

SINTESIS DE DERIVADO α -CIANOFENILENVINILENO EN SOPORTE DE TiO₂ COMO
FOTOCATALIZADOR HETEROGENEO EN LA DEGRADACIÓN DE INDIGO CARMIN

CARLOS FELIPE MARTÍNEZ MARTÍNEZ

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Directora:

Prof. MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ.

Codirector:

Prof. CÉSAR AUGUSTO SIERRA ÁVILA.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA, SANTANDER.

2023

Agradecimientos

A mi círculo familiar: Mi papá y mamá Antón y Alexandra por su cariño, amor, comprensión y permitirme la oportunidad de una buena educación para mi formación académica y social lejos de casa. Mi hermano David que a pesar de ser polos opuestos y ser el hermano pequeño... apoyarme y quererme en todos los momentos. A mis abuelos Jorge y Lida los cuales han estado siempre para mí cuidándome y dándome consejos de vida. Mi perrita Maca por liberar mis pensamientos o días malos acariciándola y jugando con ella. Agradezco a mis tutores en la parte experimental y escrita los profesores César Sierra y Nelson Castellanos, por su paciencia y conocimiento brindado para la elaboración del proyecto y lo más importante... el acompañamiento, la guía en el camino de la vida y el aprendizaje. También a mis compañeros de trabajo y amigos Marlon y Mauricio que me abastecieron de conocimiento y recursos didácticos para el proyecto de grado.

A mis amigos que hice estando en la estancia de investigación en la UNAL Juanfe, Paola, Jazmín, Johanna, Valentina, Johan, Manuel, Kenyi, Jeimy. Mis parceras Angie Daniela y Andrea (Segunda madre) que siempre me sacaban unas risas de ánimo después de estar horas y horas trabajando en una reacción que posiblemente iba a salir mal... Néstor mi segundo padre por toda la ayuda y por sus ocurrencias y comentarios tan particulares. A Maria Paula, mi gato de terapia que me dio ese último impulso para culminar con éxito la investigación, a su mamá y su hermano por hacer más amena la estancia en Bogotá y su perro Draco que sacábamos a menudo finalizada la jornada diaria para relajarnos. Mi primera familia en Bogotá Sandra, Daniel y su hija Sofía por su compañía y hacerme sentir feliz conociendo la ciudad.

Tabla de contenido

Introducción	11
1 Objetivos.....	15
a. Objetivo general	15
b. Objetivos específicos.....	15
2 Marco teórico	16
2.1 Fotocatálisis para semiconductores orgánicos	16
2.2 Sistemas FV como fotocatalizadores orgánicos.....	18
2.3 FV y OFV soportados en TiO ₂	20
2.4 Sistemas α -CNFVs.....	24
2.5 Síntesis de OFV y PFV	25
2.6 Fotocatálisis heterogénea y degradación fotocatalítica de contaminantes	26
3 Antecedentes sobre la fotocatálisis con sistemas nanoestructurados.....	29
4 Metodología	30
4.1 Materiales	30
4.1.1 Reactivos.....	30
4.1.2 Equipos	31
4.2 Síntesis de α -CNFV.....	31
4.2.1 Síntesis de 1,4-fenildimetanol.....	32

4.2.2	Síntesis de 1,4-bis(bromometil)benceno.....	32
4.2.3	Síntesis de 2,2'-(1,4-fenil) diacetnitrilo	33
4.2.4	Síntesis de α -CNFV-COOME por condensación de Knoevenagel	34
4.2.5	Hidrólisis básica para la obtención de α -CNFV	34
4.3	Anclaje de α -CNFV a soportes inorgánicos TiO ₂ P25 y TiO ₂ NT	35
4.3.1	Obtención de los nanotubos de TiO ₂	35
4.3.2	Anclaje químico de α -CNFV/TiO ₂ P25 y α -CNFV/TiO ₂ NT	36
4.4	Evaluación fotocatalítica del derivado α -CNFV, anclajes y soportes inorgánicos	37
5	Resultados y discusión.....	38
5.1	Caracterización estructural de los anclajes α -CNFV/TiO ₂ NT y α -CNFV/TiO ₂ P25.....	38
5.2	Caracterización optoelectrónica del anclaje α -CNFV/TiO ₂ NT.....	45
5.3	Evaluación de la degradación del IC usando el sistema α -CNFV/TiO ₂ , con especial interés en la fotoestabilidad del sistema y su reusabilidad.....	47
6	Conclusiones.....	53
	Bibliografía	55
	Anexos	64

Lista de figuras

Figura 1. Espectros FTIR (disco KBr) de α -CNFV, α -CNFV/TiO ₂ NT y α -CNFV/TiO ₂ P25 (líneas continuas) y TiO ₂ NT y TiO ₂ P25 (líneas discontinuas), indicando una coordinación monodentada con el Ti.	39
Figura 2. Espectros comparativos Raman de α -CNFV para a) α -CNFV/TiO ₂ NT y TiO ₂ NT y b) α -CNFV/TiO ₂ P25 y TiO ₂ P25.	40
Figura 3. Difractograma de TiO ₂ P25, TiO ₂ NT y α -CNFV/TiO ₂ NT.	41
Figura 4. Perfiles TGA de a) α -CNFV/TiO ₂ NT y TiO ₂ NT y b) α -CNFV/TiO ₂ P25 y TiO ₂ P25 y c) α -CNFV/COOMe y α -CNFV.	43
Figura 5. Micrografías SEM de a) α -CNFV, b) TiO ₂ P25 y c) α -CNFV/TiO ₂ P25.	44
Figura 6. Micrografías SEM de a) α -CNFV, b) TiO ₂ NT y c) α -CNFV/TiO ₂ NT.	44
Figura 7. Micrografía SEM ampliadas de TiO ₂ NT y α -CNFV/TiO ₂ NT.	44
Figura 8. Reflectancia difusa de TiO ₂ NT, α -CNFV-COOMe, α -CNFV y α -CNFV/TiO ₂ NT.	45
Figura 9. Función de Kubelka-Munk de TiO ₂ NT, α -CNFV-COOMe, α -CNFV y α -CNFV/TiO ₂ NT.	46
Figura 10. Perfil de degradación con fuente LED UVA-Vis.	47
Figura 11. Perfil de degradación con fuente LED UVA-Vis.	48
Figura 12. Degradación de la solución IC empleando α -CNFV/TiO ₂ P25 como fotocatalizador en luz blanca e Imágenes fotográficas de las soluciones de IC durante los 35 minutos del proceso fotocatalítico.	49
Figura 13. Ciclos de reúso para α -CNFV/TiO ₂ P25, α -CNFV/TiO ₂ P25 (adsorción física) y α -CNFV/TiO ₂ NT.	51

Lista de esquemas

Esquema 1. Esquema general del proceso fotocatalítico en la degradación del IC; donde VB es banda de valencia y CB es banda de conducción.	13
Esquema 2. Proceso de fotocátalisis en semiconductor orgánico. Donde π hace referencia al sistema conjugado, D es el grupo electrodonador y A es el grupo electroattractor.	17
Esquema 3. Diagrama de Jablonski de transiciones posibles excitación electrónica para especies de tipo PS e interacción con las ROS.....	18
Esquema 4. Degradación fotocatalítica del Naranja G por un fotocatalizador MEH-PFV	19
Esquema 5. Estructuras de sistemas Pol-1 (Arriba) y OFV-COOH (Abajo) en la degradación de contaminantes como el IC y 17β -Estradiol.....	20
Esquema 6. Degradación de IC usando OFV-COOH/TiO ₂ irradiado con luz visible. Espectros UV-vis de soluciones de IC después de ser irradiadas con luz visible en presencia de OFV-COOH/TiO ₂ como fotocatalizador, donde se aprecia la disminución en la banda de absorción debido a la destrucción de la estructura química del IC (Arriba). Imágenes fotográficas de las soluciones de IC durante los 8 minutos del proceso fotocatalítico.....	22
Esquema 7. Rutas comunes en la síntesis de FVs.....	25
Esquema 8. Síntesis de α -CNFV vía condensación de Knoevenagel.....	26
Esquema 9. Síntesis 1,4-fenildimetanol.....	32
Esquema 10. Síntesis 1,4-bis(bromometil)benceno.....	32
Esquema 11. Síntesis 2,2'-(1,4-fenil) diacetonitrilo.	33
Esquema 12. Síntesis de α -CNFV-COOMe.	34
Esquema 13. Síntesis de α -CNFV.....	34
Esquema 14. Síntesis de sistemas a) α -CNFV/TiO ₂ P25 y b) α -CNFV/TiO ₂ NT.	37

Esquema 15. Montaje experimental para fotocatalisis.38

Lista de tablas

Tabla 1. Vibraciones de carbonilo FTIR (disco KBr) para α -CNFV y fotocatalizadores preparados.	40
Tabla 2. Parámetros cinéticos determinados para los experimentos de fotodegradación de IC. ...	50

Resumen

Título: SINTESIS DE DERIVADO α -CIANOFENILENVINILENO EN SOPORTE DE TiO₂ COMO FOTOCATALIZADOR HETEROGENEO EN LA DEGRADACIÓN DE INDIGO CARMIN*

Autor: Carlos Felipe Martínez Martínez**

Palabras clave: α -Cianofenilenvinileno; nanotubos de TiO₂; Fotocatálisis heterogénea; Índigo Carmín.

Descripción: En este trabajo se sintetizó y caracterizó el ácido 4,4'-((1Z,1'Z)-1,4-fenilene bis(2-cianoeten-2,1-diyl)) dibenzoico (α -CNFV), el cual se inmovilizó químicamente sobre la superficie de TiO₂ P-25 como soporte comercial y también sobre nanotubos (NT) de TiO₂ previamente sintetizados. Los sistemas híbridos α -CNFV/TiO₂ P-25 y α -CNFV/TiO₂-NT fueron caracterizados por espectroscopía UV-Vis, infrarroja, Raman, termogravimetría, y XRD, y sus propiedades texturales fueron estudiadas empleando SEM. Adicionalmente, las propiedades optoelectrónicas como la emisión de luz fueron obtenidas por reflectancia difusa. La evaluación de su actividad como fotocatalizador heterogéneo se estudió en la degradación del contaminante Índigo Carmín (IC) empleando fotorreactores de luz UVA y luz visible bajo condiciones ambientales de presión y temperatura. Los resultados obtenidos permitieron observar que sistema libre α -CNFV degrada únicamente 33 % del contaminante al cabo de 60 minutos de exposición, mientras que los sistemas anclados α -CNFV/TiO₂ P-25 y α -CNFV/TiO₂-NT alcanzan incluso; en menos tiempo, un 90 y 89 % de degradación, respectivamente. Por último, se estudió la estabilidad del sistema α -CNFV/TiO₂-NT en reacciones de reuso, demostrando que el sistema puede ser reutilizado durante 4 ciclos de reacción con una disminución del porcentaje de degradación del 23 %.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directores: Marianny Yajaira, César Sierra.

Abstract

Title: SYNTHESIS OF α -CYANOPHENYLEVINYLENE DERIVATIVE ON TiO₂ SUPPORT AS A HETEROGENEOUS PHOTOCATALYST IN THE DEGRADATION OF INDIGO CARMIN^{*}

Author: Carlos Felipe Martínez Martínez^{**}

Keywords: α -Cyanophenylenevinylene; TiO₂ nanotubes; Heterogeneous photocatalysis; Carmine Indigo.

Description: In this work, 4,4'-((1Z,1'Z)-1,4-phenylene bis(2-cyanoethene-2,1-diyl)) dibenzoic acid (α -CNFV) was synthesized and characterized. Also was chemically immobilized on the surface of TiO₂ P-25 as a commercial support and also on previously synthesized TiO₂ nanotubes (NTs). The α -CNFV/TiO₂ P-25 and α -CNFV/TiO₂-NT hybrid systems were characterized by UV-Vis, infrared, Raman, thermogravimetry, and XRD spectroscopy, and their textural properties were studied using SEM. Additionally, optoelectronic properties such as light emission were obtained by diffuse reflectance. The evaluation of its activity as a heterogeneous photocatalyst was studied in the degradation of the dye Indigo Carmine (IC) using UVA and visible light photoreactors under ambient conditions of pressure and temperature. The results obtained allowed us to observe that the free α -CNFV system degrades only 33% of the contaminant after 60 minutes of exposure, while the anchored α -CNFV/TiO₂ P-25 and α -CNFV/TiO₂-NT systems even reach; in less time, 90 and 89% degradation, respectively. Finally, the stability of α -CNFV/TiO₂-NT system in reuse reactions was studied, demonstrating that the system can be reused during 4 reaction cycles with a decrease in the degradation percentage of 23%.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directores: Marianny Yajaira, César Sierra.

Introducción

Durante muchos años, los colorantes o tintes han sido empleados en gran cantidad por la industria mundial para producción de textiles, papel, alimentos, cueros, y electrónica.^{1,2} Desafortunadamente, el tratamiento inadecuado de estas sustancias en aguas residuales ha generado contaminación en las fuentes hídricas, lo cual se evidencia en la medición de parámetros propios del agua como la demanda química de oxígeno (COD), pH, color, salinidad, entre otros.³ Dentro de la familia de los colorantes industriales más usados en el mundo se encuentra el Índigo Carmín (IC), un colorante que requiere especial atención ya que: i. es altamente tóxico y cancerígeno; ii. puede causar hipertensión y problemas respiratorios en el ser humano; iii. presenta resistencia a la fotodegradación, así como a varios agentes oxidantes en ambientes acuosos; y iv. las plantas de tratamiento de aguas residuales presentan inconvenientes en su remoción o eliminación.

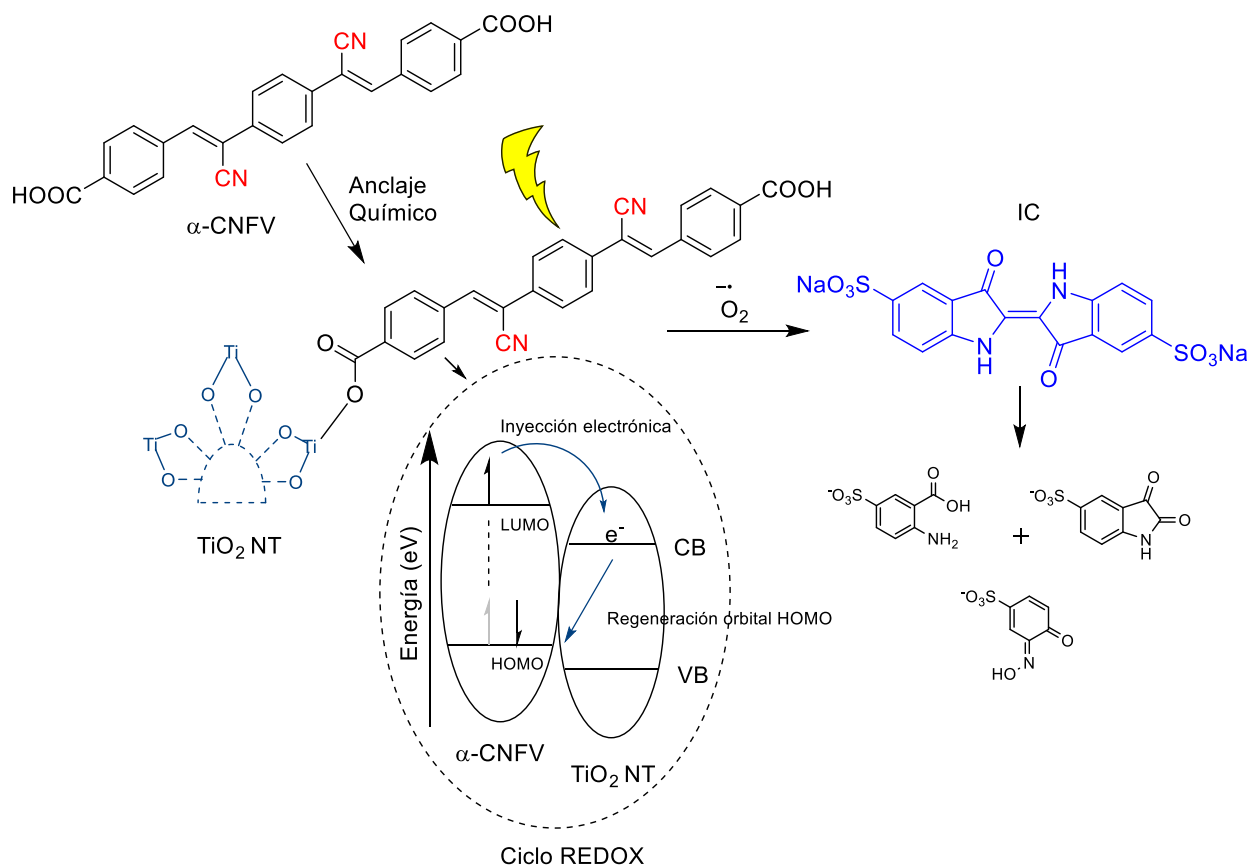
Esta ineficiencia de las tecnologías de remediación de aguas domésticas en la remoción de IC hace necesario usar tecnologías diferentes. Es aquí donde las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) toman protagonismo, ya que, gracias al uso de procesos redox, estas técnicas han mostrado ser eficientes en la eliminación de contaminantes orgánicos, como es el caso del IC. En las TAOs se producen especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) tales como los radicales hidroxilo (OH^*), superóxido (O_2^{*-}), sulfato (SO_4^{*-}), entre otros, especies que logran transformar estructuralmente los colorantes, muchas veces hasta su completa mineralización.⁴ Dentro de las TAOs, procesos fotoquímicos como la fotocatalisis, donde la fuente de radiación puede ser la luz solar, permiten reducir los costos operativos y aumentan la velocidad de degradación de los contaminantes.⁵ Por lo tanto, se han estudiado fotocatalizadores de naturaleza orgánica o inorgánica, cada uno de estos con ventajas y desventajas, siendo los fotocatalizadores

orgánicos compuestos capaces de absorber en el espectro de luz visible usando sistemas conjugados π de configuraciones definidas, entre los cuales se destacan los compuestos de unidad *trans*-fenilenvinileno (FV) como los poli-fenilenvinilenos (PFV) y los oligo-fenilenvinilenos (OFV). Familia de compuestos que ha mostrado muy buenos resultados fotocatalíticos en la degradación de colorantes tipo IC,⁶⁻⁹ pero donde el número de ciclos de reuso del fotocatalizador se ve drásticamente afectado, ya que las ROS formadas por el FV, además de atacar al contaminante o colorante que pretenden eliminar, también atacan al mismo FV. Lo cual lleva a que el fotocatalizador se vea afectado estructuralmente, debido al rompimiento de los enlaces vinílicos (*photobleaching*), perdiendo así su conjugación electrónica, lo que conlleva a perder su capacidad de absorber radiación en el rango UV-Vis, y por lo tanto perder toda su eficiencia como fotocatalizador.⁸

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en este trabajo se sintetizó un OFV con grupos nitrilo (CN) en los puentes vinílicos; el ácido 4,4'-((1Z,1'Z)-1,4-fenilenbis(2-cianoeteno-2,1-diil)) dibenzoico (α -CNFV). La presencia de este grupo electroatractor unido directamente al sistema π conjugado busca disminuir la densidad electrónica sobre los enlaces vinílicos, disminuyendo con ello su reactividad hacia el ataque de las ROS. Adicionalmente, y aprovechando que el α -CNFV tiene sustituyentes carboxilo en los anillos aromáticos externos, este OFV se anclara químicamente a dióxido de titanio (TiO₂). Esto con una doble intención; obtener el fotocatalizador sólido α -CNFV/TiO₂, con lo cual hacer catálisis heterogénea, buscando facilitar el proceso de reuso del mismo durante la degradación de IC, y para potenciar las propiedades optoelectrónicas del sistema fotocatalizador α -CNFV/TiO₂, gracias a que el TiO₂ puede suministrar los electrones necesarios para completar el ciclo redox del α -CNFV durante la fotocatalisis. Finalmente, y teniendo en cuenta la importancia del TiO₂ en el proceso fotocatalítico, en esta investigación también se estudió

el papel de la estructura cristalina del TiO_2 , comparando la fase cristalina anatasa del TiO_2 convencional y el TiO_2 en forma de nanotubos (TiO_2 NT) cuando actúan como soporte inorgánico del α -CNFV (**Esquema 1**).

Esquema 1. Esquema general del proceso fotocatalítico en la degradación del IC; donde VB es banda de valencia y CB es banda de conducción.



