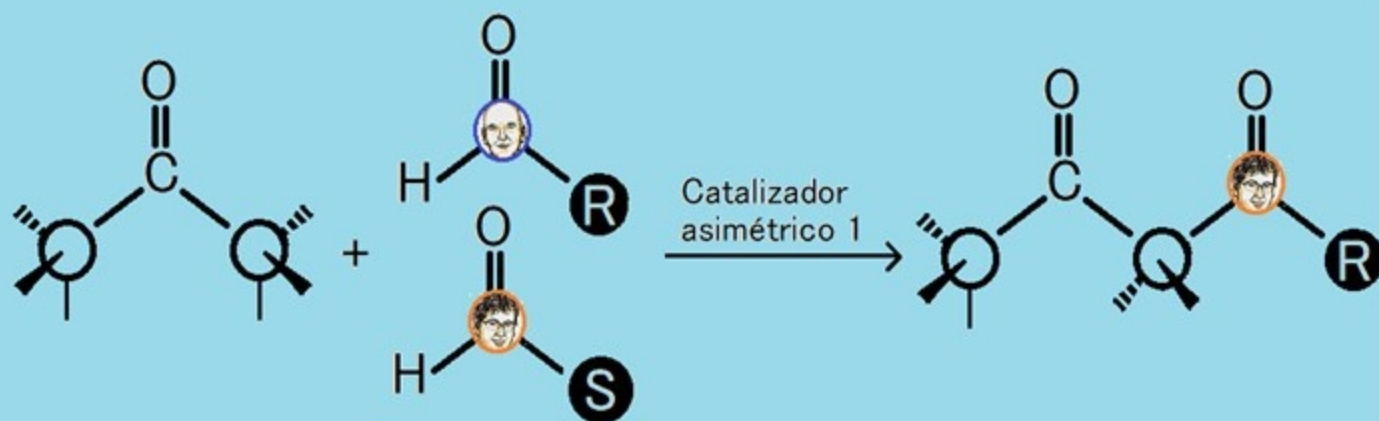


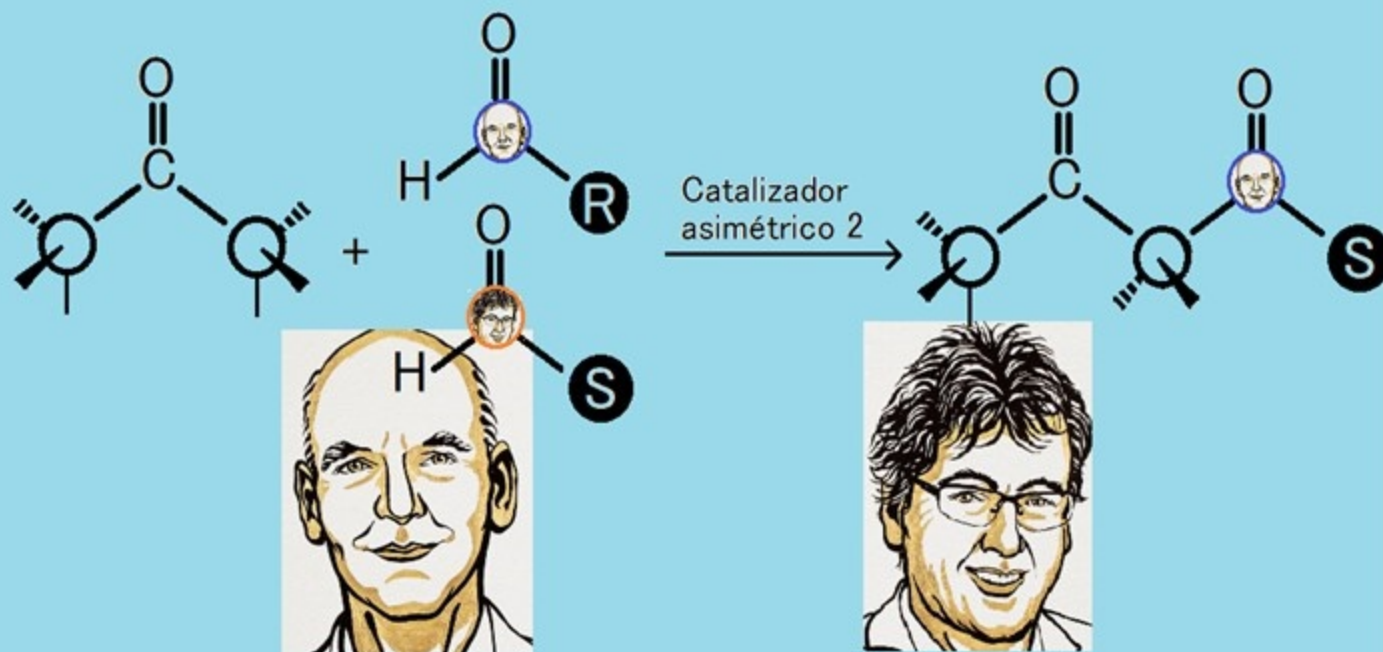


Avances en Química

Volumen 17, Número 3, septiembre-diciembre 2022



Mezcla
racémica



Avances en Química

Contenido

Volumen 17, número 3, Cuatrimestres septiembre – diciembre 2022		Página
<u>Artículos científicos</u>		
Efectos de dos tratamientos químicos sobre las propiedades ópticas de la fase cristalina de rutilo		71
Claudia Retamoso-Llamas* , Néstor Escalona-Burgos, Marcelo González-Hormazábal, Lorena Barrientos-Poblete Colombia/Chile		
(η 6-Arene)-tricarbonylchromium(0) complexes used in olefin hydroformylation reaction with syngas		83
Yuraima Fonseca* , Andrés Castro-Ruiz, Lerbi Cañas, Bernardo Fontal, Ricardo R. Contreras, Joel Vielma-Puente , Eduardo Cardozo-Villalba, Fernando Bellandi, Patricia Quintero, Marisela Reyes Venezuela, Islandia, Ecuador, México		
<u>Comunicación corta</u>		
Producción de empaques en polipropileno mediante inyección.....		45
Miguel Alejandro Tuárez-Párraga* , Mabel Laz-Mero, Víctor Castillo-Gorozabel, Alexandra Córdova-Mosquera Ecuador		

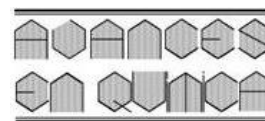
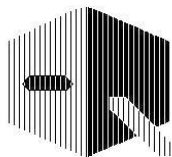
Avances en Química

Consejo Editorial

Comité Editorial	Editor Jefe
Dra. Marcela Pascu de Burguera, pascu@ula.ve Dr. Issa Katime, issakatime@ehu.es Dr. Wilmer Olivares, wilmer@ula.ve Dr. Jairo Márquez, jamar@ula.ve Dr. Enrique Millán Barrios, ejmb@ula.ve	Dr. Cristóbal Lárez Velásquez, clarez@ula.ve

Consejo de Editores por Área

Área	Principales y Suplentes	Direcciones electrónicas	Área	Principales y Suplentes	Direcciones electrónicas
Analítica	Froylan Contreras	fcontrer@ula.ve	Productos Naturales	Juan M. Amaro	jamaro@ula.ve
	Alexis Zambrano	alexisz@ula.ve		Carmelo Rosquete	carmelor@ula.ve
Electroquímica	Enrique Millán B.	ejmb@ula.ve	Cinética y Catálisis	Freddy Imbert	imbert@ula.ve
	Yris Martínez	ymartin@ula.ve		Pedro Rodríguez	pedrojr@ula.ve
Orgánica	Alí Bahsas	bahsas@ula.ve	Química Ecológica	María P. Calcagno	mariapia@ula.ve
	Andrés Abad	abadjos@ula.ve		Alberto Oliveros	aloliver@ula.ve
Polímeros	Hugo Martínez P.	hmartin@ula.ve	Espectroscopia Analítica	Xiomara de Navarro	roxio@ula.ve
	Cristóbal Lárez V.	clarez@ula.ve		María A. Sánchez	angelisa@ula.ve
Inorgánica y Organometálicos	Bernardo Fontal	fontal@ula.ve	Espectroscopia Molecular	Pablo Carrero	pcarrero@ula.ve
	Ricardo Contreras	ricardo@ula.ve		Carlos Rondón	crondon@ula.ve
Química Teórica	Wilmer Olivares	wilmer@ula.ve	Cristalografía	Graciela Díaz	diaz@ula.ve
	Luis Rincón	lrincon@ula.ve		Gerzon Delgado	gerzon@ula.ve
Farmacia	Alfredo Usubillaga	usubilla@ula.ve			
	Sabino Menolasina	sabino@ula.ve			



Efectos de dos tratamientos químicos sobre las propiedades ópticas de la fase cristalina de rutilo

Claudia Retamoso-Llamas^{1,2*}, Néstor Escalona-Burgos^{3,4,5,6,7},
Marcelo González-Hormazábal^{1,5}, Lorena Barrientos-Poblete^{3,5,7}

¹⁾ Departamento de Ingeniería y Gestión de la Construcción, Escuela de Ingenierías, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile

²⁾ Facultad de Ingeniería Civil, Escuela de Ingeniería, Universidad Pontificia Bolivariana, km. 7 vía Piedecuesta, Floridablanca, Santander, Colombia.

³⁾ Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago de Chile, Chile

⁴⁾ Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago de Chile, Chile

⁵⁾ Centro de Investigación de Nanotecnología y Materiales Avanzados CIEN-UC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile

⁶⁾ Millennium Nuclei on Catalytic Processes Towards Sustainable Chemistry (CSC), Chile

⁷⁾ Unidad de Desarrollo tecnológico (UDT), Universidad de Concepción, Chile

(*) claudia.retamoso@upb.edu.co

Recibido: 06/09/2022

Revisado: 07/10/2022

Aceptado: 18/10/2022

Resumen

Las propiedades ópticas de los fotocatalizadores están relacionadas con la brecha de energía, ya que impacta en los resultados de efectividad de remoción de contaminantes durante la irradiación. Entre los fotocatalizadores, la anatasa se ha estudiado más que el rutilo. En el presente trabajo se realizaron tratamientos químicos en rutilo con el objetivo de desplazar la brecha de energía hacia la zona visible del espectro electromagnético. Los resultados sugieren que la impregnación incipiente con sales de Fe desplaza efectivamente la brecha de energía a la zona visible, con una disminución significativa en los niveles máximos de absorbancia. Mientras la reducción parcial del rutilo aumenta la absorbancia, cuando se realiza a una temperatura de 250 °C.

Palabras claves: Brecha energía; Fotocatalizadores; Propiedades Ópticas; Rutilo

Abstract

Effects of two chemical treatments on the optical properties of the rutile crystalline phase. The optical properties of the photocatalysts are related to the band gap since it impacts the results of contaminant removal effectiveness during irradiation. Among the photocatalysts, anatase has been studied more than rutile. In the present work, chemical treatments were carried out on rutile to shift the band gap towards the visible zone of the electromagnetic spectrum. The results suggest that the incipient impregnation with Fe salts effectively shifts the energy gap to the visible area, significantly decreasing the maximum absorbance levels. While the partial reduction of rutile increases the absorbance levels when carried out at a temperature of 250 °C.

Keywords: Band gap; Photocatalysts; Optical Properties; Rutile

Introducción

Entre los procesos avanzados de oxidación (AOP por su sigla en inglés), la fotocatálisis se destaca y caracteriza por la producción de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}^\cdot$) y superóxidos ($\bullet\text{O}_2^\cdot$)¹. En este contexto, la conversión foto-catalítica para oxidar estas moléculas ha emergido como una tecnología prometedora y sustentable^{1,2}. Sin embargo, las reacciones foto-catalíticas exhiben algunas desventajas como son la oxidación parcial, la baja selectividad (cuando el agua es solvente), la imposibilidad de usar soluciones concentradas y la necesidad de activarse en la zona de la luz UV^{1,3}.

La tecnología de la fotocatálisis está basada en la generación de pares electrón-hueco (e^- , h^+), a través de fotones absorbidos iguales o superiores a la energía de la banda prohibida del catalizador, generando reacciones químicas foto-inducidas a través de especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés), que pueden reaccionar con los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador³. Para la optimización de este proceso, un fotocatalizador ideal debe (i) tener una banda prohibida apropiada, (ii) que este ampliamente disponible y estable para la aplicación industrial⁴, (iii) baja recombinación de los pares e^- , h^+ , (iv) disponibilidad de sitios activos para

maximizar la transferencia de los pares e^- , h^{+5-7} , y (vi) generación eficiente de radicales ROS ($\bullet O_2^-$ y $\bullet OH$)^{8,9}.

En los procesos de catálisis heterogénea, un complejo mecanismo de reacción compuesto de múltiples vías es frecuentemente observado en presencia de los radicales O_2^- y $\bullet OH$. En este sentido, varios autores están de acuerdo que la presencia de radicales $\bullet OH$ promueve la actividad foto-catalítica, pero disminuye la selectividad debido a su alta reactividad, lo que resulta en la mayoría de los casos en la mineralización de compuestos orgánicos¹⁰⁻¹². Para aumentar la selectividad, la banda prohibida foto-catalítica puede ser desplazada al rango de luz visible (~ 2 eV), disminuyendo la formación de OH/OH^- y manteniendo la de O_2^-/O_2^{5-7} .

Adicionalmente, uno de los principales materiales estudiados en estos procesos es el dióxido de titanio (TiO_2), que se encuentra en tres fases cristalinas anatasa, rutilo, y brookita. El rutilo es la fase más estable mientras la anatasa y la brookita son fases metaestables^{13,14}. Así mismo, entre otros, las diferencias significativas entre las tres estructuras cristalinas son la variación de los grados de distorsión, el ensamblaje tridimensional del octaedro TiO_6 que influye en las densidades y propiedades ópticas de las tres fases^{13,15}. Generalmente, la anatasa muestra más efectividad foto-catalítica que el rutilo y la brookita. Sin embargo, el mecanismo detallado que las diferencia entre ellas está todavía en discusión¹⁶⁻¹⁹. De hecho, se ha dedicado un gran esfuerzo a dilucidar los procesos elementales durante las reacciones foto-catalíticas en TiO_2 en las tres fases²⁰.

En general, las modificaciones con agentes químicos son métodos aceptados para desplazar la banda prohibida del TiO_2 de la zona UV a la visible. Lo anterior es debido a que la zona de luz UV solamente es aproximadamente un $\sim 5\%$ del espectro de luz solar^{2,21-24}, mientras, el 45% está en el rango visible. Si este rango fuera aprovechado por el fotón, reduciendo la banda prohibida del semiconductor, se consigue una mejora en la eficacia de eliminación de contaminantes en el agua debido a la disminución de energía necesaria en el proceso foto-catalítico²⁵⁻³³. Aunque la mayoría de los estudios para observar el comportamiento de la ingeniería de banda prohibida del TiO_2 se han realizado en la fase cristalina de la anatasa³⁴⁻³⁶, la investigación de Retamoso *et al.*³⁷ mostró la necesidad de conocer como los diferentes mecanismos trabajan en el rutilo porque las dos fases tienen propiedades estructurales totalmente diferentes y puede ser que un tratamiento que funcione en la anatasa sea ineficiente en la fase cristalina del rutilo. En la investigación de Marcelino & Amorin³⁸ se sugirió que mejorando los parámetros tales como la banda prohibida, puede ser más efectivo que progresar en la reacción química en los sitios activos del foto-catalizador.

También se ha visto que la absorción óptica del TiO_2 puede verse modificada, principalmente en anatasa, por transiciones ópticas³⁹. Se utilizaron algunos tratamientos químicos para desplazar la banda prohibida en el rutilo la impregnación incipiente con hierro⁴⁰⁻⁴² y la reducción parcial con tratamiento de hidró-

geno⁴³⁻⁴⁵. Aun así, es necesario seguir desarrollando investigaciones que permitan orientar el trabajo en procesos de tratamiento de aguas residuales con fotocatalisis UV para trasladarlas al espectro de luz visible⁴⁶. Es importante insistir en que los tratamientos explicados anteriormente³⁹⁻⁴⁶ realizados únicamente en la fase cristalina de rutilo en cuanto al desplazamiento de la banda prohibida de UV a visible son mínimos o nulos.

Finalmente, esta investigación busca abordar algunos tratamientos químicos de rutilo para lograr el desplazamiento de la banda prohibida de la zona UV a la zona visible. Aunque los resultados fueron inesperados, permite abrir una brecha con respecto a otras metodologías que consideran los problemas de temperatura, propiedades ópticas, intensidad de la absorbancia Kubelka Munk⁴⁷ en los diferentes tratamientos para lograr el desplazamiento de la banda prohibida al espectro de luz visible de fotocatalizadores basados en TiO_2 rutilo, conservando o mejorando la intensidad del eje vertical de la absorbancia para no perder propiedades foto-catalíticas como se evidencia en la investigación previa de Retamoso *et al.*³⁷.

Sección experimental

Materiales y equipos

Para realizar esta investigación se utilizó nanorutilo comercial Sigma Aldrich referencia número 636272 (*titanium (IV) rutile nanopowder Sigma Aldrich* – actualmente *Merck*). Los catalizadores de óxido de hierro se prepararon por impregnación húmeda incipiente de una solución acuosa de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck) sobre rutilo. En la hoja de especificaciones del producto se establece que los resultados de la Difracción de Rayos X (XRD por su sigla en inglés) está conforme a su estructura con una pureza de 99,5% según el análisis de traza de metales⁴⁸.

