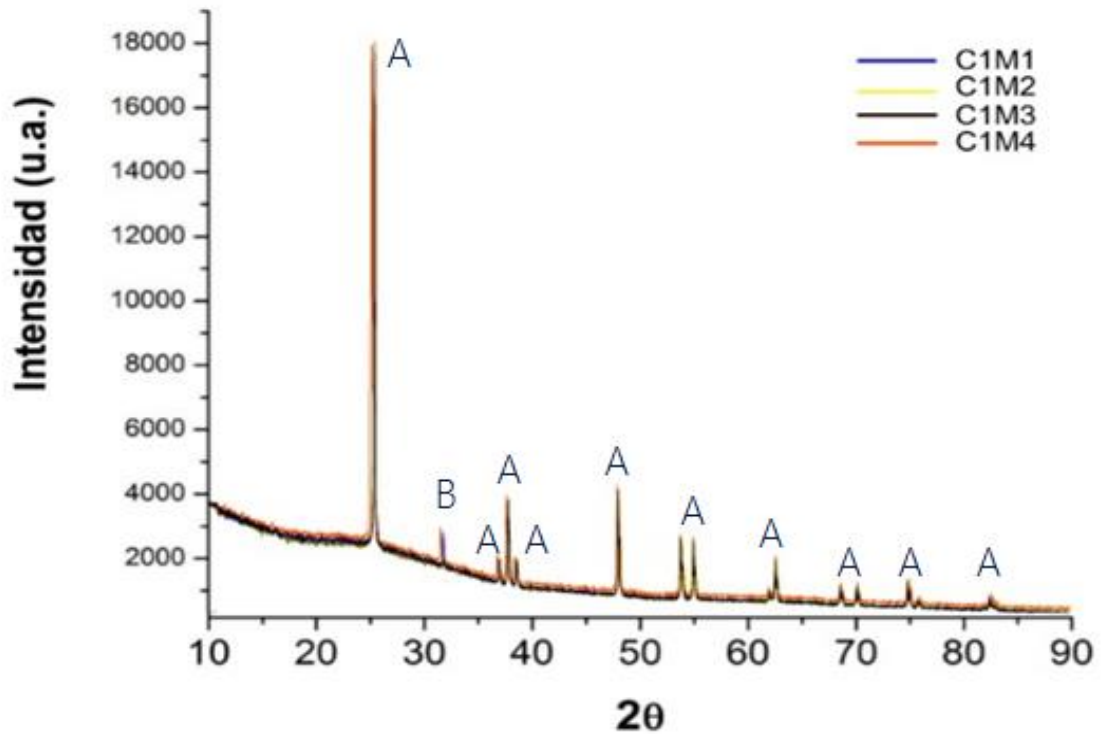
Fuente: EL-SHERBINY, Samya; MORSY, Fatma; SAMIR, Marwa & FOUAD, Osama A. Synthesis, characterization and application of TiO₂ nanopowders as special paper coating pigment. *Applied Nanoscience*, 2014, vol. 4, no 3, p. 305-313

En la figura 22, el pico de difracción a 2θ de 25° es atribuido a la estructura cristalográfica de la fase anatasa, mientras que la fase rutilo presenta este pico a 28° y en el caso de la brookita uno de los picos de mayor intensidad se presenta alrededor de los 32° . En las figuras 23 y 24 se hará uso de la nomenclatura de la tabla 7.

Tabla 7. Nomenclatura del Difractograma.

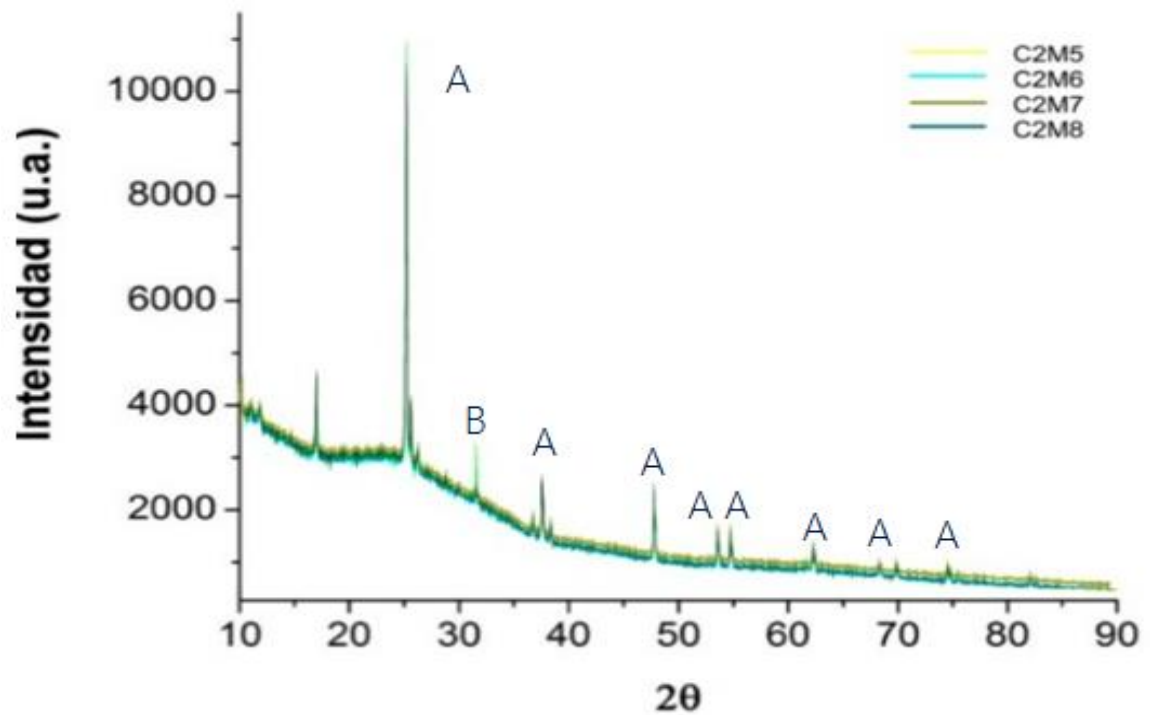
| Símbolo | Descripción |
|---------|-------------|
| A | Anatasa |
| B | Brookita |

Figura 23. Difractograma de las películas de TiO₂ modificadas con [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂].



