

Fotodegradación del contaminante azul de metileno por películas delgadas de TiO_2 sensibilizadas con pigmentos aislados de biomasa cianobacteriana

Methylene blue photodegradation by sensitized TiO_2 thin films with pigments isolated from cyanobacterial biomass

Amado Enrique Arcón-Osorio¹ ; William Andrés Vallejo-Lozada² ; Carlos Enrique Díaz-Uribe³

¹ Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia. amadoarcon@mail.uniatlantico.edu.co

² Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia. williamvallejo@mail.uniatlantico.edu.co

³ Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia. carlosdiaz@mail.uniatlantico.edu.co

Fecha de recepción: 16 de abril de 2022. Fecha de aceptación: 25 de mayo de 2022

Resumen: Las industrias textiles generan en sus procesos una diversidad de contaminantes, entre los que se encuentran los colorantes, la mayoría recalcitrantes no biodegradables y de difícil tratamiento por los métodos convencionales, por lo que se hace necesario implementar tecnologías alternativas de tratamiento para su degradación. La fotocatalisis heterogénea permite usar semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) para la oxidación de una gran cantidad de contaminantes de difícil tratamiento por los métodos convencionales. Una limitante importante para la utilización de semiconductores de TiO_2 es el requisito de la luz UV, sin embargo, esta dificultad puede ser superada al sensibilizar el semiconductor con sustancias de origen sintético o natural para extender su actividad en la región visible. En este trabajo se evaluó el efecto de pigmentos separados (Clorofila a y ficocianina C) obtenidos de biomasa de cianobacterias aisladas de la Ciénaga de Malambo del municipio de Malambo del Departamento del Atlántico-Colombia sobre las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio. Se sensibilizaron películas de TiO_2 con cada uno de los extractos separados y la energía del band gap fue determinada por espectroscopia de reflectancia difusa. Finalmente se realizó el montaje de los ensayos a escala laboratorio para evaluar la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno. La clorofila a y la ficocianina

C fueron identificados como sensibilizadores presentes en el extracto metanólico de la biomasa cianobacteriana. Adicionalmente, las películas de TiO_2 /Clorofila a presentaron un mayor porcentaje de fotodegradación en comparación de las películas de TiO_2 /Ficocianina C. Finalmente, los resultados obtenidos permitieron verificar que los colorantes naturales obtenidos del extracto de la biomasa, pueden ser utilizados para mejorar la respuesta foto catalítica del TiO_2 bajo irradiación visible.

Palabras clave: azul de metileno, fotocatalisis heterogénea, sensibilización, dióxido de titanio.

Abstract: The textile industries generate a great diversity of pollutant waste, among these; dyes most of them non-biodegradable and recalcitrant are hard to treat by conventional methods, so it is necessary to implement alternative treatment technologies for their degradation. Through heterogeneous photocatalysis, a semiconductor such as titanium dioxide (TiO_2) can oxidate different organic compounds that are difficult to treat by conventional methods. A critical drawback of using TiO_2 semiconductors is the requirement of UV light; however, the semiconductor sensitization with chemical substances from synthetic or natural origin to extend its activity in the visible region is a typical alternative to solve this issue. This work

Citar este artículo como: A. Arcón Osorio, W. Vallejo Lozada, and C. Díaz Uribe, "Fotodegradación del contaminante azul de metileno por películas delgadas de TiO_2 sensibilizadas con pigmentos aislados de biomasa cianobacteriana", *ITECKNE*, 19 (2), 2022. pp. 132 - 137 DOI: <https://doi.org/10.15332/iteckne.v19i2.2836>

evaluated the effect of separate pigments (Chlorophyll a and phycocyanin C) obtained from cyanobacteria biomass isolated from the Malambo Swamp in the Department of Atlántico-Colombia on the photocatalytic properties of titanium dioxide. TiO₂ films were sensitized with each of the extracts and the band gap energy was obtained by diffuse reflectance spectroscopy. Finally, the laboratory-scale tests were carried out to evaluate the photocatalytic degradation of the methylene blue dye. Chlorophyll and phycocyanin were identified as sensitizers present in the methanolic extract of cyanobacterial biomass. Additionally, TiO₂/Chlorophyll films had a higher percentage of photodegradation than the TiO₂/Phycocyanin films. Finally, the results showed the natural dyes obtained from the biomass extract are suitable to improve the photocatalytic response of TiO₂ under visible irradiation.