Los espectros de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés) se obtuvieron usando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 IRS plus. Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA por sus siglas en inglés) y calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) simultáneos en la impregnación de humedad incipiente de Fe_2O_3 /Rutilo para determinar la temperatura de calcinación de la estabilización de la muestra. La prueba TGA/DSC se desarrolló con un instrumento TA Instruments TGA/DSC Q600. Durante la prueba, el gas de cámara utilizado fue oxígeno a un flujo de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Las muestras se estabilizaron en crisoles de alúmina a 30°C durante 10 min y luego se calentaron desde 30°C hasta 800°C a una velocidad de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Impregnación incipiente

Esta modificación se ejecutó en dos etapas, primero se empleó la impregnación con óxido de hierro (Fe_2O_3). Se empezó con un porcentaje en peso (wt en inglés) de 10% del catalizador total. El mismo procedimiento de impregnación incipiente fue realizado en las investigaciones de Birben *et al.*²⁷ y Herrera *et al.*⁴⁹.

El procedimiento realizado en esta etapa se puede ver en la figura S1 del material suplementario de este documento. En los pasos 1 y 2 se observa el recipiente donde se guarda la sal y la ecuación de este componente. Para obtener la masa de la sal total se tiene en cuenta la masa de la sal de Fe y todos sus componentes químicos, como se observa en la ecuación (1).

$$\begin{aligned} \text{Masa } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \\ = 55 + 3 \cdot (14 + 3 \cdot 16) + 9 \cdot (2 \cdot 1,01 + 16) \\ = 403,99 \text{ g} \quad (1) \end{aligned}$$

Se requiere conocer la cantidad de sal que se debe agregar efectivamente para lograr un 10% en peso de Fe, paso 3 de la figura S1, se debe determinar la proporción de Fe en la sal, según la ecuación (2).

$$\frac{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{\text{Fe}} = \frac{403,99}{55} = 7,23 \quad (2)$$

Después de determinar la proporción de Fe en la sal, se multiplica este factor por el 10% en masa como lo establece la ecuación (3).

$$\text{wt } 10\% \cdot \frac{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{\text{Fe}} = 0,1\text{g} \cdot 7,23 = 0,723\text{g} \quad (3)$$

Si se está realizando el análisis para preparar 1 g de fotocatalizador modificado con Fe, la cantidad de rutilo que se debe adicionar (paso 4 figura S1) es 0,9 g. En los pasos 5 y 6 de la figura S1, se determina de manera práctica la cantidad de agua que se debe adicionar a la mezcla para que se vea húmeda de manera superficial. La cantidad de agua necesaria (adicional a la de la sal) para lograr este propósito es de 0,04133 g. En el paso 7 se observan los catalizadores listos para ser secados al horno (paso 8 figura S1) a una temperatura de 80 °C durante 24 horas.

Para obtener la temperatura óptima de calcinación del Fe, para convertirlo en Fe_2O_3 , se procedió a realizar un ensayo TGA, como se observa en la figura 1. Se determinó de allí que la temperatura en la cual se logra esta transformación es de aproximadamente 350 °C, cuando se estabiliza la curva, después de los 300 °C.

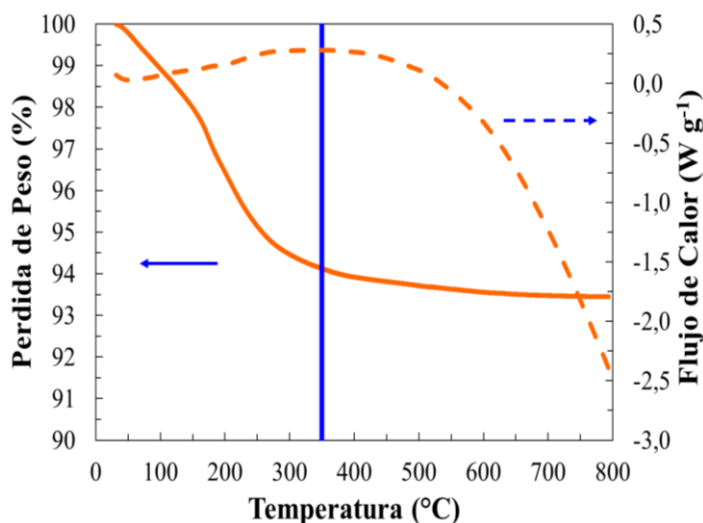


Fig. 1: Ensayo TGA para obtención temperatura calcinación en impregnación con sales de Fe.

Tabla 1. Muestras y nombres de la impregnación incipiente con sales de Fe.

Descripción	Nombre de la muestra	% peso
Rutilo comercial Sigma Aldrich	R	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	RFe ₁	10%
	RFe ₂	0,5%
	RFe ₃	1,0%
	RFe ₄	1,5%

Las muestras realizadas con impregnación incipiente fueron 10% de Fe, 0,5% de Fe, 1,0% de Fe y 1,5% de Fe, que fueron nombradas, RFe₁, RFe₂, RFe₃ y RFe₄, respectivamente, como se observa en la tabla 1. La temperatura que se utilizó para la calcinación de todas las muestras fue de 350 °C.

Reducción parcial con tratamiento de hidrógeno

En esta sección se explica el segundo tratamiento desarrollado para desplazar la banda prohibida de la zona UV a la visible del rutilo; los pasos que se llevan a cabo se muestran en la figura S2. en el material suplementario. Los pasos 1 y 2, reflejan el flujo de hidrógeno (H_2) durante el experimento. En la figura 2 se observa el cálculo del flujo de H_2 durante el experimento, desarrollando una interpolación lineal.

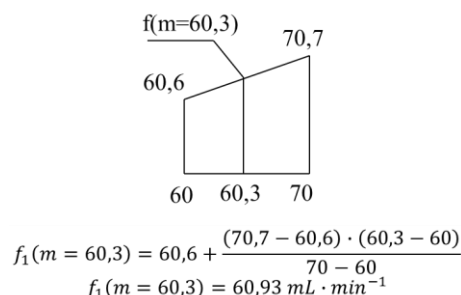


Fig. 2: Determinación del flujo de hidrógeno (H_2) en el reactor.

El flujo obtenido en la interpolación es de 60,93 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. En el paso 3 se observa la masa de 1 g de rutilo que se someterá a la reducción parcial y el paso 4 se observan las muestras almacenadas para realizar el ensayo DRS.

Se realizó la reducción parcial del rutilo por un periodo de 30 min y con temperaturas de 250 °C, 350 °C y 450 °C, para las muestras RH₁, RH₂ y RH₃, respectivamente. Esta nomenclatura se puede observar en la tabla 2.

Tabla 2. Nomenclatura y temperaturas en la reducción parcial de rutilo.

Descripción	Nombre de la muestra	Temperatura (°C)
Rutilo comercial Sigma Aldrich	R	-
$\text{H}_2/\text{R} - 250^\circ$	RH ₁	250
$\text{H}_2/\text{R} - 350^\circ$	RH ₂	350
$\text{H}_2/\text{R} - 450^\circ$	RH ₃	450

Discusión y resultados

Para realizar este análisis del corrimiento de la banda prohibida del espectro UV al Visible, se analizó el comportamiento óptico de las muestras mediante la técnica DRS³⁷ y mediante un ajuste de brecha indirecta utilizando el método de Tauc⁴⁷. En ese sentido, se mostrarán los resultados para la impregnación incipiente con Fe y la reducción parcial del rutilo.

Skoog, Holler y Nieman⁵⁰, muestran las ecuaciones de reflectancia difusa por la transformación de Kubelka Munk, en este modelo la intensidad de la reflectancia relativa $f(R'\infty)$ viene dada por la ecuación (4).

$$(R'\infty) = \frac{(1 - R'\infty)^2}{2 \cdot R'\infty} = \frac{K}{S} \quad (4)$$

Para obtener los valores de la brecha de energía directa o indirecta Dolgonos, Mason y Poepelmeier⁵¹ analizan la brecha de energía directa en detalle de las ecuaciones propuestas por Tauc⁴⁷. La ecuación (5) permite calcular la brecha de energía indirecta y directa. Los valores de n son 2 y $\frac{1}{2}$, respectivamente.

$$E_g = \left(h\nu \cdot \frac{K}{S} \right)^n \quad (5)$$

Impregnación incipiente con Fe

Primero se desarrollaron las cuatro muestras de impregnación con sales de Fe, en la figura 3 se observa el resultado de todas las muestras que se propusieron por esta metodología. Es importante observar que con porcentajes entre 0,5 y 1,5% (muestras RFe₂, RFe₃ y RFe₄, respectivamente) la variación de la brecha de energía no es significativa, comparada con la muestra RFe₁. Sin embargo, se observa (para la muestra RFe₁) una im-

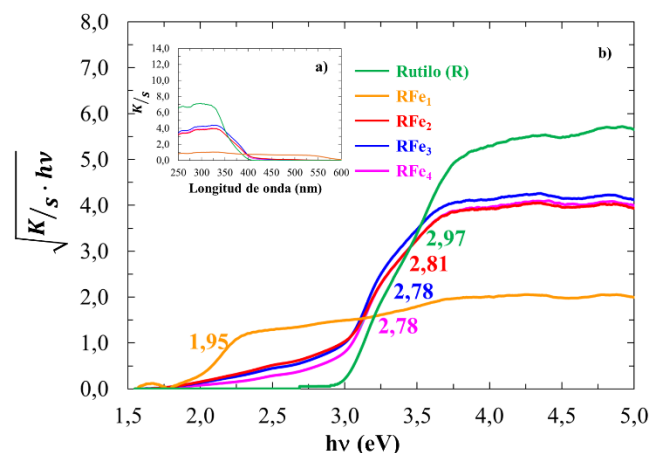


Fig. 3: a) Absorbancias Kubelka Munk y b) Brecha de energía directa para impregnación incipiente de Fe₂O₃/R.

portante disminución de la absorción óptica con respecto al resto de composiciones y al rutilo. Los resultados indican que se desplazó significativamente el valor de la brecha de energía directa de 2,97 a 1,95 eV en la muestra RFe₁. Se evidenció un ligero corrimiento de la brecha del rutilo de 2,97 eV al visible por parte de las muestras RFe₂, RFe₃ y RFe₄, con 2,81, 2,78 y 2,78 eV, respectivamente.

En la figura 4 se observan los resultados del cálculo de la brecha de energía de todas las muestras de impregnación incipiente, que se resumen en la figura 3. Las regresiones lineales y el coeficiente de regresión para determinar las brechas de energía indirectas de las muestras por el método Tauc⁴⁷, se observan en cada una de las figuras para las muestras de rutilo (R), RFe₁, RFe₂, RFe₃ y RFe₄.

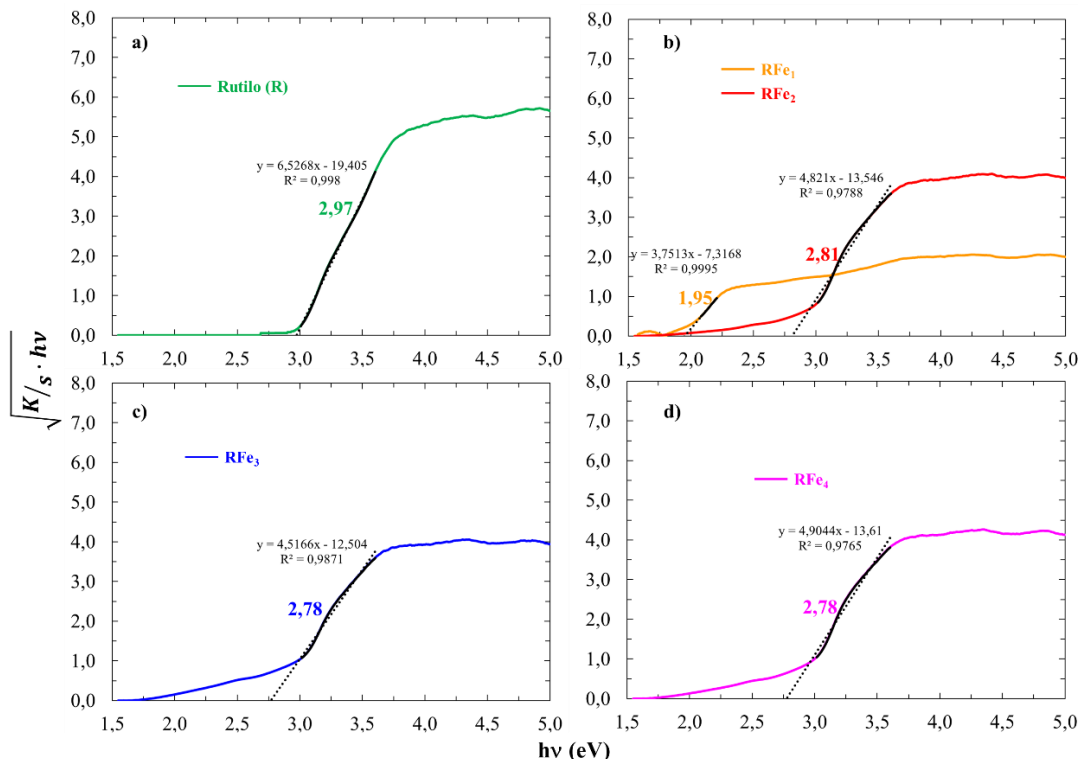


Fig. 4: Brecha de energía directa a) Rutilo b) RFe₁ y RFe₂ c) RFe₃ d) RFe₄.

Según lo reportado por Retamoso *et al.*³⁷ no existe consenso sobre el cálculo de la brecha de energía directa o indirecta por el método Tauc. Por esto en la figura S3, se observa los resultados de los valores de la brecha de energía directa para R, RFe₁, RFe₂, RFe₃ y RFe₄. En el ítem a) se observa la brecha de energía directa del rutilo 3,42 eV. En la figura S3 b) se observa la muestra RFe₁ con altos desordenes cristalinos y con dos brechas de energía bien definidas en 2,13 y 2,93 eV. La energía de Urbach está asociada con la distorsión o el desorden en la estructura del material que genera el defecto de red, la cual podría ser responsable de estos defectos electrónicos. La variación en los estados de la brecha defectuosa desarrolla una energía similar a la de una cola, que se estima entre los bordes de la banda de valencia junto con la banda de conducción⁵².

La consecuencia, es que la brecha de energía se transforma en una región estrecha en comparación con la original, lo que permite la transición de electrones a través de la luz visible⁵², que está en concordancia con lo ocurrido en la muestra de rutilo impregnada con Fe en un 10%. Las brechas de energía indirectas para RFe₂, RFe₃ y RFe₄, son 3,24, 3,22 y 3,24 eV, respectivamente, como se observa en la figura S3(c, d y e). En el resultado de la brecha de energía indirecta para la muestra RFe₁, según lo que se muestra en la figura S3, se observan dos brechas significativas con energías de 2,13 y 2,93 eV. Esto puede sugerir las transiciones electrónicas de la energía de Urbach, por el exceso de sales de Fe en la muestra (10% en peso).

Adicionalmente, el tratamiento de la muestra RFe₁ que corrió significativamente la brecha de energía del UV al visible, no tiene la suficiente capacidad de absorbancia que necesita el material, para realizar una efectiva actividad foto-catalítica como se observa en la investigación de Retamoso *et al.*³⁷.

Otro aspecto para tener en cuenta es la temperatura de calcinación de las muestras, según lo obtenido en el análisis del TGA, en donde se observó que era necesario calcinar a una temperatura de 350°C para estabilizar el óxido de hierro en la superficie. Realizar tratamientos con temperaturas superiores a 350 °C en el rutilo muestra una disminución en la intensidad de Kubelka Munk, así como se detalla en la figura 5, en donde se ob-

serva el resultado de calcinar a 350°C y 450°C el rutilo durante 2 h. Esto permite concluir que al aumentar la temperatura de calcinación se disminuye la absorbancia, lo que derivará en una actividad foto-catalítica menos efectiva, como se observa en los resultados de Retamoso *et al.*³⁷.

En la investigación de Retamoso *et al.*³⁷, se observó que la intensidad K/s de absorbancia máxima de la arena de rutilo sin molienda era 0,68, mientras en la muestra molida con tamaños micrométricos fue de 2,96 y la muestra nanométrica tiene una intensidad mucho mayor de 5,54. En la actividad foto-catalítica se evidenció una efectividad en la remoción del azul de metileno en agua en la arena de rutilo, la muestra micrométrica y la nanométrica de 8, 34 y 64%, respectivamente; estos valores indican que entre mayor sea la absorbancia K/s en la fase cristalina de rutilo proporcional también será la efectividad de remoción de contaminantes como el azul de metileno. Es por lo anterior, que se concluye que cuando se obtiene un incremento de la absorbancia K/s en el DRS, puede significar una mejor reacción foto-catalítica con el material.

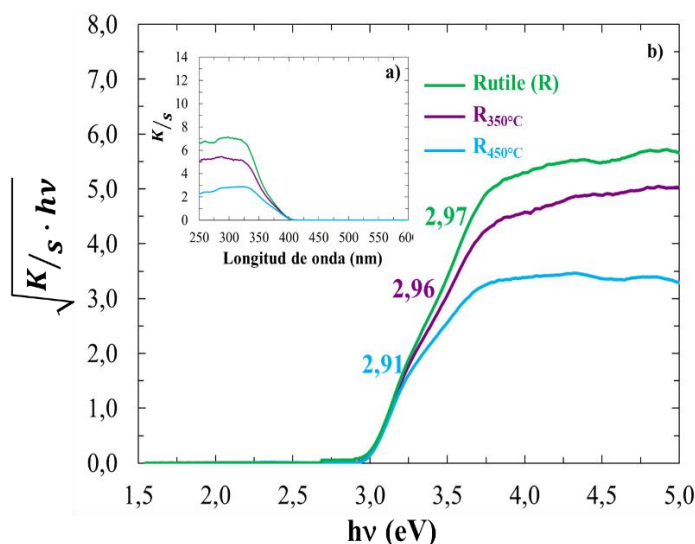


Fig. 5: a) Absorbancias Kubelka Munk b) brecha de energía directa para tratamientos con temperatura de calcinación del rutilo durante 2 h.