En la figura 23 se puede observar que al modificar las películas de TiO₂ con el C1 disuelto en distintos solventes y a distinta duración del tratamiento térmico, a 25 grados se presenta un pico de alta intensidad, el cual según la figura 24 corresponde al TiO₂ en fase anatasa. Lo que nos muestra que la modificación no hizo un cambio a nivel estructural del TiO₂.

Figura 24. Difractograma de las películas de TiO_2 modificadas con $[\text{Ni-bis}(\text{N,N-3,5-dmpz})(\text{NCS})_2]$.



En la figura 24, al igual que en el caso anterior se observa que la modificación no alteró la estructura del TiO_2 , ya que se encuentran los picos que caracterizan al TiO_2 en fase anatasa y el pico de mayor intensidad se presenta nuevamente a 25 grados.

4. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis de los ligandos 3,5-dimetilpirazol y bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano, y la síntesis de los complejos [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(SCN)₂] y [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂].
- Se determinó que el protocolo de limpieza del sustrato influye en la adherencia del TiO₂ al sustrato, debido a las volatilidades de los solventes empleados y por ende afecta su desempeño en la degradación del azul de metileno. Pues las películas depositadas sobre el sustrato lavado con L1 obtuvieron porcentajes de degradación de 83,88% y 25,59% bajo radiación UV y VIS respectivamente, mientras que las películas depositadas sobre el sustrato lavado con L2 presentaron porcentajes de degradación de 27,08% en UV y 13,75% en VIS.
- La adherencia del TiO₂ al sustrato se ve afectada por la temperatura de calcinación, presentando mayor adherencia a una temperatura de calcinación de 650 °C por el efecto de sinterización. La película de TiO₂ que mejor actividad fotocatalítica presenta es a 600 °C, con un porcentaje de degradación de azul de metileno de 20,79% bajo luz visible y 90,87% bajo radiación UV a partir del minuto 120.
- La sensibilización del TiO₂ utilizando el complejo [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(SCN)₂], logró una degradación de azul metileno de 11,16 % bajo radiación UV y de 7,46% en luz visible a los 180 minutos.
- En 180 minutos las películas sensibilizadas con [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂] obtuvieron porcentajes de degradación de hasta 9,43% en radiación UV y de 11,97% en luz visible.
- El solvente con el que se realiza la dilución de los complejos metálicos, afecta los porcentajes de degradación de azul metileno debido a que los solventes que tienen mayor polaridad y constante dieléctrica, favorecen la actividad fotocatalítica. Para el complejo [Co-bis (N,N-3,5-dmpz)(Cl)₂] el solvente más polar es acetonitrilo y presento un porcentaje de degradación de 9,43% bajo radiación UV y 11,97% en VIS, mientras que en el caso del complejo [Ni-bis(N,N-3,5 dmpz)(SCN)₂], se obtuvo un porcentaje de degradación de 11,16% en UV y 7,46% en VIS haciendo uso de metanol, siendo nuevamente el solvente más polar .

5. RECOMENDACIONES

- Cambiar el secado del sustrato en los protocolos de lavado de vidrio de aire a presión por nitrógeno presurizado para minimizar la concentración de partículas contaminantes.
- Se recomienda hacer un estudio de los solventes empleados en la modificación, con el fin de lograr un anclaje fácilmente a la superficie de TiO_2 en un medio acuoso de pH ácido.
- Determinar el efecto de la cantidad de inmersiones de la película de TiO_2 en el proceso del dip coating.
- Modificar con otros métodos las películas de TiO_2 , para verificar si el método de modificación influye en el proceso de la degradación del contaminante industrial.
- Evaluar la influencia del tiempo y la temperatura de calcinación del tratamiento térmico realizado posterior a la modificación.
- Realizar un modelo cinético de Langmuir para determinar el mecanismo de adsorción del complejo metálico sobre la superficie del TiO_2 .

BIBLIOGRAFÍA

ALATON, Idil Arslan; BALCIOGLU, Isil Akmehmet; BAHNEMANN, Detlef W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O_3 , $H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ processes. *Water Research*, 2002, vol. 36, no 5, p. 1143-1154.

ALVARADO, Lizeth. Oxidación fotocatalítica del fenol por tetracarboxifenilporfirinas metálicas TcPPM, (M=H, Co (II), Cu (II), Fe (III)) adsorbidas sobre el TiO_2 bajo irradiación con luz visible. Bucaramanga. 2009. Trabajo de grado (magister en química). Universidad industrial de Santander. Facultad de ciencias, escuela química.

ANAGNOSTOPOULOS, A. 3,5-Dimethylpyrazole complexes of the halides and pseudohalides of some transition metals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1976, vol. 38, no 3, p. 435-437.

ANAGNOSTOPOULOS, A.; HADJISPYROU, S. The influence of solvent polarity on the tetrahedral-octahedral equilibrium of Co (II) complexes with 3,5-dimethylpyrazole. *Polyhedron*, 1984, vol. 3, no 2, p. 251-255.

ÂNGELO, Joana; ANDRADE, Luisa; MADEIRA, Luís M.; MENDES, Adélio. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. *Journal of environmental management*, 2013, vol. 129, p. 522-539.

BARRERA AVILÁN, David Leonardo & QUIÑONES SEGURA, César Augusto. Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 modificado con cobalto en la degradación de azul de metileno en presencia de radiación uv-vis. Tesis ingeniero químico. Fundación Universidad de América. 2016. Pg: 60.

BAUTISTA, P., MOHEDANO A.F.; GILARRANZ M.A.; CASAS J.A.; RODRÍGUEZ J.J.. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 143, no 1, p. 128-134.

BOLAÑOS, Alberto; CUENÚ, Fernando; VARGAS, Rubén. Caracterización espectroscópica y análisis térmico de los complejos trifenílfosfina-rutenio (II) conteniendo el ligando 2, 6-dimetilpirazina y otros N-heterocíclicos. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 2002, vol. 47, no 4, p. 299-310.

BURRIEL, Berta Moreno. Síntesis por combustión de catalizadores metálicos y metal-cerámicos para su aplicación en pilas de combustible de membrana de intercambio protónico. 2006. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

CABELLO, S. A. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO_2 modificado con metales de transición y sulfato. 2000. Tesis Doctoral. Tesis para optar al grado de Doctor.

CANDAL, Roberto J., et al. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Red CYTED VIII-G, 2001.

CASTILLO, Keshia F; BELLO, Nestor .J; NUÑEZ, Nelson G.; PASTRANA, Homero F.; CELIS, Adriana M.; RESTREPO, Silvia; HURTADO, John J.; ÁVIL, Alba G. Metal Complex Derivatives of Azole: a Study on Their Synthesis, Characterization, and Antibacterial and Antifungal Activities. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2016, vol. 27, no 12, p. 2334-2347.

