

Estudio Cinético de la Fotólisis del Tris(acetilacetionato)hierro (III)

Johan Sebastián Robles Páez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Director

Jhon Fredy Pérez Torres, Ph.D

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2025

**Dedicatoria**

*A Dios, quien hizo que todo esto fuera posible.*

*A mi familia, por su apoyo, amor y paciencia.*

*A Laura y Richard, por su apoyo y compañía.*

**Tabla de Contenido**

	Pág.
Introducción .....	13
1. Objetivos.....	14
2. Marco referencial.....	14
2.1 Antecedentes .....	14
2.2 Diodos emisores de luz .....	25
2.2 Espectroscopía de absorción .....	26
2.3 Ley de Beer-Lambert .....	27
2.3 Colorimetría .....	29
2.4 Teoría del campo cristalino .....	30
2.5 Teoría del campo de los ligandos.....	34
2.6 Espectros electrónicos: transferencia de carga.....	34
2.7 Reacciones de sustitución de ligando en el Fe(acac) <sub>3</sub> .....	36
3. Metodología.....	37
4. Análisis de resultados .....	40
5. Conclusiones.....	62
6. Recomendaciones .....	62
Bibliografía .....	64
Apéndice .....	71

**Lista de tablas**

Tabla 1. Parámetros empleados para preparar las soluciones de Fe(acac) <sub>3</sub> .....	39
Tabla 2. Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados al análisis comparativo en ausencia de luz blanca monitoreados a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm .....	47
Tabla 3. Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados al análisis comparativo en ausencia de luz blanca monitoreados a $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm .....	47
Tabla 4. Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados a los procesos en ausencia de luz blanca monitoreados a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm.... <b>¡Error!</b>	
<b>Marcador no definido.</b>	
Tabla 5. Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados a los procesos en presencia de luz blanca monitoreados a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm.....	53
Tabla 6. Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados a los procesos en ausencia de luz blanca monitoreados a $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm.....	54
Tabla 7. Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados a los procesos en presencia de luz blanca monitoreados a $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm.....	55
Tabla 8. Resultados del ajuste exponencial realizado a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm (Genesys 50). .....	57
Tabla 9. Resultados del ajuste exponencial para la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm (Arduino UNO R3) .....	58
Tabla 10. Resultados de la regresión exponencial y multi-exponencial para las soluciones monitoreadas a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm en ausencia de luz blanca.....	60

Tabla 11. Resultados de la regresión exponencial para las soluciones monitoreadas a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  en presencia de luz blanca..... 61

**Lista de Figuras**

Figura 1 Resultados obtenidos al emplear diferentes catalizadores para el proceso de apertura oxidativa de éteres cíclicos .....	16
Figura 2 Acilación regioselectiva catalizada por $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....	17
Figura 3 Descripción general de reacciones de TAH usando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....	18
Figura 4 Proceso de absorción de radiación .....	27
Figura 5 Parámetros de la ley de Beer-Lambert .....	28
Figura 6 Diagrama de un colorímetro .....	29
Figura 7 Orbitales d de un complejo octaédrico .....	31
Figura 8 Desdoblamiento de los orbitales d de un complejo octaédrico .....	32
Figura 9 Serie espectroquímica.....	33
Figura 10 Comparación entre las absorbancias registradas usando un tubo de ensayo y una celda de cuarzo .....	38
Figura 11 Absorbancia de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$ (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca.....	40
Figura 12 Absorbancia de la solución 1:1 etanol/agua antes y después del proceso de fotodescomposición monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$ .....	41
Figura 13 Comparación entre el dispositivo Arduino UNO R3 y el espectrofotómetro Genesys 50 monitoreado a $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$ (derecha).....	42
Figura 14 Regresión lineal para una reacción de primer orden aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$ (derecha) en Arduino UNO R3 y Genesys 50 .....	45

Figura 15 Regresión método Guggenheim aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en Arduino UNO R3 y Genesys 50.....	45
Figura 16 Regresión método Guggenheim time-lag aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en Arduino UNO R3 y Genesys 50 .....	46
Figura 17 Regresión lineal para una reacción de segundo orden aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en Arduino UNO R3 y Genesys 50 .....	46
Figura 18 Regresión lineal para una reacción de primer orden aplicada a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca .....	48
Figura 19 Regresión método Guggenheim aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en presencia y ausencia de luz blanca .....	49
Figura 20 Regresión método Guggenheim Time-lag aplicada a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en presencia y ausencia de luz blanca .....	49
Figura 21 Regresión lineal para una reacción de segundo orden de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca .....	51
Figura 22 Ajuste exponencial realizado a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ nm (Genesys 50). .....	57

Figura 23 Ajuste exponencial realizado a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$   
(Arduino UNO R3) ..... 58

**Lista de Apéndices**

Apéndice A. Diagrama del equipo .....	71
Apéndice B. Sistema de conexiones Arduino .....	72
Apéndice C. Código de programación Arduino.....	73
Apéndice D. Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución de etanol monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca .....	76
Apéndice E. Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución 3:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca .....	78
Apéndice F. Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución 2:1 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca .....	79
Apéndice G. Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución 1:2 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca .....	81
Apéndice H. Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución 1:3 etanol/agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca .....	83
Apéndice I. Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución agua monitoreada a $\lambda_{\text{obs}} = 415$ (izquierda) y $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca .....	84
Apéndice J. Producto obtenido después del proceso de fotólisis.....	86

### Glosario

**acac o ACAC:** acetilacetato.

**Anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés):** ancho de distribución normal que presenta una determinada señal, en este caso, un pico de emisión.

**Arduino:** desarrollador de software y hardware de libre acceso.

**Fotólisis o fotodescomposición:** disociación de una sustancia por acción de la radiación electromagnética.

**Hacac:** acetilacetona.

**LED (diodo emisor de luz):** material semiconductor que emite luz cuando circula corriente eléctrica a través de él.

**Solvólisis:** mecanismo de sustitución o eliminación nucleofílica en la cual la molécula del solvente actúa como nucleófilo.

## Resumen

**Título:** Estudio cinético de la fotólisis del tris(acetilacetato)hierro(III)<sup>1</sup>

**Autor:** Johan Sebastián Robles Páez<sup>2</sup>

**Palabras clave:** arduino, fotólisis, acetilacetato, complejo, sensor.

### Descripción:

Para la cinética de la fotólisis del Fe(acac)<sub>3</sub> se recurrió a hardware de libre acceso para el ensamble de un dispositivo capaz de registrar las variaciones de la concentración del complejo mediante la medición de la absorbancia. Se prepararon 7 soluciones de Fe (acac)<sub>3</sub> ~ 0.3 mM en etanol, agua y en mezclas de proporciones v/v de etanol/agua 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:3, esto con el fin de determinar el efecto de la presencia de agua. Estas soluciones se analizaron durante 6 horas en la ausencia y presencia de luz blanca emitida por un LED 2W/12V. El análisis se llevó a cabo en el dispositivo ensamblado usando *Arduino UNO R3* y LEDs de  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$ . Diferentes métodos de linealización aplicados no mostraron un alto R<sup>2</sup> debido al comportamiento no lineal de las absorbancias. Se recurrió a la regresión exponencial para encontrar los parámetros que describen este proceso. Se encontró que a  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  no hubo una variación significativa de la concentración de Fe(acac)<sub>3</sub>. La regresión exponencial en ausencia de luz blanca aplicada a la proporción etanol/agua 1:3 y agua dio una constante  $k = 0.6913$  y  $k = 0.9825 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente. La regresión multi exponencial en ausencia de luz blanca para las proporciones 3:1, 2:1, 1:1 y 1:2 dio como resultado una constante  $k_1 = 3.9361, 2.7935, 2.6005$  y  $2.6826 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente; y  $k_2 = 0.5621, 0.4578, 0.2665$  y  $0.4594 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente. En presencia de luz blanca se obtuvo  $k = 2.5318, 2.2428, 2.0150, 3.5140, 2.1191$  y  $2.1587 \text{ h}^{-1}$  para las proporciones etanol/agua 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 y agua, respectivamente.

---

<sup>1</sup> Trabajo de grado.

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander. Director: Jhon Fredy Pérez Torres. PhD.

### Abstract

**Title:** Kinetic study of the photolysis of tris(acetylacetonato)iron(III)<sup>3</sup>

**Author:** Johan Sebastián Robles Páez<sup>4</sup>

**Keywords:** Arduino, photolysis, acetylacetonone, complex, sensor.

**Description:**

In order to establish the kinetics parameters of Fe(acac)<sub>3</sub> photolysis, low-cost hardware was used to assemble a device capable of detecting variations in concentration of complex. Seven solutions of Fe(acac)<sub>3</sub> ~ 0.3 mM were prepared in ethanol, water and mixtures of v/v ethanol/water proportions 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:3, with the purpose to determine the effect of presence of water. Each solution was analyzed for 6 hours in presence and absence of a 2W/12V white light source. This analysis was carried out on assembled device using *Arduino UNO R3* microcontroller and  $\lambda = 415$  nm and  $\lambda = 520$  nm LEDs. The analyses by means of different linearization methods did not show a good determination coefficient due to the non-linear behavior of the absorbance of the solutions. Therefore, exponential regression was used to find the parameters that describe this process. It was found that at  $\lambda_{\text{obs}} = 520$  nm there was not significant variation of Fe(acac)<sub>3</sub> concentration. Exponential regression in absence of white light for the ethanol/water proportion 1:3 and water found a rate constant  $k = 0.6913$  y  $k = 0.9825$  h<sup>-1</sup>, respectively. Multi-exponential regression in absence of white light for 3:1, 2:1, 1:1 and 1:2 found a rate constant  $k_1 = 3.9361, 2.7935, 2.6005$  and  $2.6826$  h<sup>-1</sup>, respectively; and  $k_2 = 0.5621, 0.4578, 0.2665$  and  $0.4756$  h<sup>-1</sup>, respectively. The behavior with the presence of white light obeyed an exponential regression, where  $k = 2.5318, 2.2428, 2.0150, 3.5140, 2.1191$  and  $2.1587$  h<sup>-1</sup>, were obtained for the ethanol/water proportions 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 and water, respectively.

---

<sup>3</sup> Undergraduate thesis.

<sup>4</sup> Faculty of Sciences. School of Chemistry. Industrial University of Santander. Director: Jhon Fredy Pérez Torres. PhD.

## Introducción

Los acetilacetatos metálicos son complejos de coordinación derivados del anión acetilacetato y un ion metálico, usualmente un metal de transición. El ligando acetilacetato, comúnmente abreviado como “*acac*”, es un compuesto orgánico  $\beta$ -dicetona que existe en dos formas tautómeras que son rápidamente interconvertibles. Las  $\beta$ -dicetona se encuentran entre los compuestos quelantes más estudiados debido a su capacidad para formar complejos de coordinación con casi todos los metales de la tabla periódica (Paul & Kour Sodhi, 2018).

El ligando acetilacetato puede interaccionar con el hierro dos complejos metal orgánico bidentado, conocidos como bis(acetilacetato)hierro(II) y tris(acetilacetato)hierro(III). El Fe(acac)<sub>3</sub> posee una geometría octaédrica perteneciente al grupo D<sub>3</sub>, en la cual el hierro adopta una configuración electrónica  $t_{2g}^3 e_g^2$  sexteto de alto espín electrónico (Atkins et al., 2008).

Debido a su estabilidad, bajo costo y no toxicidad, el Fe(acac)<sub>3</sub> es un complejo ampliamente usado en algunas reacciones de síntesis orgánica (Lübken et al., 2018), es cinéticamente estable en 2,4-pentanodiona y acetonitrilo. Este complejo ha sido objeto de estudio en varias oportunidades, en donde se ha establecido análisis estructurales (Gandomi et al., 2022), termogravimétricos (Haham et al., 2015) e intercambio de ligandos (Kindo & Saito, 1988). Sin embargo, no se han descrito estudios relacionado con la fotodecomposición del complejo Fe(acac)<sub>3</sub>.

En el presente proyecto se plantea el estudio de la cinética de la degradación fotoasistida del Fe(acac)<sub>3</sub>. Como alternativa de bajo costo a los equipos instrumentales empleados para este tipo de estudios, se plantea uso de hardware de libre acceso para el ensamblaje de un dispositivo

basado en Arduino que permita realizar las mediciones necesarias para el establecimiento de la cinética mediante la medición de la absorbancia.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Estudiar la fotólisis del Fe(acac)<sub>3</sub> y cómo el medio puede afectar la cinética del proceso.

### 1.2 Objetivos Específicos

- Determinar la estabilidad del Fe(acac)<sub>3</sub> en etanol (95%) en presencia y ausencia de luz.
- Analizar la descomposición del Fe(acac)<sub>3</sub> en mezclas etanol/agua en ausencia de luz mediante la medición de la constante de velocidad  $k_{ar}$ .
- Analizar la descomposición del Fe(acac)<sub>3</sub> en mezclas etanol/agua en presencia de luz mediante la medición de la constante de velocidad  $k_{pr}$ .
- Evaluar la viabilidad del uso de OSH (Open Source Hardware) para estudiar fotorreacciones de complejos de metales de transición.

## 2. Marco referencial

### 2.1 Antecedentes

Los complejos de hierro (III) han tenido una importante aplicación en diversas ramas de la ciencia. Su uso en el campo de la química orgánica, inorgánica, bioquímica y ciencia de los materiales respalda su relevancia y buen desempeño. El tris(acetilacetonato)hierro (III), Fe(acac)<sub>3</sub>, complejo soluble en solventes orgánicos (Stanford Advanced Materials, s.f.), ha sido partícipe de reacciones como la transferencia de hidrógeno, oxidación y transformación radicalaria, síntesis de alcanos y alquenos, cicloisomerización y catálisis (Lübken et al., 2018), aunque esto son solo algunos de los roles que ha podido desempeñar. Su influencia en procesos fotoquímicos, como la

fotodegradación de polietileno, en donde favorece la formación de radicales alílicos por contacto y un corrimiento de su absorción de 270 nm a 280 nm por irradiación en presencia de 1-octeno (Ogiwara et al., 1978), y en la detección semicuantitativa de radicales hidroxilos (Gazi & Ananthkrishnan, 2012) lo convierten en un excelente foco de atención; sin embargo, no ha sido el principal objeto de estudio en procesos de fotodescomposición (fotólisis).

Sus aplicaciones como precursor en síntesis (Nkosis, Mwakikunga, Sideras-Haddad, & Forbes, 2012), en procesos fotodegradativos (Ogiwara, Kubota, & Kimura, 1978) y en deposición metal-orgánica (MOD) (Pal & Sharon, 2000), demuestran la viabilidad de su uso en función del rendimiento del proceso que se lleva a cabo.

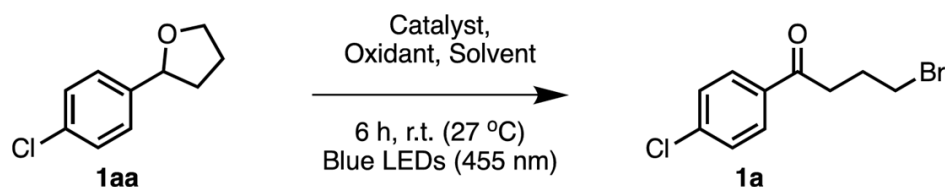
Lindroth et al. (2022) en el estudio *Visible-Light Mediated Oxidative Fragmentation of Ethers and Acetals by Means of Fe(III) Catalysis* describen un nuevo método en el cual se usa  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , luz visible y bromotriclorometano ( $\text{BrCCl}_3$ ) para efectuar el proceso de apertura oxidativa de éteres cíclicos (como tetrahydrofuranos y tetrahydropiranos) y acetales para producir cetonas y ésteres bromo sustituidos. El inconveniente que existía es que los intentos para lograr esta apertura oxidativa se limitaban esencialmente a epóxidos y oxetanos. Las reacciones se llevaban a cabo bajo condiciones fuertes, se empleaba bromo molecular acuoso para lograr la apertura de tetrahydrofuranos; sin embargo, estos procesos se llevaban a cabo con bajos rendimientos de reacción, alcanzando un máximo del 20 %.

Se presume que el proceso de apertura oxidativa inicia con la transferencia de un único electrón por parte de la especie fotoexcitada  $^*\text{Fe}(\text{acac})_3$ , la cual se origina a partir de la absorción de luz 450 nm que promueve una transferencia de carga ligando-metal. La investigación inició explorando el complejo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  como catalizador y usando  $\text{BrCCl}_3$  como oxidante, en donde se evidenciaron bajos rendimientos de reacción. Sin embargo, cuando se empleó 1 mol %

de Fe(acac)<sub>3</sub>, 3 equiv de BrCCl<sub>3</sub> y luz visible se obtuvo un rendimiento de hasta el 89 % para el proceso de apertura oxidativa de éteres cíclicos (ver figura 1). También se pudo comprobar que la presencia de Fe(acac)<sub>3</sub> y luz visible era indispensable para que el proceso se llevara a cabo. Esta investigación concluye enfatizando que se deben realizar más estudios relacionados entre la interacción del Fe(acac)<sub>3</sub> y luz visible (Lindroth, Ondrejková, & Wallentin, 2022).

Figura 1

Resultados obtenidos al emplear diferentes catalizadores para el proceso de apertura oxidativa de éteres cíclicos



Entry	Catalyst	BrCCl <sub>3</sub>	Solvent	Yield (%) <sup>a</sup>
1 <sup>b</sup>	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 1–5 mol %	2–10 equiv	Solvents	0-quant
2	Ru(bpy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 1 mol %	3 equiv	DCE	31 (full conv <sup>c</sup> ) <sup>g</sup>
3	<b>Fe(acac)<sub>3</sub> 1 mol %</b>	<b>3 equiv</b>	<b>DCE</b>	<b>89 (90<sup>d</sup>)</b>
4	Fe(acac) <sub>3</sub> 1 mol %	CBr <sub>4</sub> , 3 equiv	DCE	64
5	FeBr <sub>3</sub> 1 mol %	3 equiv	DCE	55
6 <sup>e</sup>	Fe(acac) <sub>3</sub> 1 mol %	3 equiv	DCE	Trace
7 <sup>f</sup>	Fe(acac) <sub>3</sub> 1 mol %	3 equiv	DCE	No reaction
8 <sup>g</sup>	No catalyst	3 equiv	DCE	Trace

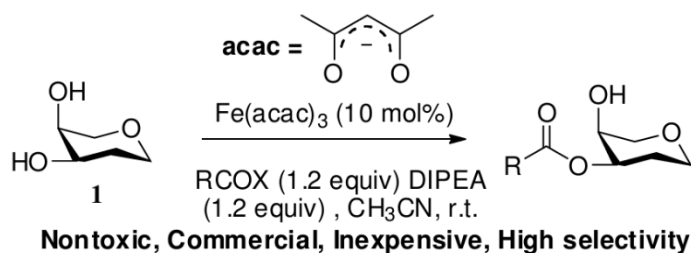
Nota. Tomado de *Visible-Light Mediated Oxidative Fragmentation of Ethers and Acetals by Means of Fe(III) Catalysis*, por Lindroth et al., 2022.

En búsqueda de una alternativa más ecológica y económica a los catalizadores tradicionales (como el óxido de dibutilestaño) para la acilación regioselectiva de dioles y carbohidratos que poseen un diol *cis*-vecinal, Lv *et. al* (2018) encontraron una acilación altamente selectiva, con un

rendimiento aislado de 85 %, cuando se hizo reaccionar el sustrato **1** (ver figura 1) con 0.1 equiv. de Fe(acac)<sub>3</sub>, 1.2 equiv. de BzCl y 1.5 equiv. de diisopropiletilamina. De igual forma, al emplear otras bases, como TEA, TMEDA y piridina, se han obtenido buenos resultado, produciendo una mejora en la velocidad de acilación del compuesto **1**. El uso de Fe(acac)<sub>3</sub> como catalizador es una excelente alternativa debido a diversos factores, como su fácil adquisición a bajo costo, su alta selectividad y su no toxicidad.

## Figura 2

*Acilación regioselectiva catalizada por Fe(acac)<sub>3</sub>*



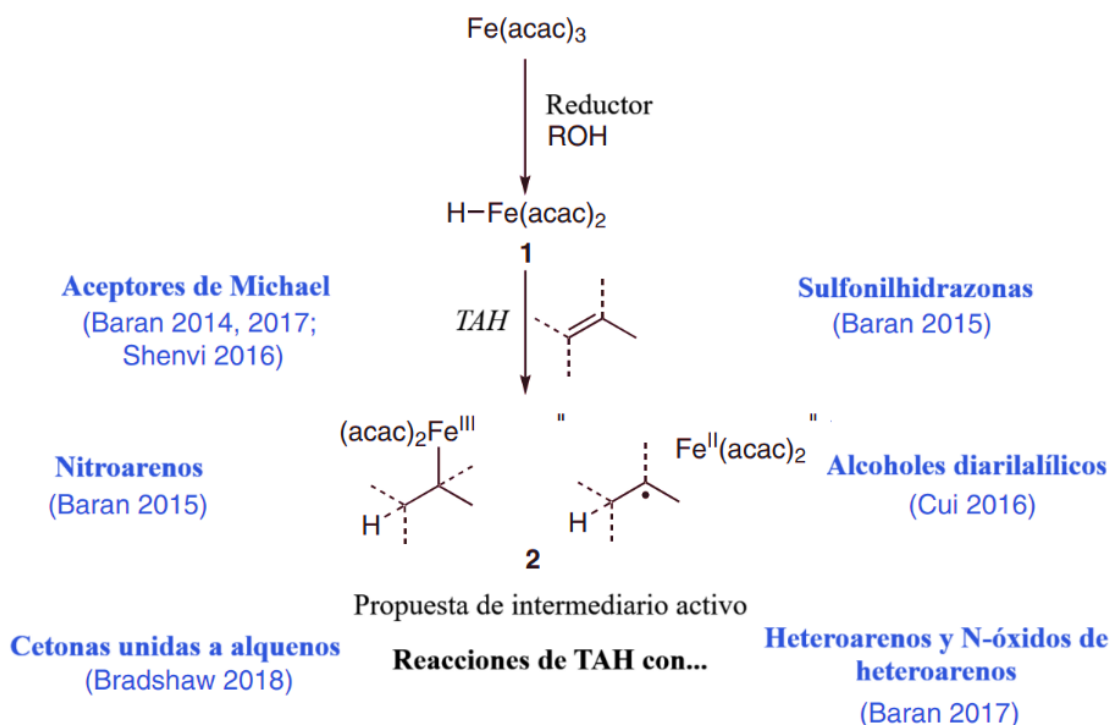
*Nota.* Tomado y traducido de *An Inexpensive Catalyst, Fe(acac)<sub>3</sub>, for Regio/Site-Selective Acylation of Diols and Carbohydrates Containing a 1,2-cis-diol*, por Lv et al., 2018.