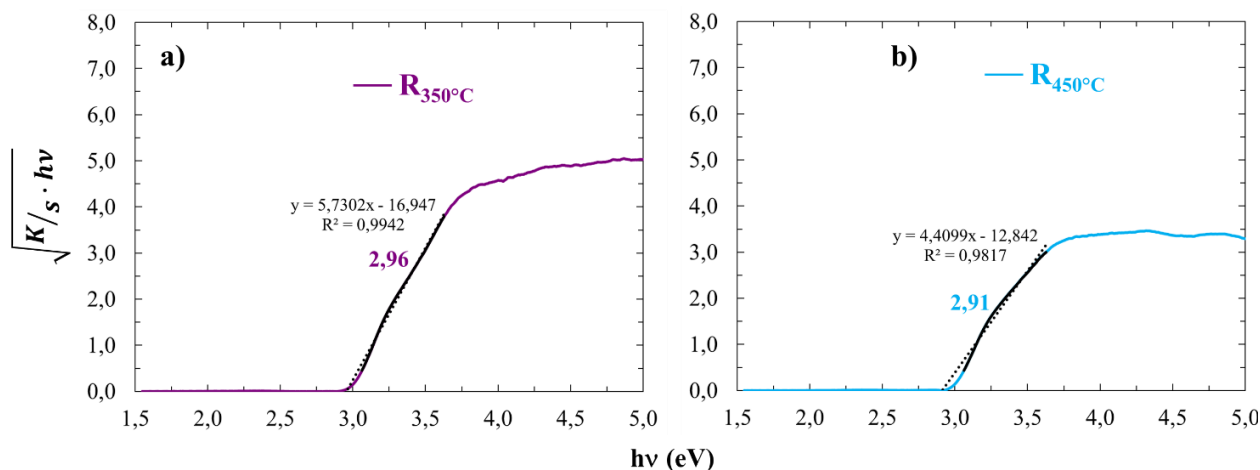


Fig. 6: Brecha de energía directa a) R_{350°C} b) R_{450°C}

En la figura 6 se observan las brechas de energía directas de las muestras $R_{350^\circ\text{C}}$ y $R_{450^\circ\text{C}}$, en a) y b), respectivamente. Por el efecto de la temperatura no hay un corrimiento considerable, ya que empezó con un valor de 2,97 eV en el R y terminó en 2,96 y 2,91 eV, respectivamente. En la figura S4, se observa el cálculo de la brecha de energía indirecta por el método Tauc y se observó el mismo comportamiento de los valores que en el proceso de impregnación incipiente. El rutilo tiene una brecha de energía indirecta de 3,42 eV y las muestras calcinadas a 350 °C y 450 °C, 3,41 y 3,34 eV, respectivamente.

Los efectos de la temperatura en el rutilo fueron estudiados previamente por Sorescu *et al.*⁵³ en este trabajo se obtienen las curvas TGA de la forma cristalina de rutilo. Allí se obtuvo que no hay cambios en la pérdida de peso, lo que se traduce en las mismas fórmulas químicas o fases cristalinas del material. Mientras, que en el flujo de calor se evidenciaron dos máximos en 383 °C y 580 °C, estos máximos exotérmicos se adjudican a la cristalización del rutilo amorfo, y estas características son las que limitan las temperaturas de calcinación en los diferentes tratamientos cuando se trabaja en la fase cristalina del rutilo.

Reducción parcial con tratamiento de hidrógeno

En la figura 7, se observan los resultados del tratamiento de reducción parcial con tratamiento de hidrógeno a 250, 350 y 450 °C de temperatura durante 30 min. Se pudo observar un incremento significativo en la intensidad de absorbancia del rutilo desde un máximo de 7,15 en la muestra R hasta 12,41 en la muestra RH_1 . Este incremento significa un aumento de efectividad en la actividad foto-catalítica del material, como se explicó anteriormente³⁷.

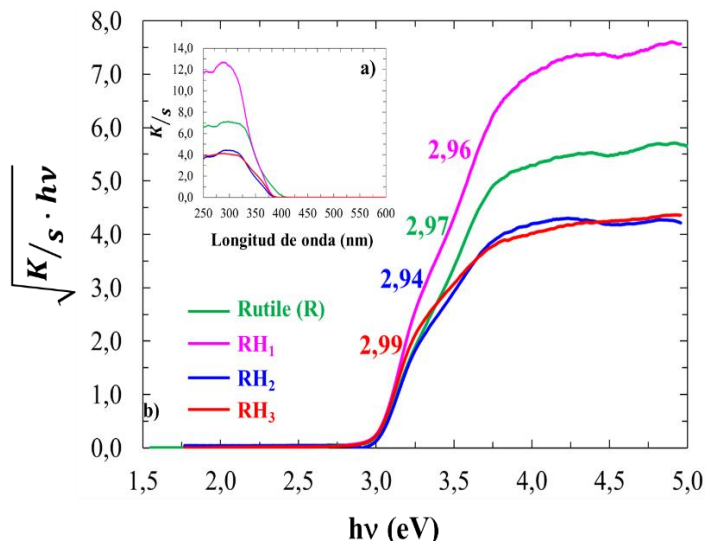


Fig. 7. a) Absorbancias Kubelka Munk b) brecha de energía directa para la reducción parcial con tratamiento de hidrógeno

Respecto a la brecha de energía directa, se observa que la muestra RH_1 y RH_3 , desplazaron ligeramente al visible desde un valor de brecha de energía directa de 2,97 eV para R hasta 2,96 y 2,94 eV, respectivamente. Mientras que la muestra RH_2 lo desplazó ligeramente al azul a 2,99 eV.

En la figura 8, se observa las ecuaciones de la regresión y el coeficiente de correlación de las líneas que permiten calcular la brecha de energía directa en cada una de las muestras, las cuales se resumen en la figura 7. En la figura S5, se observan los resultados de las brechas de energía indirectas para RH_1 , RH_2 y RH_3 , que son 3,42, 3,38 y 3,31 eV, respectivamente.

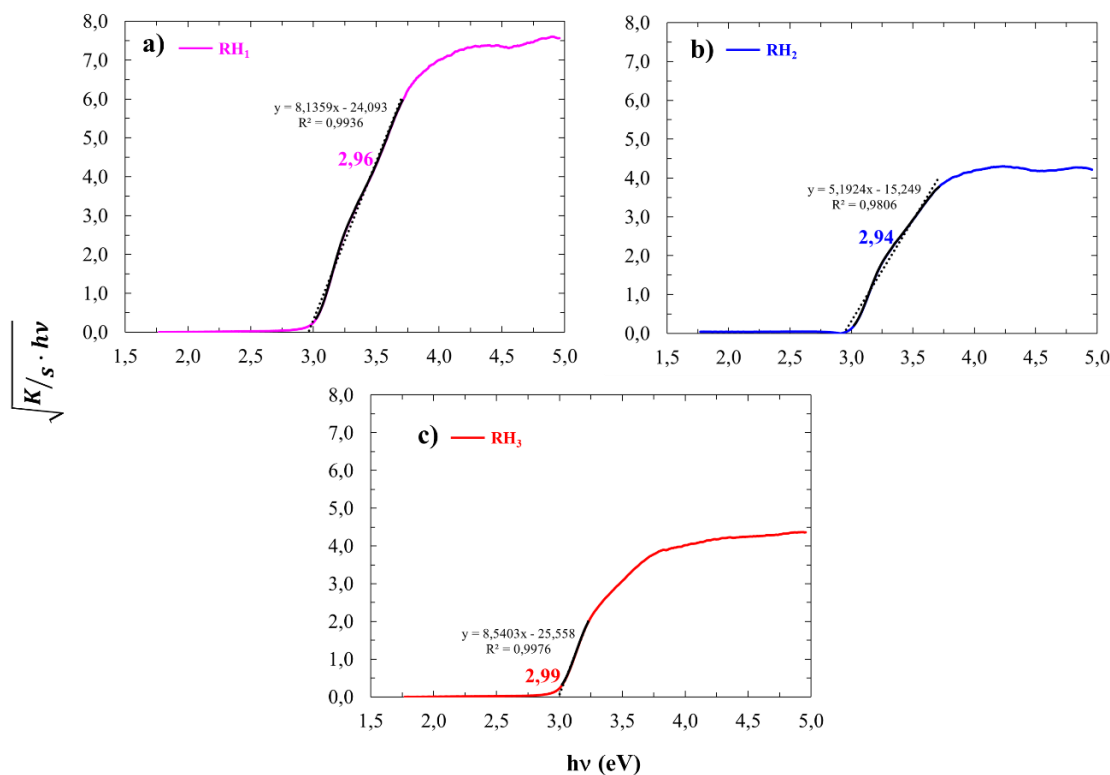


Fig. 8: Brecha de energía directa a) RH_1 b) RH_2 c) RH_3 .

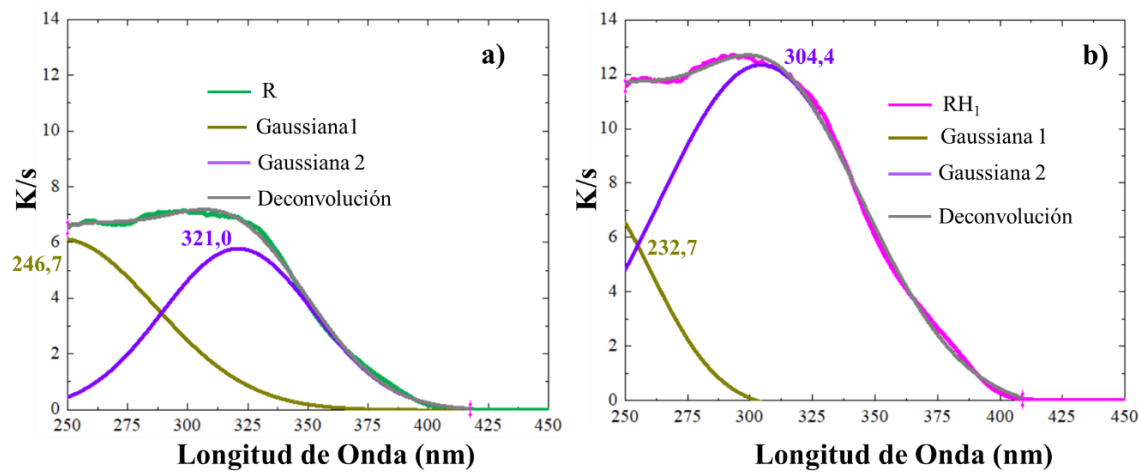


Fig. 9: Deconvolución gaussiana para las muestras de a) rutilo y b) RH₁.

En la figura 9 se observan las curvas de deconvolución de los espectros DRS del rutilo (R) y la muestra reducida parcialmente con hidrógeno a 250°C por 30 min RH₁. El método de deconvolución Gaussiana corresponde a eliminar la parte de ruido Gaussiano, mediante la deconvolución de la función de densidad de probabilidad (PDF en inglés) en conjunto con una función gaussiana normalizada apropiada que represente el PDF gaussiano⁵⁴.

La deconvolución de gauss realizada se obtuvo a partir de la ecuación 6. En cada espectro pueden existir varios hombros de máximos que permiten hacer el ajuste de la curva del espectro. A continuación, se observa la ecuación con la cual se realiza esta deconvolución y se observan los parámetros de cada muestra en la tabla 3.

$$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-2 \cdot \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (6)$$

donde: x_c : ubicación del máximo en la curva de deconvolución respectiva.
 w : ancho del máximo en la curva de deconvolución.
 A : amplitud de la banda espectral.

Tabla 3. Constantes de deconvolución de la reducción parcial del rutilo.

Parámetro	Rutilo (R)		RH ₁	
y_0	-0,01703	-0,01703	-0,34579	-0,34579
x_c	246,65	320,96	232,72	304,40
w	79,47	63,21	55,30	81,03
A	613,42	458,98	580,78	1288,49

Como se puede observar los hombros de los dos máximos de deconvolución para el rutilo (R) original son 246,7 y 321,0 nm. Estos se desplazan hacia el UV en la muestra RH₁, hasta 232,7 y 304,4 nm, respectivamente. Se puede decir que las dos bandas de la deconvolución gaussiana describen razonablemente bien mediante el espectro del rutilo en la figura 9a) y la reducción parcial del rutilo en atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 250°C, figura 9b)⁵⁵. El hombro que está en el rutilo en una longitud de onda de 320,96 nm se movió a 304,40, es decir no a la zona visible si no hacía el azul. Aunque en la deconvolución gaussiana se sugieren únicamente 2 hombros en las muestras R y RH₁, es probable que existan otros hombros que muestren más transiciones energéticas en el material.

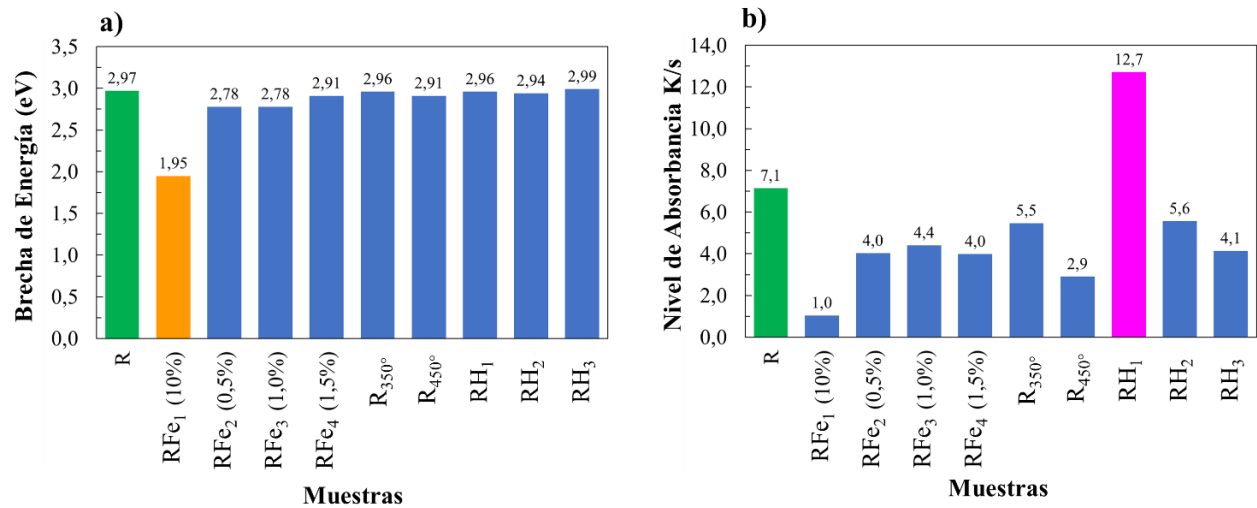


Fig. 10. a) Brecha de Energía b) Nivel máximo de absorbancia K/s.

En resumen, se observa en la figura 10, los valores de la brecha de energía a) y la absorbancia máxima Kubelka Munk b), de todas las muestras empleadas en la investigación, las de impregnación incipiente, las de los cambios de temperatura y la reducción parcial en atmósfera de hidrógeno, todas comparadas con el rutilo (R), es decir la muestra original. Se puede observar que la muestra RFe_1 , comparada con R en la figura 10a), muestra una disminución significativa de la brecha de energía del rutilo de 2,97 a 1,95 eV, respectivamente; lo que significa un corrimiento hacia el espectro de radiación visible. Si se observa la misma muestra, en la figura 10b) es la que menor nivel de absorbancia máximo presenta con un valor de 1,0, respecto a 7,1 de la muestra R.

Respecto al nivel máximo de absorbancia, con la muestra de rutilo reducida parcialmente en atmósfera de hidrógeno se logró un aumento desde 7,1 de R hasta 12,7 de RH_1 , muestra en la cual se utilizó una temperatura 250°C en la reducción durante 30 minutos. En ese orden, se sugiere que los resultados encontrados en esta investigación se combinen con otros tratamientos, de tal manera que se conserve los niveles de absorbancia encontrados con la muestra RH_1 . A continuación se realizan algunas sugerencias respecto a los posibles tratamientos que se pueden desarrollar, con óxido de grafeno que han dado resultados significativos en cuanto a la brecha de energía para la actividad foto-catalítica.

En los resultados de Akshatha *et al.*⁵⁶, se sugiere que las nanopartículas de RuO_2 decoradas por el óxido de grafeno (GO en inglés) en la superficie del rutilo adquieren una excelente barrera de difusión, estabilidad y buena conductividad eléctrica. La técnica mencionada junto con la reducción parcial en tratamiento de hidrógeno, para aumentar la intensidad de la absorbancia, en teoría, podría permitir trasladar la brecha de energía

del rutilo del UV al visible (2.2 eV) y lograr una mejora en la efectividad de la actividad foto-catalítica del material.

En la investigación de Yang *et al.*⁵⁷, se realizó una malla de TiO_2 /grafeno/ Cu_2O se fabricó mediante deposición química de vapor de grafeno después de la deposición electroquímica de Cu_2O sobre alambre blando de Ti anodizado que contiene nanotubos de TiO_2 , en este trabajo se logró trasladar la banda del TiO_2 de 3,06 a 2,65 eV, sugiriendo una menor recombinación del par $e^- - h^+$.

