



**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Puerto Colombia, **24 de Abril de 2020**

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **MINELA PATRICIA PADILLA CANTILLO**, identificado(a) con **C.C. No. 1.140.853.026** de **BARRANQUILLA**, autor(a) del trabajo de grado titulado **ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE PELICULAS DELGADAS DE TiO₂ SENSIBILIZADAS CON EXTRACTO METANÓLICO DE BACTRIS GUINEENSIS (COROZO)** presentado y aprobado en el año **2020** como requisito para optar al título Profesional de **QUIMICA**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

Firma 

MINELA PATRICIA PADILLA CANTILLO

C.C. No. 1.140.853.026 de BARRANQUILLA

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO

Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, **24 de Abril de 2020**

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

Título del trabajo académico:	ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE PELICULAS DELGADAS DE TiO2 SENSIBILIZADAS CON EXTRACTO METANÓLICO DEBACTRIS GUINEENSIS (COROZO)
Programa académico:	QUIMICA

Firma de Autor 1:							
Nombres y Apellidos:	MINELA PATRICIA PADILLA CANTILLO						
Documento de Identificación:	CC	X	CE		PA	Número:	1.140.853.026
Nacionalidad:					Lugar de residencia:		
Dirección de residencia:							
Teléfono:					Celular:		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE PELICULAS DELGADAS DE TIO₂ SENSIBILIZADAS CON EXTRACTO METANÓLICO DE BACTRIS GUINEENSIS (COROZO)
AUTOR(A) (ES)	MINELA PATRICIA PADILLA CANTILLO
DIRECTOR (A)	WILLIAM VALLEJO LOZADA
CO-DIRECTOR (A)	CARLOS DIAZ URIBE
JURADOS	MARIA LILIANA OSPINA CASTRO CARLOS TOLOZA TOLOZA
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR ALTITULO DE	QUIMICA
PROGRAMA	QUIMICA
PREGRADO / POSTGRADO	PREGRADO
FACULTAD	CIENCIAS BASICAS
SEDE INSTITUCIONAL	SEDE NORTE
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2020
NÚMERO DE PÁGINAS	62
TIPO DE ILUSTRACIONES	TABLAS, GRÁFICOS Y DIAGRAMAS
MATERIAL ANEXO (VÍDEO, AUDIO, MULTIMEDIA O PRODUCCIÓN ELECTRÓNICA)	NO APLICA
PREMIO O RECONOMIENTO	NO APLICA



**ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE PELICULAS DELGADAS DE TiO₂
SENSIBILIZADAS CON EXTRACTO METANÓLICO DE *Bactris Guineensis*
(COROZO)**

MINELA PADILLA CANTILLO

Trabajo de grado para optar el título de químico

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

PROGRAMA DE QUIMICA

UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO

PUERTO COLOMBIA

2020



**ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE PELICULAS DELGADAS DE TiO₂
SENSIBILIZADAS CON EXTRACTO METANÓLICO DE *Bactris Guineensis*
(COROZO)**

MINELA PADILLA CANTILLO

Trabajo de grado para optar el título de químico

DIRECTOR

WILLIAM A. VALLEJO LOZADA Ph. D.

CO-DIRECTOR

CARLOS E. DÍAZ URIBE Ph. D.

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

PROGRAMA DE QUIMICA

UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO

PUERTO COLOMBIA

2020

**» Mira que te mando que te esfuerces y seas valiente;
no temas ni desmayes,
porque Jehová tu Dios estará contigo en dondequiera que vayas.»**

Josue 1:9

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios primeramente por permitirme culminar esta etapa de mi formación en su tiempo bueno, agradable y perfecto. Demostrándome su amor incondicional al alcanzar con felicidad la terminación de este proceso.

A mis padres, en especial a mi mamá Alina Cantillo por todo su amor, cariño, compromiso y sacrificio, gracias por toda tu comprensión a lo largo de estos años y por siempre creer en mí sin importar las circunstancias, a mi hermano Iván Cantillo por su compañía en esas largas jornadas de estudio, gracias por trasnochar junto a mí, a mi esposo Alberto Ortiz por su apoyo incondicional en todo momento, gracias por ser mi apoyo y mi escudo, gracias por cada palabra de ánimo y motivarme a siempre dar lo mejor de mí en todo momento.

Gracias a mi director de tesis el profesor William Vallejo por brindarme su apoyo todo este tiempo, por brindarme cada uno de sus conocimientos sin reserva y su entrega en este proyecto, por demostrarme que podía enamorarme aún más de esta hermosa carrera, a mi co-director el profesor Carlos Díaz por toda la ayuda y apoyo brindado.

Agradezco de forma especial a la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá por prestarnos sus equipos para la caracterización de las películas de TiO_2 sensibilizadas y a Carlos Maury y el Sr. Walberto responsables de la administración del almacén de reactivos de la Universidad del Atlántico por toda la colaboración prestada en la realización de este trabajo.

Gracias a mi amiga, hermana y siamesa perdida Vanessa Sarmiento por todos los momentos compartidos durante este proceso, que Dios nos permita seguir coleccionando momentos juntas, gracias a cada uno de los amigos que me dejó el comienzo y final de esta carrera Kathy, Karen, David, Thalía, Paula, Miguel, Stephanie, Tania, Laura siempre es un privilegio saber que cuento con su amistad.

Al team corozo María Angelica y Angie por no ser solamente compañeras de equipo, sino también por compartir sus conocimientos desinteresadamente.

Agradezco a mi familia espiritual, mis pastores Juan Carlos Mendoza e Ingrid Londoño por cada una de sus oraciones, a mis amigos, interceptores e incondicionales, Harold, Andrea, Dina, Andrés, Hernán, Karen, Stella, Lorena, Angélica, Zury, Jonathan, Marlon, Carlos, Juanse, José los quiero mucho.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Nomenclatura y jerarquía Taxonómica	29
Tabla 2. Metodología de marchas fitoquímicas	33
Tabla 3. Resultados de las pruebas fitoquímicas de la planta <i>Bactris Guineensis</i>	36

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación	18
Figura 2. Diagrama del efecto de fotocatalisis heterogénea	20
Figura 3. Representación esquemática de la posición relativa de las bandas de valencia y conducción.	21
Figura 4. Comparación Band gap de diferentes semiconductores	22
Figura 5. Fases del dióxido de titanio, a) anatasa, b) rutilo, c) Brookita	23
Figura 6. Diagrama del proceso de sensibilización con antocianina	25
Figura 7. Grupos cromóforos presentes en las plantas	26
Figura 8. Estructura química de la clorofila	27
Figura 9. Estructura química de los carotenoides	27
Figura 10. Estructura química de los flavonoides	28
Figura 11. Estructura química de la antocianina	28
Figura 12. Apariencia de la planta <i>bactris Guineensis</i>	30
Figura 13. Apariencia del fruto <i>bactris Guineensis</i>	30

	Pág.
Figura 14. Diagrama del método Doctor Blade	32
Figura 15. (a) Perfil Cromatográfico por HPLC-DAD (λ 285 nm) de antocianinas encontradas en el extracto de <i>B. Guineensis</i> en solución metanólica: (b) estructura química de Cianidina-3-Rutinosido (3), Cianidina-3-Glucosido (2) y Peonidina-3-rutinosido (4).	37
Figura 16. Espectro UV-Vis de solución de <i>bactris Guineensis</i> a diferentes concentraciones (10 mg/L y 20 mg/L).	38
Figura 17. Espectro Uv-vis de solución <i>Bactris Guineensis</i> a diferentes valores de pH	39
Figura 18. Estructuras de las antocianinas a diferentes valores de pH	40
Figura 19. Espectro FT-IR de películas delgadas de TiO ₂ y TiO ₂ /corozo sensibilizado en 48 horas	41
Figura 20. Espectro Uv-Vis de reflectancia difusa para las películas de TiO ₂ / <i>Bactris Guineensis</i> .	42
Figura 21. (a) Posible mecanismo de anclaje de la antocianina más abundante del corozo sobre TiO ₂ . (b) Niveles energéticos del proceso de sensibilización	43
Figura 22. Imágenes SEM a) películas de TiO ₂ sin modificar, b) películas de TiO ₂ sensibilizadas con <i>Bactris Guineensis</i>	44

Figura 23. Espectro Uv-vis de la variación de la concentración de RA en función del tiempo	45
Figura 24. Curva de calibración del rojo de alizarina con concentraciones desde 1 ppm a 10 ppm.	46
Figura 25. Regresión de los modelos de pseudoprimer orden aplicado a los resultados mostrados en la figura 21.	48

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
Resumen	13
1. Introducción	14
2. Marco teórico	16
2.1 Procesos de oxidación avanzada (PAO's)	17
2.2 Fotolisis	18
2.3 Fotocatálisis homogénea (foto-fenton)	18
2.4 Catálisis heterogénea	19
2.5 Semiconductores	20
2.6 Dióxido de titanio (TiO ₂)	22
2.7 Modificación del TiO ₂	24
2.8 Sensibilización	24
2.9 Colorantes naturales	25
2.9.1 Clorofila	26
2.9.2 Carotenoide	27
2.9.3 Flavonoides	28
2.9.4 Antocianina	28
2.10 <i>Bactris Guineensis</i>	29
2.10.1 Taxonomía de la planta <i>Bactris Guineensis</i>	29
2.10.2 Morfología externa de la planta <i>Bactris Guineensis</i>	30
3. Metodología	31
3.1 Materiales	31
3.1.1 Reactivos	31

	Pág.
3.1.2 Equipos	31
3.2 Extracción del colorante	31
3.3 preparación de películas de TiO ₂ por el método Doctor Blade	31
3.4 Adsorción del extracto sobre el TiO ₂	32
3.5 Caracterización del extracto obtenido	32
3.5.1 Espectrofotometría Uv-Vis	32
3.5.2 Marchas fitoquímicas	32
3.5.2 Cuantificación de antocianinas por UHPLC	34
3.6 Caracterización de las películas delgadas de TiO ₂	34
3.6.1 Espectroscopía FT-IR	34
3.6.2 Reflectancia difusa (DRS)	35
3.6.3 Microscopia de barrido electrónico (SEM)	35
3.7 Ensayo fotocatalítico	35
4. Resultados	36
4.1 Pruebas fitoquímicas	36
4.2 Cuantificación de las antocianinas totales por HPLC	36
4.3 Estudio de la estabilidad del extracto para la sensibilización	38
4.3.1 Estudio de la Concentración	38
4.3.2 Estudio del pH	39
4.4 Caracterización FTIR de las películas	40
4.5 Caracterización óptica	42
4.6 Caracterización morfológica	44
4.7 Ensayos de fotodegradación	45

5. Conclusiones	50
6. Recomendaciones	51
7. Anexos	52
8. Referencias	53

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto del proceso de sensibilización de películas delgadas de TiO_2 con el extracto de la fruta *Bactris Guineensis* (corozo) sobre su fotorespuesta y actividad fotocatalítica en el rango visible del espectro electromagnético. El extracto de *Bactris Guineensis* se obtuvo por percolación en medio metanol/HCl en relación 9:1 y su caracterización se llevó a cabo por medio de marchas fitoquímicas, espectrofotometría Uv-vis y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Las películas delgadas de los catalizadores sintetizados fueron caracterizadas por medio de reflectancia difusa, espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y microscopia de barrido electrónico (SEM). Finalmente, se estudió la degradación fotocatalítica de rojo de alizarina bajo irradiación visible en solución acuosa y se usó el modelo de pseudo-primer orden para obtener información sobre la cinética del proceso de degradación fotocatalítica.

Palabras claves: TiO_2 , *Bactris Guineensis*, Fotocatálisis Heterogénea, Rojo de Alizarina.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de fuentes de agua puede ser transferida a través de diferentes actividades industriales (alimentos, farmacéuticas, pinturas, textil) [1, 2]. Dicha contaminación afecta todo tipo de ecosistema y la población a su alrededor. Con el propósito de mitigar la contaminación en las fuentes fluviales, se han implementado procesos de oxidación avanzada (PAO's), entre los que se destaca el uso de: ozono (Hernandez, et. al), radiación ultravioleta (Rossel Bernedo, et. al), H_2O_2 (Rodriguez, et. al), foto-fenton y fotocátalisis heterogénea (Hincapié, et. al) [3-7].

La fotocátalisis heterogénea es una PAO's prometedora para tratar diferentes tipos de contaminantes del agua; actualmente se investigan diferentes tipos de materiales como posibles fotocatalizadores: ZnO, ZnS, compuestos semiconductores-grafeno, perovskitas, MoS_2 , WO_3 y Fe_2O_3 (Corzo A, Wang, et. al, Soare, et. al.) [8-10]; sin embargo, el dióxido de titanio (TiO_2) sigue siendo el fotocatalizador más popular debido a su bajo costo, no presenta toxicidad y su alta capacidad oxidante; además, este semiconductor puede ser inmovilizado en varias superficies y ya ha sido utilizado a gran escala [11, 12]. Sin embargo, el TiO_2 presenta una desventaja; debido a su elevado valor de band gap (3.2 eV) o energía requerida para liberar un electrón de la parte superior de la banda de valencia a la parte inferior de la banda de conducción en aisladores y semiconductores; este material es fotocatalíticamente activo solo bajo irradiación de luz ultravioleta, este hecho incrementa significativamente los costos de implementación de este tipo de sistemas y además desaprovecha la energía proveniente del sol ya que en su mayoría corresponde a radiación visible [13].

Se hace necesario investigar formas de mejorar la fotorespuesta del TiO_2 en el rango visible del espectro electromagnético. Actualmente se investigan diferentes metodologías como: (a) dopaje con metales de transición (Cr, Fe, V, Mo) (Manojkumar, et. al, Yang, et. al), (b) dopado con no metales (S, C, N),

(Basavarajappa, et. al) (c) modificación con metales nobles (Pt, Au, Ag, Pd, Rh) (Arreola, et.al), (c) mezcla con semiconductores con menor valor de band gap (Baia, et. al) y (d) la sensibilización (Leguizamón, et. al) [14-20].

En este anteproyecto se plantea la posibilidad de utilizar un sensibilizador natural obtenido de la planta *Bactris guineensis* (fuente abundante y económica de la región caribe) para determinar su efecto como sensibilizador sobre TiO₂.

2. MARCO TEORICO

El agua es uno de los recursos naturales que posee mayor uso dentro de la sociedad; es conocido como un bienpreciado y escaso; en Colombia la contaminación de las fuentes hídricas es una de las principales causas de la producción de enfermedades en poblaciones que no tienen acceso al agua potable [21].

El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de contaminantes químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminantes, se han generado nuevas tecnologías, entre las que el tratamiento de oxidación fotocatalítico se destaca, esta tecnología presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como la oxidación química, los métodos bioquímicos, la filtración por membranas, entre otras; normalmente, estos tratamientos, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO) de los afluentes, pero son poco eficientes en la eliminación de toxicidad debido a la presencia de compuestos recalcitrantes [22-26]. En comparación el proceso fotocatalítico tiene el potencial de degradar completamente este tipo de sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos [1, 27]. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO₂ y ácidos inorgánicos; el proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras [28,29]. Además, las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas. Por último, el aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80 °C, sin que su variación apenas si le afecte; esta energía procede de una fuente limpia y abundante como el sol [25, 26].

