

**SÍNTESIS DE TITANATOS DE HIERRO ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) POR EL MÉTODO SOL-GEL
Y SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE CIANURO**

**JULIANA CÁCERES JARAMILLO
NATHALIA KARINA CORREA GALINDO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**SÍNTESIS DE TITANATOS DE HIERRO ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) POR EL MÉTODO SOL-GEL
Y SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE CIANURO**

**JULIANA CÁCERES JARAMILLO
NATHALIA KARINA CORREA GALINDO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de
Ingeniera Química**

DIRECTOR:

**JULIO ANDRES PEDRAZA AVELLA
Doctor en Química**

CODIRECTOR:

**DIANA MARCELA CAÑAS MARTÍNEZ
Ingeniera Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

Primeramente, dedico este logro a Dios por darme la fuerza y valor de seguir adelante ante todas las adversidades y no permitir que desfalleciera, pienso que nada pasa sin su consentimiento.

A mi madre, mi mayor bendición y razón de ser. Quien nunca me ha abandonado y siempre ha estado presente en mi vida apoyándome en todo, motivándome a ser cada día una mejor persona y cumplir cada uno de mis propósitos. Por ser una mujer y una madre ejemplar llena de valores y virtudes.

A mi padre, por todo su amor, entusiasmo, confianza y por su apoyo incondicional para formarme profesionalmente.

A toda mi familia quienes de una u otra manera me han acompañado, brindándome todo su cariño y apoyo.

Finalmente, a mis amigos, esa familia que pude escoger y por quienes puedo decir que tengo los mejores amigos, gracias por acompañarme en esta etapa de mi vida, quienes siempre estuvieron en todo momento apoyándome, mil gracias.

Juliana.

Dedicado al Padre Celestial y a la Santísima Virgen, por su infinito amor y bendiciones en cada paso de mi vida.

A mis padres y mi hermano, mi mayor ejemplo de fuerza y perseverancia. Gracias por su amor y apoyo incondicional en este y en todos los proyectos de mi vida.

A Andrés Gómez por su amor, su apoyo y acertadas palabras.

Y a mis amigos, por los bellos momentos compartidos y su apoyo en las etapas más difíciles.

Nathalia

AGRADECIMIENTOS

Presentamos nuestros más sinceros agradecimientos:

Al profesor Julio Andrés Pedraza por brindarnos la oportunidad de ser parte de su grupo de trabajo y depositar su confianza en nosotras, por la comprensión y apoyo en todo momento, además por su valiosa orientación en el desarrollo del presente trabajo.

A nuestra codirectora, la Ing. Diana Marcela Cañas Martínez, por su orientación y excelente disposición para guiarnos y acompañarnos durante el tiempo de realización de este proyecto. Además, por brindarnos su familiaridad, amistad y en especial por la paciencia y confianza depositada en nosotras. Para ella nuestro respeto y gratitud.

A los integrantes del grupo de investigación GIMBA que nos orientaron a lo largo del desarrollo experimental, en especial al Ing. Jorge Alberto Albarracín Arias, por brindarnos ayuda de manera altruista.

A la Mg..María Isabel Carreño del grupo CICAT, por su disposición y colaboración en todo momento.

De manera especial al Laboratorio de Rayos-X, al Profesor José Antonio Henao Martínez, John D. Bonilla Jaimes y el grupo de trabajo por su amable orientación, disposición e importante ayuda en la toma de datos y análisis en la caracterización de las muestras.

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatigará, en especial al profesor Carlos Alberto Ríos por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos.

Al centro integrado de laboratorios de Ingeniería Química, Mg. Joaquín Orozco y al técnico Guillermo Aceros

Al profesor Gilles Henri Gauthier, por permitirnos hacer uso del software Crystallographica Search-Match, para realizar el análisis de XRD de las muestras.

A la escuela de Ingeniería Química y su grupo docente, a quienes debemos y agradecemos la orientación y formación como profesionales.

A todos nuestros amigos y compañeros por siempre estar presentes y acompañarnos en todo momento, por apoyarnos, ayudarnos y darnos palabras de aliento en las adversidades.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	19
1.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	19
1.1.1. Oxidación de cianuro..	20
1.2. SEMICONDUCTORES	21
1.2.1. Pseudobrookita..	22
1.2.2. Ilmenita..	22
1.2.3. Pseudorutilo.	22
1.3. MÉTODO SOL-GEL.....	23
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	25
2.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
2.2. SÍNTESIS DE LOS TITANATOS DE HIERRO.....	26
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS SINTÉTICOS	28
2.3.1. Difracción de rayos X (XRD) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	28
2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..	28
2.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	29
2.4.1. Oxidación de cianuro bajo radiación UV..	29
2.4.2. Oxidación de cianuro bajo radiación visible.	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1. PRUEBAS PRELIMINARES	30
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS SINTÉTICOS	31
3.2.1. Difracción de rayos X y Calorimetría diferencial de barrido.	31
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido.	36
3.3. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	41

3.3.1. Eficiencia de degradación de cianuro bajo radiación UV.	42
3.3.2 Eficiencia de degradación de cianuro bajo radiación visible.	43
4. CONCLUSIONES	45
5. RECOMENDACIONES.....	47
CITAS BIBLIOGRAFICAS.....	48
BIBLIOGRAFÍA.....	52
ANEXOS.....	58

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso de la fotocatalisis heterogénea en un semiconductor.	20
Figura 2. Descripción general de etapas de la investigación.	25
Figura 3. Síntesis de los titanatos de hierro por la ruta EB-NA.....	27
Figura 4. Síntesis de los titanatos de hierro por las rutas que emplean agente reductor: I. Hidracina, II. hidroxilamina.....	27
Figura 5. Comparación de los patrones XRD de las muestras preparadas por la ruta EB-NA variando: I. Temperatura de calcinación (Tc), II. Temperatura de síntesis (Ts), III. Tipo de vertido (V), IV. Relación molar Fe/Ti (RM).....	31
Figura 6. Comparación de las curvas de DSC en atmósfera de aire y nitrógeno para la muestra preparada por la ruta EB-NA.....	33
Figura 7. Patrones XRD de las muestras preparadas por la ruta NA-Hd-EB en diferente atmósfera de calcinación. RM:1, V: rápido, Ts: 25°C, Tc:800°C.....	34
Figura 8. Patrones XRD de las muestras preparadas por la ruta EB-NA-HxE a diferentes temperaturas de síntesis. RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C.	35
Figura 9. Patrones XRD de las muestras preparadas por diferentes rutas que emplean hidroxilamina. RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C.	36
Figura 10. Micrografías de la ruta de síntesis EB-NA con Tc: 800°C a escala de a) 400 y b) 10 µm.....	37
Figura 11. Micrografías de las rutas de síntesis a) EB NA a Tc: 800°C a escala de 1 µm, b) [NA Hd] EB a escala de 500 nm.	39
Figura 12. Micrografías de la ruta de síntesis EB NA a Tc: a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C.....	39
Figura 13. Micrografías de las rutas de síntesis a) EB NA con Tc: 700°C, b) [EB HxE]-NA y c) [NA-HD]-EB.	40
Figura 14. Espectros de EDS de la ruta EB-NA con Tc: 800°C.	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Información general de los precursores usados	26
Tabla 2. Promedio y desviación estándar del tamaño de partícula de los polvos sintéticos.....	38