CHEEMA, Hammad; ISLAM, Ashraful; Han, Liyuan, EL-SHAFAI, Ahmed. 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.

CORTES, H.; MARTÍNEZ, P.; VALENCIA, H. Fundamentos de cristalografía. Ed. Elizcom, 2006.

CUMBREÑO BARQUERO, Soledad; PÉREZ HIGUERO, Francisco Luis. Procedimientos normalizados de trabajo: elaboración de suspensiones. Offarm: Farmacia y Sociedad, 2004, vol. 23, no 10, p. 150-152.

DÍAZ, Nieves Abril, RUIZ, Antonio B., REYES, Emilio. F., Cejudo, Aurora G., Novo, Jesús. J., Peinado, José. P. & Fiñana, Isaac. T. Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. [http://www. uco. es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR% C3% 8DA. pdf](http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf)

DOUGLAS, Bodie Eugene; ALEXANDER, John J. Conceptos y modelos de química inorgánica. Reverté, 1994.

EL-SHERBINY, Samya; MORSY, Fatma; SAMIR, Marwa & FOUAD, Osama A. Synthesis, characterization and application of TiO₂ nanopowders as special paper coating pigment. Applied Nanoscience, 2014, vol. 4, no 3, p. 305-313

FOX, Marye Anne. Organic heterogeneous photocatalysis: chemical conversions sensitized by irradiated semiconductors. Accounts of Chemical Research, 1983, vol. 16, no 9, p. 314-321.

GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando.; MEJÍA FRANCO, Edwin Alejandro.; SANTAMARIA ARANGO, Jorge Julián.; La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. 2012.

GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando; PEÑUELA MESA, Gustavo Antonio. Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas. 2012.

GARCÍA, Vanessa Montoya. Síntesis regioselectiva de ligandos N-alkil-3, 5-pirazol y estudio de su reactividad con Pd (II) y Pt (II). Complejos de Pd (II) como nuevos catalizadores para la reacción de Heck. 2006.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 2004, vol. 8, no 3, p. 501-551.

GONZALES Lorenzo, C. D. Fabricación de películas delgadas por spin coating. Universidad nacional de ingeniería. Lima, Perú. 2009.

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

I GISPERT, Joan Ribas. Química de coordinación. Editorial Omega, 2000.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Bogotá D.C. : ICONTEC, 23 de 07 de 2008. 41 p.

_____. Referencias bibliográficas. Contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá D.C. : ICONTEC, 23 de 07 de 2008. 38 p.

_____. Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. NTC 4490. Bogotá D.C. : ICONTEC, 28 de 10 de 1998. 27 p.

PARK, Hyunwoong; KIM, Hyung-il; MOON, Gun-hee; CHOI, Wonyong. Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO₂. *Energy & Environmental Science*, 2016, vol. 9, no 2, p. 411-433.

JULIÁ, Sebastian; SALA, Pilar; DEL MAZO, José; SANCHO, Manuel; OCHOA, Carmen; ELGUERO, José; FAYET, Jean-Pierre & VERTUT, Marie-Claire. N-polyazolyimethanes. 1. Synthesis and nmr study of N, N'-diazolyimethanes. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1982, vol. 19, no 5, p. 1141-1145.

LEGUIZAMÓN, Juliana-, QUIÑONES, César; ESPINOSA, Hilda, SARRIA, Victor. 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. *Revista UDC A Actualidad & Divulgación Científica*, 2010, vol. 13, no 2, p. 185-190.

LUCAS, Marco S.; DIAS Albino.A.; SAMPAIO Ana.; AMARAL Carla.; PERES José. A. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water research*, 2007, vol. 41, no 5, p. 1103-1109.

MARKOWSKA-SZCZUPAK, A.; ULFIG, K.; MORAWSKI, A. W. The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: an overview. *Catalysis Today*, 2011, vol. 169, no 1, p. 249-257.

MARTÍNEZ, Eva María García. Aplicación de la ley de Lambert-Beer en espectroscopía UV-visible. 2012.

MEDEL GONZÁLEZ, María. Photosensitizers based on Ruthenium-bipyridyl complexes and porphyrins for dye-sensitized solar cells. 2015.

MITZI, David B., et al. High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating. *Nature*, 2004, vol. 428, no 6980, p. 299-303.

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, vol. 13, no 3, p. 169-189.

NAVAZA, María Carmen d'Ocon; GARCÍA, José Carlos Vicente; GARCÍA-SAAVEDRA, María José García. Fundamentos y técnicas de análisis bioquímico: laboratorio de diagnóstico clínico. Thomson-Paraninfo, 2005.

PARRA CARDONA, Sandra Patricia. Tesis Doctoral. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water. 2001.

PEDRAZA, J. Estudio de la sensibilización del dióxido de Titanio con Tetrasulfoftalocianinas metálicas (TiO₂-TSPcM, M=Co (II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), en la oxidación fotocatalítica del Ciclo hexeno. Bucaramanga. 2005.

PENAGOS, Josué Itsman Clavijo. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 2013, vol. 3, no 3, p. 133-146.

RAMÍREZ, Iliana Ernestina Medina; MIRANDA, Luis Enrique Arámbula; DÍAZ, Felipe Rizo & LOERA, Alejandro Román. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. *Investigación y Ciencia*, 2009, vol. 17, no 45, p. 44-49.

REYES J. & QUIROA W. Ley de Beer-Lambert. Curvas de calibración y método estadístico de mínimos cuadrados. 2012.

RODRIGUEZ, Juan, CANDAL, R. J., SOLÍS, J., ESTRADA, W., & BLESA, M. A. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 2005, vol. 9, p. 135-152.

RODRÍGUEZ, Raquel Portela. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. Universidad Santiago de Compostela, 2008.

RODRÍGUEZ SEGURA, Cesar Augusto & QUIÑONES SEGURA, César Augusto. Diseño conceptual y construcción de un reactor de spray pirólisis para las síntesis de películas delgadas con aplicaciones fotoactivas. Tesis ingeniero químico. Fundación Universidad de América. 2015. Pg: 53

ROSAS, MARTHA SILVIA GARCÍA. García Patiño Jesús "Formación de complejos" 2353

SÁNCHEZ, R. (2015). Hibridación de complejos.

SCRIVEN, L. E. Physics and applications of dip coating and spin coating. En MRS proceedings. Cambridge University Press, 1988. p. 717.