Por ende, se espera que la presencia de los grupos CN sobre el FV, y su anclaje a TiO_2 aumenten la fotoestabilidad y reuso del fotocatalizador α -CNFV/ TiO_2 , llevando al desarrollo de fotocatalizadores heterogéneos altamente eficientes en la degradación del IC usando luz solar como fuente de excitación energética, generando con ello productos no tóxicos para el medio ambiente usando novedosas tecnologías para la remediación de fuentes hídricas. Tecnología que

será muy atractiva para la degradación de otros tipos de colorantes usados especialmente por la industria textil colombiana, ya que el grupo de Macromoléculas de la UNAL trabaja en este propósito con empresas textiles de Medellín.

Los resultados de esta investigación fueron presentados en el XIX Congreso Colombiano de Química en la Universidad de los Andes con modalidad de Presentación Oral: “Heterogenización de α -cianofenilenvinileno en nanotubos de TiO_2 para la fotodegradación de Índigo Carmín con luz visible”. 2-6 de octubre del 2023 en Bogotá D.C. Colombia.

1 Objetivos

a. Objetivo general

- Sintetizar el derivado α -CNFV anclado a TiO_2 para aplicarlo como fotocatalizador heterogéneo en la degradación del IC en medio acuoso.

b. Objetivos específicos

- Caracterizar estructuralmente el derivado α -CNFV anclado a TiO_2 P25 y TiO_2 NT.
- Caracterizar optoelectrónicamente el derivado α -CNFV anclado a TiO_2 P25 y TiO_2 NT.
- Evaluar la degradación del IC usando el sistema α -CNFV/ TiO_2 , con especial interés en la fotoestabilidad del sistema y su reusabilidad.

2 Marco teórico

2.1 Fotocatálisis para semiconductores orgánicos

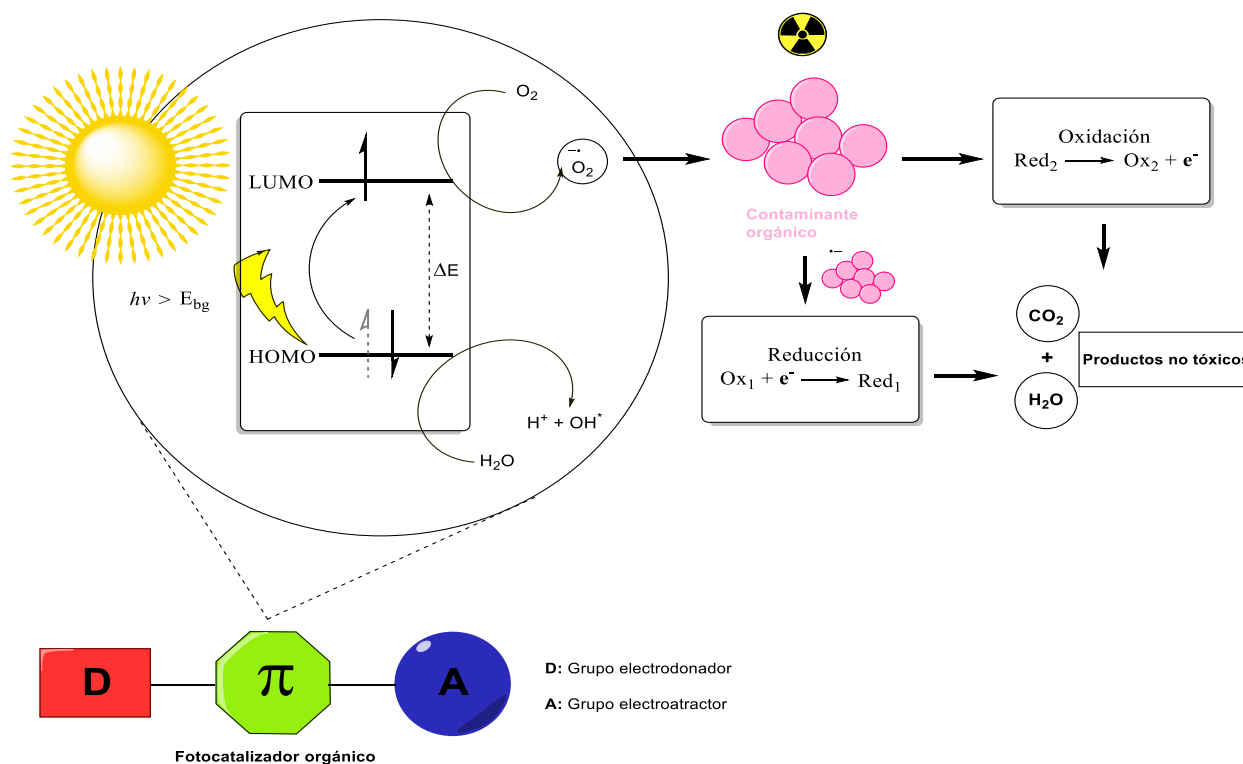
El estudio de la fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) en los sistemas π conjugados en un principio fue gracias a la formación de excitones singlete descrito en el modelo Hamiltoniano para una única transición electrónica.¹⁰ Un amplio conjunto de estos compuestos, también llamados cromóforos orgánicos, se ha estudiado debido a su potencial para la construcción de dispositivos económicos y eficientes como las celdas fotovoltaicas y los diodos emisores de luz.¹¹ Lo anterior señala que estos compuestos debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas, son promisoros para la fotocatálisis de contaminantes.

La fotocatálisis utiliza la radiación lumínica para formar pares electrón-hueco (excitones) en materiales orgánicos o inorgánicos, excitones que luego se pueden utilizar para llevar a cabo procesos de transferencia electrónica fotoinducida (PET). El principio de la fotocatálisis se rige bajo la posibilidad de la absorción de fotones y posterior transición electrónica desde estados basales (VB) a estados excitados (CB), produciendo indirectamente especies altamente reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), las cuales seguidamente pueden oxidar moléculas orgánicas de interés. Entre la VB y CB existe el *bandgap*, zona prohibida para la permanencia de un electrón, y cuya distancia entre bandas determina las características semiconductoras del material, propiedad que puede ser ajustada según la estructura del material orgánico o inorgánico.

En semiconductores orgánicos, aquellos con valores de *bandgap* apropiados, la absorción de un fotón produce un salto energético (ΔE) entre los orbitales HOMO y LUMO, posteriormente generando las ROS. Una vez estas especies radicalarias interactúen con el contaminante orgánico, pueden suceder 2 casos: El electrón sea aceptado por la especie química de interés para la

degradación, dando lugar al proceso de reducción en el orbital LUMO, o puede donarse un electrón propio para regenerar la multiplicidad en el orbital HOMO y dar paso al proceso de oxidación. Finalmente estas reacciones pueden llevar a la completa mineralización del contaminante (**Esquema 2**).¹²

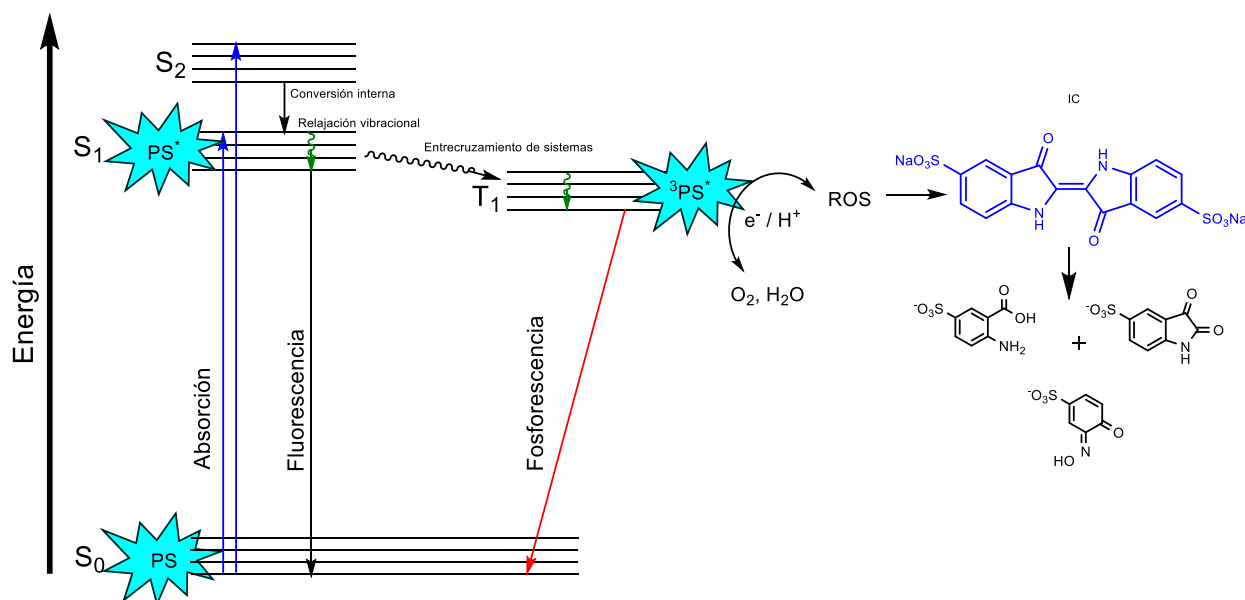
Esquema 2. Proceso de fotocatalisis en semiconductor orgánico. Donde π hace referencia al sistema conjugado, D es el grupo electrodonador y A es el grupo electroattractor.



De la mano con lo anterior, los procesos fotofísicos que ocurren en un fotocatalizador o fotosensibilizador (PS, por sus siglas en inglés) son entendibles mediante el diagrama de Jablonski (**Esquema 3**), el cual ilustra las interacciones posibles debido a la fotoexcitación (PS^*) de una molécula electrónicamente conjugada (PS), dando lugar a procesos como la fluorescencia y fosforescencia (cuando el estado triplete tiene la energía apropiada para esta transición)¹³, pero también a la excitación electrónica que permite procesos como la fotocatalisis en el estado triplete

($^3\text{PS}^*$) debido a que este último tiene mayor tiempo de vida media que el singlete; generando así: excitones, y permitiendo la interacción entre las ROS con el contaminante (como el IC) para dar las respectivas especies de descomposición.¹⁴

Esquema 3. Diagrama de Jablonski de transiciones posibles excitación electrónica para especies de tipo PS e interacción con las ROS.



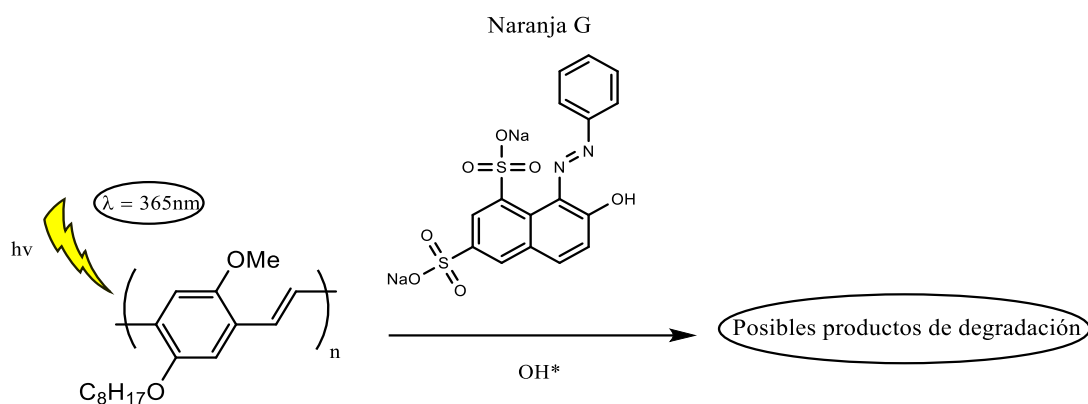
Durante la fotocatalisis, se espera que el compuesto orgánico excitado por la radiación electromagnética, es decir el fotocatalizador, no se desactive por proceso radiativos como la fluorescencia, si no que se relaje energéticamente mediante proceso no radiativos, como la transferencia electrónica a otros compuestos, destruyendo así contaminantes difíciles de descomponer por otras tecnologías.

2.2 Sistemas FV como fotocatalizadores orgánicos

Los sistemas FV, debido su estructura altamente conjugada posee *bandgap* estrechas (transición $\pi-\pi^*$), y la posibilidad casi ilimitada de “manipulación” estructural (lo que puede hacer

que absorban luz visible, entre otras), son utilizados como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes. En aplicaciones fotocatalíticas de FVs, el derivado poli-(2-metoxi-5)-2'-etilhexiloxi-1,4-fenilvinileno (MEH-PFV), el cual tiene un *bandgap* de 2,3 eV, realizó la degradación del contaminante Naranja G (**Esquema 4**). Adicionalmente, el sistema MEH-PFV demostró degradar más rápido el contaminante en comparación a un semiconductor como el TiO₂ (Degussa P25).⁶

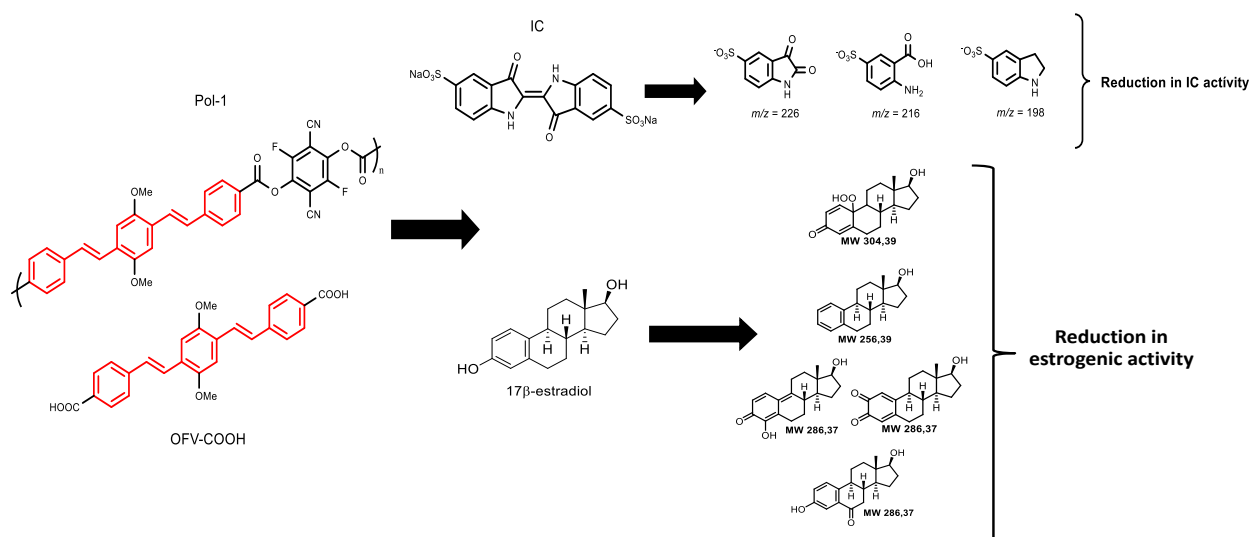
Esquema 4. Degradación fotocatalítica del Naranja G por un fotocatalizador MEH-PFV



Lo anterior permite sugerir que estructuras con esqueleto FV, con variaciones en la posición de sustituyentes a lo largo de la cadena π conjugada, pueden mejorar las propiedades optoelectrónicas y fotocatalíticas del sistema FV tanto en solución como en estado sólido. Como consecuencia, importantes investigaciones han evaluado sistemas OFV y PFV como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes en medio acuoso. Los sistemas Pol-1 y OFV-COOH, sintetizados en la Universidad Nacional de Colombia, obtuvieron rendimientos fotocatalíticos elevados de hasta cinco ciclos de reúso en solución acuosa para la degradación del IC, empleando como fuente de radiación una lámpara LED de luz blanca de 400-700nm (**Esquema 5**).¹⁵ Estos mismos fotocatalizadores también se emplearon en la degradación de una hormona,

perteneciente al excremento de aves, denominada 17β -Estradiol, la cual ha sido encontrada en aguas residuales de la industria avícola, trabajo realizado con empresas avícolas de Santander.

Esquema 5. Estructuras de sistemas Pol-1 (Arriba) y OFV-COOH (Abajo) en la degradación de contaminantes como el IC y 17β -Estradiol. Tomado de: *Mauricio Acelas (2021), Tesis de Doctorado UNAL*.



2.3 FV y OFV soportados en TiO_2

Los FV y OFV actúan como electrocatalizadores en procesos de transferencia electrónica fotoinducida (PET), ya que como se había mencionado anteriormente, su estructura altamente conjugada posee *bandgap* estrechas (transición $\pi-\pi^*$), lo cual hace posible la excitación electrónica usando fotones de longitudes de onda de la luz visible o UV. Desafortunadamente, la naturaleza química de los fotocatalizadores orgánicos, como los FV, puede ser destruida fácilmente debido a que las mismas especies activas, los ROS, generadas por la fotoexcitación pueden atacar también al fotocatalizador orgánico, lo cual se denomina *photobleaching*.

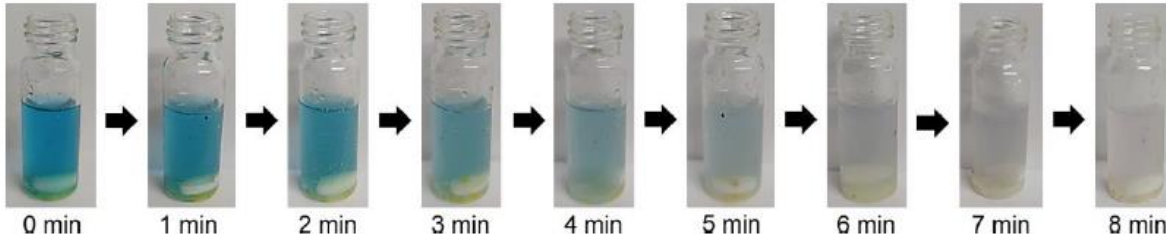
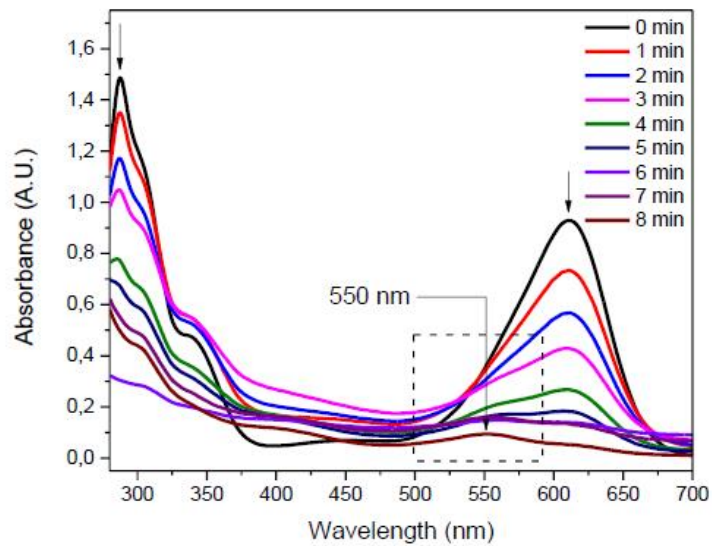
Varios investigadores han tratado de disminuir el *photobleaching* haciendo uso de una de las ventajas de los compuestos orgánicos; la casi infinita posibilidad de modificación estructural a través de la síntesis química. Esto último de gran dificultad en los fotocatalizadores inorgánicos. Variar la estructura química de un compuesto orgánico puede hacerse a la medida de las necesidades, por lo cual, si se quiere disminuir la reactividad de un compuesto orgánico hacia los ROS, se pueden hacer cambios estructurales, como la inclusión de grupos electroattractores sobre el sistema FV. Otra forma consiste en el uso de soportes inorgánicos fotocatalíticamente inertes como el TiO_2 , SiO_2 , zeolitas, entre otros. Estos soportes sólidos además de actuar como barreras físicas o protectores del sistema FV, pueden intervenir en el proceso de transferencia electrónica de la fotocatalisis, recibiendo o donando electrones el sistema FV, con lo cual el compuesto orgánico adquiere un equilibrio que aumenta su tiempo de uso como fotocatalizador. El TiO_2 como semiconductor inorgánico, en procesos de fotocatalisis heterogénea, ha sido uno de los más estudiados a día de hoy.^{16,17} Sin embargo, presenta inconvenientes debido a sus grandes valores de *bandgap*, por lo que únicamente absorbe radiación en longitudes de UV y no del ancho de la luz visible. Siendo así, la hetero-unión vía procesos físicos o químicos entre el fotocatalizador orgánico FV y el TiO_2 puede disminuir este *bandgap*, permitiendo que el sistema FV/ TiO_2 pueda ser excitado con energías de la región visible, donde el TiO_2 puede actuar también como de barrera física a la difusión del oxígeno y sus ROS,¹⁸ evitando la rápida oxidación de los fragmentos vinílicos sobre el FV, aumentando su fotoestabilidad. Adicionalmente, la superficie del TiO_2 puede servir de plataforma de adsorción del contaminante que se quiere degradar, aumentando el poder fotocatalítico del sistema FV/ TiO_2 .