A continuación, se presentan aspectos teóricos y estado del arte del tema objeto de estudio de este trabajo de grado.

2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADO (PAO´s).

Las PAO´s son procesos que implican la formación de radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) altamente reactivos debido a su elevado potencial de reducción ($E^0 = 2.8 \text{ V}$), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres (reacción 1), los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales (reacción 2). Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos [30].



Las ventajas de los procesos de oxidación avanzada son: [30-32]

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

En la figura 1 se listan las principales tecnologías de oxidación avanzada.

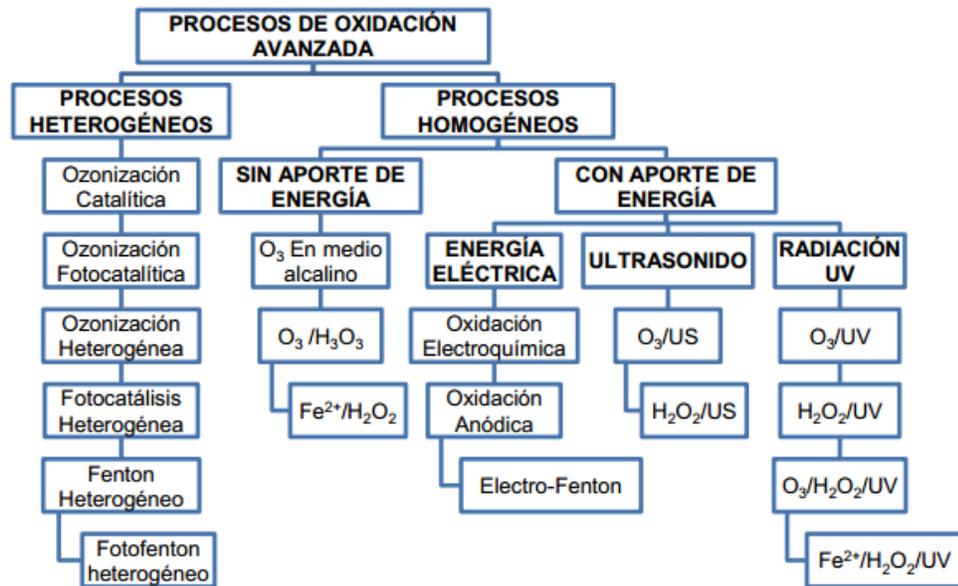


Figura 1. Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación [26].

2.2 FOTOLISIS

La fotólisis es la degradación de contaminantes disueltos en el agua sin la presencia de agentes externos (fotocatalizadores, fotosensibilizadores), en los métodos fotolíticos proporcionan energía a los compuestos químicos en forma de radiación electromagnética que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para experimentar una serie de reacciones. Convencionalmente se utiliza radiación ultravioleta, el proceso tiene lugar en el rango ultravioleta de rango corto (UV-C, 210– 230nm) y se basa en la formación de radicales libres (reacción 3) [33].



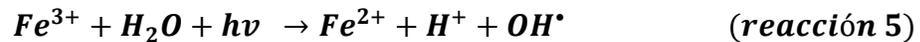
2.3 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (Foto-Fenton).

La fotocatalisis homogénea o tecnología foto-Fenton es usualmente utilizada cuando se requiere una alta reducción de Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Este proceso se basa en la generación de especies reactivas del oxígeno por medio de las reacciones de óxido-reducción que suceden en la superficie de un fotocatalizador debido a la acción de la luz UV en presencia de H₂O₂ y sales de hierro consiguiendo así la oxidación de los contaminantes. La generación de los radicales hidroxilos se inicia mediante la oxidación de Fe(II) a Fe(III) descomponiendo el H₂O₂ (reacción 4) [1,6].



Al irradiar la solución acuosa que contiene iones de Fe (III) con luz UV se generan radicales OH[•] según la reacción global (reacción 5):



2.4 CATÁLISIS HETEROGENEA.

El proceso de catálisis heterogénea implica tres procesos generales: (a) adsorción de la especie contaminante y moléculas de O₂ y/o H₂O sobre la superficie de catalizador, (b) absorción de fotones cuya energía igual o superior a la de la energía del band gap del semiconductor para la generación del par electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en foto-huecos (vacancias positivas) en la banda de valencia y (c) transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras (moléculas de O₂) y/o transferencia desde una molécula donadora (H₂O o molécula contaminante) de un electrón a la banda de valencia del semiconductor. Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. La reacción del catalizador, en medio acuoso, irradiado con una fuente de luz UV se detalla a continuación con las fórmulas [34, 35]:





En donde la reacción (6) representa la superficie del material irradiado por una fuente de luz y la formación de los pares e^-/h^+ sin cambio en el material; y las siguientes reacciones (7-10) representan la interacción de las especies formadas con especies circundantes, llevando a la formación de radicales [35].

La figura 2 muestra el efecto de la absorción de luz por el semiconductor cuando es irradiado con la energía necesaria para superar la barrera de la banda prohibida; uno de sus electrones de valencia es excitado y promovido a la banda de conducción del semiconductor produciendo el par electrón/hueco obteniendo la formación de radicales hidroxilos para posterior oxidación de los contaminantes orgánicos [35, 36].

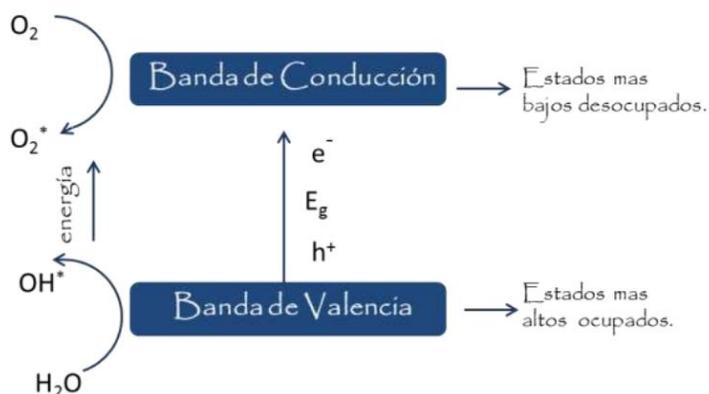


Figura 2. Diagrama del efecto de fotocatalisis heterogénea [35, 36].

2.5 SEMICONDUCTORES.

Los semiconductores son materiales solidos donde no se produce solapamiento entre la banda de valencia y la de conducción. Entre ambas bandas existe una zona intermedia de energía prohibida para los electrones (banda prohibida).

La amplitud de la banda prohibida entre las bandas es suficientemente pequeña para que a temperaturas superiores al 0K la propia energía térmica de los electrones sea suficiente para promocionar a los electrones más energéticos de la banda de valencia a la banda de conducción [37].

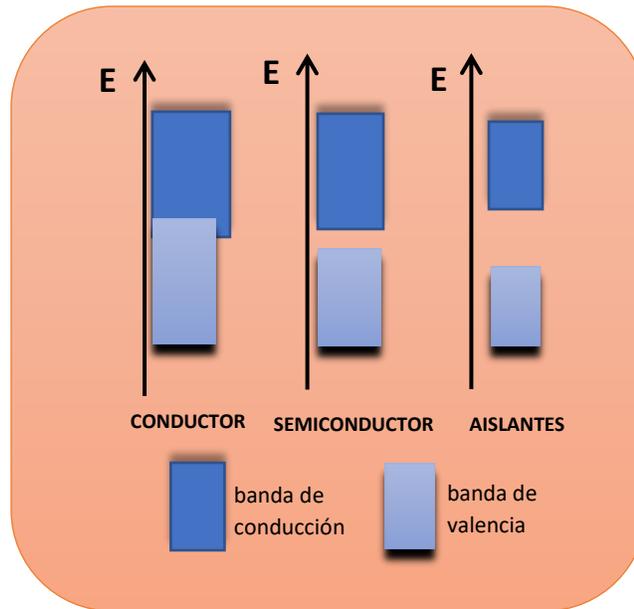


Figura 3. Representación esquemática de la posición relativa de las bandas de valencia y conducción [37].

Existen diversos materiales semiconductores que pueden actuar como catalizadores (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , etc.). Los más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V) [27]. La figura 3 compara el band gap del TiO_2 y algunos fotocatalizadores con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (ENH), actualmente más de 190 catalizadores han sido reportados con potencial actividad fotocatalítica, siendo de todos estos el TiO_2 el más investigado [38]. En la actualidad, el semiconductor más usado y estudiado para fotocatalisis es el dióxido de Titanio (TiO_2) en sus fases Anatasa o Rutilo [39-41]. El ZnO es un fotocatalizador que ha ganado interés significativo debido a que es barato y tiene un mecanismo de fotodegradación similar al del TiO_2 [12]. Di mauro

et. al (2017) reporta el ZnO como un semiconductor que puede emplearse con éxito para varias aplicaciones fotocatalíticas en forma de películas delgadas, nanofibras o nanorods [42]. También se han realizado reportes del CdS, centrado su estudio en la producción de hidrógeno por medio de luz visible [43-45] y sobre el ZnS para la degradación de colorantes y productos químicos como el metronidazol [44, 46-48].

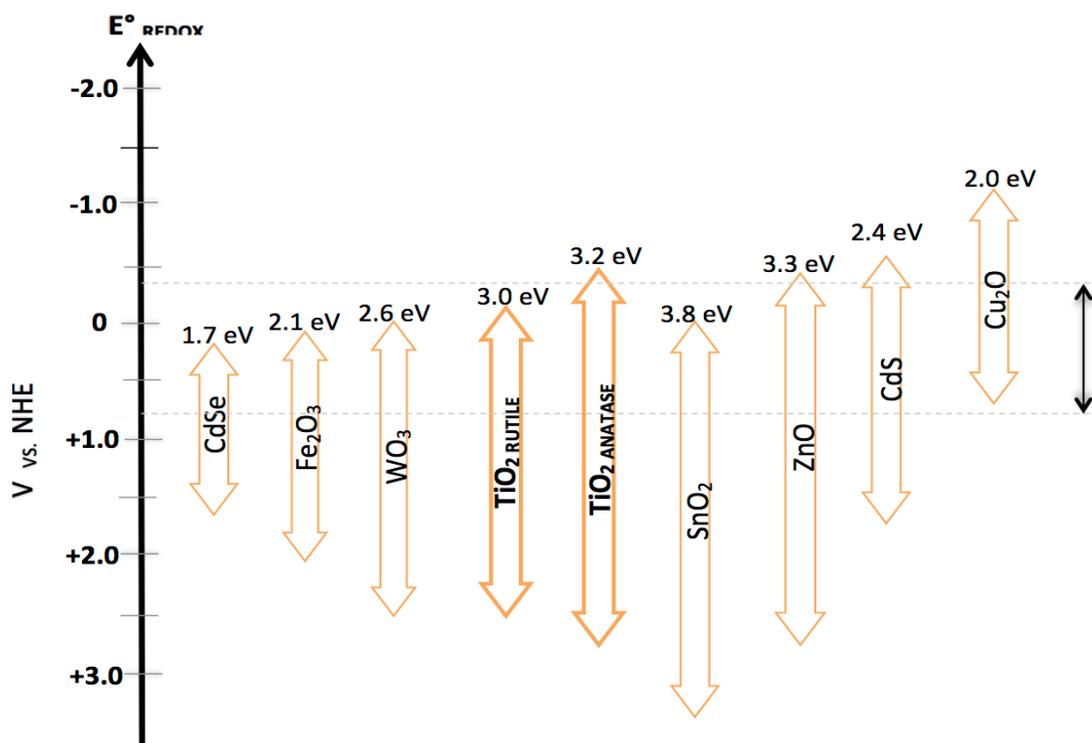


Figura 4. Comparación Band gap de diferentes semiconductores (dentro de la figura se señala el rango de potencial de electrolisis del H₂O) [49].

2.6 DIOXIDO DE TITANIO (TiO₂).

Desde su producción comercial a principios del siglo XX, el dióxido de titanio (TiO₂) ha sido ampliamente utilizado en protectores solares [50, 51], pinturas [52], pomadas, pasta de dientes, etc. En 1972, Fujishima y Honda descubrieron el fenómeno fotocatalítico [53]. Desde entonces, se han dedicado enormes esfuerzos

a la investigación del TiO_2 , lo que ha conducido a muchas aplicaciones prometedoras en áreas que van desde la fotovoltaica, la fotocatalisis y desarrollo de diferentes tipos de sensores. Estas aplicaciones pueden dividirse en categorías "energéticas" y "ambientales", muchas de las cuales dependen no sólo de las propiedades del TiO_2 sino también de las modificaciones que esté presente (por ejemplo, con colorantes inorgánicos y orgánicos) y sobre las interacciones de los materiales de TiO_2 con el medio ambiente [54]. Actualmente, el TiO_2 es uno de los materiales semiconductores más usados para la degradación oxido-reductiva de contaminantes por sus múltiples ventajas funcionales que incluyen alta eficiencia foto-catalítica, estabilidad física y química, bajo costo y baja toxicidad, además de ser un material abundante. El TiO_2 posee tres estructuras cristalinas (figura 5): rutilo, anatasa y brookita, siendo la más estable la fase rutilo y la más activa foto-catalíticamente la fase anatasa [38, 39].

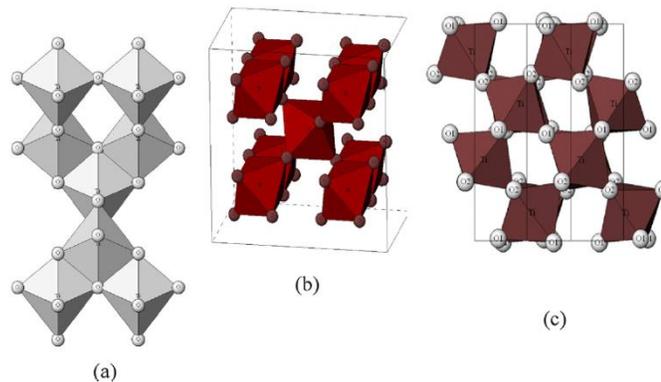


Figura 5. Fases del dióxido de titanio, a) anatasa, b) rutilo, c) Brookita [39].

A pesar de sus características, debido a que su alto valor de energético de brecha prohibida (Band-Gap – 3.2 eV), el TiO_2 solo aprovecha alrededor de un 4 % del espectro solar (constituido en mayor proporción por radiación visible e infrarroja), limitando su uso a las radiaciones en el rango UV solamente. Adicionalmente, cuando el dióxido de titanio es usado en suspensión durante procesos de fotodegradación, su recuperación del medio de reacción no es sencilla y se debe

adicionar una etapa de recuperación del catalizador al proceso de purificación que por lo general es costosa y poco efectiva [55-57] ; también existe la posibilidad de fijar de forma segura el TiO_2 a superficies en forma de películas delgadas, esta forma física permite su uso continuo sin la necesidad de etapas de recuperación del material ni desperdicios del mismo.