SKOOG, D. A., HOLLER, F., STANLEY, R. D. A., AUCEJO, M., ESTELLÉS, A., HERNÁNDEZ, M. H., . & RUIZ, I. G. Principles of instrumental analysis. Cengage Learning. 2008.

TORRES, Juan A.; CARRIAZO, José G.; SANABRIA, Nancy R. Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO₂ y Fe-TiO₂ obtenidas de la mineral ilmenita. Revista Colombiana de Química, 2013, vol. 42, no 1, p. 86-100.

YU, Jiaguo; ZHAO, Xiujian; ZHAO, Qingnan. Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO₂ thin films. Journal of materials science letters, 2000, vol. 19, no 12, p. 1015-1017.

YU, Jiaguo; YU, Jimmy; HO, Wingkeu; JIANG, Zitao. Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films. New Journal of Chemistry, 2002, vol. 26, no 5, p. 607-613.


WU, Chung-Hsin; CHANG, Chung-Liang; KUO, Chao-Yin. Decolorization of Procion Red MX-5B in electrocoagulation (EC), UV/TiO₂ and ozone-related systems. Dyes and Pigments, 2008, vol.

ZHANG, Jing; YAN, Song; FU, Lu; WANG, fei; YUAN, Mengqiong; LUO, Genxiang; XU, Qian; WANG, Xiang; & Can, CAN, LI.. Photocatalytic degradation of rhodamine B on anatase, rutile, and brookite TiO₂. Chinese Journal of Catalysis, 2011, vol. 32, no 6, p. 983-991.

ZHAO, Jincal., WU, Kaigun., WU, Taixing., HIDAHA, Hisao., & SERPONE, Nick. Photodegradation of dyes with poor solubility in an aqueous surfactant/TiO₂ dispersion under visible light irradiation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, vol. 94, no 5, p. 673-676.

ANEXOS

ANEXO A FICHA TÉCNICA DEL AZUL DE METILENO

| | | |
|---|------------------------------|----------|
|  | FICHAS TÉCNICAS DEL PRODUCTO | CÓDIGO: |
| | LABORATORIO DE QUÍMICA | VERSIÓN: |
| | | FECHA: |

| | |
|--|--|
| NOMBRE DEL PRODUCTO | Azul de metileno |
| FÓRMULA QUÍMICA | C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₃ S |
| PESO MOLECULAR | 319,85 g/mol |
| SINÓNIMOS | Cloruro de Metilfina. Difosfato disódico |
| DESCRIPCIÓN | Colorante que se usa para tratar una enfermedad llamada metahemoglobinemia |
| ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO | |
| <ul style="list-style-type: none"> • pH (1% en H₂O) 3,7 – 4,4 • Gravedad específica 1,85 • Solubilidad en agua 120 g/l • Densidad aprox. 1 g/cm³ | |
| PROPIEDADES | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Apariencia: Polvo • Color: Blanco brillante • Olor: Inodoro • Punto de fusión: 220 °C | |
| APLICACIONES | |
| El azul de metileno se usa como tintura para tefir ciertas partes del cuerpo antes o durante la cirugía. Levaduras; galvanoplastia; fabricación de polvos de hornear, levaduras y cremas comerciales; acondicionamiento de lodos de perforación de pozos petrolíferos; limpiador de metales y fosfatizantes; amortiguador; secuestrante; agente peptizante en productos de queso y de carne; postres congelados; detergentes; tratamiento de aguas; procesos textiles; dispersante y coagulante; cosméticos. | |
| MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Contacto ojos: lavar con abundante agua al menos por 20 minutos manteniendo los párpados abiertos. • Contacto con la piel: lavar con abundante agua y retirar la ropa contaminada. • Inhalación: trasladar al aire fresco. • Ingestión: no inducir el vómito, si esto ocurre, mantener a la víctima erguida para evitar que se ahogue con el mismo. Enjuagar la boca y luego beber uno o dos vasos de agua. | |
| INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Poco tóxico | |
| EQUIPOS DE PROTECCIÓN | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Equipo de protección respiratoria. • Guantes químicos. • Gafas químicas o gafas de seguridad. | |
| CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO Y MANEJO | |
| Producto no inflamable. No requiere medidas especiales de manejo. Almacenar en lugares frescos y secos separado de los álcalis. | |
| INFORMACIÓN DE TRANSPORTE | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Producto no peligroso. | |

ANEXO B CARACTERÍSTICAS DEL VIDRIO PORTAPELÍCULAS.

