

Alternativas para la evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas de concentrados de
ilmenita.

Cesar Augusto Castro Carvajal y Diego Fernando Dallos Rueda

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

PhD. en Química

Co-Directora

Tania Isabel García Manzano

Ingeniera Química

Universidad Industrial De Santander

Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A mi madre Sandra Carvajal, por ser mi motivación en cada momento siempre queriendo que yo cumpla cada una de mis metas propuestas, mi pilar y mi apoyo emocional en las difíciles etapas vividas a lo largo de estos años.

A mi padre Cesar Castro, quien en su tiempo de vida siempre estuvo orgulloso de mi, espero seguirlo enorgulleciendo cada día.

A mi abuela Cecilia, mis Tías Martha y Mónica, de quien he recibido su total apoyo tras el fallecimiento de mi padre.

A mis hermanos Edwar y Melkin, por siempre motivarme a ser mejor, ser un apoyo emocional en cada momento de mi vida, y compartir conmigo tristezas y alegrías.

A mi peque por estar siempre apoyándome, alentándome a seguir adelante, impulsándome a ser mejor cada día aún en los difíciles días de pandemia.

A mis compañeros de estudio con quienes compartí conocimiento, frustraciones y alegrías, días de traspasar y el placer de conocerlos en esta experiencia.

A todas las personas con quienes compartí a lo largo de este proceso y aportaron en mi crecimiento personal.

Cesar Augusto Castro Carvajal

A Dios por todas las bendiciones que puso en mi camino para lograr este objetivo, la salud, el alimento, el hogar, la familia, el techo y las herramientas necesarias para superar todos los obstáculos y salir adelante con esta carrera.

A mis padres, Mónica Janeth Rueda Meza y Flavio Iván Dallos Suárez por haber sido el soporte moral, emocional, psicológico, espiritual y económico durante este proceso, por no dejarme rendir nunca y manifestarme su apoyo incondicional en todo momento, está claro que sin su ayuda no hubiera podido lograrlo.

A mi abuela Ninfa Meza de Téllez, por brindarme su sabiduría y experiencia para enfrentar esta maravillosa etapa, sus consejos los llevaré siempre presentes en cada día de mi vida.

A mis hermanos Oscar y Felipe, por darme la mano cuando más lo necesité. La confianza y la fe que depositaron en mí, fueron pilares importantes para conseguir este logro.

A mis compañeros académicos, por el conocimiento compartido, las largas jornadas de estudio, las risas, los recuerdos y los grandes momentos que vivimos juntos. Gracias a su compañía esta etapa de mi vida la recordaré por siempre.

Diego Fernando Dallos Rueda

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, por permitirnos la culminación de esta meta, como miembros de esta importante institución.

A nuestro director de trabajo de grado, Julio Pedraza, por la confianza depositada en nosotros y las directrices a lo largo de este trabajo.

A cada uno de los docentes, que nos aportaron en la formación como próximos ingenieros químicos.

A Tania García, nuestra codirectora, quien fue un apoyo fundamental en la culminación de este trabajo, su disposición hacia nosotros siempre fue la mejor y sus consejos siempre útiles.

A Juvencio Vázquez, sus aportes en la culminación del trabajo fueron de gran valor para nosotros.

A los laboratorios del GIMBA, CICAT y Rayos X, de los cuales recibimos total disposición y apoyo por parte de los presentes.

Tabla de contenido		Pág.
Introducción		10
1. Objetivos		13
1.1 Objetivo general		13
1.2 Objetivos específicos		13
2. Cuerpo del trabajo		14
2.1 Marco referencial		14
2.1.1 Metodología		16
2.1.1.1. ETAPA I: Concentración, molienda y caracterización de los concentrados.....		16
2.1.1.1.1. Tratamiento de arenas negras para caracterización.....		16
2.1.1.1.2. Caracterización de los concentrados de ilmenita.		17
2.1.1.2. ETAPA II: Análisis bibliográfico de los métodos utilizados para la construcción de electrodos a partir de polvos.		18
2.1.1.3. ETAPA III: Revisión bibliográfica de las técnicas utilizadas para evaluar propiedades fotoelectroquímicas.....		19
2.1.2 Análisis de resultados		20
2.1.2.1 ETAPA I: Caracterización de los concentrados de ilmenita.		20
2.1.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX).		20
2.1.2.1.2 Dispersión de luz dinámica (DLS).....		22
2.1.2.2 ETAPA II: Análisis bibliográfico de los métodos utilizados para la construcción de electrodos a partir de polvos.		24
2.1.2.2.1 Electrodos de pasta de carbono (CPE).....		25
2.1.2.2.2 Deposición electroforética (EPD).		28
2.1.2.2.3 Dr. Blade.		32
2.1.2.2.4 Discusión etapa II		36
2.1.2.3 ETAPA III: Revisión bibliográfica de las técnicas utilizadas para evaluar propiedades fotoelectroquímicas.....		37
2.1.2.3.1 Potencial de banda plana (E_{fb}).....		41
2.1.2.3.2 Estabilidad de fotocorriente.		43
2.1.2.3.3 Discusión etapa III		45
3. Conclusiones		45
4. Recomendaciones		46
Referencias Bibliográficas		48
APÉNDICE		55

Lista de Tablas**Pág.**

Tabla 1. Porcentaje de las fases FeTiO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZrSiO_4 , presentes en las muestras..	22
---	----

Lista de Figuras.	Pág.
Figura 1. Circuito de concentración de ilmenita	11
Figura 2. Difractograma de la muestra de ilmenita concentrada magnéticamente en húmedo.....	20
Figura 3. Difractograma de la muestra de ilmenita concentrada magnéticamente en seco.	21
Figura 4. Distribución de tamaño de partícula de la muestra de ilmenita concentrada magnéticamente en húmedo.....	23
Figura 5. Distribución de tamaño de partícula de la muestra de ilmenita concentrada magnéticamente en seco.	23
Figura 6. Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a n ciclos.....	39
Figura 7. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC .	40

Resumen

Título: Alternativas para la evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas de concentrados de ilmenita*

Autores: Diego Fernando Dallos Rueda, Cesar Augusto Castro Carvajal†

Palabras Clave: Ilmenita, Propiedades Fotoelectroquímicas, Polvos, Minerales, Electroodos, CPE, EPD, Dr. Blade.

Descripción: El grupo de investigación GIMBA, de la Universidad Industrial de Santander, ha propuesto a la ilmenita como semiconductor en la ejecución de procesos fotocatalíticos y electroquímicos, los cuales se han desarrollado como alternativas para la descontaminación de fuentes hídricas y la conversión de energía solar en química o eléctrica. Este mineral presenta propiedades adecuadas para ser implementado en estos procesos, sin embargo, se desconoce si presenta actividad fotoelectroquímica. A su vez, en los estudios llevados a cabo se observó que en el proceso de concentración del mineral se obtiene una gran pérdida de materia prima. Por esta razón, basado en una revisión bibliográfica se buscó el mejor método para depositar ilmenita en polvo y que se pueda realizar caracterización fotoelectroquímica, para así determinar la viabilidad de realizar la última etapa del circuito de concentración.

La realización de la revisión bibliográfica llevada a cabo con el fin de dar respuesta al objetivo general del trabajo, se ejecutó mediante filtros, los cuales se plantearon con base en las características de la ilmenita. Allí se tuvo en cuenta el tamaño de partícula, donde es necesario que sean de tamaño igual o superior a la ilmenita disponible, para ello se realizó el análisis mediante dispersión dinámica de luz. También se tuvo en cuenta estudios de minerales con composición química similar a la ilmenita.

Se buscaron diferentes métodos de deposición de minerales en polvo, donde además se enfatizó que se depositaran sin agregarle otros compuestos para así tener electrodos con el mineral lo más puro posible y así no tener inconvenientes en la caracterización fotoelectroquímica.

Se concluyó que el mejor método de deposición para evaluar dichas propiedades es EPD, y que el análisis de Mott-Schottky se debe realizar primero y complementar con las técnicas voltamperométricas. Para así dar solución al problema planteado.

* Trabajo de grado.

† Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química. Director Julio Pedraza. Codirector Tania García.

Abstract

Title: Alternatives for the evaluation of the photoelectrochemical properties of ilmenite concentrates[‡]

Authors: Diego Fernando Dallos Rueda, Cesar Augusto Castro Carvajal[§]

Keywords: Ilmenite, Photoelectrochemical properties, Powders, Minerals, Electrodes, CPE, EPD, Dr. Blade.

Description: The GIMBA research group, from the Universidad Industrial de Santander, has proposed ilmenite as a semiconductor in the execution of photocatalytic and electrochemical processes, which have been developed as alternatives for the decontamination of water sources and the conversion of solar energy into chemical or electric. This mineral has adequate properties to be implemented in these processes, however, it is unknown if it presents photoelectrochemical activity; On the other hand, among the studies carried out, it was observed that in the mineral concentration process a great loss of raw material is obtained. For this reason, based on a bibliographic review, the best method was sought to deposit powdered ilmenite and that photoelectrochemical characterization could be carried out, to determine the viability of performing the last stage of the concentration circuit.

The carrying out of the bibliographic review carried out to respond to the general objective of the work was carried out using filters, which were proposed based on the characteristics of the ilmenite, there the particle size was taken into account, where It is necessary that they be of equal or greater size than the available ilmenite, for this the analysis was carried out by dynamic light scattering, studies of minerals with a chemical composition similar to ilmenite were also taken into account.

Different methods of deposition of powdered minerals were sought, where it was also emphasized that they be deposited without adding other compounds to have electrodes with the mineral as pure as possible and thus not have problems in the photoelectrochemical characterization.

It was concluded that the best deposition method to evaluate these properties is EPD and that the Mott-Schottky analysis should be performed first and complemented with voltammetric techniques. To solve the problem raised.

[‡] Degree Work

[§] Faculty of phisicochemistry. School of Chemical Engineering. Director: Julio Pedraza. Co-director: Tania García

Introducción

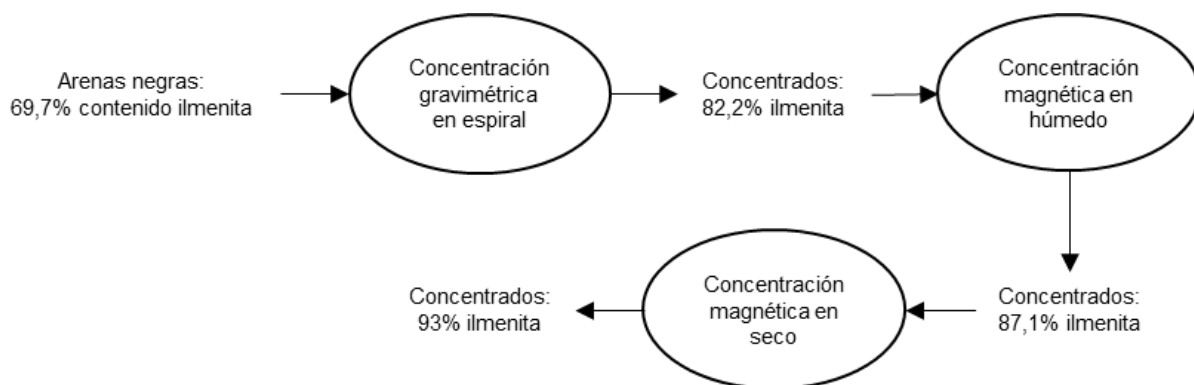
En los últimos años el cambio climático ha representado uno de los desafíos más grandes para la humanidad, debido al uso indiscriminado de los combustibles fósiles para la producción de energía, el uso excesivo de compuestos tóxicos en la minería, los desechos resultantes de la industrialización, entre otros; lo que ocasionó que la búsqueda de alternativas energéticas y descontaminación de las fuentes hídricas tomaran gran peso en el ámbito científico. Por esta razón, la implementación de los procesos fotoelectroquímicos y fotocatalíticos han sido de gran utilidad para afrontar estas problemáticas: por ejemplo, la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas residuales (Zhao et al, 2020)(Rueda et al, 2020)(Hernandez et al 2012), producción de hidrógeno (Corp & Schlenker, 2017) (León, 2019), reducción del dióxido de carbono (Pan et al 2020), y conversión de energía solar en energía química o eléctrica (Aviles et al, 2019). En el desarrollo de estos procesos se involucra el uso de semiconductores bien sea para la elaboración de fotoelectrodos o su implementación como fotocatalizadores.

Con base en lo expuesto, en los últimos años, el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), de la Universidad Industrial de Santander, ha propuesto en diversos trabajos de investigación a la ilmenita (FeTiO_3) como semiconductor potencial para estos procesos; dichos trabajos se iniciaron con la identificación electroquímica de concentrados de ilmenita y colas producto del beneficio de arenas negras, y mediante difracción de rayos X se estableció el contenido de los minerales predominantes en las arenas negras de la siguiente manera: ilmenita (69,7%), zircón (4,18%), hematita (7,91%), cuarzo (7,91%), rutilo (2,84%), riebeckita (7,46%) (Comas y Becerra, 2014). Luego, se realizó la caracterización de estos concentrados de ilmenita y se evaluó su actividad fotocatalítica tanto en la oxidación como en la

reducción de un azo-colorante de referencia (Cañas, 2015). Posteriormente, se evaluó alternativas de concentración de arenas negras y su procesamiento por molienda de alta energía para la obtención de concentrados de ilmenita de tamaño nanométrico (Albarracín, 2017), y se planteó el circuito de concentración especificado en la figura 1, que permitió recuperar una mayor cantidad de mineral valioso presente en estas arenas; este circuito consta de tres etapas: concentración gravimétrica en espiral, seguido de una separación magnética en húmedo y finalmente separación magnética en seco. Sin embargo, se evidenció que al realizar la última etapa de concentración el porcentaje de recobro de mineral es muy bajo siendo inferior al 25% (Arias y Celis, 2017). Por último, dichos concentrados de ilmenita se modificaron con Magnesio para aumentar la eficiencia de las muestras en la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo radiación UV. (Cañas, 2018).

Figura 1.

Circuito de concentración de ilmenita.