Se ha determinado que, para procesos de transferencia electrónica termodinámicamente favorables, las posiciones del LUMO para el sistema OFV y la banda de conducción del

semiconductor inorgánico, en este caso el TiO_2 , donde el FV está anclado, deben tener una relación donador-aceptor, respectivamente.^{7,19} Con esto en mente, y la posibilidad de usar espectroscopía de reflectancia difusa, se obtiene el valor del *bandgap*, y así se puede visualizar el rango de absorción que coincida con el ancho del espectro visible. Finalmente ocurre una inyección electrónica del LUMO del OFV hacia la banda de conducción del TiO_2 y a su vez estos electrones se regeneran directamente en el HOMO del OFV, indicando que se está llevando a cabo una separación de carga efectiva en el TiO_2 debido a la luz UVA, y que las especies reactivas de oxígeno generadas por el sistema OFV/ TiO_2 pueden degradar el IC.

Acelas y colaboradores¹⁵ en el grupo de Macromoléculas, usando el sistema OFV-COOH/ TiO_2 (**Esquema 6**), llegaron a una degradación del IC del 93% en solo 8 minutos y usando luz blanca (simulando la luz solar). Mientras que para luz LED UVA-Vis (350-450nm), se obtuvo un 95% de remoción del contaminante en 6 minutos. Además, encontraron un decrecimiento en la eficiencia como fotocatalizador de solo el 16% después de 5 ciclos de reutilización en fotocátalisis, lo que indica que el FV se está degradando también durante la fotocátalisis, pero en mucha menor medida que cuando solo se usa FV y sin estar anclado al TiO_2 .

Esquema 6. Degradación de IC usando OFV-COOH/ TiO_2 irradiado con luz visible. Espectros UV-vis de soluciones de IC después de ser irradiadas con luz visible en presencia de OFV-COOH/ TiO_2 como fotocatalizador, donde se aprecia la disminución en la banda de absorción debido a la destrucción de la estructura química del IC (Arriba). Imágenes fotográficas de las soluciones de IC durante los 8 minutos del proceso fotocatalítico. Tomado de: *Stability and Performance Enhancement of an Oligo (phenylene vinylene) Photocatalyst via Surface Grafting onto TiO_2 for Visible-Light Indigo Carmine Degradation.*²⁰



Es ampliamente aceptado afirmar que los materiales nanoestructurados tienen una mayor área superficial que sus contrapartes “macrodimensionados”, debido al diminuto tamaño de las partículas, varios investigadores han estudiado sistemas nano-fotocatalizadores con la hipótesis que al facilitar las interacciones entre el material fotocatalizador y los contaminantes, se espera una mayor actividad fotocatalítica. En ese sentido, se han sintetizado sistemas nanoestructurados de TiO_2 por varios métodos como Sol-Gel, deposición de vapor química, sonoquímico, solvotérmico, hidrotérmico, entre otros.²¹ Donde las fases cristalinas disponibles para el TiO_2 son el rutilo (25%) y anatasa (75%), mientras que, para el TiO_2 NT prima la estructura anatasa que es mucho más estable.²² Por ejemplo, Shaikh T. y colaboradores anclaron el ácido poliláctico a TiO_2 NT y estudiaron la actividad fotocatalítica para los contaminantes Naranja de metilo y Verde

malaquita en donde se encontró actividad con luz solar con 20 y 8 minutos respectivamente; completa decoloración y una cinética de 0,191 y 0,405 min⁻¹ y hasta 5 ciclos de reúso.²³

2.4 Sistemas α -CNFVs

El esqueleto de FV conjugado por sí solo permite la movilidad de carga por toda la estructura; sin embargo, cambios estructurales sobre el doble enlace vinílico, como variación de la configuración *cis* a *trans*, afectan la conjugación electrónica y por lo tanto los procesos de excitación electrónica. Otra forma de afectar esto consiste en la modulación de la distancia de los niveles HOMO-LUMO de un FV, lo cual es posible mediante la inclusión de grupos sustituyentes electrodonadores (EDGs) y electroattractores (EWGs),²⁴ haciendo que se favorezca la interacción del fotosensibilizador (o molécula conjugada) y una especie moduladora de electrones.

Se ha reportado que sistemas PFV con sustituyentes altamente electroattractores, como grupos ciano²⁵ y flúor,²⁶ incrementan la estabilidad de la fracción vinílica frente a procesos de fotooxidación, inhibiendo la tasa de reacción de las ROS. Estructuras orgánicas covalentes con moduladores acetonitrilos demostraron potenciar las propiedades optoelectrónicas, tales como un aumento en la fotoestabilidad y el rendimiento cuántico de fluorescencia.²⁷

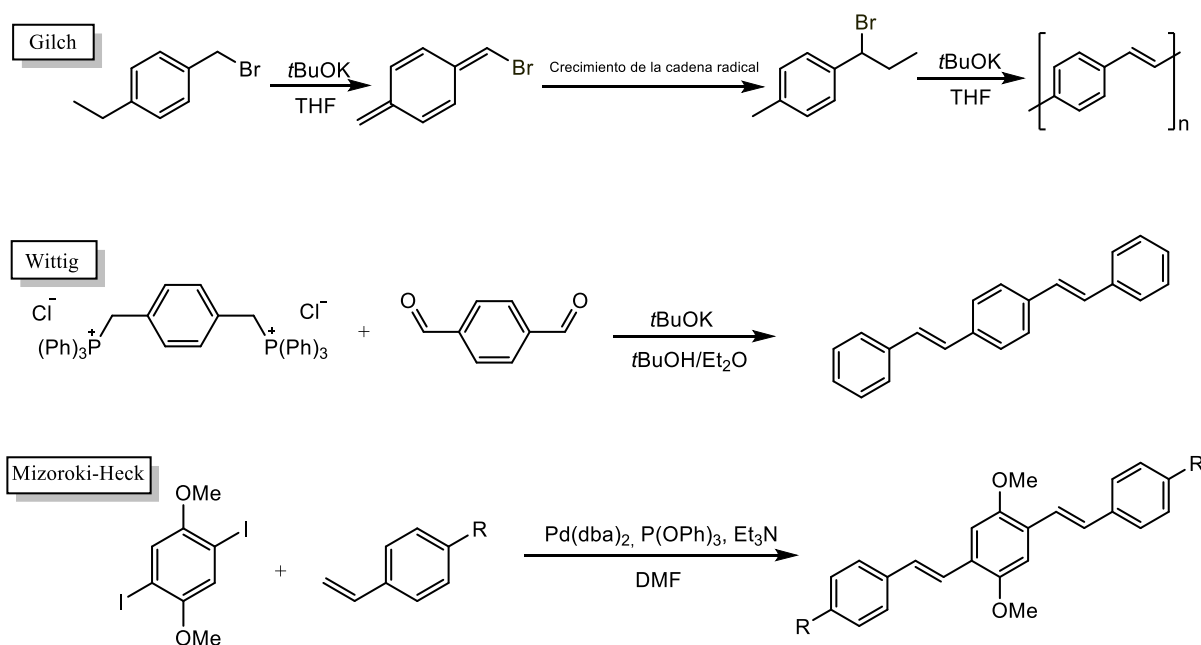
Kunzelman *et al.*²⁸ evaluaron derivados CN-OFVs como fluoróforos piezocrómicos, obteniendo dos derivados de agregación cristalina líquida, que exhiben fluorescencia monomérica y excímeros dependiendo de las condiciones de presión y temperatura. Algunos derivados supramoleculares de esqueleto CN-OFVs se han usado en la construcción de biosensores basados en procesos de fotoluminiscencia, para controlar la acción de la enzima quinona oxidoreductasa 1 (NQO1) para detectar ciertos tipos de cáncer.²⁹ De acuerdo a lo anterior, emplear sustituyentes

electroatractores potencia las propiedades optoelectrónicas de sistemas OFV y también su fotoestabilidad frente a proceso fotocatalíticos.

2.5 Síntesis de OFV y PFV

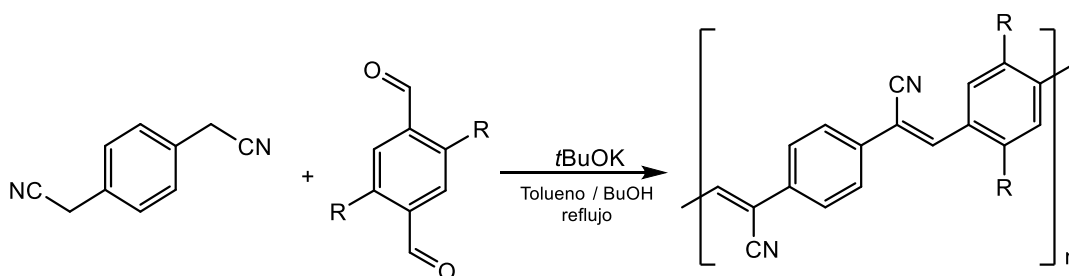
Para la síntesis de sistemas OFV y PFV, existen varias rutas de formación de enlaces carbono-carbono de alto peso molecular y con excelentes propiedades ópticas. La adición del fragmento vinílico, que caracteriza la estructura FV, a los anillos arilos pueden darse por rutas tales como la reacción de Gilch,³⁰ la condensación de Wittig³¹ entre aldehídos o cetonas y un iluro de fósforo, (para formar dobles enlaces) y la de acoplamiento cruzado, que utiliza haluros insaturados catalizadas por paladio (como la síntesis de Mizoroki-Heck),⁷ obteniendo productos altamente estereoselectivos *trans-trans* (**Esquema 7**). Todas estas vías de obtención de FVs generan películas con gran movilidad de portadores de carga funcionales como dispositivos orgánicos fotovoltaicos.

Esquema 7. Rutas comunes en la síntesis de FVs



La condensación de Knoevenagel por otro lado, es una de las rutas más usadas para la formación de sistemas FV con grupos CN, como el α -CNFV. En esta se busca la reacción entre la especie con sustituyentes nitrilo que forma un carbanión y el derivado aldehído en presencia de una base fuerte no nucleofílica (**Esquema 8**).

Esquema 8. Síntesis de α -CNFV vía condensación de Knoevenagel



Este tipo de reacciones se han caracterizado por dar productos selectivos a estereoquímica *trans-trans*.^{32,33} Además, la presencia de los EWGs sobre la estructura del FV causa un corrimiento hipsocrómico en el espectro de absorción UV. Por otro lado, los grupos nitrilos posicionados en los enlaces vinílicos le confieren rigidez y planaridad a la molécula, evitando así efectos como el rápido *photobleaching* o decaimiento en la cantidad de población en el estado excitado.

2.6 Fotocatálisis heterogénea y degradación fotocatalítica de contaminantes

A diferencia de la fotocatalisis homogénea, en la cual el sustrato (contaminante de interés) y el reactante (fotocatalizador) se encuentran en una sola fase,³⁴ en la fotocatalisis heterogénea el fotocatalizador (en este caso, el FV) y el sustrato (IC) se encuentran en diferente fase o estado. Adicionalmente, en la fotocatalisis heterogénea se suelen utilizar semiconductores en estado sólido como el TiO_2 , con lo cual, además de servir como soporte sólido al FV (permitiendo una fácil remoción del fotocatalizador de la solución de reacción, con lo cual se puede reutilizar), se inhibe

la recombinación del par electrón-hueco (e^- y H^+) incrementando la actividad fotocatalítica en los procesos oxidativos.³⁵

Sin importar si es fotocátalisis homogénea o heterogénea, la degradación fotocatalítica es un proceso termodinámicamente favorable ($\Delta G < 0$), con una velocidad de reacción proporcional a la cantidad de ROS generadas en la superficie del fotocatalizador. Pero, el grado de adsorción de los contaminantes orgánicos sobre el fotocatalizador es un factor muy importante en el caso de la fotocátalisis heterogénea, lo cual puede ser interpretado por modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.³⁶⁻³⁸ Ortega *et al.*³⁹ cuantificaron el proceso de adsorción de aldehídos acumulados en un fotocatalizador de TiO_2 utilizando ambas isothermas de adsorción y determinaron que el modelo que mejor ajustaba era el de Langmuir, debido a la relación inversa entre la constante de adsorción y la cantidad de adsorbente por gramo de fotocatalizador. Otro modelo muy utilizado de isothermas de adsorción es el de Langmuir-Hishelwood⁴⁰ que describe la competencia entre el solvente y el reactante por los sitios activos, o también la absorción completa en la superficie a temperatura constante.

Para la degradación fotocatalítica del IC a partir del fotocatalizador CNFV/ TiO_2 se utiliza el modelo Langmuir-Hishelwood que se rige bajo la siguiente ecuación (*Ecuación 1*):

$$\ln \frac{C_o}{C} + K(C_o - C) = k_t K t \quad (1)$$

En donde k_t es la constante de velocidad de la reacción, K es el coeficiente de absorción del reactante, C_o es la concentración inicial del reactante y t el tiempo de variación. Cuando C_o es muy pequeño, esta ecuación se reduce a una de pseudo primer orden (*Ecuación 2*):^{41,42}

$$\ln \frac{C_o}{C} = k_{ap} t \quad (2)$$

De esta manera se grafica el tiempo de irradiación en función de la nueva constante aparente de primer orden k_{ap} .

3 Antecedentes sobre la fotocatalisis con sistemas nanoestructurados

La fotocatalisis heterogénea, como aplicación para la remoción de contaminantes en medio acuoso, ha generado gran impacto por el uso de diferentes catalizadores de naturaleza orgánica e inorgánica. El TiO_2 posee excelentes propiedades optoelectrónicas por la capacidad de absorber gran cantidad de luz UV y generar especies activas de oxígeno.⁴³ Sin embargo, su estructura inorgánica hace bastante difícil que su *bandgap* pueda ser modificado según la necesidad y así se hace muy difícil el aprovechamiento de otras fuentes de energía como la luz solar.

En 2007, se sintetizó un nanocomposito de poli(3-hexiltiofeno)/ TiO_2 y se evaluó como fotocatalizador en la degradación de Naranja G; encontrando que la actividad fotocatalítica del nanocomposito fue más alta que la del TiO_2 solo, debido a que el *bandgap* del sistema poli(3-hexiltiofeno)/ TiO_2 era modificado por la presencia del poli(3-hexiltiofeno), haciendo que la transferencia electrónica del poli(3-hexiltiofeno) hacia el TiO_2 y la regeneración de la banda de valencia del cromóforo se hicieran muy favorable.⁴⁴

En otras investigaciones similares se ha evaluado la fotocatalisis de contaminantes como la Rodamina B y el bisfenol A con nanotubos de TiO_2 preparados a partir de varios sustratos, encontrando que la Rodamina B y el bisfenol A se degradaron 88 % y 36 %, respectivamente.⁴⁵ En 2004, se emplearon nanopartículas de TiO_2 para el ensamblaje de unidades PFV. De manera previa, realizaron la dispersión de estas nanopartículas para seguidamente realizar el anclaje y mediante espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se observó una posible interacción TiO_2 -FV que confirmaría el anclaje químico. Por otra parte, este material exhibió disminución de la oxidación de la estructura interna la cual fue directamente relacionada con el tamaño de partícula logrado.¹⁸

4 Metodología

4.1 Materiales

4.1.1 Reactivos

Los compuestos utilizados para la síntesis de los precursores y del α -CNFV se describen a continuación: tereftaldehído, cianuro de potasio, tolueno y 1,4-dioxano fueron adquiridos de Merck (Darmstadt, Alemania). Borohidruro de sodio, hexametildisilazano (HDMS), tert-butóxido de potasio fueron obtenidos de Sigma Aldrich (St. Louis, EEUU). Acetonitrilo, metanol, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y tetrahidrofurano fueron adquiridos de Panreac (Barcelona, España). Ácido bromhídrico 48%, ácido clorhídrico 35% y ácido nítrico 63% fueron adquiridos de Honeywell (Hannover, Alemania). TiO_2 Degussa P25 (TiO_2 P25) Aeroxide® (tamaño de partícula <45 micrómetros) se obtuvo de Acros Organics. TiO_2 anatasa (nanopolvo, tamaño de partícula <25 nanómetros) fue adquirido de Sigma Alrich (Milwaukee, EEUU). Panreac suministró índigo carmín (C.I. 73015) para diagnóstico clínico (>98%). El agua desionizada fue obtenida en la Universidad Nacional de Colombia y utilizada para los experimentos de fotocátalisis.

4.1.2 Equipos

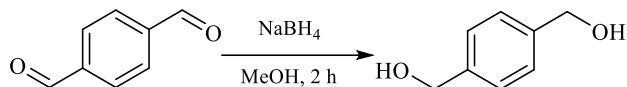
Los puntos de fusión (sin corregir) se determinaron usando un aparato digital de punto de fusión Stuart SMP10. Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet iS10. Los análisis elementales se realizaron en un analizador Thermo Scientific (Flash 2000) y estuvieron dentro de $\pm 5,5$ de los valores teóricos. Los espectros de RMN (^1H y ^{13}C) se midieron en un espectrómetro Bruker Ultrashield-400 (RMN de ^1H a 400 MHz y RMN de ^{13}C a 100 MHz), utilizando CDCl_3 y DMSO-d_6 . Los valores de J se expresan en Hz y los cambios químicos se informan en ppm (δ) en relación con el pico del disolvente (CHCl_3 residual en CDCl_3 a 7,26 ppm para protones, DMSO-d_6 residual a 2,50 ppm para protones). Las señales se designaron de la siguiente manera: s, singlete; d, doblete; dd, doblete de dobletes; t, triplete; q, cuarteto. Los espectros Raman se registraron utilizando un microscopio Cora 5001 Directo equipado con un láser de excitación a 532 nm y 780 nm con un nivel de potencia de 50-450 mW y detector 2048px CCD. El rayo láser se enfocó en la muestra usando un objetivo de 50-100x. Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en un instrumento TA Q50 con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de aire (50 ml/min). La difracción de rayos X (XRD) se realizó en un difractómetro BRUKER D8-ADVANCE en ánodo de cobre y voltaje de 45 V. Las micrografías se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Tescan Vega 3. **Los espectros de absorción y emisión se registraron en soluciones $50\text{ }\mu\text{M}$ en MeCN utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 300 y un espectrofluorómetro PTI QuantaMaster™ 40. Las mediciones de reflectancia difusa se realizaron en un espectrómetro Ocean Optics adaptado a una sonda de reflexión.**

4.2 Síntesis de α -CNFV

Para la obtención del α -CNFV se realizó la síntesis en 5 etapas que se muestran a continuación.

4.2.1 Síntesis de 1,4-fenildimetanol

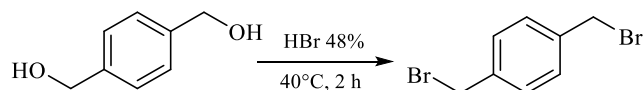
Esquema 9. Síntesis 1,4-fenildimetanol.



En un balón de 250 mL de una boca previamente seco, y equipado con un agitador magnético, una solución de tereftaldehído (2,621 g, 20,0 mmol) en 60 mL de metanol fue añadida hasta completa disolución. Seguidamente se añadió borohidruro de sodio (2,959 g, 50,0 mmol) en porciones pequeñas durante 1 hora. Se dejó la reacción un total de 2 h. Una vez terminada la reacción, se rotoevaporó parte del solvente y se agregaron 20 mL de agua. Finalmente se realizó extracción con diclorometano, y las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, siendo el solvente removido por evaporación. Agujas blancas; rendimiento 2,442 g (75%). p.f. 118-120 °C (Lit. 116-119 °C). IR (KBr, cm⁻¹): 3329 (v OH), 2910, 2850, 1734, 1020. ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 7.25 (s, 4H), 5.12 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H), 4.47 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H).

4.2.2 Síntesis de 1,4-bis(bromometil)benceno

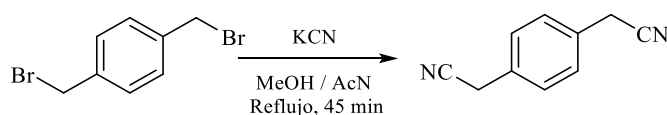
Esquema 10. Síntesis 1,4-bis(bromometil)benceno.



En un balón de 250 mL de una boca previamente seco, y equipado con un agitador magnético, una solución de ácido bromhídrico al 48% (10 mL) se añadió directamente sobre el 1,4-fenildimetanol (2,071 g; 15,0 mmol), el cuál fue llevado a 40°C por 2 h. Transcurrido el tiempo, se llevó a temperatura ambiente. Posteriormente, el crudo se filtró y lavó con agua fría (3 x 30 mL). El producto fue recolectado y secado al vacío. Sólido blanco; rendimiento 3,523 g (89%). p.f. 141-145 °C (Lit. 143-145 °C). IR (KBr, cm^{-1}): 2922, 2850, 1222, 1193, 742, 611 (ν C-Br). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.37 (s, 4H), 4.48 (s, 2H).