En combinación con agentes reductores, el Fe(acac)<sub>3</sub> se ha convertido en un catalizador eficiente en procesos de mediación reductiva de reacciones radicalarias mediante la donación de átomos de hidrógeno. La reducción de este complejo origina la especie H-Fe(acac)<sub>2</sub>, la cual permite la transferencia de átomos de hidrógeno (TAH) a, por ejemplo, olefinas ricas en electrones, para generar la reactividad deseada para procesos posteriores (Lübken et al., 2018). La formación de la especie intermediaria H-Fe(acac)<sub>2</sub> suele ser la fase limitante del ciclo catalítico, por lo que el agente reductor debe ser seleccionado cuidadosamente. El éxito de este proceso se atribuye principalmente a la debilidad del enlace Fe-H (17 kcal/mol), permitiendo que la reacción TAH sea

irreversible en alquenos. Adicionalmente, los radicales orgánicos intermediarios tienen la capacidad de formar especies organometálicas de manera reversible, lo cual contribuye a proteger a los radicales libres de posibles reacciones secundarias (Kim et al., 2019).

### Figura 3

Descripción general de reacciones de TAH usando Fe(acac)<sub>3</sub>



*Nota.* Tomado y traducido de *Tris(acetylacetonato) Iron(III): Recent Developments and Synthetic Applications*, por Lübken et al., 2018.

En estudios de determinación cualitativa de radicales hidroxilos ha sido empleado como agente foto-Fenton para la decoloración de contaminantes, específicamente el azul de metileno, mediante la hidroxilación del ácido benzoico, el cual juega el papel de “sonda química”. El  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{H}_2\text{O}_2$  es irradiado, lo que genera  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\bullet\text{OH}$  /  $\text{H}_2\text{O}$ , promoviendo el mecanismo de hidroxilación, el cual genera ácido salicílico. La reacción de este último con  $\text{Fe}^{3+}$  forma un

complejo de color púrpura en medio acuoso, generando así  $\cdot\text{OH}$ , que reacciona con el azul de metileno y produce su respectiva decoloración (Gazi & Ananthakrishnan, 2012).

La elaboración de películas finas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , el cual es un material importante para la catálisis y para dispositivos de conversión de energía solar, y la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , cuyo interés tecnológico ha ido incrementado debido a sus propiedades magnéticas (Pal & Sharon, 2000), ha tenido como precursor el  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . Sin embargo, el proceso de descomposición del complejo se ha llevado a cabo mediante tratamiento térmico. En dicho proceso se examinó la estabilidad térmica del complejo de coordinación en ausencia de oxígeno en función de la temperatura. La degradación se llevó a cabo posicionando el recipiente de la muestra en un horno tubular, manteniendo la temperatura constante durante un periodo de 4 horas. Los productos estables de la descomposición a temperatura ambiente se identificaron y determinaron sus cantidades mediante un espectrómetro de masas. Los principales productos del experimento fueron la acetona y el dióxido de carbono. Se encontró que la temperatura a la cual ocurría la descomposición del  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  es similar a la de su punto de fusión ( $184\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Von Hoene et al., 1958).

A pesar de los estudios cinéticos que se han realizado no se han establecido datos sobre la fotólisis del  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , pues el objetivo principal de las investigaciones ha sido, por mencionar algunos, la cinética y el mecanismo del intercambio de ligandos (Kido & Saito, 1979) y el estudio por espectrometría de masas de su descomposición térmica (Von Hoene et al., 1958). Si bien los datos obtenidos son de suma importancia, se ignora la posibilidad de ampliar el estudio del comportamiento y las posibles aplicaciones que el complejo pueda tener.

El análisis de la foto-absorción de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  proporcionó información relevante respecto a las longitudes de onda de absorción del complejo en el rango UV-VIS, presentando máximos de

absorción a 434 nm, 350 nm, 273nm y 237 nm en acetonitrilo (Capdeillayre et al., 2016). La espectroscopía de dispersión inelástica nuclear (NIST), apoyada con simulaciones computacionales, espectroscopía infrarroja y Raman, recaudaron información que ayudó a determinar la simetría D<sub>3</sub> del Fe(acac)<sub>3</sub>, 48 modos fundamentales de vibración de baja frecuencia, 16 modos E doblemente degenerados, 8 modos A<sub>2</sub> y 8 A<sub>1</sub> (Jayasooriya et al., 2011).

En la solvólisis que controla el proceso de sustitución en medio alcohólico (MeOH, EtOH, PrOH, *i*-PrOH, BuOH y *t*-PeOH), se utilizó espectrofotometría convencional y de flujo detenido para estudiar la cinética y el mecanismo de sustitución de ligandos en complejos de β-dicetona (Hacac, Hbza y Httfa) de hierro (III) cuando reaccionaban con exceso de 8-hidroxiquinolina. Los espectros de absorción de los complejos de la forma Fe(β-dicetona)<sub>3</sub>, como el Fe(acac)<sub>3</sub>, en solución alcohólica dependen de la concentración, como lo indica una disminución de la banda de absorción a aproximadamente 440 nm al aumentar la disolución. La naturaleza del disolvente alcohólico es esencial porque la disociación de los complejos en alcoholes menos polares y menos ácidos (como el *t*-PeOH) es menos pronunciada que en los alcoholes más polares y más ácidos (como el MeOH). La adición de un exceso de ligando libre de *Hacac* a una solución diluida de Fe(acac)<sub>3</sub> en metanol provoca un cambio espectral, y el espectro obtenido corresponde al del Fe(acac)<sub>3</sub> en diclorometano no coordinante. Se encontró que las correspondientes constantes de velocidad de primer orden  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  son independientes de la concentración del ligando entrante 8-hidroxiquinolina y que siguen el siguiente orden:  $k_1 > k_2 > k_3$ , con  $k_1/k_2 \sim 10$  y  $k_1/k_3 \sim 10^2$ , donde  $k_1$  describe la disociación solvolítica de los complejos Fe(β-dicetona)<sub>3</sub> (Elias & Gumbel, 2003).

En busca de establecer un estudio de la cinética de la fotólisis del Fe(acac)<sub>3</sub>, se recopiló información sobre el mismo proceso aplicado a otros complejos octaédricos, tal como el Cr(acac)<sub>3</sub>, en donde se pudo implementar un análisis fotoquímico y térmico cuando se irradió una solución

de  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  50% v/v agua-etanol a 16 longitudes de onda entre 230 nm y 730 nm, a lo cual se pudo asignar las velocidades de reordenación de ligandos, velocidades y órdenes de reacción y la asignación de las respectivas transiciones. La fotoquímica del  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  se ha analizado mediante el rendimiento cuántico de la labilidad de los ligandos, concluyendo que dicho rendimiento es invariable al pH e independiente de la longitud de onda de absorción entre 350 nm y 750 nm (Zinato et al., 1979).

En el estudio cinético de la fotólisis del  $\text{Co}(\text{acac})_3/\text{CHCl}_3$  para producir  $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{CHCl}_3$  y posteriormente  $\text{CoCl}_2$ , bajo la irradiación a 254 nm con una lámpara de mercurio de 100 W, se pudo determinar que el complejo metálico es la principal especie fotoactiva en la fotoreducción de  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , pero la fotosustitución de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  parece ocurrir principalmente mediante la absorción de radiación electromagnética por el solvente, seguida de una reacción en cadena en la que los átomos de cloro desplazan a los radicales pentadionilos. Esta reacción de descomposición del  $\text{Co}(\text{acac})_3$  produce  $\text{Co}(\text{acac})_2$  y varios productos resultantes del radical acetilacetono liberado en el proceso, particularmente biacetilo y ácido acético. Los radicales formados pueden reaccionar térmicamente con el complejo metálico, generando productos que a menudo son indistinguibles de los esperados para las reacciones “normales”, en las que el complejo metálico es la especie fotoactiva (Phan et al., 2001).

En la fotoiniciación de polimerización de metilmetacrilato y estireno mediado por quelatos de manganeso (III) se llevó a cabo la fotólisis del  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  en soluciones saturadas desgasificadas de benceno y ciclohexano empleando como fuente una lámpara de mercurio de alta presión (Mazda 250 W ME/D) en conjunto con lentes de cuarzo y un filtro Chance OV1 para generar un haz de luz paralelo, efectivamente monocromático (365 nm). La irradiación fue realizada a 25 °C durante 30 horas. La concentración de  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  después de varios periodos de irradiación fue medida

espectrofotométricamente a 350 nm. Se encontró que la densidad óptica ( $A$ ) disminuyó exponencialmente con el tiempo, correspondiendo a una descomposición de quelato de primer orden. (Bamford & Ferrar, 1972).

Se ha descrito que el  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  bajo la incidencia de radiación sufre una transferencia de carga ligando-metal (LMCT), resultando en una expulsión de un radical *acac*. Las transiciones de transferencia de carga del ligando al metal se observan en la región visible del espectro cuando un metal se halla en un alto estado de oxidación y los ligantes contienen electrones de no enlace. Es decir, la transferencia puede producirse si los ligantes tienen pares de electrones no compartidos de alta energía o si el átomo metálico tiene orbitales vacíos de baja energía. (Atkins et al., 2008). Por otra parte, cuando ocurre la interacción con luz visible, el proceso de fotodegradación no genera radicales que puedan interferir en la medición, ya que la radiación no tiene la suficiente energía para originar este tipo de especies, lo que facilita la recopilación e interpretación de los resultados.

Las fuentes de luz para la fotólisis necesitan emitir pulsos de luz de alta intensidad en el rango entre 300 nm y 380 nm para fotoactivar una cantidad suficiente de moléculas. La fotodegradación rápida, conocida como “*flash photolysis*”, es una técnica que requiere una fuente de alta energía, lo que la convierte en un proceso costoso. Láseres de diversos tipos (láser de Nd:YAG, láser de rubí de segundo armónico y de nitrógeno) o láseres de argón onda continua, han sido la fuente seleccionada para dichos procesos, ya que su mayor densidad luminosa les permite liberar compuestos enjaulados en pequeños dominios espaciales utilizando breves pulsos de luz. Por lo anterior, las reacciones de degradación fotoasistida usando diodos emisores de luz (LEDs) se han convertido en una alternativa a las fuentes UV. Los recientes avances en la industria de semiconductores han permitido la fabricación de dispositivos que pueden emitir luz UV a la

potencia que requiere el proceso. El costo de estos equipos es considerablemente bajo comparados con las fuentes tradicionales. (Bernardinelli et al., 2005)

La fotólisis UV mediante el uso de LEDs se ha convertido en una alternativa muy rentable, energética y económicamente. Estos dispositivos pueden proporcionar radiación UV de banda estrecha que se puede seleccionar entre una amplia gama de longitudes de onda basadas en la composición elemental del LED. Por ejemplo, en la fotodegradación del mono y dicloroamina, en la cual se estudió la dependencia de la longitud de onda en la fotólisis de las especies mencionadas y las tasas de fotodesintegración y concentraciones de radicales, se usó un UV-LED (Pearl Beam, AquiSense Technologies) cuasi colimado que permitió la selección de una determinada longitud de onda característica (255, 265, 285 y 300 nm). Las tasas de fluencia incidente del LED se midieron en la superficie de la solución utilizando un radiómetro (ILT 2400) con un detector (SED 270). Se encontró que la fotólisis del  $\text{NHCl}_2$  a 265, 285 y 300 nm generó una mayor concentración de radicales ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{ClO}^\bullet$ ,  $\text{Cl}^\bullet$  y  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ) que el  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , mientras que la fotólisis del  $\text{NH}_2\text{Cl}$  a 265 nm generó una mayor concentración de  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{ClO}^\bullet$ , and  $\text{Cl}^\bullet$ , pero no de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ . (Yin et al., 2020).

La gran mayoría de los estudios poseen una instrumentación de un costo considerablemente alto, lo que genera muchas limitaciones a una buena parte de la comunidad científica y académica, impidiendo la realización de nuevas investigaciones y actividades educativas. En una búsqueda para encontrar alternativas que permitan hacer ciencia a bajo costo, las herramientas digitales, como softwares de código abierto (Arduino, python), se han convertido en una excelente opción. Gracias a las variables configuraciones, precios asequibles y fiabilidad; el uso de equipos electrónicos de acceso libre, como microcontroladores Arduino, han logrado desempeñar numerosas tareas con notables beneficios, entre los cuales se pueden resaltar la automatización del proceso, la obtención de una medición más precisa y la reducción del consumo de reactivos.

El amplio uso de estos dispositivos ha promovido una reestructuración en algunos campos de la química que permiten aprovechar las ventajas que estos ofrecen. Un ejemplo de esto es el monitoreo automatizado del consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la degradación foto-Fenton de la cafeína, en donde se desarrolló un dispositivo automático empleando un microcontrolador Arduino UNO programado con el fin de ejecutar tres funciones diferentes: “medición de color”, “reacción colorimétrica” y “toma de muestra”. La primera tuvo como objetivo la obtención de datos de intensidad de luz (roja, verde, azul, y blanca), temperatura de color y flujo luminoso provenientes del sensor TCS34725; la segunda mezcló la muestra y el reactivo colorimétrico al encender las bombas peristáltica conectadas a ambos y envía la solución resultante a la celda de medición; y la tercera extrajo la solución de la celda (Antela et al., 2024).

La cuantificación de zinc en agua mediante el análisis de flujo multiconmutado y extracción orgánica controlada por una placa de Arduino Due permitió la determinación fotométrica del elemento (en su forma  $\text{Zn}(\text{II})$ ) empleando bombas peristálticas y un fotómetro casero basado en LED. El dispositivo Arduino, de la mano del software desarrollado para este estudio, fue eje principal para el control de la configuración instrumental, el procedimiento analítico y el algoritmo de adquisición de datos. Con el fin de evaluar la precisión de la metodología propuesta, las muestras también fueron analizadas mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), lo que permitió determinar un 95 % de nivel de confianza, un límite de detección de  $8.3 \mu\text{g/L}$  y un rango de respuesta lineal de  $10\text{-}100 \mu\text{g/L}$ , con un coeficiente de determinación de 0.9934 (Santos & Reis, 2021).

Estos estudios han motivado la creación del término *ChemDuino* (resultante de la fusión de las palabras *chemistry* y Arduino), que hace referencia a la implementación de hardware y software Arduino para el desarrollo de investigaciones científicas y académicas en química.

Algunos de estos sistemas de medición de bajo costo han sido descritos por Kubínova & Šlégr (2015) para procesos de enseñanza y aprendizaje, especificando los elementos necesarios para construir termómetros con un rango de operación de  $-80$  a  $120$  °C y  $-200$  a  $1400$  °C, medidores de pH y jaulas de presión, los cuales pueden ser ensamblados fácilmente observando el diagrama de conexiones.

La construcción de calorímetros basados en Arduino para determinar cambios de entalpías de procesos de neutralización ácido-base (solución de NaOH y HCl) proporciona una visión más amplia de lo que se puede hacer con este microcontrolador. Partiendo del principio de química verde, se desarrolló un dispositivo para la medición de temperatura que fuera fácil de construir por personas con poco conocimiento en electrónica. El equipo fue programado usando un código base (versión 1.0) y luego una versión mejorada de éste (versión 1.1), en donde se modificaron los parámetros de tiempo de espera (*delay*) y resolución del sensor. Se evidenció que la versión 1.1 tuvo un mejor desempeño al obtener un cambio de entalpía de  $-56.87 (\pm 1.9)$  kJ/mol, con un error del 0.455 % en comparación a lo registrado en la literatura ( $-57.13$  kJ/mol) (Prabowo et al., 2023).

## 2.2 Diodos emisores de luz

Un diodo es un dispositivo semiconductor de estado sólido que produce luz no coherente cuando se le aplica una diferencia de potencial directa. Este proceso de emisión es conocido como electrolumiscencia. En 1907, Henry Joseph Round puso a prueba cristales de SiC para estudiar su viabilidad como detector rectificador de estado sólido, anteriormente llamados "detectores de cristal", los cuales eran empleados como receptores de radios. Round notó que los cristales de SiC emitían luz, dando lugar al primer diodo emisor de luz (Schubert, 2018).

Actualmente, se emplean semiconductores de silicio y germanio para la fabricación de LEDs. La conductividad de los cristales de estos elementos puede aumentar realizando un proceso

conocido como *dopaje*, el cual consiste en la introducción controlada de pequeñas cantidades de impurezas cuando el cristal se encuentra caliente; este procedimiento suele realizarse mediante difusión. Generalmente, el dopaje se realiza empleando elementos del grupo V, como el antimonio o el arsénico, y del grupo III, como el galio y el indio. Cuando el átomo de silicio que se encuentra en la red cristalina es sustituido por alguno de los elementos del grupo V, un electrón carente de enlace es introducido a la estructura; para que el electrón pueda ser liberado y contribuya a la conductividad solo se requiere una baja cantidad de energía. Esta variación de energía provoca que el electrón excitado genere una región con carga positiva, la cual se denomina *hueco*, que se encuentra relacionada con el átomo de silicio. A los semiconductores que han sufrido un proceso de dopaje con el fin de contener electrones sin enlaces se le conocen como *tipo negativo* o *tipo n*. Por otro lado, cuando el dopaje se realiza con elementos del grupo III, el semiconductor es llamado *tipo positivo* o *tipo p* (Skoog et al., 2018).

## 2.2 Espectroscopía de absorción

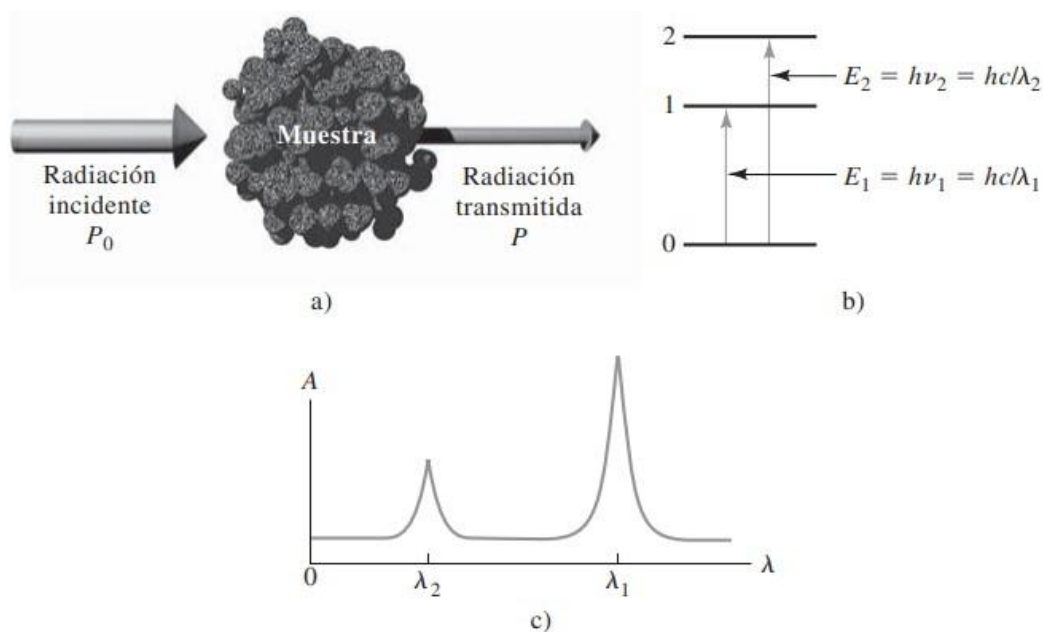
Cuando la radiación pasa a través de la materia, puede ocurrir la eliminación selectiva de determinadas frecuencias como consecuencia de un fenómeno conocido como absorción (Skoog et al., 2018, pág. 147). La radiación electromagnética absorbida por una sustancia a una determinada frecuencia es de gran interés en los métodos espectroscópicos (Atkins et al, 2008, págs. 173-174). La energía electromagnética que es transferida a los átomos o moléculas permiten que estas partículas, que inicialmente encuentran en un estado de baja energía, experimenten un proceso de excitación que las lleva a un estado de mayor energía. Las partículas poseen un determinado número de niveles de energía, los cuales se encuentran cuantizados; para que el proceso de absorción se lleve a cabo, la energía de la radiación excitante debe ser igual a la diferencia energética entre el estado basal y uno de los estados excitados de la especie. Debido a

que estas diferencias de energías son propias de cada especie, el análisis de la frecuencia de la radiación absorbida permite un método de caracterización de la materia (Skoog et al., 2018, pág. 147).

Para determinar el comportamiento del analito ante la radiación incidente, se obtiene de manera experimental una gráfica que ilustra el comportamiento de la reducción de la intensidad de la radiación (absorbancia) en función de la frecuencia o la longitud de onda. Esta gráfica se conoce como espectro de absorción (Atkins et al., 2008, págs. 173-174).

#### Figura 4

*Proceso de absorción de radiación*



*Nota.* (a) absorción (b) diagrama de niveles de energía y (c) espectro de absorción. Tomado de *Principios de Análisis Instrumental*, por Skoog et al., 2018.

### 2.3 Ley de Beer-Lambert

La absorbancia ( $A$ ) de una muestra está definida por la siguiente ecuación:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente e  $I$  es la intensidad que se registra después de pasar a través de la muestra. Este proceso puede apreciarse en la figura 4. De esta forma, una muestra que atenúe la intensidad de la luz en un 10% ( $I_0/I=100/90$ ) poseerá una absorbancia de 0.05 (Atkins et al., 2008, pág. 173).