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Preparación de las soluciones estándar y titulación del cianuro en la degradación fotocatalítica.	58
Anexo B. Migcrografías de los polvos sintéticos a 400, 10 y 1 μm	62
Anexo C. Esquema de reactor empleado para evaluación fotocatalítica bajo radiación de UV	65

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS DE TITANATOS DE HIERRO ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) POR EL MÉTODO SOL GEL Y SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE CIANURO *

AUTORES: JULIANA CÁCERES JARAMILLO Y NATHALIA KARINA CORREA GALINDO**

PALABRAS CLAVE: Pseudobrookita, ilmenita, pseudorutilo, ruta de síntesis oxidación fotocatalítica, cianuro.

DESCRIPCIÓN

La pseudobrookita, ilmenita y pseudorutilo, son materiales compuestos por óxidos de hierro y de titanio, que en los últimos años han sido foco de estudio debido a sus potenciales aplicaciones como fotocatalizadores por presentar anchos de banda prohibida que podrían permitir su activación bajo luz visible. En el presente trabajo se estableció un protocolo para la síntesis por el método sol-gel de pseudobrookita, ilmenita y pseudorutilo por tres rutas diferentes, empleado nitrato de hierro nohidratado y butóxido de titanio como precursores y etanol como solvente. Además de los principales precursores, también fueron usados agentes reductores hidracina y hidroxilamina con el fin de obtener ilmenita (titanato de hierro ferroso). Una vez sintetizado el sol, luego de 15 días de envejecimiento, fue secado por 24 horas a una temperatura de 70°C, macerado, calcinado a diferentes temperaturas (500, 600, 700 y 800°C) según la ruta de síntesis empleada, y finalmente macerados nuevamente para obtener polvos finos del material sintético. Las fases presentes en las muestras fueron identificadas mediante Difracción de rayos X, el efecto de la temperatura y la atmósfera de calcinación fue determinado por Calorimetría Diferencial de Barrido, la morfología y tamaño de grano promedio fueron analizados por Microscopía Electrónica de Barrido. La actividad fotocatalítica de las muestras fue evaluada en oxidación de cianuro en soluciones acuosas sintéticas bajo radiación UV y visible. Los resultados obtenidos muestran que la mejor ruta de síntesis es aquella en la que no intervienen agentes reductores, y además que variables como la temperatura de calcinación y relación molar pueden ser determinantes para obtener fases con alta pureza de pseudobrookita, ilmenita o pseudorutilo. En la actividad fotocatalítica se destaca la importancia de la pureza de los titanatos de hierro en conjunto o por separado y la distribución del tamaño de partícula.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Director: Ing. Diana Marcela Cañas Martínez.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF IRON TITANATES ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) BY THE SOL-GEL METHOD AND THEIR PHOTOCATALYTIC EVALUATION IN THE DEGRADATION OF CYANIDE.*

AUTHORS: JULIANA CÁCERES JARAMILLO Y NATHALIA KARINA CORREA GALINDO**

KEYWORDS: Pseudobrookite; Ilmenite; Pseudorutile; Synthesis route; Photocatalytic oxidation; Cyanide.

DESCRIPTION

Pseudobrookite, ilmenite and pseudorutile, are materials composed by iron and titanium oxides, which in the last years have been focus of study due to their potential application as photocatalysts considering that their band-gap may allow their activation under visible light. In this work, a protocol for the synthesis by the sol-gel method of pseudobrookite, ilmenite and pseudorutile was established using three different routes with iron (III) nitrate nonahydrate and titanium butoxide as precursors and ethanol as solvent. Besides the precursors, hydrazine and hydroxylamine were also used as reducing agents aiming to obtain ilmenite (a ferrous iron titanate). Once each sol was prepared and after 15 days of aging, it was dried for 24 hours at 70°C, macerated, calcined at different temperatures (500, 600, 700 and 800°C) according to the synthesis route used and then macerated again. The phases formed were identified by X-ray Diffraction; the effect of the calcination temperature and atmosphere was determined by Differential Scanning Calorimetry; the morphology and average particle size were analyzed by Scanning Electron Microscopy. The photocatalytic activity of the samples was evaluated in the oxidation of cyanide in synthetic aqueous solutions under UV and visible radiation. The results obtained show that the best synthesis routes are those in which no reducing agent is included. It was also shown that calcination temperature and molar ratio are important variables that determine the phase obtained and its purity. The photocatalytic performance is mainly governed by the purity of the iron titanates among with the particle size.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D. Julio Andrés Pedraza-Avella. Co-Director: Ing. Diana Marcela Cañas-Martínez.

INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea representa una alternativa de gran interés a los procesos convencionales de descontaminación de efluentes, al ser un proceso que facilita la degradación de contaminantes mediante la oxidación o la reducción de los mismos, empleando fotocatalizadores que puedan ser activos bajo radiación de luz visible o ultravioleta (UV). En los últimos años ha aumentado significativamente el interés en el tratamiento de efluentes acuosos, especialmente aquellos provenientes de las industrias y del sector minero, que presentan altos contenidos de compuestos tóxicos como el cianuro (CN^-) y metales pesados como el mercurio (Hg), razón por la cual se ha incrementado el número de investigaciones dedicadas a la obtención de mejores y más eficientes fotocatalizadores.