4.2.3 Síntesis de 2,2'-(1,4-fenil) diacetonitrilo

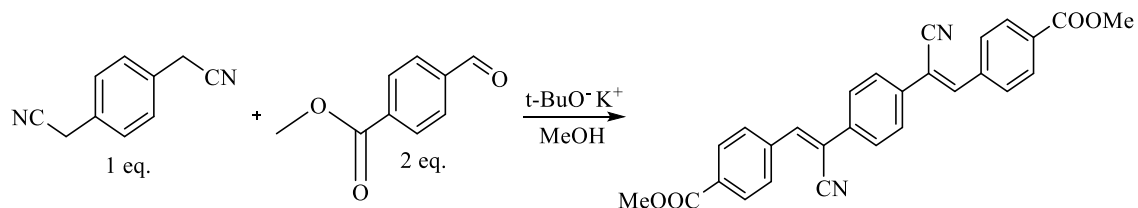
Esquema 11. Síntesis 2,2'-(1,4-fenil) diacetonitrilo.



En un balón de 250 mL de tres bocas, equipado con agitador magnético y condensador, fue añadida una solución de 1,4-bis(bromometil)benzeno (3,167 g; 12 mmol) en 40 mL de una mezcla de solventes (metanol: acetonitrilo, 1:1) y cianuro de potasio (2,344 g; 36,0 mmol). La reacción se llevó a reflujo por 45 minutos. Seguidamente se agregaron 20 mL de agua. Finalmente se realizó extracción con diclorometano, y las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro, siendo el solvente removido por evaporación. El producto fue purificado con columna flash empleando como eluyente una mezcla de solventes (hexano:éter etílico, 8:2). Polvo blanco; rendimiento 1,574 g (84%), p.f. 94-99 °C (Lit. 94-96 °C). IR (KBr, cm^{-1}): 3450, 2856, 2247 (ν CN), 1718, 1516, 1417, 1095, 783. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.37 (s, 4H), 3.77 (s, 2H).

4.2.4 Síntesis de α -CNFV-COOMe por condensación de Knoevenagel

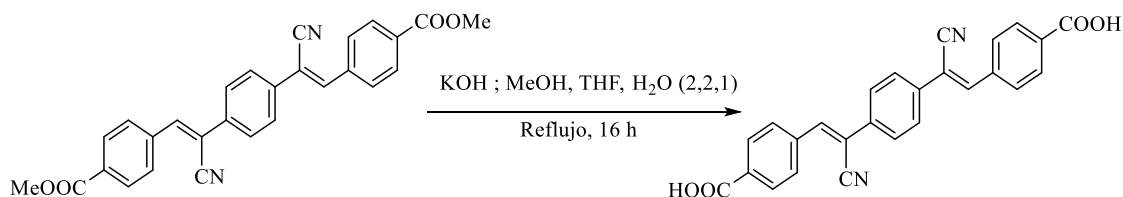
Esquema 12. Síntesis de α -CNFV-COOMe.



En un balón de 100 mL de una boca, equipado con un agitador magnético, fue añadido tert-butoxido de potasio (0,593 g; 5,28 mmol) y se colocó un tapón para purgar con atmósfera inerte N_2 . Posteriormente, se disolvieron los correspondientes precursores 2,2'-(1,4-fenil) diacetonitrilo (0,60 g; 3,84 mmol) y 4-formilbenzoato de metilo (1,872 g; 11,4 mmol) en 60 mL de metanol previamente secado y se añadieron con una jeringa. Esta mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por 20 h. Después de completar la reacción, se filtró el crudo y se realizaron lavados con metanol (3 x 30 mL). El producto obtenido fue recristalizado en metanol y posterior secado al vacío. Sólido amarillo pálido; rendimiento 0,837g (49%). IR (KBr, cm^{-1}): 3502, 3055, 2954, 2218, 1728, 1284, 1114, 829, 690, 528. ^1H -RMN (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.19 (s, 2H), 8.09 (q, $J = 8.5$ Hz, 8H), 7.95 (s, 4H), 3.91 (s, 6H).

4.2.5 Hidrólisis básica para la obtención de α -CNFV

Esquema 13. Síntesis de α -CNFV.



En un balón de 50 mL de tres bocas, equipado con un agitador magnético, fue disuelto el α -CNFV-COOMe (0,231 g, 0,51 mmol) en una mezcla de solventes (metanol:tetrahidrofurano:agua, 2:2:1). Esta fue tratada con hidróxido de potasio (0,2889 g, 5,15 mmol) adicionándolo lentamente. Se llevó la reacción a reflujo por 16 h. Culminada la reacción, se dejó a temperatura ambiente y se tituló con una solución de ácido clorhídrico 0,1 M hasta neutralizar el pH de la solución. Finalmente, se filtró y lavó el crudo de reacción con agua y metanol (3 x 30 mL). El producto obtenido fue recristalizado en DMF y posterior secado al vacío. Sólido amarillo. rendimiento 0,190 g (88 %). IR (KBr, cm^{-1}): 3502, 3055, 2954, 2218, 1728, 1284, 1114, 829, 690, 528. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 13,11 (s, 2H), 8,28 (s, 2H) 8.08 (q, $J = 8.5$ Hz, 8H), 7.97 (s, 4H).

4.3 Anclaje de α -CNFV a soportes inorgánicos TiO_2 P25 y TiO_2 NT

El anclaje a superficies inorgánicas de características semiconductoras mejora la fotoestabilidad y la reutilización del fotocatalizador en los procesos de fotooxidación. En este trabajo se comprobaron las anteriores proposiciones a partir de la síntesis de los nanotubos de TiO_2 (TiO_2 NT), y posterior anclaje químico del TiO_2 P25 y TiO_2 NT al α -CNFV a través de un proceso directo, el cual involucró la modificación superficial de la estructura inorgánica y formación de un enlace Ti-O-C con el α -CNFV.

4.3.1 Obtención de los nanotubos de TiO_2

La síntesis de la estructura tubular se llevó a cabo a partir de la reacción hidrotérmica del TiO_2 nanoparticulado grado anatasa. Eso se inició con la disolución del TiO_2 en una solución de NaOH 10 M (35 mL) en agitación por 1h en reflujo. Culminada la reacción, se llevó a cabo un proceso solvotérmico en una autoclave por 48h a 120°C , este proceso es crucial ya que permite la

formación de nanopelículas. Seguidamente se realizaron lavados con agua desionizada para neutralizar el crudo. Se filtró y aciduló con una solución de HNO_3 0.1M (55 mL), esta etapa es importante ya que la estructura se carga superficialmente con iones H^+ y genera las interacciones electroestáticas para el enrollamiento y formación de nanotubos. Finalmente, el crudo obtenido se lavó con agua desionizada hasta neutralización del pH, y se filtró al vacío recuperando el crudo para someterlo a calcinación ($400\text{ }^\circ\text{C}$).

4.3.2 Anclaje químico de α -CNFV/ TiO_2 P25 y α -CNFV/ TiO_2 NT

Secado de soportes sólidos

La cantidad necesaria de los soportes TiO_2 P25 y TiO_2 NT fue añadido a un recipiente Schlenk junto con un agitador magnético, se calentó el sistema a $100\text{ }^\circ\text{C}$ a vacío por 24 h y 150 rpm. Finalmente, el recipiente fue sellado con un *septum* y purgado con Argón.

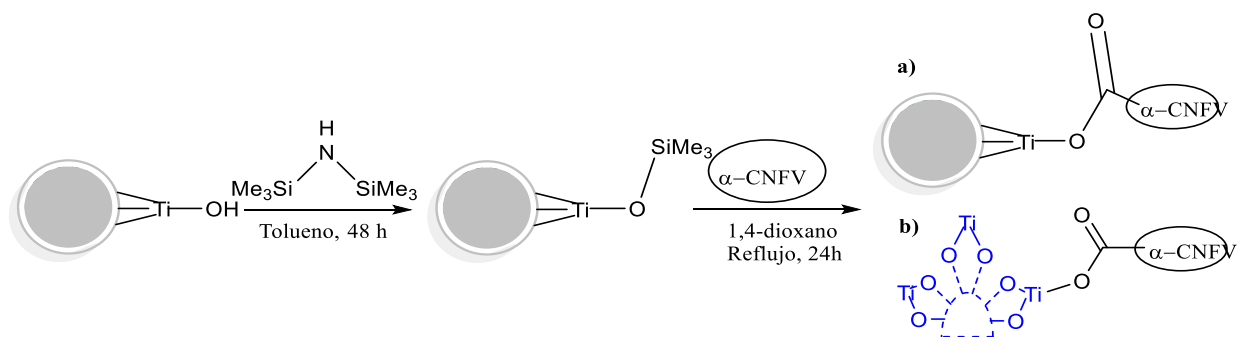
a) Anclaje químico α -CNFV/ TiO_2 P25

En un recipiente Schlenk fueron añadidos 30 mL de tolueno seco, 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (HDMS) (1 mL) en exceso y el TiO_2 P25 (0,45 g, 0,194 mmol OH's/g). La solución se dejó en agitación por 48 h. Una vez concluida, se filtró la solución, se hicieron lavados con tolueno (3 x 30 mL) y se dejó en secado a vacío. El sólido recuperado se suspendió en 30 mL de 1,4-dioxano seco y 0,163 g (0,388 mmol) de α -CNFV. La solución se dejó en agitación y $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Finalmente se filtró el sólido amarillo brillante y se lavó con 1,4-dioxano (3 x 30 mL) y secado a vacío. IR (KBr, cm^{-1}): 1710 (C = O), 1631 ($\text{V}_{\text{as}} \text{COO}$), 1396 ($\text{V}_{\text{s}} \text{COO}$). Anclaje: 0,083 mmol/g de α -CNFV determinado por TGA.

b) Anclaje químico α -CNFV/ TiO_2 NT

En un recipiente Schlenk fueron añadidos 30 mL de tolueno seco, (HDMS) (1 mL) en exceso y el TiO₂ NT (0,45 g, 7,74 mmol OH's/g). La solución se dejó en agitación por 24 h. Una vez concluida, se filtró la solución, se hicieron lavados con tolueno (3 x 30 mL) y se dejó en secado a vacío. El sólido recuperado se suspendió en 30 mL de 1,4-dioxano seco y 0,302 g (0,718 mmol) de α -CNFV. La solución se dejó en agitación y 100 °C por 24 h. Finalmente se filtró el sólido amarillo brillante y se lavó con 1,4-dioxano (3 x 30 mL) y secado a vacío. IR (KBr, cm⁻¹): 1708 (C = O), 1597 (V_{as} COO), 1402 (V_s COO). Anclaje: 0,268 mmol/g de α -CNFV determinado por TGA.

Esquema 14. Síntesis de sistemas a) α -CNFV/TiO₂ P25 y b) α -CNFV/TiO₂ NT.

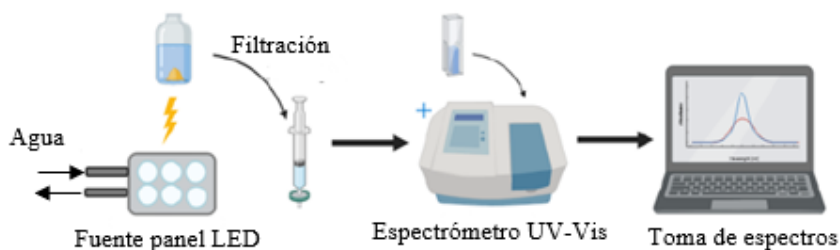


4.4 Evaluación fotocatalítica del derivado α -CNFV, anclajes y soportes inorgánicos

Para cada experimento, se colocaron 3 mg de material fotocatalizador en un vial de vidrio y se colocaron en un reactor de acero inoxidable equipado con LEDs de luz blanca (luz visible) como también con LEDs UVA-Vis como fuentes de irradiación (390-470 nm y 300-410 nm, respectivamente). Seguidamente se añadió sobre el fotocatalizador una solución 50 μ M de IC a pH 7.1. Para mantener la temperatura constante a 25°C, se conectó un sistema de circulación de agua a través del reactor donde ocurre la fotocátalisis y se agitó el sistema a 100 rpm. Una vez terminado el tiempo de fotocátalisis, se retiraron los viales del reactor y se dejaron 15 minutos en

oscuridad para permitir que el fotocatalizador precipite y así poder separarlo de la solución por filtración. Posterior a la separación del fotocatalizador, 1 mL de la solución usada en la fotocátalisis fue colocada en una celda de cuarzo para finalmente cuantificar la cantidad de IC degradado mediante el análisis por espectroscopía UV-Vis. Cabe resaltar que previamente se realizó una curva de calibración para el IC, usando su longitud de onda máxima de absorción (611 nm).

Esquema 15. Montaje experimental para fotocátalisis.



5 Resultados y discusión

5.1 Caracterización estructural de los anclajes α -CNFV/TiO₂ NT y α -CNFV/TiO₂ P25

El espectro FTIR evidencia la fijación superficial de los soportes TiO₂ NT y TiO₂ P25 a partir del corrimiento de la señal del carbonilo presente en la estructura del α -CNFV (**Figura 1**). Ambos sistemas sintetizados, α -CNFV/TiO₂ NT y α -CNFV/TiO₂ P25, presentan la anterior señal hacia número de onda mayores al presentado cuando esta solo el FV, sugiriendo la formación de un enlace tipo éster entre el α -CNFV y el TiO₂. Además de esto, se observan los estiramientos correspondientes a las vibraciones asimétrica (V_{as}) y simétrica (V_s) del grupo carboxilato. La diferencia entre dichas vibraciones (ΔV_{as-s}) > 200 cm⁻¹, sugiere una coordinación monodentada para α -CNFV/TiO₂ NT y α -CNFV/TiO₂ P25 (**Tabla 1**).⁴⁶.

Figura 1. Espectros FTIR (disco KBr) de α -CNFV, α -CNFV/TiO₂ NT y α -CNFV/TiO₂ P25 (líneas continuas) y TiO₂ NT y TiO₂ P25 (líneas discontinuas), indicando una coordinación monodentada con el Ti.

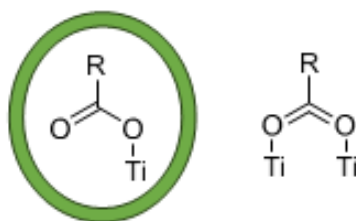
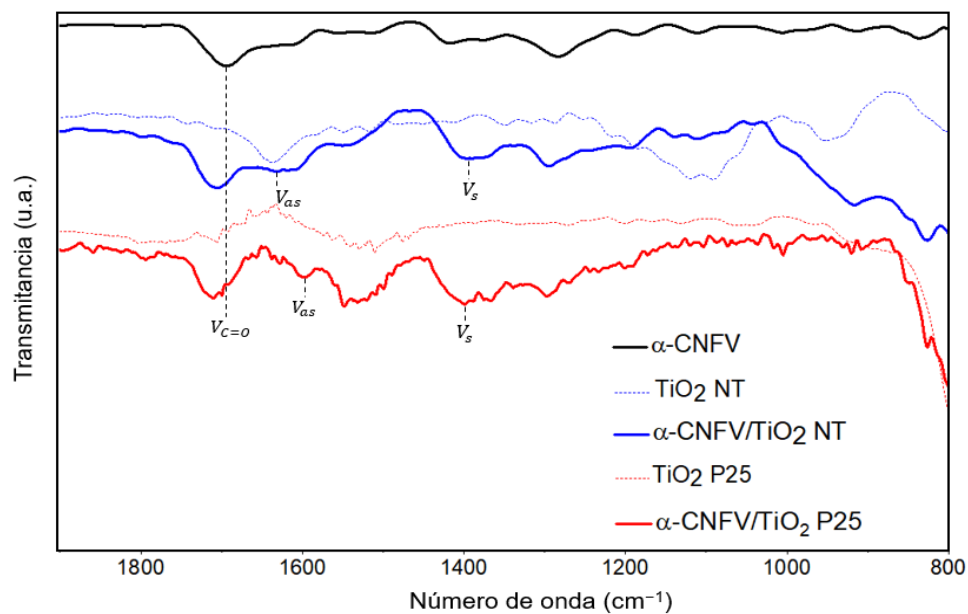
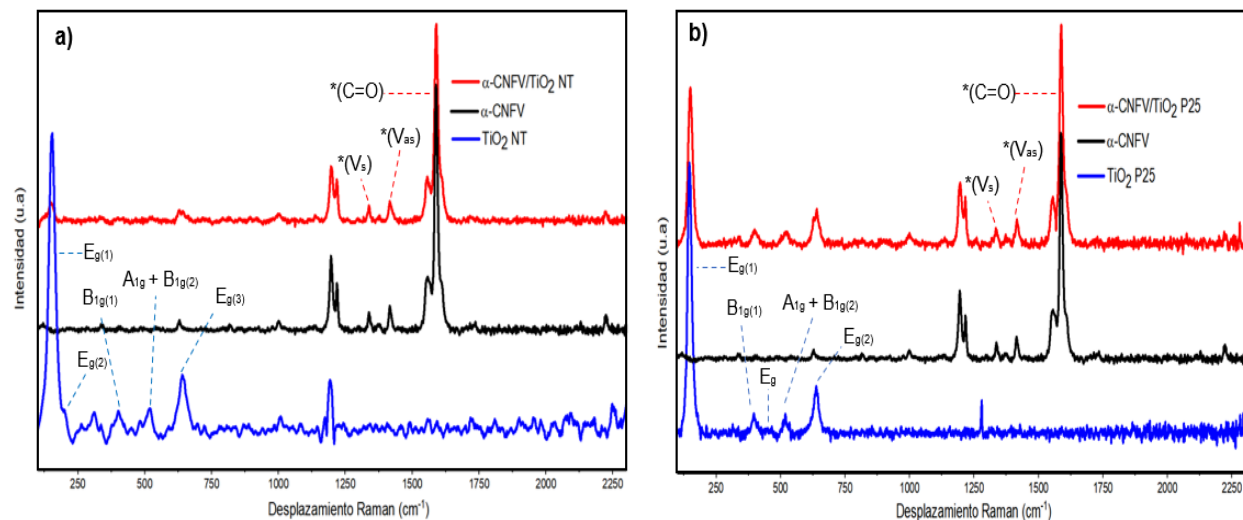


Tabla 1. Vibraciones de carbonilo FTIR (disco KBr) para α -CNFV y fotocatalizadores preparados.