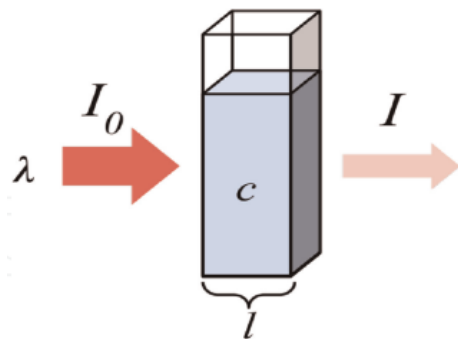
La absorbancia se encuentra relacionada directamente con el trayecto de la radiación a través de la solución y la concentración de ésta. Esta proporcionalidad directa se expresa como:

$$A = \epsilon bc \quad (2)$$

donde  $\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar,  $b$  es el paso óptico y  $c$  la concentración molar del analito. La ecuación 2 se conoce como Ley de Beer-Lambert.

### Figura 5

*Parámetros de la ley de Beer-Lambert*



*Nota.* Tomado de *Fundamentals of Colorimetry*, por Shrestha & Shrestha, 2023.

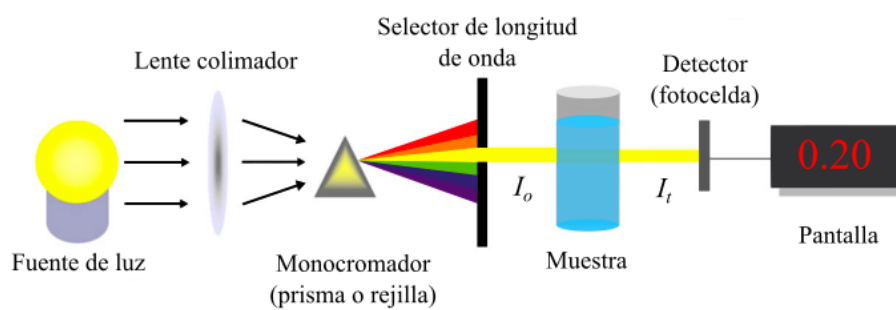
### 2.3 Colorimetría

La colorimetría es una técnica de cuantificación del color. Básicamente, es un tipo de fotometría que se basa en la detección de la luz y el cambio en su intensidad. Para esto, hace uso de un instrumento conocido como colorímetro, también llamado espectrofotómetro o simplemente fotómetro, el cual es un dispositivo que permite medir la energía de ondas electromagnéticas en el rango de la radiación infrarroja a la ultravioleta-visible, convirtiendo la radiación incidente en una corriente eléctrica con ayuda de una fotocelda (Shrestha & Shrestha, 2023).

Se habla de colorimetría si la radiación que se analiza se encuentra en el rango visible. Los ensayos colorimétricos emplean espectrofotómetros para determinar la concentración de un analito en una solución basándose en la medición de la absorbancia de dicho componente a una longitud de onda en particular, haciendo uso de la ley de Beer-Lambert (Cooper et al., 2013). En esta técnica, un haz de luz proveniente de una determinada fuente de radiación es focalizado hacia una celda, en la cual se encuentra el analito en una solución; la luz que es absorbida es proporcional a la concentración del analito (Shrestha & Shrestha, 2023). En la figura 5 se ilustra de manera sencilla el diagrama de un colorímetro.

#### Figura 6

*Diagrama de un colorímetro*



## 2.4 Teoría del campo cristalino

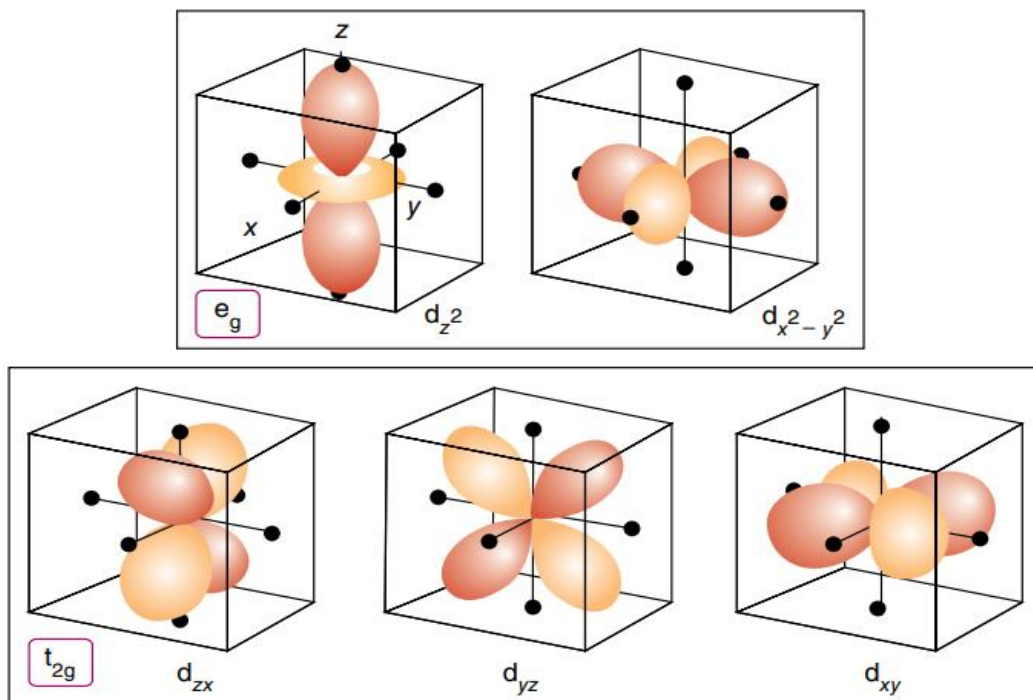
La teoría del campo cristalino fue desarrollada en la década de 1930 por Hans Bethe y John van Vleck (Janes & Moore, 2004). En esta teoría, las interacciones entre los orbitales del ion metálico y de los ligandos es descrita en términos de fuerzas electrostáticas, por lo que ésta se trata de un modelo electrostático que se fundamenta en el campo eléctrico formado por los electrones de los ligandos alrededor del centro metálico, y dichos ligandos son considerados como *cargas puntuales*<sup>5</sup> (Housecroft et al., 2012). El par electrónico no enlazado de un ligando repele a los electrones que se encuentran en los orbitales  $d$  del ion metálico. De esta forma, la teoría del campo cristalino se centra en el estudio del efecto de la simetría de la disposición de los ligandos sobre la energía de los orbitales  $d$  del átomo metálico, lo cual es conocido como *desdoblamiento* (pérdida de la degenerancia energética de los orbitales).

Para el caso de un ion metálico ( $\text{M}^{n+}$ ), existen 5 tipos de orbitales  $d$  (figura 7), los cuales 2 de ellos se encuentran ubicados a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  ( $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ), y tres distribuidos en los planos  $xy$ ,  $xz$  y  $yz$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ).

Los electrones en los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  se encuentran localizados cerca a los ligandos, mientras que en  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , los electrones están concentrados en regiones entre los ligandos. Debido a esta configuración, los electrones que se encuentren a lo largo los ejes serán repelidos con una mayor fuerza por las cargas negativas de los ligandos que aquellos que se posicionen entre los ejes y, por consiguiente, tendrán una mayor energía.

---

<sup>5</sup> En el caso de los ligandos neutros, se consideran las separaciones de cargas dipolares.

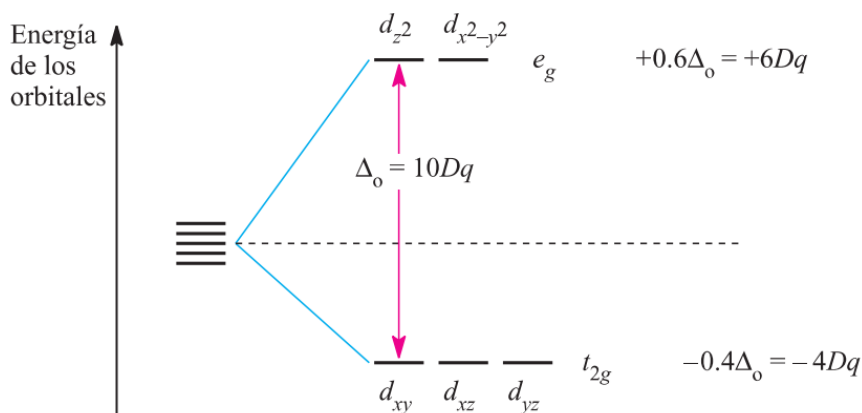
**Figura 7***Orbitales d de un complejo octaédrico*

*Nota.* Tomado de *Química Inorgánica*, por Atkins et al., 2008.

De acuerdo con la teoría de grupos, los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  hacen parte de la representación irreducible  $e_g$ , mientras que  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , pertenecen a  $t_{2g}$ . De esta forma, se dice que los orbitales de simetría  $e_g$  poseen la misma energía o están doblemente degenerados y los  $t_{2g}$  están triplemente degenerados. Este modelo conduce a un diagrama de niveles de energía en donde el grupo triplemente degenerado de orbitales  $t_{2g}$  se sitúa con una energía inferior a la de los orbitales  $e_g$  (ver figura 6). La separación de energía entre los orbitales se denomina *parámetro de desdoblamiento del campo de los ligandos*,  $\Delta_o$  (Atkins et al., 2008).

**Figura 8**

*Desdoblamiento de los orbitales d de un complejo octaédrico*



*Nota.* Tomado de *Química Inorgánica*, por Atkins et al., 2008.

La estabilización global de los orbitales  $t_{2g}$  iguala a la de los orbitales  $e_g$ . De esta forma, los orbitales  $e_g$  poseen una elevación de  $0.6\Delta_o$  con respecto al baricentro<sup>6</sup> (línea punteada), mientras que los orbitales  $t_{2g}$  se encuentran en un nivel más bajo de  $0.4\Delta_o$ . La magnitud de  $\Delta_o$  se encuentra determinada por la fuerza del campo cristalino, denominándose así los dos extremos como *campo débil* y *campo fuerte* (Housecroft et al., 2012).

Para determinar donde se ubica el nivel de energía del ion esférico hipotético se puede avanzar brevemente al caso de la configuración electrónica  $t_{2g}^3 e_g^2$ . Este ion metálico es esférico, por lo que tiene una energía de estabilización del campo cristalino nula. Por tanto, las estabilizaciones resultantes de los tres orbitales  $t_{2g}$  deben equilibrar las repulsiones de los dos electrones  $e_g$ . En

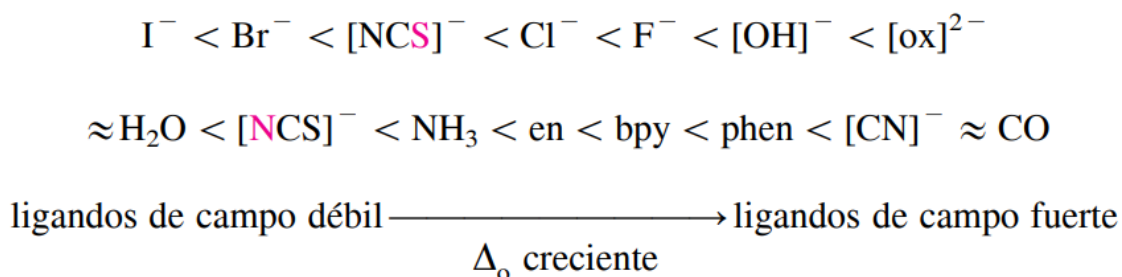
<sup>6</sup> El baricentro es definido por el nivel de energía de un ambiente esféricamente simétrico (Atkins et al., 2008)

consecuencia, la repulsión por cada electrón  $e_g$  debe ser 3/2 veces la estabilización por cada electrón  $t_{2g}$  (Wulfsberg, 2000, pág. 361).

Las características del ion metálico, como su estado de oxidación, y la naturaleza del ligando, son factores que determinan la magnitud de  $\Delta_o$ . En el caso de los complejos octaédricos, la magnitud de  $\Delta_o$  puede estimarse acudiendo a la *serie espectroquímica de los ligandos*.

### Figura 9

*Serie espectroquímica*



*Nota.* Tomado de *Química Inorgánica*, por Housecroft et al., 2012.

La teoría del campo cristalino permite estudiar diferentes propiedades de los complejos y obtener un valor de  $\Delta_o$  experimental. La interpretación de espectros de absorción es una de ellas. Para un complejo monoelectrónico, como el  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , cuyo estado fundamental se encuentra descrito por una configuración electrónica  $d^1(t_{2g}^1 e_g^0)$ , la evaluación de  $\Delta_o$  se realiza analizando los máximos de absorción de su espectro. En el primer máximo se exhibe una banda ancha para la cual  $\lambda_{\text{obs,max}} = 490 \text{ nm}$  o  $20300 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a una variación de energía de  $243 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este proceso ocasiona una transición electrónica  $t_{2g}^0 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^1 e_g^0$  y la energía asociada a éste proporciona un valor de  $\Delta_o$  (Atkins et al., 2008) (Housecroft et al., 2012).

## 2.5 Teoría del campo de los ligandos

La teoría del campo cristalino puede emplearse para la interpretación de datos magnéticos, espectroscópicos y termoquímicos por medio de un modelo simple y conceptual, que recurre a valores empíricos de  $\Delta_o$ ; sin embargo, debido a que esta teoría trata a los ligandos como cargas puntuales o dipolos, resulta poco eficiente al momento de explicar otros fenómenos como la serie espectroquímica, ya que no tiene en cuenta el traslapo entre los orbitales que interaccionan, es decir, los orbitales de los ligandos y los del átomo metálico. La teoría del campo de ligandos puede proveer una mejor explicación del origen del valor de  $\Delta_o$  mediante la aplicación de la teoría de los orbitales moleculares, que, a diferencia de la teoría del campo cristalino, se centra en los orbitales  $d$  del átomo metálico y las interacciones covalentes que pueden existir entre éste y los ligandos (Atkins et al., 2008).

La teoría de campo de ligandos, al igual que la del campo cristalino, se encuentra limitada al rol de los orbitales  $d$ , pero con una diferencia: el enfoque del campo de ligandos no se trata de un modelo puramente electrostático. Es un modelo que amplía la teoría del campo cristalino introduciendo parámetros libremente en lugar de considerar un campo localizado originados por cargas puntuales. Un ejemplo de estos parámetros es  $\Delta_o$ , el cual puede ser obtenido experimentalmente a partir del análisis de los datos de espectroscopía electrónica (Housecroft et al., 2012).

## 2.6 Espectros electrónicos: transferencia de carga

Información sobre la estructura y el enlace de complejos metálicos puede ser extraída mediante el análisis de los espectros electrónicos. Las transiciones entre niveles de energía dan lugar a absorciones, las cuales pueden ser entre orbitales que pertenecen al metal (transición d-d)

o transiciones entre orbitales moleculares pertenecientes al metal y a los ligandos, en la que puede ocurrir una transferencia de carga (CT, por si siglas en inglés) del metal hacia el ligando (MLCT) o viceversa (LMCT). La transferencia de carga posee la característica de ser absorciones intensas (Housecroft et al., 2012). La intensidad de una absorción se cuantifica con el coeficiente de absortividad molar  $\epsilon_{max}$ . Como se mostró anteriormente,  $\epsilon_{max}$  se encuentra relacionada con  $A_{max}$  mediante la ley de Beer-Lambert:

$$\epsilon_{max} = \frac{A_{max}}{C * l} \quad (3)$$

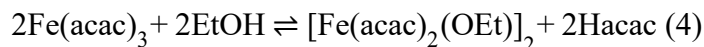
Una transferencia de carga permitida por las reglas de selección puede poseer valores de  $\epsilon_{max}$  entre 1000-50 000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (Housecroft et al., 2012)

Dado un complejo con ligando que posee orbitales con una simetría local  $\pi$  respecto al eje M-L, se puede efectuar la formación de orbitales  $\pi$  de enlace y de antienlace con los orbitales del metal. Para el caso de un complejo de geometría octaédrica, las combinaciones lineales adaptadas por simetría  $t_{2g}$  determinan las combinaciones que se pueden efectuar con los orbitales  $\pi$  de los ligandos. Un ejemplo de esto es el Fe(acac)<sub>3</sub>, el cual experimenta una transferencia de carga debido a la baja diferencia energética existente entre los orbitales  $t_{2g}$  del hierro y los  $\pi$  y  $\pi^*$  del ligando (acac)<sup>-</sup>, lo que puede originar MLCT y LMCT. El primer caso ocurre cuando se promueve un electrón desde el orbital  $t_{2g}$  a los orbitales  $\pi^*$  vacíos, los cuales poseen una mayor energía que los orbitales  $d$  del metal, que surge a partir del establecimiento de orbitales moleculares en los que las combinaciones  $t_{2g}$  de enlace tienen un carácter predominantemente de orbitales  $d$  metálicos, ocasionando un aumento en el valor de  $\Delta_0$ ; por otro lado, LMCT tiene lugar cuando un electrón del orbital  $\pi$  del ligando migra al orbital  $t_{2g}$  del metal. Los procesos descritos anteriormente, debido

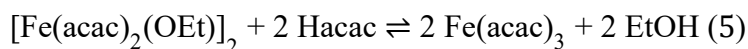
a su requerimiento energético, ocurren en la región visible del espectro electromagnético (Atkins et al., 2008).

### 2.7 Reacciones de sustitución de ligando en el Fe(acac)<sub>3</sub>

El tris(acetilacetato)hierro (III) es un compuesto de coordinación relativamente estable, sin embargo, no está exento a reacciones de sustitución de ligandos (SL). Las reacciones SL en soluciones de Fe(acac)<sub>3</sub> se han estudiado termodinámica y cinéticamente (Sekine et al., 1979). La reacción de este tipo más sencilla es la reacción de solvólisis con solventes coordinantes (bases de Lewis). Por ejemplo, al disolver Fe(acac)<sub>3</sub> en etanol puro, se ha evidenciado la formación del complejo dinuclear [Fe(acac)<sub>2</sub>(OEt)]<sub>2</sub> según la reacción (Tatsuya et al., 1979):



Se cree que el responsable de la transesterificación catalizada entre el benzoato de metilo y el alcohol bencílico es de hecho el complejo dinuclear [Fe(acac)<sub>2</sub>(OEt)]<sub>2</sub> y no el Fe(acac)<sub>3</sub> (Gumbel & Elias, 2003) (Tatsuya, Hiroshi, Masakazu, & Teruyuki, 1979). La reacción (4) es reversible cuando se adiciona el ligando protonado 2,4-pentanodiona (Hacac),



Así, el tris(acetilacetato)hierro(III) es estable en etanol cuando se adiciona Hacac en una proporción Hacac/Fe(acac)<sub>3</sub> 10/1. En mezclas de etanol/agua la reacción de solvólisis puede avanzar hasta la formación de agregados dando como resultado la desaparición del complejo hierro-acetilacetato, en particular en presencia de luz (Tatsuya et al., 1979). Cuando en la solución se encuentra presente otro ligando, la reacción de sustitución puede avanzar hasta la formación de un nuevo complejo distinto al producto de solvólisis.

### 3. Metodología

El  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  fue sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por Fernelius *et al.* (1957), pero usando  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en lugar de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . El etanol absoluto y el agua tipo 1 utilizados para preparar las soluciones fueron proporcionados por el almacén de sustancias químicas de la Universidad Industrial de Santander.

Como fuente de radiación se emplearon diodos emisores de luz *IControl LED V0.1 R2* del fabricante *IO Rodeo* con longitudes de onda  $\lambda = 415$  y  $\lambda = 520$  nm, voltaje de entrada  $V_{in} = 3.3 - 5.0$  V, corriente  $I = 16$  mA y un FWHM (ancho de banda/anchura a media altura) = 26 nm y 39 nm, respectivamente. Para la adquisición de datos se utilizó el sensor dinámico de luz LTR-329 del fabricante *Adafruit*, con una respuesta de 400 a 1000 nm, un rango dinámico de 0.01 lux a 64 klux y una respuesta espectral normalizada aproximada de 0.66 para  $\lambda = 415$  nm y 0.75 para  $\lambda = 520$  nm<sup>7</sup>.

Los anteriores componentes fueron conectados a un microcontrolador Arduino UNO R3, que se programó para registrar intensidades de luz y almacenar los valores en una memoria microSD cada 2 minutos. El código de programación y el diagrama del equipo puede observarse en la sección de apéndices.

Se realizaron ensayos preliminares para la determinación de los parámetros óptimos de operación del equipo y el tiempo de duración del experimento. Se estableció una capacidad de respuesta (Ganancia) de 4, un tiempo de integración de 250 ms y un tiempo de medición de 500

---

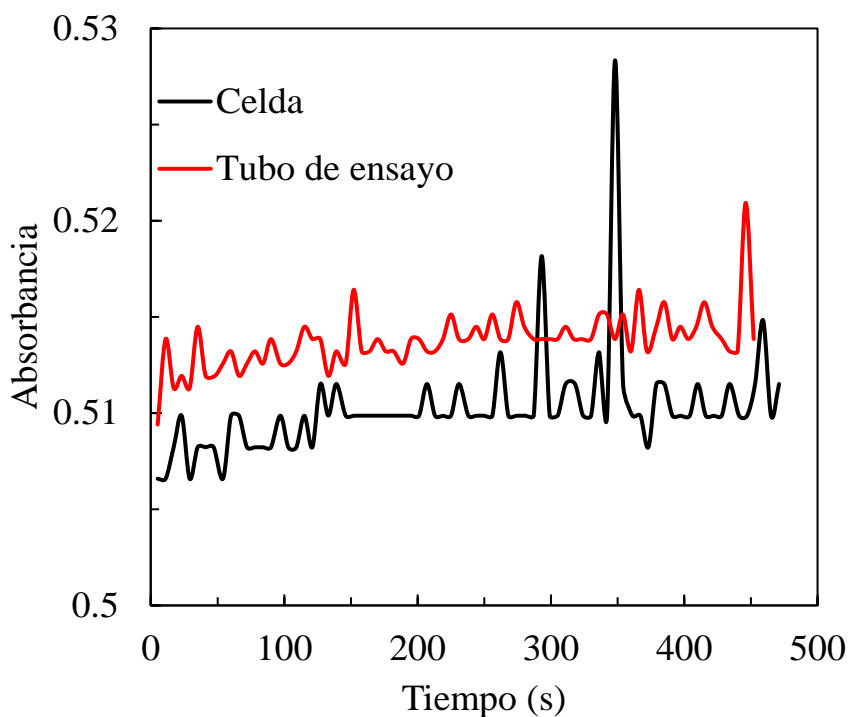
<sup>7</sup> Información de la hoja de datos del fabricante *Adafruit*: <https://cdn-shop.adafruit.com/product-files/5591/LTR-329ALS-01-Lite-On-datasheet-140998467.pdf>

ms. Adicionalmente, se verificó que el proceso de adquisición de datos fuese correcto. El código de programación puede apreciarse en el apéndice B.