A su vez, con base en las investigaciones llevadas a cabo en el GIMBA, se evidencia que la ilmenita presenta propiedades adecuadas para la implementación en procesos fotocatalíticos y electroquímicos. Sin embargo, se desconoce si éste mineral presenta actividad fotoelectroquímica. Por esta razón, mediante una revisión bibliográfica y con ayuda de unos resultados preliminares

experimentales, este proyecto propone evaluar la factibilidad técnica de la construcción de electrodos a partir de la deposición de polvos de ilmenita, y de esta manera, establecer un precedente para que en una posterior caracterización fotoelectroquímica realizada en este grupo de investigación se determine la viabilidad de realizar la última etapa de concentración debido a la gran pérdida de materia prima.

1. Objetivos.

1.1 Objetivo general

Estudiar alternativas para la evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas de concentrados de ilmenita obtenidos a partir de arenas negras con diferente grado de procesamiento.

1.2 Objetivos específicos

Determinar el efecto de los procesos de separación magnética en húmedo y separación magnética en seco sobre la morfología y composición de los concentrados gravimétricos de ilmenita.

Analizar con base en una revisión bibliográfica la factibilidad técnica de la construcción de electrodos de concentrados de ilmenita por diferentes métodos de deposición.

Establecer técnicas de caracterización que permitan la evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas de los concentrados de ilmenita con base en una revisión bibliográfica.

2. Cuerpo del trabajo

2.1 Marco referencial

Una de las primeras investigaciones reportadas en fotoelectroquímica, fue realizada por Fujishima y Honda en 1972, donde un electrodo de TiO_2 fue incidido por un haz de luz permitiendo la ruptura de la molécula del agua (Fujishima & Honda, 1972). Este estudio tuvo un gran impacto, viéndose reflejado en el incremento de investigaciones hechas en esta rama. Siendo así, en el año 1985 Kalyanasundaram, publicó un compendio bibliográfico que abarca los años 1975-1983, allí se encuentra información de 1308 artículos referentes a celdas fotoelectroquímicas con diferentes semiconductores (Kalyanasundaram, 1985). A su vez, en el año 2001 Grätzel, realizó una revisión bibliográfica de antecedentes históricos, del estado actual de las investigaciones y perspectivas para futuros trabajos de celdas fotoelectroquímicas, allí comparó el rendimiento de los nuevos sistemas fotoelectroquímicos con los convencionales y concluyó que, aunque todavía es menor la eficiencia, en el caso de las celdas nanoestructuradas ofrecen grandes ventajas en costo (Gratzel, 2001). Posteriormente, en el año 2018 Muhammad & Saman realizaron un estudio sobre la división fotoelectroquímica del agua para la generación de hidrógeno, haciendo uso de distintos materiales en la construcción de fotoánodos para mejorar el rendimiento fotoelectroquímico y la eficiencia en la producción de hidrógeno; los materiales investigados fueron basados en carbono (grafeno, nanotubos de carbón), metales de transición y sus compuestos, nanomateriales y nanoestructuras, observando que estos materiales exhibieron buena generación de corriente, mejor rendimiento fotoelectroquímico y mayor estabilidad (Muhamman & Saman, 2018).

En la realización de los sistemas fotoelectroquímicos son necesarios métodos para depositar material semiconductor en sustratos, lo que se conoce como construcción de electrodos.

Aunque existen una gran cantidad de métodos, para este trabajo se tendrán en cuenta aquellos que se deposite el polvo del semiconductor, como lo son electrodos de pasta de carbono (CPE), deposición electroforética (EPD), y Dr Blade.

En el año 2014 Byzynski y compañía, estudiaron la actividad fotocatalítica de partículas de TiO_2 mediante la caracterización de electrodos sólidos preparados con pasta de carbono homogeneizada y TiO_2 , para comparar la caracterización electroquímica con las propiedades fotocatalíticas, se utilizó la degradación del colorante rodamina B, se obtuvo como resultado corrientes más altas cuando el electrodo fue iluminado con radiación UV, el electrodo que contiene 15% de TiO_2 mostró mejores resultados para la caracterización electroanalítica. (Byzynski et al, 2014)

En cuanto a la deposición electroforética, en el año 2008 Corni y colaboradores realizaron un resumen en el cual presentaron los trabajos previos más relevantes sobre la EPD en los últimos 10-15 años, con el fin de resaltar la evolución de la técnica que anteriormente estaba restringida a materiales cerámicos, pero que con el tiempo se convirtió en una herramienta importante en el procesamiento de materiales avanzados (revestimientos cerámicos, materiales compuestos y porosos, películas delgadas, materiales nanoestructurados, entre otros). Esta investigación se dividió en dos partes, la primera basada en la explicación de los fenómenos involucrados en la EPD y la segunda, una revisión general de sus aplicaciones, como capas cerámicas para celdas de combustible de óxido, cerámicas laminadas, manipulación de nano partículas y nanotubos. (Corni et al, 2008)

Finalmente referente a Dr Blade, en el año 2008, N. Gómez Cobos y J. Hernandez Parra realizaron deposición de películas de TiO_2 sobre vidrio conductor ITO (indium-Tin oxide), en este

trabajo se evaluó el rendimiento y el diseño de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno, estableciendo las condiciones de 2 cm² área de contacto electrodo/electrolito, área de la película 2 cm², área iluminada 1,65 cm², KOH 0,25 M + 500ppm KCN + 1500ppm KCL como electrolito obteniendo 0,3 mL/h de hidrógeno (Gómez y Parra, 2008).

2.1.1 Metodología

2.1.1.1. ETAPA I: Concentración, molienda y caracterización de los concentrados. El mineral de partida se obtuvo de la etapa de concentración gravimétrica en espiral, y se siguió el circuito establecido por Albarracín Arias J.A (Albarracín, 2017) en su trabajo como joven investigador.

2.1.1.1.1. Tratamiento de arenas negras para caracterización. El proceso de concentración magnética se llevó a cabo en 2 etapas:

La primera en un separador magnético de alta intensidad en húmedo (WHIMS) equipo *ERIEZ Wet High Intensity Magnetic Separator Series L model 4*. Que se encuentra ubicado en el Laboratorio de Preparación Mecánica de Materiales del Grupo GIMBA en el Parque Tecnológico Guatiguará - UIS. Y las condiciones de operación fueron; 5% de intensidad de campo (400gauss), una densidad de pulpa del 20% en la alimentación, partículas mayores a malla 30 y con cochadas de 20-25g para materiales que contengan más del 20% de magnéticos.

La segunda parte se llevó a cabo en un separador magnético en seco WEDAG, Westfalia Dinnendal Groppel, ubicado en la Planta de Aceros, instalaciones de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander. El equipo operó al 100% de velocidad ya que el recobro de magnéticos no cambia cuando se modifica dicha variable.

Los concentrados de ilmenita pasaron por un proceso de molienda de alta energía en un molino de bolas planetario, la metodología usada fue la descrita por García Manzano T.I. en su tesis de maestría que se está desarrollando actualmente y con la cual se ha encontrado el menor tamaño de partícula para dicho mineral. Como medio húmedo se utilizó una solución de ácido acético al 3% p/v, relación cuerpos moledores-peso del material (BPR, Ball to Powder Ratio) de 20:1, es decir 180 g peso de los cuerpos moledores y 9 g peso del material (concentrados húmedos o concentrados secos), con un tiempo de molienda de 120 minutos y velocidad de molienda de 650 rpm. La molienda se hizo con conexión de inversión, es decir, cada 10 minutos el molino se detuvo por 2 minutos y cambia el sentido del movimiento en la otra dirección por otros 10 minutos y así sucesivamente hasta completar el tiempo total de molienda.

2.1.1.1.2. Caracterización de los concentrados de ilmenita. Los concentrados de ilmenita se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD, X-ray Diffraction), en el laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander. La identificación de las fases cristalinas, además del análisis semicuantitativo, se realizó mediante el software DIFFRAC.EVA 4.2.

También, mediante dispersión dinámica de luz (DLS, Dynamic Light Scattering) se estableció la distribución del tamaño de partícula. Este procedimiento se llevó a cabo usando un Litesizer 500 Anton Paar, que se encuentra ubicado en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT-UIS). Este equipo sirve para caracterizar partículas y micropartículas en dispersiones y soluciones. La solución se preparó mezclando 0,001g de ilmenita en 150 mL de una solución 70:30 de glicerol y agua destilada respectivamente. Para conseguir una mezcla homogénea se sometió a ultrasonido y posteriormente se depositó en una celda de cuarzo.

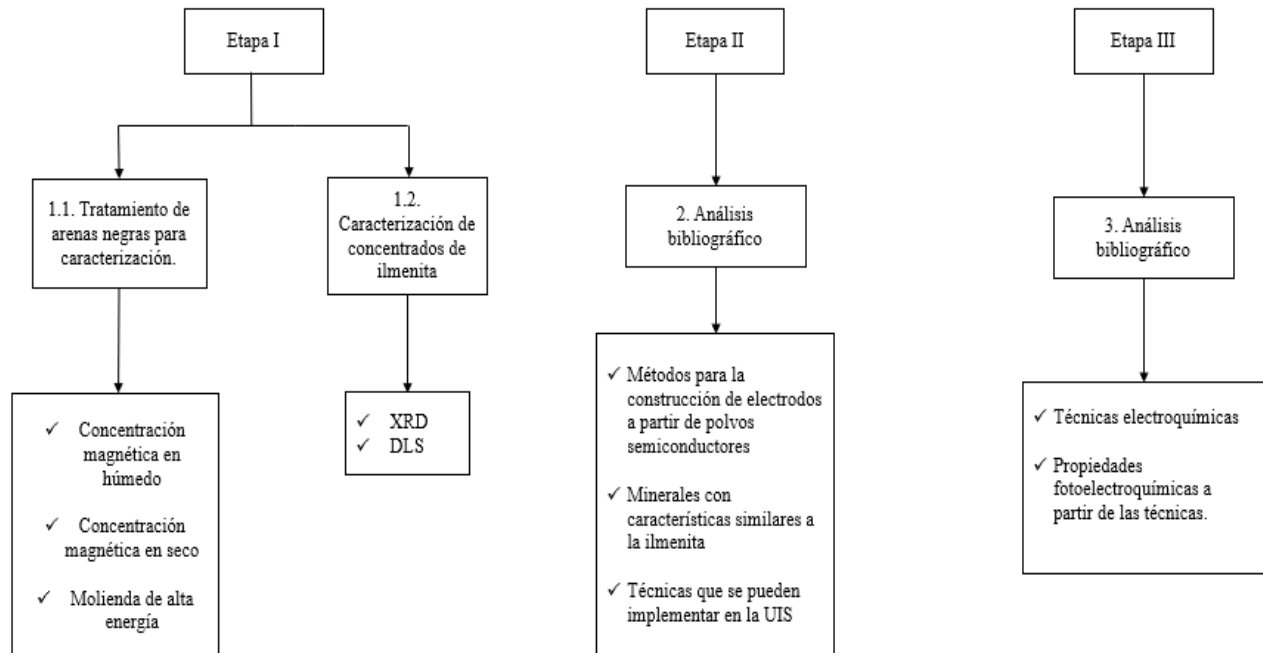
Por otra parte, la realización de las siguientes etapas de revisión bibliográfica depende de fuentes de información válidas y confiables, por lo que se hizo uso de las herramientas bibliográficas ofrecidas en el portal web de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander, en el cual se puede encontrar un amplio catálogo bibliográfico de libros, revistas, artículos y proyectos de investigación, todo ello dispuesto en distintas bases de datos certificadas a nivel mundial.

2.1.1.2. ETAPA II: Análisis bibliográfico de los métodos utilizados para la construcción de electrodos a partir de polvos. Con base en que la cantidad de información obtenida fue considerable y variada, se dispuso de los siguientes filtros para dar respuesta al objetivo planteado:

1. Identificar artículos, documentos, investigaciones o revistas que describan métodos para la construcción de electrodos a partir de polvos.
2. Analizar detalladamente los documentos identificados y escoger aquellos que involucren la construcción de electrodos a partir de precursores con características similares a la ilmenita disponible.
3. Finalmente, seleccionar aquellos documentos analizados donde se emplean técnicas posibles de realizar en los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander.

2.1.1.3. ETAPA III: Revisión bibliográfica de las técnicas utilizadas para evaluar propiedades fotoelectroquímicas. Después de establecer la factibilidad técnica de los métodos utilizados para la deposición de polvos en la construcción de electrodos, se procede a investigar la información de las propiedades fotoelectroquímicas que se puede obtener a partir de las técnicas de caracterización electroquímicas.

Para dar cumplimiento al objetivo general del presente trabajo se llevó a cabo la metodología presentada en el siguiente diagrama.



2.1.2 Análisis de resultados

2.1.2.1 ETAPA I: Caracterización de los concentrados de ilmenita.

2.1.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX). En las figuras 2 y 3 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los concentrados de ilmenita en húmedo y en seco respectivamente. Las fases identificadas fueron: ilmenita FeTiO_3 (PDF 29-0733), hematita Fe_2O_3 (PDF 88-2359), magnetita Fe_3O_4 (PDF 19-0629) y zircón ZrSiO_4 (PDF 06-0256). Adicionalmente, se realizó un análisis semicuantitativo de las muestras concentradas, el cual nos permitió establecer la concentración (%) de los minerales presentes en la muestra.

Figura 2.

Difractograma de la muestra de ilmenita concentrada magnéticamente en húmedo.