Señales FTIR (cm^{-1})		$V_{\text{C=O}}$	V_{as}	V_{s}	$\Delta V_{\text{as-Vs}}$
Derivatización α -CNFV	α -CNFV	1693	---	---	---
	α -CNFV/TiO ₂	1708	1631	1396	235
	NT				
	α -CNFV/TiO ₂	1710	1597	1402	201
P25					

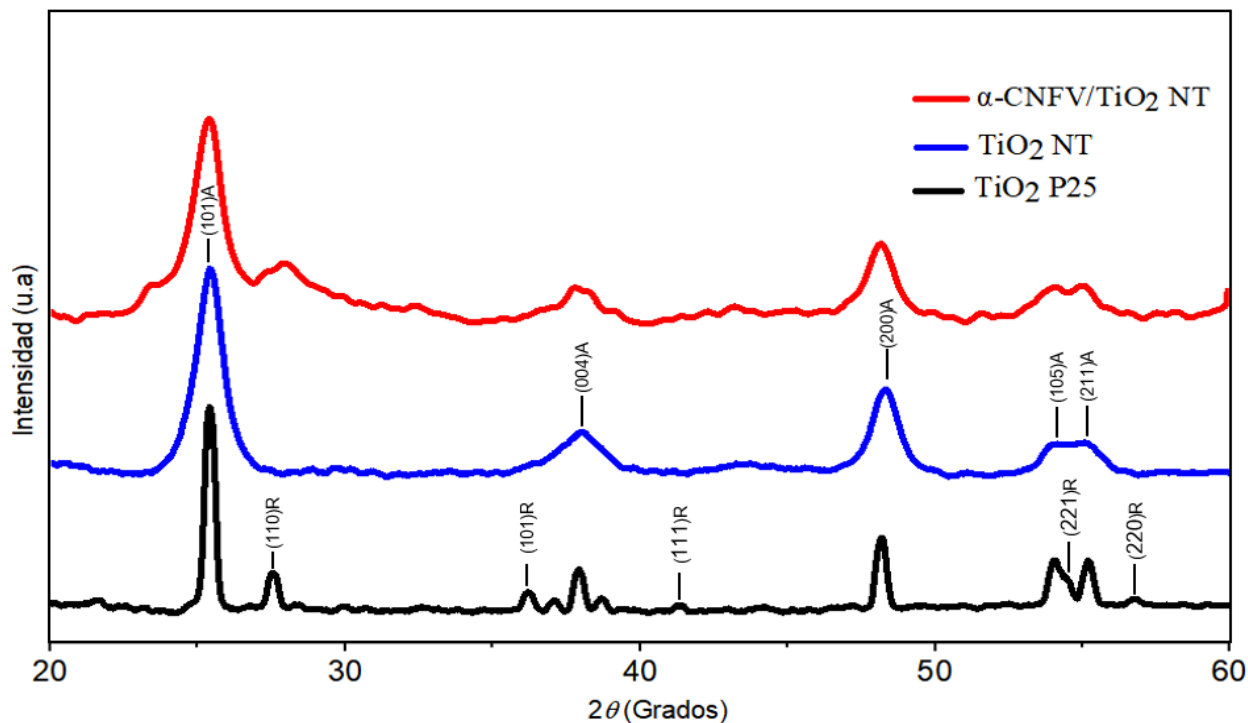
La espectroscopía Raman permite la observación de la estructura cristalina a partir de las vibraciones del TiO₂ (**Figura 2**). Se observa que para la fase anatasa hay seis modos fundamentales de vibración: A_{1g} (518 cm^{-1}), B_{1g} (396 y 518 cm^{-1}) y E_g (146, 200 y 640 cm^{-1}). Anteriores modos también presentes en el TiO₂ NT sintetizado.⁴⁷ Por otro lado, se observa una pequeña banda de muy baja intensidad en 456 cm^{-1} que se atribuye al modo E_g de la fase rutilo, por lo que se relacionan estos datos a la fase cristalina del TiO₂ P25 (80 % anatasa y 20 % rutilo).⁴⁸ En adición, se observa un desplazamiento para la señal en 1586 cm^{-1} hacia 1588 cm^{-1} correspondientes a α -CNFV puro y α -CNFV/TiO₂ NT; α -CNFV/TiO₂ P25, respectivamente. Sin embargo, no se observan cambios para las señales correspondientes a V_{as} y V_{s} del carboxilato.

Figura 2. Espectros comparativos Raman de α -CNFV para a) α -CNFV/TiO₂ NT y TiO₂ NT y b) α -CNFV/TiO₂ P25 y TiO₂ P25.



Se determinaron los difractogramas (**Figura 3**) para los soportes TiO₂ P25, TiO₂ NT y el sistema α -CNFV/TiO₂ NT, como era de esperarse se observó la fase rutilo y anatasa para TiO₂ P25⁴⁹ y únicamente la fase anatasa para TiO₂ NT sintetizado en reacción hidrotérmica.⁵⁰ Además, α -CNFV/TiO₂ NT presenta principalmente estructura cristalina tipo anatasa, siendo consistente la información anterior con el análisis por espectroscopía Raman. No obstante, se debe realizar una mayor profundización en la caracterización estructural del material sólido mediante RMN CP/MAS de ¹³C de estado sólido.

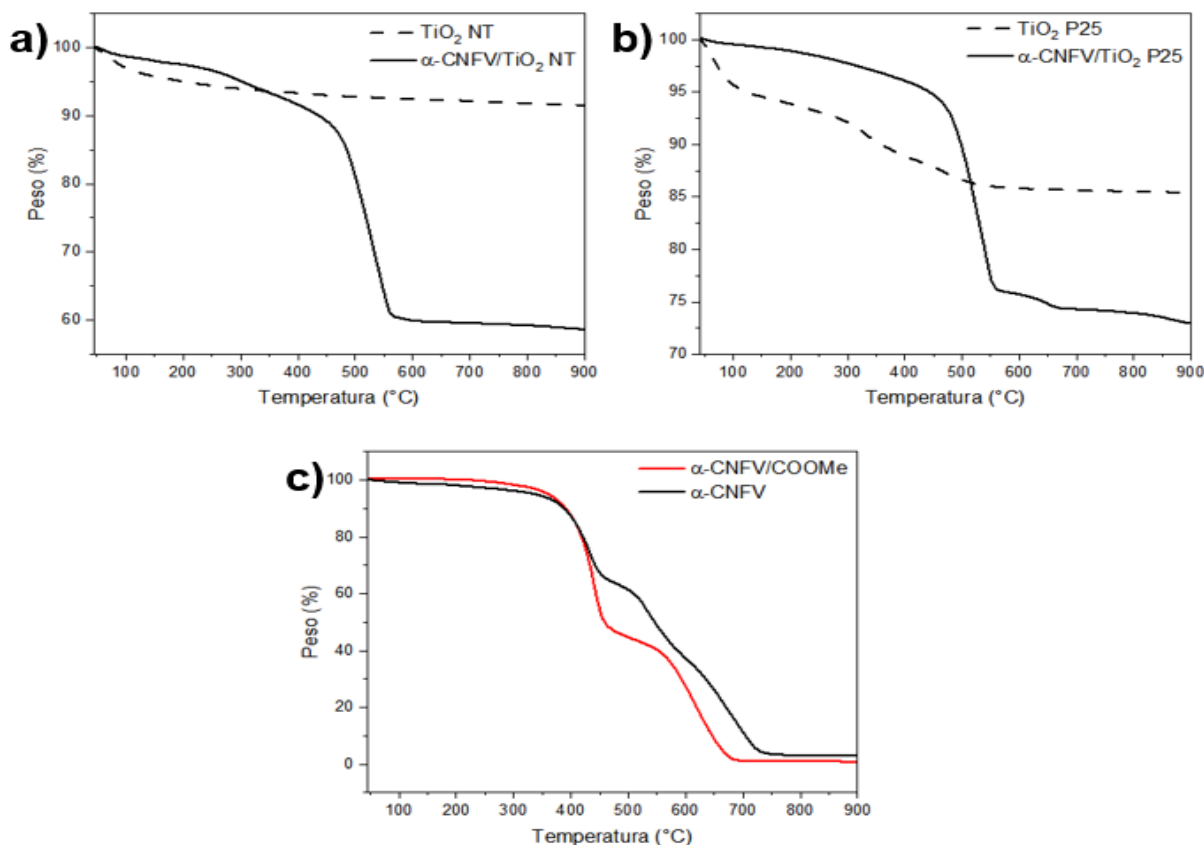
Figura 3. Difractograma de TiO₂ P25, TiO₂ NT y α -CNFV/TiO₂ NT.



Mediante el análisis por TGA se determinó la estabilidad térmica de todos los sistemas α -CNFV's y anclajes a los soportes TiO₂ NT y TiO₂ P25 (**Figura 4**). Los sistemas α -CNFV/TiO₂ NT y α -CNFV/TiO₂ P25 mostraron resultados similares entre estos, con cambios térmicos en 3 etapas principales: una pérdida inicial de masa entre 50 - 385°C (7,74 % y 3,62 % peso, respectivamente), la cual se atribuye a productos secundarios de la reacción y alguna pérdida del solvente. La segunda pérdida entre 450-560°C (27,81% y 18,38% peso, respectivamente) es asociada a la descomposición del esqueleto α -CNFV. Finalmente, el tercer dominio entre 600 - 900°C (1,37% y 2,81% peso, respectivamente) correspondiente a la pérdida de grupos -SiMe₃ usados durante la modificación superficial inicial hecha al TiO₂, e impurezas de la superficie del TiO₂. Por otra parte, el α -CNFV-COOMe y α -CNFV muestran perfiles de estabilidad térmica similares, resaltando dos principales etapas de degradación para cada uno. Es importante señalar que es difícil determinar con precisión el grado de cobertura de la superficie del TiO₂ con compuestos no metálicos

mediante análisis químicos, por lo que la evaluación del contenido de α -CNFV mediante TGA proporciona una aproximación.⁵¹

Figura 4. Perfiles TGA de a) α -CNFV/TiO₂ NT y TiO₂ NT y b) α -CNFV/TiO₂ P25 y TiO₂ P25 y c) α -CNFV/COOMe y α -CNFV.



Se caracterizaron los sólidos por SEM para estudiar la morfología de los materiales. Las micrografías para el TiO₂ P25 y α -CNFV/TiO₂ P25 muestran que la aglomeración y distribución de partículas es similar en comparación al sólido α -CNFV, lo que indica que las partículas orgánicas rodean la superficie del soporte inorgánico tal como se esperaba (**Figura 5**).⁵² Para los sistemas TiO₂ NT y α -CNFV/TiO₂ NT se presenta una cristalinidad más ordenada que para el α -CNFV y α -CNFV/TiO₂ P25 (**Figura 6**). Se realizaron imágenes ampliadas para la visualización

de la estructura en forma de nanotubo a escalas 2 μm y 5 μm , para TiO_2 NT y α -CNFV/ TiO_2 NT, respectivamente. A pesar de observar filamentos para α -CNFV/ TiO_2 NT, no se visualiza con claridad la forma del nanotubo. Por lo que, para medir parámetros como el diámetro interno, externo y la longitud de los nanotubos debe ser complementada con otras técnicas con mucha mayor resolución como microscopía electrónica de transmisión (TEM) o microscopía electrónica de barrido de campo de emisión (FE-SEM) (Figura 7).⁵³⁻⁵⁵

Figura 5. Micrografías SEM de a) α -CNFV, b) TiO_2 P25 y c) α -CNFV/ TiO_2 P25.

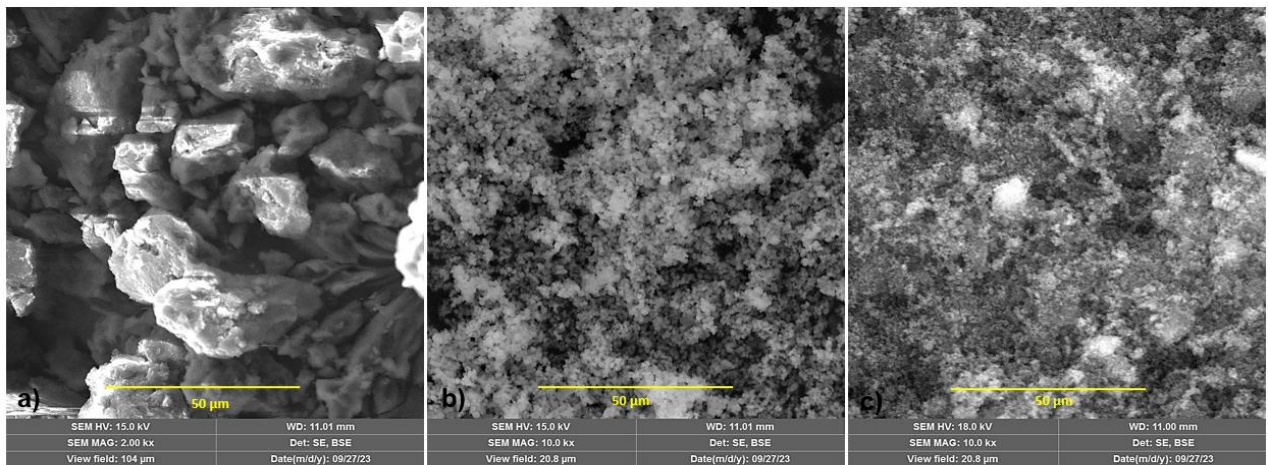


Figura 6. Micrografías SEM de a) α -CNFV, b) TiO_2 NT y c) α -CNFV/ TiO_2 NT.

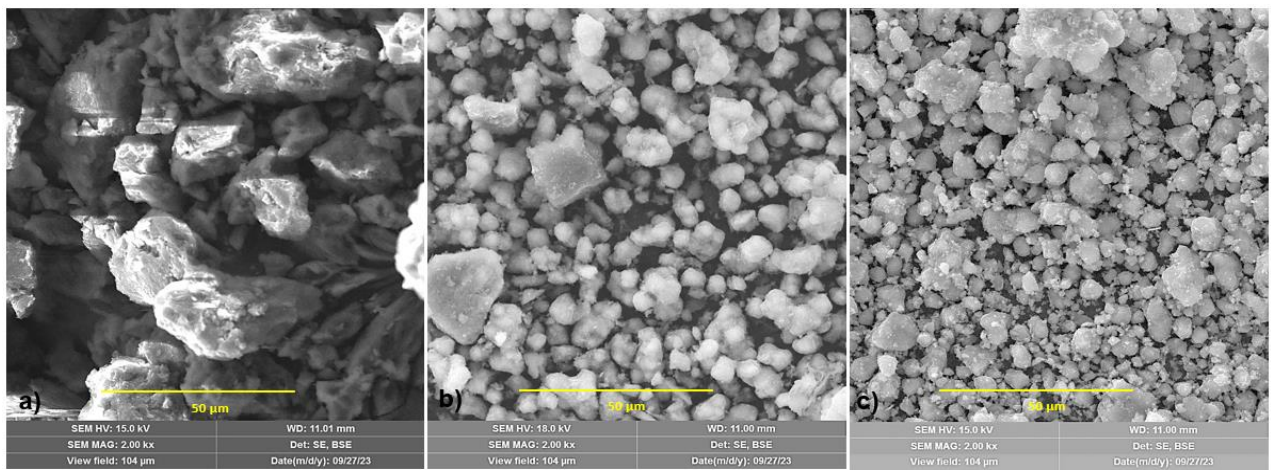
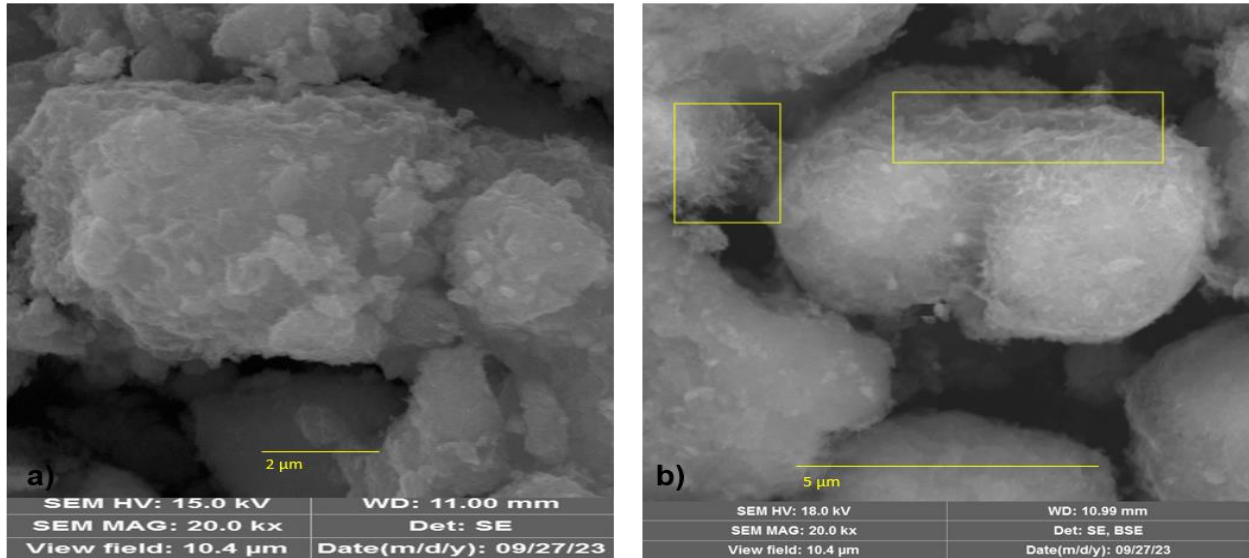


Figura 7. Micrografía SEM ampliadas de TiO₂ NT y α -CNFV/TiO₂ NT.



5.2 Caracterización optoelectrónica del anclaje α -CNFV/TiO₂ NT

Se tomaron mediciones de reflectancia difusa para determinar las regiones de absorción de los sólidos α -CNFV-COOME, α -CNFV, TiO₂ NT y α -CNFV/TiO₂ NT (**Figura 8**); revelando así, que los sistemas α -CNFV-COOME, α -CNFV y α -CNFV/TiO₂ NT presentan un amplio rango de absorción en la región visible. Además, se determinó experimentalmente el valor del *bandgap* para estos sólidos utilizando la función de Kubelka-Munk (**Figura 9**) donde se observa una diferencia de valores de energía prohibida de 0,26 eV para α -CNFV-COOME y α -CNFV. Por otra parte, el α -CNFV/TiO₂ NT presenta dos crecimientos lineales debidos a α -CNFV y TiO₂ NT en valores de energía de 2,37 eV y 3,24 eV correspondientes a los valores *bandgap* establecidos.⁵⁶

Figura 8. Reflectancia difusa de TiO₂ NT, α -CNFV-COOME, α -CNFV y α -CNFV/TiO₂ NT.

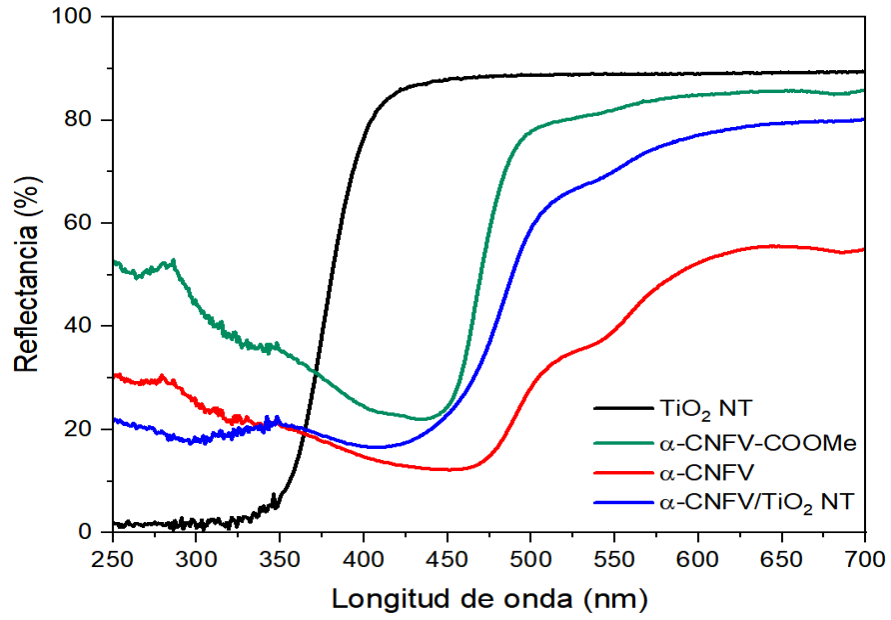
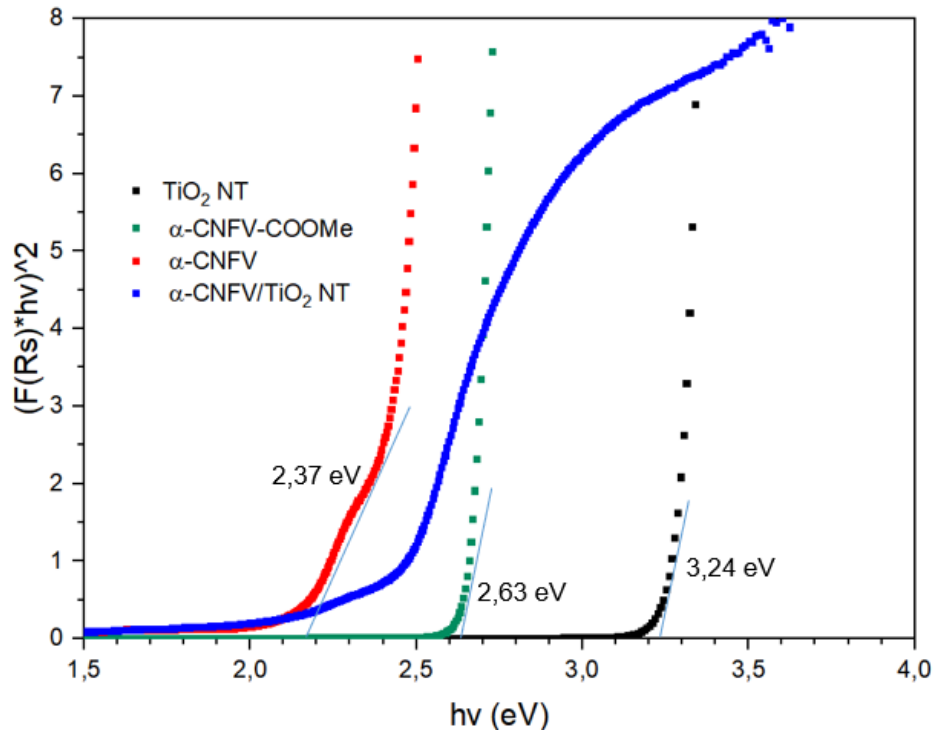


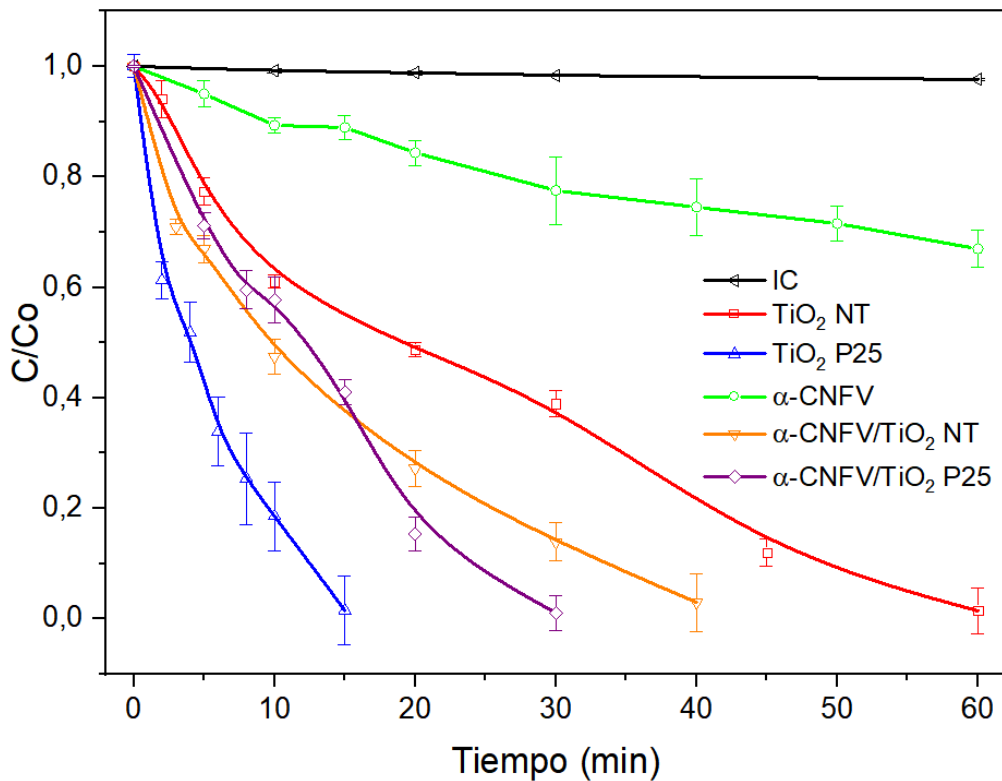
Figura 9. Función de Kubelka-Munk de TiO_2 NT, $\alpha\text{-CNFV-COOMe}$, $\alpha\text{-CNFV}$ y $\alpha\text{-CNFV/TiO}_2$ NT.