Como reactores se usaron tubos de ensayo de vidrio con tapa con el fin de evitar variaciones en la concentración de las soluciones por evaporación del solvente. La comparación entre los resultados obtenidos usando una celda de cuarzo para espectrofotómetros y los tubos de ensayo puede apreciarse en la siguiente figura.

### Figura 10

*Comparación entre las absorbancias registradas usando un tubo de ensayo y una celda de cuarzo*



Para la determinación de la cinética se prepararon 7 soluciones de Fe(acac)<sub>3</sub> con concentración ~ 0.3 mM en diferentes proporciones volumen/volumen de etanol/agua. Los experimentos se llevaron a cabo simultáneamente en ausencia y presencia de luz blanca a una temperatura de  $20 \pm 2$  °C. Para los experimentos en presencia de luz, se adaptó un led blanco de 2W/12V a 90° del sensor. Las soluciones fueron analizadas durante un periodo de 6 horas. En la siguiente tabla se muestra las cantidades empleadas para cada solución.

**Tabla 1**

*Parámetros empleados para preparar las soluciones de Fe(acac)<sub>3</sub>*

Fracción molar de agua ( $\chi_{\text{agua}}$ )	Volumen de agua (mL)	Volumen de etanol (mL)	Masa de Fe(acac) <sub>3</sub> (mg)
0	0	$10 \pm 0.01$	$1 \pm 0.1$
0.515 (3:1)*	$2.5 \pm 0.002$	$7.5 \pm 0.009$	$1 \pm 0.1$
0.613 (2:1)	$5 \pm 0.006$	$10 \pm 0.01$	$1.5 \pm 0.1$
0.758 (1:1)	$5 \pm 0.006$	$5 \pm 0.04$	$1 \pm 0.1$
0.859 (1:2)	$10 \pm 0.01$	$5 \pm 0.04$	$1.5 \pm 0.1$
0.899 (1:3)	$7.5 \pm 0.009$	$2.5 \pm 0.002$	$1 \pm 0.1$
1	$10 \pm 0.01$	0	$1 \pm 0.1$

*Nota.* La fracción molar fue determinada empleando las densidades  $\rho_{\text{agua}} = 0.997$  g/mL y  $\rho_{\text{etanol}} = 0.789$  g/mL a 20 °C (Khattab et al., 2012).

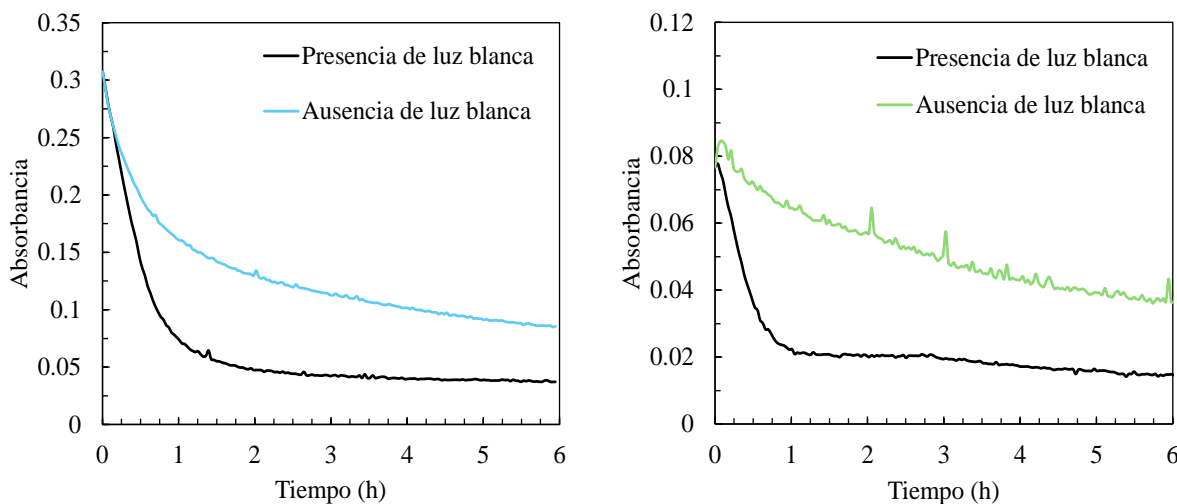
\* Los términos entre paréntesis hacen referencia a la proporción volumen/volumen etanol/agua.

#### 4. Análisis de resultados

Como se mencionó anteriormente, la cinética del proceso de descomposición fue determinada mediante la medición de la absorción de luz en un periodo de 6 horas. A partir de la relación de intensidades (ecuación 1), se pudo determinar la absorbancia de las soluciones partiendo de una intensidad inicial  $I_0$ , obtenida al hacer medición de un blanco (agua). Con lo anterior, se realizó un gráfico de Absorbancia vs. Tiempo para las longitudes de onda de 415 nm y 520 nm, en donde se puede apreciar con mayor facilidad la disminución de la absorbancia de la solución, evidenciando una disminución en la concentración de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . Solo se muestran los gráficos de la proporción 1:1 etanol/agua, los demás se encuentran en la sección de apéndices.

#### Figura 11

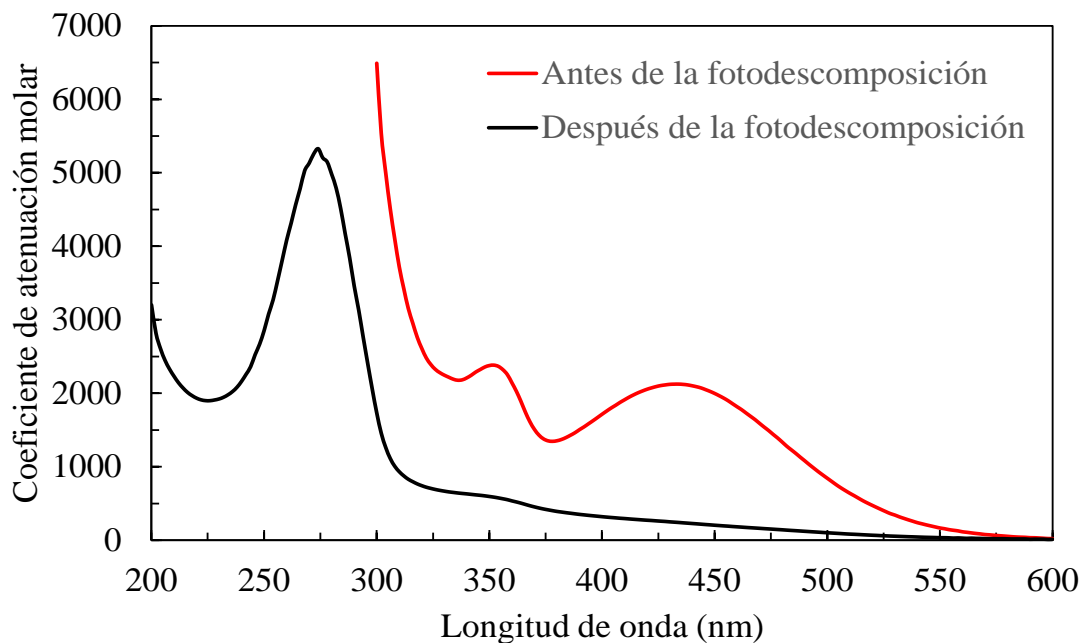
*Absorbancia de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{obs} = 415 \text{ nm}$  (izquierda) y  $\lambda_{obs} = 520 \text{ nm}$  (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca*



Para establecer si el proceso de fotodescomposición se llevó a cabo, se tomó el espectro de absorción en el espectrofotómetro Thermo Scientific UV-Vis Genesys 50 antes y después del ensayo, para lo cual se obtuvo lo siguiente.

**Figura 12**

*Absorbancia de la solución 1:1 etanol/agua antes y después del proceso de fotodescomposición monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$*



Como se observa en la anterior figura, puede confirmarse que la fotodescomposición monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  se realizó de manera satisfactoria.

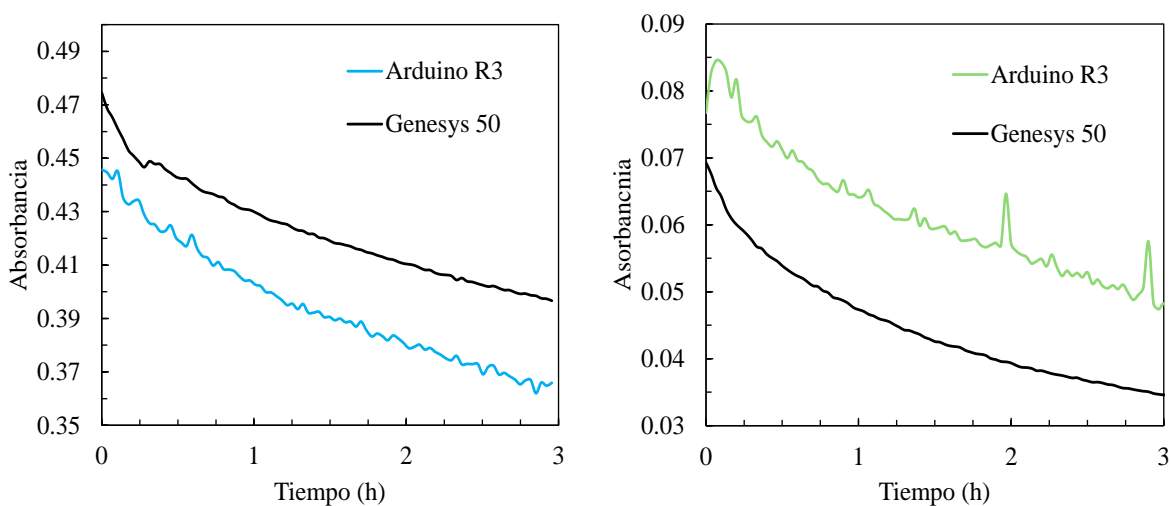
Con el fin de evaluar el funcionamiento del dispositivo Arduino, se realizaron mediciones simultáneas de absorbancias de las soluciones 1:1 etanol/agua monitoreadas a  $\lambda_{\text{obs}} = 415$  y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  en el Arduino y el en espectrofotómetro Thermo Scientific UV-Vis Genesys 50 del laboratorio de análisis instrumental. Los datos obtenidos por el espectrofotómetro Genesys 50 se tomaron como punto de referencia para evaluar el desempeño y viabilidad de emplear el dispositivo Arduino para este tipo de estudios. Es importante resaltar que el tiempo de medición se limita a 3 horas debido a la disponibilidad del espectrofotómetro, por lo que los resultados

obtenidos en el Genesys 50 solo se tienen en cuenta para evaluar el comportamiento del Arduino, y no para establecer el estudio cinético de la reacción. De igual forma, al no poder realizar modificaciones al Genesys 50, no fue posible monitorear la cinética en presencia de luz blanca en este equipo.

### Figura 13

*Comparación entre el dispositivo Arduino UNO R3 y el espectrofotómetro Genesys 50*

*monitoreado a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  (derecha)*



Uno de los principales factores que afecta a la absorbancia registrada por el dispositivo *Arduino UNO R3* es la fuente de radiación. Los leds utilizados poseen un ancho de banda espectral alto en comparación a la lámpara *flash* de xenón del Genesys 50 ( $\text{FWHM} = 2 \text{ nm}$ ), lo que provocaría que una cantidad considerable de los fotones emitidos no posean la longitud de onda a la cual se monitorea el experimento, ocasionando una diferencia entre las absorbancias registradas entre ambos equipos.

Para determinar la constante de velocidad  $k$  se recurrió al método integral para reacciones de primer y segundo orden, y los métodos *Guggenheim* y *Guggenheim time-lag* (retardo-temporal) para reacciones unimoleculares de primer orden.

La cinética química define una reacción de primer orden como un proceso en el cual la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la concentración  $x$  de un reactivo elevada a la primera potencia (Chang & College, 2017, pág. 575). Usualmente, estos procesos se estudian mediante la medición de dicha concentración, y la constante de rapidez  $k$  se determina graficando  $\log(a - x)$  versus *tiempo*, en donde  $a$  es la concentración inicial de la especie. De manera alternativa, si se tiene una propiedad física  $A$  que sea proporcional a la concentración, graficar  $\log(A - A_\infty)$  o  $\log(A_\infty - A)$  versus *tiempo* permite obtener el valor de  $k$  (Niebergall & Sugita, 1968). Sin embargo, esto supone una dificultad cuando se desconocen las lecturas iniciales y finales de  $A$ .

Con el fin de superar este obstáculo, Guggenheim propuso un método en el cual se eliminaba la necesidad de conocer los puntos finales e iniciales con exactitud si el proceso de medición de la propiedad física se llevaba a cabo a iguales intervalos de tiempo. Este método resultó ser útil para reacciones unimoleculares reversibles o irreversibles (Guggenheim, 1926).

Para el método *Guggenheim*, una vez establecidos los valores de  $A_0$  y  $A_\infty$ , se realiza lo siguiente:

$$A_\infty - A = (A_\infty - A_0) e^{-kt} \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{A_\infty - A}{A_\infty - A_0}\right) + kt = 0 \quad (7)$$

Lo anterior permite determinar  $k$  mediante la pendiente del gráfico  $\ln\left(\frac{A_\infty - A}{A_\infty - A_0}\right)$  vs  $t$ .

Por otro lado, el método *Guggenheim time-lag* permite establecer  $k$  al dividir las mediciones en dos conjuntos de lecturas, en donde se origina una lectura  $A$  y una  $A'$ , separadas por un intervalo de tiempo  $\Delta t$ . Si se toman los tiempos  $t_1, t_i, t_n$ , etc., y  $t_1 + \Delta, t_i + \Delta, t_n + \Delta$ , en donde  $\Delta$  es un incremento constante, se tiene que

$$A_\infty - A_i = (A_\infty - A_0) e^{-kt_i} \quad (8)$$

$$A_\infty - A_i' = (A_\infty - A_0) e^{-k(t_i - k\Delta)} \quad (9)$$

de la ecuación 1 y 2 se encuentra

$$A_i - A_i' = (A_\infty - A_0) (1 - e^{-k\Delta}) e^{-kt_i} \quad (10)$$

$$kt_i + \ln(A_i - A_i') = \ln[(A_\infty - A_0) (1 - e^{-k\Delta})] \quad (11)$$

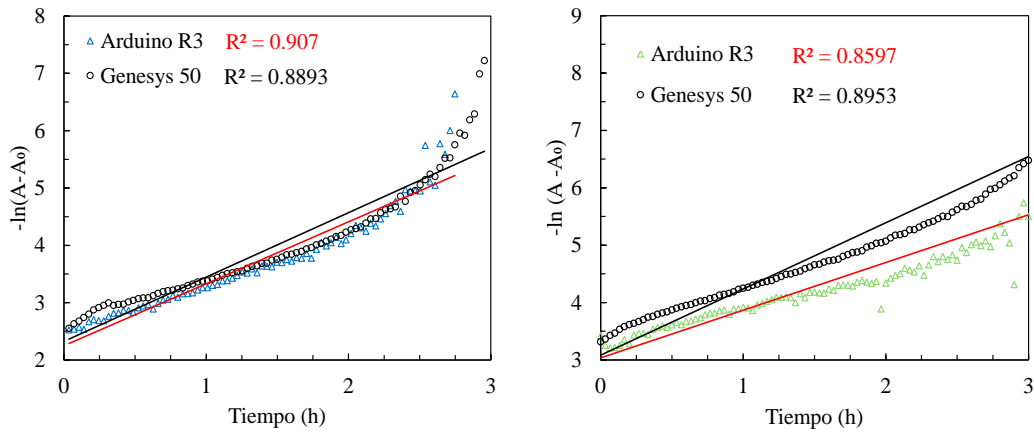
donde  $A_i$  y  $A_i'$  son las lecturas en los tiempos  $t_i$  y  $t_{i+\Delta}$ .

El gráfico de  $\ln(A - A')$  versus *tiempo* permite conocer el valor de  $k$  mediante la ecuación  $k = \frac{\ln(m)}{\Delta t}$ , en donde  $m$  es la pendiente del gráfico (Schwartz & Gelb, 1978).

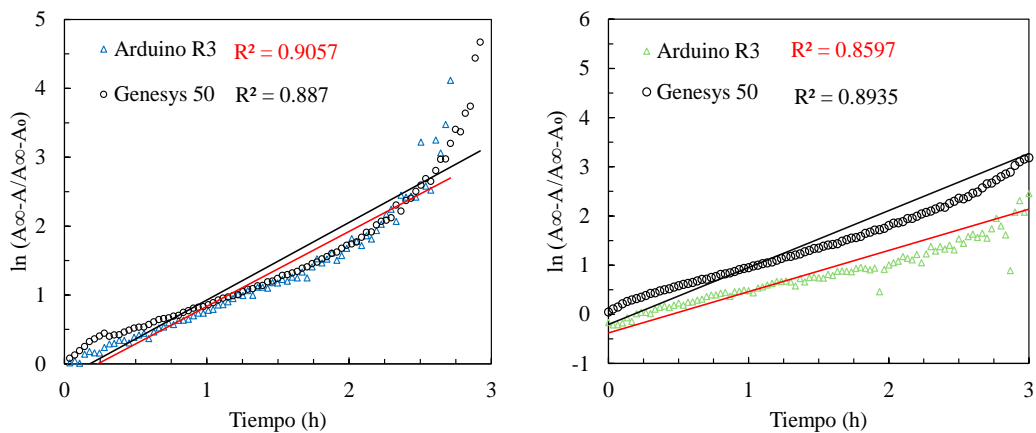
Al aplicar los diferentes métodos de regresión lineal, como lo es el método integral para reacciones de orden uno, el método Guggenheim y Guggenheim time-lag (retardo temporal) para reacciones unimoleculares y el método integral para reacciones de orden dos, a los resultados del análisis comparativo entre Genesys 50 y Arduino monitoreada  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  a se obtiene los siguientes resultados.

**Figura 14**

Regresión lineal para una reacción de primer orden aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  (derecha) en Arduino UNO R3 y Genesys 50

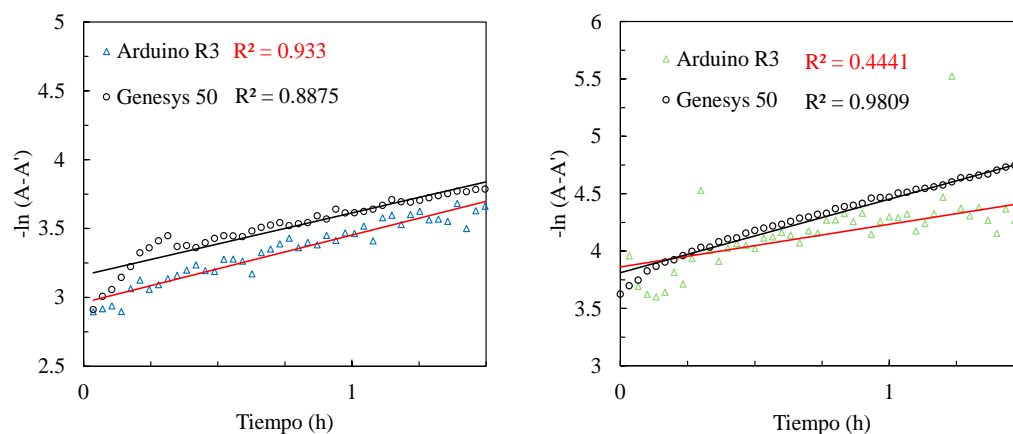
**Figura 15**

Regresión método Guggenheim aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  (derecha) en Arduino UNO R3 y Genesys 50

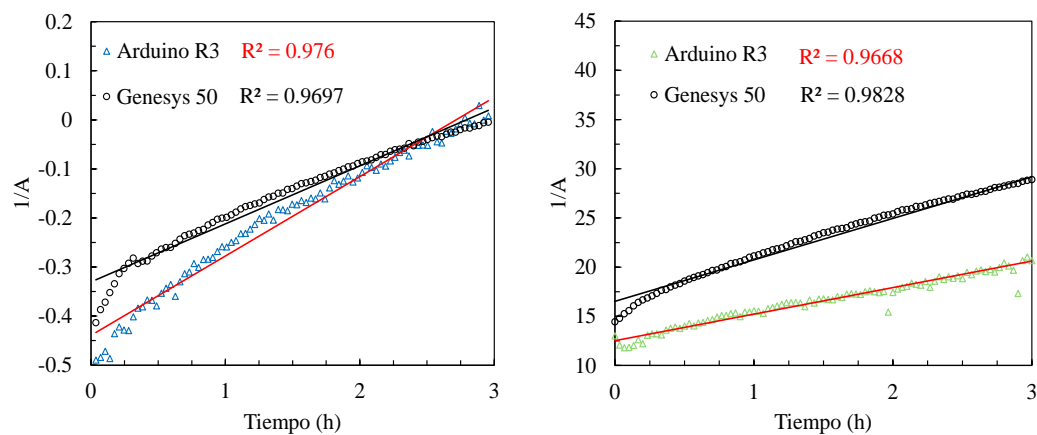


**Figura 16**

Regresión método Guggenheim time-lag aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  (derecha) en Arduino UNO R3 y Genesys 50

**Figura 17**

Regresión lineal para una reacción de segundo orden aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  (derecha) en Arduino UNO R3 y Genesys 50



**Tabla 2**

*Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados al análisis comparativo en ausencia de luz blanca monitoreados a  $\lambda_{obs} = 415 \text{ nm}$*

Equipo	ln (A-A <sub>0</sub> )		Guggenheim		Guggenheim time-lag		1/A	
	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (M <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Arduino	1.0808	0.9070	1.0877	0.9057	0.4757	0.933	0.1618	0.976
Genesys	1.1231	0.8893	1.1278	0.887	0.5302	0.8867	0.1184	0.9697

**Tabla 3**

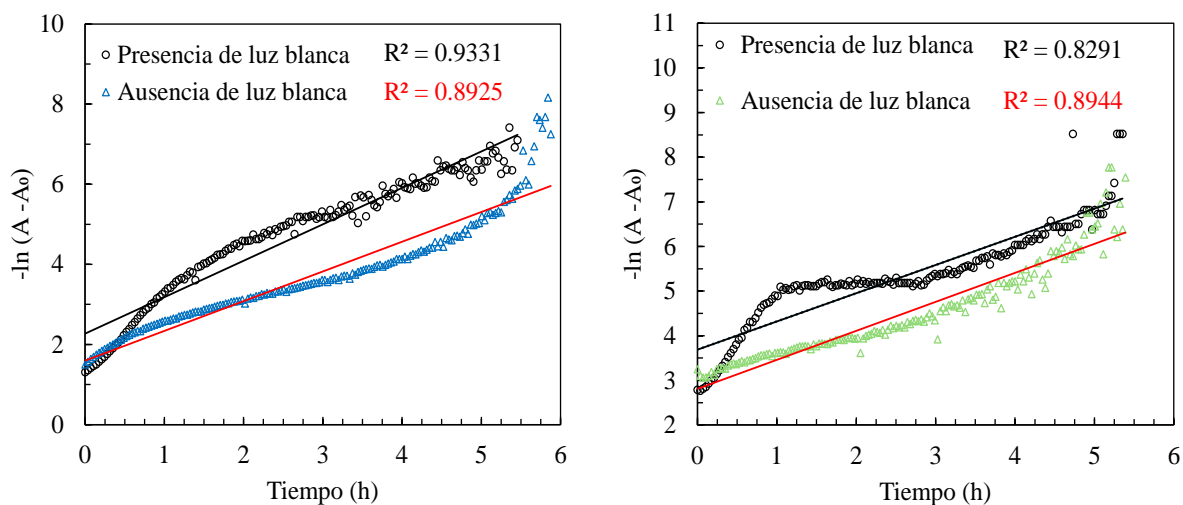
*Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados al análisis comparativo en ausencia de luz blanca monitoreados a  $\lambda_{obs} = 520 \text{ nm}$*

Equipo	ln (A-A <sub>0</sub> )		Guggenheim		Guggenheim time-lag		1/A	
	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (M <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Arduino	0.8319	0.8597	0.8384	0.8597	0.2971	0.9809	2.7020	0.9668
Genesys	1.1536	0.8953	1.1575	0.8935	0.6599	0.4441	4.2148	0.9828

Observando los resultados presentados en las tablas 2 y 3 se puede apreciar que el desempeño del dispositivo Arduino es muy cercano al Genesys 50. Este comportamiento permite que los datos obtenidos con Arduino puedan ser analizados con un alto nivel de confianza. De esta forma, es posible analizar los resultados adquiridos con el Arduino para los experimentos realizados en un periodo de 6 horas.