Keywords: titanium dioxide, heterogeneous photocatalysis, methylene blue, sensitization.

1. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial el uso de colorantes en la industria textil supera las 100 toneladas/año, generando descargas de estas sustancias directamente a los cuerpos de agua [1]. La contaminación de este recurso afecta negativamente a los seres vivos que se sirven de él, ya que algunos tipos de colorantes están asociados principalmente a la alteración de los procesos fotosintéticos del fitoplancton, perturbando así gravemente el equilibrio de los ecosistemas acuíferos en los que son vertidos [2]. El azul de metileno es un compuesto químico con una gran cantidad de aplicaciones industriales, que abarcan la fabricación de papel, cosméticos, textiles, hasta su aplicación en pruebas de tinción de microorganismos [3,4]. Sin embargo, este colorante causa serios problemas ambientales debido a su alta toxicidad y acumulación en el medio ambiente [5].

En los últimos años se ha evidenciado que la mayoría de los colorantes son tóxicos y cancerígenos, representando una gran amenaza para la salud de los seres vivos incluido el ser humano [6,7]. Por consiguiente, es necesario extraer o mineralizar dichos contaminantes de las fuentes de agua debido a los riesgos que estos conllevan para los seres vivos. Sin embargo, los colorantes artificiales son difíciles de remover por los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, ya que estos métodos no permiten su eliminación o remoción a los niveles requeridos por las normativas ambientales para las descargas de aguas residuales [8]. Es por ello que, países industrializados están optando por implementar alternativas a los métodos convencionales de remoción de contaminantes, y entre estas alternativas se destacan las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs o PAOs); que permiten remover completamente los contaminantes o mineralizarlos en menor tiempo sin generar subproductos que necesiten un tratamiento posterior [9]. Estas tecnologías involucran la generación de especies oxidantes de oxígeno (ROS) altamente reactivas, como el radical hidroxilo (HO•), el cual presenta un potencial de oxidación de

2,80 eV convirtiéndolo en el segundo oxidante más potente después del flúor [10]. El radical hidroxilo puede actuar de forma no selectiva sobre los contaminantes orgánicos, objetivo hasta su completa mineralización en H₂O, CO₂ e iones inorgánicos [11].

Dentro de las TAOs, la fotocatalisis heterogénea es un método eficiente para la remoción de contaminantes recalcitrantes [8], considerando al dióxido de titanio (TiO₂) como uno de los materiales semiconductores más utilizados en los últimos años debido a su inocuidad, su alta reactividad fotocatalítica, abundancia, su difícil disociación o degradación, y su relativo bajo costo [12, 13]. Sin embargo, debido a su amplio intervalo de banda prohibida (aprox. 3.2 eV), una limitante importante para la utilización del TiO₂ es el requisito de irradiación de luz UV con el fin de promover el proceso de transferencia de electrones [14], no obstante, esta dificultad puede ser superada al sensibilizar el semiconductor (TiO₂) con sustancias químicas que logren absorber la radiación visible del espectro solar y posteriormente transmitir esta energía al material deseado [15, 16]. Todo esto, ha permitido que cada día se prueben nuevas sustancias con propiedades sensibilizadoras. En un trabajo reciente se demostró que la biomasa total obtenida de cianobacterias puede contribuir a la sensibilización del TiO₂ aumentando su actividad fotocatalítica en la región visible [17]. Sin embargo, se desconoce el efecto por separado que tienen los principales pigmentos de la biomasa sobre la degradación del colorante modelo azul de metileno. Es por esto, que en este trabajo se estudió el efecto de la sensibilización con pigmentos aislados de la biomasa cianobacteriana (clorofila a y ficocianina C) extraídos de la ciénaga de Malambo, Colombia sobre las propiedades fotocatalíticas de películas delgadas de TiO₂.