5.3 Evaluación de la degradación del IC usando el sistema α -CNFV/TiO₂, con especial interés en la fotoestabilidad del sistema y su reusabilidad

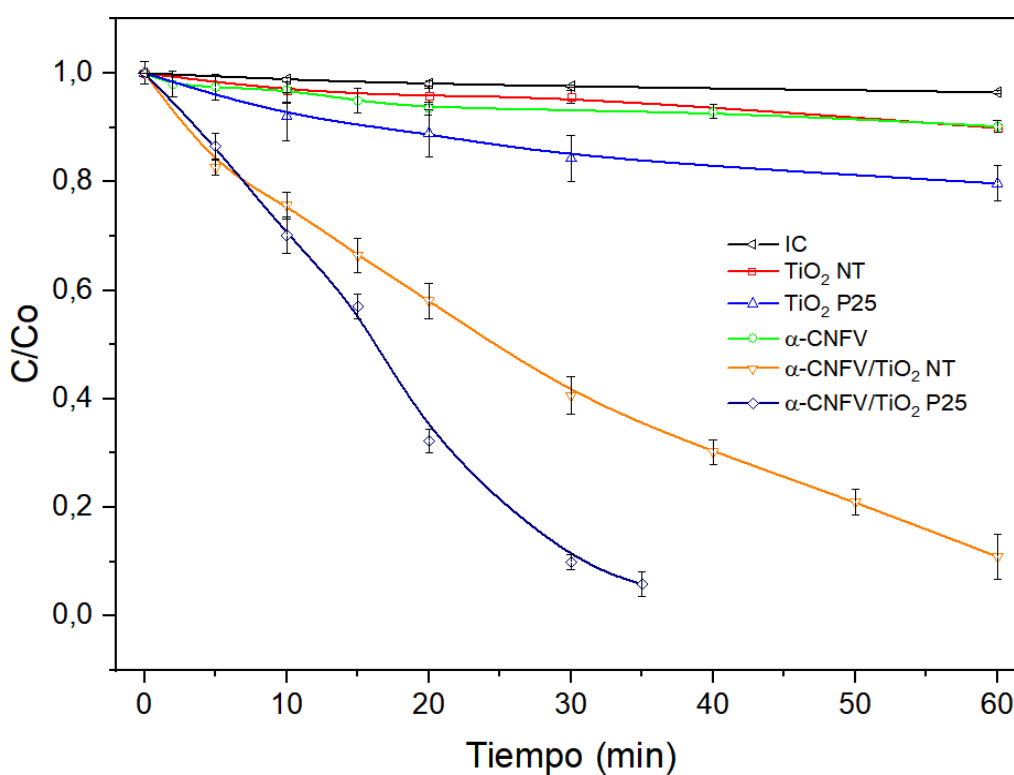
Se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados frente a la degradación de IC en medio acuoso usando luz visible y luz UV con fotorreactores tipo LED blanca y LED UVA-Vis. Los resultados con LED UVA-Vis (**Figura 10**), muestran que el IC es estable en estas condiciones e inerte a la radiación UV. Mientras que con los sistemas fotocatalizadores α -CNFV/TiO₂ hay remoción del contaminante del 97 al 99 % entre 15 a 60 minutos de irradiación, lo cual indica la efectiva separación de carga de estos materiales semiconductores. Mientras que, para el α -CNFV únicamente el 33 % de degradación de IC a los 60 minutos indicando la baja absorción de energía para la longitud de onda en la zona UVA.

Figura 10. Perfil de degradación con fuente LED UVA-Vis.



Por otro lado, cuando se utilizó el LED de luz blanca (**Figura 11**), baja actividad fotocatalítica de los sistemas TiO_2 P25, TiO_2 NT y α -CNFV es observada, esto debido a la baja eficiencia de la excitación de dichos materiales en la zona visible del espectro electromagnético. Sin embargo, los sistemas α -CNFV/ TiO_2 NT y α -CNFV/ TiO_2 P25 no solo degradaron el IC hasta un 90,6 y 89,1 %, sino también lograron hacerlo en tiempos de 35 y 60 minutos, respectivamente.

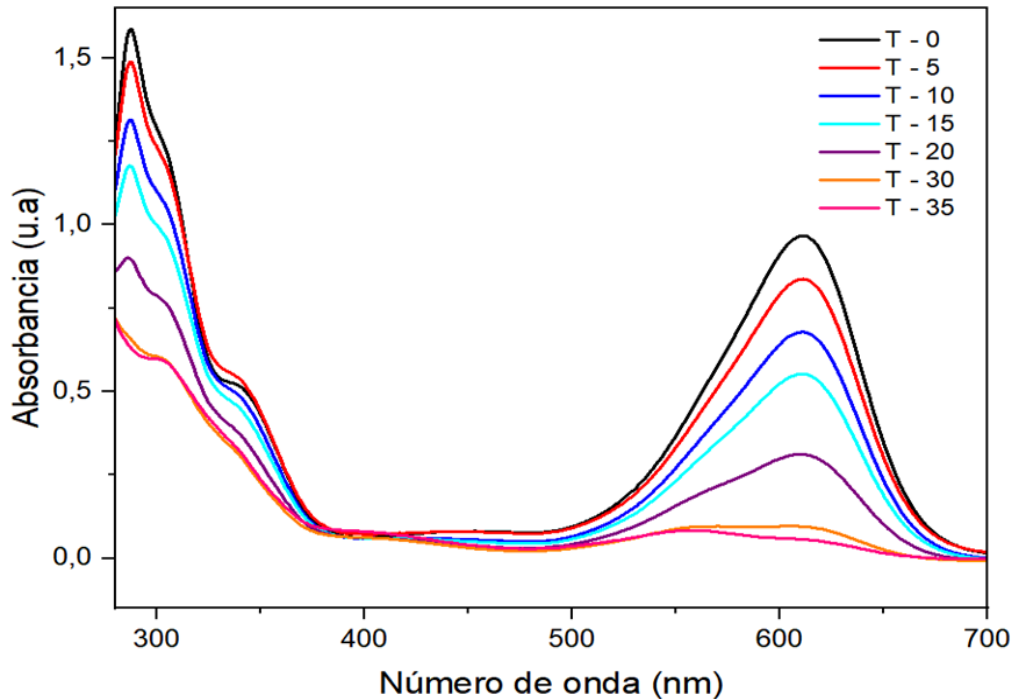
Figura 11. Perfil de degradación con fuente LED UVA-Vis.

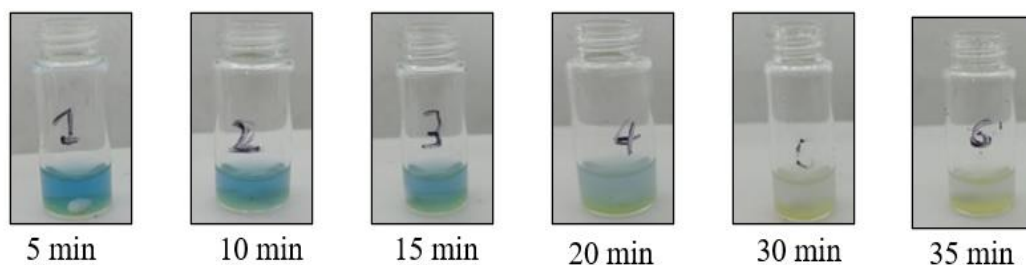


Todo lo anterior corrobora que el sistema α -CNFV/ TiO_2 P25 induce una separación de carga efectiva dentro del TiO_2 , propiciando un efecto sinérgico entre el FV y el TiO_2 que lleva a una efectiva transferencia electrónica entre los orbitales LUMO del α -CNFV y la CB del TiO_2 P25. Lo cual lleva que en presencia de oxígeno se formen ROS eficientemente, para después degradar el IC, evitando al mismo tiempo la recombinación de los excitones formados durante la fotocatalisis (**Figura 12**). Interesantemente, para el α -CNFV/ TiO_2 NT esto no es tan eficiente, y

aunque intuitivamente se esperaba una mayor degradación del IC con este sistema, teniendo en cuenta que el material esta nanoestructurado, esto no ocurrió. Sin embargo, puede ser que debido a que el sistema α -CNFV/TiO₂ NT presenta una estructura ordenada en la distribución de carga electrónica, dicha separación de carga no es tan eficiente o no ocurre.⁵⁷ Este último resultado inesperado es muy interesante, y lleva a plantear una nueva línea de investigación en el grupo de macromoléculas de la UNAL, donde se estudiaran diferentes materiales nanoestructurados como las nanopartículas, nanotubos, versus materiales en microtamaño y macrotamaño y su efecto en proceso fotocatalíticos usando FVs como material orgánico.

Figura 12. Degradación de la solución IC empleando α -CNFV/TiO₂ P25 como fotocatalizador en luz blanca e Imágenes fotográficas de las soluciones de IC durante los 35 minutos del proceso fotocatalítico.





A pesar de los resultados obtenidos en la disminución de la longitud de onda máxima del IC cuantificada por espectroscopía UV-Vis, es necesaria una mayor información en los productos de fotodegradación obtenidos para conocer las ROS involucradas en la degradación y la interacción con el contaminante, lo cual refiere usar espectrometría de masas como ESI-MS.

Se determinaron los parámetros cinéticos para los sistemas α -CNFV/TiO₂ P25 y α -CNFV/TiO₂ NT (**Tabla 2**). α -CNFV/TiO₂ P25 mostró una cinética de pseudo-cero orden para luz LED blanca (390-470 nm) y luz LED UVA-Vis (400-700 nm) y una ligera diferencia en el valor de k_{ap} . α -CNFV/TiO₂ NT no hay cambio en el orden de reacción y la variación del valor de k_{ap} en las fuentes de luz es mayor. Lo anterior puede atribuirse a la diferencia de área superficial entre los dos materiales en cuanto a la transferencia de masa efectiva y la interacción con el oxígeno molecular del medio.

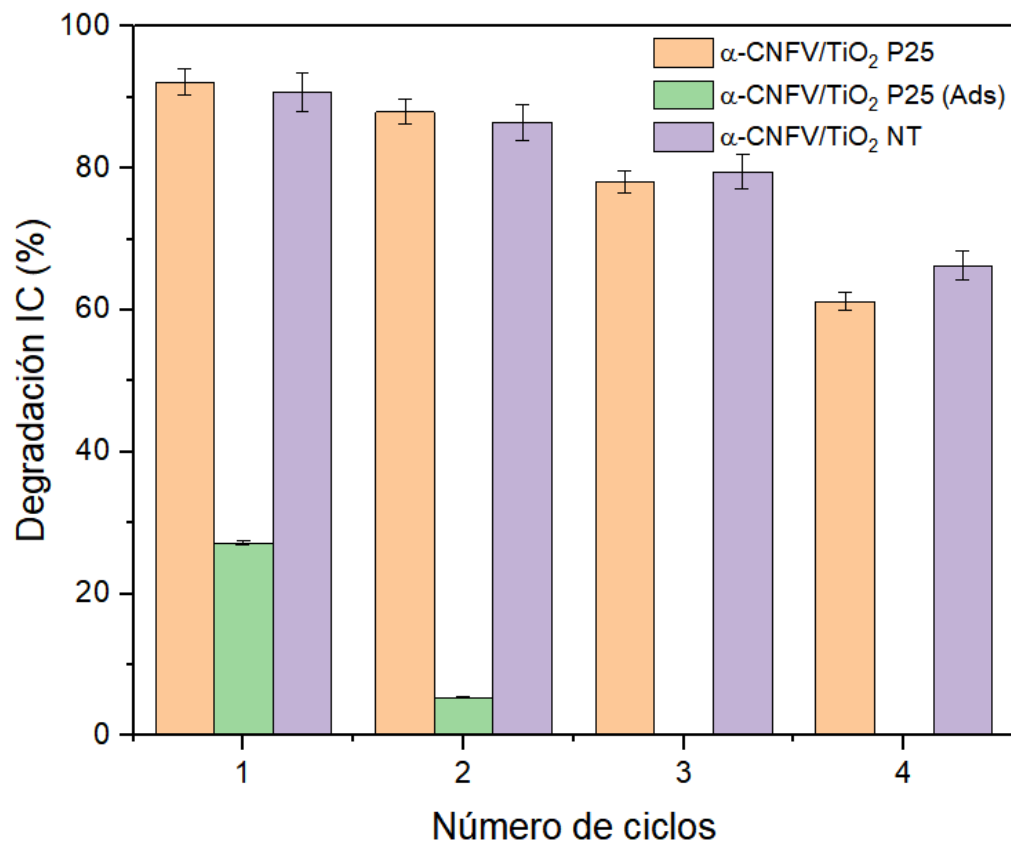
Tabla 2. Parámetros cinéticos determinados para los experimentos de fotodegradación de IC.

Anclaje α -	Luz UVA-Vis (400-700 nm)	Luz blanca (390-470 nm)
CNFV	Pseudoorden	Pseudoorden
	observado k_{ap}	observado k_{ap}

α -CNFV/TiO ₂ P25	Cero	0,0156 μ M *min ⁻¹	Cero	0,0137 μ M *min ⁻¹
α -CNFV/TiO ₂ NT	Uno	0,0794 min ⁻¹	Uno	0,0346 min ⁻¹

Finalmente, se evaluaron los ciclos de reuso catalítico para los sistemas químicamente anclados α -CNFV/TiO₂ P25 y α -CNFV/TiO₂ NT (**Figura 13**), comparándolos contra un sistema de mezcla física α -CNFV y TiO₂ P25. Los resultados muestran que para α -CNFV/TiO₂ P25 pasados 4 ciclos de fotocatalisis se obtiene una disminución del 92% al 61 % en la degradación del IC, indicando así una fuerte estabilidad del sistema químicamente anclado. Por su parte, el sistema CNFV y TiO₂ P25, donde solo hay adsorción física entre estos, al segundo ciclo prácticamente pierde toda su actividad fotocatalítica. Curiosamente, el sistema α -CNFV/TiO₂ NT presentó disminución por 4 ciclos: 90 a 67 %, mostrando mayor fotoestabilidad que el sistema α -CNFV/TiO₂ P25, siendo un material promisorio para el campo de la fotocatalisis por el reordenamiento de su estructura cristalina.

Figura 13. Ciclos de reuso para α -CNFV/TiO₂ P25, α -CNFV/TiO₂ P25 (adsorción física) y α -CNFV/TiO₂ NT.



6 Conclusiones

Se realizó exitosamente la síntesis y caracterización del α -CNFV, el cual posteriormente se ancló químicamente a los soportes inorgánicos TiO_2 P25 y TiO_2 NT. Este último también sintetizado durante el trabajo experimental realizado. La caracterización estructural de los sistemas α -CNFV/ TiO_2 P25 y α -CNFV/ TiO_2 NT evidencia la formación de una interacción tipo C-O-Ti entre el α -CNFV y el TiO_2 , la cual ocurre de mediante una coordinación monodentada. La cantidad aproximada de α -CNFV en la superficie de los soportes inorgánicos fue de 0,083 mmol/g para α -CNFV/ TiO_2 P25 y 0,268 mmol/g para α -CNFV/ TiO_2 NT. Por otro lado, se determinó que el α -CNFV/ TiO_2 NT presenta una fase cristalina de anatasa pura, midiendo sus propiedades optoelectrónicas para predecir fotoquímicamente como se comportarían los anclajes en el proceso de fotocatalisis. En consecuencia, el α -CNFV/ TiO_2 P25 en la degradación del IC en solución acuosa mostró un porcentaje de 92 % en 35 minutos de exposición a la luz blanca. Sin embargo, el material α -CNFV/ TiO_2 NT degradó un 90 % el IC en 60 minutos y, además, para 4 ciclos de reúso tan solo redujo su actividad un 23 %. Mientras que el α -CNFV/ TiO_2 P25 redujo la actividad hasta un 31 %.

De acuerdo a lo anterior, α -CNFV/ TiO_2 P25 fue el sistema con mayor porcentaje de degradación de IC para un total de 35 minutos. Además, El anclaje del α -CNFV al TiO_2 le confiere una mayorestabilidad al FV que su contraparte adsorbida físicamente, lo cual evidencia la protección del sistema en la degradación fotocatalítica frente a las ROS en 4 ciclos de reúso. Interesantemente, se esperaba que el sistema α -CNFV/ TiO_2 NT obtuviera mejores resultados en la degradación del IC que todos los otros sistemas aquí estudiados, debido a sus propiedades optoelectrónicas en la escala nano, pero los resultados abren las puertas a seguir explorando las

implicaciones de usar sistemas nanoestructurados en fotocatalisis así como a importantes investigaciones en un futuro para el estudio de los materiales semiconductores y la degradación foto catalítica de contaminantes utilizando fuentes de energía renovable como la luz solar.

Bibliografía

- (1) Zayed, A. M.; Metwally, B. S.; Masoud, M. A.; Mubarak, M. F.; Shendy, H.; Abdelsatar, M. M.; Petrounias, P.; Ragab, A. H.; Hassan, A. A.; Wahed, M. S. M. A. Efficient Dye Removal from Industrial Wastewater Using Sustainable Activated Carbon and Its Polyamide Nanocomposite Derived from Agricultural and Industrial Wastes in Column Systems. *RSC Adv.* **2023**, *13* (36), 24887–24898. <https://doi.org/10.1039/D3RA03105E>.
- (2) Linke, J. A.; Rayat, A.; Ward, J. M. Production of Indigo by Recombinant Bacteria. *Bioresour. Bioprocess.* **2023**, *10* (1). <https://doi.org/10.1186/s40643-023-00626-7>.
- (3) Groeneveld, I.; Kanelli, M.; Ariese, F.; van Bommel, M. R. Parameters That Affect the Photodegradation of Dyes and Pigments in Solution and on Substrate – An Overview. *Dyes Pigments* **2023**, *210*, 110999. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110999>.
- (4) Sadeghpour, P.; Jalilnejad, E.; Ghasemzadeh, K. Chapter 1 - Achievements in Ultraviolet Irradiation and in Advanced Oxidation Technologies for Wastewater and Water Treatment. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*; Basile, A., Ghasemzadeh, K., Eds.; Elsevier, 2020; pp 1–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817378-7.00001-X>.
- (5) Morgada, M. E. Treatment of liquid wastes from decontamination of nuclear power plants by heterogeneous photocatalysis; Tratamiento de residuos líquidos de descontaminación de centrales nucleares por fotocatalisis heterogénea. **2002**.
- (6) B. Muktha, †; Giridhar Madras, §; T. N. Guru Row, †; U. Scherf, ‖ and; Satish Patil*, †. *Conjugated Polymers for Photocatalysis*. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/jp071096n>.