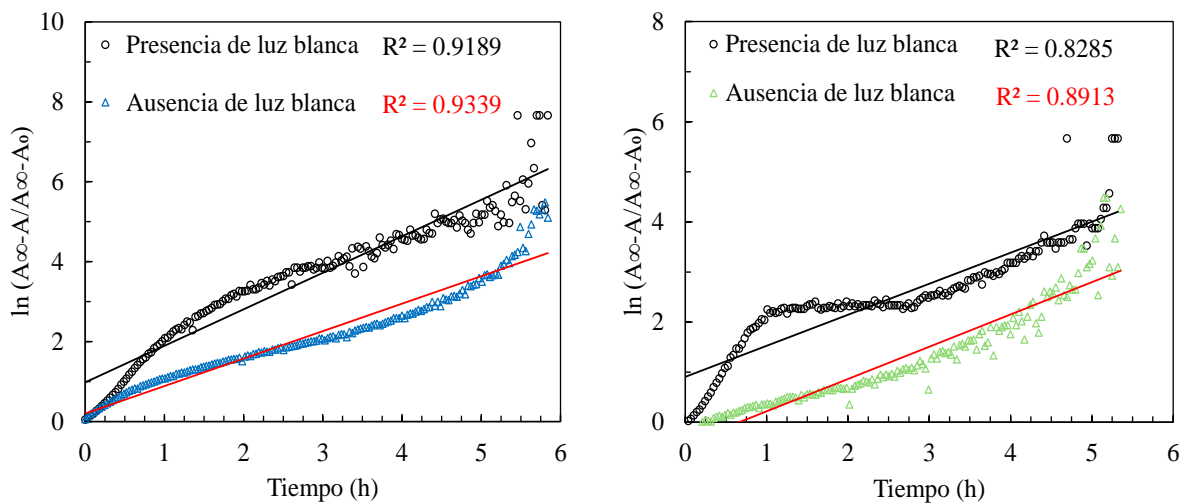
### Figura 18

Regresión lineal para una reacción de primer orden aplicada a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520$  nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca

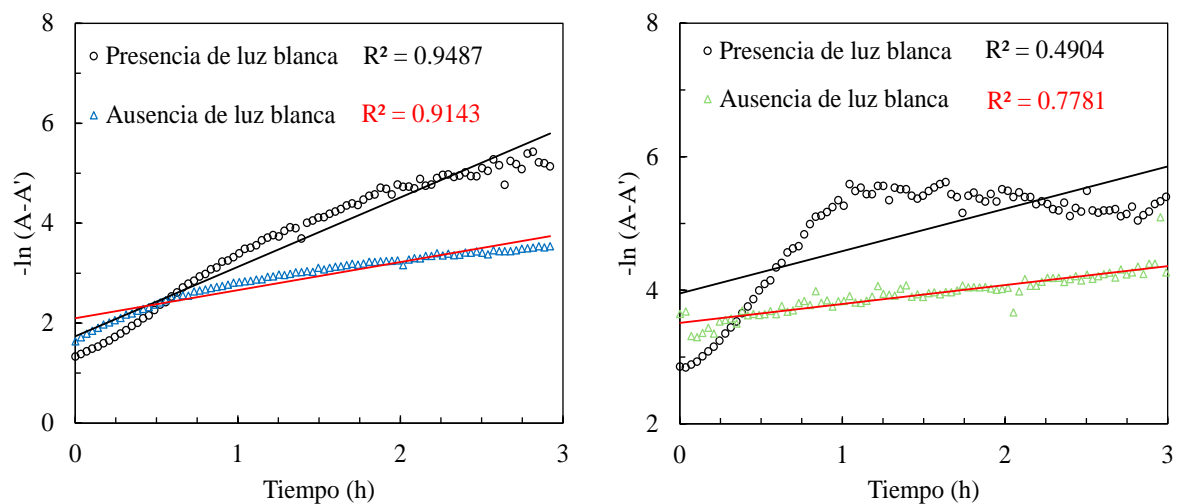


**Figura 19**

Regresión método Guggenheim aplicada a los resultados de la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  (derecha) en presencia y ausencia de luz blanca

**Figura 20**

Regresión método Guggenheim Time-lag aplicada a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  (derecha) en presencia y ausencia de luz blanca

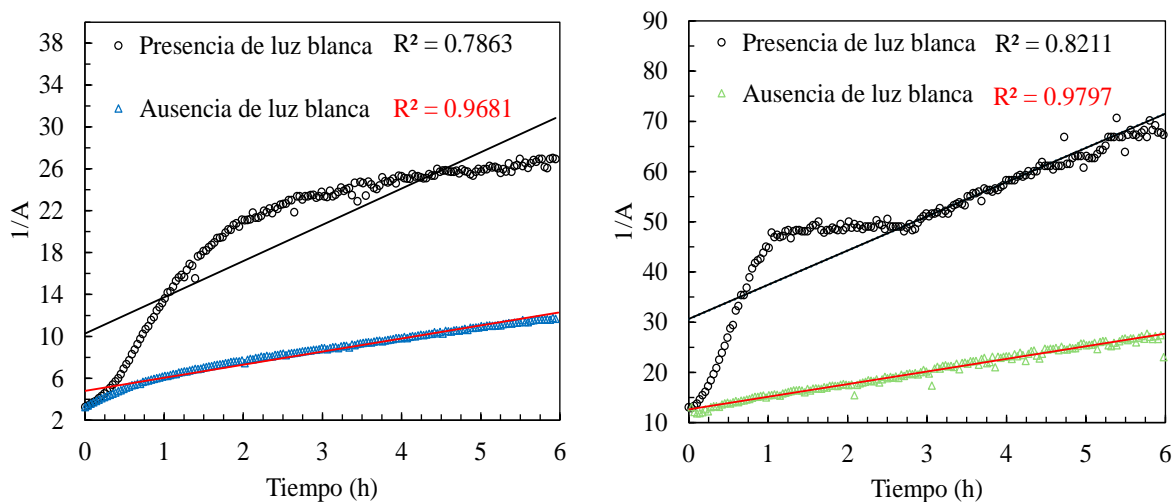




**Figura 21**

Regresión lineal para una reacción de segundo orden de la solución 1:1 etanol/agua

monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520$  nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca



Las figuras de las demás soluciones pueden observarse en la sección de apéndices.

A continuación, se recopilan los resultados obtenidos para todas las soluciones analizadas en ausencia y presencia de luz blanca monitoreando las soluciones a  $\lambda_{\text{obs}} = 415$  nm y  $\lambda_{\text{obs}} = 520$  nm.

Debido a la dispersión que se presenta en los datos de los procesos monitoreados a  $\lambda_{\text{obs}} = 520$  nm, no se puede establecer la constante de velocidad de las diferentes soluciones con un alto nivel de confianza.

**Tabla 4**

*Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados a los procesos en ausencia de luz blanca monitoreados a  $\lambda_{obs} = 415$  nm.*

Fracción molar de agua ( $\chi_{\text{agua}}$ )	ln (A-A <sub>0</sub> )		Guggenheim		Guggenheim time- lag		1/A *	
	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (M <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	0.2992	0.4646	0.3285	0.7759	0.8652	0.0360	0.0079	0.7556
0.515	0.8484	0.9354	0.8483	0.9342	0.1385	0.9749	1.0225	0.9286
0.613	0.6340	0.9854	0.7183	0.9614	0.1418	0.9589	0.8888	0.9015
0.758	0.742	0.8925	0.6865	0.9339	0.1916	0.9143	1.2500	0.9681
0.859	1.1203	0.9514	1.1175	0.9503	0.0699	0.9353	0.3077	0.7287
0.899	0.1080	0.8702	0.5810	0.9859	0.1598	0.9836	0.5925	0.9224
1	0.9413	0.8671	0.5513	0.8541	0.0454	0.8291	0.3415	0.7590

*Nota.* El método señalado con \* corresponde a una regresión lineal para una reacción de segundo orden, los demás corresponden a procesos de primer orden.

**Tabla 5**

*Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados a los procesos en presencia de luz blanca monitoreados a  $\lambda_{obs} = 415$  nm.*

Fracción molar de agua ( $\chi_{\text{agua}}$ )	ln (A-A <sub>0</sub> )		Guggenheim		Guggenheim time-lag		1/A	
	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (M <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	0.3455	0.8141	0.347	0.8143	0.9040	0.3145	0.0488	0.9833
0.515	0.3518	0.5434	0.1968	0.6051	1.3107	0.0004	0.9595	0.6188
0.613	0.228	0.5816	1.3724	0.9049	0.0952	0.8722	0.6641	0.5327
0.758	0.9094	0.9331	0.9129	0.9189	0.1094	0.9487	3.4641	0.7863
0.859	1.2387	0.8061	1.2290	0.8015	0.0639	0.5292	0.2054	0.4238
0.899	2.7093	0.9511	0.8213	0.5061	0.3603	0.9479	0.4962	0.4481
1	0.7820	0.7861	0.5960	0.8209	0.1161	0.6246	0.2453	0.5932

**Tabla 6**

*Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados a los procesos en ausencia de luz blanca monitoreados a  $\lambda_{obs} = 520$  nm.*

Fracción molar de agua ( $x_{\text{agua}}$ )	ln (A-A <sub>0</sub> )		Guggenheim		Guggenheim time- lag		1/A	
	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (M <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	0.4234	0.7563	-	-	0.5637	0.0368	0.0009	0.6966
0.515	0.4389	0.9224	0.6128	0.7886	0.9400	0.2861	9.3490	0.9326
0.613	0.3892	0.5790	0.3980	0.5493	0.9766	0.0088	2.8380	0.6741
0.758	0.1283	0.9634	0.6639	0.8797	0.4199	0.7781	2.5176	0.9797
0.859	0.6699	0.8662	0.6845	0.8706	0.4853	0.6895	1.4285	0.9691
0.899	0.3317	0.5931	0.3313	0.5883	0.6043	0.0950	1.1017	0.7977
1	0.5421	0.7187	0.6057	0.7315	0.6258	0.0511	2.2108	0.8507

**Tabla 7**

*Constantes de velocidad y coeficientes de determinación para los métodos de regresión lineal aplicados a los procesos en presencia de luz blanca monitoreados a  $\lambda_{obs} = 520$  nm.*

Fracción molar de agua ( $x_{\text{agua}}$ )	ln (A-A <sub>0</sub> )		Guggenheim		Guggenheim time- lag		1/A	
	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (M <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	0.5006	0.7922	-	-	0.4444	0.4165	0.0323	0.8794
0.515	0.5887	0.6874	0.5535	0.8300	0.5835	0.2810	17.7900	0.8452
0.613	0.0790	0.6500	0.5795	0.6593	0.6690	0.0832	1.9183	0.7112
0.758	0.1626	0.6366	0.6911	0.8191	0.1523	0.4902	6.8171	0.8211
0.859	0.5367	0.8376	0.5380	0.8362	1.0575	0.0099	0.7539	0.8115
0.899	0.3988	0.6260	0.4977	0.6672	0.4622	0.0881	0.9419	0.7203
1	0.5807	0.8148	0.5943	0.8204	0.5240	0.3371	1.8222	0.9189

A pesar de que no se esperaba que ocurriera algún cambio, se registraron variaciones de concentración en el monitoreo a  $\lambda_{\text{obs}} = 520$  nm. Sin embargo, como puede apreciarse en las tablas 6 y 7, y en los gráficos (apéndice), los datos obtenidos para el monitoreo a  $\lambda_{\text{obs}} = 520$  nm presentaron una mayor dispersión en comparación con  $\lambda_{\text{obs}} = 415$  nm, cuya correlación presenta bajos coeficiente de determinación. Por este motivo, en los análisis posteriores solo se tuvieron en cuenta la cinética monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415$  nm.

Debido a que los métodos de regresión lineal empleados para la determinación de las constantes no mostraron un coeficiente de correlación adecuado, se recurrió a otro sistema de regresión que permitiera un mejor ajuste de los conjuntos de datos. Teniendo en cuenta el comportamiento de la concentración de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  registrado en las figuras de absorbancia, se puede inferir que se trata de un decaimiento exponencial. Por lo anterior, se plantea la determinación de las constantes y los parámetros de decaimiento mediante la resolución exponencial.

Partiendo de la expresión

$$A(k_1) = a_1 e^{-k_1 t} + a_0 \quad (1)$$

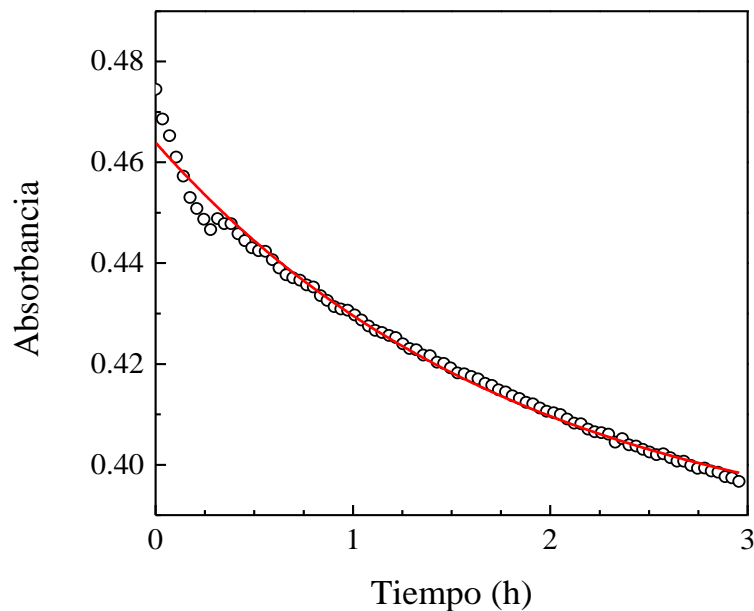
donde  $a_1$  es la amplitud de decaimiento,  $k_1$  la constante de velocidad del proceso involucrado y  $a_0$  la absorbancia en el tiempo  $t_{\infty}$ , es posible determinar la constante y tiempo de vida media de cada uno de los procesos.

Recurriendo a los datos registrados en el estudio comparativo en ausencia de luz entre ambos dispositivos, se obtuvo lo siguiente.

**Figura 22**

*Ajuste exponencial realizado a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$*

*(Genesys 50).*

**Tabla 8**

*Resultados del ajuste exponencial realizado a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} =$*

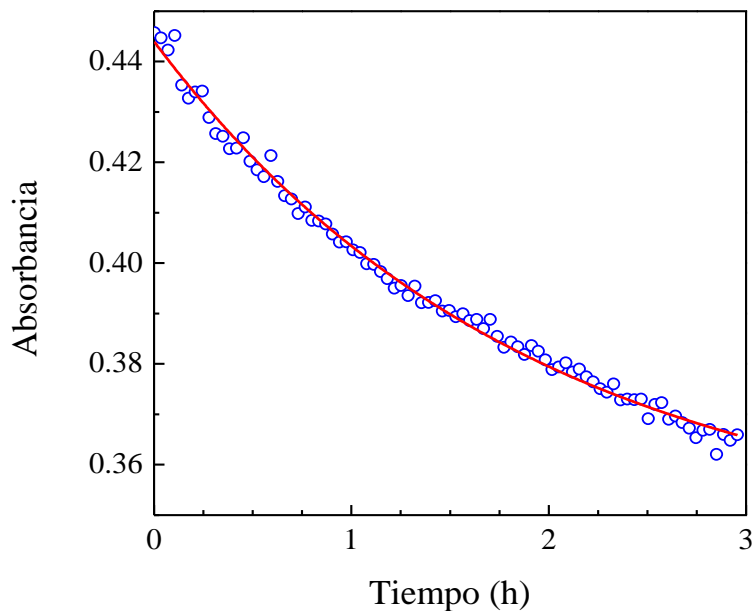
*415 nm (Genesys 50).*

<hr/>		
$R^2$	0.9890	
Término	Valor	Error Estándar
<hr/>		
$a_0$	0.3818	0.0023
$a_1$	0.0821	0.0019
$k$	$0.5415 \text{ h}^{-1}$	0.0313
$t_{1/2}$	1.8465 h	0.1068
<hr/>		

**Figura 23**

*Ajuste exponencial realizado a la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$*

*(Arduino UNO R3)*

**Tabla 9**

*Resultados del ajuste exponencial para la solución 1:1 etanol/agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$*

*(Arduino UNO R3)*

<hr/>		
$R^2$	0.9938	
<hr/>		
Término	Valor	Error Estándar
<hr/>		
$a_0$	0.3452	0.0021
$a$	0.0988	0.0019
$k$	$0.5293 \text{ h}^{-1}$	0.0234
$t_{1/2}$	1.8892 h	0.0835
<hr/>		

Aplicando la regresión exponencial a los datos de las soluciones etanol/agua se aprecia un buen ajuste para la solución de proporción 1:3 y agua. Sin embargo, el coeficiente de determinación obtenido para las demás proporciones sugiere el uso de un modelo multi-exponencial, lo que resulta prudente ya que no es posible atribuir el fenómeno a un solo modo de decaimiento, es decir,  $A \rightarrow B$ . Así, se plantea la siguiente expresión.

$$A(k_1, k_2) = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} + a_0 \quad (6)$$

Se puede apreciar que el ajuste multi-exponencial posee un mejor coeficiente de determinación para el proceso en ausencia de luz. Este tipo de comportamiento es característico de la reacción consecutiva



donde ML es el complejo de coordinación, INT la especie intermediaria y P el producto de la reacción. Este proceso se encuentra descrito por dos constantes de velocidad,  $K_{fast}$  y  $K_{slow}$ , que representan el comportamiento de la fase rápida y lenta de la reacción, respectivamente (Nayak & Dash, 2006). A continuación, se muestran los parámetros obtenidos al realizar la regresión multi-exponencial de las diferentes soluciones (Tabla 10).

Por otro lado, para los experimentos en presencia de luz blanca, la cinética obedece a un proceso en donde solo puede observarse una única disminución exponencial. La razón principal de este comportamiento es la intensidad de la fuente de radiación externa, la cual es lo suficientemente elevada para provocar un aumento de la velocidad de la fase inicial de la descomposición del complejo, impidiendo su monitoreo bajo los parámetros establecidos en el dispositivo (Nayak & Dash, 2006).