2. METODOLOGÍA

2.1 Obtención de la biomasa cianobacteriana y pigmentos fotosintéticos

La recolección de las muestras se realizó en la Ciénaga Grande de Malambo, perteneciente al Complejo Cenagoso de Malambo. La obtención de la biomasa y su caracterización fue realizada en estudios previos [17].

2.2 Sensibilización de las películas de TiO₂

Se aplicó la técnica de Doctor Blade para fijar el fotocatalizador TiO₂ en un sustrato de vidrio (Francis y Roberts, 2016). El sustrato era láminas con dimensiones de 7 cm x 2.5 cm. Antes de realizar la fijación del material se hizo una limpieza de la superficie de los sustratos, la cual consistió en sumergir las láminas de vidrio en una solución de jabón neutro y someterlas a ultrasonido por cerca de 20 minutos, luego fueron sumergidas en agua destilada por 20 minutos y, finalmente, en una solución de agua destilada/etanol por 20 minutos. Al finalizar este proceso las láminas se secaron a 105°C en un horno de convección natural por 1 hora, luego se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se pesaron en una balanza analítica.

Para la sensibilización, primero se prepararon los extractos de ficocianina C y clorofila a, posteriormente las películas de TiO_2 obtenidas en el paso anterior se sumergieron en 1 L de las diluciones anteriores durante 12 horas en agitación constante, con un agitador magnético marca Velp Scientifica Multistirrer a temperatura de 298 K. El efecto del sensibilizador sobre la energía del band gap de las películas fue determinada mediante espectroscopia de reflectancia difusa (RD), usando un espectrómetro lambda 4 Perkin Elmer equipado con una esfera de integración.

2.3 Estudio de la actividad fotocatalítica

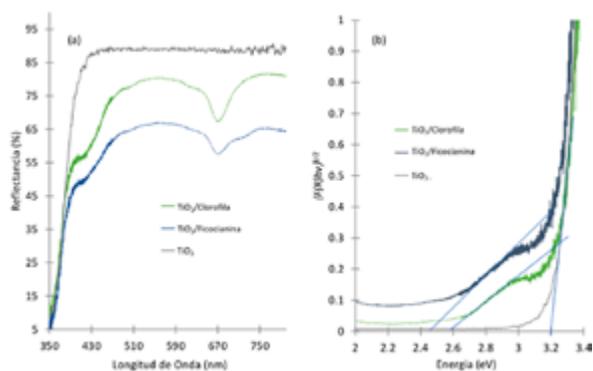
Los experimentos de fotodegradación se realizaron en un fotorreactor tipo batch con Opalux-Lámparas 8W 2500 K Azul 45%. Todas las pruebas de fotodegradación se llevaron a cabo con un volumen de 50 mL de una solución acuosa de azul de metileno (2 ppm). Las películas se sumergieron en la solución y se colocaron dentro del fotorreactor. Antes de la irradiación, la solución se agitó durante 30 minutos en la oscuridad para asegurarse de que el equilibrio de adsorción/desorción del contaminante fuera alcanzado. Durante la prueba de irradiación, la solución se agitó constantemente durante 140 minutos; la concentración de azul de metileno fue determinada mediante el uso de absorbancia a 664 nm en un Hach DR Espectrofotómetro 3800.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Sensibilización de las películas de TiO_2

El efecto del proceso de sensibilización de los pigmentos aislados de la biomasa sobre las propiedades ópticas de las películas de TiO_2 fue determinado usando mediciones de reflectancia difusa al rango de 350 y 800 nm. La fig.1, muestra los espectros obtenidos para los materiales fabricados.

Fig. 1. (a) ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA, (b) MODELO DE KUBELKA-MUNK PARA OBTENER VALOR DE BAND GAP DE LOS CATALIZADORES FABRICADOS



Fuente: Los autores.