2.7 MODIFICACIÓN DEL TiO_2 .

Al utilizar energía solar, sólo entre 4% del espectro solar incidente sobre la superficie terrestre se puede utilizar como fuente de energía primaria, pues sólo esta fracción tiene energía necesaria para la promoción de electrones desde la capa de valencia a la capa de conducción del TiO_2 [58]. Además de esto, los electrones foto generados tienden a regresar rápidamente a su estado inicial, lo cual se conoce como recombinación, con lo que se pierde la oportunidad de generar las especies oxidantes. Esto se considera una limitante para su aplicación generalizada [59]. La disminución de la recombinación se ha conseguido de diversas maneras: (a) mediante iluminación periódica controlada dando tiempo a que ocurran procesos limitantes de la velocidad antes de introducir más fotones en el sistema, (b) a través de la degradación de compuestos orgánicos asistida electroquímicamente, en la cual se extraen los electrones foto generados del TiO_2 mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo [60], también se ha propuesto el aumento del tiempo de vida media de los huecos o dopando el TiO_2 con metales como Ag, Au, Cu, Fe, Pt, Sn, Zn, o no metales como N dado que, según sus características y concentración, pueden actuar como mediadores de la transferencia de carga interfacial o como centros de recombinación de las cargas foto generadas [61-63]. Otra manera consiste en el uso de materiales mixtos, como $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ o TiO_2/ZnO , que permiten una separación eficiente de las cargas foto generadas, mediante la acumulación de los electrones en uno de los materiales, y de los huecos en el otro. Finalmente, también es posible modificar la superficie del TiO_2 por adsorción de moléculas orgánicas capaces de absorber luz de la región visible del espectro, a este proceso se denomina sensibilización.

La investigación actual se encamina a modificar el catalizador de tal manera que mejore su foto-respuesta en el rango visible del espectro electromagnético por medio de la sensibilización con un colorante natural abundante en la región caribe.

2.8 SENSIBILIZACIÓN.

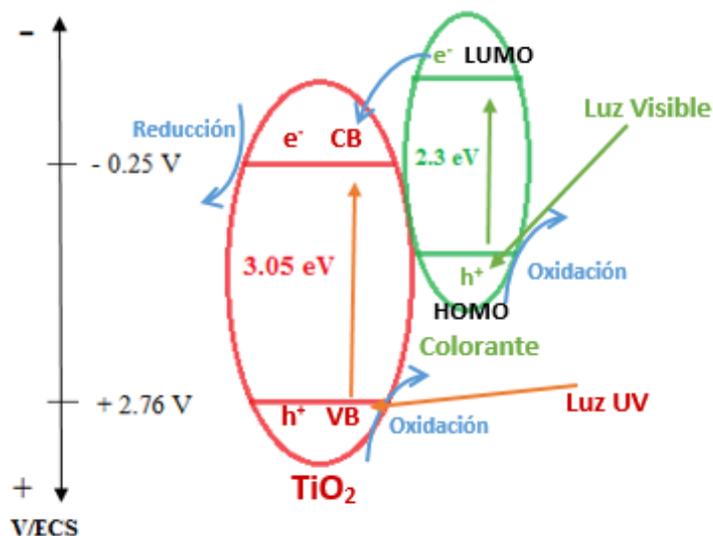


Figura 6. Diagrama del proceso de sensibilización con antocianina [64].

En los procesos de fotocatalisis, el fotosensibilizador (usualmente compuestos cromóforos) es anclado en la superficie de partículas semiconductoras y cuando una molécula de colorante es excitada por un fotón de luz visible, un electrón salta de HOMO a LUMO, dejando una carga positiva (agujero) en el HOMO; el agujero resultante es responsable de la oxidación de la molécula contaminante, adicionalmente, el electrón excitado puede ser inyectado desde el LUMO molécula de colorante a la banda de conducción de las partículas de TiO_2 , para reducir otras especies, tales como moléculas de O_2 (figura 6) adsorbidas en la superficie del catalizador [65, 66]. Un colorante adecuado para el proceso de sensibilización debe unirse fuertemente a la superficie del semiconductor y poseer potenciales de óxido

reducción favorables para la transferencia electrónica después del proceso de excitación. Los colorantes orgánicos con un alto coeficiente de absorción podrían utilizarse en películas de óxidos metálicos, lo cual sería ventajoso para el transporte de carga y además permitirían el aprovechamiento de la radiación visible [67].

Debido a los altos costos de fabricación y los efectos negativos en el ambiente de los sensibilizadores sintéticos, en los últimos años se han estudiado fuentes alternativas de colorantes para ser utilizados como sensibilizadores para aplicaciones fotocatalíticas. Los colorantes orgánicos usados pueden ser aquellos encontrados en las plantas, frutas y otros productos naturales [68, 69].

2.9 COLORANTES NATURALES

Un colorante natural es aquel cuyo origen es vegetal o animal y contiene grupos cromóforos, los cuales le son responsables de la coloración del compuesto. Los colorantes naturales se consideran en general inocuos y sus limitaciones son menores que la de los colorantes artificiales; además no tienen un impacto negativo en el medio ambiente [70], en la figura 7 se nombran los grupos cromóforos más comunes presentes en las plantas.

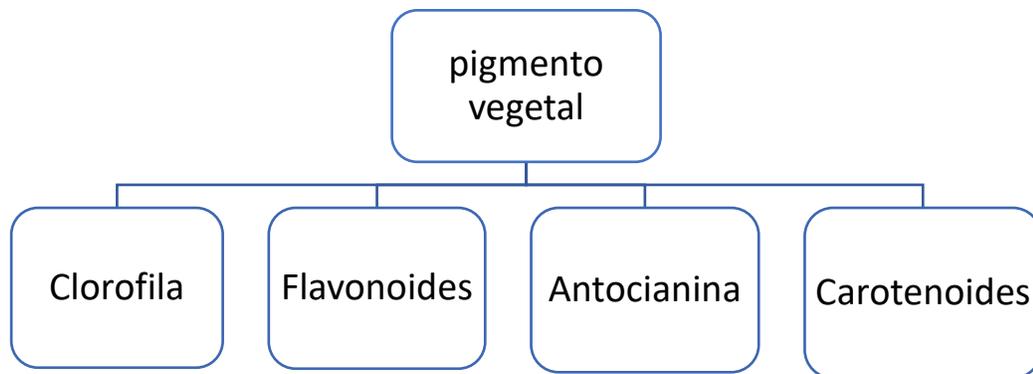


Figura 7. Grupos cromóforos presentes en las plantas [70].

2.9.1 Clorofila: Pertenecen a los pigmentos fotosintéticos naturales que dan a las plantas su color verde. La recolección eficiente de energía luminosa y la

transducción de esa energía para la fotosíntesis son las funciones primarias de la clorofila y se logran principalmente por sus propiedades espectrales, posee dos estructuras químicas (figura 8) que varían en uno de sus grupos funcionales como está representado a continuación [71, 72]:

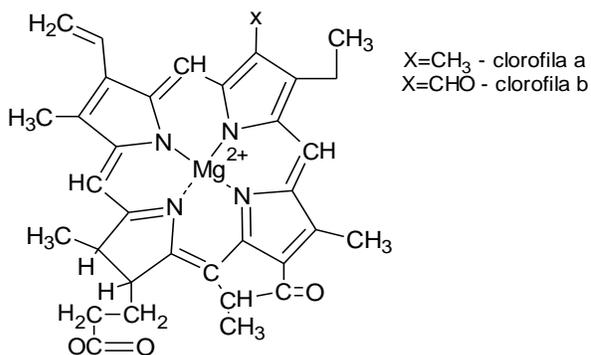


Figura 8. Estructura química de la clorofila [71].

2.9.2 Carotenoide: Los carotenoides son una familia grande (más de 600 miembros) de isoprenoides que proporcionan muchas frutas y flores con colores distintivos rojos, anaranjados y amarillos. Los carotenoides se distinguen por la presencia de una columna vertebral de hidrocarburo C₄₀ (figura 9) que induce modificaciones oxigenadas. El grupo final más abundante es el anillo β-ionona del β-caroteno y sus derivados que sirven como precursores de las vitaminas. Otros grupos finales son el anillo ε, que son comunes en las plantas, y el inusual anillo de ciclopentano de capsantina y capsorubina que Impartir el color rojo distinto en los pimientos [72, 73].

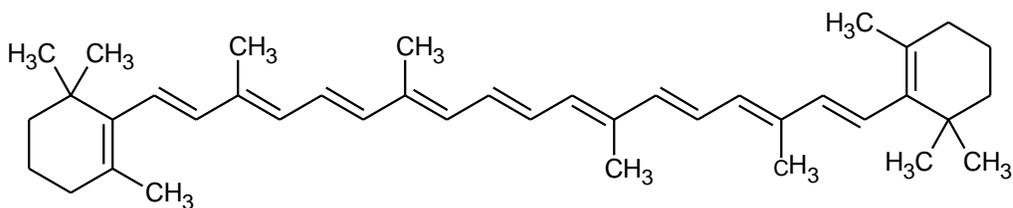


Figura 9. Estructura química de los carotenoides.

2.9.3 Flavonoides: Los flavonoides son el grupo más extendido y fisiológicamente activo de los constituyentes naturales que son importantes en la contribución del color a las flores [74, 75]. El término "flavonoide" fue aplicado por primera vez por Geissman y Hinreiner [76] para envolver todos los compuestos cuya estructura (figura 10) se basa en flavonas que tienen un esqueleto C6-C3-C6 básico. La flavona consiste en dos anillos de benceno, unidos entre sí por un anillo y que distingue un compuesto flavonoide del otro.

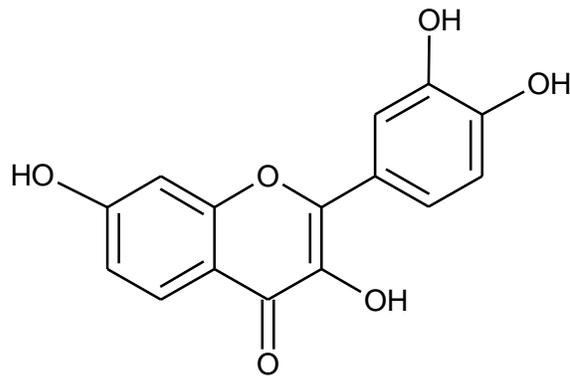


Figura 10. Estructura química de los flavonoides.

2.9.4 Antocianina: Junto a la clorofila, las antocianinas son las más importantes grupo de pigmentos que son visibles para el ojo humano. Químicamente, las antocianinas son sales de glicósidos sustituidos de fenil-2- Benzopirilio basado en un esqueleto C15 con un anillo de cromano que lleva un segundo anillo aromático B en la posición 2 (C6-C3-C6) como puede apreciarse en la figura 11 [72, 74, 77].

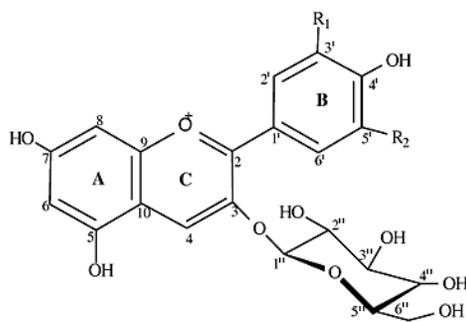


Figura 11. Estructura química de la antocianina.

La antocianina es responsable de varios colores en el rango rojo-azul dependiendo de valor de pH. La antocianina roja absorbe a 530nm (brecha de banda de 2,3 eV) y es producido principalmente en las frutas, las flores y las hojas de las plantas.

2.10 *BACTRIS GUINEENSIS*

La palma *bactris guineensis* es comúnmente conocida como corozo, corozo de lata, uvita de lata, o coyol, es una palma silvestre que posee características anatómicas y organográficas típicas de una especie tropical, la cual representa un volumen importante en las extensiones de bosques cálidos de Suramérica, Centroamérica y el caribe. Esta fruta tropical se encuentra en la parte norte de Colombia, donde se utiliza para preparar zumos o bebidas alcohólicas [78, 80].

2.10.1 TAXONOMIA DE LA PLANTA *BACTRIS GUINEENSIS*

Para conocer la jerarquía taxonomía y nomenclatura de la planta se realiza el estudio de la flor como unidad básica para la identificación. En la tabla 1 se muestra la nomenclatura y jerarquía taxonómica de la planta *Bactris Guineensis*.

Tabla 1. Nomenclatura y jerarquía Taxonómica [81].

Jerarquía Taxonómica	
Reino	Planta
Subreino	Plantas vasculares
Rango taxonómico	Especies
Sinónimos	Bactris minor (major), Coco guineensis
Nombre común	Guinea bactris (<i>bactris guineensis</i>)
Subclase	Arecidae
Orden	Arecales
Familia	Arecaceae (palmae)
Género	Bactris (bractris palm)
Especie	<i>Bactris guineensis</i> (Guinea bactris)

2.10.2 MORFOLOGÍA EXTERNA DE LA PLANTA *BACTRIS GUINEENSIS*

Esta planta puede llegar a medir casi 4,5 m de altura como se observa en la figura 12, sus frutas de color morados y negros cuelgan en racimos de 50-100 unidades por racimo y tienen una forma ovoide y un tamaño de aproximadamente 2.5-3.0 cm (Figura 13) [82]. La pulpa ácida tiene normalmente una sola semilla con una cáscara dura y delgada y un grano negro. Esta fruta es rica en minerales, especialmente en potasio, tiene azúcares como glucosa y fructuosa y, además, posee compuestos polifenólicos; en particular antocianinas y ácidos fenólicos [78, 80]. Esta planta es abundante en la región caribe y se ha reportado que es fuente de antocianinas: Cianidina-3-rutinósido y cianidina-3-glucósido fueron identificados como los constituyentes principales con un 72.2 y 15.7% respectivamente [80].

Con base en lo anterior en esta propuesta se propone utilizar el extracto metanol-HCl de *bactris guineensis* como potencial sensibilizador del TiO₂ para aplicaciones fotocatalíticas.



Figura 12. Apariencia de la planta *bactris guineensis* [82].



Figura 13. Apariencia del fruto *bactris guineensis* [83].

3 METODOLOGÍA

3.1 Materiales

A continuación, se presentarán los reactivos y los equipos que se utilizaron en el desarrollo de este proyecto:

3.1.1 Reactivos

Ácido Clorhídrico concentrado, Ácido Acético, metanol 20%, EDTA 0.1M, Isopropanol, Polietilenglicol, TiO₂ (Degussa P-25), Extracto de colorante, Mg, FeCl₃ diluido, H₂O₂, H₂SO₄, Benceno, Solución de NH₄OH 2% con NaOH 5%, Cloruro de mercurio (II), KI, HCl, Reactivo de Molisch.

3.1.2 Equipos

Para el análisis del colorante a estudiar, la preparación de las soluciones de trabajo y medición de volúmenes pequeños (mL), se utilizaron los siguientes equipos: Balanza analítica LabKits WB 2204B, espectrofotómetro thermo scientists GENESYS 10S UV/VIS, Equipo de destilación, Equipo para baño ultrasónico VWR B1500A-MT, Mufla, Percolador, espectrofotómetro Bruker Tensor 27 en un rango de 3500–500 cm⁻¹, Cromatógrafo líquido UHPLC Ultimate 3000 (Dionex - Thermo Fisher Scientific, Inc), espectrómetro lambda 4 Pekin Elmer equipado con una esfera de integración..