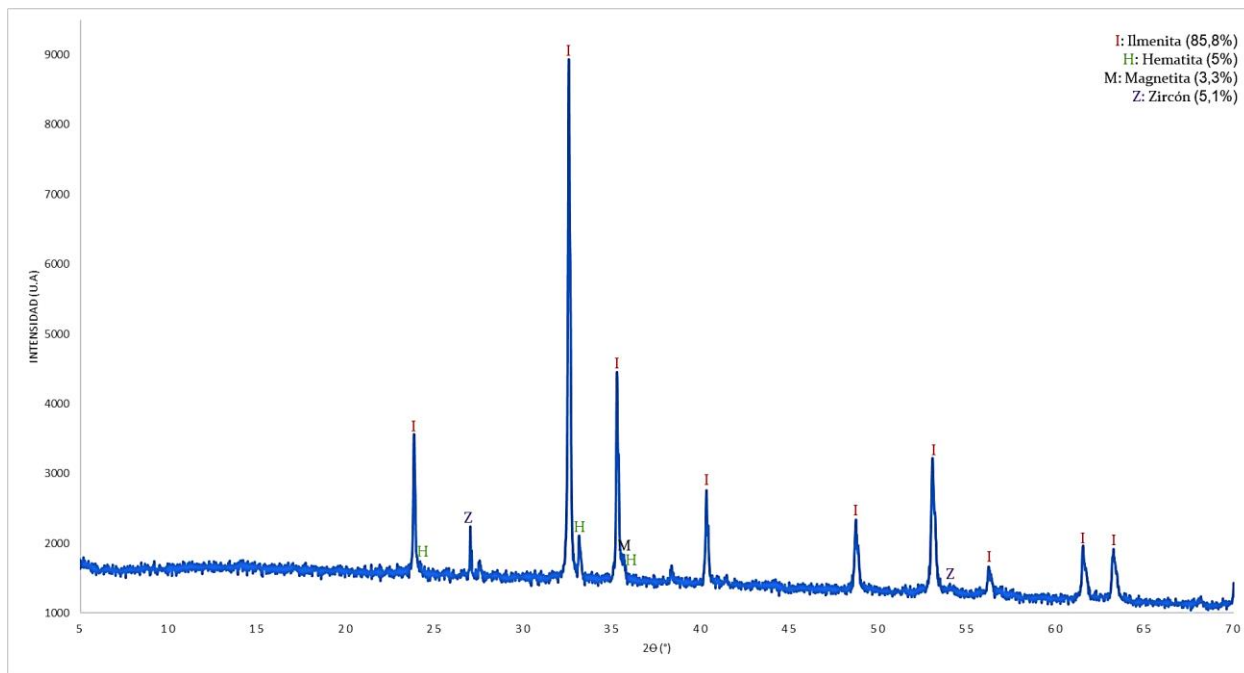
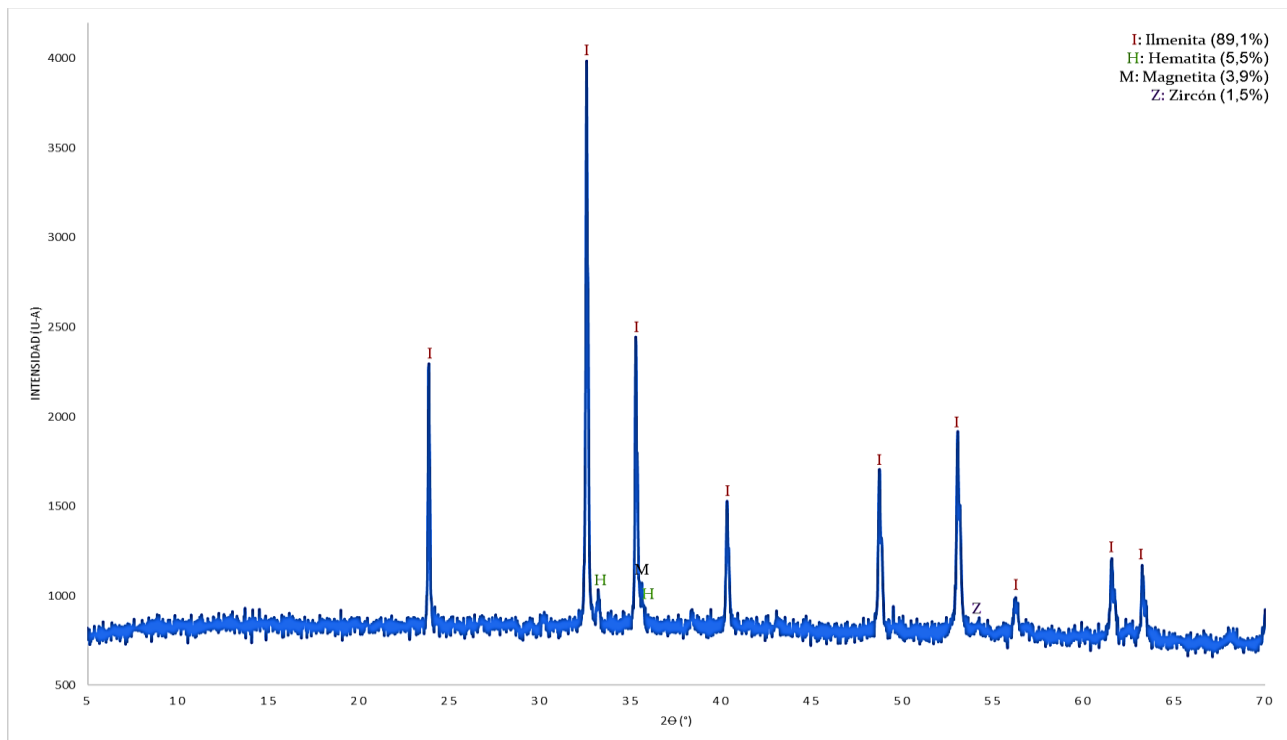


Figura 3.

Difractograma de la muestra de ilmenita concentrada magnéticamente en seco.



A partir de los resultados se muestra que los concentrados están constituidos principalmente por ilmenita, debido a que los picos de reflexión de este mineral son los más intensos en comparación con los picos de los demás minerales. Se evidenció en ambos difractogramas que el pico con mayor intensidad de ilmenita está ubicado en el ángulo $2\Theta = 32,485^\circ$. Por otra parte, los picos de hematita y magnetita son de baja intensidad, lo que indica la presencia de una pequeña cantidad en los concentrados.

En ambos difractogramas los picos identificados para todas las fases se encuentran en los mismos ángulos, a excepción del pico de mayor intensidad en Zircón que aparece en $2\Theta = 28,165^\circ$ para la muestra concentrada magnéticamente en húmedo, pero no para la muestra concentrada

magnéticamente en seco, lo cual refleja una disminución de la cantidad de este mineral, debido posiblemente a su baja susceptibilidad magnética (Arias y Celis, 2017).

Con el fin de corroborar lo dicho anteriormente, usando el software DIFFRAC.EVA se decidió hacer un análisis semicuantitativo que permitió establecer la cantidad porcentual de cada mineral en las muestras, las cuales se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1.

Porcentaje de las fases $FeTiO_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $ZrSiO_4$, presentes en las muestras.

Muestra	$FeTiO_3$ [%peso]	Fe_2O_3 [%peso]	Fe_3O_4 [%peso]	$ZrSiO_4$ [%peso]
Húmeda	85.8	5	3.3	5.1
Seca	89.1	5.5	3.9	1.5

2.1.2.1.2 Dispersión de luz dinámica (DLS). En la figura 4 y 5 se puede observar la intensidad y la frecuencia acumulada de los concentrados magnéticos en húmedo y en seco respectivamente, ambos en función del diámetro de partícula.

Figura 4.

Distribución de tamaño de partícula de la muestra de ilmenita concentrada magnéticamente en húmedo

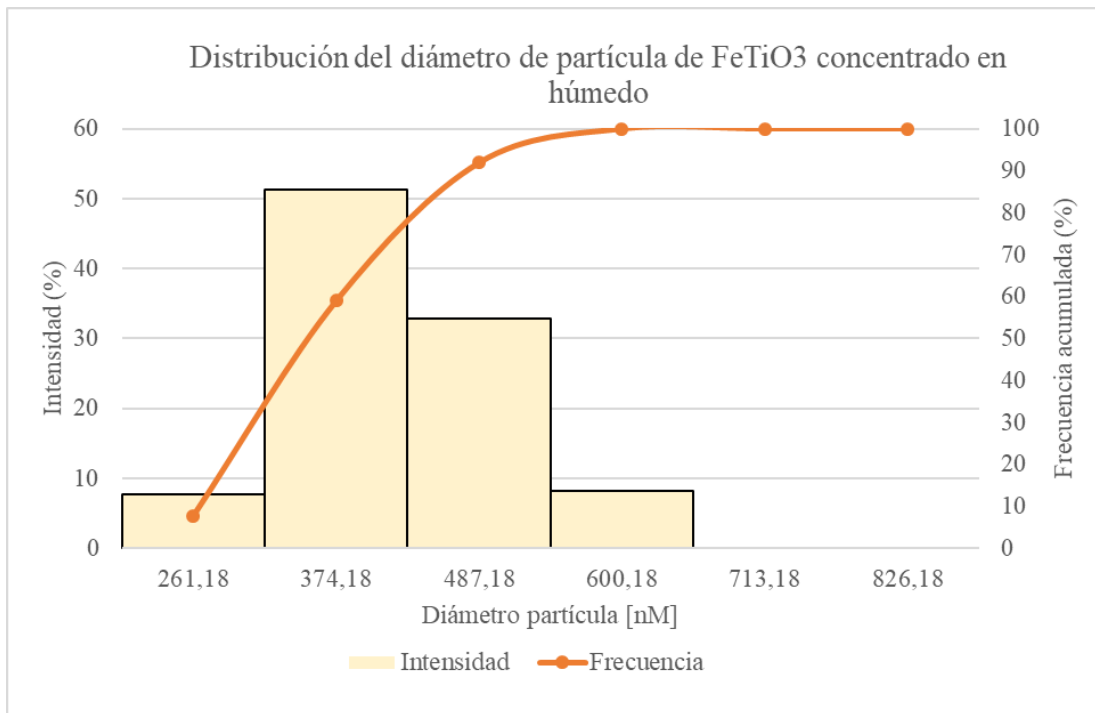
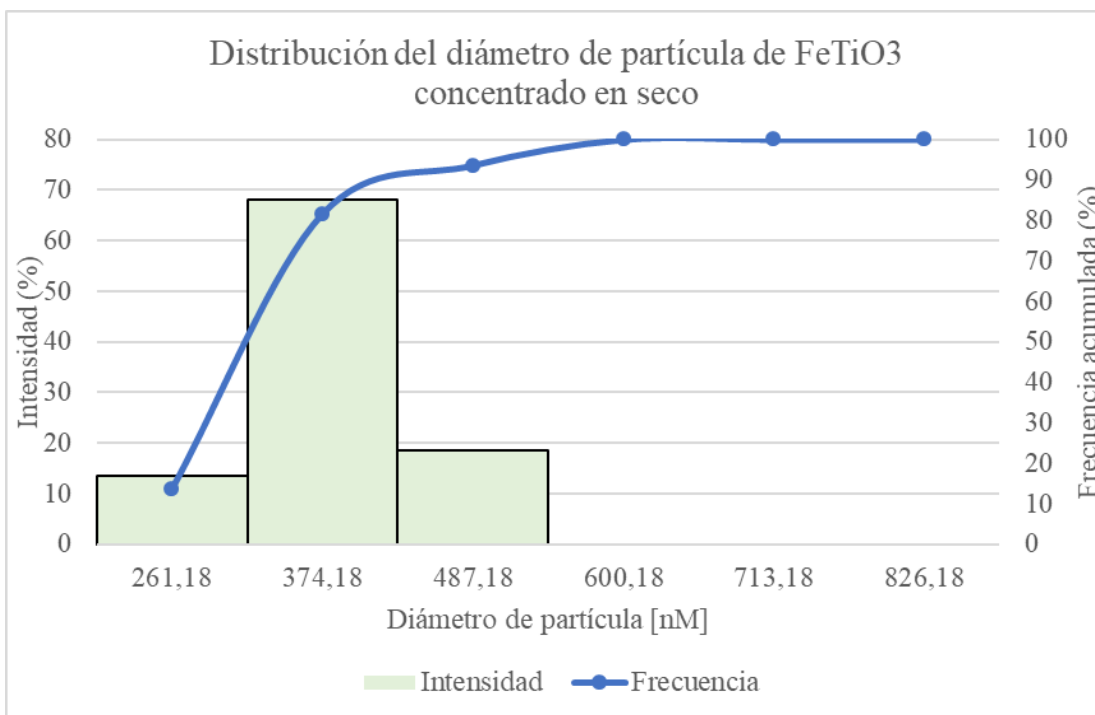


Figura 5.

Distribución de tamaño de partícula de la muestra de ilmenita concentrada magnéticamente en seco.



A partir de los resultados obtenidos de la distribución de diámetro de partícula, se pudo observar que la mayor concentración de partículas está en un rango de diámetro de 320-540 nm para ambas muestras, el cual sugiere la formación de un solo grupo de partículas con un diámetro promedio de 332 nm para la muestra húmeda molida y 360 nm para la muestra seca molida. Dado que la diferencia entre estos valores en escala nanométrica es considerablemente pequeña (28 nm), se establece que, en promedio el diámetro de partícula de los concentrados de ilmenita se encuentra entre estos dos valores (332-360) nm. Cabe resaltar que estos valores concuerdan con los obtenidos hasta el momento dentro del GIMBA para tamaño mínimo promedio de partícula para los concentrados de ilmenita.

Con base en el diámetro promedio establecido anteriormente, el presente trabajo orientó su investigación en busca de minerales en polvo que tengan un diámetro de partícula dentro de dicho rango o mayor, debido a que este valor se obtuvo con las condiciones de molienda utilizadas en el grupo de investigación GIMBA para alcanzar el tamaño mínimo promedio de partícula. Adicionalmente, conociendo el contenido de los concentrados de ilmenita, se estableció el punto de partida para la búsqueda bibliográfica de métodos en la construcción de electrodos a partir de minerales en polvo, similares a las muestras de este trabajo.

2.1.2.2 ETAPA II: Análisis bibliográfico de los métodos utilizados para la construcción de electrodos a partir de polvos. Se realizó un análisis bibliográfico en las diferentes bases de datos académicas con el fin de establecer los métodos más utilizados para la construcción de electrodos a partir de polvos, de lo cual se destacan: Electrodos de pasta de carbono (CPE), Deposición electroforética (EPD) y Dr. Blade.