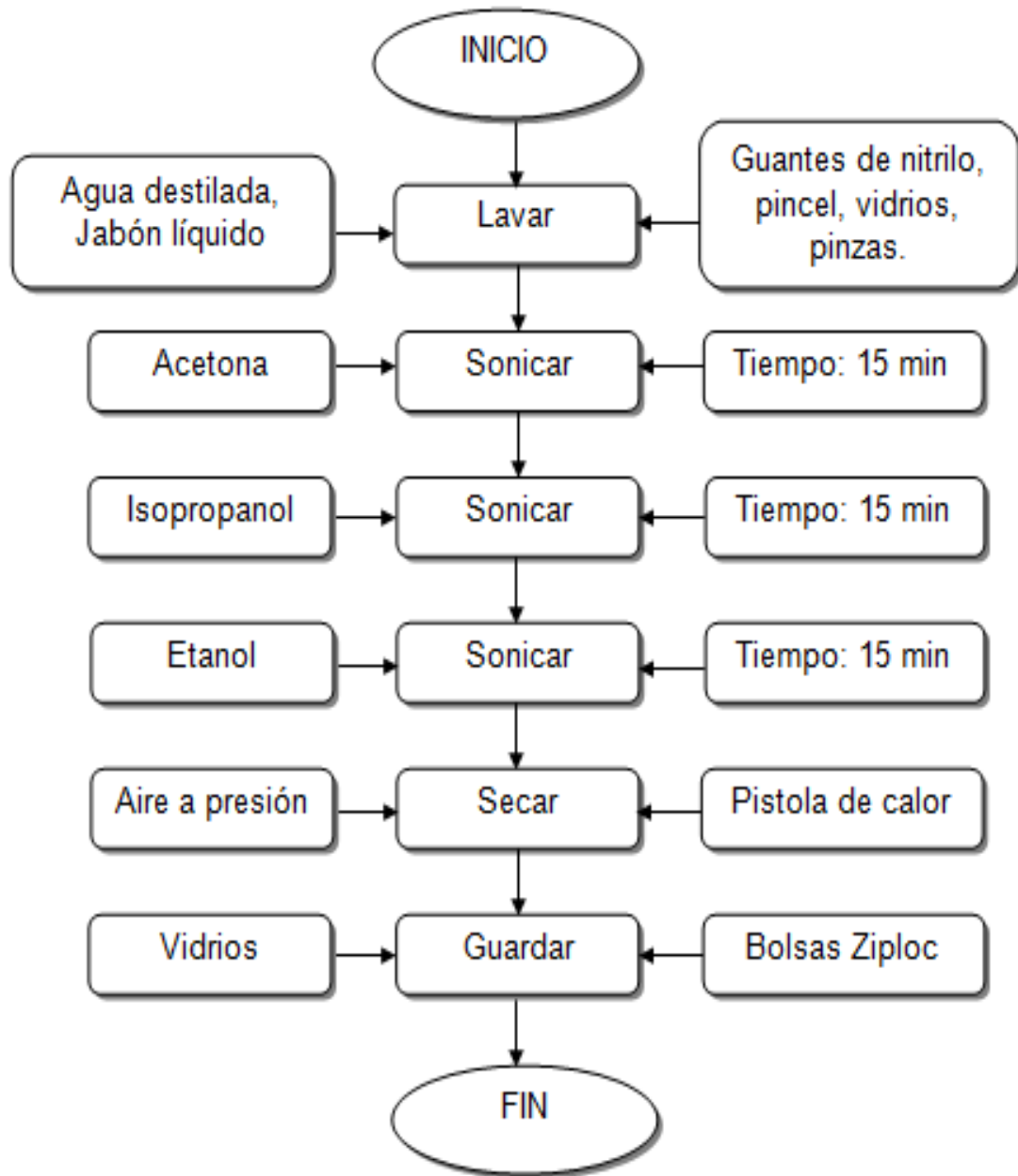


- **Modelo No:** CR-043-7107
- **Material:** Vidrio
- **Origen:** China
- **Tamaño:** 25.4 X 76.2mm (1" X 3"); 25 X 75mm, 26 X 76mm.
- **Bordes:** Esmerilados
- **Producido:** Hoja de vidrio clara de buena calidad
- **Densidad:** 2.50 x 103 kg/m³

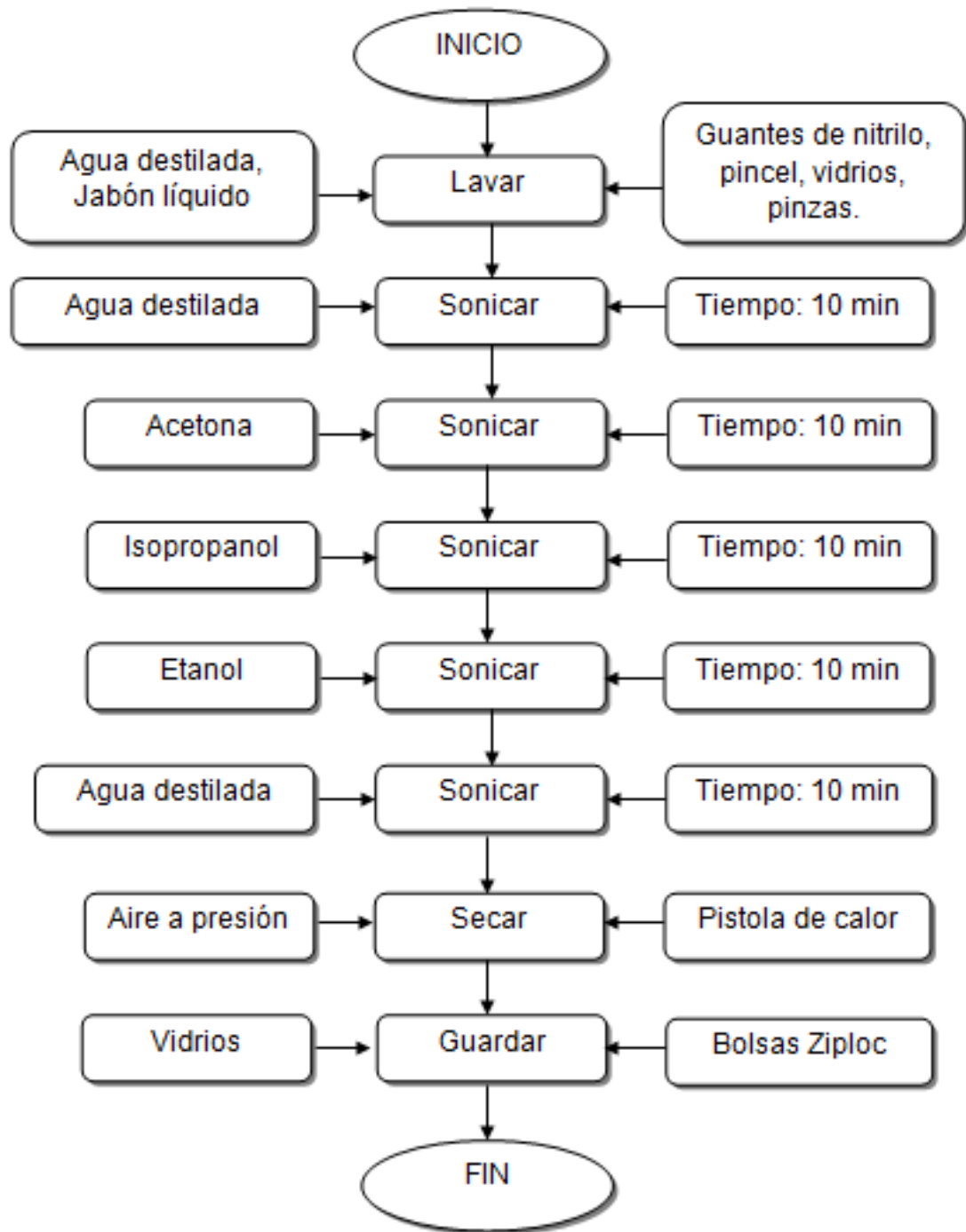
COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL VIDRIO

| Compuesto | Formula Química | Porcentaje |
|-------------------|--------------------------------|------------|
| Oxido de Silicio | SiO ₂ | 72.00% |
| Oxido de Sodio | Na ₂ O | 14.50% |
| Oxido de Potasio | K ₂ O | 0.30% |
| Oxido de Calcio | CaO | 7.05% |
| Oxido de Magnesio | MgO | 3.95% |
| Oxido de Aluminio | Al ₂ O ₃ | 1.65% |
| Oxido Férrico | Fe ₂ O ₃ | 0.06% |