3.2 Extracción del colorante

La extracción del colorante se llevó a cabo por el método de percolación, a 950g de fruto *Bactris Gineensis* (corozo) se le retiro la semilla, luego se peso 450 g de furo sin semilla y se llevo a cabo la técnica de percolación; la cual consiste en el paso lento de fluidos a través de material poroso. La pulpa pesada fue agregada al percolador utilizando como solvente 900 mL de metanol-HCl, seguido de la separación del metanol por evaporación controlada desechando los residuos sólidos de la pulpa, la muestra resultante se depositará en un recipiente y mantendrá en oscuridad a 5 °C.

3.3 preparación de películas de TiO₂ por el método Doctor Blade

Se preparo una suspensión de TiO₂ (degusssa P-25) macerada previamente en un mortero por alrededor de 15 min con 0.1g de polietilenglicol y 2mL de alcohol

isopropílico hasta obtener una mezcla pastosa. Luego la suspensión resultante se deposita en un sustrato de vidrio usando el método Doctor Blade (figura 14) [84, 85], finalmente la película obtenida se sometió a dos procesos de calentamiento. El primero fue por 30 minutos a una temperatura de 90°C y el segundo con una duración de 1 hora con una temperatura constante de 500°C [85].

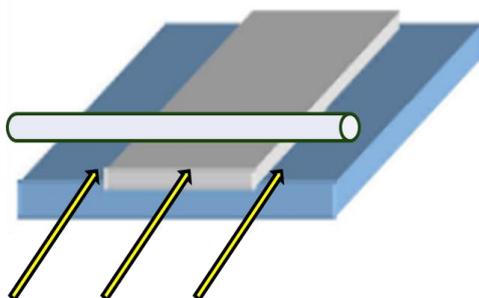


Figura 14. Diagrama del método Doctor Blade.

3.4 Adsorción del extracto sobre el TiO₂

La película obtenida (punto 3.2) se sumergió en una solución con pH ácido del colorante extraído (punto 3.1) durante 8, 12 y 24 horas con agitación constante para luego ser lavada y secada por 1 hora a temperatura ambiente.

3.5 Caracterización del extracto obtenido

3.5.1 Espectroscopía UV-VIS

La espectroscopia ultravioleta y visible (UV-VIS) mide la absorción de la luz por los electrones de las moléculas de diferentes sustancias entre longitudes de onda de 200 y 800 nm. Se utilizó esta técnica para el estudio de la fotorespuesta de las antocianinas presente en el colorante del fruto *B. guineensis*, utilizando un espectrofotómetro thermo scientists GENESYS 10S UV/VIS.

3.5.2 Marchas fitoquímicas

Se realizaron marchas químicas por medio de reacciones específicas para cada componente de interés con resultados cualitativos, la lista de ensayos se muestra en la tabla 2, donde la cantidad de muestra a utilizar fue de 1 g de extracto por prueba.

Tabla 2. Marchas fitoquímicas.

ENSAYO	GRUPO IDENTIFICADO
En un tubo de ensayo se agrega el extracto para posteriormente agregar FeCl ₃ diluido y etanol diluido. La prueba será positiva si se observa la formación de una coloración roja, azul, verde o púrpura [86].	FENOLES
En un tubo de ensayo se deposita el extracto y se le agrega una pizca de Mg y 1 mL de HCl. La prueba será positiva si se observa desprendimiento de oxígeno y se torna la solución de un color rojo, naranja o violeta [87].	FLAVONOIDES
Se le agrega a el extracto 1 mL de NaOH al 10% y 1 mL de HCl [2M]. la prueba será positiva al aparecer una coloración amarilla que desaparece al agitar [88].	CUMARINAS
Se le agrega a el extracto una pizca de cloruro de mercurio (II), agua, una pizca de yoduro de potasio y 1 mL de HCl. La presencia de precipitado muestra una prueba positiva [88].	ALCALOIDES
Al extracto se le adiciona 3 gotas de peróxido de hidrogeno, 0.5 mL de ácido sulfúrico en baño de maria, posteriormente se le añade 1 gota de benceno, 1 gota de solución de NH ₄ OH [2%] y 1 gota de NaOH [5%]. La prueba dará positiva al observar la fase benceno incolora y la alcalina roja [87, 88].	NAFTO- ANTRAQUINONA
Se realiza la prueba de Molisch, agregando a el extracto 3 gotas del reactivo Molisch, previamente se agita para adicionar por las paredes del recipiente 2mL de H ₂ SO ₄ concentrado. Al formarse un anillo coloreado en la interfase la prueba resultaría positiva [88].	AZUCARES

También se realizó la caracterización espectrofotométrica en ácido clorhídrico utilizando un espectrofotómetro Genesys UV-VIS 10S.

3.5.3 Cuantificación de las Antocianinas totales por HPLC

El contenido de antocianinas encontrado en el extracto metanólico de *Bactris guineensis* fue expresado en μg de antocianinas totales equivalentes al Cloruro de Delfinidina (TAEDC) por mL, basado en la curva de calibración (método de estandarización externa) obtenido de las diferentes soluciones de calibración de Cloruro de Delfinidina ($1.0 \mu\text{g/mL}$ y $10,0 \mu\text{g/mL}$). Esta determinación analítica se realizó utilizando un cromatógrafo líquido UHPLC Ultimate 3000 (Dionex – Thermo Fisher Scientific, Inc), equipado con una bomba cuaternaria de alta presión y un detector de diodos (DAD, UV/Vis). Las antocianinas se separaron en una columna Capcell-Pak® C18 UG120 S-5 (120 \AA , $5 \mu\text{m}$) ($250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$ I.D, Shiseido Co, Tokio). Los datos fueron adquiridos y procesados por el software Chromeleon® 7 Chromatography Data System (Versión 7.2.1.5833, Thermo Fisher Scientific, Inc).

Las condiciones analíticas fueron:

- 1) Caudal: 0.6 mL/min
- 2) Volumen de inyección: $15 \mu\text{L}$
- 3) Temperatura del horno: 25°C
- 4) Longitud de onda de detección: 255 nm , 285 nm , 325 nm , 525 nm , y 3D
- 5) Fase móvil (agua / ácido fórmico / acetonitrilo): A ($83:10:7$) y B ($40:10:50$).

3.6 Caracterización de las películas delgadas de TiO_2

Para analizar el cambio de la fotorespuesta de los recubrimientos de TiO_2 sensibilizadas se realizó:

3.6.1 Espectroscopía infrarroja FTIR

La espectroscopia infrarroja FTIR trabaja en el rango de número de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} , la energía asociada con los fotones en este parte del espectro electromagnético no es suficiente para excitar a los electrones, pero puede inducir vibraciones de átomos o de grupos de átomos. Esta técnica se usa para

identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra (grupos funcionales). El espectro FT-IR (KBr) de los compuestos fué realizado en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 en un rango de 3500–500 cm^{-1} .

3.6.2 Reflectancia difusa (DRS)

Para verificar el cambio de la fotorespuesta de las películas de TiO_2 sensibilizadas al rango visible del espectro electromagnético se realizó espectrofotometría de reflectancia difusa usando un espectrómetro lambda 4 Pekin Elmer equipado con una esfera de integración.

3.6.3 Microscopia de barrido electrónico (SEM)

Con el fin de obtener información sobre las propiedades morfológicas de la superficie se realizó análisis microscopia de barrido electrónico (SEM, equipo Tescan Vega SB).

3.7 Ensayo fotocatalítico

Se evaluó la potencial aplicación en fotocátalisis heterogénea realizando el siguiente procedimiento: se utilizó una solución de rojo de alizarina con una concentración de 5 mg/L en la cual se sumergió la película, se suministró aireación al sistema de reacción durante una hora en la oscuridad antes de proceder a irradiar con luz visible, esto se realizó para asegurar el equilibrio adsorción/desorción entre el rojo de alizarina y la superficie de la película de TiO_2 sensibilizada con el extracto de *Bactris Guineensis*. Luego la solución se irradió con luz visible durante una hora. Cada 5 minutos durante las dos horas de ensayo se midió el cambio en la concentración que presentó la solución de rojo de alizarina utilizando el espectrofotómetro visible GENESYS UV-VIS 10S, Thermo-Spectronic a una longitud onda de 422 nm. Como modelo cinético de ajuste se utilizó el modelo de pseudo-primer orden.

4 RESULTADOS

4.1 Pruebas Fitoquímicas

La Tabla 3. lista los resultados de las pruebas preliminares de identificación de grupo de metabolitos obtenidos del extracto metanólico de *Bactris guineensis*. En el extracto se encuentran flavonoides en mayor proporción y se identificó la posible presencia de fenoles. También se obtuvieron resultados positivos para la presencia de azúcares (posiblemente unidos a los flavonoides). La identidad de las antocianinas más abundantes fue determinada por HPLC.

Tabla 3. Resultados de las pruebas fitoquímicas de la planta *Bactris Guineensis* [13].

Tipo de compuesto	<i>Bactris guineensis</i>	Resultado
Fenoles	POSITIVO	Se corrobora la información de los metabolitos que contiene esta fruta, teniendo en cuenta la literatura.
Flavonoides	POSITIVO	
Azúcares	POSITIVO	
Cumarinas	NEGATIVO	No se reporta presencia de estos compuestos
Alcaloides	NEGATIVO	No se reporta presencia de estos compuestos
Nafto-Antraquinona	NEGATIVO	No se reporta presencia de estos compuestos

4.2 Cuantificación de las Antocianinas totales por HPLC

En la figura 15 se muestra el perfil cromatógrafo obtenido por HPLC-DAD (λ 285 nm), para el extracto metanólico *Bactris guineensis*. De acuerdo con este perfil, los frutos de *Bactris guineensis* contuvieron 3 antocianinas principales: Cianidina-3-Rutinosido (76%), Cianidina-3-Glucosido (13%) y Peonidina-3-rutinosido (19%), la figura 15b muestra la estructura química de las antocianinas identificadas en el extracto metanólico de *Bactris guineensis*. Este resultado corresponde con lo reportado en literatura, Osorio *et. al.* reportaron como antocianinas más abundantes para un extracto *Bactris guineensis*: cianidina-3-

glucosido (15,7%), Cianidina-3-Rutinosido (72.2%) y Peonidina-3-Rutinosido (5.1%) [80]. Finalmente, el contenido total de antocianinas presente en el extracto metanólico de *Bactris guineensis* fue de $10 \pm 2 \mu\text{g ATECD/mL}$ de extracto expresado en μg de antocianinas totales equivalentes al Cloruro de Delfinidina (ATECD) por mL, basado en la curva de calibración (método de estandarización externa) obtenido de las diferentes soluciones de calibración de Cloruro de Delfinidina ($1.0 \mu\text{g/mL}$ y $10,0 \mu\text{g/mL}$).

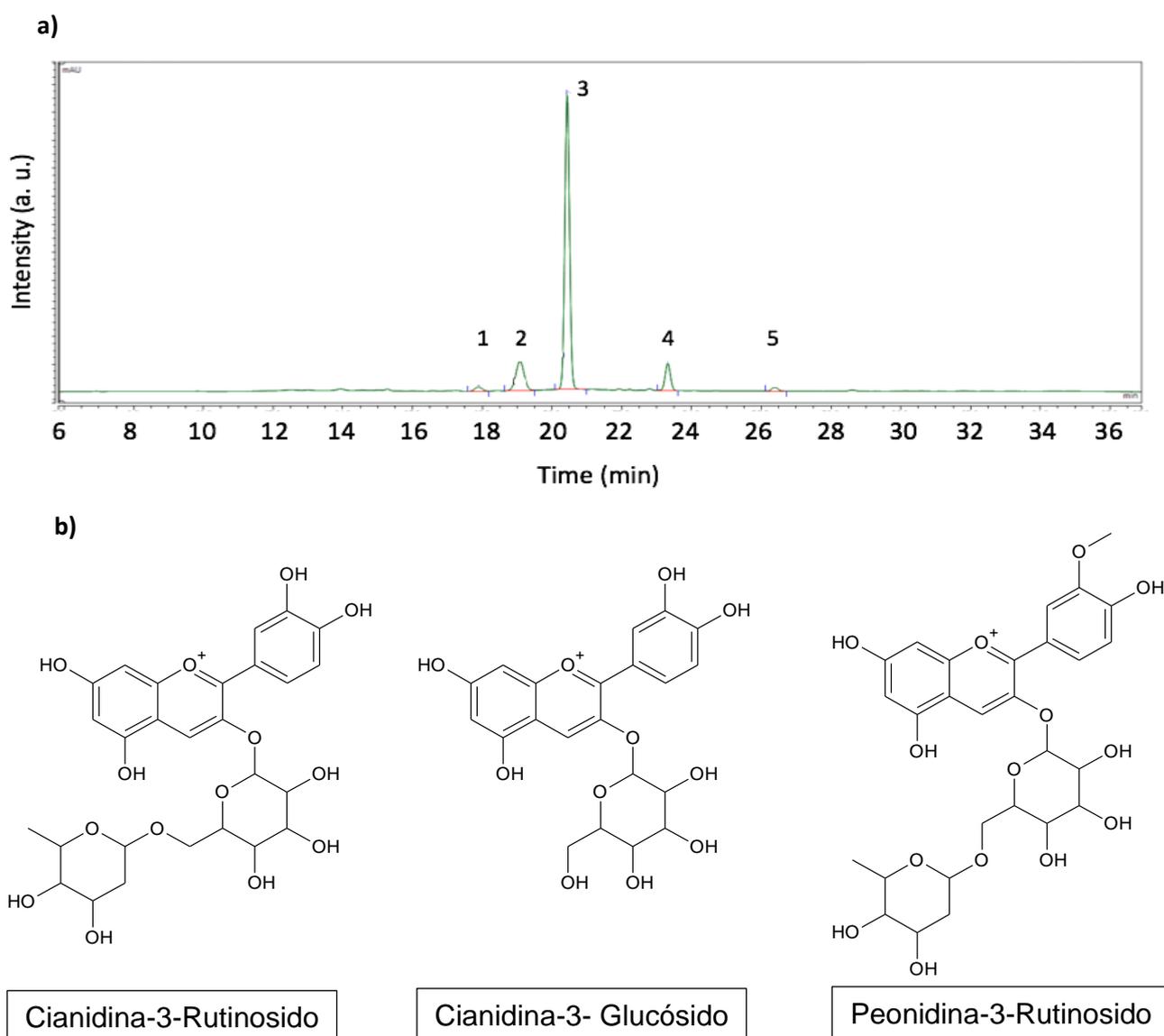


Figura 15. (a) Perfil Cromatográfico por HPLC-DAD (λ 285 nm) de antocianinas encontradas en el extracto de *B. guineensis* en solución metanólica; **(b)**

estructura química de Cianidina-3-Rutinosido (3), Cianidina-3-Glucosido (2) y Peonidina-3-rutinosido (4). [89]

4.3 Estudio de la estabilidad del extracto para la sensibilización

Existen diversos factores que afectan la estabilidad de las antocianinas como su propia estructura, concentración, pH, temperatura, presencia de oxígeno entre otros.