En el trabajo de Yang *et al.*⁵⁸, se preparó grafeno poroso en capas (G-Phenolic/Kapton) irradiando con láser el polímero de doble capa Phenolic/Kapton, y el fotocatalizador G-Phenolic/Kapton- TiO_2 se realizó por el método hidrotermal. La brecha de energía en este trabajo se desplazó de 3,2 a 2,7 eV.

De los análisis anteriores, se puede recomendar además de realizar la reducción parcial en atmósfera de hidrógeno, utilizar el tratamiento con óxido de grafeno, siempre teniendo en cuenta las temperaturas que se utilizan en los tratamientos, para no disminuir la absorbancia K/s en las muestras y primero conociendo el comportamiento óptico en cuanto a la brecha de energía del material.

En la figura 11, se observan los posibles efectos que se desean conseguir al combinar con otros tratamientos aplicados en el material, en la parte a) se observa cómo se quiere desplazar la brecha de energía a niveles aproximados a los que se obtuvieron con la impregnación incipiente con sales de Fe muestra RFe_1 , este resultado que se desea obtener está representado por la línea continua negra de la figura 11a).

Respecto a los niveles de absorbancia en la figura 11b) se observa un aumento significativo desde la muestra R hasta la mu-

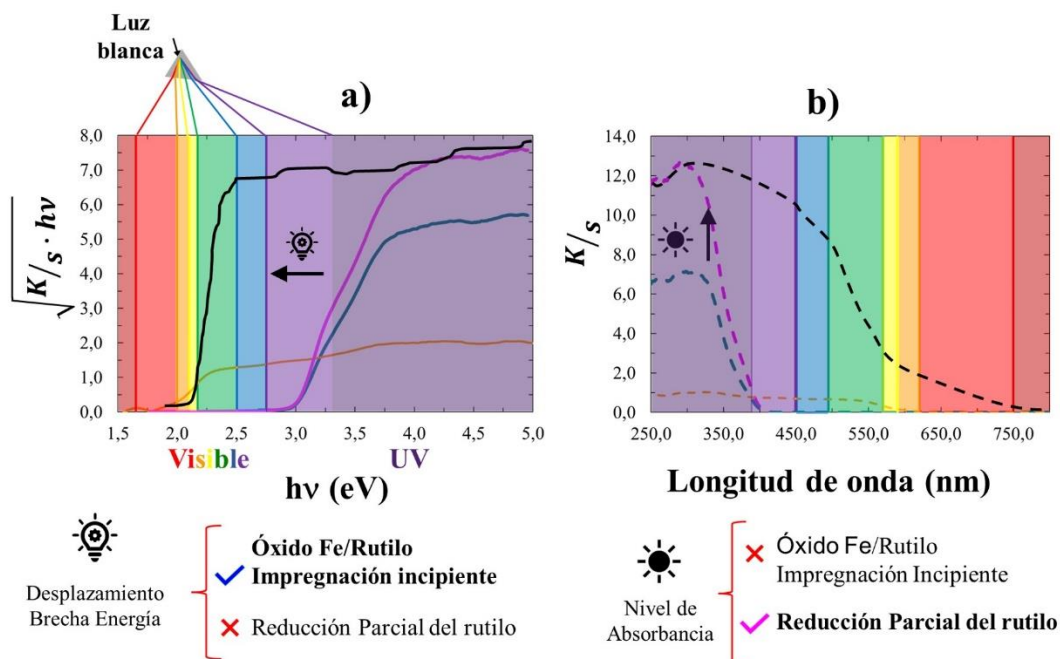


Fig. 11: Posible comportamiento de la fase cristalina rutilo con otros tratamientos químicos a) Tauc directo brecha de energía b) Absorbancias Kubelka Munk.

estra RH₁, lo cual combinado con otros tratamientos se esperaba que llegará a un resultado como el mostrado en la línea negra punteada, trasladando efectivamente la brecha de energía hacia una longitud de onda mayor y manteniendo el nivel de absorbancia alcanzado con el tratamiento de reducción parcial de rutilo en atmósfera de hidrógeno.

Conclusiones

El tratamiento con impregnación húmeda incipiente con sales de Fe logró desplazar la banda prohibida al visible significativamente de 2,97 a 1,95 eV, pero en contraposición se disminuye la intensidad de la absorbancia de 7,1 en la muestra R a 1,0 en la muestra RFe₁, esto es debido a la temperatura de calcinación (350°C) que se debe utilizar para lograr una conversión de la sal en óxido de hierro, como se muestra en el ensayo TGA. Se observó que realizar tratamientos en el rutilo que superen temperaturas de 300°C disminuye la capacidad de absorbancia electrónica del material, lo cual se reflejará en una baja actividad foto-catalítica del dióxido de titanio en su forma cristalina rutilo. Se obtuvo una ganancia significativa en la absorbancia de la muestra R (7,1) el material cuando se realizó la reducción parcial por tratamiento de hidrógeno en los niveles de absorbancia, en la muestra RH₁ (12,7), cuya temperatura utilizada fue 250°C. Es importante recomendar que para próximas investigaciones se siga evaluando el desplazamiento significativo de la brecha de energía del UV al visible y mantener los niveles de absorbancia conseguidos con la muestra RH₁, para combinar las dos propiedades que aportan de manera significativa en la actividad foto-catalítica del dióxido de titanio en su forma cristalina rutilo.

Agradecimientos

A la Pontificia Universidad Católica de Chile con el proyecto VRI II160028 y al Fondo de Apoyo Investigación Básica N° 3913-406-81 UC, a la beca nacional de doctorado ANID – PFCHA/Doctorado Nacional/2016-21160598, a la iniciativa del Núcleo Milenio ANID Program–NCN17_040 y a la Universidad Pontificia Bolivariana Seccional Bucaramanga.

Referencias

1. F Parrino, M Bellardita, EI García-López, G Marci, V Loddó, L Palmisano. Heterogeneous Photocatalysis for Selective Formation of High-Value-Added Molecules: Some Chemical and Engineering Aspects. **ACS Catalysis**, **8**(12), 11191-11225 (2018).
2. MC Nevárez-Martínez, PJ Espinoza-Montero, FJ Quiroz-Chávez, B Ohtani. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. **Avances en Química**, **12**(2-3), 45-59 (2017).
3. MS Prévot, N Guijarro, K Sivula. Enhancing the Performance of a Robust Sol-Gel-Processed p-Type Delafossite CuFeO₂ Photocathode for Solar Water Reduction. **ChemSusChem**, **8**(8), 1359-1367 (2015).
4. K Sivula, R Van De Krol. Semiconducting materials for photo-electrochemical energy conversion. **Nature Reviews: Materials**, **1**(2), artículo número 15010, 17 páginas (2016).
5. D Chen, Y Cheng, N Zhou, P Chen, Y Wang, K Li, *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, **268**, artículo número 121725, 14 páginas (2020).
6. S Zhang, P Gu, R Ma, C Luo, T Wen, G Zhao, *et al.* Recent developments in fabrication and structure regulation of visible-light-driven g-C₃N₄-based photocatalysts towards water purification: A critical review. **Catalysis Today**, **335**, 65-77 (2019).
7. Y Du, H Sheng, D Astruc, M Zhu. Atomically Precise Noble Metal Nanoclusters as Efficient Catalysts: A Bridge between Structure and Properties. **Chemical Reviews**, **120**(2), 526-622 (2020).
8. F Wang, A Yan, H Zhao. Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst. En: *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*. Ed. W Cao. Chapter 2. © London: IntechOpen, 676 p (2016).
9. D Ravelli, D Dondi, M Fagnoni, A Albini. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. **Chemical Society Reviews**, **38**(7), 1999-2011 (2009).
10. M Antonopoulou, I Konstantinou. Photocatalytic degradation and mineralization of tramadol pharmaceutical in aqueous TiO₂ suspensions: Evaluation of kinetics, mechanisms and ecotoxicity. **Applied Catalysis A: General**, **515**, 136-143 (2016).
11. R Pereira-Cavalcante, D Martins-De-Oliveira, L De-Melo-Da-Silva, J Giménez, S Esplugas, SC De-Oliveira, *et al.* Evaluation of the main active species involved in the TiO₂ photocatalytic degradation of ametryn herbicide and its by-products. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **9**(2), artículo número 105109, 13 páginas (2021).
12. H Zeghioud, A Amine-Assadi, N Khellaf, H Djelal, A Amrane, S Rtimi. Reactive species monitoring and their contribution for removal of textile effluent with photocatalysis under UV and visible lights: Dynamics and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, **365**(July), 94-102 (2018).
13. V Etacheri, C Di Valentin, J Schneider, D Bahnemann, SC Pillai. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, **25**, 1-29 (2015).
14. S Yang, N Huang, YM Jin, HQ Zhang, YH Su, HG Yang. Crystal shape engineering of anatase TiO₂ and its biomedical applications. **CrystEngComm**, **17**(35), 6617-6631 (2015).
15. R Kaplan, B Erjavec, G Drazic, J Grdadolnik, A Pintar. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, **181**, 465-474 (2016).
16. Z Ambrus, K Mogorósi, Á Szalai, T Alapi, K Demeter, A Dombi, *et al.* Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ with tailor-made rutile to anatase ratio. **Applied Catalysis A: General**, **340**(2), 153-161 (2008).

17. G Deo, AM Turek, IE Wachs, T Machej, J Haber, N Das, *et al.* Physical and chemical characterization of surface vanadium oxide supported on titania: influence of the titania phase (anatase, rutile, brookite and B). **Applied Catalysis A: General**, **91(1)**, 27-42 (1992).
18. G Veréb, L Manczinger, G Bozsó, A Sienkiewicz, L Forró, K Mogyórosi, *et al.* Comparison of the photocatalytic efficiencies of bare and doped rutile and anatase TiO₂ photocatalysts under visible light for phenol degradation and E. coli inactivation. **Applied Catalysis B: Environmental**, **129**, 566-574 (2013).
19. J Zhang, P Zhou, J Liu, J Yu. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **16(38)**, 20382-20386 (2014).
20. R Rousseau, VA Glezakou, A Selloni. Theoretical insights into the surface physics and chemistry of redox-active oxides. **Nature Reviews Materials**, **5(6)**, 460-475 (2020).
21. H Lin, CP Huang, W Li, C Ni, SI Shah, YH Tseng. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, **68(1-2)**, 1-11 (2006).
22. A Zaleska. Doped-TiO₂: A Review. **Recent Patents on Engineering**, **(2)**, 157-164 (2008).
23. SA Bakar, C Ribeiro. Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview of material design and dimensionality effect over modern applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, **27**, 1-29 (2016).
24. K Biernat, A Malinowski, M Gnat. The Possibility of Future Biofuels Production Using Waste Carbon Dioxide and Solar Energy. En: *Biofuels - Economy, Environment and Sustainability*, Ed. Z Fang. Chapter 5. © INTECH. 396 p (2013).
25. M Crişan, M Răileanu, N Drăgan, D Crişan, A Ianculescu, I Niţoi, *et al.* Sol-gel iron-doped TiO₂ nanopowders with photocatalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, **504**, 130-142 (2015).
26. AS Ganeshraja, K Rajkumar, K Zhu, X Li, S Thirumurugan, W Xu, *et al.* Facile synthesis of iron oxide coupled and doped titania nanocomposites: tuning of physicochemical and photocatalytic properties. **RSC Advances**, **6(76)**, 72791-72802 (2016).
27. NC Birben, CS Uyguner-Demirel, SS Kavurmaci, YY Gürkan, N Turkten, Z Cinar, *et al.* Application of Fe-doped TiO₂ specimens for the solar photocatalytic degradation of humic acid. **Catalysis Today**, **281**, 78-84 (2016).
28. A Samokhvalov. Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **72(November)**, 981-1000 (2016).
29. R Asahi, T Morikawa, T Ohwaki, K Aoki, Y Taga. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. **Science**, **293**, 269-271 (2001).
30. C Di Valentin, E Finazzi, G Pacchioni, A Selloni, S Livraghi, MC Paganini, *et al.* N-doped TiO₂: Theory and experiment. **Chemical Physics**, **339(1-3)**, 44-56 (2007).
31. R Jaiswal, J Bharambe, N Patel, A Dashora, DC Kothari, A Mitello. Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, **168-169**, 333-341 (2015).
32. Y Sakatani, H Ando, K Okusako, H Koike, J Nunoshige, T Takata, *et al.* Metal ion and N co-doped TiO₂ as a visible-light photocatalyst. **Journal of Material Research**, **19(07)**, 2100-2108 (2004).
33. M Janus, J Zatorska, A Czyzewski, K Bubacz, E Kusiak-Nejman, AW Morawski. Self-cleaning properties of cement plates loaded with N, C-modified TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, **330**, 200-206 (2015).
34. T Wang, G Yang, J Liu, B Yang, S Ding, Z Yan, *et al.* Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ heterostructured microspheres. **Applied Surface Science**, **311**, 314-323 (2014).
35. OF Suleiman-Khasawneh, P Palaniandy. Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review. **Environmental Technology & Innovation**, **21**, artículo número 101230, 20 páginas (2021).
36. TC Bhagya, SA Rajan, SMA Shibli. In situ tuning of band gap of Sn doped composite for sustained photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. **International Journal Hydrogen Energy**, **46(30)**, 16360-16372 (2021).
37. C Retamoso, N Escalona, M González, L Barrientos, P Allende-González, S Stancovich, *et al.* Effect of particle size on the photocatalytic activity of modified rutile sand (TiO₂) for the discoloration of methylene blue in water. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, **378(April)**, 136-141 (2019).
38. RBP Marcelino, CC Amorim. Towards visible-light photocatalysis for environmental applications: band-gap engineering versus photons absorption—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, **26(5)**, 4155-4170 (2019).
39. X Chen, L Liu, PY Yu, SS Mao. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. **Science**, **331(February)**, 746-750 (2011).
40. GS Pozan, M Isleyen, S Gokcen. Transition metal coated TiO₂ nanoparticles: Synthesis, characterization and their photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, **140-141**, 537-545 (2013).
41. MA Majeed Khan, R Siwach, S Kumar, AN Alhazaa. Role of Fe doping in tuning photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO₂ for photodegradation of methylene blue. **Optics and Laser Technology**, **118(March)**, 170-178 (2019).
42. MA Behnajady, H Eskandarloo. Silver and copper co-impregnated onto TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, **228**, 1207-1213 (2013).
43. W Yao, B Zhang, C Huang, C Ma, X Song, Q Xu. Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag₃PO₄/TiO₂ visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions. **Journal of Materials Chemistry**, **22(9)**, 4050-4055 (2012).
44. G Wang, H Wang, Y Ling, Y Tang, X Yang, RC Fitzmorris, *et al.* Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting-Supporting Information. **Nano Letters**, **11(7)**, 3026-3033 (2011).

45. SA Zaim, A Raza, JY Lu, D Choi, NX Fang, T Zhang. Enhancing Visible Light Photocatalysis with Hydrogenated Titanium Dioxide for Anti-Fouling Applications. **MRS Advances**, **3(53)**, 3181-3187 (2018).
46. R Dewil, D Mantzavinos, I Poullos, MA Rodrigo. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **J Journal of Environmental Management**, **195**, 93-99 (2017).
47. J Tauc. Electronic properties of amorphous materials. **Science**, **158(3808)**, 1543-1548 (1967).
48. Sigma-Aldrich. Titanium (IV) oxide, rutile - nanopowder product specification. Disponible en: https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/859/504/637262-BULK_ALDRICH_.pdf
49. C Herrera, J Pinto-Neira, D Fuentealba, C Sepúlveda, A Rosenkranz, M González. Biomass-derived furfural conversion over Ni / CNT catalysts at the interface of water-oil emulsion droplets. **Catalysis Communications**, **144(March)**, artículo número 106070, 5 páginas (2020).
50. DA Skoog, FJ Holler, TA Nieman, Principios de Análisis Instrumental. Editorial McGraw Hill, Interamericana de España (2001).
51. A Dolgonos, TO Mason, KR Poeppelmeier, Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. **Journal of Solid State Chemistry**, **240**, páginas 43 – 48 (2016).
52. N Rathore, A Kulshreshtha, RK Shukla, D Shukla, Optical, structural and morphological properties of Fe substituted rutile phase TiO₂ nanoparticles. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, **600 (September 2020)**, artículo número 412609, 11 páginas (2021).
53. M Sorescu, T Xu, L Diamandescu. Synthesis and characterization of xTiO₂(1-x)α-Fe₂O₃ magnetic ceramic nanostructure system. **Materials Characterization**, **61(11)**, 1103-1118 (2010).
54. CM Weinert. Gaussian deconvolution method for identification of impairments in optical signal transmission. **Journal of Optical Networking**, **3(6)**, 381-387 (2004).
55. VN Kuznetsov, N Serpone, Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. **Journal of Physical Chemistry B**, **110(50)**, 25203 – 25209 (2006).
56. S Akshatha, S Sreenivasa, K Yogesh-Kumar, S Archana, MK Prashanth, BP Prasanna, *et al.* Rutile, mesoporous ruthenium oxide decorated graphene oxide as an efficient visible light driven photocatalyst for hydrogen evolution reaction and organic pollutant degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, **116(September 2019)**, artículo número 105156, 11 páginas (2020).
57. L Yang, Z Li, H Jiang, W Jiang, R Su, S Luo, *et al.* Photoelectrocatalytic oxidation of bisphenol A over mesh of TiO₂/graphene/Cu₂O. **Applied Catalysis B: Environmental**, **183**, 75-85 (2016).
58. Z Yang, Z He, W Wu, Y Zhou. Preparation of graphene-TiO₂ photocatalysis materials by laser-induced hydrothermal method.