El semiconductor más estudiado y empleado en la fotocatalisis es el dióxido de titanio (TiO_2) por presentar un alto desempeño en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos; sin embargo, una limitante para su uso como fotocatalizador es que, debido a su ancho de banda, únicamente puede ser activado bajo radiación UV, lo que ha hecho necesaria la búsqueda de rutas que permitan su activación bajo luz visible. Entre dichas técnicas se encuentra el dopaje con metales nobles, aniones y metales de transición, uno de ellos y de gran importancia es el hierro (Fe). Estudios realizados en los últimos años han demostrado que incorporar átomos de hierro en el TiO_2 disminuye el ancho de banda, permitiendo que éste sea fotoactivo bajo luz visible [1-5].

Los titanatos de hierro, de fórmula molecular general $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, generan un gran interés como posibles semiconductores altamente eficientes en la fotocatalisis heterogénea, debido a que la presencia de iones de titanio y de hierro en su estructura puede permitir su activación bajo fotones de luz visible, además de

mejorar su eficiencia en la degradación de contaminantes, en comparación con los óxidos de hierro y óxidos de titanio puros y por separado. Dentro de los titanatos de hierro que más se destacan se encuentran la ilmenita (FeTiO_3) y la pseudobrookita férrica (Fe_2TiO_5), las cuales han sido foco de algunas investigaciones debido a sus propiedades estructurales y su amplia aplicabilidad. Sin embargo, el pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), es un tercer titanato de hierro que ha recibido poca atención a pesar de su posible potencial.

El método sol-gel ha sido ampliamente usado en la síntesis de TiO_2 , tanto puro como dopado con hierro, así como para la síntesis de una gran variedad de semiconductores. En comparación con otros métodos convencionales empleados para la síntesis de materiales, la técnica sol-gel permite obtener un alto grado de pureza en la composición química, así como mejorar las características en cuanto a estructura y homogeneidad. También es una técnica que no requiere de altas temperaturas durante el proceso de síntesis, lo que conlleva a un ahorro de energía y una consecuente disminución de costos, pérdidas por evaporación y contaminación del aire.

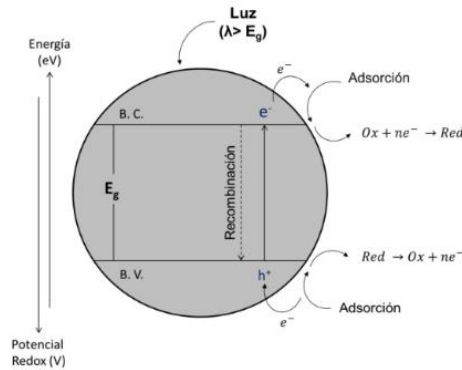
En el presente trabajo se evaluaron diversas rutas de síntesis por el método sol-gel para la obtención de ilmenita, pseudobrookita y pseudorutilo. Se realizó su respectiva caracterización mediante Difracción de Rayos X (XRD, X-ray Diffraction), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) y se evaluó su actividad fotocatalítica en la oxidación de cianuro (CN^-) presente en soluciones acuosas sintéticas, empleando lámparas de radiación UV y visible.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Entre los procesos de oxidación avanzada se destaca la fotocatalisis heterogénea como una tecnología eficiente y no selectiva en la degradación, a condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente, de moléculas complejas estables químicamente y no biodegradables como hidrocarburos halogenados, compuestos aromáticos, compuestos orgánicos volátiles y contaminantes inorgánicos, entre otros, disueltos en aguas residuales. Dicha técnica consiste en la activación de un semiconductor a través de la absorción de energía radiante (UV o visible), la cual debe ser mayor a la brecha energética o banda prohibida (E_g) del material, con el fin de promover la transferencia de electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando pares electrón-hueco (e^-/h^+) en el seno del fotocatalizador. Una vez activo el semiconductor, en su superficie se producen las reacciones de óxido-reducción entre los pares e^-/h^+ y las especies adsorbidas. Dichas reacciones también conducen a la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet), especies con alto potencial oxidante, y a la posible producción de hidrógeno debido al consumo de los electrones excitados por las moléculas de agua (reducción de H_2O), el proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 1.

Figura 1. Proceso de la fotocatalisis heterogénea en un semiconductor.



Fuente. Cañas-Martínez, 2015 [6]

1.1.1. Oxidación de cianuro. El cianuro (CN^-) es una molécula compleja altamente tóxica y contaminante, compuesta por carbono (C) y nitrógeno (N) unidos por un enlace triple, puede reaccionar con facilidad con metales pesados, y es empleado comúnmente en la explotación de minerales preciosos. En la extracción del oro, una de las técnicas más empleadas es la cianuración; la cual requiere emplear concentraciones entre 300-500 mg/L de cianuro (dependiendo de la calidad del mineral), reportando eficiencias de extracción del oro entre 50 y 75%, por lo que en algunos casos se requiere el uso de cianuro en exceso [7]. Al no llevarse a cabo la descontaminación de los efluentes mineros en su totalidad, con el paso del tiempo se genera una alta contaminación causada tanto por las liberaciones involuntarias como por las malas prácticas en la manipulación del cianuro.

La degradación del CN^- empleando procesos fotocatalíticos es una opción favorable, dado que en la aplicación de esta técnica se puede lograr la oxidación completa de la molécula hasta obtener dióxido de carbono y nitratos (NO_3^-), además de que en el proceso no se producen intermediarios tóxicos, como es el caso del cloruro de cianógeno, compuesto obtenido al emplear el método tradicional en el tratamiento del cianuro: la cloración alcalina.

1.2. SEMICONDUCTORES

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material de importancia tecnológica ampliamente estudiado hasta la actualidad, específicamente en su empleo como semiconductor debido a su alto desempeño en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos y a sus propiedades de estabilidad química, baja toxicidad, alta disponibilidad, bajo costo, entre otras. El ancho de banda prohibida del TiO_2 está entre 3.0 y 3.2 eV aproximadamente, siendo una de las principales desventajas en su aplicación como fotocatalizador, ya que su activación se limita a la radiación ultravioleta, haciendo que únicamente pueda aprovechar cerca del 4% de la radiación solar. Dicha situación ha hecho necesaria la búsqueda de rutas alternas que permitan su empleo en el espectro visible; una de ellas, el dopaje del TiO_2 con metales nobles, aniones y metales de transición, entre los que se destaca el hierro; pues la incorporación de átomos de hierro a la estructura de dicho material disminuye su ancho de banda permitiendo su activación en el espectro visible, escenario que ha sido reportado en estudios ya realizados.