4.3.1 Estudio de la concentración

Con el fin de evaluar y conocer la concentración indicada para realizar el proceso de sensibilización se llevó a cabo el barrido de dos soluciones del extracto con diferente concentración. La figura 16 muestra el comportamiento espectro fotométrico en el rango visible del espectro electromagnético para dos muestras de extracto de diferente cantidad. Se destaca que las dos muestras presentan una banda de absorción alrededor de 518nm, correspondiente a la presencia de antocianinas en el extracto [90]. La figura 16 muestra que la absorbancia de la solución es directamente proporcional a la concentración del extracto, la curva en azul corresponde a una solución utilizando 10 mg/L de extracto de la curva en naranja corresponde a una solución utilizando 20 mg/L g de extracto, se eligió esta última para el proceso de sensibilización ya que presentó mayor absorción en el rango visible del espectro, brindando así mayor posibilidad de adsorción de luz en la superficie de la película de TiO₂ después del proceso de sensibilización. [91]

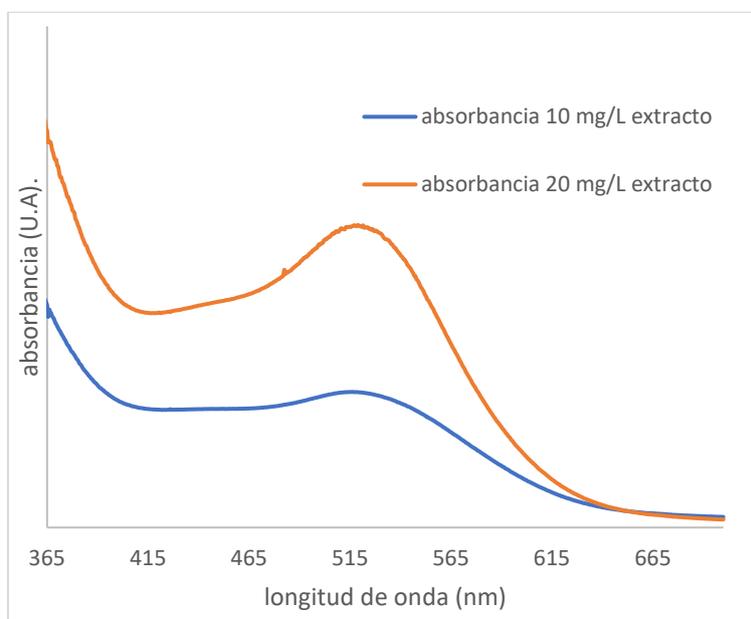


Figura 16. espectro UV-Vis de solución de bactris guineensis a diferentes concentraciones (10 mg/L y 20 mg/L).

4.3.2 Estudio del pH.

En este trabajo se realizó el estudio del efecto del pH sobre la respuesta espectral del extracto de antocianinas, con el fin de determinar el valor de pH óptimo en el momento de realizar la sensibilización para que el extracto sea estable en el rango visible. La figura 17 muestra el barrido espectral Uv-vis de las soluciones de *Bactris Guineensis* evidenciando que a medida que aumenta el pH de la solución disminuye los picos de absorción de la misma; esto se debe a la pérdida de estabilidad de la estructura de las antocianinas ya que en soluciones acuosas, las antocianinas pueden existir como cinco especies moleculares en equilibrio químico como se observa en la figura 18: catión flavilio rojo, pseudo base carbinol incolora, base quinoidal púrpura, anión quinoidal azul y chalcona amarillenta o incolora (Brouillard y Dangles, 1993). [92]

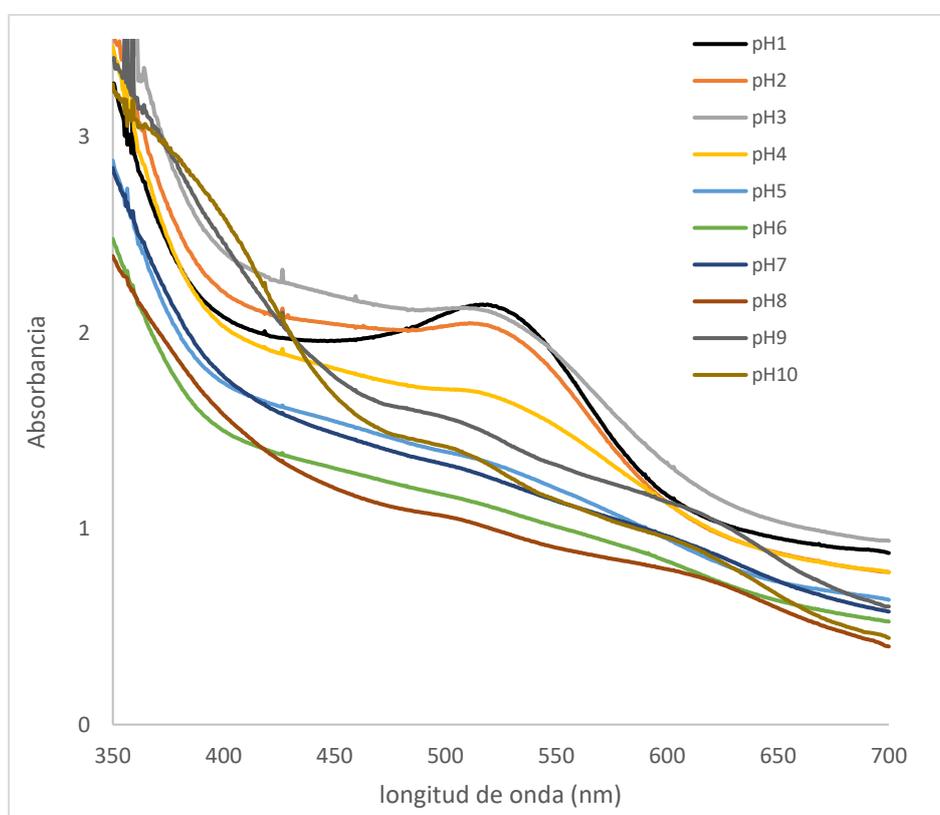


Figura 17. Espectros Uv-vis de solución *Bactris Guineensis* a diferentes valores de pH.

Tanto la estructura de las antocianinas como la respuesta espectral de la solución según el pH: a pH ácido (pH 1.0 a 3.0), el catión flavilio es la forma dominante y tiene una absorción a 520 nm, mostrando un color rojo. A medida que aumenta el pH, el catión flavilio se convierte gradualmente en una base quinoidal al perder un protón produciendo un color magenta (pH 4.0) o púrpura (pH 6.0). A pH neutro, el anión quinoidal se forma al perder otro protón, y tiene una absorción más fuerte y desplazada hacia el rojo. En condiciones básicas

(pH > 8.0), el catión flavilio se deshidratará para formar una pseudo base de carbinol incolora y la chalcona de color amarillo o incolora [93]. Con base en los resultados obtenidos, los valores de pH de 1.0 y 2.0 son adecuados para el proceso de sensibilización, el pH elegido para realizar el proceso de sensibilización fue pH = 2.0.

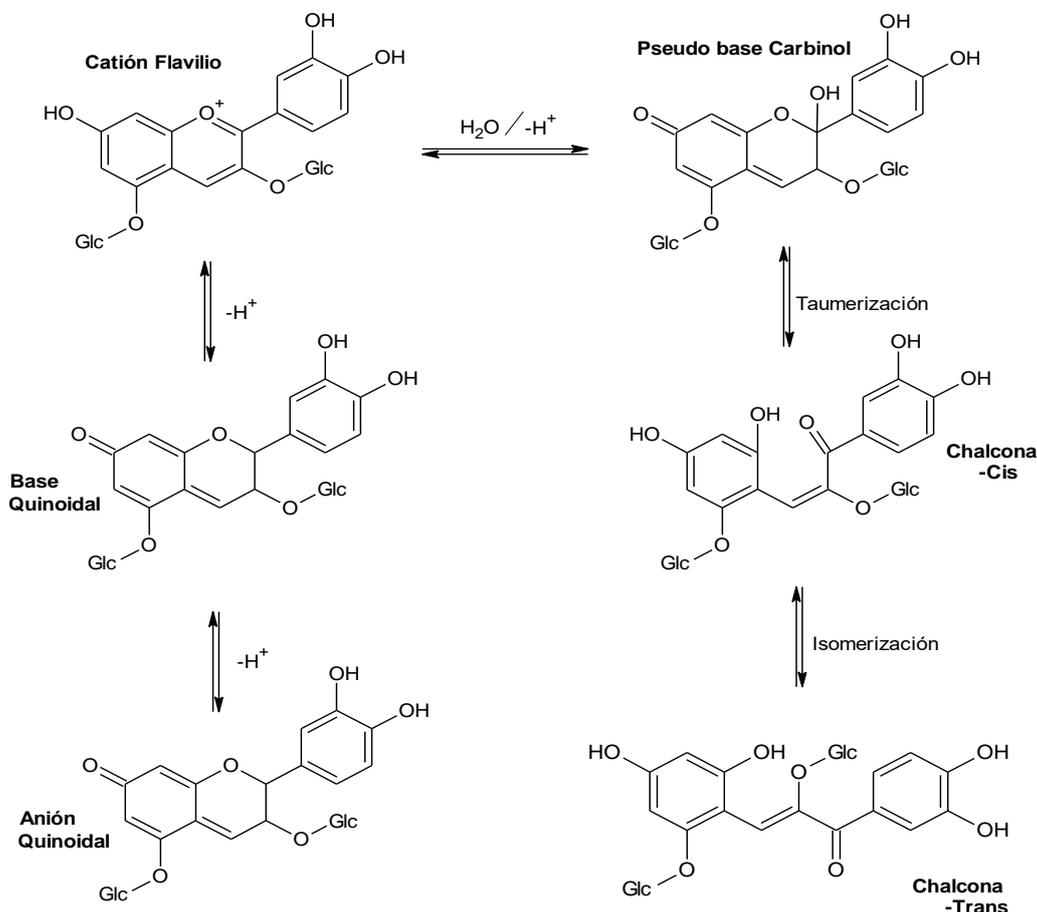


Figura 18. Estructuras de las antocianinas a diferentes valores de pH. [94]

4.4 Caracterización FTIR de las películas

La Figura 19 muestra el espectro FT-IR de las películas de TiO_2 antes (línea negra) y después del proceso de sensibilización (línea rosada). En el espectro de absorción en la región infrarroja correspondiente a recubrimiento sin sensibilizar se observan 4 señales las cuales aparecen a 734.7 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1603.10 cm^{-1} y 3229.96 cm^{-1} . De las cuales, la primera señal de 734.7 cm^{-1} corresponde a las vibraciones Ti-O-Ti y la última en 3229.96 cm^{-1} es correspondiente a los grupos OH presentes en la superficie del electrodo y pueden ser tanto por los grupos HO-Ti o por la humedad adsorbida en la superficie de la película. Mientras que las otras señales en 1200 cm^{-1} y 1603.10

cm^{-1} se podrían asociar a las vibraciones de grupos orgánicos C-H, y C=C residuales respectivamente [95].

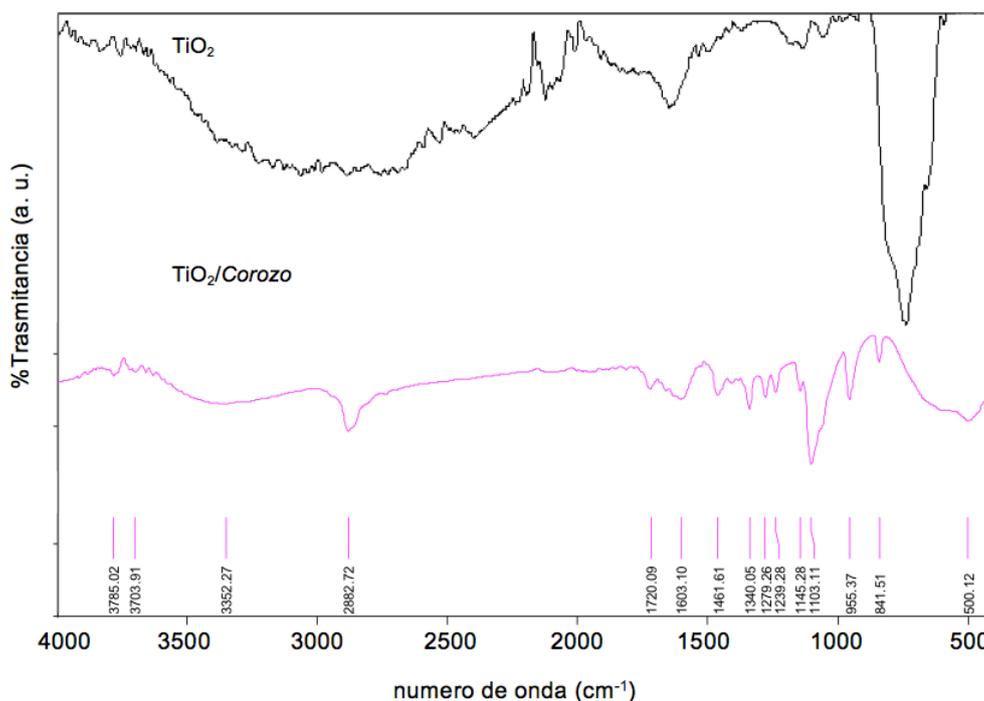


Figura 19. Espectro FT-IR de películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{corozo}$ sensibilizado en 24 horas.

En el espectro que corresponde al TiO_2 sensibilizado con el corozo (línea rosada) presenta señales a 840 cm^{-1} y 1103.11 cm^{-1} ; que pueden ser atribuidas a las vibraciones Ti-O-Ti, en 840 cm^{-1} , las señales vistas en 1103.11 cm^{-1} es propia de los enlaces Ti-O, lo que indica que es una evidencia de que ocurre un posible anclaje del colorante en el semiconductor. Las señales en 1239 cm^{-1} se podría asociar a las vibraciones de grupos orgánicos C-H del colorante (antocianina), la señal localizada a 955.37 cm^{-1} pertenecientes al CH_2 . las bandas en 1720.09 cm^{-1} se asocia a los enlaces C-O (carbonilos) del colorante, mientras que la banda ubicada en 3352.27 cm^{-1} corresponde a las vibraciones O-H. igualmente se repite la señal en 1603.10 cm^{-1} que corresponderían a las mismas impurezas de carbono que presentó la línea negra.

4.5 Caracterización óptica

La figura 20 Muestra el espectro de reflectancia difusa de una película de TiO_2 sensibilizada con extracto de *Bactris guineensis*. Para las películas de TiO_2 sin sensibilizar no se observa ningún tipo de fotorespuesta en el rango visible del espectro electromagnético, este resultado es típico del TiO_2 debido a su elevado valor de band gap. En comparación, para las películas sensibilizadas, se observa una señal a una longitud de onda de 538 nm, este resultado es relevante e indica que el proceso de sensibilización fue satisfactorio teniendo en cuenta que el TiO_2 no presenta ninguna respuesta en el rango visible. La nueva señal observada para las películas sensibilizadas se ubica en el rango visible del espectro debido a que las antocianinas contienen en su estructura química grupos cromóforos que pueden absorber en este rango del espectro electromagnético, este resultado indica que el proceso de sensibilización fue efectivo y que el material fotocatalítico podría utilizar radiación de menor energía para presentar actividad fotocatalítica [96].