Colloids and Interface Science Communications, **42**, artículo número 100408, 14 páginas (2021).

Material suplementario



Fig. S1: Impregnación Incipiente con sales de Fe.

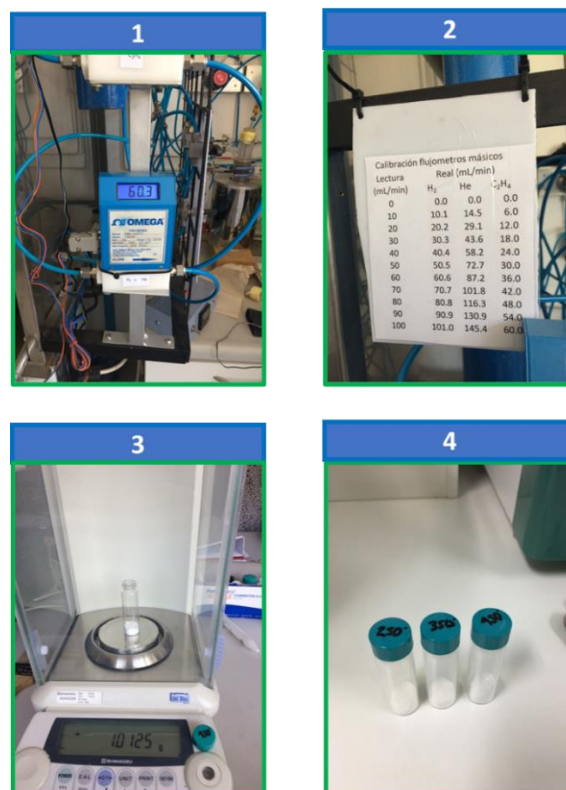


Fig. S2: Reducción parcial del rutilo en atmósfera de hidrógeno.

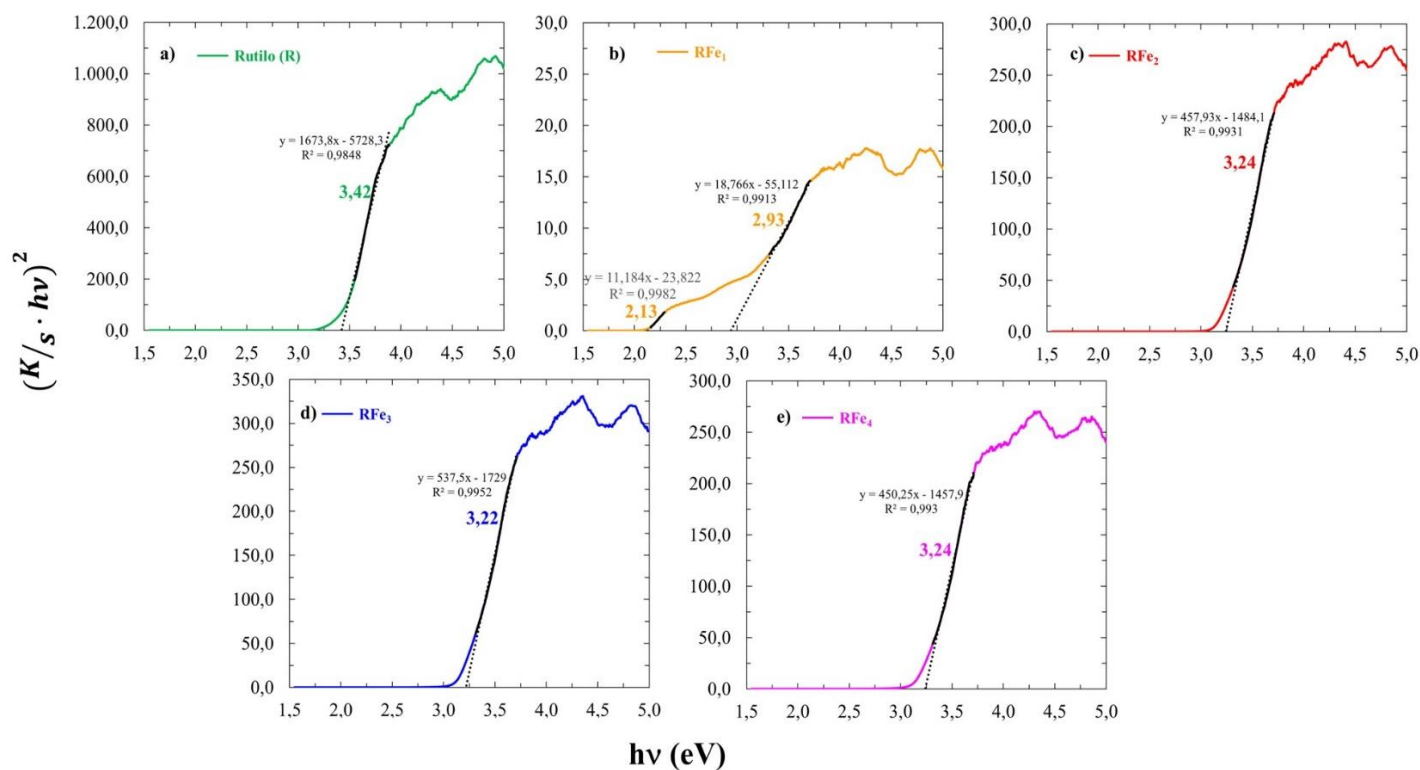


Fig. S3: Brecha de energía indirecta a) Rutilo b) RFe1 c) RFe2 d) RFe3 e) RFe4

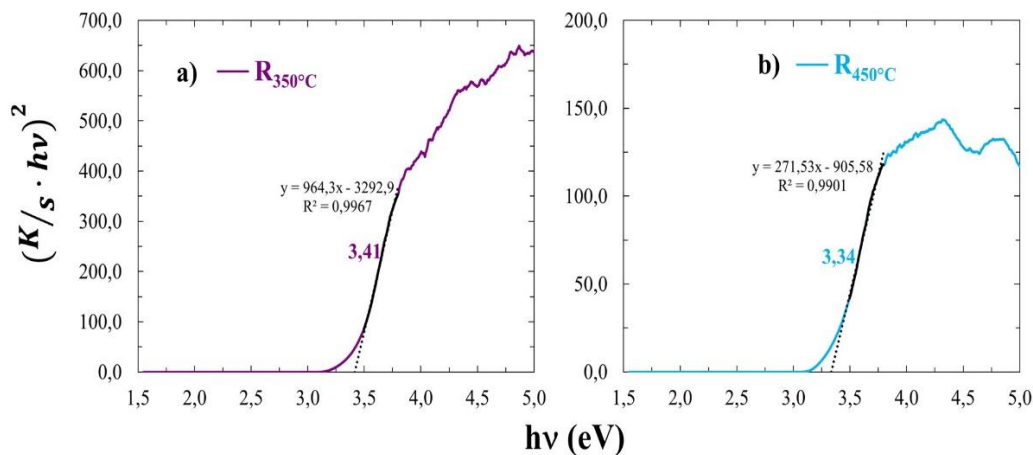


Fig. S4: Brecha de energía indirecta a) R350°C b) R450°C

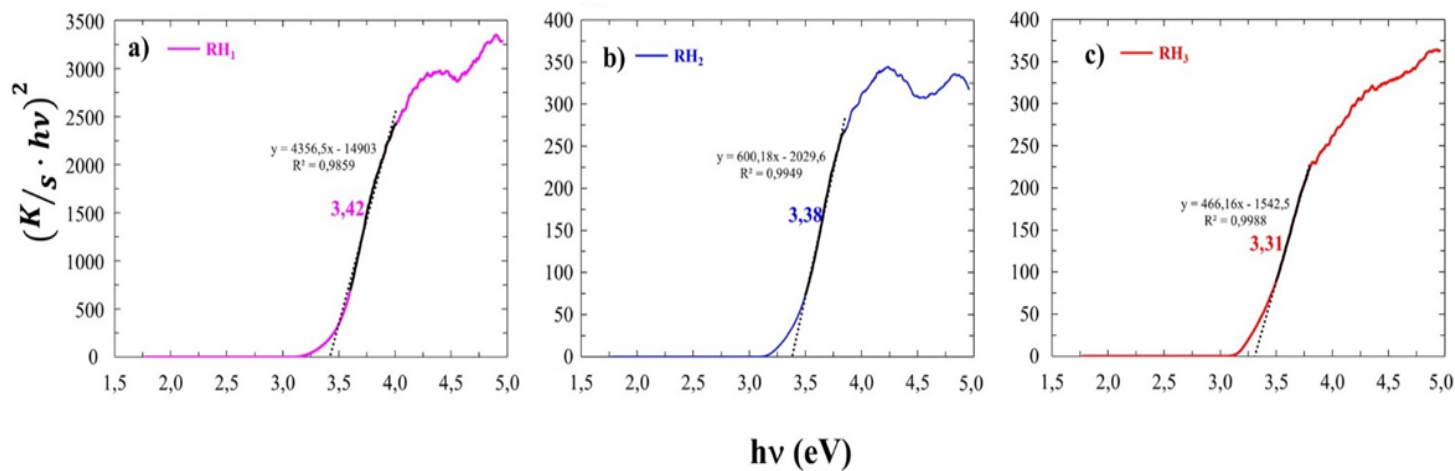
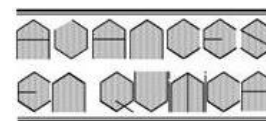
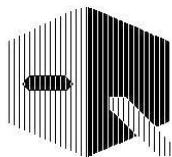


Fig. S5: Brecha de energía indirecta a) RH1 b) RH2 c) RH3



(η^6 -Arene)-tricarbonylchromium(0) complexes used in olefin hydroformylation reaction with syngas

**Yuraima Fonseca^{1*}, Andrés Castro-Ruiz², Lerbi Cañas¹, Bernardo Fontal¹,
Ricardo R. Contreras¹, Joel Vielma-Puente³, Eduardo Cardozo-Villalba^{1,4},
Fernando Bellandi¹, Patricia Quintero⁵, Marisela Reyes¹**

¹⁾ Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química,
Laboratorio de Organometálicos, Mérida 5101, Venezuela.

²⁾ Science Institute, University of Iceland, Dunhagi 3, 107 Reykjavik, Iceland.

³⁾ Escuela Superior Politécnica del Litoral, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas,
Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales, Km 30.5 vía Perimetral,
Campus Gustavo Galindo, Guayaquil-Ecuador.

⁴⁾ Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada,
Saltillo, Coahuila, México, 25294

(*) fonsy@ula.ve

Recibido: 19/07/2022

Revisado: 26/12/2022

Aceptado: 30/12/2022

Resumen

Complejos (η^6 -Arene)-tricarbonylcromo(0) utilizados en la hidroformilación de olefinas con syngas. Los aldehídos son compuestos de gran interés científico a causa de sus aplicaciones químicas, especialmente considerando sus aplicaciones como materia prima en muchos procesos industriales y en la producción de productos secundarios tales como, disolventes, detergentes biodegradables, productos farmacéuticos, tensioactivos, lubricantes, otros. En este artículo describimos el uso de los cromo carbonilos comerciales: $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (**1**), $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**2a**), $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ (**2b**), $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)]$ (**2c**) y $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**3**), como precursores catalíticos en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno y ciclohexeno, utilizando gas de síntesis CO/H_2 y CO_2/H_2 , en fase homogénea. En todos los casos se optimizaron las condiciones de reacción (temperatura, presión, relación CO/H_2 , disolventes, relación sustrato/catalizador) y adicionalmente se estudió la actividad catalítica empleando exceso de ligandos y usando la prueba de mercurio para verificar la homogeneidad en el sistema catalítico. En las condiciones óptimas, se obtuvo un alto porcentaje de rendimiento y buena selectividad hacia aldehídos lineales a ramificados y, para el sistema CO_2/H_2 , todos los catalizadores mostraron una conversión moderada hacia aldehídos y alcoholes lineales ramificados con y sin NaCl .

Palabras claves: hidroformilación; olefinas; cromo; organometálicos.

Abstract

Aldehydes are compounds with a great scientific interest in its chemical applications, especially to consider a raw material in many industrially and process for manufacturing secondary products, such as, solvents, biodegradable detergents, pharmaceuticals, surfactants, lubricants, other. In this paper we describe the use of commercial chromium carbonyl: $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (**1**), $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**2a**), $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ (**2b**), $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)]$ (**2c**) y $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (**3**), as catalytic precursors in hydroformylation reactions of 1-hexene and cyclohexene with syngas CO/H_2 and CO_2/H_2 in homogeneous phase. In all cases, the reactions conditions (temperature, pressure, CO/H_2 ratio, solvents, substrate/catalyst ratio) were optimized and additionally, the catalytic activity was studied employing excess ligands condition or mercury test to verify the homogeneity in the catalytic system. Under optimal conditions, a high percent yield and good selectivity for linear versus branched aldehydes, and for the CO_2/H_2 system, all the catalysts showed moderate conversion towards linear, branched aldehydes and alcohols with and without NaCl .

Keywords: Hydroformylation; Olefins; Chromium; Homogeneous catalysis; Organometallics.

Introduction

Olefins hydroformylation reaction catalyzed by a transition metal complex is an important industrial process to produce oxygenated compounds. The hydroformylation reactions of terminal olefins yields a mixture of *n*-aldehydes (linear), iso-aldehydes (branched), and alcohols. Nowadays, nearly 10

million metric tons of linear and branched aldehydes are produced yearly by the chemical industry giants, and in much smaller quantities, small companies manufacture fine chemicals and commodities with an output of several hundred thousand^{1,2}. The feasibility of this reaction has been demonstrated in a broad range of conditions such as different organic solvents, aqueous-biphasic, ionic liquids³, supercritical carbon

dioxide (CO₂) pressure⁴, and synthesis gas (syngas, CO/H₂) as reactant⁵. However, in 1971 Tucci Edmond patented this reaction employing some chromium complexes under extremes reactions conditions⁶ and Dupont patented something similar for the first 30 elements of the periodic table that showed oxo-product activities⁷, currently there are no references for arenes chromium complexes as a catalytic precursor in this type of reaction. Over the past 80 years, comprehensive research in this area has focused on homogeneous/heterogeneous organometallic complexes of Rh, Ru and Co catalyzed hydroformylation of olefins and syngas. Nonetheless, utilization of carbon monoxide (CO) suffers some disadvantages, such as the risk in handling, storage, transportation, and high toxicity. Therefore, activation of CO₂ using transition metal complexes has increased lately due to the interest as a renewable feedstock in the production of high value-added material, being an attractive alternative that may partially substitute fossil fuels in the petrochemical industry and also counteract the greenhouse effect⁸. For example, Tominaga and co-workers pioneered CO₂/H₂ system in hydroformylation reaction applying ruthenium cluster to achieve high conversion towards aldehydes in the presence of different type of salt⁹. This reaction proceeds through the reverse water gas shift reaction (RWGSR, CO₂ + H₂ → CO + H₂O), which represent a friendly environmental alternative to be the carbon monoxide (CO) surrogate in carbonylation reactions¹⁰. There are many investigations in the literature concerning the evaluation of different metals and associated organic ligands in hydroformylation. In this decade, some surveys provided a concise summary about the applicability of alternative metals in hydroformylation^{11,12}. This work explores the optimal reaction conditions for the hydroformylation of 1-hexene using arene chromium tricarbonyl (Figure 1(a-d)), chromium hexacarbonyl (figure 1(e)) as catalysts and CO/H₂, CO₂/H₂ as reactants. Activation of CO₂ in hydroformylation was studied with and without sodium chloride. To the best of our knowledge, this is the first example about hydroformylation of olefins in presence of CO/H₂ and CO₂/H₂ with arenes chromium complexes at low CO and CO₂ pressure.

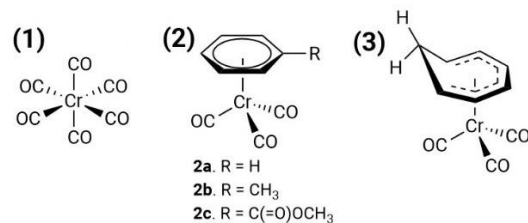


Fig. 1: Structure of [Cr(CO)₆] (**1**); [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] (**2a**); [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₅CH₃)] (**2b**); [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₅OCH₃)] (**2c**) and [Cr(CO)₃(η⁶-C₇H₈)] (**3**).

Experimental Section

Materials

All manipulations and reactions were carried out under normal conditions. Solvents were used as supplied, and purity

was verified by GC instrument. 1-hexene, cyclohexane, *cis*-, *trans*-2-hexene, cyclohexene, toluene, dimethylformamide (DMF), 1-methylimidazole (Aldrich Chemical), tetrahydrofuran (THF) (Fluka), *n*-heptane, heptanaldehyde, heptanol, (Riedel-Haen). Chromium complexes: [Cr(CO)₆] (**1**), [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] (**2a**), [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₅CH₃)] (**2b**), [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₅OCH₃)] (**2c**) and [Cr(CO)₃(η⁶-C₇H₈)] (**3**), were supplied by Thermo Fisher Scientific (Alfa Aesar CA). The composition or integrity of complexes was corroborated using an infrared spectrum, Frontier Perkin Elmer in KBr disk. Dimethyltin dichloride, diphenyltin dichloride, di-*n*-propyltin dichloride, triphenyltin chloride and dibutyltin dichloride were supplied by Sigma Aldrich. Gases: Ar, CO, H₂, air and CO₂ were purchased from AGA-GAS.