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa se analizaron con la función de remisión de Kubelka-Munk, dada por la siguiente ecuación [18, 19]:

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} \quad (1)$$

Donde Ra es la reflectancia y $F(Ra)$ es proporcional a la constante de absorción del material, esto nos determina un indicativo de la absorbancia de la muestra a una longitud de onda en particular. A partir de la función Kubelka-Munk (ecuación (1) obtenida del espectro de reflectancia, podemos obtener el valor de brecha prohibida del semiconductor; la figura 1(b) muestra la función Kubelka-Munk con respecto a la energía fotónica. El valor de energía de la banda óptica del catalizador se determinó por extrapolación de la parte lineal de la $(F(R_{\infty})/hv)^{1/2}$ (ecuación 2 con respecto al eje x).

$$(F(R_{\infty})/hv)^{1/2} = A(hv - E_g) \quad (2)$$

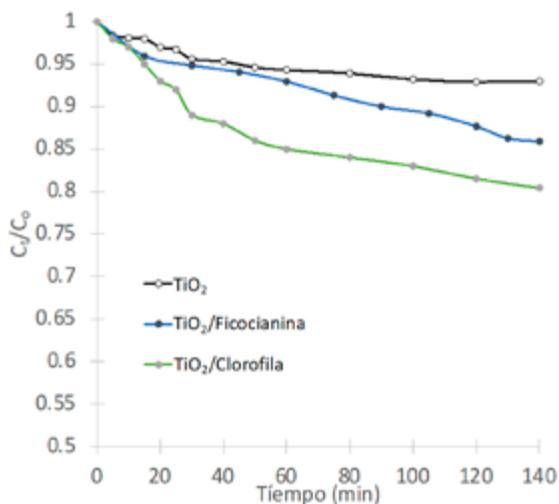
Donde E_g es la energía de banda prohibida y A es una constante que depende de la probabilidad de transición. La fig. 1(a) evidencia que el TiO_2 sin sensibilizar no presenta respuesta óptica en el rango visible, esto corresponde con lo esperado, debido al elevado valor de energía prohibida del TiO_2 (3.2 eV). En comparación, para películas delgadas de TiO_2 sensibilizadas con clorofila a y la ficocianina c obtenida de las cianobacterias, se observan dos hombros ubicados aproximadamente a 660 y 460 nm; este resultado es relevante e indica que el proceso de sensibilización fue efectivo y que las películas fabricadas son ópticamente activas en el rango visible del espectro electromagnético. Para el caso de las películas sensibilizadas con clorofila a el valor de band gap fue de 2.57 eV y las películas de TiO_2 sensibilizadas con ficocianina c de 2.45 eV. Este resultado verifica que los catalizadores son foto-activos en el rango visible del espectro electromagnético.

Tanto la clorofila a como la ficocianina c puede adherirse sobre la superficie del TiO_2 por interacción sobre el Ti^{4+} , este tipo de interacción puede ocurrir por dos vías, a través de una interacción monodentada o por acomplejamiento bidentado [20]. El proceso de anclaje de la clorofila-a a la superficie del TiO_2 se produce a través del grupo carbonilo, permitiendo la formación de complejos y posterior transferencia de electrones del estado excitado de las moléculas de clorofila a la banda de conducción de TiO_2 , en este caso teniendo en cuenta el efecto estérico de la molécula de clorofila, es posible que se favorezca la interacción sobre la superficie del TiO_2 a través de un solo grupo carbonílico [21]. Para el caso de la ficocianina c, teniendo en cuenta su geometría molecular, es posible que se pudiera presentar un anclaje a través de los dos grupos carboxílicos en el centro de la ficocianina, desde el punto de vista electrónico este tipo de interacción sería favorable ya que haría más eficiente la transferencia de carga desde el sensibilizador hacia el TiO_2 [22] FT-IR, steady state and time-resolved fluorescence spectroscopic methods. The phycocyanin adsorbed on the surface of colloidal TiO_2 nanoparticles, the apparent association constant (Kapp.