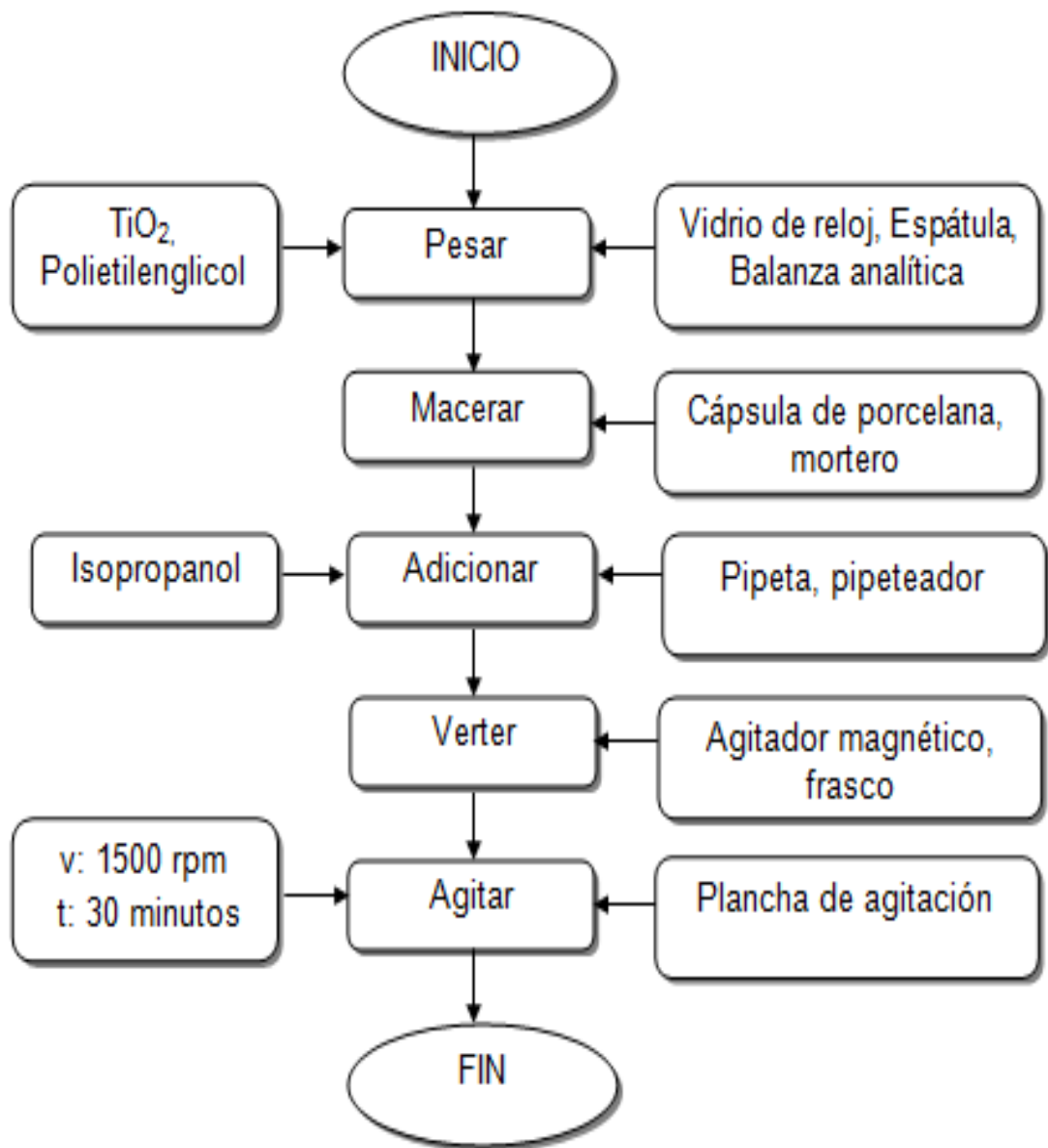
ANEXO C
PROTOCOLO DE LIMPIEZA DE SUSTRATO 1 (L1)



**ANEXO D
PROTOCOLO DE LIMPIEZA DE SUSTRATO 2 (L2)**



ANEXO E
PROTOCOLO DE ELABORACIÓN DE SUSPENSIÓN



ANEXO F FICHA TÉCNICA DEL TiO₂ HOMBITAN AFDC

Product Information HOMBITAN AFDC

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

Cosmetics
Pharmaceuticals
Food

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

Typical Properties

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

Product Information HOMBITAN AFDC

Safety Precautions

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

Classification

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

Regulatory Status of AFDC

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

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

Purity

HCl-soluble:

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

Total:

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

Microbiological Purity:

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

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

03.039.01.09.e

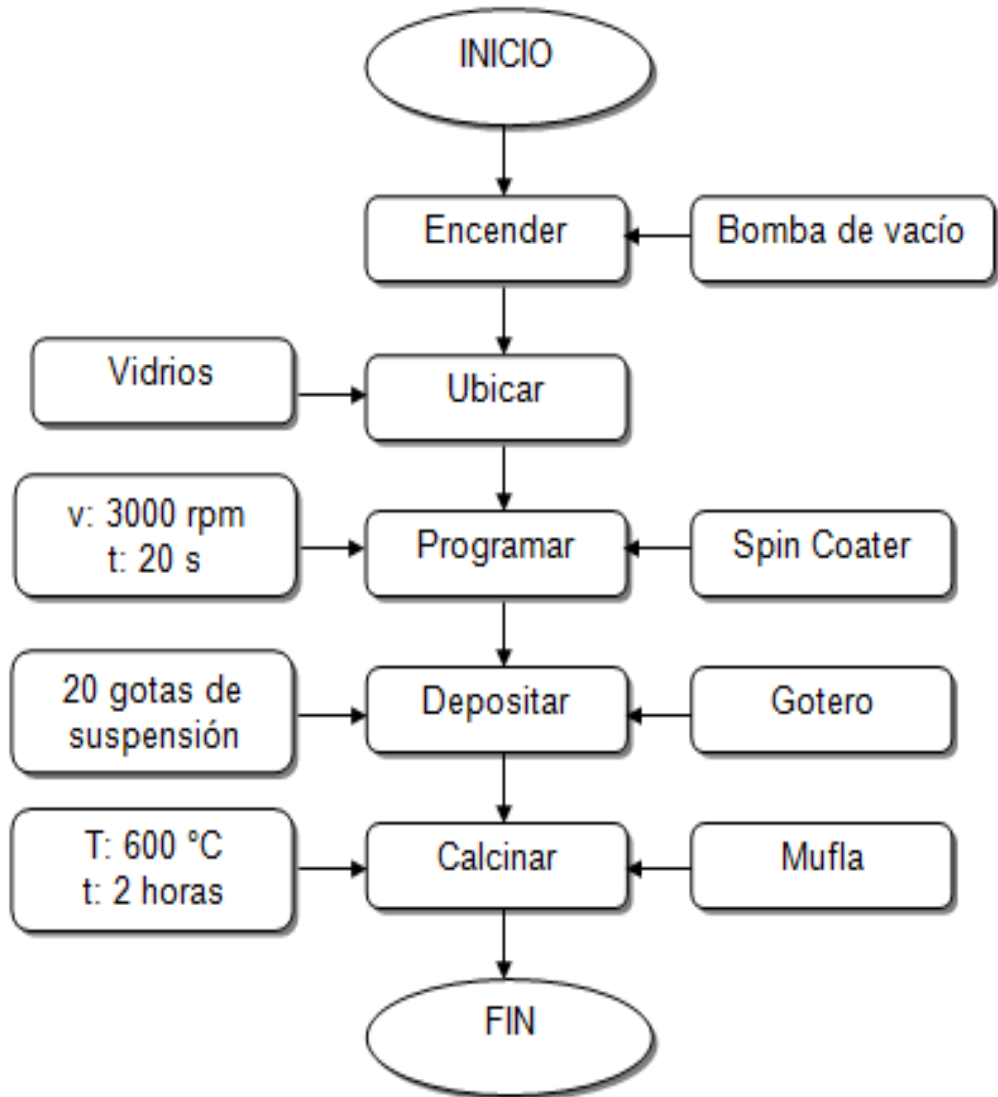
Great Solutions with Small Particles



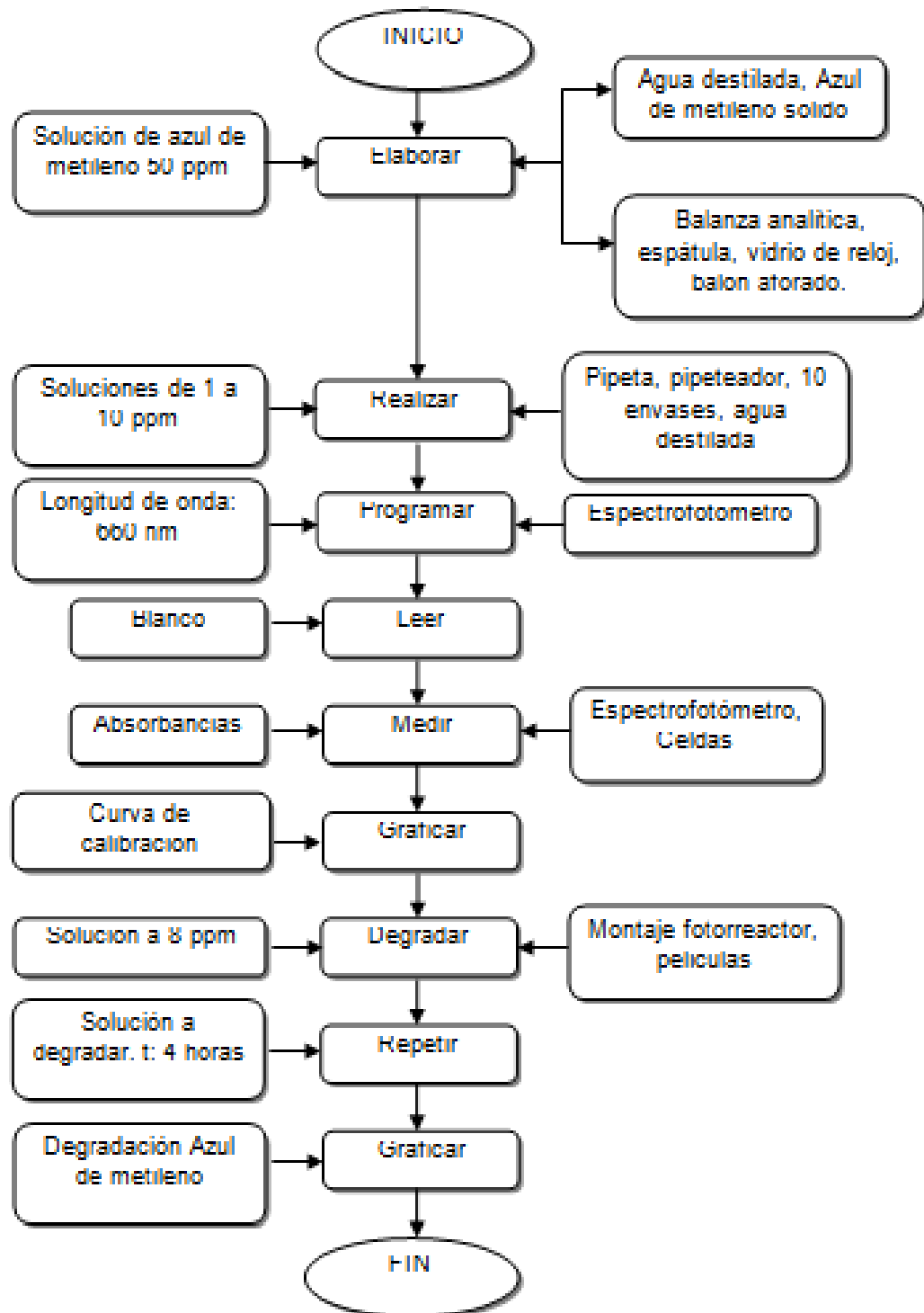
Sachtleben Group
A company of **ROCKWOOD** Holdings, Inc.
P.O. Box 17 04 54 • D-47184 Duisburg/Germany
E-Mail: info@sachtleben.de • www.sachtleben.com

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
PROTOCOLO DEPOSICIÓN POR SPIN COATING.