Para poder evaluar la factibilidad técnica de los métodos anteriores, se tuvo en cuenta que el material utilizado para la construcción del electrodo tuviera características en común con la

ilmenita o si era posible que lo construyeran con este mismo mineral de interés. Por esta razón, el punto de partida fueron los óxidos de hierro presentes en los concentrados, ya que presentan una composición química similar. Además de esta característica, se buscaron minerales semiconductores que hayan sido implementados en procesos fotocatalíticos como los óxidos de titanio y los titanatos de hierro. Finalmente, fue necesario que el método utilizado sirviera para depositar polvos de tamaño mayor o igual al obtenido en la etapa I, ya que, hasta el momento este es el mínimo tamaño de partícula obtenido en el GIMBA.

A continuación, se presenta el compendio de la información encontrada para cada uno de los métodos.

2.1.2.2.1 Electrodo de pasta de carbono (CPE). Los CPE pueden ser preparados por un método simple, rápido y económico, estos han sido empleados para el estudio electroquímico de minerales en polvo (Acevedo et al, 2007). Es el caso de la galena, mineral el cual se ha investigado por este método en más de una ocasión (Nava y Gonzales, 2005) (Ahlberg & Asbjornsson, 1993). Es importante mencionar que ciertos minerales poco conductores, pueden ser utilizados empleando esta técnica, ya que un mineral poco conductor cuando se encuentra homogéneamente disperso en un matriz de grafito ve mejorada su conductividad, un ejemplo de estos minerales es la esfalerita (Ahlberg & Asbjornsson, 1994).

A continuación, se presentan investigaciones en las cuales se llevó a cabo la construcción de electrodos mineral-CPE donde el mineral es similar a la ilmenita:

En el año 1974 Hickling e Ives prepararon un micro CPE mezclando 20% en peso de óxido de hierro con 80% en peso de grafito, añadiendo como aglomerante aceite mineral Nujol (parafina líquida), la mezcla se depositó en un tubo de vidrio de 7 mm de diámetro externo y 4 mm de

diámetro interno, el volumen de mezcla depositado fue $0,2 \text{ cm}^3$ y un área superficial del electrodo de $0,2 \text{ cm}^2$ (Hickling & Ives, 1975).

En el año 1979 Allen y Hampson prepararon un CPE mezclando 70/30 en peso de magnetita con grafito y agua tri-destilada, la mezcla se secó a 80°C durante 24h y se encapsularon axialmente en Araldite (Adhesivo epoxi de dos componentes, una resina y un endurecedor) en un molde cilíndrico, obteniéndose una varilla de 0,2 cm de diámetro y con la Araldite un diámetro final de 1 cm. Las conexiones eléctricas se realizaron con plata dopada con Araldite y la conexión fue aislada con laca aislante Lacomite (Allen & Hampson, 1979).

En el año 2007 Hrbac y colaboradores llevaron a cabo la preparación del electrodo de pasta de carbono mezclando 95 mg de grafito y 5 mg de óxido de hierro el cual tenía tamaño de partícula entre 20-70 nm, se mezclaron con 60 μL de aceite de parafina, la pasta se depositó en el cuerpo del electrodo con una espátula, el diámetro del electrodo fue de 1 mm (Hrbac et al, 2007).

En adición, se destacan los siguientes trabajos en donde se construyeron electrodos de pasta de carbono con ilmenita en polvo extraída de arenas negras, tal como la que se tiene disponible para el proceso experimental.

En el año 1983 Adriamanana y colaboradores mezclaron 50 mg de grafito con 0,5-5 mg de ilmenita y 5 μL de ácido sulfúrico, la pasta se depositó en un tubo de vidrio el cual tenía una varilla de carbón vitreo para asegurar el contacto eléctrico. Se realizó el montaje de la celda electroquímica para hacer su posterior evaluación, usando el ilmenita-CPE como electrodo de trabajo, se usó calomel saturado como electrodo de referencia, platino como contraelectrodo y H_2SO_4 al 1M como electrolito. Como se mencionó la corriente residual es baja en estos electrodos, menos de 10 μA en este caso (Adriamanana et al, 1984).

Zhang y Nicol en el año 2008 prepararon un mineral-CPE mezclando grafito puro, parafina líquida e ilmenita en polvo con tamaño de partícula comprendido en el rango de 53-63 μm , en una razón másica de 3:3:12. Esta pasta homogénea se usó para rellenar una cavidad usada como portaelectrodo de resina epoxi de Araldite con dimensiones de 2,7 mm de profundidad y 7 mm de diámetro (Zhang & Nicol, 2009).

En el año 2019, Nurdin y colaboradores construyeron el electrodo de trabajo mezclando 0,05 g de ilmenita con 0,7 g de grafito. La mezcla se trituro para formar un polvo fino, se tamizo utilizando malla 200 de acero inoxidable el cual permite el paso de un tamaño de partícula de 75 μm . Se añadieron a este polvo 0,3 g de parafina líquida y se agitó a una temperatura de 80 °C durante aproximadamente 30 min. La pasta homogénea se depositó en un molde vidrio de 4 mm de diámetro y para asegurar el contacto eléctrico se utilizó una varilla de cobre. La pasta se presionó para solidificar y luego se pulió hasta que quedo plana y brillante, el espesor del electrodo compuesto fue de aproximadamente 0,5 mm (Nurdin et al, 2019).

De la información expuesta en la construcción de electrodos por el método de mineral-CPE, se analizó que dichos electrodos se pueden construir con diversos polvos semiconductores entre los cuales se destaca el uso de óxidos de hierro. Además de ello, se evidenció que en la mayoría de los trabajos se utilizó como aglomerante un aceite mineral, el cual está clasificado entre los aglomerantes no conductores; con respecto al tamaño de partícula es necesario que, tanto el polvo de grafito como el polvo mineral sean iguales, ya que se debe constituir de una mezcla homogénea. De la información recolectada y analizada, el tamaño de partícula no es relevante ya que trabajan desde tamaño nanométrico hasta micrométrico. Según las metodologías descritas en los trabajos anteriormente mencionados donde destaca el uso de ilmenita, se puede establecer que el CPE es un método que se puede llevar a cabo en trabajos posteriores en el GIMBA.

2.1.2.2.2 Deposición electroforética (EPD). A lo largo de los años se han realizado diferentes investigaciones donde utilizan distintos materiales en polvo para la construcción de electrodos a partir de este método (Ferrari et al, 1998) (Van der Biest et al, 1999).

Es indispensable presentar la viabilidad del uso de polvos de tamaño micrométrico para la deposición electroforética. Se ha encontrado que en el año 2012 Hadabra y compañía, construyeron electrodos de alúmina y zirconia con tamaño de partícula micrométrico ($0.47 \mu\text{m}$ y $0.14 \mu\text{m}$) respectivamente, sobre láminas de acero inoxidable, preparando una suspensión de isopropanol y ácido monocloroacético. A partir de los resultados, se evidenció que al disminuir la intensidad del campo eléctrico incrementaba la homogeneidad de empaquetamiento de las partículas dando lugar a una mayor densidad y dureza del depósito (Hadabra et al, 2012).

En el año 2011 Caproni y colaboradores, prepararon suspensiones cerámicas con polvos de 8YSZ (ZrO_2 : 8% en moles de Y_2O_3) utilizando isopropanol como solvente y ácido hidroxibenzoico como dispersante. La finalidad era mostrar la mejor combinación de polvos para preparar suspensiones estables en la obtención de depósitos sin grietas durante el secado. La mezcla que contenía 70% en peso de partículas con tamaño promedio de $0.75 \mu\text{m}$ y 30% en peso de partículas con tamaño promedio de $19.5 \mu\text{m}$ no presentaron grietas durante el proceso de secado (Caproni et al, 2011).

En el año 2001 Sato y colaboradores, evaluaron el efecto de la reducción del tamaño de partícula en la formación de grietas, depositando YBCO (Óxido de itrio bario cobre) mediante el método deposición electroforética. Ellos prepararon dos polvos de YBCO ($3 \mu\text{m}$ y $0.06 \mu\text{m}$) suspendidos en yodo y acetona. Los resultados permitieron observar la presencia de grietas en la microestructura de mayor tamaño, mientras que, al analizar el depósito más pequeño las grietas eran apenas visibles (Sato et al, 2001).

En los artículos que se presentan a continuación, depositaron minerales con características similares a la ilmenita.

En el año 2013, Zong y colaboradores construyeron un fotoelectrodo. La suspensión coloidal se preparó con Fe_2O_3 , yodo y acetona, bajo ultrasonido, con un potencial de 10 V durante un intervalo de 1-4 minutos. Se utilizó vidrio conductor como sustrato para la fabricación del electrodo. Posterior al proceso de deposición, se sometió la película de hematita a sinterización (973 K a 1073 K). En primer lugar, los resultados mostraron que las partículas se cargaron positivamente al agregar yodo en solución con acetona. Dándose una EPD catódica. En segundo lugar, se encontró que los depósitos de hematita posteriores al proceso térmico presentaron una adhesión fuerte al sustrato, siendo más compactos y robustos. Finalmente concluyeron que la metodología también puede ser aplicable a otras partículas semiconductoras (Zong et al, 2013).

En el año 2015, Apostol y colaboradores utilizaron EPD para la construcción de un electrodo de MgTiO_3 . Para el proceso EPD se preparó una suspensión estable con los polvos, acetona y trietanolamina para mejorar la estabilidad y uniformidad de las películas. La suspensión se agitó con ultrasonido. Las partículas fueron depositadas sobre una lámina de platino, a 60 V durante 1 min y sinterizadas a diferentes temperaturas. Se pudo observar que al someter las películas a un post tratamiento térmico se obtuvieron depósitos más densos, homogéneos y buena adhesión entre las partículas y el sustrato. Adicionalmente, se observó un cambio de fase respecto a los polvos iniciales debido a la sinterización de las películas a partir de los 800°C (Apostol et al, 2015). Por otra parte, es importante mencionar que este mineral se ha podido depositar por el método EPD con polvos de tamaño micrométrico ($10.8 \mu\text{m}$) (Hashimoto et al, 2008).

En el año 2020 Shakir y colaboradores llevaron a cabo una deposición electroforética de múltiples etapas para mejorar la morfología de las películas y obtener depósitos de TiO_2 de alta

calidad variando la intensidad del campo eléctrico. Los resultados del estudio les permitió concluir que, en un proceso EPD de una sola etapa (20 V) las películas depositadas presentan alta densidad de grietas, mientras que en el proceso EPD de múltiples etapas (20 V) las películas son más homogéneas y libres de grietas. Adicionalmente, observaron que la uniformidad y homogeneidad de las películas aumentaba cuando se incrementaba el campo eléctrico aplicado (10-20 V) (Shakir et al, 2020).

Otro semiconductor utilizado en la deposición electroforética de múltiples etapas es la magnetita (Fe_3O_4), que se usó como precursor para recubrir fibras de carbón (sustrato). La suspensión estable se preparó con yodo, acetona y HCl. Posteriormente se dispersaron los polvos de magnetita con un agitador mecánico. El proceso EPD se llevó a cabo a un voltaje constante de 32.6 V. Con el fin de mejorar la calidad del recubrimiento, la deposición se llevó a cabo en 3 etapas. Los resultados mostraron que para la primera etapa (15 min) las fibras no estaban completamente recubiertas debido a la baja movilidad de las partículas suspendidas (Potencial Z: 6.2 mV). Sin embargo, al realizar las 3 etapas (15, 6, 15 min) se obtuvo una película más densa y una distribución uniforme de los polvos en la superficie del sustrato (Salimkhani et al, 2015).

Como se pudo observar en los trabajos mencionados anteriormente, existen variables determinantes a la hora de llevar a cabo la deposición electroforética, por ejemplo, el tratamiento térmico, el cual favorece la formación de depósitos más compactos, mejora la densidad y homogeneidad de las películas. Adicionalmente, genera una mejor adhesión entre el sustrato y el polvo semiconductor. Sin embargo, es importante destacar que, así como en algunos de los materiales evaluados en estos trabajos existe la posibilidad de que la ilmenita presente cambio de fase cuando se lleve a cabo el post tratamiento térmico.

Por otra parte, el potencial Z demostró tener una función importante, ya que de este depende la movilidad de las partículas en la suspensión, y se estableció un valor óptimo en ± 30 mV (Lalau, 2019). Las partículas con baja movilidad hacen que sea necesario un proceso EPD lento, esto conllevará a disminuir la velocidad de deposición e incrementar la tendencia a formar aglomerados. Por esta razón, en algunos casos se realiza una EPD de múltiples etapas, ya que este procedimiento mostró una distribución uniforme de los polvos depositados.

Finalmente, se encontró que es posible depositar diferentes materiales en polvo de tamaño micrométrico con buena densidad, homogeneidad y sin grietas. A pesar de que no se encontró información sobre la deposición electroforética de ilmenita, se infiere que este mineral al tener tamaño de partícula micrométrica, y presentar similitudes con los minerales expuestos, puede ser depositado a partir de este método teniendo en cuenta las variables determinantes a la hora de llevar a cabo la parte experimental.

Azizi y colaboradores en el año 2016, realizaron un estudio comparativo en la construcción de celdas solares sintetizadas con colorante a partir del método de deposición electroforética y doctor Blade. La suspensión para la EPD consta de 0,1 g de polvo de TiO_2 nanocrystalino en 20 mL de 2-propanol con 1 mL de ácido acético, con agitación magnética durante 2h a 25°C a una velocidad de 400 rpm. En Ambos métodos se depositó polvo de TiO_2 de tamaño nanométrico usando como sustrato vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), el proceso de sinterización se realizó a una temperatura de 450°C durante 1h. De los parámetros fotoelectroquímicos evaluados para cada técnica (curvas de corriente vs potencial) se pudo observar que la celda construida por Doctor Blade presentaba valores interesantes con una corriente de 1,48 mA y una eficiencia del 20% debido al espesor y la calidad de la capa de TiO_2 . Para la celda construida por EPD se pudo observar que cuando se aumentaba el espesor de la capa

de TiO_2 con un tiempo de deposición superior a 60s las grietas se vuelven más significativas y degradan el rendimiento de la celda solar (Azizi et al, 2016).

2.1.2.2.3 Dr. Blade. Este método es el más común para realizar recubrimientos de TiO_2 (Fitra et al, 2013), por ello la información expuesta a continuación se basa en este mineral, el cual fue preestablecido como similar a la ilmenita.