Catalytic screening runs

The hydroformylation reactions were carried out in a high-pressure batch reactor Parr Instruments, 10 cm³, 2500 psi maximum pressure, glass liner, internal magnetic stirrer, and temperature control. In a typical run, 1×10⁻³ g of the catalytic precursor was added into a glass liner with 2 mL of correspondent solvent and 600 equivalent of substrate (1-hexene), and 200 equivalent of substrate (1-hexene and cyclohexene) for CO₂/H₂ reactions, this solution was placed in the reactor and purged three times with Ar, after it was charged with CO/H₂ or CO₂/H₂. The reactor was heated to the desired temperature and, reaction time, at the end, the autoclave was cooled to room temperature.

Analysis of products

The reactants and products were analyzed in a Perkin-Elmer Autosystem GC 900, with FID detector and methyl silicone Quadrex capilar column, (50 m × 0.20 mm, 0.52 μ film thickness), using H₂ as carrier gas.

Results and Discussions

Optimization of reaction parameters

Solvent effect: Table 1 showed a maximum overall conversion in **2b** in toluene and subsequently the overall conversion observed was **2a**>**2b**>**2c**>**3**; this behavior probably is due to possible interaction between toluene aromatic ring and the metallic center through a π bond, increasing the lability in the coordination sphere during the catalytic cycle¹³. On the other hand, THF favored the hydroformylation reaction probably to the ability to coordinate and stabilize the active species. Cyclohexane is a solvent with a poor possibility of stabilization of intermediate species in the catalytic reaction, showing a less overall conversion and selectivity. However, **1** and **2c** behaves differently; in this case probably the chromium complexes stabilize an intermediary species with THF and cyclohexane and much better in toluene, but the possibility is much lower with the other chromium complexes. Because toluene presents the best overall conversion, it was selected as solvent in subsequent experiments.

Table 1. Solvent optimization.

Complexes	Solvent	% Conv.	% Isom.	% Hyd.	% <i>n</i> -heptanal	% Branch.
1	THF	54.72	8.25	16.50	19.49	10.48
	Cyclohexane	53.72	14.75	29.50	6.24	3.23
	Toluene	34.70	10.38	20.76	2.94	0.62
2a	THF	54.72	8.25	16.50	19.49	10.48
	Cyclohexane	29.04	7.24	14.49	5.41	1.9
	Toluene	95.18	24.68	49.37	14.55	6.58
2b	THF	43.00	3.79	28.72	5.71	4.78
	Cyclohexane	10.11	9.03	–	1.08	–
	Toluene	94.89	8.93	–	52.66	35.06
2c	THF	60.02	7.76	13.35	24.53	14.38
	Cyclohexane	39.34	36.74	–	1.53	1.07
	Toluene	97.00	10.71	5.03	45.55	35.71
3	THF	2.03	–	–	1.49	0.54
	Cyclohexane	3.13	–	–	2.36	0.77
	Toluene	97.48	6.66	23.93	39.45	27.44

% Conv.: Total conversion, % Isom: isomerization, % Hyd.: hydrogenation, % Branch.: branched aldehydes. Substrate: 1-hexene; temperature: 180°C; substrate/catalyst ratio: 600:1; reaction time: 24 hours; pressure: 1000 psi; ratio [CO/H₂] (1:1).

Table 2. Temperature optimization.

Complexes	T(°C)	% Conv.	% Isom.	% Hyd.	% <i>n</i> -heptanal	% Branch.
1	120	5.4	0.91	1.82	2.67	–
	140	15.79	3.60	7.20	3.03	1.96
	160	74.56	8.25	16.30	39.33	10.48
	180	86.46	12.72	25.44	36.87	11.43
2a	120	54.20	12.07	24.14	13.44	4.55
	140	81.26	15.12	30.24	26.36	9.54
	160	91.36	24.77	49.54	11.74	5.31
	180	94.55	3.08	10.20	45.55	35.72
2b	120	48.65	11.32	22.64	11.30	3.66
	140	96.05	25.39	50.78	12.21	7.67
	160	94.94	2.93	5.86	49.82	36.33
	180	96.66	2.98	5.96	52.66	35.00
2c	140	24.78	11.56	12.16	1.06	–
	160	32.33	15.85	13.35	2.40	0.73
	180	99.08	3.11	16.45	45.00	34.52
3	145	14.66	2.87	8.31	2.67	0.81
	155	19.45	3.96	11.31	3.03	1.15
	175	98.56	8.34	25.35	39.33	25.54
	185	98.01	7.39	25.50	36.87	28.25

% Conv.: Total conversion, % Isom: isomerization, % Hyd.: hydrogenation, % Branch.: branched aldehydes. Substrate: 1-hexene; solvent: toluene, substrate/catalyst ratio: 600:1; reaction time: 24 hours; pressure: 1000 psi; ratio [CO/H₂] (1:1).

Table 3. Pressure optimization.

Complexes	Press. (psi)	% Conv.	% Isom.	% Hyd.	% <i>n</i> -heptanal	% Branch.
1	600	7.8	6.17	–	1.21	0.42
	800	24.50	20.14	–	3.28	1.08
	1000	86.46	12.72	25.44	36.87	11.43
	1200	63.39	38.15	–	13.81	11.43
2a*	600	23.25	4.46	15.86	2.93	–
	800	41.37	11.46	20.68	4.22	5.01
	1000	94.55	3.08	10.2	45.55	35.72
	1200	77.04	1.96	15.15	36.97	3.66
2b	600	16.30	0.44	15.86	–	–
	800	38.82	18.14	20.68	–	–
	1000	91.20	–	15.15	53.68	22.37
	1200	31.40	12.28	–	13.73	5.39
2c	600	23.25	4.46	15.86	2.93	–
	800	41.38	11.46	20.68	4.22	5.01
	1000	99.99	13.71	–	45.55	35.72
	1200	99.28	1.96	15.15	36.97	25.90
3	600	7.82	–	3.28	4.54	–
	800	54.74	5.27	23.04	18.23	8.20
	1000	97.48	6.66	23.93	39.45	27.44
	1200	88.32	–	3.31	57.70	27.31

% Conv.: Total conversion, % Isom: isomerization, % Hyd.: hydrogenation, % Branch.: branched aldehydes. Temperature: 180 °C, substrate: 1-hexene; solvent: toluene, substrate/catalyst ratio: 600:1; reaction time: 24 hours; ratio [CO/H₂] (1:1). (*) In **2a** was observed production of 19.3% of 1-heptanol at 1200 psi.

Table 4. Substrate/Catalyst ratio optimization.

Complexes	S/C Ratio	% Conv.	% Isom.	% Hyd.	% <i>n</i> -heptanal	% Branch
2a	400/1	25.41	5.6	15.43	3.18	1.20
	600/1	19.21	4.96	8.6	1.35	4.30
	800/1	94.55	3.08	10.2	45.55	35.72
	1000/1	65.73	—	2.86	36.97	25.90
2b	400/1	57.26	10.76	21.52	15.22	9.76
	600/1	98.80	2.93	5.86	53.68	36.33
	800/1	50.15	15.67	31.34	1.61	1.53
	1000/1	34.27	7.81	15.62	8.07	2.77
2c	400/1	40.20	7.28	10.91	16.27	4.83
	600/1	99.08	3.11	16.45	45.00	34.52
	800/1	81.52	4.37	12.17	42.95	22.03
	1000/1	28.48	7.37	17.18	0.75	3.18
3	400/1	56.71	—	8.19	35.55	12.97
	600/1	91.33	15.00	46.82	22.27	7.24
	800/1	97.48	6.66	23.93	39.45	27.44
	1000/1	9.06	1.42	6.70	0.94	—

% Conv.: Total conversion, % Isom: isomerization, % Hyd.: hydrogenation, % Branch.: branched aldehydes. Temperature: 180 °C, substrate:1-hexene; solvent: toluene; reaction time: 24 hours; pressure: 1000 psi; ratio [CO/H₂] (1:1).

Temperature effect: According to Table 2, the efficiency of this system depends on the temperature employed. As the temperature increases, the catalytic activity of all chromium complexes increases exponentially. Between 140 °C and 160 °C, hydrogenation and hydroformylation reactions are favored. At 180 °C the overall conversion is reached, and the system is chemoselective toward branched and linear aldehydes. At temperature higher than 180 °C, the catalyst decomposes into metallic particles¹⁴. Consequently, the optimal temperature selected was 180 °C. The best catalyst under this condition was **2b**, which shows lower hydrogenation and isomerization, and a high conversion and selectivity towards oxo products, especially in a toluene medium where the stabilization of intermediary species may be possible through π - π stack interactions.

Pressure effect: Pressure effects are showed in Table 3. From 600 to 800 psi, there are low conversions towards aldehydes products, where only isomerization and hydrogenation products are observed. Previously, has reported this behavior with rhodium and ruthenium carbonyls¹⁵. 1000 psi was chosen as optimal pressure for this study for **2a**, **2b**, **2c** and **3**, favoring aldehyde hydroformylation products with 75% of conversion, except for **1**, which shows 48.30% of conversion towards aldehydes products and also favoring hydrogenation and isomerization reactions. Nevertheless, it is important to highlight for **2a** the reduction of the initially produced aldehydes to the corresponding 1-heptanol at 1200 psi, in this case a possible thermodynamic product.

Substrate/catalyst ratio: The Table 4 showed an optimal substrate/catalyst ratio for **2b** and **2c** of 600/1 with high conversion of the >90% in linear and branched aldehyde and very low isomerization and hydrogenation products. Whereas that the **2a** and **3** presented a major conversion (>80%) to linear and branched aldehyde with 800/1, and similarly the hydro-

genation and isomerization is very low. This result is especially important because the hydrogenation is a competition reaction in hydroformylation^{16,17}. Here, the advantage of one reaction with respect to other is the result of the activation energies in initial steps of the reactions, which determines of rate of the reactions. It is possible that both reactions follow a common path at the beginning and then forks, that is, there is a lateral outlet for one of the reactions. Presumably, the hydrogenation reaction has less steps in the catalytic cycle, although this does not necessarily implicate that it will be faster¹⁸. The activation energies of the preliminary steps of the routes of hydrogenation and hydroformylation are similar and the reaction rates too, taking into consideration the stability of M—H bonds and π -M—alkene or M—(CO)—R (acyl group) complexes, which makes it difficult to predict the regioselectivity in this case.

Syngas ratio effect (CO:H₂): Table 5 showed that the optimal CO:H₂ ratio corresponds to 1:1 CO:H₂ with total conversion and selectivity to aldehyde products very high. However, an increment in the CO ratio decreases the activity favoring production of isomerization, hydrogenation and hydroformylation in equal parts, and increase of H₂ ratio reduces activity, and isomerization is the predominant reaction. The **2b** complex showed a different behavior when the CO ratio rise, the activity diminished and isomerization and hydrogenation are favored, while H₂ ratio increase, the activity decreases notably. On the other hand, **2c** showed a poor performance with increments in CO ratio but a major H₂ ratio implies a low activity and selectivity towards aldehydes products. This result is very important since, increase concentration of CO would stabilize a different catalytic species and for this reason the activity and selectivity can be diminished. Additionally, increase H₂ ratio, contributes to formation of hydrides chromium intermediary highly stabilized, which normally are inactive under these reaction conditions.

Table 5. Syngas ratio effect (CO:H₂).

Complexes	CO/H ₂ Ratio	% Conv.	% Isom.	% Hyd.	% <i>n</i> - heptanal	% Branch.
1	1/1	86.46	12.72	25.44	36.87	11.43
	3/1	36.70	12.92	11.16	12.62	—
	2/1	12.99	—	10.88	2.11	—
2a	1/1	94.55	3.08	10.20	45.55	35.72
	1/2	24.20	—	19.75	4.45	—
	1/3	59.10	29.9	6.24	15.39	7.57
	3/1	83.60	16.22	32.45	16.23	18.70
2b	2/1	69.13	18.93	37.86	3.30	9.04
	1/1	98.80	2.93	5.86	36.33	53.68
	1/2	14.21	10.12	—	1.41	2.68
	1/3	—	—	—	—	—
2c	3/1	4.21	1.32	—	0.87	2.02
	2/1	2.11	—	—	—	2.11
	1/1	99.18	3.11	16.45	34.52	45.00
3	1/2	42.48	11.74	—	11.67	19.07
	1/3	—	—	—	—	—
3	1/1	97.49	66.66	23.93	27.44	39.45

% Conv.: Total conversion, % Isom: isomerization, % Hyd.: hydrogenation, % Branch.: branched aldehydes. H₂ and CO Ratio, reactions conditions: Temperature: 180 °C, substrate: 1-hexene; solvent: toluene; substrate/catalyst ratio: 600:1; reaction time: 24 hours; pressure: 1000 psi.

Mercury drop test

The mercury drop test¹⁹ was carried out to confirm a hydroformylation in homogeneous phase and not through metal particles product of the chromium carbonyl decomposition. The results are presented in Table 6 and prove that the reaction does not change appreciably in the presence of the mercury drop compared with the reaction in absence of mercury drop. In conclusion, the catalytic reaction is running under homogeneous conditions, as was noted above in other catalytic system with arene chromium carbonyl complexes²⁰.

Table 6. Mercury drop test.

Complexes	Without mercury Oxo products	With mercury
1	77.69	72.64
2a	90.72	88.14
2b	90.01	88.60
2c	79.52	74.58
3	66.89	62.64

Temperature: 180 °C, substrate/catalyst ratio: 600:1; reaction time: 24 hours; solvent: toluene; pressure 1000 psi CO/H₂ 1:1. Substrate: 1-hexene.

Turnover numbers (TON) and turnover frequencies (TOF) in catalytic hydroformylation with chromium catalysts

Table 7 compiled the TON and TOF obtained for the homogeneous phase chromium catalysts. Since these results, it might be concluded that the chromium complexes **1**, **2a**, **2b**, **2c**, **3** can convert a high number of moles of 1-hexene substrate per mole of catalyst. However, to low TOF values, the hydroformylation reaction is slow, possibly because of the formation of multiple chromium/substrate species²¹ a process capable of moving the chemical equilibrium to dissociated substrate, suggesting a significant diminution in reaction rate. Additionally, it is plausible that local concentrations of substrate will be affected by diffusion aspects²². In general terms, the catalytic behavior of arene tricarbonyl chromium(0) complexes in olefin hydroformylation is a viable alternative to tra-

Table 7. Turnover numbers (TON) and turnover frequencies (TOF).

Complexes	Substrate/solvent	Time (h)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	1-hexene/toluene	24	600.1	24.9
2a			593.7	24.7
2b			593.7	24.7
2c			594.5	24.8
3			584.9	24.4

ditionally transition metal catalysts used (Rh, Ir, Ru, Pd,Pt)²³ but perhaps especially because the cost/benefit ratio, in terms of catalytic activity and selectivity is acceptable.

Triphenylphosphines and organotin test

This study was done to find out if the tin(II) and tin(IV) halides as additive to the system had a synergic effect over the activity of the catalyst. In facts, some studies exist about the positive influence in the hydroformylation when SnCl₂ is used *in situ*²⁴. The studies were carried out under the optimal conditions, such as toluene solvent, a temperature of 180 °C, 1000 psi pressure with CO:H₂ 1:1, substrate/catalyst ratio of 600:1, and the stoichiometric molar relation was 10 mol%. The following tin-halides were studied: dimethyltin dichloride, diphenyltin dichloride, di-*n*-propyltin dichloride, triphenyltin chloride and dibutyltin dichloride. The results suggest the opposite, an inhibitor effect in the catalytic activity in all cases.

Catalytic explorations using CO₂/H₂ of chromium carbonyls catalysts in hydroformylation reactions

The study of catalytic activity using CO₂/H₂ via reverse water-gas shift (RWGS)²⁵ activation as a source of CO (scheme 1), was carried out by means of NaCl addition as promoter to prevent excessive hydrogenation of the 1-hexene to hexane²⁶. According to the Table 8, the **2a** complex in presence of CO₂/H₂, showed a poor hydroformylation activity in the solvents system. On other hand, using toluene and without NaCl was favored hydrogenation reaction, but using DMF and with NaCl, production of *n*-heptanol was observed as a reduction product of the aldehyde²⁷. The **1** and **2c** chromium complexes presented moderate conversion towards *n*-heptanol, 42.19% and 15.15%, respectively. The best catalytic performance was observed in **3** under the presence of NaCl and with toluene as solvent, with 61.45% of total conversion towards aldehydes, followed of **1** with 1-methylimidazole (M-Im) and without NaCl with a 41.09%.

The results obtained with solvents as toluene, 1-methylimidazole and especially with tetrahydrofuran can be attributed to the coordinative capacity to the metallic center through forma-

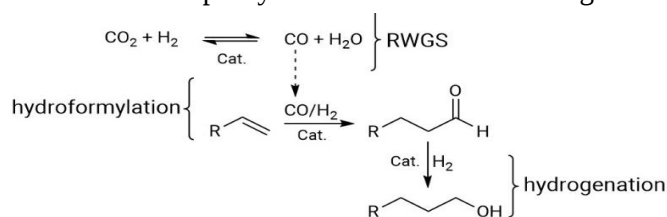
**Scheme 1**

Table 8. Solvent influence of CO₂/H₂ via reverse water-gas shift (RWGS) in catalytic transformation of 1-hexene.