3.2 Fotodegradación de azul de metileno

Con el ánimo de determinar el efecto del proceso de sensibilización sobre las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ en el rango visible del espectro electromagnético, se realizaron ensayos de degradación utilizando como contaminante modelo muestras de azul de metileno (AM). La figura 2 muestra la variación de la concentración de AM en función del tiempo de irradiación de luz visible sobre las películas fabricadas en esta investigación. Los resultados muestran que las películas de TiO₂ no presentaron actividad fotocatalítica bajo irradiación visible, este resultado corresponde con lo esperado debido al elevado valor de band gap del TiO₂ [23]. Para el caso de las películas de TiO₂ sensibilizadas se observa actividad fotocatalítica significativa en el rango visible del espectro electromagnético. La presencia del sensibilizador natural (clorofila o ficocianina) permite la absorción de fotones en el rango visible del espectro electromagnético para la generación de portadores de carga y finalmente especies reactivas del oxígeno [24]. Comparando los dos sensibilizadores se observan diferencias significativas en la actividad fotocatalítica, para el caso de las películas delgadas de TiO₂/Clorofila se obtuvo un porcentaje de degradación del 19.7%, mientras que para las películas delgadas de TiO₂/Ficocianina fue del 14.3% después de 140 minutos de irradiación visible.

Fig. 2. CAMBIO DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUL DE METILENO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE IRRADIACIÓN VISIBLE, PARA LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS FABRICADOS

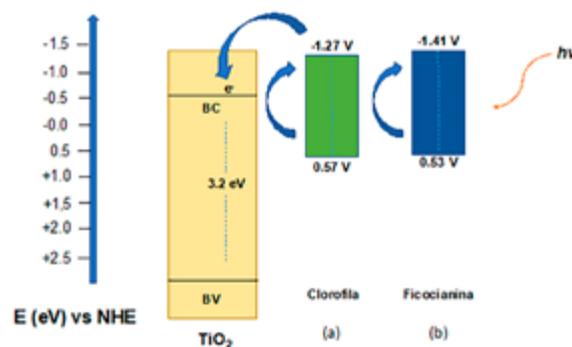


Fuente: Los autores.

La habilidad de un sensibilizador para inyectar electrones desde un estado excitado hacia la banda de conducción del dióxido de titanio está determinada por la diferencia de energía entre la banda de conducción del TiO₂ y el potencial de oxidación del sensibilizador [25]. Si se tiene en cuenta que el potencial de la clorofila excitada vs el Electrodo Saturado de Calomel (SCE) es -1.27 V y que el potencial de oxidación de la clorofila en el estado basal es de 0.57 V vs SCE, se puede inferir que al estar en contacto con la banda de conducción

del TiO₂ es (cuyo potencial es de -0.5 eV), la transferencia electrónica desde el estado excitado de la clorofila a la banda de conducción del TiO₂ es termodinámicamente favorable con un valor de ΔG_{et} (Energía libre de la transferencia electrónica) calculado de -1.17 eV [22]. El diagrama de potencial para los dos sensibilizadores con respecto a la banda de conducción de TiO₂ se muestra en la figura 3. Para el caso de la ficocianina, el potencial de oxidación del estado de la ficocianina excitada es -1.41 V vs SCE y el potencial de oxidación de la ficocianina en el estado basal es de 0.53 V vs SCE (Figura 3b). Ahora, debido a que el potencial de la banda de conducción del TiO₂ es -0.5 eV, se puede observar que la transferencia electrónica desde el estado excitado de la ficocianina a la banda de conducción del TiO₂ es termodinámicamente favorable con un valor de ΔG_{et} calculado de -0.89 eV [22, 26]. Si se hace una comparación entre los procesos de sensibilización con clorofila, y ficocianina, se puede inferir que el proceso transferencia energética es más favorable para la clorofila, evidenciado también en su valor más negativo de ΔG_{et} . Este comportamiento corrobora los resultados de fotodegradación mostrados en la figura 2.

Fig. 3. DIAGRAMA ENERGÉTICO DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA DESDE: (a) LA CLOROFILA HACIA EL TiO₂, (b) LA FICOCIANINA HACIA EL TiO₂



Fuente: Los autores.