- (7) Acelas, M.; Sierra, C. A. The Oligomer Approach: An Effective Strategy to Assess Phenylene Vinylene Systems as Organic Heterogeneous Photocatalysts in the Degradation of Aqueous Indigo Carmine Dye. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2021**, *405*, 112980. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112980>.
- (8) Acelas, M.; Pérez, L. D.; Sierra, C. A. Boosting the Photocatalytic Performance of the Oligo (Phenylene Vinylene) Moiety by Copolymerization for the Heterogeneous Degradation of Indigo Carmine Dye. *J. Polym. Eng.* **2023**, *43* (1), 37–46. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2022-0104>.
- (9) Dong, W.; Qin, Z.; Wang, K.; Xiao, Y.; Liu, X.; Ren, S.; Li, L. Isomeric Oligo(Phenylenevinylene)-Based Covalent Organic Frameworks with Different Orientation of Imine Bonds and Distinct Photocatalytic Activities. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2023**, *62* (5), e202216073. <https://doi.org/10.1002/anie.202216073>.
- (10) Bronold, F. X.; Saxena, A.; Bishop, A. R. Radiative Processes in Poly(Phenylene Vinylene). *J. Lumin.* **1994**, *60–61*, 849–852. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90294-1](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90294-1).
- (11) Organic light emitting diodes based on end-substituted oligo(phenylenevinylene)s. *Thin Solid Films* **2000**, *363* (1–2), 298–301. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01019-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01019-6).
- (12) Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2010**, *216* (2–3), 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.015>.
- (13) St Denis, T. G.; Hamblin, M. R. Synthesis, Bioanalysis and Biodistribution of Photosensitizer Conjugates for Photodynamic Therapy. *Bioanalysis* **2013**, *5* (9), 1099–1114. <https://doi.org/10.4155/bio.13.37>.

- (14) Matlou, G.; Abrahamse, H. Hybrid Inorganic-Organic Core-Shell Nanodrug Systems in Targeted Photodynamic Therapy of Cancer. *Pharmaceutics* **2021**, *13*, 1773. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13111773>.
- (15) Acelas Mantilla, M. Photostability Enhancement in Oligo-Phenylenevinylene Systems and Their Application as Heterogeneous Photocatalysts. Titulo Ph.D, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2021.
- (16) Monteiro, F. C.; Guimaraes, I. D. L.; de Almeida Rodrigues, P.; da Anunciação de Pinho, J. V.; Conte-Junior, C. A. Degradation of PAHs Using TiO₂ as a Semiconductor in the Heterogeneous Photocatalysis Process: A Systematic Review. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2023**, *437*, 114497. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114497>.
- (17) Meda, U. S.; Vora, K.; Athreya, Y.; Mandi, U. A. Titanium Dioxide Based Heterogeneous and Heterojunction Photocatalysts for Pollution Control Applications in the Construction Industry. *Process Saf. Environ. Prot.* **2022**, *161*, 771–787. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.03.066>.
- (18) Yang, S. H.; Nguyen, T. P.; Le Rendu, P.; Hsu, C. S. Optical and Electrical Investigations of Poly(p-Phenylene Vinylene)/Silicon Oxide and Poly(p-Phenylene Vinylene)/Titanium Oxide Nanocomposites. *Thin Solid Films* **2005**, *471* (1), 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.05.130>.
- (19) van Hal, P. a.; Wienk, M. m.; Kroon, J. m.; Verhees, W. j. h.; Slooff, L. h.; van Gennip, W. j. h.; Jonkheijm, P.; Janssen, R. a. j. Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Response of a MDMO-PPV:TiO₂ Bulk-Heterojunction. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (2), 118–121. <https://doi.org/10.1002/adma.200390022>.

- (20) Acelas, M.; Castellanos, N. J.; Sierra, C. A. Stability and Performance Enhancement of an Oligo (Phenylene Vinylene) Photocatalyst via Surface Grafting onto TiO₂ for Visible-Light Indigo Carmine Degradation. *ChemistrySelect* **2022**, *7* (9), e202103460. <https://doi.org/10.1002/slct.202103460>.
- (21) Grimes, C. A.; Mor, G. K. *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*; Springer Science & Business Media, 2009.
- (22) Augustynski, J. The Role of the Surface Intermediates in the Photoelectrochemical Behaviour of Anatase and Rutile TiO₂. *Electrochimica Acta* **1993**, *38* (1), 43–46. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80008-N](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80008-N).
- (23) Shaikh, T.; Rathore, A.; Kaur, H. Poly (Lactic Acid) Grafting of TiO₂ Nanoparticles : A Shift in Dye Degradation Performance of TiO₂ from UV to Solar Light. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 6901–6908. <https://doi.org/10.1002/slct.201701560>.
- (24) Estrada-Flórez, S. E.; Moncada, F. S.; Lanterna, A. E.; Sierra, C. A.; Scaiano, J. C. Spectroscopic and Time-Dependent DFT Study of the Photophysical Properties of Substituted 1,4-Distyrylbenzenes. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (30), 6496–6505. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b04492>.
- (25) Santos, F. S. dos; Bertuzzi, D. L.; Pedroso, A. V.; Voinarovicz, M. A.; Klider, K. C. C. W. dos S.; Péres, L. O.; Garcia, J. R. Evaluation of the Photocurrent Value for Poly(2,5-Dicyano-p -Phenylene-Vinylene)-Co-(p-Phenylene-Vinylene) (DCN-PPV/PPV). *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20* (9), 2551–2557. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3217-4>.
- (26) Benzarti-Ghédira, M.; Zahou, I.; Hrichi, H.; Jaballah, N.; Ben Chaâbane, R.; Majdoub, M.; Ben Ouada, H. Effect of the Spacer Group Nature on the Optical and Electrical Properties of

- Confined Poly(p-Phenylene Vinylene) Derivatives. *Appl. Phys. A* **2015**, *120* (3), 897–908.
<https://doi.org/10.1007/s00339-015-9218-9>.
- (27) Yang, Y.; Luo, N.; Lin, S.; Yao, H.; Cai, Y. Cyano Substituent on the Olefin Linkage: Promoting Rather than Inhibiting the Performance of Covalent Organic Frameworks. *ACS Catal.* **2022**, *12* (17), 10718–10726. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02908>.
- (28) Kunzleman, J.; Kinami, M.; Crenshaw, B. R.; Protasiewicz, J. D.; Weder, C. Oligo(p-Phenylene Vinylene)s as a “New” Class of Piezochromic Fluorophores. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (1), 119–122. <https://doi.org/10.1002/adma.200701772>.
- (29) Choi, W.; Kim, K. Y.; Park, J.; Ok, M.; Kim, S.; Lee, M. H.; Jung, J. H. Cyano-Substituted Oligo (p-Phenylene Vinylene)-Based Supramolecular Nanostructure Capable of Detecting a Specific Enzyme. *J. Lumin.* **2021**, *237*, 118192. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118192>.
- (30) Schönbein, A.-K.; Wagner, M.; Blom, P. W. M.; Michels, J. J. Quantifying the Kinetics of the Gilch Polymerization toward Alkoxy-Substituted Poly(p-Phenylene Vinylene). *Macromolecules* **2017**, *50* (13), 4952–4961. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00697>.
- (31) Knoerzer, T. A.; Balaich, G. J.; Miller, H. A.; Iacono, S. T. An Integrated Laboratory Approach toward the Preparation of Conductive Poly(Phenylenevinylene) Polymers. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91* (11), 1976–1980. <https://doi.org/10.1021/ed500227m>.
- (32) Ramírez-Pradilla, J. S.; Blanco-Tirado, C.; Combariza, M. Y. Electron-Transfer Ionization of Nanoparticles, Polymers, Porphyrins, and Fullerenes Using Synthetically Tunable α -Cyanophenylenevinylenes as UV MALDI-MS Matrices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (11), 10975–10987. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22246>.

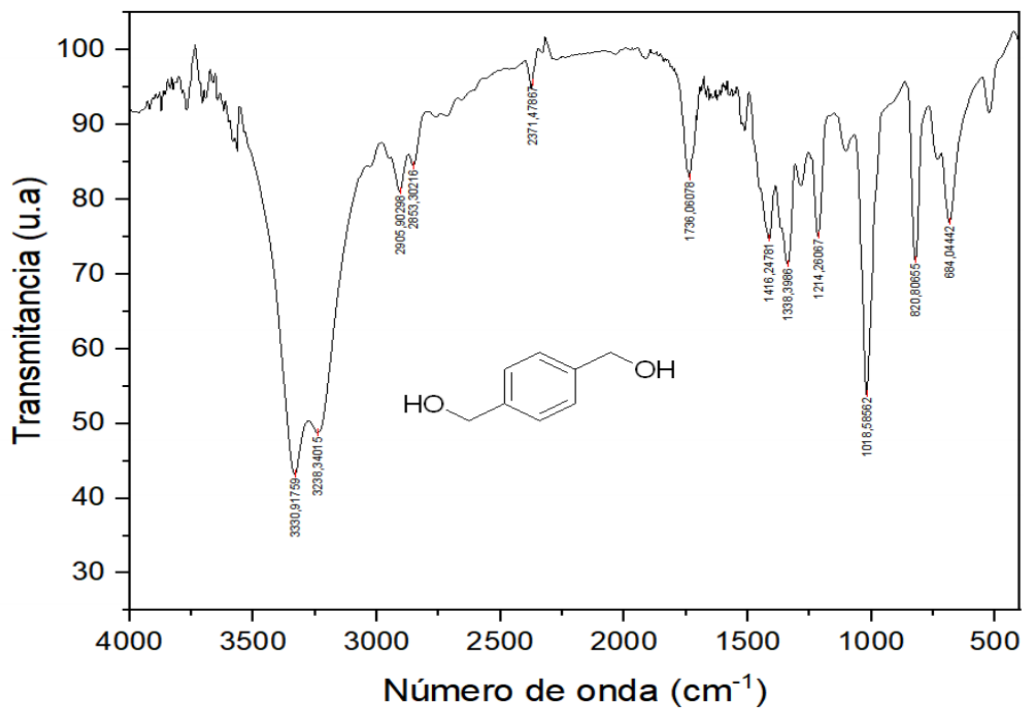
- (33) Cid, J.-J.; Ehli, C.; Atienza-Castellanos, C.; Gouloumis, A.; Maya, E.-M.; Vázquez, P.; Torres, T.; Guldi, D. M. Synthesis, Photophysical and Electrochemical Characterization of Phthalocyanine-Based Poly(p-Phenylenevinylene) Oligomers. *Dalton Trans.* **2009**, No. 20, 3955–3963. <https://doi.org/10.1039/B818772J>.
- (34) Serpone, N. Photocatalysis. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2000; p 1608152019051816.a01. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1608152019051816.a01>.
- (35) Enhanced Photocatalytic, Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Nanotubes Arrays Modified with Cu, AgCu and Bi Nanoparticles Obtained via Radiolytic Reduction. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *387*, 89–102. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.066>.
- (36) Chang, H.; Wu, N. M.; Zhu, F. A Kinetic Model for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in a Thin Film TiO₂ Catalyst. *Water Res. - WATER RES* **2000**, *34*, 407–416. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00247-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00247-X).
- (37) Bala, S. S.; Alkhatib, A. J.; Bashir, S. S.; Abdulhadi, M. Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine in Aqueous Solutions by the Antibacterial Agent Pefloxacin and UVA. *Biomed. J. Sci. Tech. Res.* **2018**. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2018.05.001275>.
- (38) Rivas, C. F.; Núñez, O.; Longoria, F.; Gonzalez, L. Isoterma de langmuir y freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃. *Saber* **2014**, *26* (1), 43–49.
- (39) Ortega, N.; Núñez, O. Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂. *Av. En Cienc. E Ing.* **2012**, *3* (1), 81–91.
- (40) Brosillon, S.; Lhomme, L.; Vallet, C.; Bouzaza, A.; Wolbert, D. Gas Phase Photocatalysis and Liquid Phase Photocatalysis: Interdependence and Influence of Substrate Concentration

- and Photon Flow on Degradation Reaction Kinetics. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, 78 (3), 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.011>.
- (41) Al-Ekabi, H.; Serpone, N. Kinetics Studies in Heterogeneous Photocatalysis. I. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over Titania Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92 (20), 5726–5731. <https://doi.org/10.1021/j100331a036>.
- (42) Hernández-Gordillo, A.; Rodríguez-González, V.; Oros-Ruiz, S.; Gómez, R. Photodegradation of Indigo Carmine Dye by CdS Nanostructures under Blue-Light Irradiation Emitted by LEDs. *Catal. Today* **2016**, C (266), 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.001>.
- (43) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (7), 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- (44) Muktha, B.; Mahanta, D.; Patil, S.; Madras, G. Synthesis and Photocatalytic Activity of Poly(3-Hexylthiophene)/TiO₂ Composites. *J. Solid State Chem.* **2007**, 180 (10), 2986–2989. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.017>.
- (45) Petrisková, P.; Monfort, O.; Satrapinskyy, L.; Dobročka, E.; Plecenik, T.; Plesch, G.; Papšík, R.; Bermejo, R.; Lenčěš, Z. Preparation and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Arrays Prepared on Transparent Spinel Substrate. *Ceram. Int.* **2021**, 47 (9), 12970–12980. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.160>.
- (46) Jia, X.; Ma, J.; Xia, F.; Xu, Y.; Gao, J.; Xu, J. Carboxylic Acid-Modified Metal Oxide Catalyst for Selectivity-Tunable Aerobic Ammoxidation. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 933. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03358-x>.

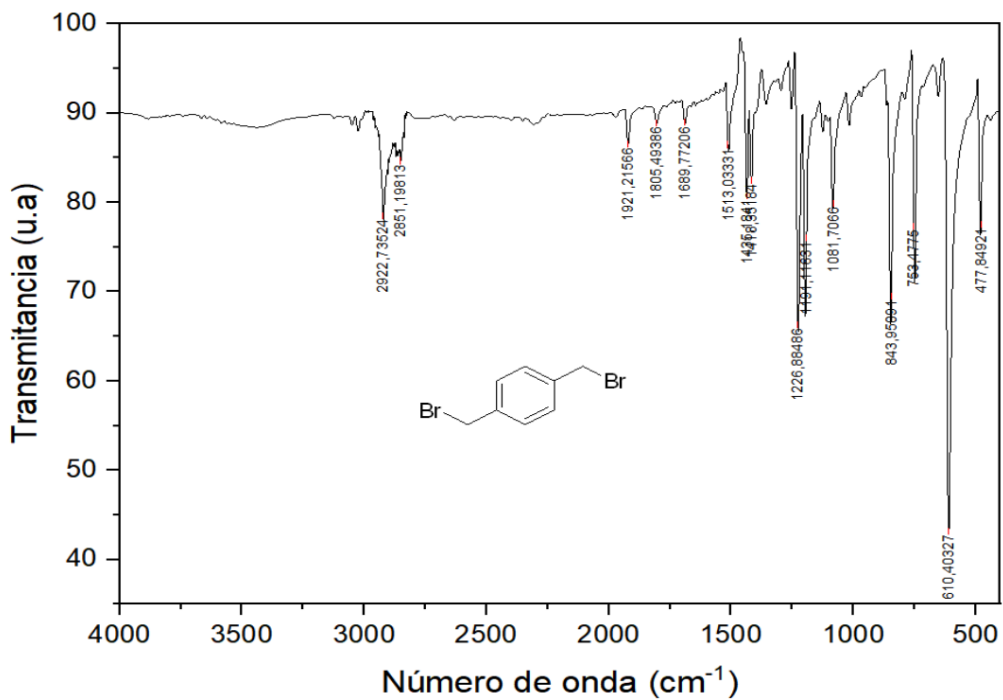
- (47) Appadurai, T.; Subramaniam, C.; Kuppusamy, R.; Karazhanov, S.; Subramanian, B. Electrochemical Performance of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotubes as Electrode Material for Supercapacitor and Li-Ion Battery. *Mol. Basel Switz.* **2019**, *24* (16), 2952. <https://doi.org/10.3390/molecules24162952>.
- (48) Pighini, C.; Aymes, D.; Millot, N.; Saviot*, L. Low-Frequency Raman Characterization of Size-Controlled Anatase TiO₂ Nanopowders Prepared by Continuous Hydrothermal Syntheses. *J. Nanoparticle Res.* **2007**, *9* (2), 309–315. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-9061-6>.
- (49) He, J.; Du, Y.; Bai, Y.; An, J.; Cai, X.; Chen, Y.; Wang, P.; Yang, X.; Feng, Q. Facile Formation of Anatase/Rutile TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Molecules* **2019**, *24* (16), 2996. <https://doi.org/10.3390/molecules24162996>.
- (50) Chu, L.; Qin, Z.; Yang, J.; Li, X. Anatase TiO₂ Nanoparticles with Exposed {001} Facets for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 12143. <https://doi.org/10.1038/srep12143>.
- (51) Primo, A.; Corma, A.; García, H. Titania Supported Gold Nanoparticles as Photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13* (3), 886–910. <https://doi.org/10.1039/C0CP00917B>.
- (52) Singhapong, W.; Jaroenworarluck, A.; Pansri, R.; Chokevivat, W.; Manpetch, P.; Miyauchi, M.; Srinophakun, P. Mullite Membrane Coatings: Antibacterial Activities of Nanosized TiO₂ and Cu-Grafted TiO₂ in the Presence of Visible Light Illumination. *Appl. Phys. A* **2019**, *125* (4), 244. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2526-8>.
- (53) Leong, C. Y.; Koh, P. W.; Lo, Y. S.; Lee, S. L. Hydrothermal Synthesis of Titanium Dioxide Nanotube with Methylamine for Photodegradation of Congo Red. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *833* (1), 012075. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/833/1/012075>.

- (54) Alkanad, K.; Hezam, A.; Al-Zaqri, N.; Bajiri, M. A.; Alnaggar, G.; Drmosh, Q. A.; Almukhlifi, H. A.; Neratur Krishnappagowda, L. One-Step Hydrothermal Synthesis of Anatase TiO₂ Nanotubes for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Omega* **2022**, *7* (43), 38686–38699. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04211>.
- (55) López Zavala, M. Á.; Lozano Morales, S. A.; Ávila-Santos, M. Synthesis of Stable TiO₂ Nanotubes: Effect of Hydrothermal Treatment, Acid Washing and Annealing Temperature. *Heliyon* **2017**, *3* (11), e00456. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00456>.
- (56) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- (57) Ye, Y.; Feng, Y.; Bruning, H.; Yntema, D.; Rijnaarts, H. H. M. Photocatalytic Degradation of Metoprolol by TiO₂ Nanotube Arrays and UV-LED: Effects of Catalyst Properties, Operational Parameters, Commonly Present Water Constituents, and Photo-Induced Reactive Species. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 171–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.040>.