Complexes	Solvent	NaCl	% Conv	% Hyd.	% Ald.	% Alc.
1	M-Im	-	41.09	-	41.09	-
	toluene	+	1.85	-	-	1.85
	DMF	+	42.19	-	-	42.19
	THF	+	2.73	-	2.73	-
	<i>n</i> -heptano	+	2.65	-	2.65	-
2a	M-Im	-	8.42	-	8.42	-
	DMF	+	23.31	-	-	23.31
	M-Im	+	4.67	-	4.67	-
	toluene	-	71.75	71.75	-	-
2b	M-Im	-	5.38	-	5.38	-
	THF	+	2.73	-	2.73	-
	toluene	-	5.77	5.77	-	-
	M-Im	+	1.66	-	1.66	-
2c	M-Im	-	4.65	-	4.65	-
	DMF	+	15.15	-	-	15.15
3	toluene	-	28.87	-	28.87	-
	toluene	+	61.45	-	61.45	-
	THF	-	2.25	-	2.25	-
	THF	+	7.06	-	7.06	-
	<i>n</i> -heptane	-	1.3	-	1.3	-
	<i>n</i> -heptane	+	18.94	-	18.94	-
	M-Im	-	4.21	-	4.21	-

Temperature: 175 °C; substrate: 1-hexene; salt: NaCl in equimolar quantities; substrate/catalyst ratio: 200:1; pressure: 1000 psi; ratio (CO₂/H₂) (1:1); reaction time: 24 hours. (M-Im: 1-methylimidazole; THF: tetrahydrofuran; DMF: *N,N*-dimethylformamide)

Table 9. Solvent influence using CO₂/H₂ via reverse water-gas shift (RWGS) in the catalytic transformation of 1-cyclohexene.

Complexes	Solvent	NaCl	% Conv	% Ald.	% Alc.
1	<i>n</i> -heptane	-	12.66	8.42	4.24
	M-Im	-	17.98	17.98	-
	DMF	-	5.92	5.92	-
	THF	+	2.47	0.93	1.54
	toluene	+	3.50	-	3.50
2a	<i>n</i> -heptane	-	3.99	2.67	1.32
	<i>n</i> -heptane	+	60.58	45.91	14.67
	M-Im	+	6.03	2.05	3.98
	DMF	-	6.74	-	6.74
	THF	-	3.86	3.86	-
2b	<i>n</i> -heptane	-	2.90	2.90	-
	<i>n</i> -heptane	+	6.71	1.86	4.85
	M-Im	-	2.07	2.07	-
	M-Im	+	7.25	7.25	-
	DMF	-	3.71	3.71	-
	THF	-	1.08	1.08	-
2c	M-Im	+	19.06	19.06	-
	DMF	+	2.79	2.79	-
	THF	-	28.67	19.20	9.47
	THF	+	0.65	0.65	-
3	<i>n</i> -heptane	+	21.78	-	-
	DMF	-	3.55	3.55	-
	DMF	+	2.43	-	-
	THF	-	1.79	1.79	-
	toluene	+	19.51	15.24	-

Temperature: 175 °C; substrate: cyclohexene; salt: NaCl in equimolar quantities; substrate/catalyst ratio: 200:1; pressure: 1000 psi; ratio (CO₂/H₂) (1:1); reaction time: 24 hours. (M-Im: 1-methylimidazole; THF: tetrahydrofuran; DMF: *N,N*-dimethylformamide).

tion of intermediate species²⁸ type M(0)(THF)_x(CO)_y that are available to interact with the substrate and participate in varied forms within the catalytic cycle. The poor result observed with *n*-heptane solvent can be explained due to the low polarity of this solvent that cannot stabilize intermediate species in the

catalytic cycle. In the case of 1-methylimidazole, the results are better in the absence of NaCl, obtaining likely branched aldehydes²⁹.

The Table 9 showed the results of the solvent influence of CO₂/H₂ via RWGS in catalytic transformation of cyclohexene. In the case of **2a** the hydroformylation was maxima with a non-polar solvent as *n*-heptane in presence of NaCl; whereas in toluene and absence of NaCl the hydrogenation reaction is promoted, but in NaCl presence the carbonylation products is favored, a behavior previously reported^{25,30}. The best catalytic performance was observed in **2a**, followed for **2c** using toluene and without NaCl, with 28.67% conversion towards aldehydes and alcohol products, and 1-methylimidazole in NaCl presence with 19.06% of aldehydes, then **3** in *n*-heptane and toluene, with NaCl yielded 21.78% towards alcohol and 19.07% of oxo products respectively. The chromium carbonyl **1** with 1-methylimidazole without NaCl produce 17.98% of aldehyde, but with *n*-heptane solvent and without NaCl, a 12.66% conversion was observed in aldehydes and alcohol products. The catalyst with poor performance was **2b**, showed low activity with 1-methylimidazole and NaCl presence, yielded 7.25% towards aldehydes, and 6.71% with *n*-heptane solvent in NaCl presence, towards aldehydes and alcohols.

Conclusions

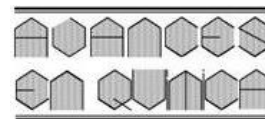
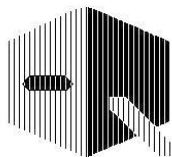
Under optimum reaction parameters (CO:H₂ 1000 psi, T = 180 °C, time = 24 h and substrate/catalyst ratio: 600/1) the oxygenated products of hydroformylation of 1-hexene were observed using as catalyst the commercial chromium carbonyl: [Cr(CO)₆] (**1**), [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] (**2a**), [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₅CH₃)] (**2b**), [Cr(CO)₃(η⁶-C₈H₈O₂)] (**2c**) and [Cr(CO)₃(η⁶-C₇H₈)] (**3**). The best result was observed when using toluene as solvent, and the mercury drop test showed undoubtedly that in the working all chromium catalyst operate in regular conditions of homogeneous catalysis. Respect to its catalytic efficiency was observed: **2b**>**2c**>**2a**>**1**>**3**. Furthermore, the addition of triphenylphosphines or organotin compounds did not show a positive or synergetic effect in the catalysis, on the contrary, an inhibitor effect in the catalytic activity was observed. This catalyst showed an interesting activity in CO₂ activation via reverse water-gas shift (RWGS) in catalytic transformation of the substrates 1-hexene and cyclohexene, with solvents as toluene, 1-methylimidazole and tetrahydrofuran and with NaCl addition using as promoter to prevent excessive hydrogenation. In these experimental conditions was observed the catalytic efficiency with the following sequence: **2a**> **3**> **1**> **2c**>> **2b**. The results are very interesting to the possible applications, especially because the arene chromium carbonyl constituting an economical alternative to the traditional metal complexes catalyst of rhodium, ruthenium, palladium, iridium, among others. Additionally, the possibilities in green chemistry will be remarkable, with a substrate/catalyst ratio: 600/1 in accessible condition to CO₂ chemical activation via reverse water-gas shift (RWGS).

Acknowledgement

Thanks to CDCHT-ULA for financial support through the project C-492-99-08-AA.

References

1. A Börner, R Franke. Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim (2016).
2. ML Kontkanen, M Tuikka, NM, Kinnunen, S Suvanto, MHaukka. Hydroformylation of 1-hexene over Rh/nano-oxide catalysts. **Catalysts**, **3**(1), 324–337 (2013).
3. T Suárez, B Fontal, J Vielma, M Reyes, F Bellandi, P Cancines, JC Díaz, Y Fonseca. Synthesis, characterization, and biphasic-ionic liquid media 1-hexene hydrogenation reaction of $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}_3)_2$. **Transit. Met. Chem.**, **36**, 617–620 (2011).
4. D Koch, W Leitner. Rhodium-catalyzed hydroformylation in supercritical carbon dioxide. **J. Am. Chem. Soc.**, **120**, 13398–13404 (1998).
5. W Alsalahi, AM Trzeciak. Advantages of the solventless hydroformylation of olefins. **J. Mol. Catal. A Chem.**, **408**, 147–151 (2015).
6. ER Tucci. Oxo process. **Patent US3631111** (1971).
7. GM Whitman. Method for the catalytic production of oxo-carbonyl compounds. **Patent US2462448** (1949).
8. KA Grice. Carbon dioxide reduction with homogenous early transition metal complexes: Opportunities and challenges for developing CO_2 catalysis. **Coord. Chem. Rev.**, **336**, 78–95 (2017).
9. KI Tominaga, Y Sasaki. Ruthenium-catalyzed one-pot hydroformylation of alkenes using carbon dioxide as a reactant. **J. Mol. Catal. A Chem.**, **220**, 159–165 (2004).
10. T Yasuda, E Uchiage, T Fujitani, K Tominaga, M Nishida. Reverse water gas shift reaction using supported ionic liquid phase catalysts. **Appl. Catal. B Environ.**, **232**, 299–305 (2018).
11. J Pospech, I Fleischer, R Franke, S Buchholz, M Beller. Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions. **Angew. Chemie-Int. Ed.**, **52**, 2852–2872 (2013).
12. J Malinowski, D Zych, D Jacewicz, B Gawdzik, Drzeżdżon, J. Application of Coordination Compounds with Transition Metal Ions in the Chemical Industry-A Review. **Int. J. Mol. Sci.**, **21**(15), 5443 (2020).
13. T Suarez, B Fontal, D Garcia. Hidrogenación Homogénea de olefinas por complejos de rutenio con fosfinas polidentadas. **Acta Cien. Venez.**, **34**, 198-202 (1983).
14. Y Fonseca, B Fontal, M Reyes, T Suárez, F Bellandi, JC Díaz, P Cancines. Synthesis, characterization and hydroformylation catalytic activity of a water-soluble $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PySO}_3\text{Na})_2$ complex using 1-hexene and real naphtha. **React. Kinet. Mech. Catal.**, **105**, 307–315(2012).
15. T Suárez, A Guzmán, B Fontal, M Reyes, F Bellandi, RR Contreras, P Cancines, G León, L Rojas. Hydrogenation of aromatics with $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{TPPDS})_2]$ in biphasic medium. **Transit. Met. Chem.**, **31**, 176–180 (2006).
16. T Pogrzeba, M Illner, M Schmidt, N Milojevic, E Esche, JU Repke, R Schomäcker. Kinetics of Hydroformylation of 1-Dodecene in Microemulsion Systems Using a Rhodium Sulfoxantphos Catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **58**, 4443–4453 (2019).
17. J Daubignard, M Lutz, RJ Detz, BDe Bruin, JN Reek. Origin of the Selectivity and Activity in the Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation Using Supramolecular Ligands. **ACS Catal.**, **9**(8), 7535–7547 (2019).
18. K Simpson, GL Smith. Hydroformylation process. **Patent US10407372** (2019).
19. K Campbell. Mercury adsorption, catalyst poisoning, and reactivation phenomena on metal catalysts. **J. Catal.**, **13**(1), 12–19 (1969).
20. GB Jones, M Guzel. Enantioselective cycloadditions catalyzed by face resolved arene chromiumcarbonyl complexes. **Tetrahedron Asymmetry**, **9**(12), 2023–2026 (1998).
21. S Chhabra, DM Smith, NL Bell, AJBWatson, MBuehl, DJ Cole-Hamilton, BE Bode. First experimental evidence for a bis-ethenechromium (I) complex forming from an activated ethane oligomerization catalyst. **Sci. Adv.**, **6**(51), eabd7057 (2020).
22. A Muhammad, G Di Carmine, L Forster, C D'Agostino. Solvent effects in the homogeneous catalytic reduction of propionaldehyde with aluminium isopropoxide catalyst: New insights from PFG NMR and NMR relaxation studies. **Chemphyschem**, **21**(11), 1101-1106 (2020).
23. H-WBohnen, B Cornils. Hydroformylation of alkenes: An industrial view of the status and importance. **Adv. Catal.**, **47**, 1–64 (2002).
24. P Pongrácz, L Kollár. Enantioselective hydroformylation of 2- and 4-substituted styrenes with $\text{PtCl}_2[(\text{R})\text{-BINAP}] + \text{SnCl}_2$ 'in situ' catalyst. **J. Organomet. Chem.**, **824**, 118–123 (2016).
25. K Tominaga, Y Sasaki. Ruthenium complex-catalyzed hydroformylation of alkenes with carbon dioxide. **Catal. Commun.**, **1**(1-4), 1–3 (2000).
26. ML Kontkanen, L Oresmaa, MA Moreno, J Jänis, E Laurila, M Haukka. One-dimensional metal atom chain $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_n$ as a catalyst precursor-Hydroformylation of 1-hexene using carbon dioxide as a reactant. **Appl. Catal. A Gen.**, **365**(1), 130–134 (2009).
27. S Jääskeläinen, M Haukka. The use of carbon dioxide in ruthenium carbonyl catalyzed 1-hexene hydroformylation promoted by alkali metal and alkaline earth salts. **Appl. Catal. A Gen.**, **247**(1), 95–100 (2003).
28. HT Dieck, H Friedel. A mild synthesis for tetrakis-donor-substituted molybdenum carbonyls. **J. Chem. Soc. D**, **8**, 411-412 (1969).
29. M Haumann, A Riisager. Hydroformylation in Room Temperature Ionic Liquids (RTILs): Catalyst and Process Developments. **Chem. Rev.**, **108**(4), 1474–1497 (2008).
30. K-I Tominaga, Y Sasaki. Biphasic hydroformylation of 1-hexene with carbon dioxide catalyzed by ruthenium complex in ionic liquids. **Chem. Lett.**, **33**, 14–15 (2004).



Producción de empaques en polipropileno mediante inyección con colada fría y colada caliente

Miguel Alejandro Tuárez-Párraga^{1*}, Mabel Laz-Mero²,
Víctor Castillo-Gorozabel¹, Alexandra Córdova-Mosquera^{2,3}

¹⁾ La Fabril S.A. Ubicación: Montecristi, Km 5 ½ vía Manta, Manabí – Ecuador.

²⁾ Departamento de Procesos Químicos, Alimentos y Biotecnología,
Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Universidad Técnica de Manabí, Ecuador.

³⁾ Coordinación de Posgrado, maestría en Hidráulica, Pontificia Universidad Católica del Ecuador - Sede Manabí.

(*) alejandro_tuarez@hotmail.com; mtuarez@lafabril.com.ec

Recibido: 29/10/2022

Revisado: 19/12/2022

Aceptado: 27/12/2022

Resumen

La sostenibilidad depende de la optimización de los recursos antes, durante y después de su uso. El aumento de la población incide directamente en el consumo de los alimentos envasados y, por ende, en la demanda de materiales petroquímicos como el polipropileno (PP), el polímero sintético más utilizado en el mundo para fabricar empaques alimenticios mediante procesos de inyección. En la presente investigación se comparan diferentes tecnologías para la fabricación de empaques por el método de inyección, utilizando PP, para determinar la mejor alternativa en la optimización de los recursos y contribuir así a la sostenibilidad. La investigación se llevó a cabo evaluando el peso y el espesor en los envases fabricados y, adicionalmente, se realizó seguimiento del ciclo productivo de ambos sistemas de inyección con moldes que incluyen colada caliente y colada fría, obteniéndose mejores resultados en sistema con colada caliente, disminuyendo 24% en peso, 55% en espesor y 73% de ciclo productivo, lo cual evidencia la optimización de los recursos durante la fabricación de envases plásticos mediante procesos de inyección con moldes de colada caliente.

Palabras claves: Moldeo por inyección; polipropileno; sostenibilidad; colada caliente; colada fría

Abstract

Production of polypropylene packaging in injection molding with cold and hot runners. Sustainability depends on the optimization of resources before, during, and after their use. As the population increases, this has a direct impact on the consumption of packaged food, and therefore, on the demand for petrochemical materials such as polypropylene (PP), which is the most widely used synthetic polymer in the world to manufacture food packaging by injection processes. Therefore, the present research aims to compare different technologies for the manufacture of packaging by the injection method using PP, to determine the best alternative for the optimization of resources and thus contribute to sustainability. The research was carried out by evaluating the weight and thickness of the manufactured containers and additionally the productive cycle of both injection systems with molds that include hot runner and cold runner, where the system with hot runner presented better results, decreasing 24% in weight, 55% in thickness and 73% of the productive cycle, which shows optimization of resources during the manufacture of plastic containers by injection processes with hot runner molds.

Keywords: Injection molding; Polypropylene; Sustainability; Hot runner; Cold runner.

Introducción

El desarrollo global de materiales plásticos ha contribuido al crecimiento de la economía mundial desde su descubrimiento en 1950 con una producción de 1,5 millones de toneladas (MMt)¹, hasta el 2020 con 367 MMt², distribuyendo 49,1 MMt en Europa de los cuales se destinan 19,90 MMt para la producción de empaques, con una participación de 19,7% de material PP, equivalente a una participación mundial de 29,28 MMt, situando al PP como el material más usado en el sector de materias primas a base del petróleo. Por otro lado, Jem & Tan³ estiman que la producción global de plástico aumentará a 1800 MMt para el año 2050.

Por la ausencia de industria petroquímica en Ecuador, el uso del plástico se cuantifica en las importaciones registradas por el Banco central del Ecuador⁴ indicando que en el año 2021 Ecuador importó 525.289 toneladas (Tn) de materias primas, según Tuárez-Párraga *et al.*⁵ el PP es el material más importante de la industria con una participación del 20,13%, correspondiente a 105.736 Tn, este tipo de resina termoplástica son transformada mediante procesos de extrusión, compresión e inyección siendo este último el proceso más común para la fabricación piezas complejas⁶, debido a sus ventajas económicas para producción de grandes volúmenes de piezas y diferentes formas^{7,8}.

Sin embargo, el moldeo por inyección de plástico es un proceso de fabricación complejo, donde la calidad del producto depende de la elección de los materiales, el diseño del molde, el proceso y encontrar el conjunto óptimo de parámetros⁹. Convencionalmente existen dos tipos de sistemas de inyección por su recorrido: de canal caliente (hot runner) y de canal frío (cold runner), teniendo ventajas y desventajas en cada uno. A pesar de que el canal caliente brinda una mejor calidad de producto; muchas industrias utilizan canales fríos debido a su bajo costo y facilidad de diseño¹⁰.