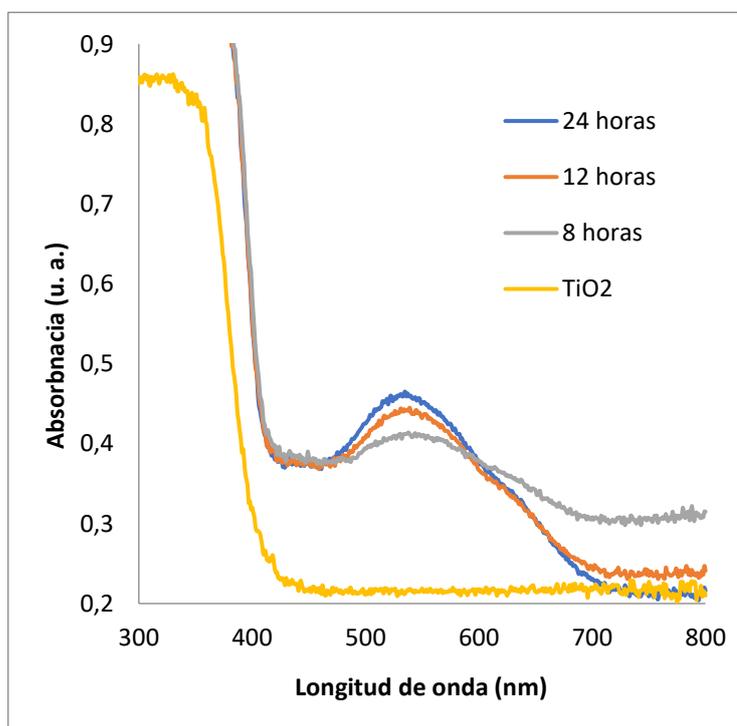


Figura 20. Espectro Uv-Vis de reflectancia difusa para las películas de TiO_2 /*Bactris Guineensis*.

Adicionalmente, se observa que hay corrimiento de la banda de absorción hacia mayores longitudes de onda de 518 nm (muestra de colorante en solución metanólica, figura 16) hasta 538 nm cuando el extracto se encuentra sobre la superficie del TiO₂, se observa un pequeño efecto batocrómico después del proceso de sensibilización, este resultado puede ser un indicador indirecto de la eficacia proceso de sensibilización, es posible que la antocianina se haya adherido sobre la superficie del TiO₂ por quelación sobre el Ti⁴⁺ ocasionado el desplazamiento de la absorción a mayores longitudes de onda [97]. La figura 20 también muestra que existe una tendencia marcada en el comportamiento óptico de cada muestra; los resultados muestran que el valor de respuesta espectral del sistema TiO₂/BG (BG= *bactris guineensis*) se incrementa conforme se incrementa la cantidad de sensibilizador (tiempos prolongados de sensibilización), este resultado corresponde con lo esperado ya que en la proporción que exista mayor cantidad de sensibilizador para cubrir uniformemente la superficie del TiO₂, habrá mayor cantidad de área disponible para presentar absorción de radiación visible.

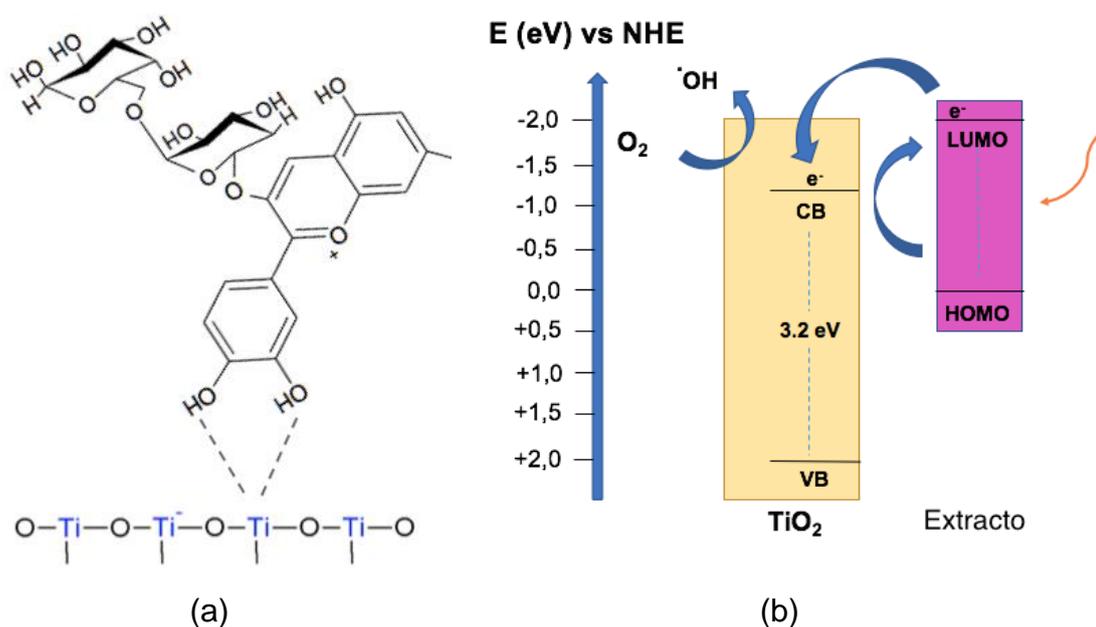
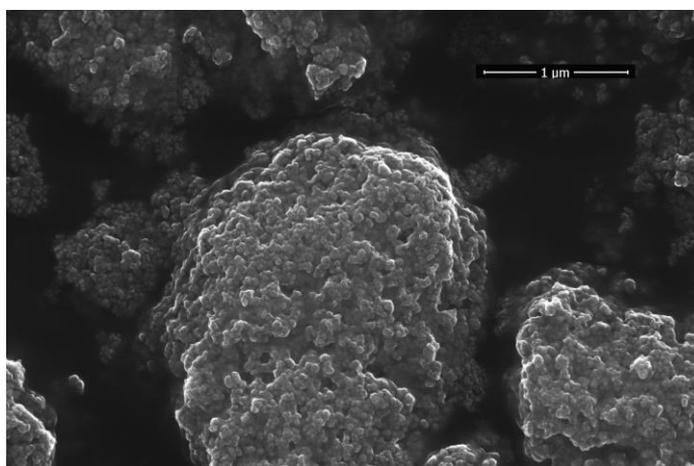


Figura 21. (a) Mecanismo propuesto de anclaje de la antocianina más abundante del corozo sobre TiO₂. (b) Niveles energéticos del proceso de sensibilización.

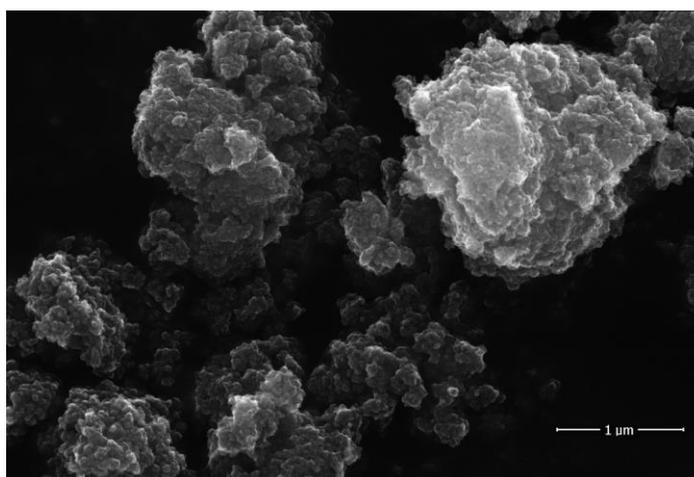
El incremento en la capacidad de absorción del sistema TiO₂/BG es atribuido a la interacción entre los grupos hidroxilo presentes en el anillo B de la antocianina y el TiO₂, los cuales pueden generar una fuerte interacción entre el colorante y

el TiO_2 . Esta interacción afecta los valores de energía de los niveles energético HOMO y LUMO del sensibilizador, ocasionando corrimiento de la banda de absorción hacia mayores longitudes de onda de 518 nm hasta 536 nm después del proceso de sensibilización. La figura 21 muestra un esquema hipotético de la unión de la cianidina-3-rutinosido (antocianina más abundante obtenida en el extracto) al TiO_2 , adicionalmente muestra el esquema general de los niveles energéticos del proceso de sensibilización. Finalmente, todos los resultados mostrados en la figura 20 evidencian el potencial como sensibilizador del extracto obtenido del fruto de *Bactris Gineensis*.

4.6 Caracterización Morfológica



(a)



(b)

Figura 22. Imágenes SEM a) películas de TiO_2 sin modificar, b) películas de TiO_2 sensibilizadas con *Bactris Guineensis*.

En la figura 22, se muestran las imágenes SEM con magnificación de 80K de las películas de TiO₂ sin modificar y de películas de TiO₂ Sensibilizadas con *Bactris Guineensis*. La figura 22a muestra que las películas de TiO₂ estaban conformadas por microagregados con un tamaño del orden de los 80-100 nm; este resultado corresponde con lo esperado para el material de partida (TiO₂ Degussa P25). También se observa que al sensibilizar con BG (figura 22b), las películas de TiO₂ cambian su morfología, específicamente, se observa que se reduce la aglomeración; esta tendencia se explica debido a que el sensibilizador se localiza preferiblemente en los puntos de mayor tensión superficial del TiO₂ (puntos de mayor aglomeración), esto hace que la superficie del catalizador se haga más uniforme. [98]

4.7 Ensayos de fotodegradación

Con el ánimo de determinar el efecto del proceso de sensibilización sobre las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ en el rango visible del espectro electromagnético, se realizaron ensayos de degradación de rojo de alizarina. La figura 23 muestra la variación de la concentración de Rojo de Alizarina en función del tiempo de irradiación de luz visible sobre las películas fabricadas en esta investigación.

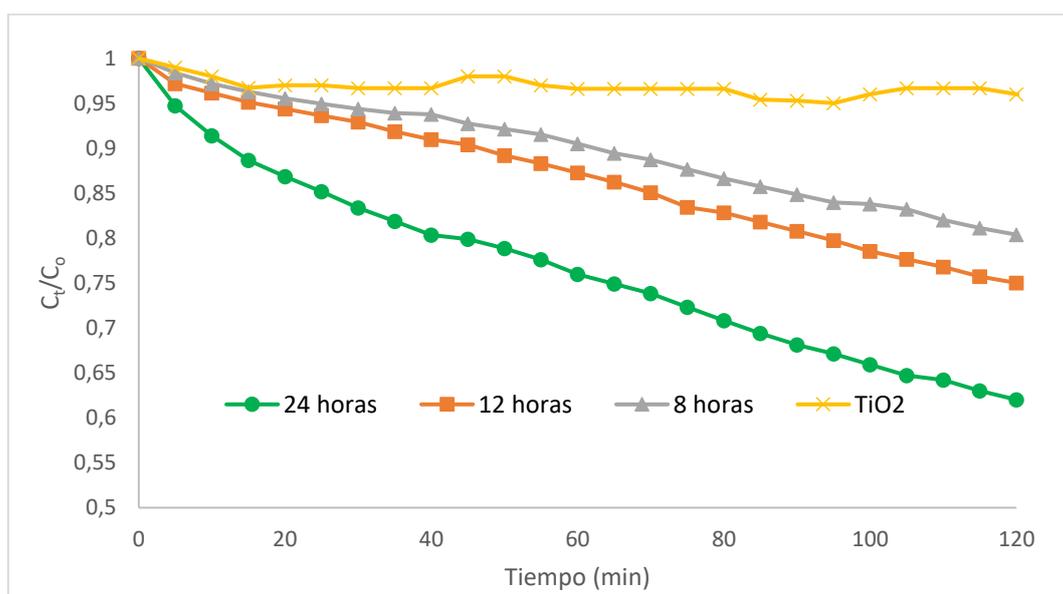


Figura 23. variación de la concentración de RA en función del tiempo de irradiación de luz visible sobre las películas de TiO₂/BC con diferentes tiempos de sensibilización.

Las películas de TiO₂ no presentaron actividad fotocatalítica bajo irradiación visible, esto corresponde con lo esperado debido al elevado valor de band gap del TiO₂ (3.2 eV) [99]. Para el caso de las películas de TiO₂ sensibilizadas se observa actividad fotocatalítica significativa en el rango visible. La presencia del sensibilizador natural permite la absorción de fotones en el rango visible del espectro electromagnético para la generación de portadores de carga y finalmente especies reactivas del oxígeno. Los resultados mostrados en la figura 23 validan los resultados de espectroscopia FTIR y reflectancia difusa ya que verifican que el proceso de sensibilización fue exitoso.

Para determinar la concentración del rojo de alizarina en función del tiempo de irradiación visible se realizó la curva de calibración (Figura 24) por medio de soluciones de rojo de alizarina con concentraciones conocidas (1-10 ppm).

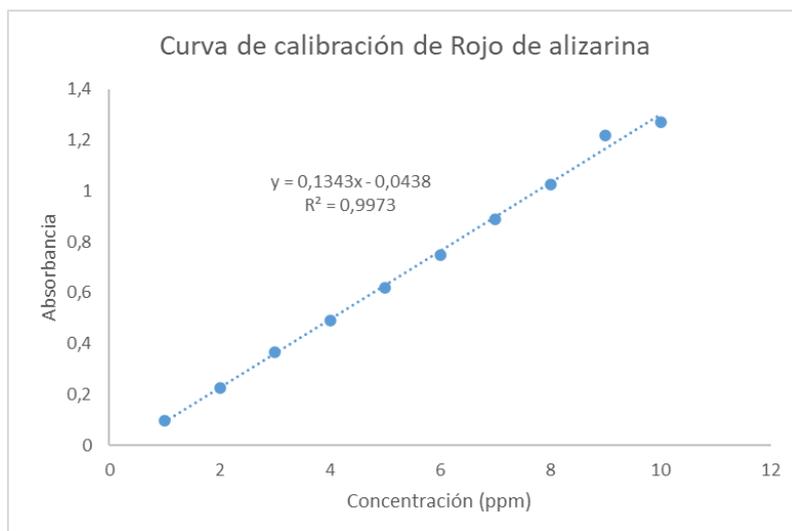


Figura 24. Curva de calibración del rojo de alizarina con concentraciones desde 1 ppm a 10 ppm.

al obtener la función de la curva (Ecuación 11) se despeja la variable independiente para luego por cálculo matemático conocer la concentración correspondiente a la absorbancia registrada por el espectrofotómetro Uv-Vis (Ecuación 12).

$$y = 0,1343x - 0,0438 \quad \text{(Ecuación 11)}$$

$$x = \frac{y+0,0438}{0,1343} \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Donde:

x = a la concentración de la solución.

y = a la absorbancia arrojada por el espectrofotómetro.