En el año 2011, Sampaio y colaboradores revisaron la actividad fotocatalítica de una mezcla nanotubo carbón/ TiO_2 mediante la degradación de metileno azul. La pasta utilizada en la construcción del electrodo se realizó mezclando el material con una solución de acetona, α -terpineol y etilcelulosa. La temperatura del proceso de sinterización fue de 450°C y se ejecutó por 1h. A partir de absorción óptica se concluyó que al introducir CNT en la matriz del TiO_2 aumenta absorción óptica en el rango visible (Sampaio et al, 2011).

Fitra y colaboradores en el año 2013, utilizaron el carbono reciclado de una batería usada como cátodo en una celda solar sensibilizada por colorante, para la construcción del ánodo de esta celda se depositó la pasta preparada con polvo de TiO_2 sobre vidrio de óxido de conductor transparente (TCO) y se esparció con una escobilla de goma dura; la pasta se preparó mezclando el mineral con triton X-100. El proceso de sinterización se realizó para asegurar el contacto eléctrico entre las partículas y buena adhesión al sustrato de vidrio TCO (Fitra et al, 2013). Siguiendo esta metodología en el mismo año, también evaluaron el efecto del espesor de la capa en la generación de carga, obteniendo que el mejor resultado se dio a $40\ \mu\text{m}$ (Fitra et al, 2013).

Omprakash y colaboradores en el año 2018, prepararon la pasta coloidal para la construcción del electrodo mezclando en un mortero polvo de TiO_2 una solución de ácido acético, etanol y Triton X-100, la deposición se realizó sobre un vidrio FTO y el proceso de sinterización

se llevó a cabo para mejorar el contacto entre el TiO_2 y el sustrato, además quemar todos los aglutinantes orgánicos y surfactantes (Omprakash et al, 2018).

Wang y colaboradores en el año 2018, estudiaron el efecto de diferentes secuencias de deposición de composites de TiO_2 con monocapas de grafeno para la construcción de celdas solares sensibilizadas por colorante; la suspensión para el electrodo de trabajo se realizó mezclando alcohol terbutílico con agua desionizada, TiO_2 y Grafeno, como sustrato de utilizo vidrio FTO, el proceso de sinterización se realizó a 450°C durante 30min. La mejor secuencia de deposición encontrada fue TTG (Ti-Ti-Gr) con mejor desempeño en corriente de corto-circuito y eficiencia fotoeléctrica (Wang et al, 2018).

Debido a que los resultados presentados anteriormente son polvos de TiO_2 con tamaño nanométrico, es importante revisar la implementación de este método con partículas de mayor tamaño. Se encontró que en el año 2019 Kanhere y colaboradores realizaron la deposición de polvos de α -alumina con diferente tamaño de partícula. La suspensión se preparó con agua desionizada, PVA (Polivinil alcohol) como aglomerante y los polvos. El sustrato utilizado fue un electrodo LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). El análisis del efecto del tamaño de partícula en la elaboración de electrodos con la técnica Dr.blade permitió establecer que polvos de alúmina con tamaño entre $50\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$ se sedimentaron cuando se estaba preparando la suspensión y se descartó su uso. Los demás polvos a excepción de los mencionados previamente formaron una suspensión homogénea y fueron depositados por la técnica ya mencionada. Sin embargo, los polvos que tenían un tamaño menor a $20\ \mu\text{m}$, pero mayor a $10\ \mu\text{m}$ no se pudieron depositar uniformemente en el electrodo, ya que la distancia entre la cuchilla y el sustrato era muy cercana al tamaño promedio de las partículas. Por ende, en el rango de los $7\ \mu\text{m}$ o más pequeños los polvos fueron depositados correctamente sobre el sustrato (Kanhere et al, 2019).

En la información presentada se pudo corroborar la implementación del método Dr. Blade con uno de los minerales similares, además del uso de minerales con tamaño de partícula superior a la ilmenita caracterizada. El tamaño medio de partícula demostró ser un factor clave para determinar la consistencia de la suspensión y la calidad de los depósitos. Tanto este método como en el EPD es importante el proceso de sinterización para obtener buena adhesión del mineral al sustrato y mejorar el contacto eléctrico entre partículas. Este método es de baja complejidad lo cual lo hace factible para ser desarrollado en las instalaciones del GIMBA.

En la búsqueda bibliográfica se encontraron investigaciones en las cuales utilizan una metodología diferente, la cual no está clasificada en los métodos convencionales para la construcción de electrodos a partir de materiales en polvo. Es el caso de Miki y colaboradores los cuales en el año 2016 realizaron la deposición de minerales sulfurados con tamaño micrométrico, preparando una suspensión de la muestra en 10 mL de agua pura y sometida a ultra sonido por 1 min. Esta suspensión fue retirada del recipiente usando una micropipeta, depositado sobre una lámina de platino y secada con una placa caliente a 40°C por menos de 15 min (Miki et al, 2016).

En el año 2019 Bradley y Tratnyek utilizaron PDEs (Powder disk electrodes) para construir un electrodo de magnetita. El procedimiento se llevó a cabo llenando la cavidad del disco con el mineral de interés mediante la suspensión de la muestra en 1,5% a 2% en peso de gel de agarosa. Para asegurar que la muestra fuera compacta y tuviera buena conexión se sometió a centrifugación por 15 min. El mineral utilizado para la parte experimental tenía diferentes tamaños de partícula (50-100 nm, <5 μm , 0,2 μm) (Bradley et al, 2019).

En el año 2011 Tao y colaboradores llevaron a cabo un estudio de la pseudocapacitancia de la ilmenita. El tamaño del mineral obtenido inicialmente estaba en un rango de 100-300 μm , sin embargo, este mineral fue molido hasta 2 μm y posteriormente sometido a un tratamiento

hidrotérmico en NaOH para obtener estructuras en forma de nanoflores 1- 2 μm . La suspensión del electrodo de trabajo se preparó mezclando 70% en peso de ilmenita nano-flores con 20% en peso de carbón negro y 10% en peso de PVDF (fluoruro de polivinilideno, aglomerante) utilizando NMP (N-metil-2- pirrolidona) como solvente. La suspensión se extendió posteriormente sobre láminas de titanio (Tao et al, 2011).

Posteriormente, en el año 2013 Tao y colaboradores implementaron una metodología similar a la del estudio realizado previamente. En este caso utilizaron ilmenita con distintos tamaños de partícula para evaluar su implementación en una batería de litio y su reactividad electroquímica con el mismo. Los tamaños de partícula utilizados fueron: ilmenita molida (2 μm), nanoflores de ilmenita (1-2 μm) y adicionalmente, preparan una pasta de ilmenita-carbón (tamaño partícula >100 nm). Para la construcción de los electrodos de ilmenita molida y nanoflores de ilmenita se realizó una suspensión con los polvos, carbón negro, PVDF en una relación másica (80:10:10) respectivamente, usando NMP como solvente. Los electrodos de ilmenita-carbón fueron preparados mezclando 90% en peso del material activo con 10% en peso de PVDF en NMP. Cada una de las suspensiones se pegaron uniformemente sobre láminas de Cu y fueron secadas a 100°C por 12h (Tao et al, 2013).

Por otra parte, Liu Xuyang y colaboradores construyeron un electrodo de ilmenita mezclando el mineral con un aglomerante, esta mezcla fue compactada en pellets cilíndricos a una presión de 15 Mpa. Después, los pellets fueron secados por 12 h y sinterizados a (300 °C por 2 h, 600 °C por 1 h, 600 °C por 3 h) para evaluar el efecto de la temperatura de sinterización en la resistividad eléctrica del cátodo y su porosidad en un proceso electroquímico (Xuyang et al, 2017).

A partir de los estudios mencionados podemos inferir que la ilmenita en polvo y otros minerales de tamaño micrométrico han sido depositados satisfactoriamente para su uso como

electrodo a partir de alternativas no convencionales. Se podrán tener en cuenta las metodologías que involucren el mineral de interés, siempre que en los laboratorios de la UIS estén disponibles los equipos necesarios para llevar a cabo estos métodos.

2.1.2.2.4 Discusión etapa II. De la revisión bibliográfica realizada en esta etapa, podemos decir que el método más adecuado para la construcción de los electrodos de ilmenita y su caracterización fotoelectroquímica es la deposición electroforética, debido a que es un método de bajo costo, tiene buena reproducibilidad, el material utilizado está puro, se pueden obtener películas semiconductoras con buena actividad fotoelectroquímica (Waldner & Krýsa, 2005), el control de las variables del proceso le permite obtener películas con gran variedad de espesores y morfologías, brindándole una versatilidad atractiva para un gran número de aplicaciones (Acevedo et al, 2011), como las celdas solares (Kim et al, 2006). Además, por este método se ha realizado la caracterización de las propiedades fotoelectroquímicas de diversos materiales (Koinuma et al, 2002).

2.1.2.3 ETAPA III: Revisión bibliográfica de las técnicas utilizadas para evaluar propiedades fotoelectroquímicas. Las técnicas electroquímicas son una herramienta importante para la caracterización de las propiedades superficiales de los minerales implicados en reacciones electroquímicas. Es por esto, que el estudio del comportamiento cinético electroquímico de un electrodo dado en presencia de una o varias especies electroactivas se lleva a cabo escaneando el potencial del electrodo para investigar el signo y la magnitud de la corriente que circula por el circuito eléctrico. La forma en la cual se varía el potencial del electrodo conduce a una variedad de técnicas, en la mayoría de ellas, el sistema en equilibrio se perturba cuando se aplica un potencial y la relajación de la perturbación de las especies electroactivas se registra en forma de corriente eléctrica. Por ejemplo, las técnicas cronoamperométricas, en las cuales se registra el valor de la corriente en función del tiempo mientras que el potencial se mantiene a valor constante, también podemos encontrar las técnicas voltamperométricas, en las cuales se escanea el potencial, registrando la corriente en función del potencial aplicado (Climent & Feliu, 2018).

Con base en lo anterior y con la finalidad de responder al tercer objetivo, se presenta la conceptualización y análisis de la información de las propiedades fotoelectroquímicas que se obtienen a partir de las técnicas de caracterización electroquímica en presencia de luz.

Entre la variedad de técnicas electroquímicas se destaca el uso del potencial de circuito abierto (OCP) el cual se define como una medida efectiva y sensible para registrar los fenómenos espontáneos que ocurren a corriente cero (Ardila y Fuentes, 2012). La diferencia entre OCP en ausencia de radiación y el OCP en equilibrio después de encender la luz es una de las medidas más frecuentes para determinar la fotorespuesta del material, ya que refleja una mayor sensibilidad a la radiación (Carreño, 2014) (Pardo, 2015). Esta técnica es importante para investigar procesos electroquímicos, como la corrosión de metales, efectos fotoelectrónicos en materiales

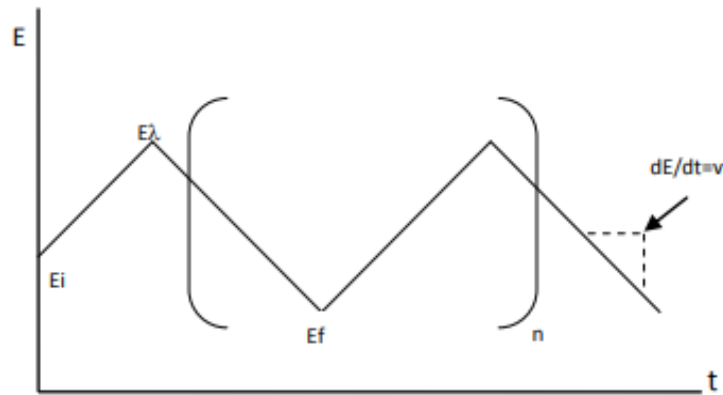
semiconductores y en baterías para la comparación de muestras que contienen diferentes cantidades de materiales electroactivos (Novak et al, 1989) (Wei et al, 1994).

Además de la técnica anterior se destaca la técnica de voltamperometría, la cual proporciona gran cantidad de información cuando se realiza un barrido de potencial en el tiempo, de esta manera, se puede obtener un registro de corriente vs potencial, que da información sobre el comportamiento electroquímico del sistema. Dentro de las variantes de barrido de potencial se encuentran: el barrido lineal, el impulso diferencial, la onda cuadrada y el barrido triangular (Climent & Feliu, 2018), de ellas las más empleadas en los sistemas electroquímicos son el barrido lineal y triangular que conducen a las técnicas conocidas como voltametría de barrido lineal y voltametría cíclica.

La voltametría de barrido lineal permite medir la proporcionalidad de la fotocorriente en función del potencial aplicado en cada instante. Dicha fotocorriente es la corriente que puede ser observada cuando el electrodo es irradiado por UV o luz visible, esta corriente también es una medida de la tasa de transferencia de carga entre el semiconductor y el electrolito (Hikmawati et al, 2017). En esta técnica, un electrodo estático es usado y su potencial es escaneado a velocidad constante desde un valor inicial (E_0) en dirección positiva y negativa. Un paso más allá sería repetir el escaneo hacia adelante y hacia atrás entre dos límites de potencial, a un número n de ciclos, que conduce a la voltametría cíclica (CV) como se muestra en la figura 6 (Acevedo, 2006).

Figura 6.

Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a n ciclos



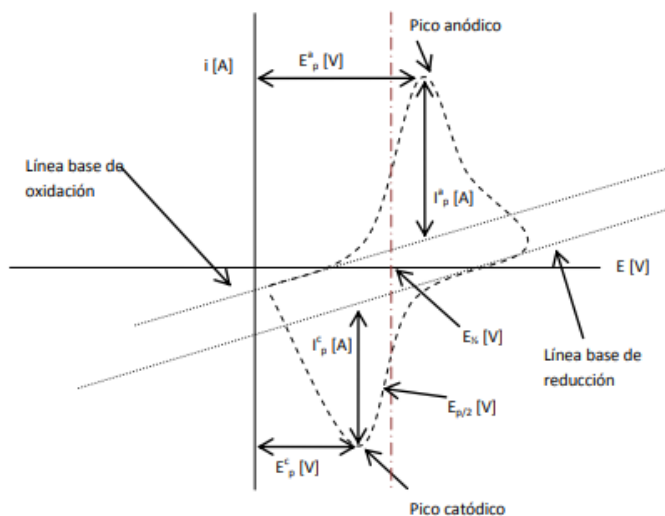
Nota: Tomado de Baeza et al, 2011.

El ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión (E_{λ}). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos (Baeza et al, 2011).

Representando gráficamente la intensidad o densidad de corriente registrada frente al potencial se obtiene el voltamperograma cíclico del sistema redox en estudio. Teniendo en cuenta parámetros como la velocidad de barrido, concentración, pH y temperatura, los cuales permiten una caracterización más detallada y cuantitativa de la reacción electroquímica; el estudio cuantitativo de la muestra suele ser bastante complejo debido al efecto del transporte de masa que tiene lugar en la interfase electrodo/electrolito. Por esta razón, existen dos familias de respuestas voltamétricas, unas en las que el transporte de masa es relevante y otras en las que el transporte de masa no está afectando la velocidad general de la reacción (Climent et al, 2018).

Figura 7.

Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC



Nota: Tomado de Baeza et al, 2011.

En la figura 7, se muestran los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde:

- E_p^c : potencial de pico catódico
- E_p^a : potencial de pico anódico
- i_p^c : intensidad de corriente de pico catódico
- i_p^a : intensidad de corriente de pico anódico

A partir de las técnicas anteriormente presentadas, se puede obtener información sobre las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoelectrodos, las cuales se van a definir a continuación.

2.1.2.3.1 Potencial de banda plana (E_{fb}). Este es uno de los factores más importantes que gobiernan las propiedades fotoelectroquímicas de un fotoelectrodo y representa el valor de potencial en el cual el nivel de fermi en el semiconductor es igual al del electrolito y no hay doblamiento de bandas (Filippini et al, 2017).

Cuando un fotoelectrodo se ilumina en condiciones de circuito abierto para generar el par electrón hueco, los electrones y huecos se mueven en direcciones opuestas, estos movimientos crean un campo eléctrico que se opone al campo eléctrico ya presente en la capa de carga espacial, al incrementar la intensidad de la luz, la capa de carga espacial y la flexión de la banda se pueden eliminar por completo, esto debido, a que el movimiento de los portadores de carga compensa el campo eléctrico en la capa de carga espacial. Esto significa que el E_{FB} se puede determinar con una intensidad de luz creciente hasta que el OCP estabilice su valor (Govindaraju et al, 2017, p.364).

Otra forma de determinar el valor del E_{FB} es a partir de la gráfica de Mott-Schottky, las cual se obtiene al trazar los valores de $1/C_{sc}^2$ vs E , dónde E es el potencial y C_{sc} es la capacitancia de la capa de carga espacial (ecuación en el apéndice), la cual se da en el equilibrio del nivel de fermi en el semiconductor y la energía redox del electrolito, en la interfaz semiconductor/electrolito se genera un campo eléctrico que forma una barrera de potencial o también llamada barrera Schottky la cual se opone a que continúe la difusión; para realizar esta grafica se apoya en los resultados de la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), sus resultados sirven para medir la habilidad de un circuito a resistirse al flujo de corriente eléctrica, se obtienen a partir de una perturbación de forma sinusoidal y, bajo estas condiciones, la perturbación de corriente que se obtiene como respuesta, presenta también forma sinusoidal con la misma frecuencia de la perturbación del potencial. La impedancia se define como el cociente

entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado (100 kHz – 0.1 Hz) y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos (Vázquez G, 2007, p.3). La capacitancia de agotamiento, se caracteriza porque se produce un empobrecimiento de portadores de carga mayoritarios en la interfase entre el electrodo y la disolución, esta conduce a la gráfica de Mott-Schottky que está situada en el arco de alta frecuencia (Metrohm , 2019).

De la región lineal de la gráfica de Mott-Schottky se obtiene variedad de información. En primer lugar, el tipo de dopaje, que depende del signo de la pendiente, materiales tipo n muestran una pendiente positiva y materiales tipo p tienen una pendiente negativa. En segundo lugar, el potencial de banda plana E_{FB} puede ser calculado con el intercepto del eje x, el cual es obtenido de la extrapolación de la región lineal de la gráfica. Finalmente, la densidad de portadores de carga (N_d) se obtiene de la magnitud de la pendiente. Este último, es un parámetro de rendimiento intrínseco de los semiconductores (Govindaraju et al, 2017, p.364) (Qiao et al, 2016, p.2115).

Adicionalmente, el E_{FB} de un fotoelectrodo también se puede estimar mediante una gráfica de densidad de fotocorriente vs potencial (J vs V), esto se lleva a cabo en una celda de tres electrodos con iluminación intermitente que permite medir la fotocorriente y corriente oscura a partir de las técnicas voltamperométricas. La medición de (J vs V), permite la determinación del

potencial de inicio frente a las densidades de fotocorriente del electrodo de referencia (Govindaraju et al, 2017).

2.1.2.3.2 Estabilidad de fotocorriente. Por otra parte, cuando se fabrican fotoelectrodos es importante examinar su estabilidad. Para ello, se utiliza una medición de densidad de fotocorriente en función del tiempo (J vs t). La densidad de fotocorriente inicial de la gráfica J vs t obtenida a un cierto potencial debe coincidir con la densidad de fotocorriente que se obtiene en la gráfica J vs V al mismo potencial, siempre y cuando este se registre con una velocidad de exploración lenta (Govindaraju et al, 2017).

Por consiguiente, en algunas investigaciones se han evaluado las propiedades fotoelectroquímicas a partir de las técnicas mencionadas, es el caso de Qiao y colaboradores que en el año 2016 estudiaron el efecto del tratamiento térmico y el dopaje con Zinc en las propiedades fotoelectroquímicas de una película de TiO₂. A partir de las curvas de Mott-Schottky, establecieron que la película Zn-TiO₂ tratada a 300°C mostró el mejor rendimiento fotoelectroquímico, la causa de ello es que el potencial de banda plana de esta película es menor y la densidad de portadores de carga es mayor en comparación con la película de TiO₂ puro. Por otra parte, de la técnica de OCP se pudo observar que el cambio del potencial representa la respuesta fotoelectroquímica y la capacidad de protección catódica de las muestras, encontrándose mejores resultados en general para las películas dopadas (Qiao et al, 2016). Adicionalmente, en el año 2014, Arman y colaboradores estudiaron el comportamiento fotoelectroquímico del TiO₂ dopado con sulfuro como un fotoánodo. El TiO₂ dopado al 10% en concentración de sulfuro exhibió la fotocorriente más alta en comparación con las otras muestras, la fotocorriente disminuyó para valores superiores a esta concentración, indicando una caída de potencial en la región de carga espacial y, por lo

tanto, una recombinación más fácil de los portadores de carga fotogenerados. Mediante OCP se pudo evidenciar que el potencial de estabilización para las películas de TiO_2 puro y dopadas al 10% de S fue de -310 y -370 mV respectivamente, este resultado sugiere una fotorespuesta superior para el electrodo dopado en comparación con el electrodo de TiO_2 puro, este comportamiento se atribuye a una mayor inyección de electrones del fotoelectrodo dopado al 10%, lo que conduce a un potencial más negativo en la interfase electrolito/sustrato (Arman et al, 2014).

También, se han evaluado las propiedades fotoelectroquímicas de la hematita dopada con titanio, en el trabajo realizado por Lian y colaboradores, donde a partir de las curvas J vs V se pudo establecer una mayor densidad de corriente para las películas dopadas (Lian et al, 2012). Otra evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas, se realizó para un electrodo de hematita, en las curvas de J vs V se evidencio el comportamiento de la fotocorriente para distintos espesores de la película. Se pudo establecer que cuando se incrementó el grosor de la película disminuyó la densidad de corriente y los fotoelectrodos perdieron eficiencia gradualmente. Además, el análisis de las curvas de Mott-Schottky indicó que los valores más bajos de potencial y alta fotocorriente se atribuían a las propiedades superficiales favorables de los granos de hematita (Gonc-alves et al, 2011).

En un estudio realizado por Wheeler y Choi, evaluaron la estabilidad de un fotoelectrodo de LaFeO_3 a partir de la gráfica de densidad de fotocorriente en función del tiempo, se realizó a un voltaje en el cual se podía dar la reducción de O_2 , la densidad de fotocorriente generada a este voltaje se mantuvo por 1 h, el rendimiento obtenido se logra sin ninguna capa de protección. Además de esta propiedad, en este estudio también se evaluó el potencial de banda plana a partir de la gráfica de Mott-Schottky y en la gráfica J vs V se obtuvo el potencial de inicio, valores comparados que difirieron en poco (Wheeler & Choi, 2017).

2.1.2.3.3 Discusión etapa III. De los resultados anteriormente presentados se puede establecer que, para llevar a cabo la caracterización de los electrodos de ilmenita, las técnicas que aportan información más relevante sobre las propiedades fotoelectroquímicas son: el diagrama de Mott-Schottky, ya que, de éste se puede establecer el rendimiento fotoelectroquímico de los electrodos a partir del E_{FB} y la densidad de portadores de carga (N_d) que influyen directamente en el ancho de la capa de carga espacial y por ende en la transferencia de electrones fotogenerados. Adicionalmente, con la técnica del OCP se puede comparar la fotorespuesta que presenten los electrodos de ilmenita a diferentes grados de pureza. Con las gráficas J vs V se observará la diferencia entre las densidades de fotocorriente para ambos electrodos (concentrados en húmedo y seco) y de las gráficas J vs t se establecerá cuál de los dos electrodos presenta una fotocorriente más estable. Así, finalmente se podrá determinar si es viable llevar a cabo el proceso de concentración en seco.

3. Conclusiones

- A partir del análisis presentado se pudo establecer que el proceso de concentración no afecta la naturaleza de las fases cristalinas, ya que se observaron las mismas fases en ambos difractogramas. Además, mediante el análisis semicuantitativo se determinó que la muestra concentrada magnéticamente en seco tiene mayor contenido de ilmenita, tal como se esperaba.

- Dentro del análisis expuesto en la etapa 2 se determina la posibilidad de deposición de la ilmenita en polvo disponible a partir de los métodos presentados, de los factores tenidos en cuenta, se infiere que los métodos expuestos son viables ya que cumplen con los parámetros establecidos. Sin embargo, el método más prometedor es EPD.
- En la última etapa de este trabajo se concluye que a partir de las gráficas de Mott-Schottky se obtiene información relevante, por lo cual se debe iniciar por esta, complementar con la técnica de OCP y las técnicas voltamperométricas. Esto va a ser indispensable para resolver la problemática planteada con respecto a realizar la última etapa del circuito de concentración de la ilmenita. Si se desea hacer un análisis más riguroso, se aconseja también determinar la estabilidad de la fotocorriente en el electrodo a partir del diagrama J vs t .

4. Recomendaciones

- Realizar la prueba de potencial Z para determinar la dirección y la velocidad de migración de las partículas durante la deposición electroforética. Adicionalmente, complementar la caracterización del material con microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar los cambios en la morfología de los concentrados y finalmente, con la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis) analizar si el ancho de banda se modifica.

- Tener presente el post tratamiento térmico en el método EPD ya que como se observó, algunos minerales presentan cambio de fase a determinada temperatura, lo cual se quiere evitar a la hora de evaluar las propiedades fotoelectroquímicas de la ilmenita.
- Analizar la influencia del sustrato seleccionado para la construcción del electrodo de ilmenita.

Referencias Bibliográficas.

- Acevedo P, P., Pedraza A, J. A., & Pedraza R, J. E. (2007). *Utilización de electrodos de pasta de carbono para la Evaluación fotoelectroquímica de materiales semiconductores: TiO₂ en soluciones cianuradas*. Pereira: Universidad tecnológica de Pereira.
- Acevedo Peña, P. (2006). *Evaluación electroquímica de la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre materiales basados en TiO₂*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Acevedo, P., González, I., Vazquez, G., & Manriquez, J. (2011). Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO₂ sobre ITO. *Quim. Nova*, 390-396.
- Adriamanana, A., Lamache, N., & Bauer, D. (1984). Etude electrochimique de diferentes ilmenites. *Electrochimica Acta*, 29(8), 1051-1054.
- Ahlberg, E., & Asbjornsson, J. (1993). Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of galena. *Hydrometallurgy*, 34, 171-185.
- Ahlberg, E., & Asbjornsson, J. (1994). Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite. *Hydrometallurgy*, 36, 19-37.
- Albarracín, J. (2017). Evaluación de alternativas de concentración de arenas negras Colombianas y su procesamiento por molienda de alta energía para la obtención de Ilmenita de tamaño nanométrico . Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander .
- Allen, P., & Hampson, N. (1979). The electrodisolution of magnetite: Part I. The electrochemistry of FE₃O₄/c discs -- potentiodynamic experiments. *J. Electroanal. Chem.*, 99, 299-309.
- Alpuche Aviles, M., Gutierrez Portocarrero, S., & Barakoti, K. (2019). Challenges in semiconductor single-entity. *Current Opinion in Electrochemistry*, 13, 174-180.
- Apostol, I., Mahan, A., Monty, C., & Saravanan, K. (2015). Nanostructured MgTiO₃ thick films obtained by electrophoretic deposition from nanopowders prepared by solar PVD. *Applied Surface Science*, 358, 641-646.
- Arango, H. R. (2013). *Deposición electroforética de TiO₂: Diseño del equipo y la suspensión para recubrimientos cerámicos*. Bogotá: Universidad de los Andes, Departamento de Ingeniería Mecánica.
- Ardila Alvarado, L. F., & Fuentes Torres, S. N. (2012). *Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno N-TiO₂*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

- Arias, A., & Celis, H. (2017). Concentración de arenas negras provenientes de barbaocoas (Nariño) y evaluación de su procesamiento por molienda de alta energía para la obtención de ilmenita de tamaño nanométrico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Arman, S. Y., Omidvar, H., Tabaian, S. H., Sajjadnejad, M., Fouladvand, S., & Afshar, S. (2014). Evaluation of nanostructured S-doped TiO₂ thin films and their photoelectrochemical application as photoanode for corrosion protection of 304 stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 251, 162-169.
- Azzi, T., Touihri, A., Karoui, M., & Gharbi, R. (2016). Comparative study between dye-synthesized solar cells prepared by electrophoretic and doctor blade techniques. *Optik*, 127, 4400-4404.
- Baeza R, A., & García M, A. (2011). *Principios de electroquímica analítica, colección de documentos de apoyo*. México: UNAM.
- Basak, A., Deka, H., Mondal, A., & Singh, U. (2018). Impact of post-deposition annealing in Cu₂SnS₃ thin film solar cells prepared by doctor blade method. *Vacuum*, 156, 298-301.
- Besra, L., & Liu, M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 52, 1-61.
- Bradley, M., & Tratnyek, P. (2019). Electrochemical Characterization of Magnetite with Agarose-Stabilized Powder Disk Electrodes and Potentiometric Methods. *ACS Earth Space Chem*, 3, 688-699.
- Byzynski, G., Vaz, C., Ribeiro, C., & Hermans, I. (2014). Insight into the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles Through the Electrochemical Characterization of Carbon Paste Electrodes. *Electrocatalysis*, 92-101.
- Cañas, D. (2015). Evaluación de las capacidades fotocatalíticas de oxidación y reducción de concentrados de Ilmenita obtenido de arenas negras de Barbacoas(Nariño). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Cañas, D. (2018). Modificación con Mg de concentrados de FeTiO₃ para aplicaciones fotocatalíticas. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander .
- Caproni, E., Gouvea, D., & Muccillo, R. (2011). Yttria-stabilized zirconia closed end tubes prepared by electrophoretic deposition. *Ceramics International* , 37, 273-277.
- Carp, O., Huisman, L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Solid State Chem*, 32(1-2), 33-177.
- Carreño Lizcano, M. I. (2014). *Desarrollo de películas de N-TiO₂/OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Chen, Y. H. (2011). Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids.*, 357, 136-139.