**Tabla 10**  
*Resultados de la regresión exponencial y multi-exponencial para las soluciones monitoreadas a  $\lambda_{obs} = 415 \text{ nm}$  en ausencia de luz blanca.*

Proporción	R <sup>2</sup>	a <sub>0</sub>	EE	a <sub>1</sub>	EE	k <sub>1</sub>	EE
Etanol	-	-	-	-	-	-	-
3:1	0.9994	0.0897	0.0003	0.0515	0.0011	3.9361	0.1339
2:1	0.9995	0.08875	0.0004	0.0748	0.0009	2.7935	0.0655
1:1	0.9996	0.1857	0.0014	0.1238	0.0012	2.6005	0.0413
1:2	0.9991	0.1486	0.0004	0.0766	0.0013	2.6568	0.0586
1:3	0.9973	0.1398	0.0004	0.1529	0.0006	0.6913	0.00707
Agua	0.9837	0.1392	0.0003	0.0760	0.0008	0.9825	0.0227

Proporción	t <sub>1/2</sub> (1)	EE	a <sub>2</sub>	EE	k <sub>2</sub>	EE	t <sub>1/2</sub> (2)	EE
Etanol	-	-	-	-	-	-	-	-
3:1	0.1761	0.0060	0.0984	0.0009	0.5621	0.0093	1.2331	0.0203
2:1	1.5143	0.0364	0.06703	0.0011	0.4578	0.0110	0.2481	0.0058
1:1	0.3845	0.0061	0.1161	0.0006	0.2665	0.0095	3.4742	0.1146
1:2	0.2584	0.0061	0.0393	0.0011	0.4594	0.0234	1.4573	0.0742
1:3	1.4465	0.0148	-	-	-	-	-	-
Agua	1.0178	0.68102	-	-	-	-	-	-

**Tabla 11**

*Resultados de la regresión exponencial para las soluciones monitoreadas a  $\lambda_{obs} = 415 \text{ nm}$  en presencia de luz blanca*

Proporción	R <sup>2</sup>	y <sub>0</sub>	EE	$\alpha_1$	EE	k <sub>1</sub>	EE	$\tau_1$	EE
Etanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3:1	0.9908	0.1038	0.0003	0.1447	0.0016	2.5318	0.0466	0.2738	0.0050
2:1	0.9948	0.0935	0.0002	0.1559	0.0011	2.2428	0.0252	0.3091	0.0035
1:1	0.9966	0.1615	0.0003	0.2818	0.0016	2.0150	0.0184	0.3440	0.0031
1:2	0.9713	0.0708	0.0002	0.1116	0.0019	3.5140	0.0926	0.1973	0.0052
1:3	0.9841	0.1902	0.0004	0.2022	0.0025	2.1191	0.0417	0.3271	0.0064
Agua	0.9564	0.1447	0.0003	0.0841	0.0017	2.1587	0.0715	0.3211	0.0106

## 5. Conclusiones

El  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  resultó ser estable en etanol (95 %) en ausencia de luz blanca. Sin embargo, en presencia de luz, se logró evidenciar una ligera disminución en su concentración.

La fotólisis del  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  se llevó a cabo exitosamente. Se pudo determinar las constantes de velocidad para cada una de las soluciones en ausencia y presencia de luz blanca recurriendo al método de regresión exponencial.

Se logró evidenciar una relación entre la cantidad de agua y la velocidad del proceso de fotodescomposición del complejo.

El dispositivo ensamblado demostró un buen desempeño para mediciones de absorbancia en modo cinético en comparación al espectrofotómetro UV-Vis Genesys 50. El dispositivo resultó ser funcional para mediciones que requieren largos periodos de tiempo y parece ser una buena opción en aplicaciones pedagógicas.

## 6. Recomendaciones

1. Se recomienda utilizar una fuente de radiación cuyo ancho de banda espectral sea menor a la de los leds empleados en el presente proyecto. Debe asegurarse que la fuente cuente con un suministro de energía constante, que no presente ninguna fluctuación de voltaje.
2. Se recomienda realizar una calibración de sensor antes de realizar algún estudio, ajustar los parámetros de ganancia, tiempo de integración y tiempo de medida. Además, se debe garantizar que lecturas del blanco sean invariables. Para esto, es indispensable que el dispositivo se encuentre totalmente aislado de cualquier interferencia que pueda generar variaciones en las intensidades registradas.
3. Se sugiere el uso de la configuración establecida en el código de programación anexo.

4. Para futuras investigaciones relacionadas con la cinética del  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , se recomienda realizar un análisis al producto de la fotólisis de este complejo.

**Bibliografía**

- Antela, K. U., Palma, D., Morales-Rubio, A., Cervera, M. L., & Bianco Prevot, A. (1 de agosto de 2024). Automated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> monitoring during photo-Fenton processes using an Arduino self-assembled automatic system. *Talanta*, *275*, 126195.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126195>
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., & Armstrong, F. (2008). *Shiver & Atkins, Química Inorgánica* (Cuarta ed.). (E. Sordo Zabay, Trad.) McGraw-Hill/Interamericana editores, S.A. Recuperado el 14 de Septiembre de 2023
- Bamford, C. H., & Ferrar, A. N. (1972). Photo-initiation of Polymerization by Manganese(III) Chelates. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, *68*, 1243-1257. doi:10.1039/F19726801243
- Bernardinelli, Y., Haerberli, C., & Chatton, J.-Y. (2005). Flash photolysis using a light emitting diode: An efficient, compact, and affordable solution. *Cell Calcium*, *37*, 565–572.  
doi:10.1016/j.ceca.2005.03.001
- Capdeillayre, C., Mehsein, K., Petitto, C., & Delahay, G. (2016). Fe-ZSM-5 Catalyst Prepared by Ion Exchange from Fe(acac)<sub>3</sub>: Application into NH<sub>3</sub>-SCR of NO. *Topics in Catalysis*, *59*, 901–906. doi:<https://doi.org/10.1007/s11244-016-0566-2>
- Chang, R., & College, W. (2017). Química. McGrawHill. Recuperado el 8 de Septiembre de 2024
- Chow, Y. L., Buono-Core, G. E., Lee, C., & Scaiano, J. C. (1986). Sensitized Photoreduction of Bis(acetylacetonato)nickel(II) by Triplet State Aromatic Ketones. *J. Am. Chem. SOC*, *108*(24), 7620-7627. doi:<https://doi.org/10.1021/ja00284a027>

- Cooper, J. A., Mintz, B. R., Palumbo, S. L., & Li, W.-J. (2013). Assays for determining cell differentiation in biomaterials. (J. M., H. W., T. P., & A. T., Edits.) *Characterization of Biomaterials*, 102. doi:<https://doi.org/10.1533/9780857093684.101>
- Elias, H., & Gumbel, G. (2003). Kinetics and mechanism of ligand substitution in  $\beta$ -diketone complexes of iron(III). Solvolysis controlling the substitution process in alcohol media. *Inorganica Chimica Acta*, 342, 97-106. doi:10.1016/S0020-1693(02)01143-X
- Fernelius, W. C., Blanch, J. E., Brayant, B. E., Terada, K., Drago, R. S., & Stille, J. (Enero de 1957). Chromium(III) Acetylacetonate. (T. Moeller, Ed.) *Inorganic Syntheses*, 5, 130-131. doi:<https://doi.org/10.1002/9780470132364.ch35>
- Gandomi, F., Vakili, M., Darugar, V., Takjoo, R., & Tayyari, S. (2022). Optimized molecular geometry, vibrational analysis, and Fe-Obond strenght of Tris(a-cyanoacetylacetonate)iron(III): An experimental and theorical sturdy. *Journal of Molecular Structure*, 1248(131444). doi:<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131444>
- Gazi, S., & Ananthakrishnan, R. (2012). Semi-Quantitative Determination of Hydroxyl Radicals by Benzoic Acid Hydroxylation: An Analytical Methodology for Photo-Fenton Systems . *Current Analytical Chemistry*, 8(1), 143-149. doi: 10.2174/157341112798472297
- Guggenheim, E. A. (1926). On the Determination of the Velocity Constant of a Unimolecular Reaction. *Phil. Mag*, 1, 538. doi:<https://doi.org/10.1080/14786442608564083>
- Gumbel, G., & Elias, H. (2003). Kinetics and mechanism of ligand substitution in beta-diketone complexes of iron(III). *Inor. Chem. Acta*, 342, 10. doi:[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01143-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01143-X)

- Haham, H., Grinblat, J., Sougrati, M.-T., Stievano, L., & Margel, S. (2015). Engineering of Iron-Based Magnetic Activated Carbon Fabrics for Environmental Remediation. *Materials*, 8(7), 4593-4607. doi:<https://doi.org/10.3390/ma8074593>
- Housecroft, C., Sharpe, A., & Gil Ruiz, P. (2012). *Química Inorgánica*. Pearson Prentice Hall.
- Janes, R., & Moore, E. (2004). *Metal-Ligand Bonding*. The Royal Society of Chemistry. doi:<https://doi.org/10.1039/9781847559456>
- Jayasooriya, U., Peck, J., Barclay, E., Hardy, S., Chumakov, A., Evans, D., . . . Oganessian, V. (2011). Nuclear inelastic scattering spectroscopy of tris(acetylacetonate)iron(III); A vibrational probe via the iron atom. *Chemical Physics Letters*, 518, 119-123. doi:10.1016/j.cplett.2011.10.063
- Khattab, I. S., Bandarkar, F., Fakhree, M. A., & Jouyban, A. (2012). Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, 812–817. doi:10.1007/s11814-011-0239-6
- Kido, H., & Saito, K. (1979). Kinetics and Mechanism of Ligand Exchange of Tris(acetylacetonato)iron(III) in Acetylacetone. *The Chemical Society of Japan*, 53, 424 - 428. doi:<https://doi.org/10.1246/bcsj.53.424>
- Kim, D., Rahaman, W., Mercado, B., Poli, R., & Holland, P. (2019). Roles of Iron Complexes in Catalytic Radical Alkene Cross-Coupling: A Computational and Mechanistic Study. *Journal of the American Chemical Society*, 141(18), 7473–7485. doi:<https://doi.org/10.1021/jacs.9b02117>

- Kindo, H., & Saito, K. (1988). Metal Ion Lability Constant Derived from a Linear Free Energy Relationship between Ligand-Substitution Rates. *Journal of the American Chemical Society*, 110(10), 3197-3190. doi:<https://doi.org/10.1021/ja00218a030>
- Kubínova, Š., & Šlégr, J. (7 de 8 de 2015). ChemDuino: Adapting Arduino for Low-Cost Chemical Measurements in Lecture and Laboratory. *Journal of Chemical Education*, 92(10), 1751-1753. doi:10.1021/ed5008102
- Lindroth, R., Ondrejková, A., & Wallentin, C.-J. (2022). Visible-Light Mediated Oxidative Fragmentation of Ethers and Acetals by Means of Fe(III) Catalysis. *Organic Letters*, 24(8), 1662-1667. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c00231>
- Lübken, D., Saxarra, M., & Kalesse, M. (2018). Tris(acetylacetonato) Iron(III): Recent Developments and Synthetic. *Thieme Open Access*, 1. doi:10.1055/s-0037-1610393
- Lv, J., Ge, J.-T., Luo, T., & Dong, H. (2018). An inexpensive catalyst, Fe(acac)<sub>3</sub>, for regio/site-selective acylation of diols and carbohydrates containing a 1,2-cis-diol. *Green Chemistry*, 20(9), 1987-1991. doi:<https://doi.org/10.1039/C8GC00428E>
- Nayak, S., & Dash, A. (2006). Mechanistic study of the reactions of L-ascorbic acid and oxalic acid with an octahedral manganese(IV) complex of 1,8-bis(2-hydroxybenzamido)-3,6-diazaoctane. *Transition Metal Chemistry*, 31, 316-324. doi:10.1007/s11243-005-6389-9
- Niebergall, P., & Sugita, E. (Mayo de 1968). Utilization of the Guggenheim Method in Kinetics. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. doi:<https://doi.org/10.1002/jps.2600571045>
- Nkosis, S., Mwakikunga, B., Sideras-Haddad, E., & Forbes, A. (15 de Junio de 2012). Synthesis and characterization of potential iron-platinum drugs and supplements by laser liquid

photolysis. *Dove Press Journal: Nanotechnology, Science and Applications*, 5, 27-36.

doi:<http://dx.doi.org/10.2147/NSA.S24419>

Ogiwara, Y., Kubota, H., & Kimura, Y. (1978). Photodegradation of polyethylene in the presence of ferric salt: Influence of ferric acetylacetonate on model compounds. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 16, 2865-2873.

doi:[doi:10.1002/pol.1978.170161112](https://doi.org/10.1002/pol.1978.170161112)

Pal, B., & Sharon, M. (2000). Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: a study of photocatalytic properties. *Thin Solid Films*, 379, 83-88. doi:[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01547-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01547-9)

Patrick, W., & Hoggard, P. E. (2001). Kinetics of the photoreduction of bis(2,4-pentanedionato)copper(II) in chloroform. *Inorganica Chimica Acta*, 321, 1-4.

doi:[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00502-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00502-3)

Paul, S., & Kour Sodhi, R. (2018). An Overview of Metal Acetylacetonates: Developing Areas/Routes to New Materials and Applications in Organic Syntheses. *Catalysis Surveys from Asia*, 22, 31-62. doi:<https://doi.org/10.1007/s10563-017-9239-9>

Phan, S. L., Cendak, K. J., & Hoggard, P. E. (2001). A kinetic study of the photolysis of tris(2,4-pentanedionato)cobalt(III) and bis(2,4-pentanedionato)cobalt(II) in chloroform. *Inorganic Reaction Mechanisms*, 3, 137-146 . Recuperado el 19 de Septiembre de 2023

Prabowo, N., Paristiowati, M., Irwanto, Afrizal, & Yusmaniar. (4 de octubre de 2023).

ChemDuino-Calorimetry to determine the enthalpy change of neutralization of an acid-base reaction: Making a familiar experiment "greener". *AIP Conference Proceedings*,

2958(1). doi:<https://doi.org/10.1063/5.0175294>

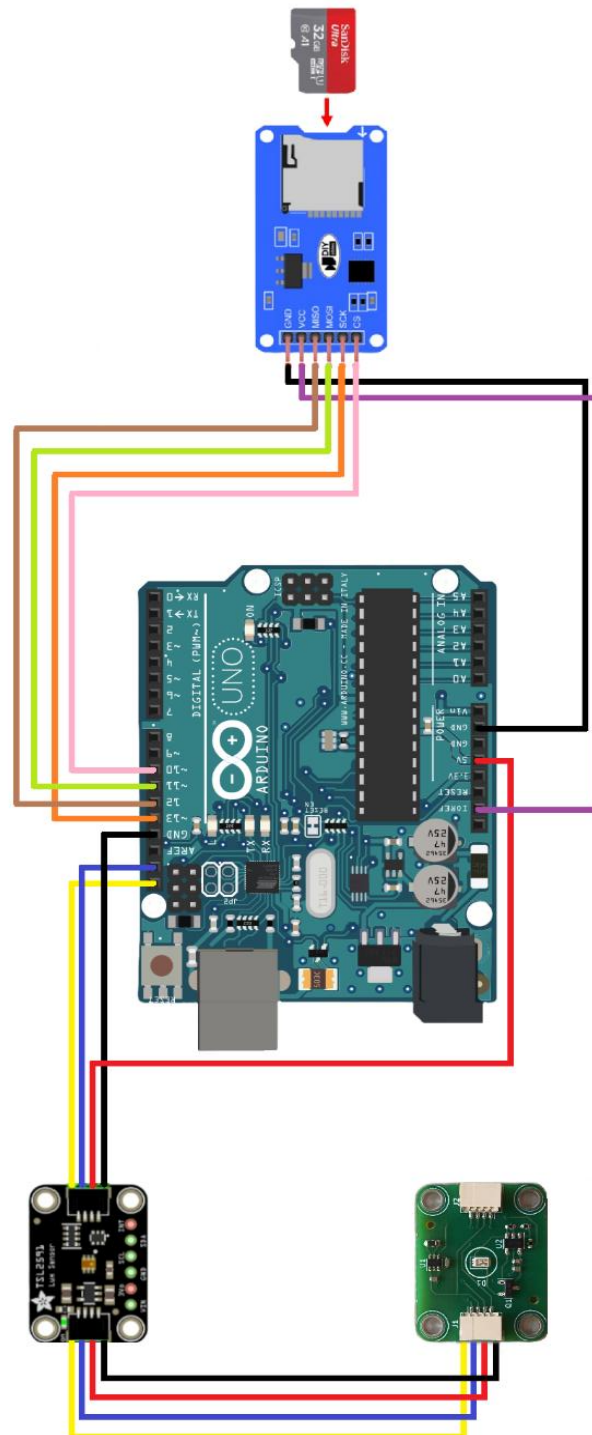
- Santos, G. F., & Reis, F. B. (1 de 4 de 2021). Automated analytical procedure using multicommutated flow analysis and organic solvent extraction controlled by an Arduino Due board for photometric determination of zinc in water. *Microchemical Journal*, *163*, 105918. doi:<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105918>
- Schubert, F. (2018). *Light-Emitting Diodes* (Tercera ed.). (E. F. Schubert, Ed.) Troy, New York, Estados Unidos. Recuperado el 2 de Noviembre de 2023
- Schwartz, L., & Gelb, R. (Septiembre de 1978). Alternative Method of Analyzing First-Order Kinetic Data. *Analytical Chemistry*, *50*(11), 1593-1594. doi:<https://doi.org/10.1021/ac50033a055>
- Sekine, T., Honda, H., Kokiso, M., & Tosaka, T. (1979). Rate of Ligand Exchange of Tris(acetylacetonato)iron(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone in Organic Solvents. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *52*(2), 1046–1050. doi:<https://doi.org/10.1246/bcsj.52.1046>
- Shrestha, Y. K., & Shrestha, S. K. (2023). Fundamentals of Colorimetry. IntechOpen. doi:<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.112344>
- Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2018). *Principios de Análisis Instrumental* (Sexta ed.). Cengage Learning. Recuperado el 2 de Noviembre de 2023
- Stanford Advanced Materials. (s.f.). Recuperado el 7 de Septiembre de 2023, de Stanford Advanced Materials: <https://www.samaterials.com/iron-iii-acetylacetonate.html>

- Tatsuya, S., Hiroshi, H., Masakazu, K., & Teruyuki, T. (1979). Rate of Ligand Exchange of Tris(acetylacetonato)iron(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone in Organic Solvents. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *52*, 1046. doi:<https://doi.org/10.1246/bcsj.52.1046>
- Von Hoene, J., Charles, R., & Hickam, W. (1958). Thermal Decomposition of Metal Acetylacetonates: Mass Spectrometer Studies. *The Journal of Physical Chemistry*, *62*(9), 1098 - 1101. doi:<https://doi.org/10.1021/j150567a019>
- Wulfsberg, G. (2000). *Inorganic Chemistry*. University Science Books. Recuperado el 20 de Septiembre de 2023
- Yang, C., Ma, X., Li, X., Pan, Z., Zhang, W., & Yang, Z. (Febrero de 2024). Determination of Solubility and Thermodynamic Analysis of Iron(III)  $\beta$ -Diketonate Compounds in Pure Solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *69*(3), 1399–1410. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00675>
- Yin, R., Blatchley, E. R., & Shang, C. (2020). UV Photolysis of Mono- and Dichloramine Using UV-LEDs as Radiation Sources: Photodecay Rates and Radical Concentrations. *Environmental Science & Technology*, *54*, 8420-8429. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01639>
- Zinato, E., Riccieri, P., & Sheridan, P. (1979). Photochemical and Thermal Reactions of Tris (acetylacetonato) chromium (III) in Water-Ethanol Solution. *Inorganic Chemistry*, *18*(3), 720–724. doi:<https://doi.org/10.1021/ic50193a038>

## Apéndices

### Apéndice A

#### *Diagrama del equipo*



**Apéndice B***Sistema de conexiones Arduino*

Componente	Conector	PIN Arduino
Sensor LTR 330	SCL	SCL
	SDA	SDA
	VCC	5V
	GND	GND
	GND	GND
Led	Stemma QT	-
	GND	GND
MicroSD	VCC	5V
	MISO	12
	MOSI	11
	SCK	13
	CS	10

**Apéndice C***Código de programación Arduino*

```
#include <SPI.h>
#include <SD.h>
File myFile;
int blue = 0;
#include "Adafruit_LTR329_LTR303.h"
const int bpin = 2;
Adafruit_LTR329 ltr = Adafruit_LTR329();
void setup() {
  Serial.begin(115200);
  Serial.println("Device Started");
  Serial.println("-----");
  Serial.println("Running LTR!");
  Serial.println("-----");
  pinMode(bpin, OUTPUT);
  while (!Serial) {
    ; // wait for serial port to connect. Needed for native USB port only
  }
  Serial.print("Initializing SD card");
  if (!SD.begin(chipSelect)) {
    Serial.println("Card failed, or not present");
    // don't do anything more:
    return;
  }
  myFile = SD.open("data.txt", FILE_WRITE);
  Serial.println("card initialized.");
  Serial.begin(115200);
  Serial.println("Adafruit LTR-329 advanced test");
  if (!ltr.begin()) {
```

```
        Serial.println("Couldn't find LTR sensor!");
        while (1) delay(10);
    }
    Serial.println("Found LTR sensor!");

    ltr.setGain(LTR3XX_GAIN_1);
    Serial.print("Gain : "); myFile.print("#Gain: ");
    switch (ltr.getGain()) {
        case LTR3XX_GAIN_1: Serial.println(1); myFile.println(1);break;
        case LTR3XX_GAIN_2: Serial.println(2); break;
        case LTR3XX_GAIN_4: Serial.println(4); break;
        case LTR3XX_GAIN_8: Serial.println(8); break;
        case LTR3XX_GAIN_48: Serial.println(48); break;
        case LTR3XX_GAIN_96: Serial.println(96); break;
    }

    ltr.setIntegrationTime(LTR3XX_INTEGTIME_100);
    Serial.print("Integration Time (ms): "); myFile.print("#Integration Time (ms): ");
    switch (ltr.getIntegrationTime()) {
        case LTR3XX_INTEGTIME_50: Serial.println(50); break;
        case LTR3XX_INTEGTIME_100: Serial.println(100); myFile.println(100);
break;
        case LTR3XX_INTEGTIME_150: Serial.println(150); break;
        case LTR3XX_INTEGTIME_200: Serial.println(200); break;
        case LTR3XX_INTEGTIME_250: Serial.println(250); break;
        case LTR3XX_INTEGTIME_300: Serial.println(300); break;
        case LTR3XX_INTEGTIME_350: Serial.println(350); break;
        case LTR3XX_INTEGTIME_400: Serial.println(400); break;
    }

    ltr.setMeasurementRate(LTR3XX_MEASRATE_2000);
```

```
Serial.print("Measurement Rate (ms): "); myFile.print("#Measurement Rate (ms): ");
switch (ltr.getMeasurementRate()) {
    case LTR3XX_MEASRATE_50: Serial.println(50); break;
    case LTR3XX_MEASRATE_100: Serial.println(100); break;
    case LTR3XX_MEASRATE_200: Serial.println(200); break;
    case LTR3XX_MEASRATE_500: Serial.println(500); break;
    case LTR3XX_MEASRATE_1000: Serial.println(1000); break;
    case LTR3XX_MEASRATE_2000: Serial.println(2000); myFile.println(2000);
break;
    }
myFile.println("# Time/s  Blue");
myFile.close();
}
void myread(void) {
    uint16_t vir, ir;
    myFile = SD.open("data.txt", FILE_WRITE);
digitalWrite(bpin, HIGH);
    delay(5000);
    ltr.readBothChannels(vir, ir);
    blue = vir-ir;
    if (SD.begin(chipSelect)){
        if (myFile) {
            myFile.print(millis()/1000); Serial.print(millis()/1000); Serial.print(" ");
            myFile.print(" "); myFile.println(blue); Serial.println(blue);
        } else {
            Serial.println("Error opening data.txt");
        }
    }
digitalWrite(bpin, LOW);
    delay(100);
    myFile.close();
```