Para estudiar la cinética de fotodegradación del rojo de alizarina, se utilizó el modelo de cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [100]:

$$v = -\frac{d[RA]}{dt} = \frac{kK[RA]}{1 + K[RA]} \quad (13)$$

Donde v es la tasa de mineralización del colorante, k es la constante de velocidad, $[RA]$ es la concentración de rojo de alizarina, y K es el coeficiente de adsorción. La ecuación (13) se puede resolver explícitamente para (t) para usar cambios discretos en $[RA]$ desde la concentración inicial hasta un punto de referencia cero. En nuestro caso puede suponerse un modelo aparente de primer orden:

$$v = -\frac{d[RA]}{dt} = k_{ap}[RA] = kK[RA] \quad (14)$$

El resultado de la integración entre las ecuaciones 13 y 14:

$$[RA] = [RA]_0 e^{-k_{ap} * t} \quad (15)$$

Donde el tiempo (t) en minutos y k_{ap} es la constante de velocidad de reacción aparente (min^{-1}). A partir de los resultados mostrados en la figura 23 y aplicando el modelo cinético de pseudo-primer orden se obtuvieron las gráficas mostradas en la figura 25.

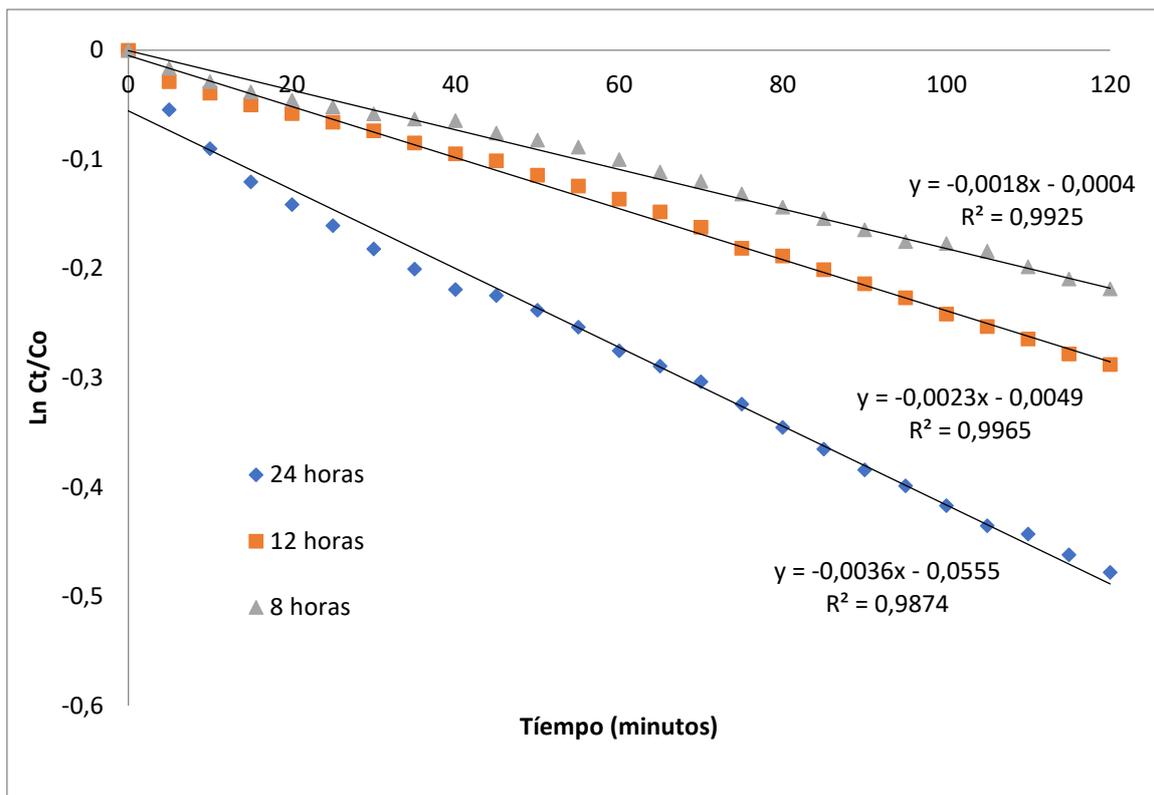


Figura 25. Regresión de los modelos de pseudoprimer orden aplicado a los resultados mostrados en la figura 23.

El proceso de fotodegradación para la muestra de TiO_2 sensibilizada con extracto de corozo mostro que el valor de la constante de velocidad aumento conforme el tiempo de sensibilización se incrementó, para el tiempo de sensibilización de 24 horas la constante de k_{ap} tuvo un valor de $3.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para 12 horas de sensibilización fue de $2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y para para 8 horas de sensibilización fue de $1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Esta tendencia corresponde con lo esperado y sugiere que conforme el tiempo de sensibilización se incremento mayor cantidad de sensibilizador se adsorbió sobre la superficie del catalizador permitiendo que durante el proceso de irradiación habrá mayor probabilidad de generar especies excitadas que puedan ser transferidas a la banda de conducción del TiO_2 . Con relación a los valores de la constante de velocidad aparente los resultados obtenidos concuerdan con valores reportados para otros sensibilizadores naturales como la clorofila, para la cual se ha reportado un valor de k_{ap} de $1.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ cuando fue utilizado como sensibilizador de TiO_2 en la fotodegradación de muestras de azul de metileno [101].

Los resultados obtenidos son relevantes ya que verifican que el colorante natural obtenido del fruto de corozo funciona como sensibilizador del TiO_2 , generando valor agregado a un producto natural propio de la región caribe, abundante y económico.

5 CONCLUSIONES

Todos los objetivos propuestos en el proyecto de trabajo de grado fueron realizados exitosamente. Los aportes más importantes que se obtuvieron durante el desarrollo de este trabajo se resumen a continuación:

- Se identificaron tres antocianinas mayoritarias en el extracto etanólico de *Bactris guineensis*: Cianidina-3-Rutinosido (76%), Cianidina-3- Glucosido (13%) y Peonidina-3-rutinosido (19%).
- El análisis óptico evidenció que el proceso de sensibilización mejoró la fotorespuesta de las películas de TiO₂ en el rango visible del espectro electromagnético.
- En los espectros FTIR presentaron las señales características de las antocianinas del fruto de corozo en las muestras de TiO₂ sensibilizadas.
- Las imágenes SEM mostraron que la presencia del sensibilizador redujo la aglomeración en la superficie del semiconductor.
- De los resultados de fotodegradación del RA se evidenció que el material con mejor actividad fue el material TiO₂-BG sensibilizado durante 24 horas con un porcentaje de fotodegradación de 38% y un valor de k_{ap} $3.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la constante de velocidad de reacción siguiendo el modelo cinético de pseudo primer orden.
- Los resultados presentados en este trabajo de investigación indican que el extracto metanólico del fruto *Bactris Guineensis* puede ser utilizado como alternativa económica y ambientalmente beneficiosa para sensibilizar electrodos de TiO₂.

6 RECOMENDACIONES

Una vez concluido el trabajo de grado, se considera interesante investigar sobre otros aspectos relacionados y se propone:

- ❖ Estudiar el tiempo de vida de las películas de TiO₂ sensibilizadas con el extracto *Bactris Guineensis*.
- ❖ Realizar ensayos utilizando otros contaminantes modelos como combinación de dos o más contaminantes.

7 ANEXOS

Durante el desarrollo de este proyecto de investigación se realizaron diferentes actividades de apropiación social del conocimiento:

❖ **SENSITIZATION OF TiO₂ THIN FILMS BY EXTRACT *Bactris Guineensis* TO BE USED IN PHOTOCATALYSIS**

XXVI Congreso silae y IX congreso colombiano de cromatografía (cococro)

Hotel estelar Cartagena de indias Hotel & Centro de convenciones.

Cartagena, 25 - 29 de septiembre del 2017.

Poster.

❖ **CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS CON COLORANTES NATURALES OBTENIDOS DE LA FRUTA COROZO (*Bactris Guineensis*)**

XXIII Congreso SIBAE

Salón de Grados de la Escuela Profesional de Química, Pabellón B, tercer piso – UNSAAC.

Cusco, 3 - 8 de junio del 2018.

Poster.

❖ **DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ROJO DE ALIZARINA UTILIZANDO PELÍCULAS DE TiO₂ SENSIBILIZADAS CON EXTRACTO DEL COROZO (BACTRIS GUINEENSIS).**

XIV Encuentro departamental de semilleros de investigación. La red colombiana de semilleros de investigación RedCOLSI-Nodo Atlántico.

Escuela de Policía Antonio Nariño.

Barranquilla, 24 - 26 de mayo del 2017.

Ponente.

8 REFERENCIAS

- [1] Garcés, L.; Mejía, E.; Santamaría, J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Rev. LaSallista VOL.1 No 1. **2004**, 83-92.
- [2] Li, H.; Yang, Z.; Liu, G.; Casazza, M.; Yin X. Analyzing virtual water pollution transfer embodied in economic activities based on gray water footprint: A case study. Journal of Cleaner Production Volume 161, **2017**, 1064-1073.
- [3] Hernandez, N.; Bejarano, S.; Mena, N.; Machuca, F. Treatment of Residual Water From Gas Stations by Catalytic Ozonization. Ingeniería y Competitividad, Volumen 21, No. 1, p. 23 - 34 (**2019**)
- [4] Rossel, J.; Rossel, L.; Mayhua, F.; Ferro, A.; Zapana, R. Radiation ultraviolet-c for bacterial disinfection (total and thermotolerant coliforms) in the water treatment, Rev. investig. Altoandin. vol.22 no.1 Puno ene/mar. **2020**.
- [5] Rodriguez, T.; Botelho, D.; Cleto, E. Treatment of industrial effluents of recalcitrant nature using ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 46. Diciembre, **2008**.
- [6] Hincapie, G.; Ocampo, D.; Restrepo, G.; Marín, J. Fotocatalisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. Inf. Tecnol. Vol 22 (2). **2011**, 33-42.
- [7] Babuponnusami, A.; & Muthukumar, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering 2, **2014**, 557-572.
- [8] Corzo, A. Kinetic study of photocatalytic degradation of rhodamine B oxidative and sunlight with ZnO. Rev. Soc. Quím. Perú v.77 n.4 Lima oct./dic. **2011**
- [9] Wang, T.; Yang, G.; Liu, J.; Yanga, B.; Ding, S.; Yan, Z.; Xiao, T. Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ heterostructured microspheres. Applied Surface Science Volume 311, 30 August **2014**, Pages 314-323
- [10] Soares, L.; Alves, A. Photocatalytic properties of TiO₂ and TiO₂/WO₃ films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis. Materials Letters Volume 211, 15 January **2018**, Pages 339-342.

- [11] Pontes, R.F.; Moraes, J.E.; Machulek, A.Jr.; & Pinto, J.M. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 176 (1-3), **2010**, 402-413.
- [12] Byrne, C.; Subramanian, G.; Pillai, S.C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2017**.
- [13] Mai, L.; Huang, C.; Wang D.; Zhang, Z.; Wang, Y. Effect of C doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films, *Appl. Surface Sci.*, 255. **2009**, 9285-9289.
- [14] Manojkumar, P.; Lokeshkumar, A.; Saikiran, B.; Govardhanan, M.; Ashok, N. Visible light photocatalytic activity of metal (Mo/V/W) doped porous TiO₂ coating fabricated on Cp-Ti by plasma electrolytic oxidation. **2020**.
- [15] Yang, P.; Lu, C.; Hua, N.; Du, Y. "Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis," *Materials Letters*, vol. 57 (29), **2002**, 794–801.
- [16] Franch, M. I.; Ayllón, J. A.; Peral, J.; Domènech, X. "Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe(III) adsorption onto the TiO₂ surface," *Catalysis Today*, vol. 101, **2005**, 245–252.
- [17] Patil S. Basavarajappa.; Shivaraj B. Patil.; Nagaraju Ganganagappa.; Kakarla Raghava Reddy.; Anjanapur, V. Raghu.; Ch. Venkata Reddy. Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 45, Issue 13, 6 March **2020**, Pages 7764-7778
- [18] R. Arreola-Sanchez.; S.I. Fierro-Mosco.; J.A. García-Macedo. Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio, depositadas sobre un soporte modificado de TiO₂ y su estudio en la reacción de oxidación de CO a CO₂. *Revista Mexicana de física* 63 (**2017**) 65–70.
- [19] Baia, L.; Orbán, E.; Boglárka, F.; Zsolt, E.; Saszet, K.; Székely, I.; Karácsonyi, E.; Péter, R.; Vulpoi, A.; Magyari, K.; Csavdári, A.; Csaba, B.; Coşoveanu, V.; Hernádi, K.; Baia, M.; Dombi A.; Pap, Z. Preparation of TiO₂/WO₃ composite photocatalysts by the adjustment of the semiconductors' surface charge. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 42, Part 1, February **2016**, Pages 66-71.

- [20] Juliana Leguizamón, César Quiñones², Hilda Espinosa³, Víctor Sarria. TiO₂ PHOTSENSIBILIZATION WITH A COMMERCIAL DYE FOR PHOTODEGRADATION OF ORGANIC WATER POLLUTANTS. rev.udcaactual.divulg.cient. vol.13 no.2 Bogotá July/Dec. **2010**.
- [21] Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima. A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. Japanese journal of Applied physics. Vol. 44, N^o 12. **2005**, 8269-8285.
- [22] Gómez, L. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. Ingeniería Química. Madrid. No. 371; p. 211-216. **(2000)**.
- [23] Malato, R. S.; Maldonado, R. M. I.; Blanco, G. J. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. **(2001)**. Editorial Ciemat, Madrid. 189.
- [24] Hermann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today 53. **1999**, 115-129.
- [25] Salas, G. Tratamiento por oxidación avanzada (reacción fenton) de aguas residuales de la industria textil. Rev. Per. Quím. Ing. Quím. Vol. 13 N.0 1. **2010**, 30-38
- [26] Márquez, L.; Tiscareño, L. La foto-oxidación en el tratamiento de aguas residuales. Rev. Ingeniería Química. Madrid. Vol. 31. No 358. **1999**, 101-107.
- [27] Juan Sebastián Carvajal Muñoz. Heterogeneous photocatalysis for the abatement of anionic surfactants in waste water. Rev. P+L vol.6 no.2 Caldas July/Dec. **2011**.
- [28] Joan Amir Arroyave Rojas, Luís Fernando Garcés Giraldo, Andrés Felipe Cruz Castellanos. Fotodegradación de las aguas residuales con pesticida Mertect en la industria bananera empleando Fotocatálisis con Dióxido de Titanio y Lámpara de Luz Ultravioleta. REVISTA LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN - Vol. 4 No. 1 **2007**.
- [29] Almeida P., Gabriel; Fernández, Lenys; Castro, Ramiro; Villacis, William; Espinoza-Montero, Patricio. Photocatalytic degradation of Aroclor 1254 using titanium dioxide irradiated with accelerated electron beam. ISSN 2477-8788, ISSN-e 2602-8344, Vol. 7, N^o. 2, **2019**. págs. 111-124.