Un primer aspecto es que el sistema de colada fría, procesa resina nueva en cada ciclo de moldeo, generando una pieza y rama que a menudo se puede reprocesar y moldear nuevamente, siendo un sistema de fácil mantenimiento, adecuado para varios tipos de polímeros, por la versatilidad durante cambios de color¹¹. A diferencia que en los moldes de colada caliente existen accesorios que garantizan que el material permanezca fundido en los canales hasta que entre en la cavidad del molde, lo cual genera beneficios tales como fabricar piezas más grandes, mayor volumen de producción y se necesita menos presión para empujar la mezcla fundida hacia la cavidad del molde, aportando con mejor calidad de los productos¹².

Adicional a esto, las tendencias de mercado indican que el plástico continuará siendo el material de mayor uso a nivel mundial hasta que se desarrolle un material alternativo que tenga similares características y con menor tiempo para su degradación, factor que ha incrementado las investigaciones para garantizar la sostenibilidad, desarrollando nuevos materiales, insumos, optimizando los procesos de transformación y suministros¹³, contribuyendo a los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) 8, 9 y 12 planteados por la Organización de las Naciones Unidas¹⁴ enfocados al consumo eficiente de los recursos, industrialización sostenible y producción sostenible respectivamente.

Con base a lo expuesto, la presente investigación tiene como objetivo comparar diferentes tecnologías para la fabricación de envases, evaluando las variables de las piezas inyectadas y los impactos que genera el uso de cada uno de los sistemas, como lo menciona el Libro blanco¹⁵ para implementar prácticas de eficiencia energética, hídrica, recursos, y producción más limpia en los procesos productivos para la producción sostenible en el 2035 en el Ecuador.

Materiales y métodos

La investigación se desarrolló con la aplicación de metodología tipo experimental, comparando diferentes tecnologías para la fabricación de piezas plásticas con procesos de inyección que utilizan moldes de colada fría y colada caliente durante la producción de contenedores con capacidad de 250 g de margarina.

La experimentación inició con la inyección de las piezas plásticas en ambos sistemas, empleando la máquina NETSTAL modelo ELION HIBRYD con capacidad 420 Tn de cierre con molde de colada caliente; y máquina NISSEI modelo FN-5000 con capacidad 217 Tn de cierre para molde de colada fría; du-

rante el ensayo se realizó seguimiento cada 15 minutos, tomando un total de 32 muestras, registrando su respectivo ciclo productivo con un cronómetro digital marca Casio HS3 1/100 segundos, dejando las muestras en un proceso de acondicionamiento durante 72 horas en condiciones controladas de 23 °C $\pm$ 2 °C y 50% humedad relativa (Hr), cumpliendo con lo establecido por la Norma Técnica Colombiana 5511¹⁶, cabe mencionar que los ensayos se llevaron a cabo por duplicado.

Posteriormente, se efectuaron cuatro mediciones de espesor en diferentes puntos de cada envase, empleando un medidor digital Olympus Magma-Mike 8600 y, por último, para controlar el peso se utilizó balanza digital Mettler Toledo modelo PB3001-L. Para el tratamiento de los datos se aplicó un análisis estadístico no paramétrico de U de Mann-Whitney empleando el programa estadístico SPSS.

Resultados y discusión

Los datos registrados de las variables definidas a lo largo del estudio muestran el comportamiento de las piezas inyectadas tanto en los procesos con colada fría y colada caliente. A continuación, se puntualiza estadísticamente el tratamiento de los datos, validando significancia ($p < 0,05$) durante las pruebas de Kolmogorov-Smirnov como se describe en la tabla 1, demostrando que los datos analizados no siguen una distribución normal.

Tabla 1. Pruebas de normalidad para variables.

	Kolmogorov – Smirnov		
	Estadístico	gl	Sig.
Peso	4,000	64	0,000
Espesor	4,000	64	0,000
Ciclo	4,000	64	0,000

No son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

En consecuencia, se define realizar una prueba no paramétrica de U de Mann-Whitney, en la tabla 2 de resumen de los ADEVA, se detalla que uno de los dos sistemas (Colada fría o Colada caliente) provocan cambios altamente significativos en las variables de respuestas estudiadas ($p < 0,05$).

Tabla 2. Pruebas de U de Mann-Whitney

Resumen de prueba de hipótesis		
	Hipótesis nula	Sig.
1	La distribución de gramos es la misma entre las categorías de Sistema.	,000
2	La distribución de milímetros es la misma entre las categorías de Sistema.	,000
3	La distribución de segundos es la misma entre las categorías de Sistema.	,000

No son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Como se aprecia en la figura 1, se representan los sistemas evaluados en el eje “X” y el peso en el eje “Y”, el cual es expresado en gramos, los resultados obtenidos mediante la prueba de U de Mann-Whitney son menor a ($p < 0,05$), con lo que se determina estadísticamente diferencias significativas entre ambos sistemas.



Fig. 1: Diagrama de caja para comparar peso en los sistemas de colada fría y colada caliente.

En comparación con los resultados entre ambos sistemas, se evidencia que existe disminución del 24% en peso durante la fabricación de envases utilizando colada caliente con respecto a los fabricados con colada fría, lo que concuerda con Schmidt *et al.*¹⁷ reduciendo el consumo de materiales durante producción de piezas utilizando sistemas de canales calientes. Asimismo, Ozcelik, Ozbay & Demirbas¹⁸ indican que la reducción de peso es considerada un reto por las características intrínsecas; provocando que no se llene fácilmente la cavidad del molde, por lo cual la contracción y el alabeo se consideran como defectos en la transición no uniforme de las dimensiones geométricas de los productos plásticos, lo que conduce a una distorsión de su forma original¹⁹. Los investigadores Yen *et al.*²⁰ señalaron la importancia de controlar la contracción y el alabeo, afirmando que la reducción de costes y tiempo parte de la fase de diseño; adicional a aquello, Ahmad *et al.*²¹ y Chang & Faison III²² mencionan que el alabeo y nivel de tensión interna están relacionados con el tipo de materiales de la pieza, el molde y, por último, con parámetros de proceso durante la fabricación.

De similar manera, Zhou²³ sostiene que para el moldeo por inyección se prefiere un grosor de pared uniforme porque las secciones gruesas cercanas a las delgadas se enfrían lentamente por lo cual se presentan defectos tales como marcas de hundimiento, tensiones térmicas residuales, alabeo y variaciones de color o transparencia. Las transiciones de pared gruesa a fina deben tener una proporción de 3:1, siendo así que el espesor es un punto importante para reducir el tiempo de enfriamiento y el coste del material²⁴.

Debido a la relevancia en los procesos de fabricación de piezas inyectadas se estudió el espesor de las piezas inyectadas, evidenciando que el proceso de colada caliente se disminuyó 55% tomando de referencia el proceso de fabricación de envases con colada fría, lo que coincide con Schmidt *et al.*¹⁷ mostrando resultados de reducción de espesor en producción de piezas empleando sistemas de canales calientes. Estos resultados se obtuvieron sin afectar la calidad con defectos indeseables relacionados con la calidad del producto. Por lo tanto, el sistema de refrigeración forma parte fundamental durante el proceso de inyección.

Por lo visto en la figura 2, están representados los sistemas evaluados en el eje “X” y el calibre en el eje “Y”, el cual es expresado en mm, los resultados obtenidos mediante la prueba de U de Mann-Whitney son menor a ($p < 0,05$), con lo que se determina estadísticamente diferencias significativas entre ambos sistemas.

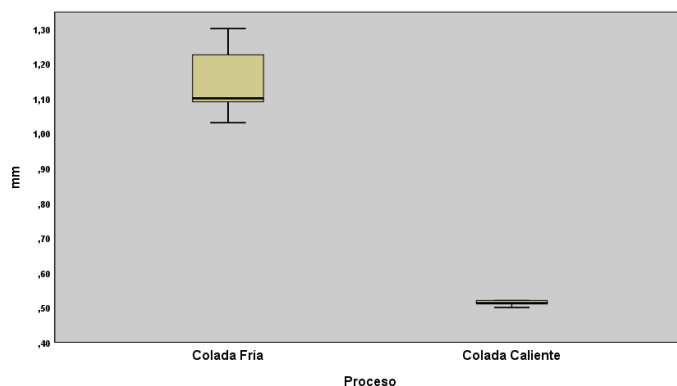


Fig. 2: Diagrama de caja para comparar espesor en los sistemas de colada fría y colada caliente.

Adicionalmente, Mishra y Bankar²⁴ afirman que las piezas inyectadas como la cubierta del teléfono móvil, deben ser delgadas y ligera por lo cual la tecnología de moldes con colada caliente es indispensable para producir dichas piezas. La gran competencia entre las industrias electrónicas fomenta la reducción continua del tamaño y el aumento de la precisión de las piezas inyectadas, reduciendo el espesor a 1 mm o menos²⁵. Sin embargo, Song *et al.*²⁶ mencionan que la selección de los parámetros de proceso adecuados se hace difícil cuando se reduce el espesor de las paredes de las piezas de plástico.

Por otra parte, el ciclo es una de las variables que influye directamente en el costo de las piezas inyectadas, en el presente estudio se evidencia que el sistema de inyección de colada caliente disminuyó 73% el ciclo de inyección comparada con el sistema de colada fría, lo que concuerda con Schmidt *et al.*¹⁷ mostrando resultados de reducción en de ciclo en producción piezas utilizando sistemas de canales calientes. Teniendo presente que el tiempo para enfriamiento de la resina en el interior del molde puede suponer 60% del tiempo del ciclo de fabricación y una reducción significativa de este tiempo afecta directamente a la tasa de producción.

En la figura 3, se representan los sistemas evaluados en el eje “X” y el ciclo en el eje “Y”, el cual es expresado en segundos (s), los resultados obtenidos mediante la prueba de U de Mann-Whitney son ($p < 0,05$), con lo que se determina estadísticamente diferencias significativas entre ambos sistemas.

Los moldes que utilizan la tecnología de canal caliente tienen un tiempo de enfriamiento mucho menor en comparación con los moldes tradicionales de canal frío, porque no es necesario que el sistema de canal se solidifique junto con la pieza producida, de tal manera esto produce que se reduzca el tiempo de inyección convirtiendo al sistema de colada caliente en una tecnología eficiente²⁷.

Desde el punto de vista de la sostenibilidad, esta investigación demuestra que los canales calientes son altamente compatibles con los plásticos sostenibles (materiales vírgenes, reciclados y bioplásticos), los cuales se pueden procesar fácilmente con el

molde de canal caliente, facilitando ciclos completamente automáticos según las prácticas industriales estándares.

References

1. Plastics Europe. The Plastic Industry Berlin Aug 2016 -pdf. Plastics Europe ES. <https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf> Consultado: 01/08/2022
2. Plastics Europe. Plastics - the Facts 2021 • Plastics Europe. Plastics Europe. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/> Consultado: 01/08/2022
3. KJ Jem, B Tan. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, 3, 60–70 (2020).
4. Banco central del Ecuador. Exportadores - importadores por producto (2022). <https://www.bce.fin.ec/index.php/comercio-externo> Consultado: 20/09/2022
5. MA Tuárez-Párraga, M Laz-Mero, RA Córdova-Mosquera, JV Conforme-Montesdeoca. Migración química desde envases fabricados con polipropileno hacia alimentos grasos. **Rev. EspamCiencia**, 13, 52–59 (2022).
6. Ž Rutkauskas, A Bargelis. Knowledge – based method for gate and cold runner definition in injection mold design. **Mechanics**, 66, 49–54 (2007).
7. R Prada-Ospina, JC Acosta-Prado. El moldeo en el proceso de inyección de plásticos para el logro de objetivos empresariales. **Dimensión Empresarial Dimens**, 15, 169–182 (2017).
8. O Marwah, A Darsani, M Johar, A Rosden, E Mohamad, M Shaari, *et al.* Evaluation of injection molding process parameters for manufacturing polyethylene terephthalate. En: *MATEC Web of Conferences*. 2017:135. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201713500037> Consultado: 10/10/2022
9. W Chen, M Nguyen, W Chiu, T Chen, P Tai. Optimization of the plastic injection molding process using the Taguchi method, RSM, and hybrid GA-PSO. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 83, 1873–1886 (2016).
10. P Kale, P Darade, R Sahu. A review of Injection molding process on the basis of runner system and process variables. En: *National E-Conference on Research and Developments in Mechanical Engineering* (2020). Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/343788280_A_review_of_injection_moulding_process_on_the_basis_of_runner_system_and_process_variables Consultado: 10/10/2022
11. A Demirer, Y Soydan, A Kapti. An experimental investigation of the effects of hot runner system on injection moulding process in comparison with conventional runner system. **Materials & Design**, 28, 1467–1476 (2007).
12. T Chen, C Huang, Y Chiu, W Wang, C Hsu, C Lin, L Kao. Material saving and product quality improvement with the visualization of hot runner design in injection molding. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, 14, 1109–1112 (2013).
13. J L Gómez Contreras. Del desarrollo sostenible a la sustentabilidad ambiental. **Rev. Facultad de Ciencias Económicas**, 22, 115 (2014).
14. United Nations. Objetivos y metas de desarrollo sostenible. Desarrollo Sostenible. (2020). <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> Consultado: 22/10/2022
15. Ministerio de Producción, Comercio Exterior, Inversiones y Pesca (MPCEIP), Corporación técnica alemana (GIZ), & Melanie Valencia. Libro Blanco de Economía Circular de Ecuador. Ediciones Centro de Innovación y Economía Circular CIEC. Ecuador (2021).
16. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). NTC5511. Envases Plásticos. Uso general. Colombia
17. M Schmidt, H Spieth, C Haubach, C Kühne. Thin-wall technology in technical plastic injection moulding. En: *100 Pioneers in Efficient Resource Management: Best practice cases from producing companies*, Eds. M Schmidt, H Spieth, C Haubach, & C Kühne, 214–217, Springer (2019).
18. B Ozcelik, A Ozbay, E Demirbas. Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, 37, 1359–1365 (2010).
19. J Yang, Y Xu. Warpage analysis of injection molding based on mold flow. **Advanced Materials Research**, 538–541, 1192–1196 (2012).
20. C Yen, J Lin, W Li, M Huang. An abductive neural network approach to the design of runner dimensions for the minimization of warpage in injection mouldings. **Journal of Materials Processing Technology**, 174, 22–28 (2006).
21. H Ahmad, Z Leman, M Azmir, K Muhamad, W Harun, A Juliawati, *et al.* Optimization of warpage defect in Injection moulding process using ABS material. En: *Third Asia International Conference on Modelling & Simulation*. 2009: 470–474. Disponible en: <https://ieeexplore.ieee.org/document/5072032> Consultado: 22/10/2022
22. T Chang, E Faison. Shrinkage behavior and optimization of injection molded parts studied by the Taguchi method. **Polymer Engineering & Science**, 41, 703–710 (2001).
23. H Zhou. Computer modeling for injection molding. Part II: Simulation, mathematical models for the filling and packing simulation. Editorial Wiley & Sons, Inc. New Jersey (2013).
24. N Mishra. Design and analysis of ceiling cable holder base. **International Journal of Trend in Scientific Research and Development**, 3, 564–567 (2019).
25. S Liao, D Chang, H Chen, L Tsou, J Ho, H Yau, *et al.* Optimal process conditions of shrinkage and warpage of thin-wall parts. **Polymer Engineering & Science**, 44, 917–928 (2004).
26. M Song, Z Liu, M Wang, T Yu, D Zhao. Research on effects of injection process parameters on the molding process for ultra-thin wall plastic parts. **Journal of Materials Processing Technology**, 187, 668–671 (2007).

27. S Mathur, R Kumar, V Mathur. Mathematical Modeling and Fuzzy Analysis of hot runner in comparison to cold runner in Injection moulding. **Journal of Advanced Manufacturing Systems**, **18**, 657–676 (2019).
28. I Ferreira, O de Weck, P Saraiva, J Cabral. Multidisciplinary optimization of injection molding systems. **Structural and Multidisciplinary Optimization**, **41**, 621–635 (2010).
29. N Ivaşcu, C Fetecău. Dynamic temperature control in injection molding with new conformal heating/cooling system. **Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle V, Technologies in machine building**, **28**, 5–11 (2010).
30. A Saifullah, S Masood. Cycle time reduction in injection moulding with conformal cooling channels. En: *Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering*. 2007. Disponible en: <https://researchbank.swinburne.edu.au/file/b9d88f55-8e50-4071-8265-498ccb3e3d45/1/PDF%20%28Published%20version%29.pdf> Consultado: 25/10/2022
31. D Frenkler, H Zawistowski. Hot Runners in Injection moulds. Editorial Smithers Rapra Publishing. United Kingdom (2001).
32. M Chiu, C Chu. Review of sustainable product design from life cycle perspectives. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, **13**, 1259–1272 (2012).
33. J Aisa, J Castany. Dimensional study of thermoplastic parts made using sequential injection molding. **Polymer Engineering & Science**, **49**, 1832–1838 (2009).
34. V Bulej, N Čuboňová, M Eberth, K Vasilko. The mould for production of plastic spout cap with internal thread by injection moulding. En: *MATEC Web of Conferences*. 2018:244. Disponible en: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201824401025> Consultado: 25/10/2022
35. K Amellal, C Tzoganakis, A Penlidis, G Rempel. Injection molding of medical plastics: A review. **Advances in Polymer Technology**, **13**, 315–322 (1994).