A pesar de que la mayoría de las aplicaciones de los sensibilizadores naturales se desarrolla en el área de las celdas solares; los resultados obtenidos en este trabajo de investigación permiten verificar que los dos colorantes naturales obtenidos de la biomasa cianobacteriana pueden ser utilizados como sensibilizadores de películas de TiO₂.

4. CONCLUSIONES

La caracterización óptica por reflectancia difusa evidenció que el proceso de sensibilización con los colorantes naturales mejoró la fotorespuesta de las películas de TiO₂ en el rango visible del espectro electromagnético. Las películas de TiO₂/Clorofila a presentaron un mayor porcentaje de fotodegradación en comparación con las películas de TiO₂/Ficocianina C. La diferencia en la actividad fotocatalítica entre las películas de TiO₂/Clorofila a y TiO₂/Ficocianina C puede estar asociada a factores termodinámicos, ya que la transferencia electrónica desde la clorofila hacia el TiO₂

presenta un valor de $\Delta E_{\text{get}} = -1.17$ eV, en comparación con el valor de $\Delta E_{\text{get}} = -0.89$ eV para la transferencia electrónica desde la ficocianina hacia el TiO_2 . Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación permiten verificar que los dos colorantes naturales obtenidos de la biomasa cianobacteriana pueden ser utilizados como sensibilizadores de películas de TiO_2 para el desarrollo de aplicaciones fotocatalíticas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Atlántico por todo el apoyo logístico brindado para la ejecución del proyecto.

Conflicto de intereses

Los autores no informaron ningún conflicto de intereses potencial.

6. REFERENCIAS

- [1] P.K. Jaseela, J. Garvasis and A. Joseph, Selective adsorption of methylene blue (MB) dye from aqueous mixture of MB and methyl orange (MO) using mesoporous titania (TiO_2) – poly vinyl alcohol (PVA) nanocomposite, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 286, pp. 110-908, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110908>
- [2] A. Michniewicz, Kinetics of the enzymatic decolorization of textile dyes by laccase from *Cerrena unicolor*, *Dyes and Pigments*, vol. 77, pp. 295-302, 2018, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.05.015>
- [3] Z. Wang, M. Gao, X. Li, J. Ning, Z. Zhou and G. Li, Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified persimmon tannins, *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, vol. 108, pp. 110-196, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110196>
- [4] H. Xue, A. Thaivalappil and K. Cao, The Potentials of Methylene Blue as an Anti-Aging Drug., *Cells*, vol. 10(12), pp. 3379., DOI: <https://doi.org/10.3390/cells10123379>
- [5] A. Krishna, B. Govindarajan, S.P. Shukla, K. Kumar and S. Bharti, V. Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae, *Environmental toxicology and pharmacology*, vol. 82, pp. 103-552, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103552>
- [6] H. Safardoust-Hojaghan and M. Salavati-Niasari, Degradation of methylene blue as a pollutant with N-doped graphene quantum dot / titanium dioxide nanocomposite, *Journal of Cleaner Production*, vol. 148, pp. 31-36, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.169>
- [7] Y. Zhang, J. Liu, X. Du and W. Shao, Preparation of reusable glass hollow fiber membranes and methylene blue adsorption, *Journal of the European Ceramic Society*, vo. 39 (15), pp. 4891-4900, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.038>
- [8] M.H de Matos-Rodrigues, P.A. Rodrigues de Sousa, K. Borges, L. Melo-Coelho, R. de Fátima, M. Daldin, F. Vilella, M. Maribondo and M. Godinho, Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ particles, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 808, pp. 151-711, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151711>
- [9] P. Kokkinos, D. Venieri and D. Mantzavinos, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Viral Disinfection. A Systematic Review, *Food and environmental virology*, vol. 13(3), pp. 283-302, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1007/s12560-021-09481-1>
- [10] L. Xu, W. Li, X. Ye, E. Zhang, C. Wang and J. Yang, Reaction mechanism of chloramphenicol with hydroxyl radicals for advanced oxidation processes using DFT calculations, *Journal of molecular modeling*, vol. 26(12), pp. 352, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04616-w>
- [11] F.E Titchou, H. Zazou, H. Afanga, J. El Gaayda, R. Ait Akbour, P.V. Nidheesh and M. Hamdani, Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 169, pp. 108-631, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108631>
- [12] E. Araujo-López, L. Alcalá, N. Seriani and J.A. Montoya TiO_2 anatase's bulk and (001) surface, structural and electronic properties: A DFT study on the importance of Hubbard and van der Waals contributions, *Surface Science*, vol. 653, pp. 187-196, 2016, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.07.003>
- [13] B. Pava-Gómez, X. Vargas-Ramírez, C. Díaz-Urbe, H. Romero, F. Duran, Evaluation of copper-doped TiO_2 film supported on glass and LDPE with the design of a pilot-scale solar photoreactor, *Solar Energy*, vol. 220, pp. 695-705, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.03.071>
- [14] N.C. Diamantopoulos, A. Barnasas, C.S. Garoufalis, D.I. Anyfantis, N. Bouropoulos, P. Pouloupoulos and S. Baskoutas, S. (2020). Band Gap Measurements of Nano-Meter Sized Rutile Thin Films, *Nanomaterials*, vol. 10(12), pp. 23-79, 2020, DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10122379>
- [15] J. Díaz-Angulo, A. Arce-Sarria, M. Mueses, A. Hernández-Ramírez, and F. Machuca-Martínez, Analysis of two dye-sensitized methods for improving the sunlight absorption of TiO_2 using CPC photoreactor at pilot scale, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 103, pp. 104640, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104640>
- [16] C. Díaz-Urbe, W. Vallejo, E. Romero, M. Villareala, P. Minela, N. Hazbun, N. A. Muñoz-Acevedo, E. Schott and X. Zarate, TiO_2 thin films sensitization with natural dyes extracted from *Bactris guineensis* for photocatalytic applications: Experimental and DFT Study, *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 24, pp. 407-416, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.03.004>
- [17] K. Patiño-Camelo, C. Díaz-Urbe, E. Gallego-Cartagena, W. Vallejo, V. Martínez, C. Quiñones, E. Schott, Cyanobacterial Biomass Pigments as Natural Sensitizer for TiO_2 Thin Films, *Hindawi*, vol. 9, pp. 1-10, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/7184327>
- [18] B.D. Viezbicke, S. Patel, B.E. Davis and D.P. Birnie, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 252(8), pp. 1700-1710, 2015, DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
- [19] E.L. Simmons, Relation of the diffuse reflectance remission function to the fundamental optical parameters, *Optica Acta*, vol. 19(10), pp. 845-851, 1972, DOI: <https://doi.org/10.1080/713818505>