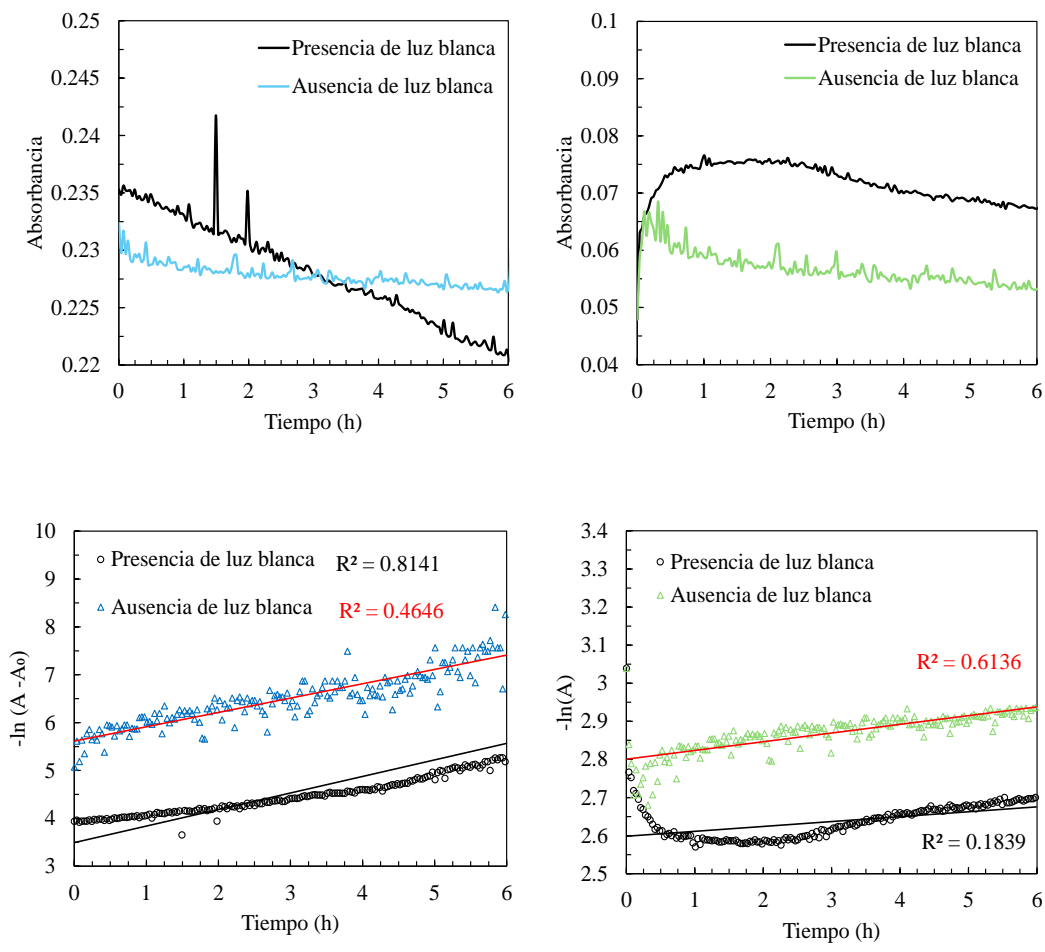
```

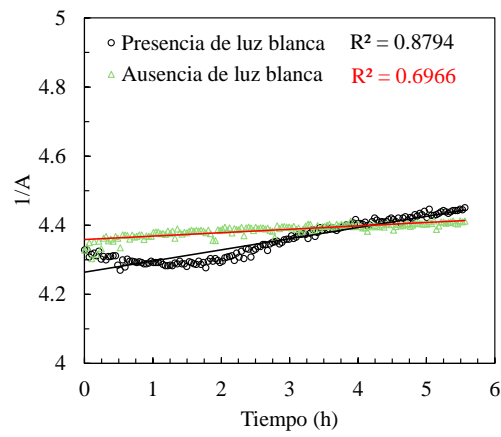
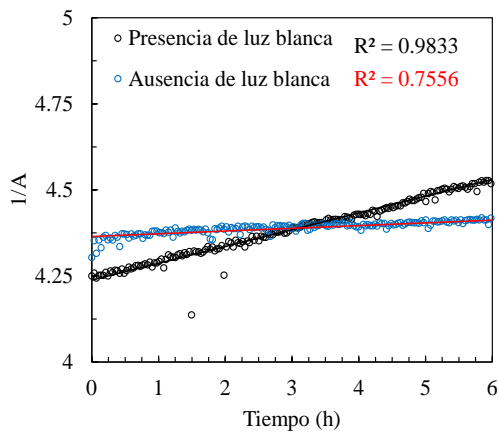
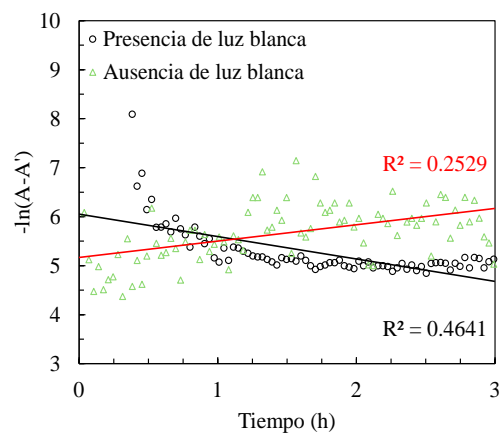
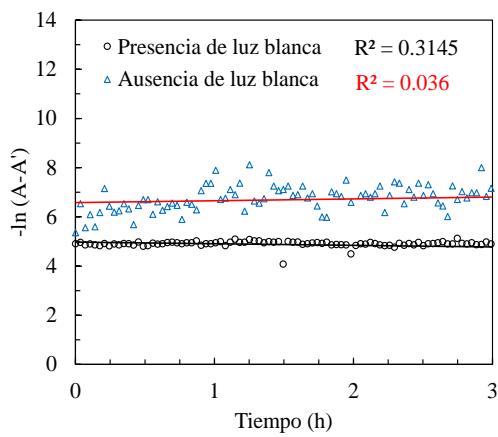
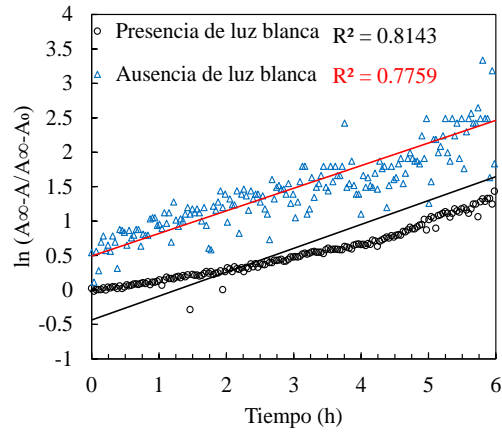
}

void loop() {
    myread();
    delay(120000);
}
    
```

**Apéndice D**

*Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución de etanol monitoreada a  $\lambda_{obs} = 415$  (izquierda) y  $\lambda_{obs} = 520$  nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca*

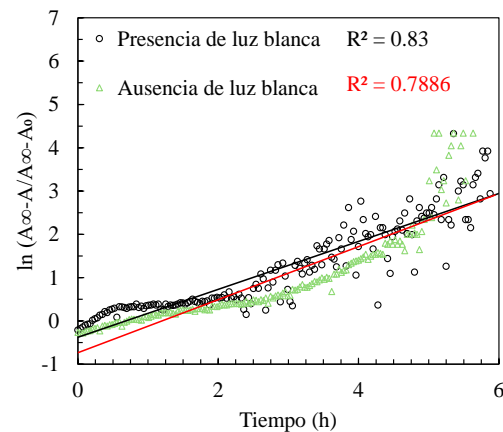
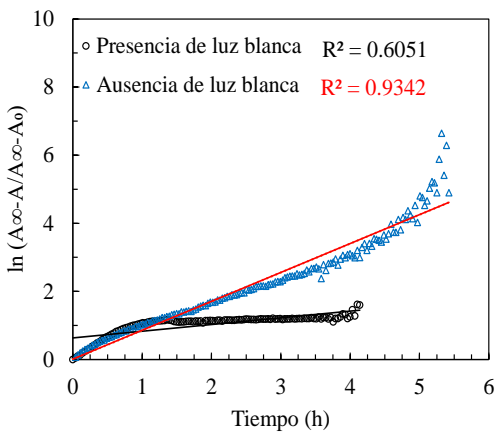
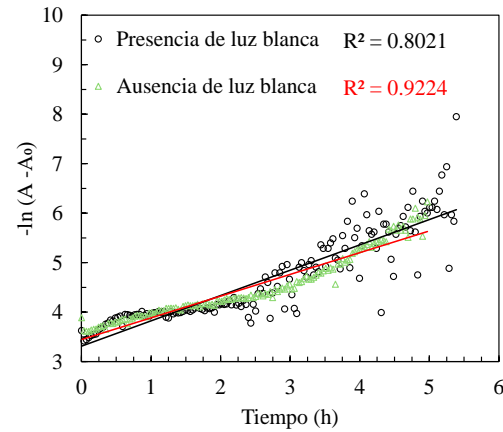
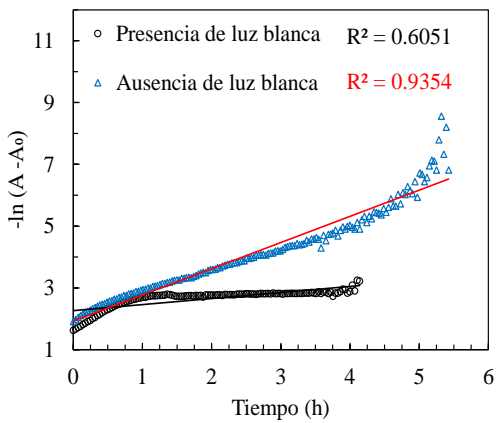
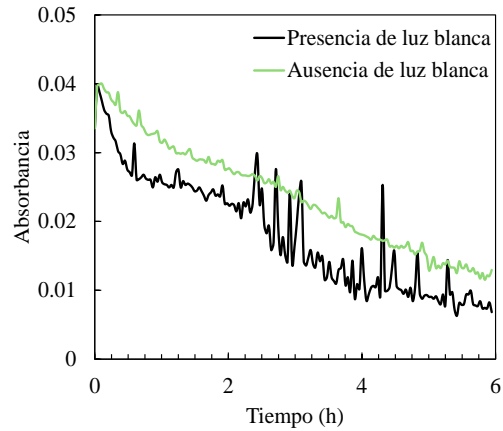
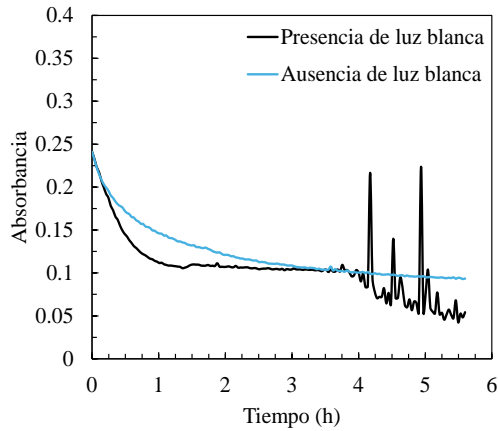


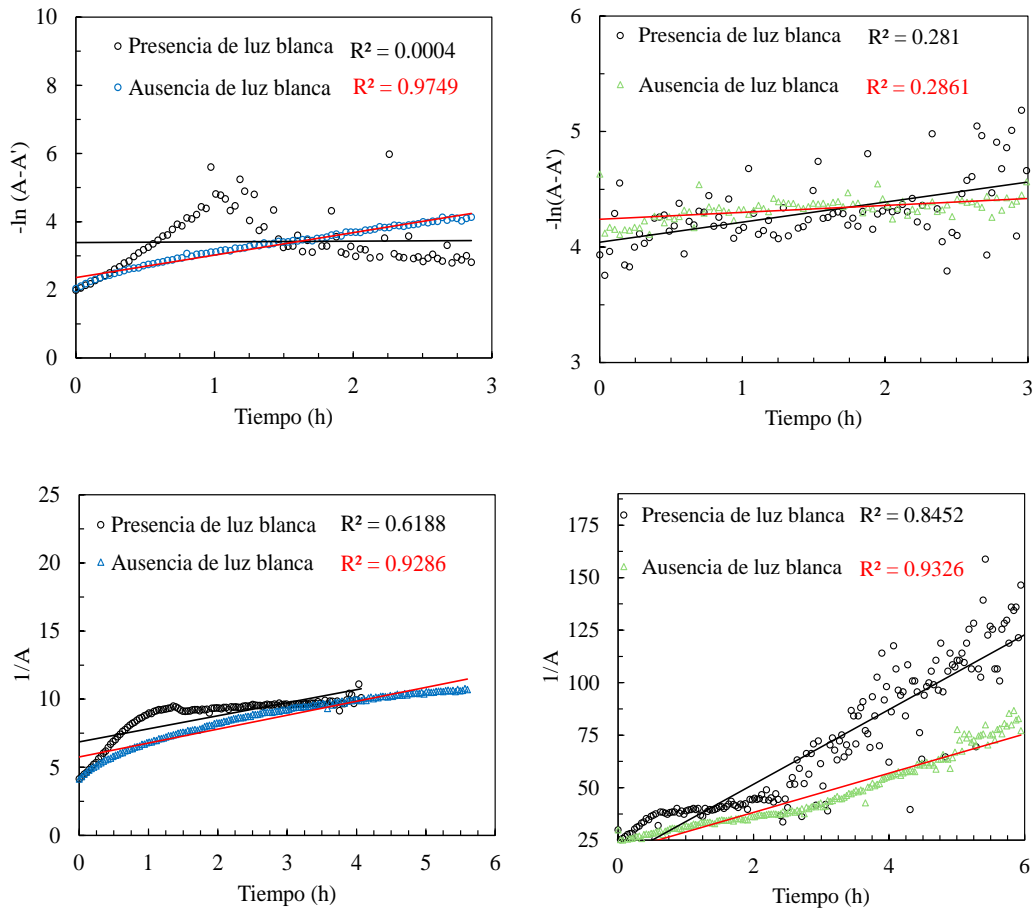


**Apéndice E**

*Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución 3:1 etanol/agua monitoreada a*

*$\lambda_{obs} = 415$  (izquierda) y  $\lambda_{obs} = 520$  nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca*

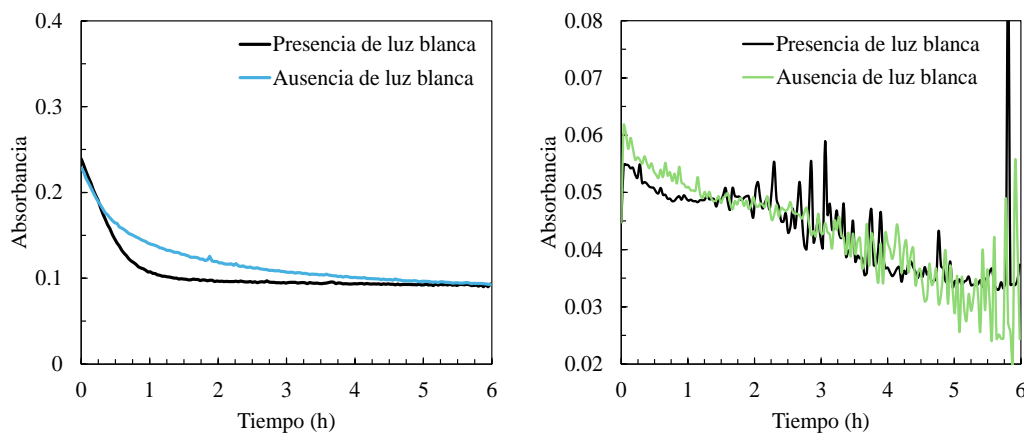


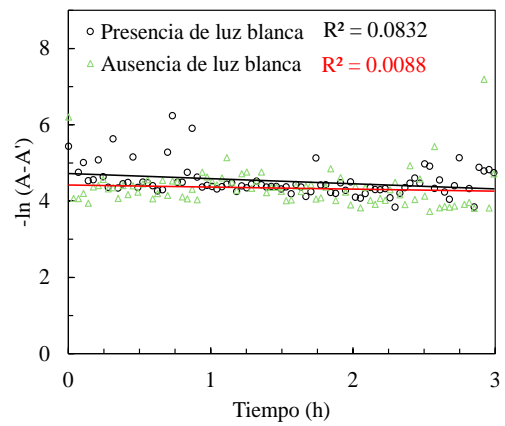
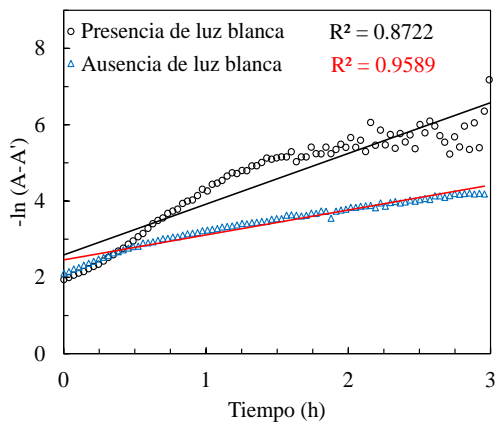
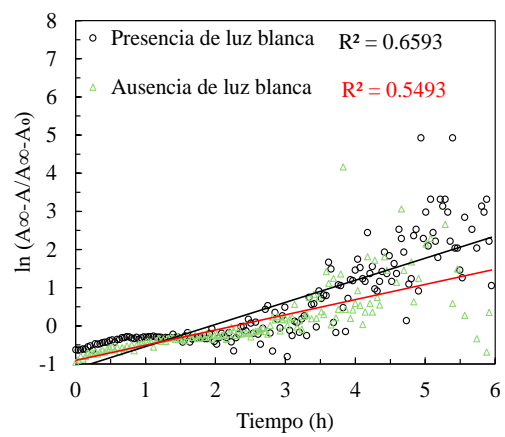
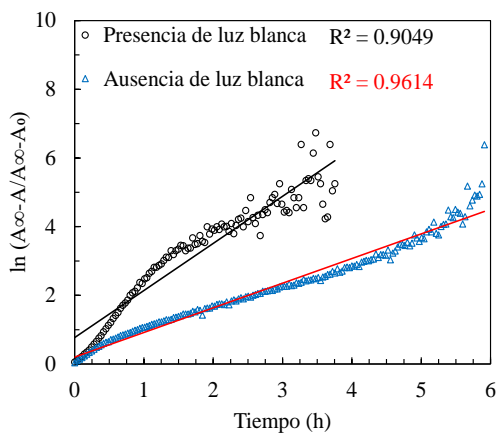
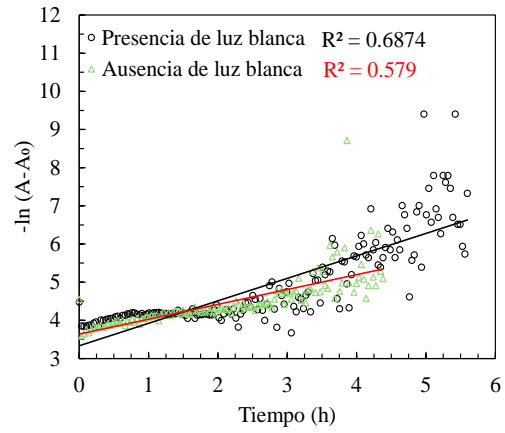
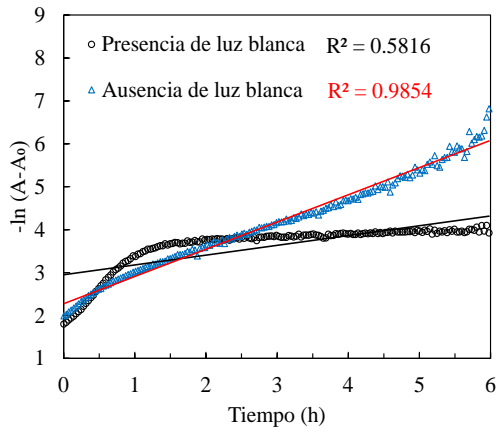


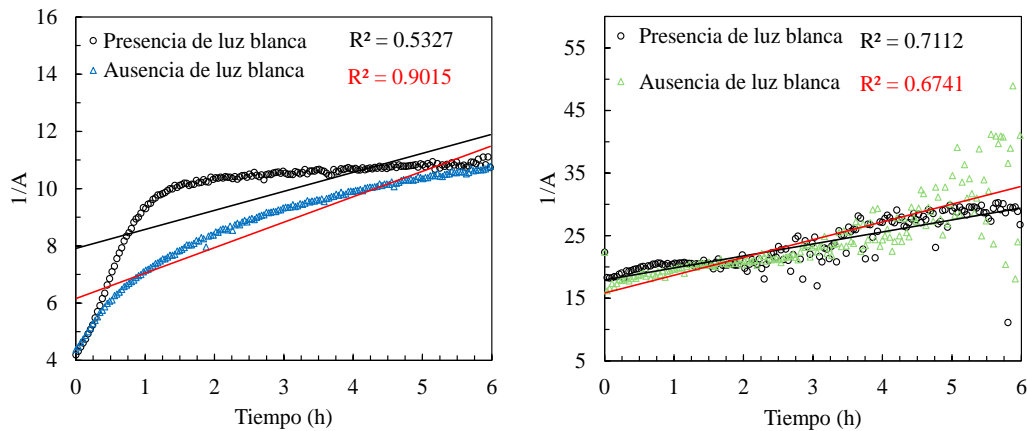
**Apéndice F**

*Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución 2:1 etanol/agua monitoreada a*

*$\lambda_{obs} = 415$  (izquierda) y  $\lambda_{obs} = 520$  nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca*