En la búsqueda de nuevos semiconductores que presenten estabilidad química, eficiencia similar o mejor a la del TiO_2 y sean fotoactivos bajo luz visible, se han encontrado como opción los titanatos de hierro ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$), materiales compuestos por óxidos de hierro y titanio que presentan características magnéticas, eléctricas, ópticas y catalíticas mejoradas en comparación con los óxidos puros de hierro y titanio por separado, permitiendo su aplicación como materiales cerámicos, ferromagnéticos, semiconductores, entre otros.

Entre los titanatos de hierro se incluyen una serie de materiales que presentan diferentes composiciones como la arizonita ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), landauita (Fe_2TiO_7) pseudobrookita ferrosa (FeTi_2O_5), ulvospinel-magnetita ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$), entre otros, destacándose la ilmenita (FeTiO_3) y la pseudobrookita (Fe_2TiO_5), que se han convertido en un importante foco de estudio en los últimos años. Adicionalmente se

encuentra el pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), un material intermedio entre la ilmenita y la pseudobrookita, que, si bien no ha sido ampliamente estudiado, podría presentar una interesante actividad fotocatalítica.

1.2.1. Pseudobrookita. La pseudobrookita es un material óxido que presenta una estructura ortorrómbica de fórmula molecular Fe_2TiO_5 conocida también como pseudobrookita férrica. El Fe_2TiO_5 es el material más conocido entre los titanatos de hierro y presenta un ancho de banda de 2.2 eV [8], ofreciendo así la posible ventaja de permitir el aprovechamiento de la luz solar, además presenta un mejoramiento en el mecanismo de la generación del par e^-/h^+ según publicaciones presentadas por AGAFONOV *et. al.* y TALEBI *et. al.* [9,10], por lo que se espera sea un semiconductor favorable en aplicaciones de fotocatálisis.

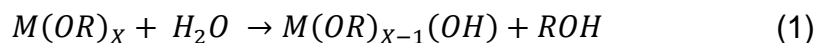
1.2.2. Ilmenita. La ilmenita es un semiconductor de fórmula química molecular FeTiO_3 con un gran campo de aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas como optoelectrónica, circuitos integrados, entre otros. Presenta una estructura cristalina romboédrica del grupo espacial R3, derivada de la estructura de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), y presenta un rango de banda prohibida entre 2.58 y 2.9 eV, lo cual le brinda capacidad de activación bajo luz visible [11-13].

1.2.3. Pseudorutilo. La oxidación de la ilmenita da lugar a la formación de la fase pseudorutilo, material de composición química $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ que presenta una estructura cristalina hexagonal. El pseudorutilo es una fase de transición entre la ilmenita y el rutilo (TiO_2), y cuando es sometida a calentamientos en temperaturas alrededor de los 700 y 800 °C, conduce la formación directa de las fases pseudobrookita y rutilo. El $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ es un material poco estudiado y caracterizado debido a su poca cristalinidad y la difícil formación de su fase pura [14-17].

1.3. MÉTODO SOL-GEL

El método sol-gel ha sido ampliamente utilizado en el estudio de materiales de alta tecnología (películas, fibras, recubrimientos, polvos, semiconductores, entre otros). El empleo de la ruta sol-gel ofrece ventajas como la obtención de materiales con estabilidad química y térmica que presenten un alto grado de pureza en su composición, la mejora de la microestructura y homogeneidad del material, además de la posibilidad de controlar superficies e interfaces en las etapas más tempranas del proceso y del ahorro energético al no requerir elevadas temperaturas en la etapa de producción, disminuyendo costos por pérdidas por evaporación y contaminación del aire. Cabe mencionar que las propiedades finales del material obtenido están íntimamente relacionadas con diversas variables que intervienen en el proceso de síntesis, como lo son el tipo y concentración de los precursores y de solvente, el orden y la forma de mezclado de precursores, cantidad de agua, pH, temperatura, presión, tiempo de envejecimiento, tratamientos térmicos posteriores, entre otros.

El método sol-gel se desarrolla a través de una ruta química en la que los precursores (sales metálicas inorgánicas y/o alcóxidos) disueltos en solvente, generalmente un alcohol, sufren una transformación de una suspensión coloidal (sol), a una fase líquida inmovilizada por una fase sólida (gel). Durante este proceso se llevan a cabo las reacciones químicas de hidrólisis y condensación. La primera comienza a partir de la adición de agua, hidrolizándose los precursores como se presenta en la Ecuación 1, donde M es un metal, R un grupo alquilo y X el estado de valencia del metal:



Ya en marcha la hidrólisis, se da lugar a la condensación de las especies parcialmente hidrolizadas. Durante de este proceso se liberan moléculas de agua o alcohol, dichas reacciones se representan de la siguiente manera:



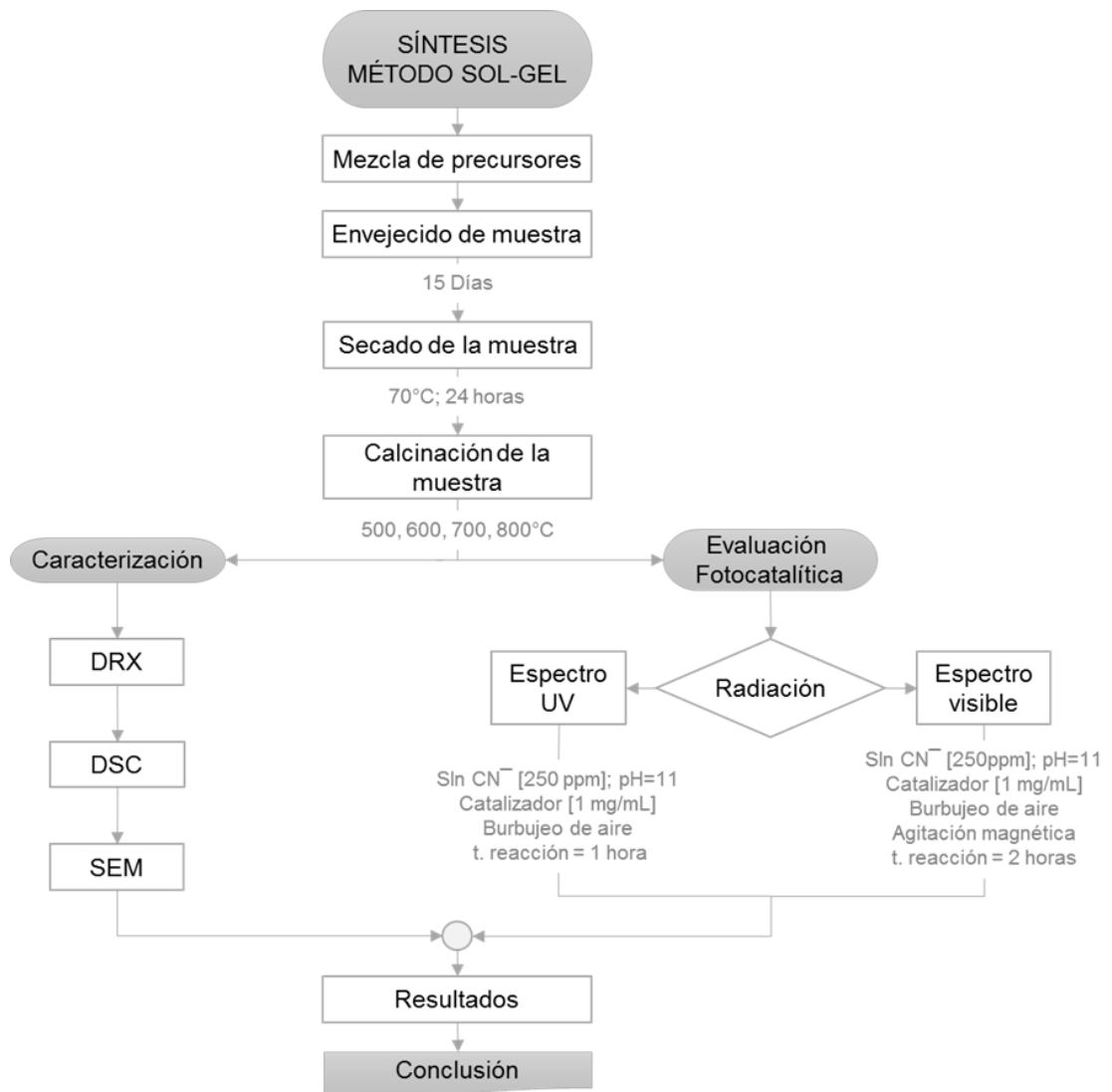
Las reacciones de hidrólisis y condensación continúan generándose en simultáneo. Terminado el proceso de síntesis se cumple un determinado tiempo de envejecimiento a condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, para finalmente pasar la muestra a través de un tratamiento térmico de secado y calcinado, logrando así el material de interés.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

2.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 2 se presenta un esquema general de los pasos seguidos durante el desarrollo de esta investigación.

Figura 2. Descripción general de etapas de la investigación.



2.2. SÍNTESIS DE LOS TITANATOS DE HIERRO

Los materiales fueron sintetizados por el método sol-gel empleando los siguientes precursores:

Tabla 1. Información general de los precursores usados

REACTIVOS	FÓRMULA	SIGL A	PM (g/mol)	PUREZ A (%)	MARCA
Nitrato de hierro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	N	404,00	98	Panreac
Hierro bisglicina quelato	$(\text{C}_4\text{H}_8\text{FeN}_2\text{O}_4)$	HBQ	203,85	-	Merck
Sulfato ferroso amónico	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SF	392,13		
Butóxido de titanio	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	B	340,20	97	Aldrich
Hidracina monohidratada	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hd	50,00	100	Merck
Clorhidrato de hidroxilamina	$\text{H}_3\text{NO} \cdot \text{HCl}$	Hx	69,45	99	Carlo Erba
Hidrosulfito de sodio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	D	174,11		
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	E	46,07	99.9	Merck
Agua destilada	H_2O	A	18,00	-	-

Para la síntesis de cada sol, se definieron rutas de síntesis, con el fin de facilitar el orden y desarrollo de la investigación. Dichas rutas se muestran esquemáticamente en las Figuras 3 y 4.

Figura 3. síntesis de los titanatos de hierro por la ruta EB-NA

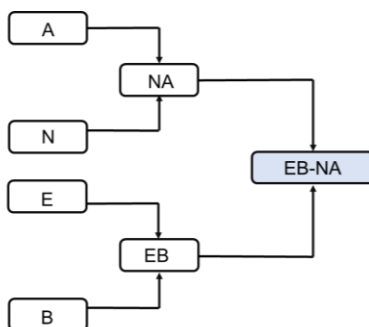
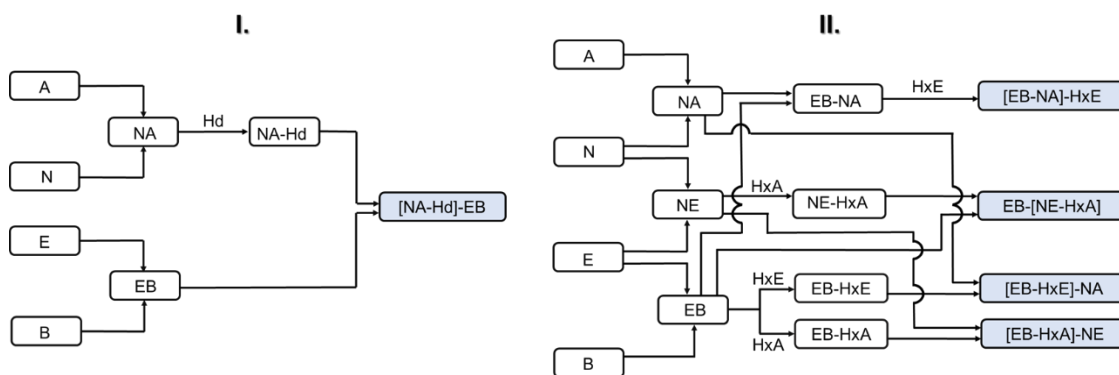


Figura 4. síntesis de los titanatos de hierro por las rutas que emplean agente reductor: I. Hidracina, II. hidroxilamina.



Los titanatos de hierro fueron preparados en balones de tres bocas de 100 mL a temperaturas de síntesis de $25 \text{ ó } 60 \pm 2^\circ\text{C}$, en agitación constante de 600 rpm, en atmósferas de aire o con burbujeo de nitrógeno para garantizar la ausencia de oxígeno.

En el proceso de preparación del sol se usó como solvente etanol en cantidad constante de 20 mL. Las soluciones precursoras de hierro y titanio fueron mezcladas por goteo o por vertido rápido, en relación molar Fe/Ti: 1 ó 2 (RM), el precursor de hierro fue diluido en agua (2,115 mL) o en etanol (5 mL), dependiendo de la ruta de síntesis. Para el caso del butóxido de titanio la solución fue preparada empleando el solvente etanol.