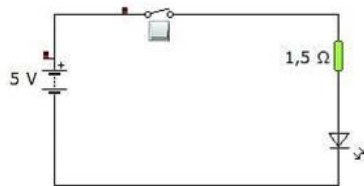
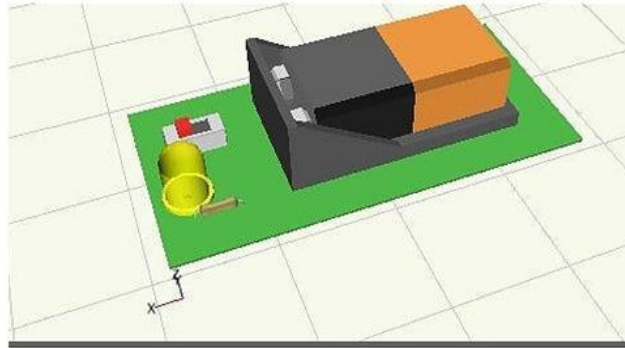


ANEXO H PROTOCOLO PARA LA FOTODEGRADACIÓN

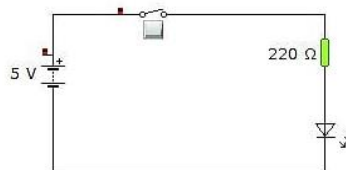
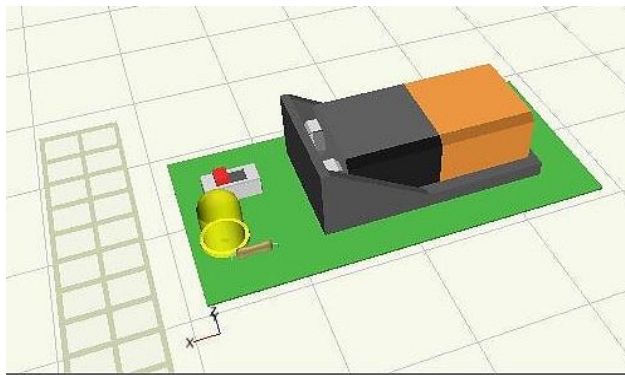


ANEXO I DISEÑO DEL CIRCUITO DE LED

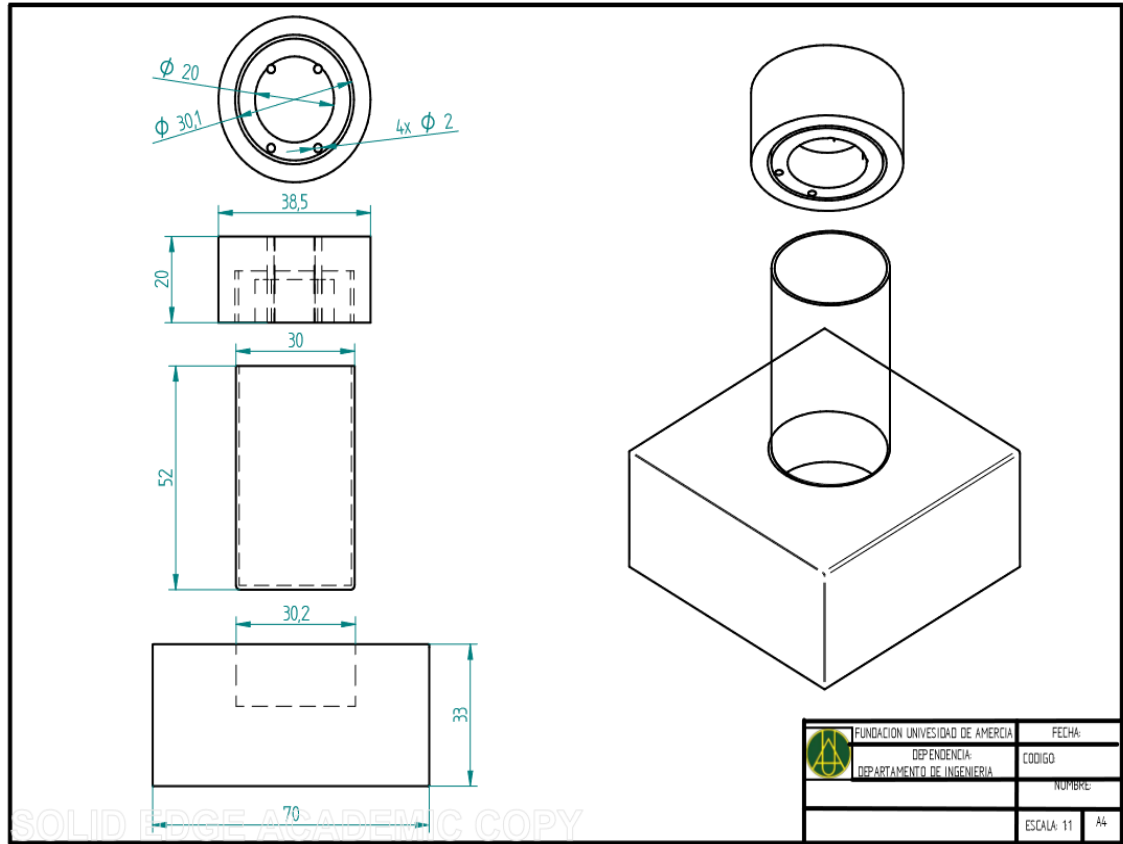
a) Arreglo de led's UV




b) Arreglo de led's VIS



ANEXO J PLANOS DEL FOTORREACTOR



| | | |
|--|--|-------------|
| | FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA | FECHA: |
| | DEPENDENCIA: DEPARTAMENTO DE INGENIERIA | CODIGO: |
| | | NUMBRE: |
| | | ESCALA: 1:1 |
| | | A4 |


| | | |
|--|--|--------------|
|  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



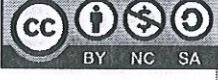
Nosotras **Gina Paola Rocha Aranguren y Diana Marcela Saavedra Morales** en calidad de titulares de la obra **síntesis y caracterización de complejos níquel y cobalto (II), contenidos en ligandos derivados de 3,5-dimetilpirazol para la sensibilización de TiO₂ y su aplicación en fotocátalisis heterogénea utilizando luz visible**, elaborada en el año **2017**, 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 nos corresponden 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 Autores 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 | 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 autores establecemos las siguientes condiciones de uso de 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 sus autores.

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

| 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 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, al 1 día del mes de Marzo del año 2017.

LOS AUTORES:

Autor 1

| | |
|---------------------------------------|------------------|
| Nombres | Apellidos |
| Gina Paola | Rocha Aranguren |
| Documento de identificación No | Firma |
| 1015443481 | Gina Rocha A. |

Autor 2

| | |
|---------------------------------------|------------------|
| Nombres | Apellidos |
| Diana Marcela | Saavedra Morales |
| Documento de identificación No | Firma |
| 1016075633 | Diana SM |