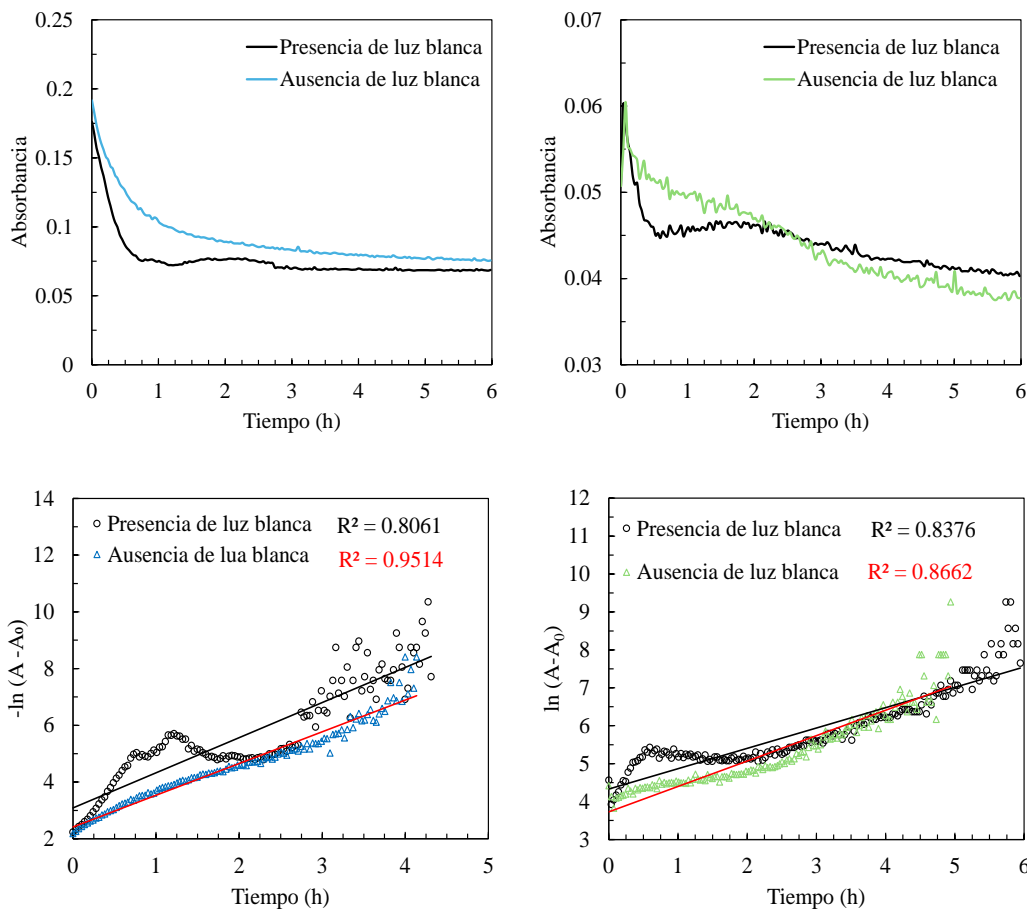


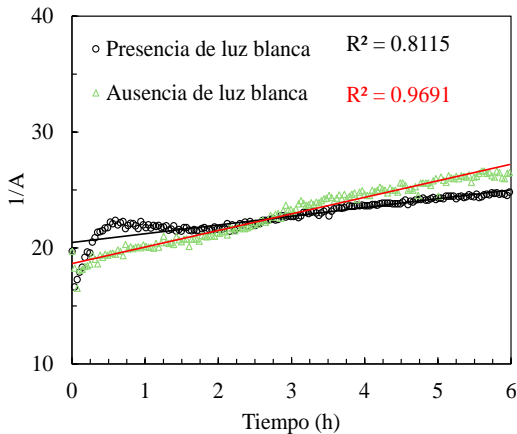
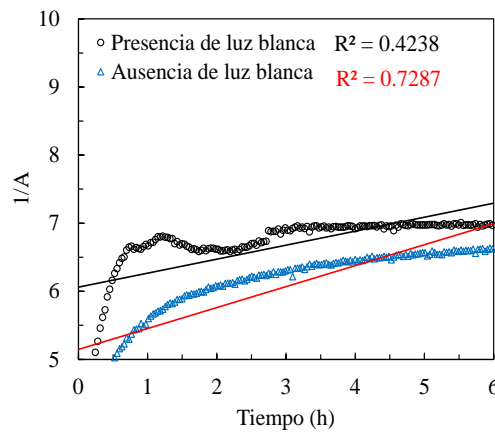
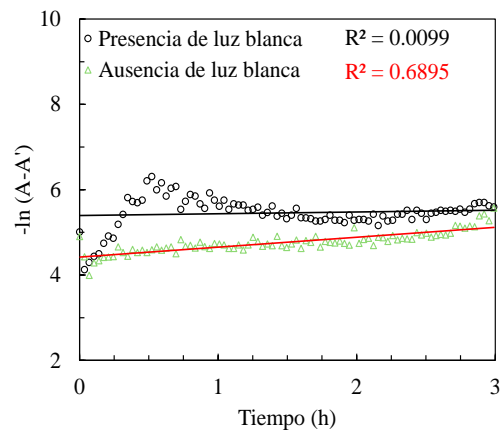
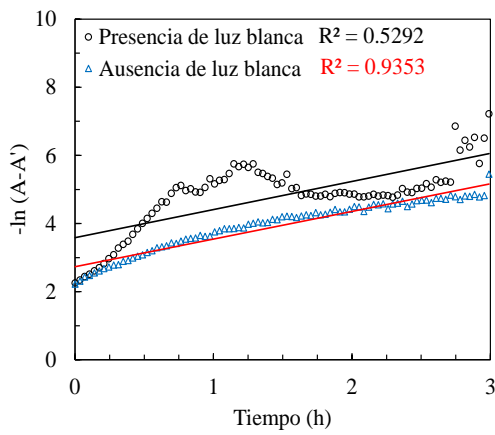
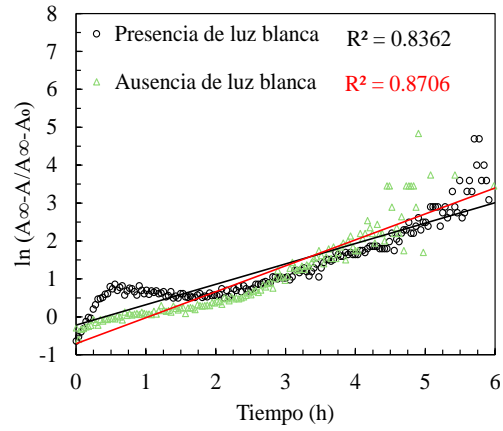
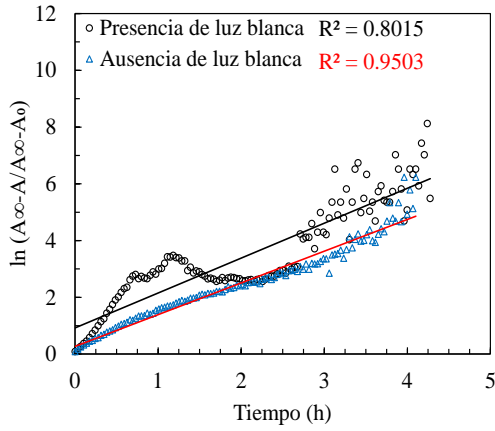


**Apéndice G**

*Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución 1:2 etanol/agua monitoreada a*

*$\lambda_{obs} = 415$  (izquierda) y  $\lambda_{obs} = 520$  nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca*

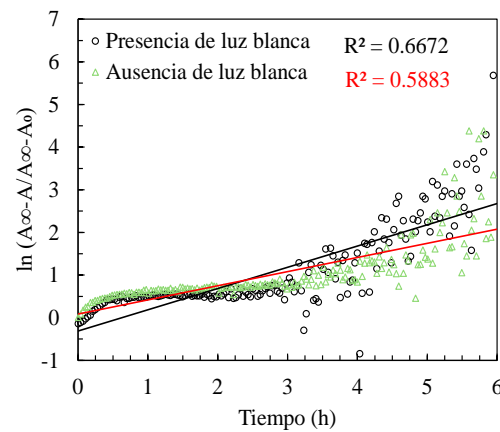
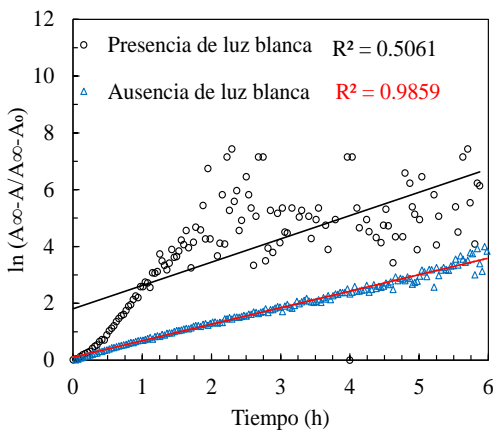
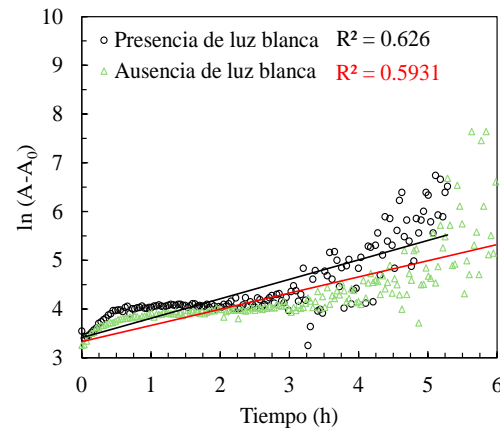
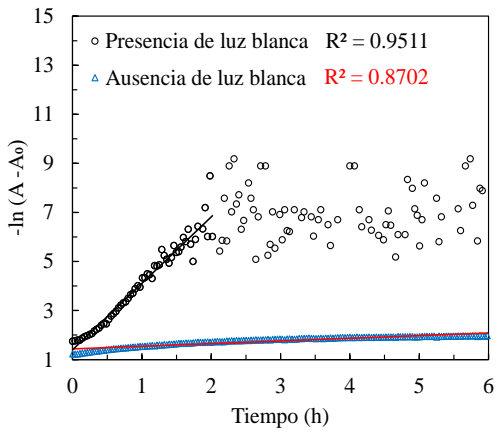
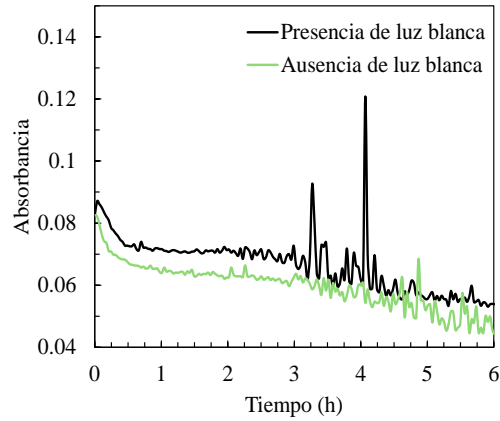
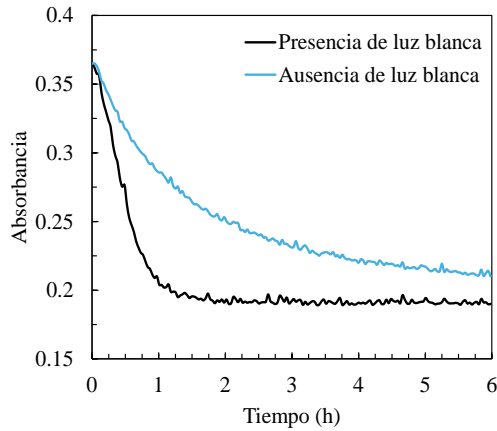


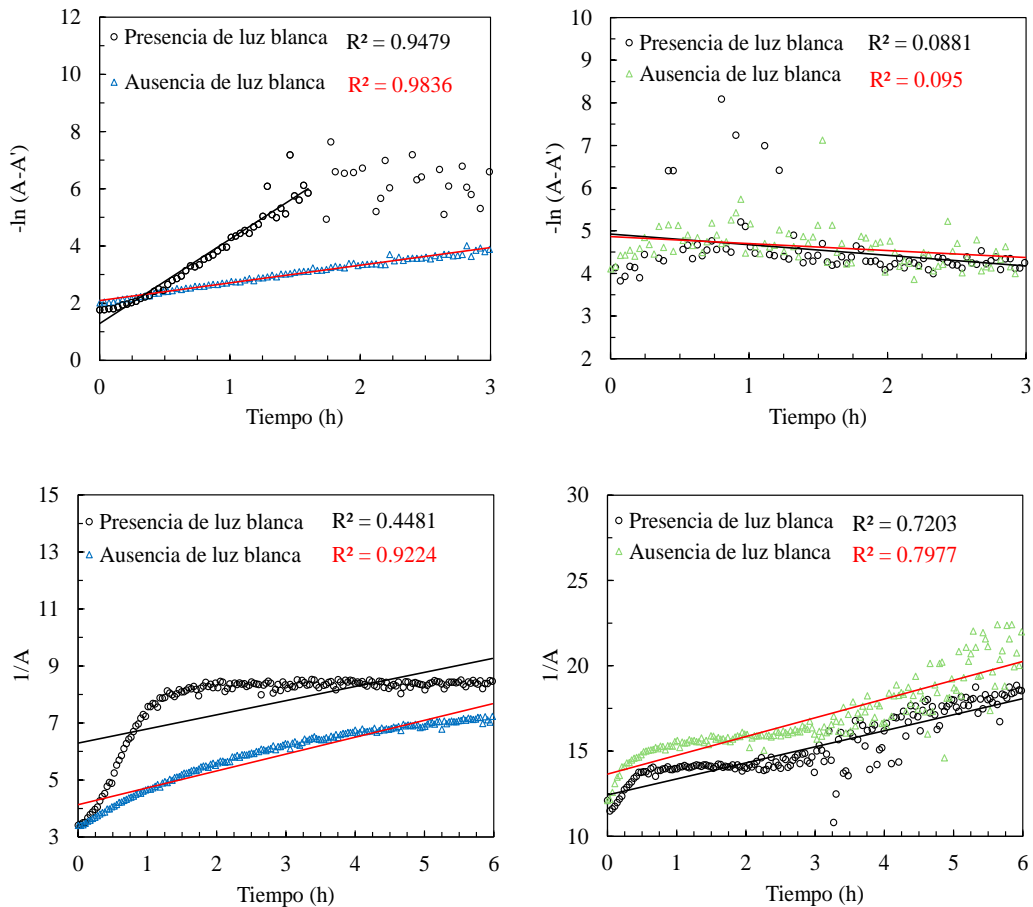


**Apéndice H**

*Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución 1:3 etanol/agua monitoreada a*

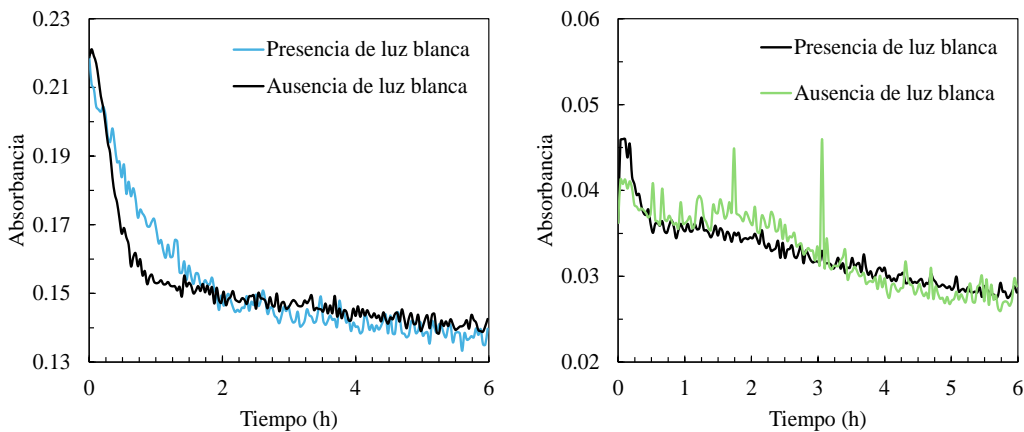
*$\lambda_{obs} = 415$  (izquierda) y  $\lambda_{obs} = 520$  nm (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca*

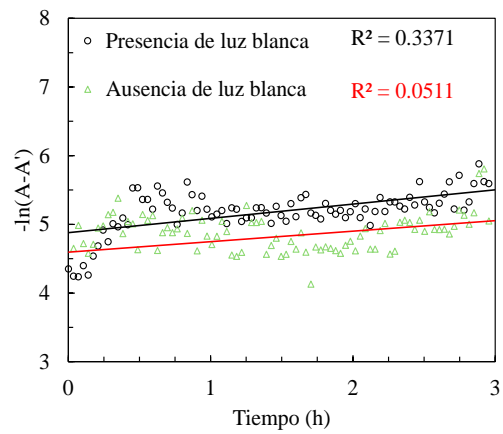
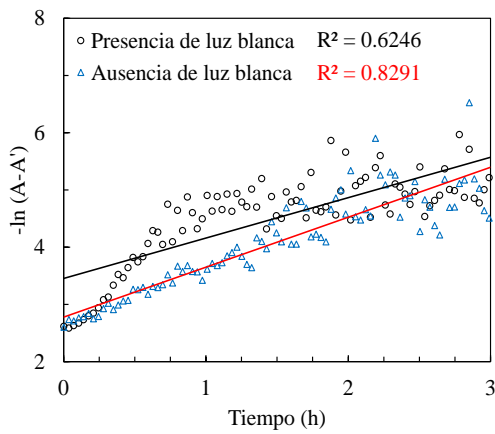
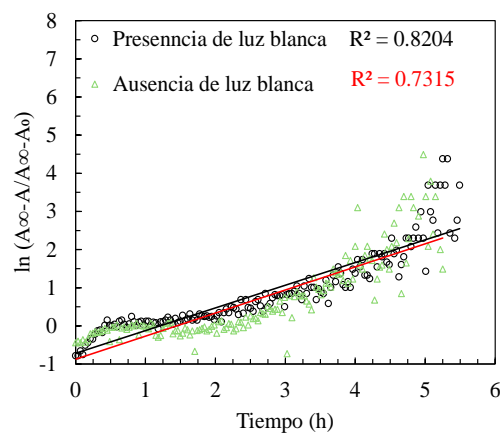
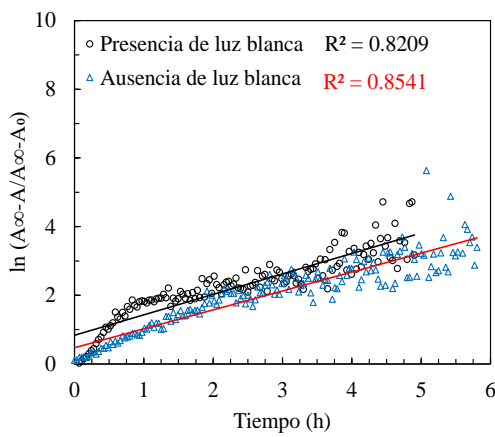
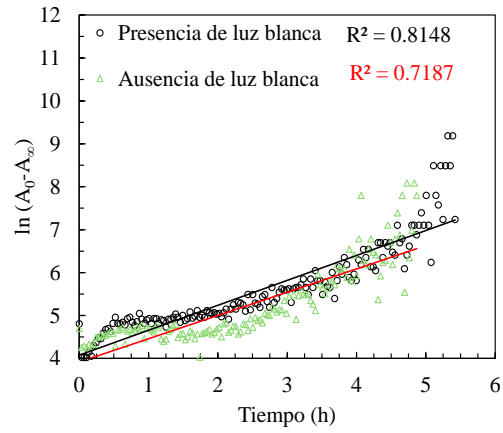
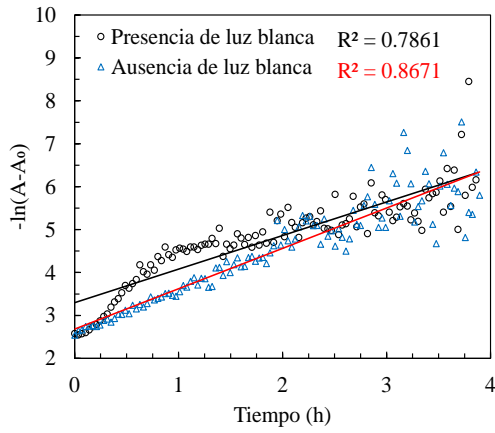


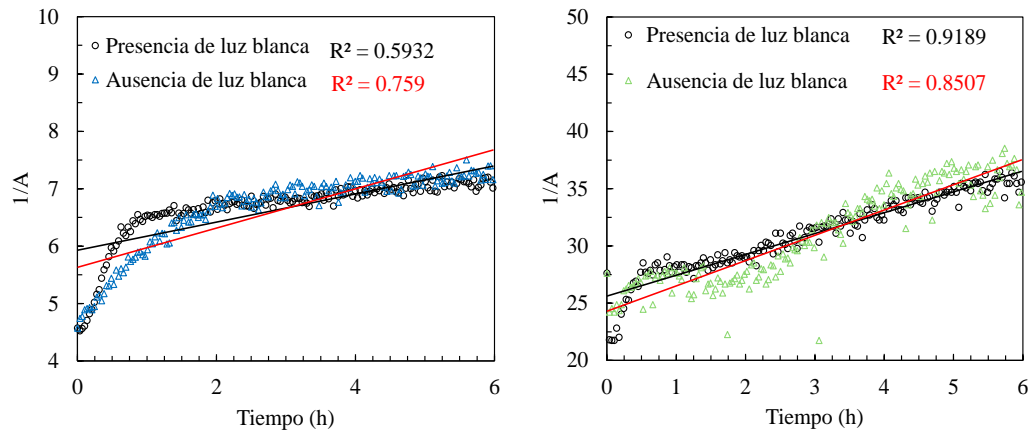


**Apéndice I**

*Resultados de las regresiones lineales aplicadas a la solución agua monitoreada a  $\lambda_{\text{obs}} = 415$  (izquierda) y  $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$  (derecha) en ausencia y presencia de luz blanca*







### Apéndice J

*Producto obtenido después del proceso de fotólisis*