Con el fin de obtener ilmenita se usaron agentes reductores (hidracina, hidroxilamina y ditionito), para lograr la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} . Los agentes reductores fueron agregados en relación molar 1:2, 2:1 y 1:2 respectivamente, establecidas de acuerdo con la literatura [18-21]. El orden de adición de las soluciones fue evaluado con la finalidad de obtener una mezcla homogénea.

Una vez obtenidos los soles, se estableció un tiempo de envejecimiento de 15 días. Posteriormente el sol fue secado a 70°C durante 24 horas, los polvos fueron macerados en un mortero de ágata, calcinados a diferentes temperaturas ($500,600,700$ y 800°C) y macerados nuevamente con el fin de obtener polvos finos de titanatos de hierro.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS SINTÉTICOS

2.3.1. Difracción de rayos X (XRD) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Las fases presentes en las muestras se identificaron mediante XRD. Los patrones fueron tomados en un difractómetro de polvos BRUKER D8 ADVANCE con geometría DaVinci, aplicando un voltaje de 40 kV y una intensidad corriente de 40 mA, usando una radiación $\text{CuK}\alpha 1$ en un rango de medición de 2θ comprendido entre $3,5^{\circ}$ - $70,0^{\circ}$. La identificación de las fases obtenidas en los espectros se realizó empleando el software Crystallographica Search-Match versión 2,0,3,1.

Las transiciones de fases (cristalización, fusión, y/o cambios de fase sólido-sólido) fueron determinadas mediante análisis DSC realizados en un calorímetro TA INSTRUMENTS DSC Q10 V9.9, llevando a una temperatura de 440°C con rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, inyectando flujo de 50 mL/min de aire o de nitrógeno.

2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El análisis morfológico de las muestras se realizó a partir de las micrografías tomadas con un microscopio

electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM) de alta resolución, utilizando un detector LFD de electrones secundarios, un detector BSED de electrones retrodispersados para modo de bajo vacío y un detector EDAX APOLO X de resolución de 126.1 eV para el análisis de EDS.

2.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Durante las pruebas fotocatalíticas se empleó una concentración de catalizador de 1 mg/mL. La solución de trabajo consistió en una solución sintética de cianuro CN^- de 250 ppm realizada a partir de cianuro de sodio (NaCN) a un pH de 11 para evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN) (Anexo A).

2.4.1. Oxidación de cianuro bajo radiación UV. La oxidación fotocatalítica de cianuro bajo radiación UV se realizó en un reactor batch como el mostrado en el Anexo C empleando 15 mL de solución. La suspensión se mantuvo en oscuridad por 20 minutos para alcanzar el equilibrio adsorción/desorción. Posteriormente se encendió la lámpara Pen Ray UVP de Hg, dejando estabilizar por 10 minutos antes de iniciar los 60 minutos de reacción para cada muestra. La solución se mantuvo aireada durante todo el proceso.

2.4.2. Oxidación de cianuro bajo radiación visible. La oxidación fotocatalítica de cianuro bajo radiación visible se evaluó por duplicado en vasos de precipitado empleando 30 mL de solución. La suspensión se mantuvo en oscuridad por 20 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción. Posteriormente se encendieron las lámparas PHILIPS MHN-TD 150W/842, dejando estabilizar por 10 minutos antes de iniciar los 120 minutos de reacción de cada muestra. La solución se mantuvo aireada y con agitación magnética durante todo el proceso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Para establecer las rutas de síntesis de los titanatos de hierro, se realizaron pruebas preliminares a fin de seleccionar los precursores de hierro y los agentes reductores que se emplearían en la evaluación de las condiciones de síntesis.

En primer lugar, se evaluó el uso de hierro bisglicina quelato como precursor de hierro. En este precursor, el ión se encuentra en solución acuosa con estado de oxidación +2. Durante la síntesis del sol, no se presentaron situaciones a destacar, no obstante, en el proceso de secado se observó que el solvente no es completamente extraído de la muestra, incluso aumentando a 48 horas el tiempo de secado, y durante la calcinación el gel obtenido se expande a modo de espuma impidiendo la formación de polvos.

Como segunda opción para precursor de hierro +2 se usó el sulfato ferroso amónico (sal de Mohr), sin embargo, no fue posible la síntesis del sol, debido a que la cantidad estequiométrica necesaria de esta sal para mantener la relación molar Fe/Ti:1 exigía su disolución en exceso de agua (afectando la relación molar Ti/H₂O), cabe destacar además que dicha sal es insoluble en etanol. Adicionalmente, se descartó el uso del sulfato ferroso amónico considerando que en las etapas posteriores de secado y calcinación podía conducir a la liberación de gases tóxicos.

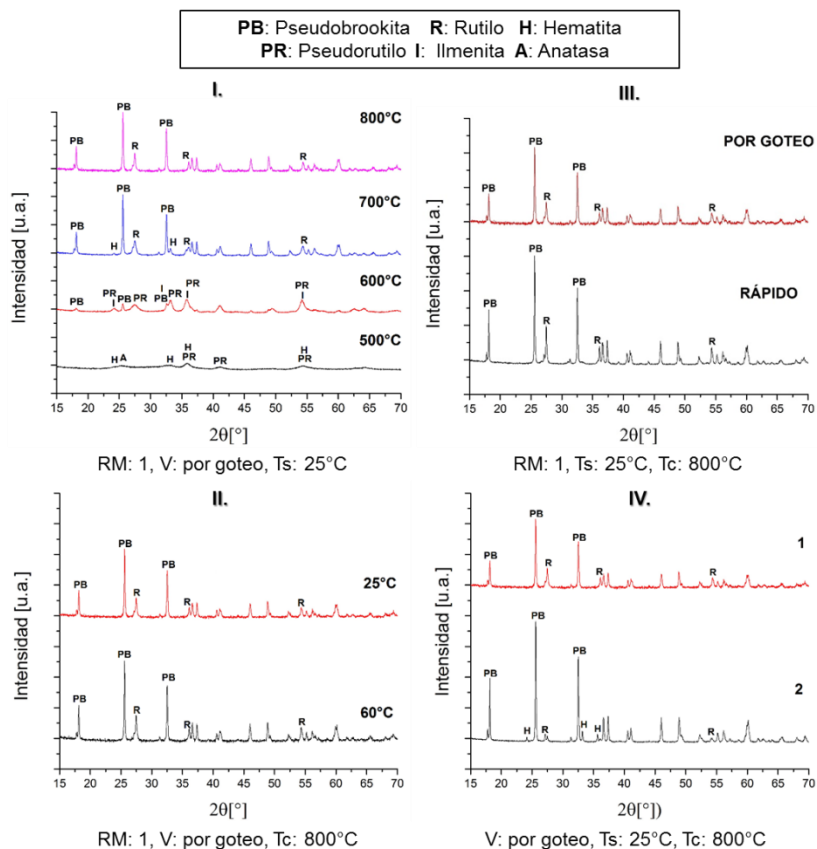
Un posible agente reductor considerado, adicional a la hidracina y hidroxilamina, fue el hidrosulfito de sodio (ditionito), sin embargo, para lograr la correcta disolución de ditionito fue necesario usar un volumen de agua considerablemente alto, lo cual afecta la relación molar Ti/H₂O previamente establecida. No obstante, se intentó