- Chen, Y., Zhou, D., Zhang, H., Liu, S., Amal, R., Sharma, N., & Glushenkov, A. M. (2012). Expanding the applications of the ilmenite mineral to the preparation of nanostructures: TiO₂ nanorods and their photocatalytic properties in the degradation of oxalic acid. Australia: Institute for Frontier Materials, Deakin University.
- Climent, V., & Feliu, J. M. (2018). Cyclic Voltammetry. *Modulo de referencia en Química, Ciencias Moleculares e Ingeniería Química*, 48-74.
- Comas, J., & Becerra, A. (2014). Identificación electroquímica de Ilmenita FeTiO₃ en concentrados y colas productos del beneficio de arenas negras. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Corni, I., Ryan, M., & Boccaccini, A. (2008). Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1353-1367.
- Corp, K. L., & Schlenker, C. W. (2017). Ultrafast spectroscopy reveals electron-transfer cascade that improves Hydrogen evolution with carbon nitride photocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 139, 7904-7912.
- Dai, Z., Narum, K., Naramoto, H., Zhu, P., Yamamoto, S., & Miyashita, A. (1999). Pulsed laser deposition of ilmenite FeTiO₃ epitaxial thin film onto sapphire substrate. *Thin solid films-Elsevier*, 339(1-2), 114-116.
- Dhiflaoui, H., Ben Jaber, N., Lazar, F., Faure, J., Larbi, A., & Benhayoune, H. (2017). Effect of annealing temperature on the structural and mechanical properties of coatings prepared by electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticles. *Thin Solid Films*, 638, 201-212.
- Diaz García, A. (2017). *Células tándem fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno y otros combustibles solares*. Alicante: Universidad de Alicante.
- Duarte, F. P. (2015). *Caracterización fotoelectroquímica de películas delgadas N-TiO₂/OGr soportadas en mallas de acero inoxidable AISI 304 en soluciones acuosas de glicerol*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Ferrari, B., & Moreno, R. (1996). The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition. *Materials Letters*, 28, 353-355.
- Ferrari, B., & Moreno, R. (1998). Conformado de Materiales Cerámicos por Electroforesis en Medio Acuoso. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 37(5), 369-381.
- Filippini, F. A., Santos, E., & Avalor, L. B. (2017). Evaluación de las propiedades semiconductoras de la película de óxido de titanio sobre el sustrato vidrio/Ti/TiO₂ en una solución ácida diluida. *Anales AFA*, 28(2), 45-49.
- Fitra, M., Daut, I., Irwanto, M., Gomesh, N., & Irwan, Y. (2013). TiO₂ Dye Sensitized Solar Cells Cathode Using Recycle Battery. *Energy procedia*, 36, 333-340.
- Fitra, M., Daut, I., Irwanto, M., Gomesh, N., & Irwan, Y. (2013). Effect of TiO₂ Thickness Dye Solar Cell on Charge Generation. *Energy Procedia*, 36, 278-286.

- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 38-40.
- Gomez, N., & Hernandez, J. (2008). *Diseño, construcción y evaluación de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Gonc-alves, R. H., Lima, B., & Leite, E. R. (2011). Magnetite Colloidal Nanocrystals: A Facile Pathway To Prepare Mesoporous Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *JOURNAL OF THE AMERICAN SOCIETY*, 133, 6012-6019.
- González Velasco, J. (2015). *Fotoelectroquímica de semiconductores: su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*. España: Reverté.
- Govindaraju, G. V., Wheeler, G. P., Lee, D., & Choi, K. (2017). Methods for Electrochemical Synthesis and Photoelectrochemical Characterization for Photoelectrodes. *CHEMISTRY OF MATERIALS*, 29, 355-370.
- Gratzel, M. (2011). Photoelectrochemical cells. *414*, 29-53.
- Gu, D., Qin, Y., Qin, L., & Wen, Y. (2017). Photochemical and magnetic activities of FeTiO₃ nanoparticles by electro-spinning synthesis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (78), 431-437.
- Hadabra, H., Drdlik, D., Chlup, Z., Maca, K., Dlouhy, I., & Cihlar, J. (2012). Laminated alumina/zirconia ceramic composites prepared by electrophoretic deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 2053-2056.
- Hashimoto, N., Hatakeyama, S., Doki, N., Yokota, M., & Shimizu, K. (2008). Novel Reproducible Fabrication of MgTiO₃ Nanoparticles by Electrodeposition. *Chemistry Letters*, 37(3), 364-365.
- Heavens, N. (1990). Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics. In: Binner GP. *Advanced ceramic processing and technology*, 1, 255-283 [Capítulo 7].
- Hernandez, J., García, L., García, R., Cueto, A., & Carmona, J. (2012). Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de tio₂: efecto de la fuente de radiación u.v., concentración del azo-colorante y del catalizador.
- Hickling, A., & Ives, D. J. (1975). The electrochemical behaviour of iron oxides in dilute sulphuric acid and the interpretation of the flade potential of iron. *Electrochimica Acta*, 20, 63-69.
- Hikmawati, Watoni, A. H., Wibowo, D., Maulidiyah, & Nurdin, M. (2017). Synthesis of Nano-Ilmenite (FeTiO₃) doped TiO₂/Ti Electrode for Photoelectrocatalytic System. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 267(1).
- Hrbac, J., Halouzka, V., Zboril, R., Papadopoulos, K., & Triantis, T. (2007). *Carbon Electrodes Modified by Nanoscopic Iron(III) Oxides to Assemble Chemical Sensors for the*

- Hydrogen Peroxide Amperometric Detection*. Atenas: Universidad de Atenas, Instituto de Física-Química.
- Hurlbut, D. (1959). *Manual de mineralogía*. Barcelona, Buenos Aires, México: Reverté, S.A.
- Kalyanasundaram, K. (1985). Photoelectrochemical cell studies with semiconductor electrodes - a classified bibliography (1975 - 1983). *Solar Cells*, 93-156.
- Kanhere, N., Rafiz, K., Sharma, G., Sun, Z., Jin, Y., & Lin, Y. (2019). Electrode-coated alumina separators for lithium-ion batteries - effect of particle size and distribution of alumina powders. *Powder Technology*, 353, 230-237.
- Karbassi, M., Baghshahi, S., Riahi, N., & Moakhar, R. (2020). Deposition of Cu₂ZnSnS₄ films by doctor blade printing using a one-step microwave heated ink as an absorber layer for solar cells. *Ceramics International*, 46.
- Kim, G., Seo, H., Kim, Y., Yang, O., & Shin, H. (2006). Electrophoretic deposition of titanate nanotubes from commercial titania nanoparticles: Application to dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 961-966.
- Koinuma, M., Seki, H., & Matsumoto, Y. (2002). Photoelectrochemical properties of layered niobate (K₄Nb₆O₁₇) films prepared by electrophoretic deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 81-85.
- Lalau, C., & Low, C. (2019). Electrophoretic deposition for lithium-Ion Battery Electrode Manufacture. *Batteries and Supercaps*, 2, 551-559.
- León, J. K. (2019). *Obtención de nanoestructuras de 2D de nitruro de carbón grafítico g-C₃N₄ para la producción fotocatalítica de combustibles solares*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Li, S., Tong, S., Yang, J., Xia, H., Zhang, C., Zhang, C., . . . Meng, J. (2017). High-performance formamidinium-based perovskite photodetectors fabricated via doctor-blading deposition in ambient condition. *Organic Electronics*, 47, 102-107.
- Lian, X., Yang, X., Liu, S., Xu, Y., Jiang, C., Chen, J., & Wang, R. (2012). Enhanced photoelectrochemical performance of Ti-doped hematite thin films prepared by the sol-gel method. *Applied Surface Science*, 258, 2307-2311.
- Metrohm . (2019). *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) Part 1- Basic principles*.
- Miki, H., Hirajima, T., Oka, K., & Sasaki, K. (2016). *The Development of Fine Microgram Powder Electrode System and Its Application in the Analysis of Chalcopyrite Leaching Behavior*. Japan: Minerals.
- Monllor Satoca, D. (2010). *Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad*. Alicante: Universidad de Alicante.

- Muhamman, Z., & Saman, S. (2018). Recent progress in efficiency of hydrogen evolution process based photoelectrochemical cell. *International Journal of hydrogen energy*, 21503-21523.
- Nava, J., & Gonzalez, I. (2005). Los electrodos de pasta de carbono en el estudio electroquímico de minerales metálicos. *Quim. Nova, Vol. 28, No. 5, 901-909, 2005, 28(5), 901-909.*
- Novak, P., Christensen, P. A., Iwasita, T., & Vielstich, W. (1989). Anodic oxidation of propylene carbonate on platinum, glassy carbon and polypyrrole. *J. Electroanal. Chem.*, 37-48.
- Nurdin, M., Prabowo, O., Arham, Z., Wibowo, D., Maulidiyah, M., Saad, S., & Umar, A. (2019). Highly sensitive fipronil pesticide detection on ilmenite (FeO.TiO₂)-carbon paste composite electrode. *Surfaces and Interfaces*, 16, 108-113.
- Nuri, O. S., Mehdilo, A., & Irannajad, M. (2014). Influence of microwave irradiation on ilmenite surface properties. *Applied Surface Science*, 311, 27-32.
- Omprakash, S., Naveen, S., & Ravishankar, H. (2018). Titanium dioxide and Zinc oxide as a Dielectric Material for Application in TFT's. *Materials today: Proceedings*, 5, 10833-10838.
- Pan, Y., Liu, X., Zhang, W., Liu, Z., Zheng, G., Shao, B., . . . Chen, M. (2020). Advances in photocatalysis based on fullerene C₆₀ and its derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265.
- Pardo Duarte, F. (2015). *Caracterización fotoelectroquímica de películas delgadas de N-TiO₂/OGr soportadas en mallas de acero inoxidable AISI 304 en soluciones acuosas del glicerol.* Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Qiao, L., Xie, F., Xie, M., Gong, C., Wang, W., & Gao, J. (2016). Characterization and photoelectrochemical performance of Zn-doped TiO₂ films by sol-gel method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 26, 2109-2116.
- Rueda, J., Levchuk, I., Fernandez, P., & Sillanpaa, M. (2020). A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction. *Cleaner Production*, 258.
- Salimkhani, H., Alanagh, M., Aghajani, H., & Bostanabad, O. (2015). Study on the Magnetic and Microwave Properties of Electrophoretically Deposited Nano-Fe₃O₄ on Carbon Fiber. *Procedia Materials Science*, 11, 231-237.
- Sampaio, M., Silva, C., Marques, R., Silva, A., & Faria, J. (2011). Carbon nanotube-TiO₂ thin films for photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 161, 91-96.
- Sato, N., Kawachi, M., Noto, K., Yoshimoto, N., & Yoshizawa, M. (2001). Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films. *Physica C*, 357-360, 1019-1022.

- Shakir , S., Rehman, H., Zahid, R., Iwamoto, M., & Periasamy, V. (2020). Multistep electrophoretic deposition of TiO₂ film and its surface modification for dye sensitized solar cells. *Journal of alloys and compounds*, 837.
- Tao , T., Glushenkov , A., Liu, H., Liu, Z., Dai, X., Chen, H., . . . Chen, Y. (2011). Ilmenite FeTiO₃ Nanoflowers and Their Pseudocapacitance. *The journal of physical chemistry*, 115, 17297-17302.
- Tao, T., Glushenkov, A., Rahman, M., & Chen, Y. (2013). Electrochemical reactivity of ilmenite FeTiO₃, its nanostructures and oxide-carbon nanocomposites with lithium. *Electrochimica Acta*, 108, 127-134.
- Van der Biest, O., & Vandeperre, L. (1999). Electrophoretic deposition of materials. *Annu. Rev. Mater. Sci*, 29, 237-252.
- Vázquez G, J. (2007). *Empleo de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para la caracterización de biomateriales* . Valencia: Universidad politecnica de Valencia.
- Waldner, G., & Krýsa, J. (2005). Photocurrents and degradation rates on particulate TiO₂ layers effect of layer thickness, concentration of oxidizable substance and illumination direction. *Electrochimica Acta*, 4498-4504.
- Wang, J., Wang, B., Wu, T., Tsai, J., & Meen, T. (2018). Preparation of TiO₂/Single Layer Grapgene Composite Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *International conference on advanced macnufacturing* . Taiwan.
- Wei, Y., Kesyin , F., & Guang-Way , J. (1994). Monitoring the chemical polymerization of aniline by open-circuit-potential measurements. *POLYMER*, 35(16), 3572-3574.
- Wheeler, G. P., & Choi, K. S. (2017). Photoelectrochemical Properties and Stability of Nanoporous p-Type LaFeO₃ Photoelectrodes Prepared by Electrodeposition. *ACS Energy letter*, 2, 2378-2382.
- Wilson, N., Muscat, J., Ngoepe, P., & Harrison, N. (2005). Structure and properties of ilmenite from first principles. *Physical Review*, 1-9.
- Xuyang, L., Meilong, H., Chenguang, B., & Xuwei, L. (2017). Effect of Electrical Conductivity and Porosity of Cathode on Electro-Deoxidation Process of Ilmenite Concentrate. *Rare Metal Materials and Engineering*, 46(5), 1176-1182.
- Zhang, S., & Nicol, N. (2009). *An Electrochemical Study of the Reduction and Dissolution of Ilmenite in Sulfuric Acid Solution*.
- Zhao, D., Song, P., Yang, Y., Li, Y., Ma, F., & Medi Saputra, R. (2020). Enhanced photoelectric and photocatalysis performances of quinacridone. *Solar Energy*, 201.
- Zong, X., Thaweesak, S., Xu, H., Xing, Z., Zou, J., Lu, G., & Wang, L. (2013). A scalable colloidal approach to prepare hematite films for efficient solar water splitting. *Phys.Chem*.