- [30] Gómez, L. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. Ingeniería Química. Madrid. No. 371; p. 211-216. **(2000)**.
- [31] Gil, P. E.; Cabrera, L. M.; Jaramillo, J. S. Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. En: Revista Universidad de EAFIT. Medellín. Vol. 39, No. 131. **2003**, 60-74.
- [32] Liu, G.; Li, X.; Zhao, J. Photooxidation pathway of sulforhodamine-B. dependence on the adsorption mode on TiO₂ exposed to visible light radiation. Environ. Sci. Technol. Vol. 34 (18). **2000**, 3982-3990.
- [33] Franco, A.; Ortiz, N.; Mejía, G.; Restrepo, G.; Peñuela, G. fotocatalisis de Hg²⁺ y Cr⁶⁺ en aguas residuales. rev. Facultad de ingenieria No 24. **2001**, 7-13.
- [34] Hermann, J.M.; Capitulo 10: Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea, Solar Safe Water, 1ª edición, **2005**, 153-170.
- [35] Srinivasan, C.; Somasundaram, N. Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO₂. Current Science. Vol 85, No 10. **2003**, 1431-1438.
- [36] Nakata, K.; Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. Journal Photoc. And Photob. Vol 13. **2012**, 169-189.
- [37] Casabó, J; Estructura atómica y enlace químico, Cap. 13. Pág 293-294. Editorial Reverté, S.A. **2007**.
- [38] Hassan M, Zhao Y, Xie B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: current status and development. Chemical Engineering Journal. 285 **(2016)** 264–275.
- [39] Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid state Chem. 32. **2004**, 33-177.
- [40] Pelaez, M.; Nolan, N.T.; Pillai, S.C.; Seery, M.K.; Falaras, P.; Kontos, A.G.; Dunlop, P.S.M.; Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; O'shea, K.; Entezari, M.H.; Dionysiou, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B, Environmental, vol. 125. **2012**, 331– 349.
- [41] Adawiya, H.; Riyad, A.; Ghadah, K.; Chafic, S. Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. Energy procedia, Vol 119. **2017**, 332-345.

- [42] Di Mauro, A.; Fragala, M.E.; Privitera, V.; Impellizzeri, G. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in semiconductor processing*, Vol 69. **2017**, 44-51.
- [43] Yan, H.; Yang, J.; Ma, G.; Wu, G.; Zong, X.; Lei, Z.; Shi, J.; Li, C. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt–PdS/CdS photocatalyst. *Journal of Catalysis*, 266. **2009**, 165-168.
- [44] Hong, E.; Kim, D.; Kim, J.H. Heterostructured metal sulfide (ZnS–CuS–CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20. **2014**, 3869-3874.
- [45] Fu, J.; Chang, B.; Tian, Y.; Xi, F.; Dong, X. Novel C₃N₄–CdS composite photocatalysts with organic–inorganic heterojunctions: in situ synthesis, exceptional activity, high stability and photocatalytic mechanism. *Journal of Materials Chemistry A*, 1. **2013**, 3083-3090.
- [46] Eyasu, A.; Yadav, O.; Bachheti, R. Photocatalytic degradation of methyl orange dye using Crdoped ZnS nanoparticles under visible radiation. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 5. **2013**, 1452-1461.
- [47] Wang, L.; Wang, P.; Ma, B. X.; Wang, G.; Dai, Y.; Zhang, X.; Qin, X. Synthesis of Mn-doped ZnS microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. 391. **2017**, 557-564.
- [48] Chang, C.-J.; Chu, K.-W.; Hsu, M.-H.; Chen, C.-Y. Ni-doped ZnS decorated graphene composites with enhanced photocatalytic hydrogen-production performance. *Int. Journal of Hydrogen Energy*. 40 **2015**, 14498-14506.
- [49] Adaptado de Linsebigler A, Lu G, Yates J. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*. 95 (3). **1995**, 735–758.
- [50] Salvador, A.; Pascual-Marti, M. C.; Adell, J. R.; Requeni, A.; March, J. G. J. Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. *Journal Pharm. Biomed. Anal*, Vol 22. **2000**, 301-306.
- [51] Zallen, R.; Moret, M. P. The optical absorption edge of brookite TiO₂. *Solid State Commun.* 137. **2006**, 154-157.
- [52] Braun, J. H.; Baidins, A.; Marganski, R. E. TiO₂ pigment technology: a review. *Prog. Org. Coat.* 20. **1992**, 105-138.

- [53] Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238. **1972**, 37-38.
- [54] Chen, X.; Mao, S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* 107. **2007**, 2891-2959.
- [55] Pjevic, D.; Obradovic, M.; Marinkovic, T.; Grce, A.; Milosavljevic, M.; Grieseler, R.; Kups, T.; Wilke, M.; Schaaf, P. Properties of sputtered TiO₂ thin films as a function of deposition and annealing parameters. *Physica B: Condensed Matter*, Volume 463, 15. **2015**, 20-25.
- [56] Georgakopoulos, T.; Todorova, N.; Pomoni, K.; Trapalis, C. On the transient photoconductivity behavior of sol-gel TiO₂/ZnO composite thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 410. **2015**, 135-141.
- [57] Charline, M.; Timmermans, A.; Pirard, S.L.; Lambert, S.D.; Pirard, J.P.; Poelman, D.; Heinrichs, B. Optimized deposition of TiO₂ thin films produced by a non-aqueous sol-gel method and quantification of their photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 195-196, **2012**, 347-358.
- [58] Vasconcelos, P.; Aguirre, M. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable energy reviews*. 74. **2017**, 590-601.
- [59] Yadav, M.; Yadav, A.; Fernandes, R.; Popat, Y.; Orlandi, M.; Dashora, A.; Kothari, D.C.; Miotello, A.; Ahuja, B.L.; Patel, Nainesh. Tungsten-doped TiO₂/reduced Graphene Oxide nano-composite photocatalyst for degradation of phenol: A system to reduce surface and bulk electron-hole recombination. *Journal Env. Manag.* 203. **2017**, 364-374.
- [60] Jiang, D.; Zhang, S.; Zhao, H. Photocatalytic degradation characteristics of different organic compounds at TiO₂ nanoporous film electrodes with mixed anatase/ rutile phases. *Environ Sci Technol.* 41(1), **2007**, 303-308.
- [61] Zaleska, A. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering*. 2. **2008**, 157-164.
- [62] Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Bactericidal activity of copperdeposited TiO₂ thin film under weak UV light illumination. *Environ. Sci. Technol.* 37. **2003**, 4785-4789.
- [63] Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. the role of metal ion dopants in Quantum-Sized TiO₂: correlation between Photoreactivity and charge Carrier recombination Dynamics, *J. Phys. Chem* 9. **1994**, 13669-13679.

- [64] Okoli, L.; Ozuomba, J.O.; Ekpunobi, A.J.; Ekwo, P.I. Anthocyanin-dye TiO₂ electrode and its performance on dye-sensitized solar cell. *Research journal of recent sciences*, vol. 1(5). **2012**, 22-27.
- [65] Han, F.; Subba, V.; Kambala, R.; Srinivasan, M.; Rajarathnam, D.; Naidu, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*. 359. **2009**, 25–40.
- [66] Tennakone, K.; Kumarasinghe, A.R.; Kumara, G.R.R.A.; Wijayantha, K.G.U.; Sirimanne, P.M. Nanoporous TiO₂ photoanode sensitized with the flower pigment cyanadin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108. **1997**, 193-195.
- [67] Grätzel, M.; McEvoy, A.J. Principles and applications of dye sensitized nanocrystalline solar cells (DSC), *Asian J. Energ. Env.* 5. **2004**, 197-210.
- [68] Chatterjee, D.; Dasgupta, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review*. **2005**, 186–205.
- [69] Chang, H.; Wu, H.; Chen, T.; Huang, K.; Jwo, C; Lo, Y. Dye-sensitized solar cells using natural dyes extracted from Spinach and Ipomoea. *Journal of alloys and compounds*. **2010**, 606-610.
- [70] Gómez, N.; Vázquez, I.; Pérez. A.; Mena, G.; Azamar, J.; Oskam, G. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2010**, 40-44.
- [71] Wang, X.F.; Xiang, J.; Wang, P.; Koyama, Y. Dye-sensitized solar cells using chlorophyll a derivative as the sensitizer and carotenoids having different conjugation lengths as redox spacers. *Chem Phys Lett* 408. **2005**, 409–414.
- [72] Adedokun, O.; Titilope, K.; Oladiran, A. Review on Natural Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *Int. Journal Engin. Tech.* vol 2. **2016**.
- [73] Davies, K.M. Plant pigments and their manipulation. *Annual Plant Reviews*. 14th ed. USA: Blackwell publishing Ltd.; **2004**.
- [74] Golden, J.H.; Linstead, R.P.; Whitham, GH. Chlorophyll and related compounds, Part VII. The structure of bacteriochlorophyll. *J Chem Soc* **1958**:1725–32.
- [75] Middleton, E.; Kandaswami, C. In: Harborne JB, editor. *The flavonoids-advances in research since*. **1993**, 619–52.
- [76] Geissman, T.A.; Hinreiner, E.B. Theories of the biogenesis of the flavonoid

compounds (Part II). *Bot Rev.* **1952**, 165–237.

[77] Brouillard, R.; Dangles, O.; Jay, M.; Biolley, J.P.; Chirol, N. Polyphenols and pigmentation in plants. *Polyphenolic phenomena* Paris: INRA; **1993**, 41-47.

[78] Moore, H.E. *Cocos guineensis* L.; *B. horrida* Oerst. *Gentes Herb.* **1963**, 9: 251.

[79] Casas, L.F.; Gamba, T, C.; Benavides, K. Cosechar sin destruir – aprovechamiento sostenible de las palmas colombianas. Facultad de ciencias naturales, universidad nacional. 1a edición, capítulo: corozo de lata (*Bactris guineensis*). **2011**, 101-108.

[80] Osorio, C.; Acevedo, B.; Hillebrand, S.; Carriazo, J.; Winterhalter, P.; Morales, A. Microencapsulation by Spray-Drying of Anthocyanin Pigments from Corozo (*Bactris guineensis*) Fruit. *J Agric Food Chem.* 58(11). **2010**, 6977-85.

[81] Escobar, J, N.D. *Bactris guineensis* (L.) H.E. Moore – Arecaceae. {En línea}. {26 de septiembre de **2017**}. Disponible en (<http://www.biovirtual.unal.edu.co/es/colecciones/detail/550183/>)

[82] colaboradores anónimos. *Savia Caribe*. 1er tomo. {en línea}. {26 de septiembre del **2017**}. Disponible en (<https://www.saviabotanica.com/PDF/Savia-Caribe.pdf>).

[83] Osorio, C.; Carriazo, J.G.; Almanza, O. Antioxidant activity of corozo (*Bactris guineensis*) fruit by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. *Eur. Food. Res. Technol.* **2011**, 103-108.

[84] Sahrul, S.; Prasetyowati, R.; Hidayat, M. I.; Arifin, K, P.; Abdullah, M. Efficiency improvement in TiO₂-particle bases solar cells after deposition of metal in spaces between particles. *Int. Journal of Basic & Applied Sciences*. Vol: 11 No: 06. **2011**.

[85] A. I. Kontos, A.G., Kontosa, D. S. Tsouklerisa, M.-C. Bernard, N. Spyrellis, P. Falaras, Nanostructured TiO₂ films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. *Journal of materials processing technology* 196, **2008**, 243-248.

[86] Pozo, A, B.; Salazar, D, C. Test de Fenoles, lab de Química Org III, Dep química. Universidad tecnológica metropolitana. **2011**.

[87] Pimentel, B. D.C.; Gomez, B. M.; Castillo, P. L.E. Actividad antibacteriana, determinación de polifenoles totales por Folin-Ciocalteu y toxicidad en *Artemia*

salina de la especie vegetal Bauhinia variegata. Hechos Microbiológicos, vol. 5, n.o 2. **2016**, 69-76.

[88] Carvajal, R, L.; Hata, U, Y.; Sierra, M, N.; Rueda, N, D. Análisis fitoquímico preliminar de hojas, tallos y semillas de cupatá (*strychnos schultesiana* krukoff). Revista Colombia Forestal Vol. 12. **2009**, 161-170.

[89] Jaganath, I, B.; Crozier, A. 1 - Overview of health-promoting compounds in fruit and vegetables. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition **2008**, Pages 3-37.

[90] Abdel-Aal E-S., Young C. y Rabalski I. Anthocyanin Composition in Black, Blue, Pink, Purple and Red Cereal Grains. Journal Agricultural and Food Chemistry, **2006** 54:4696-4704.

[91] Jaganath, I, B.; Crozier, A. 1 - Overview of health-promoting compounds in fruit and vegetables. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition **2008**, Pages 3-37.

[92] Suganya, P.; Saravanakumar, M.; y Mohandas, S. The effects of temperature and pH on stability of anthocyanins from red sorghum (*Sorghum bicolor*) bran. Afr. J. Food Sci. Vol. 6(24) **2012** pp. 567-573.

[93] Wrolstad, R, E.; Dursta, R, W.; y Lee, J. Tracking color and pigment changes in Anthocyanin products. Trends in Food Science & Technology 16 (**2005**) 423–428.

[94] Garzón, G, A. Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: revisión. Acta biol. Colomb., Vol. 13 No. 3, **2008** 27 – 36.

[95] Téllez, L.; Rubio, F.; Peña-Alonso, R.; y Rubio, J. «Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio)», Bol Soc Esp Cerám Vidr., vol. 43, pp. 883-890, **2004**.

[96] Ahliha, A, H.; Nurosyid, F.; Supriyanto, A.; y Kusumaningsih, T. (**2018**). Optical properties of anthocyanin dyes on TiO₂ as photosensitizers for application of dye-sensitized solar cell (DSSC). IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 333, 01 **2018**.

[97] Ahed Zyoud a, Nidal Zaatar a, Iyad Saadeddin a, Muath H. Helal a, Guy Campet b, Moulki Hakim b, DaeHoon Park c, Hikmat S. Hilal. Alternative natural

dyes in water purification: Anthocyanin as TiO₂-sensitizer in methyl orange photo-degradation. *Solid State Sciences* 13 (2011) 1268-1275.

[98] Steephen A. (2014). Natural Dye Extracts of Areca Catechu Nut as dye Sensitizer for Titanium dioxide Based Dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 6(1), 0100301-0100304.

[99] Hamden, Z.; Bouattour, S.; Ferrara, A.M.; Ferreira, D.P., Vieira F, L.F., Botelho Do Rego, A.M., Boufi, S. 2016. In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 321: 211–222.

[100] Wang XH, Li JG, Kamiyama H, Moriyoshi Y, Ishigaki T. (2006). Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron(III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation. *J Phys Chem B*, 110, 6804–6809.

[101] Patiño, C, K.; Diaz, U, C.; Gallego, C, E.; Vallejo, W.; Martinez, V.; Quiñones, C.; Hurtado, M.; Schott, E. Cyanobacterial Biomass Pigments as Natural Sensitizer for TiO₂ Thin Films, *Int. J. Photoenergy*. 2019, 1–9.