hacer una adición directa a la solución de hierro, usando el ditionito en estado sólido, pero no fue posible lograr una mezcla homogénea, por lo cual se descartó el uso del hidrosulfito de sodio en las rutas de síntesis del sol para los titanatos de hierro.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS SINTÉTICOS

3.2.1. Difracción de rayos X y Calorimetría diferencial de barrido.

Figura 5. Comparación de los patrones XRD de las muestras preparadas por la ruta EB-NA variando: I. Temperatura de calcinación (T_c), II. Temperatura de síntesis (T_s), III. Tipo de vertido (V), IV. Relación molar Fe/Ti (RM).



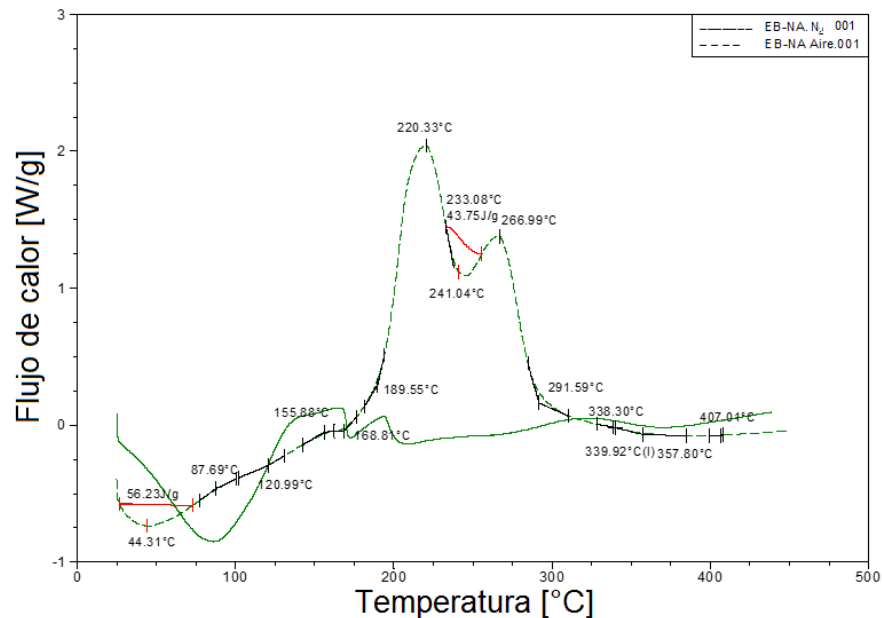
En el patrón XRD presentado en la Figura 5.I., para las muestras preparadas por la ruta EB-NA calcinadas a diferentes temperaturas, es posible determinar que las principales fases formadas con Tc: 800°C corresponden a la pseudobrookita (caracterizada por los picos $2\theta = 25,6^\circ$ y $32,57^\circ$) acompañada de la fase rutilo (pico ancho característico en $2\theta = 27,3^\circ$) [22]. Para una temperatura de calcinación de 700°C se da la formación de la fase adicional hematita (caracterizada por el pico $2\theta = 32,9^\circ$) [23], lo anterior debido a que, a 700°C, el óxido de hierro (hematita) no ha reaccionado completamente con óxido de titanio (rutilo) para formar una fase más pura de Fe_2TiO_5 . No obstante, cuando se calcina a 800°C la hematita ha reaccionado en su totalidad y todo el hierro presente forma parte de la estructura cristalina del Fe_2TiO_5 . La presencia de TiO_2 se atribuye al hecho de que, en la red cristalina de la pseudobrookita se tienen dos cationes de Fe^{+3} por cada catión de Ti^{+4} . Así mismo, se pudo identificar la formación de pseudorutilo e ilmenita junto a la fase pseudobrookita, cuando la muestra fue calcinada a 600°C, coincidiendo por lo reportado en la literatura, en donde se afirma que la oxidación de la ilmenita conduce a la formación de pseudorutilo, y éste en temperaturas superiores a los 600°C se oxida para dar formación a la pseudobrookita [14, 22, 24]. Finalmente, a una temperatura de calcinación de 500°C se observa que las fases correspondientes a pseudorutilo y hematita han empezado a formarse, pero no logran completar su cristalización.

De la Figura 5.II., se puede determinar que al aumentar la temperatura de síntesis mediante la ruta EB-NA, la intensidad de los picos asociados a la fase rutilo presente en la muestra aumentan, impidiendo la obtención de pseudobrookita con mayor pureza. En los patrones XRD de la Figura 5.III., se puede observar que la adición de las soluciones precursoras por vertido rápido en comparación al vertido por goteo, conduce a la formación de pseudobrookita con un mayor grado de pureza por la disminución de la intensidad de los picos atribuidos a la fase del rutilo. Sin embargo, la muestra con mayor pureza de pseudobrookita se muestra en la Figura 5.IV., al emplear una relación molar Fe/Ti:2, donde a pesar de estar presente

también la fase hematita se observa un aumento considerable en la intensidad de los picos de pseudobrookita y a su vez una disminución para los picos de rutilo, lo que se puede atribuir que, a menor cantidad molar de Ti, hay una mayor reacción entre el rutilo y la hematita para la formación de pseudobrookita.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se analizó, que empleando la ruta EB-NA es posible la obtención de pseudobrookita cristalina y con alta pureza. Ahora bien, con el propósito de evaluar el efecto de la atmosfera de calcinación, se hizo la caracterización por calorimetría diferencial de barrido para la muestra EB-NA preparada con vertido por goteo en temperatura de síntesis de 25°C, en aire y con burbujeo de nitrógeno, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Figura 6. Comparación de las curvas de DSC en atmósfera de aire y nitrógeno para la muestra preparada por la ruta EB-NA.