Zouzelka, R., Remzova, M., Brabec, L., & Rathousky, J. (2018). Photocatalytic performance of porous TiO₂ layers prepared by quantitative electrophoretic deposition from organic solvents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 70-78.

Apéndice

Apéndice A

Ilmenita (FeTiO₃)

La ilmenita es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre (Chen et al, 2012) (Dai et al, 1999), se encuentra presente en depósitos masivos de minerales primarios y secundarios como arenas negras y también en rocas metamórficas y plutónicas. A su vez, se considera fuente principal para la producción de óxido de titanio (Nuri et al, 2014) (Carp et al, 2004). Es ampliamente usada como material ferromagnético en la espintrónica, circuitos integrados de alta temperatura, dispositivos electrónicos de alta potencia, y como catalizadores en los procesos de degradación (Chen Y. H., 2011, p.136). Gracias a que su ancho de banda está en

el rango de 2,5-2,9 eV, la ilmenita ha demostrado ser un semiconductor que tiene gran potencial en la oxidación y reducción de contaminante orgánicos (Gu et al 2017) (Wilson et al, 2005).

Estructura cristalina: Presenta cristalografía Hexagonal-*R*: romboédrico de grupo espacial $R\bar{3}$, y su estructura es un derivado del corindón o la hematita.

Composición química: Fe=36,8%; Ti=31,6%; O=31,6%. La relación Fe/Ti varía ampliamente por la introducción de óxido férrico. El exceso de óxido férrico puede ser debido en gran parte a pequeñas inclusiones de hematita. (Hurlbut, 1959).

Hematita (Fe₂O₃)

Presenta cristalografía Hexagonal-*R*: Escalenoédrico, su composición es: óxido férrico Fe=70%; O=30%, puede contener titanio y magnesio, pasando a ilmenita. (Hurlbut, 1959).

Magnetita (Fe₃O₄)

Presenta cristalografía Cúbica: Hexaquisoctaédrico, generalmente en cristales de hábito octaédrico, su composición es : Fe= 72,4%; O=27,6%, la composición generalmente corresponde a la que indica fórmula, pero algunos análisis dan un porcentaje bajo de magnesio y manganeso (Hurlbut, 1959).

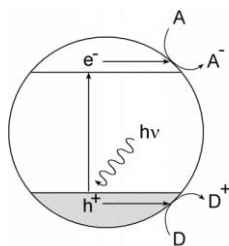
Fotoelectroquímica

La fotoelectroquímica consiste en la excitación externa de un material semiconductor con un haz de luz, cuando la energía del haz de luz es superior al ancho de banda prohibida del semiconductor se produce un par electrón-hueco, dejando un hueco positivo en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción. El hueco de la banda de valencia al ser oxidante

reacciona con especie donadoras de electrones (reductores), mientras que el electrón de la banda de conducción al ser un reductor reacciona con especiesceptoras de electrones (oxidantes), lo cual conlleva a dos reacciones simultáneas, oxidación mediada por los huecos y una reducción debida a los electrones (Monllor Satoca, 2010).

Figura 1.

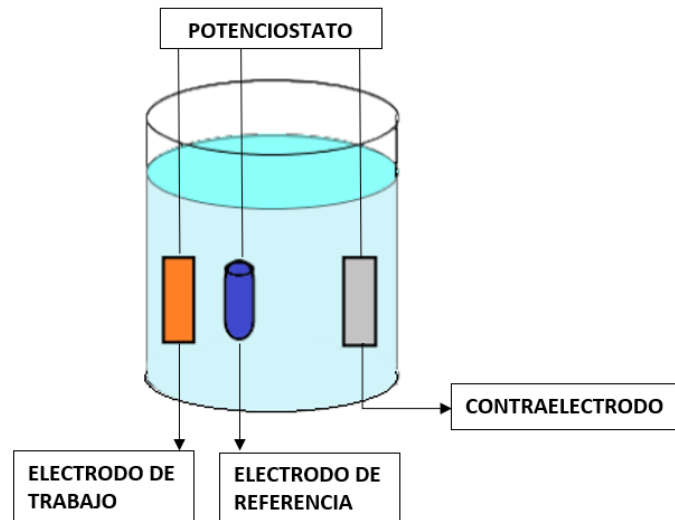
Esquema de los procesos fotoinducidos sobre un material semiconductor



Nota: Tomado de MonllorSatoca,2010.

Para llevar a cabo un proceso fotoelectroquímico es necesario construir una celda fotoelectroquímica, la cual está formada principalmente por tres electrodos: El primero es el electrodo de trabajo en el cual ocurren las reacciones de interés, luego está el electrodo de referencia que se caracteriza por tener un potencial estable frente al que se mide el potencial del electrodo de trabajo y finalmente el contraelectrodo, que se encarga de cerrar el circuito permitiendo el flujo de corriente a través del electrodo de trabajo y soportando procesos de oxidación o reducción de las especies electroactivas; dichos electrodos se encuentran inmersos en un electrolito (disolución de un compuesto fácilmente ionizable). Adicionalmente, la celda consta de una ventana ópticamente transparente a través de la cual se hace incidir un haz de iluminación sobre el electrodo de trabajo (Diaz García, 2017).

Figura 2.

Celda fotoelectroquímica

Nota: Adaptado de Duarte, 2015.

Deposición electroforética.

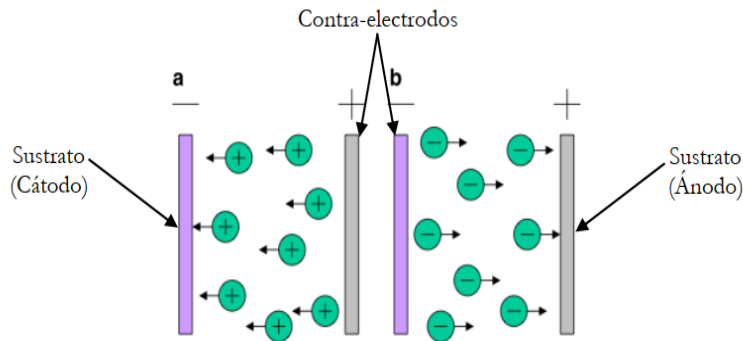
La deposición electroforética (EPD, Electrophoretic deposition) es un método electroquímico utilizado para el procesamiento de materiales en la producción de estructuras a partir de partículas de tamaño micrométrico o nanométrico. Para realizar eficientemente este método de deposición, es importante producir una suspensión estable que contiene partículas cargadas libres para moverse cuando se aplica un campo eléctrico y se lleva a cabo en una celda que contiene dos electrodos.

En este proceso las partículas sólidas dispersas migran hacia la superficie de un electrodo debido a la acción de un campo eléctrico (electroforesis), posteriormente las partículas se acumulan formando una capa densa y homogénea (deposición) (Corni et al, 2008). Después de la deposición, una etapa de tratamiento térmico se necesita para remover las especies volátiles de la

capa, densificar aún más el depósito, para eliminar la porosidad y así mejorar sus propiedades mecánicas (Dhiflaoui et al, 2017).

Es importante mencionar que existen dos tipos de deposición electroforética dependiendo del electrodo en el cual se haga la deposición. Si las partículas se encuentran cargadas positivamente la deposición se llevará en el cátodo (electrodo negativo), este proceso es llamado deposición electroforética catódica. Por el contrario, si las partículas se encuentran cargadas negativamente, se depositarán sobre el ánodo (electrodo positivo), este proceso se le conoce como deposición electroforética anódica (Arango, 2013), como se puede observar en la figura 3.

Figura 3.

Deposición electroforética: a) Catódica. b) Anódica

Nota: Tomado de Besra et al, 2007.

Para lograr una deposición exitosa es necesario optimizar parámetros de la suspensión, dentro de los cuales se encuentran: tamaño de partícula, potencial Z de las partículas, conductividad y estabilidad de la suspensión.

El tamaño de partícula es una de las variables más importantes a la hora de llevar a cabo la deposición electroforética ya que partículas de gran tamaño tienden a sedimentarse por efecto de la gravedad y esto implica que no se pueda realizar una deposición uniforme. De lo anterior, lo que se busca es que la movilidad de las partículas debido a la acción del campo eléctrico sea mayor que la movilidad de las partículas bajo la acción de la gravedad (Besra et al, 2007) (Zouzelka et al, 2018).

Aunque es difícil establecer un tamaño de partícula específico y general para todos los casos, se ha encontrado que el tamaño de partícula óptimo para la deposición electroforética está normalmente en el rango de 1-20 μm (Heavens, 1990).

Un estudio realizado por Ferrari y Moreno en el cual analizaban el efecto de la conductividad en un proceso de deposición electroforética estableció que, si la conductividad de la suspensión es alta, el movimiento de las partículas es muy lento, y si la conductividad de la

suspensión es baja, las partículas se cargan eléctricamente y se pierde la estabilidad. Además, ellos observaron que la conductividad incrementaba linealmente con la temperatura y una pequeña variación en la concentración del dispersante. Sin embargo, no todos los valores de conductividad fueron útiles para la formación del depósito. Esto les permitió establecer un rango de conductividad óptimo para llevar a cabo el proceso EPD, valores por fuera de este rango no son adecuados para un proceso EPD ya que no se forman depósitos. Es importante resaltar que no existe un rango fijo para cualquier sistema, ya que este estará en función del material a depositar, la temperatura, el dispersante y su concentración (Ferrari et al, 1996).

Otro de los parámetros importantes en el proceso EPD es el potencial Z de las partículas que puede ser controlado por el pH o por la adsorción específica del electrolito; este parámetro determina la dirección y la velocidad de migración de las partículas durante la deposición, influye en la densidad aparente de la capa depositada y con lleva a la estabilización de la suspensión a través de la interacción de repulsión entre las partículas (Zouzelka et al, 2018). Una suspensión estable no muestra tendencia a flocularse y tiene una sedimentación lenta, adhiriéndose fuertemente al depósito. Por esta razón otros factores influyentes en la estabilidad de la suspensión son la velocidad de sedimentación y la tendencia que presenta la suspensión a flocularse. Si la suspensión es demasiado estable, las fuerzas de repulsión entre las partículas no serán superadas por el campo eléctrico, y no se producirá la deposición (Heavens, 1990).

Adicionalmente, existen variables del proceso tales como temperatura, voltaje aplicado, tiempo de deposición, entre otras, que se deben tener en cuenta a la hora de llevar a cabo la experimentación.

Dr. Blade.

En esta técnica de deposición la suspensión con el precursor es fijada en la base del sustrato y una cuchilla fina es usada para esparcir la película sobre la superficie manualmente. Esta técnica se puede aplicar directamente sobre diferentes tipos de sustratos, como el vidrio, polímeros de peso ligero, acero inoxidable y cerámicos (Karbassi et al, 2020). Previo al proceso, el sustrato es sometido a una etapa de precalentamiento, ya que la temperatura del sustrato es un factor importante para la formación de una película de alta calidad, si la temperatura del sustrato está por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente, el tiempo de secado de la película sería demasiado largo resultando una película áspera y discontinua. Finalmente, el grosor de la película fabricada puede ser controlado por variables como: el espacio entre la cuchilla y el sustrato, la velocidad de perfilado y la concentración del precursor (Li et al, 2017) (Basak et al, 2018).

Electrodos de pasta de carbono.

Los electrodos de pasta de carbono (CPE, Carbon paste electrode) tienen tres componentes principales, polvo de grafito, mineral pulverizado y un aglomerante. Este aglomerante puede ser de tipo conductor o no conductor, la diferencia está en el lugar donde se llevarán a cabo las reacciones electroquímicas, es decir, para un CPE con aglomerante no conductor las reacciones electroquímicas tomarán lugar solamente en la interfase electrodo/electrolito, ya que generalmente son compuestos de naturaleza hidrofóbica, como, por ejemplo, los aceites minerales o aceites orgánicos. Por el contrario, para un CPE con aglomerante conductor las reacciones electroquímicas toman lugar al interior del electrodo. En este caso, el material electroactivo y las partículas de grafito pueden considerarse electroquímicamente activos y pueden ocurrir acoplamientos galvánicos. Es por esto que los CPE con aglomerante no conductor han mostrado gran importancia en el estudio de minerales (Ahlberg et al, 1993) (Ahlberg et al, 1994) (Nava et al, 2005).

Capacitancia de carga espacial (C_{sc}):

La ecuación 1 y 2 corresponde a la relación entre capacitancia de carga espacial (C_{sc}) y el potencial de banda plana E_{fb} , y portadores de carga N_d , correspondiente a semiconductores tipo n y p respectivamente. (Díaz García, 2017)

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_d} \cdot \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_d} \cdot \left(-E + E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2)$$

Donde:

e: carga elemental.

ϵ : constante dieléctrica del material en cuestión.

ϵ_0 : permitividad del vacío.

A: área del electrodo.

E: potencial aplicado.

k: constante de Boltzman.

T: valor de la temperatura absoluta.