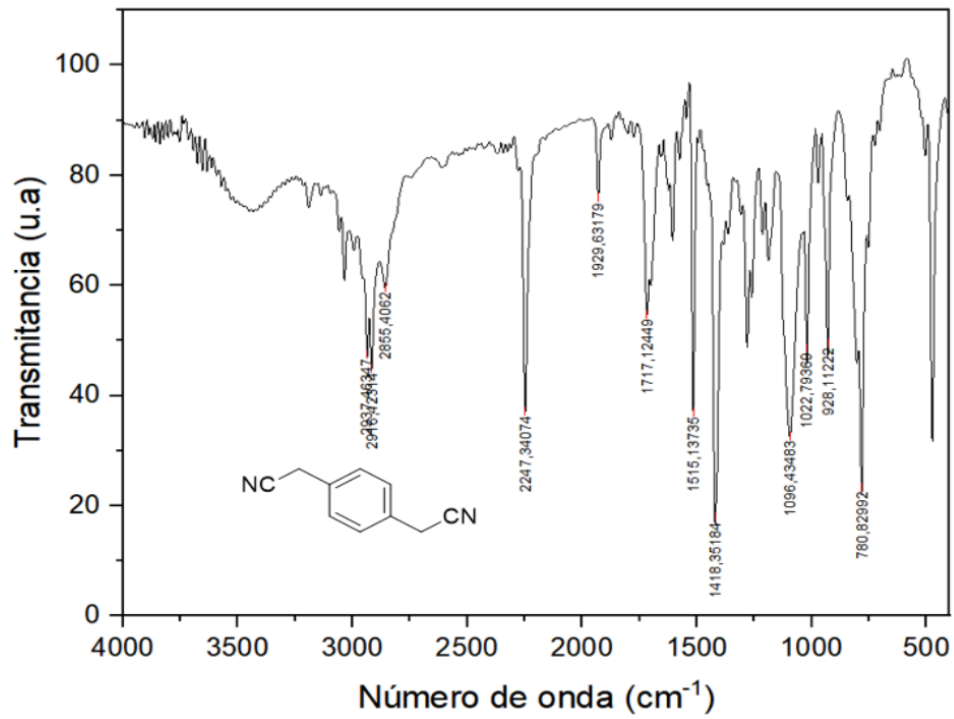
Anexos



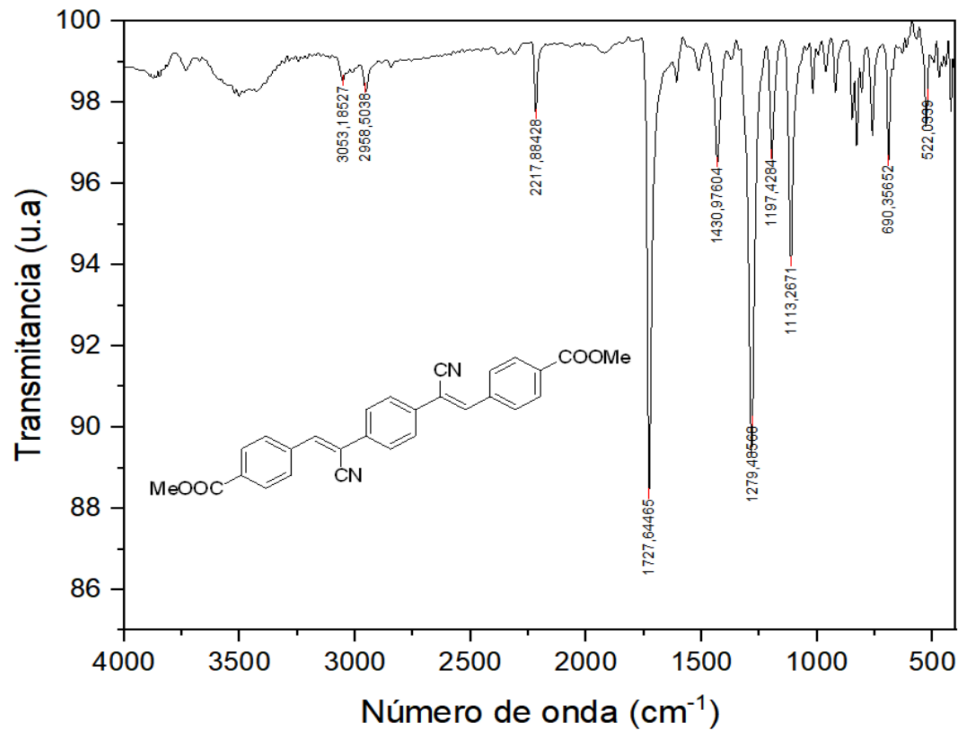
Anexo 1. Espectro FTIR 1,4-fenildimetanol (Disco KBr)



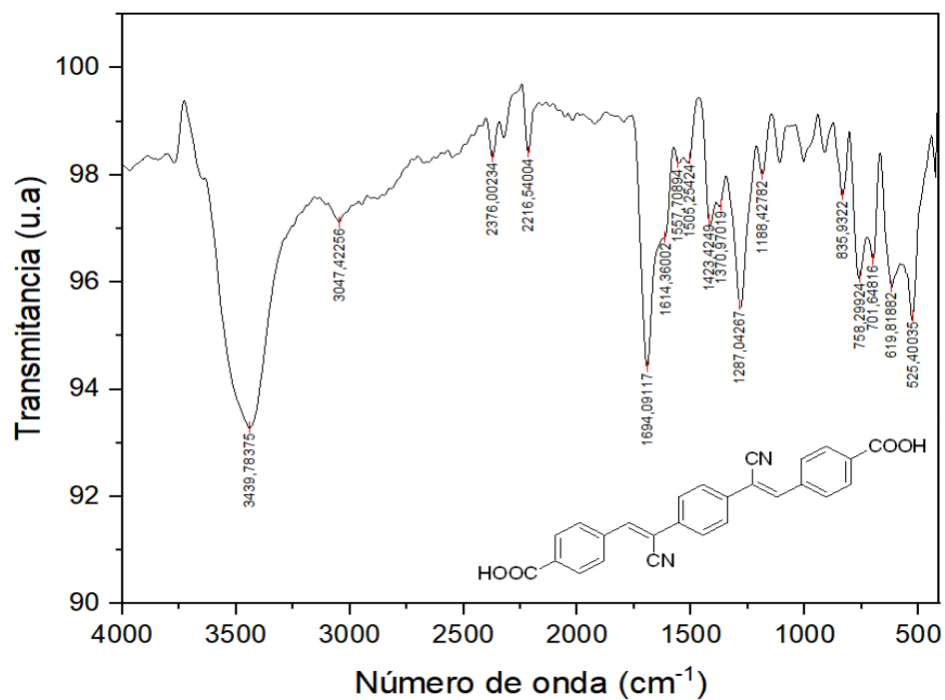
Anexo 2. Espectro FTIR 1,4-bis(bromometil)benceno (Disco KBr).



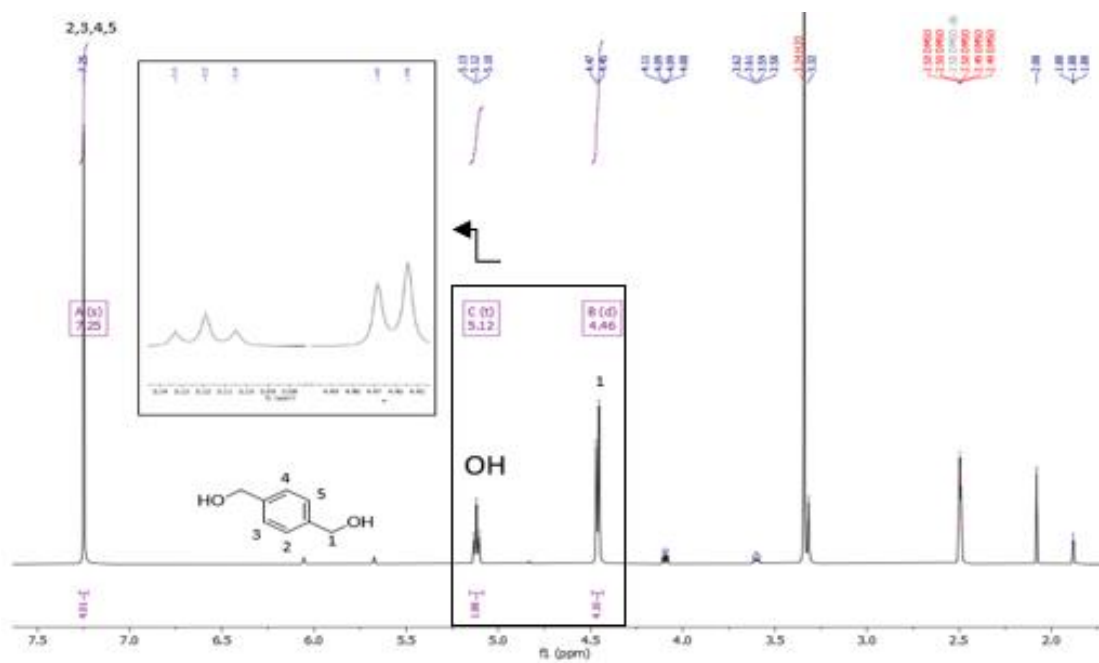
Anexo 3. Espectro FTIR 2,2'-(1,4-fenil)diacetronitrilo (Disco KBr).



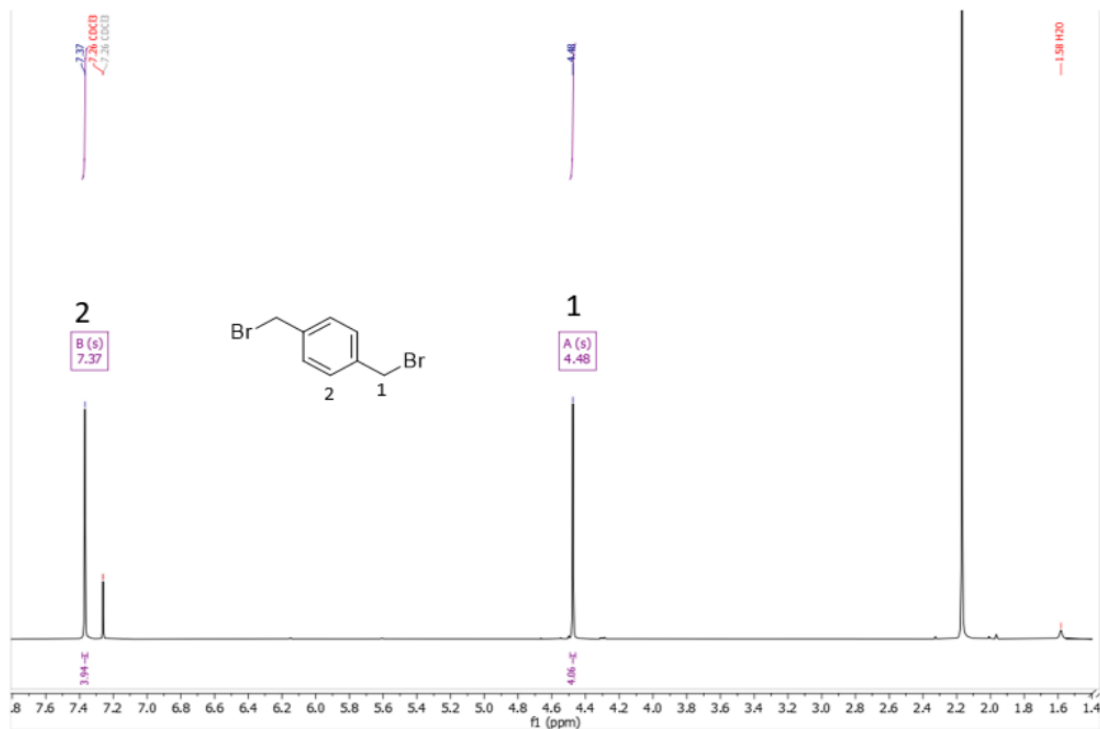
Anexo 4. Espectro FTIR α -CNFV-COOME (Disco KBr).



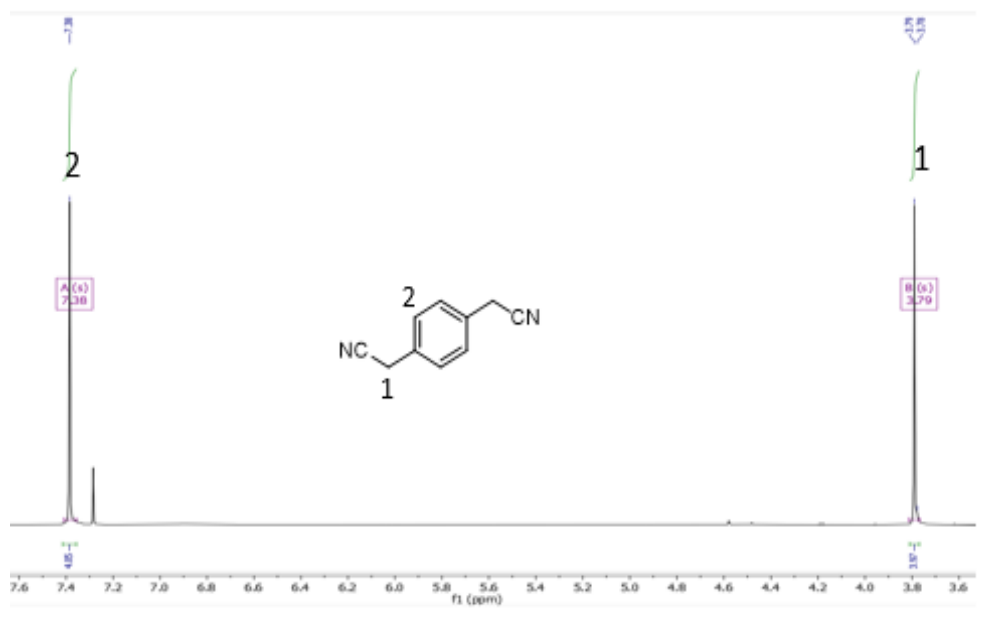
Anexo 5. Espectro FTIR α -CNFV (Disco KBr).



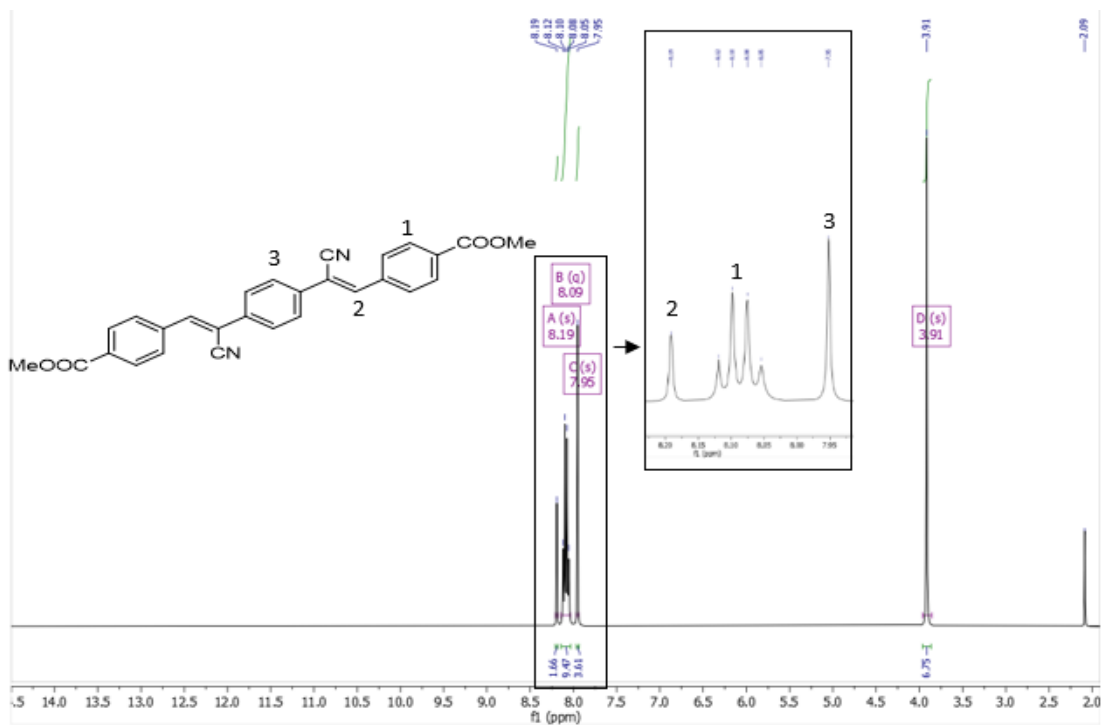
Anexo 6. Espectro ¹H-RMN 1,4-fenildimetanol.



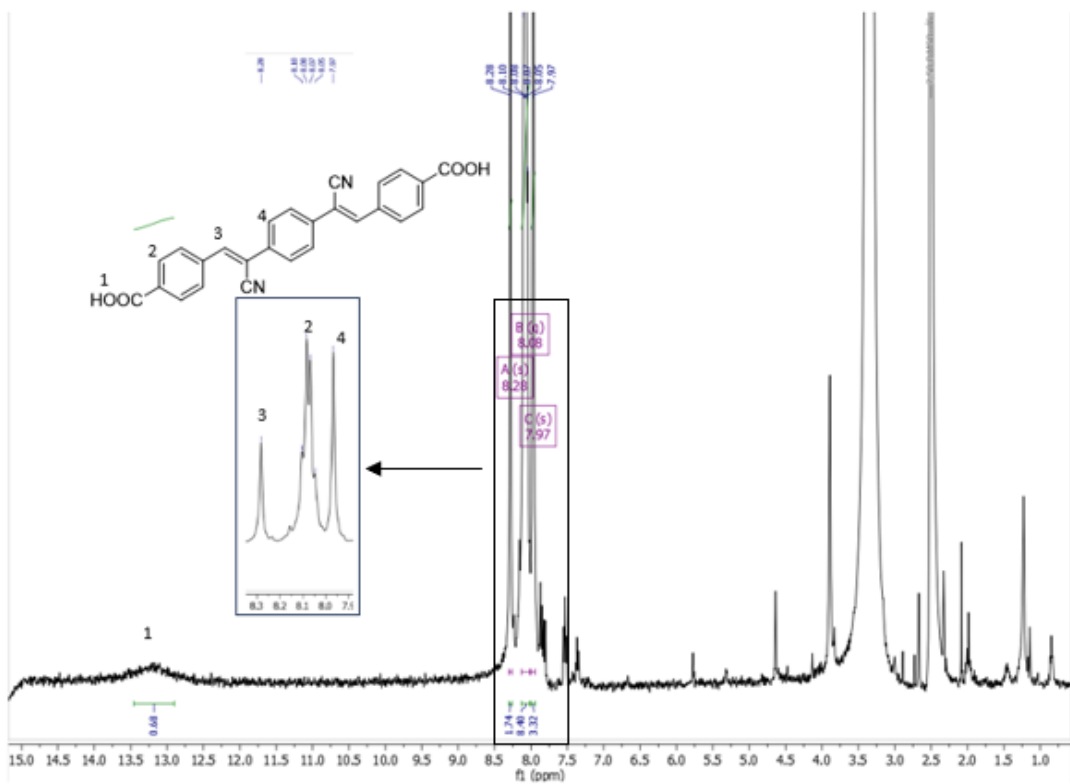
Anexo 7. Espectro ¹H-RMN 1,4-bis(bromometil)benceno.



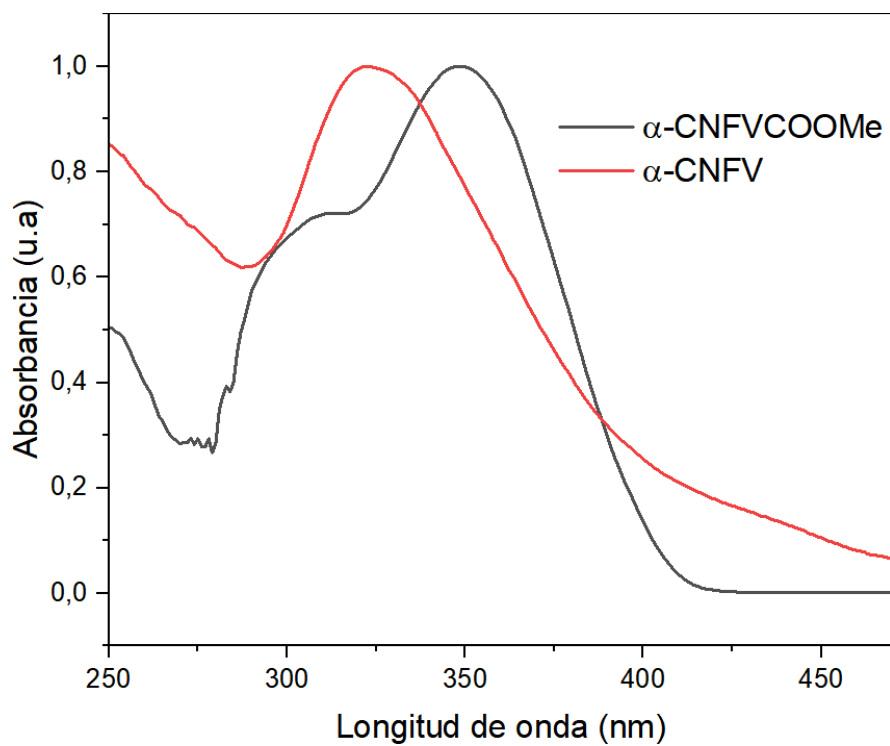
Anexo 8. Espectro ¹H-RMN 2,2'-(1,4-fenil)diacetoniitrilo



Anexo 9. Espectro ^1H -RMN α -CNFV-COOMe.



Anexo 10. Espectro ^1H -RMN α -CNFV.



Anexo 11. Espectros de absorción en solución acetonitrilo para α -CNFV-COOMe y α -CNFV.