- [20] A.G. Thomas and K.L. Syres, Adsorption of organic molecules on rutile TiO₂ and anatase TiO₂ single crystal surfaces, *Chemical Society Reviews*, vol. 41(11), pp. 4207-4217, 2012, DOI: <https://doi.org/10.1039/c2cs35057b>
- [21] S. Mahadik, H. Yadav and S. Mahadik, Surface properties of chlorophyll-a sensitized TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cells applications, *Colloid and Interface Science Communications*, vol. 46, pp. 100-558, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100558>
- [22] A. Kathiravan and R. Renganathan, Photosensitization of colloidal TiO₂ nanoparticles with phycocyanin pigment, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 335(2), pp. 196-202, 2009, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.076>
- [23] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Advanced Materials*, vol. 1901997, pp. 1-26, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- [24] P. Semalti and S.N. Sharma, Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) Electrolytes and Natural Photo-Sensitizers: A Review, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 20(6), pp. 3647-3658, DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17530>
- [25] C. Díaz-Urbe, M. Daza, F. Martínez, E. Paez-Mozo, C. Guedes, E. Di Mauro, Visible light superoxide radical anion generation by tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin/TiO₂: EPR characterization, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 215, pp. 172-178, 2010, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.08.013>
- [26] A. Kathiravan, M. Chandramohan, R. Renganathan, and S. Sekar, Cyanobacterial chlorophyll as a sensitizer for colloidal TiO₂, vol. 71, pp. 1783-1787, 2009, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.06.031>