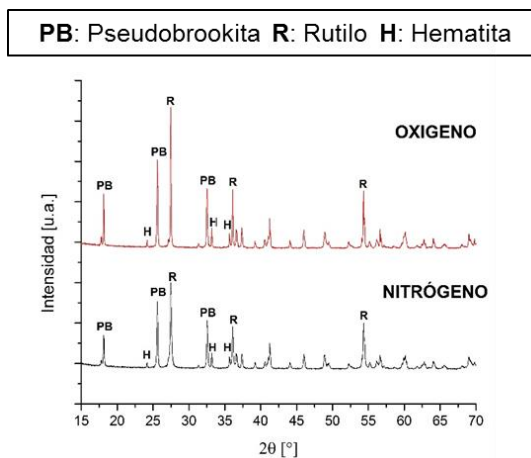


En la Figura 6. se puede analizar el efecto de la atmósfera de calcinación para la muestra de la ruta de síntesis EB-NA, observando que la muestra calcinada en atmosfera de aire en temperaturas aproximadamente entre los 187°C y los 220°C

presenta un alto grado de oxidación debido al flujo de calor que recibe la muestra, mostrado por un pico de cristalización. Por otra parte, se puede observar que, en atmósfera de nitrógeno la muestra mantiene un comportamiento relativamente constante en el rango de temperatura de los 187°C a los 220°C. Por la anterior se puede decir que calcinar los polvos en atmósfera de aire ocasiona una oxidación, lo cual facilita la formación de titanatos de hierro férricos como es el caso de la pseudobrookita y no de titanatos de hierro ferrosos.

Teniendo en cuenta que la atmosfera de calcinación influye en la oxidación del hierro, y con el fin de sintetizar ilmenita con una mayor pureza que la obtenida con la muestra realizada por la ruta EB-NA calcinada a 600°C, se incluye en la ruta de síntesis el uso de un agente reductor, así como la modificación de las atmósferas de síntesis (en aire y con burbujeo de nitrógeno), con el objetivo de reducir el Fe^{+3} a Fe^{+2} , dado que el estado de oxidación del hierro en la ilmenita es +2 y en el precursor de hierro usado para la síntesis se encuentra en +3.

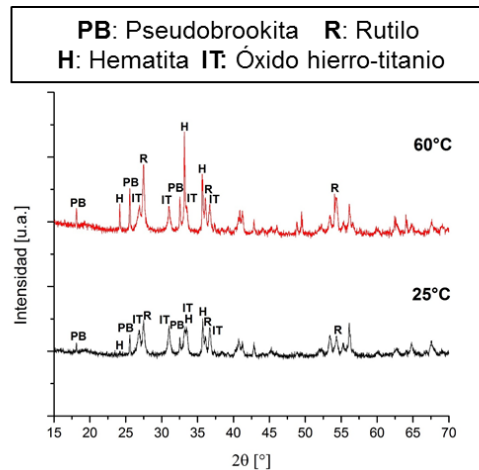
Figura 7. Patrones XRD de las muestras preparadas por la ruta NA-Hd-EB en diferente atmósfera de calcinación. RM:1, V: rápido, Ts: 25°C, Tc:800°C.



Los patrones XRD de la Figura 7, correspondientes a la ruta NA-Hd-EB, permiten establecer que el uso de la hidracina como agente reductor, la atmósfera de síntesis

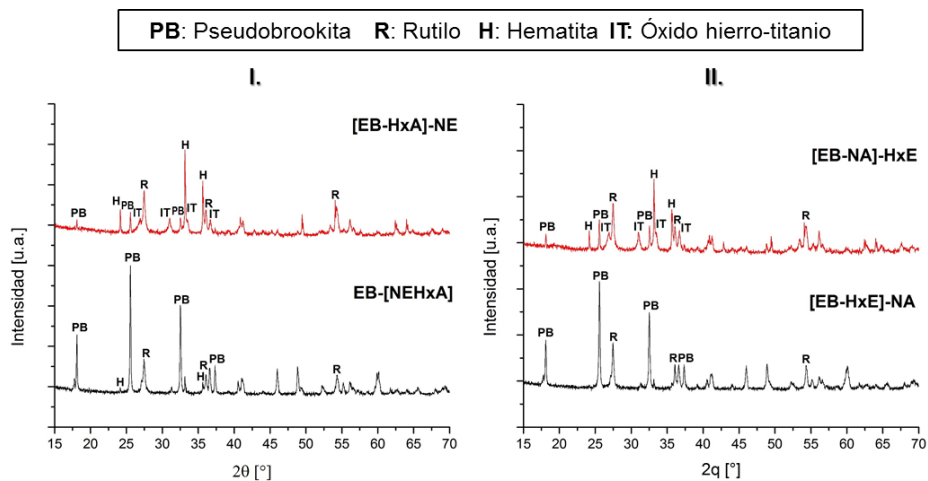
y calcinación no tuvieron ningún efecto en la posible reducción del hierro para obtener ilmenita, obteniendo óxidos correspondientes a hematita y rutilo, así como pseudobrookita férrica. Así mismo se observa que, a pesar de estar presentes las mismas tres fases que presenta la Figura 5.I. y IV., a Tc de 700°C y RM: 2, se puede comparar que en la ruta NA-Hd-EB la intensidad de los picos de rutilo aumenta considerablemente y disminuye la presencia de pseudobrookita. Por lo anterior se descartó el uso de hidracina y se hizo uso de otro agente reductor, eliminando la variable de atmósfera de calcinación en nitrógeno.

Figura 8. Patrones XRD de las muestras preparadas por la ruta EB-NA-HxE a diferentes temperaturas de síntesis. RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C.



El efecto del uso de hidroxilamina como agente reductor por la ruta de síntesis EB-NA-HxE es mostrado en la Figura 8, donde se puede observar que la temperatura de síntesis de 60°C para esta ruta favorece la formación pseudobrookita en comparación a la temperatura de 25°C al observarse un aumento en la intensidad de los picos característicos asociados esta fase, estableciéndose como un parámetro la temperatura de síntesis de 60°C para las rutas que involucran hidroxilamina.

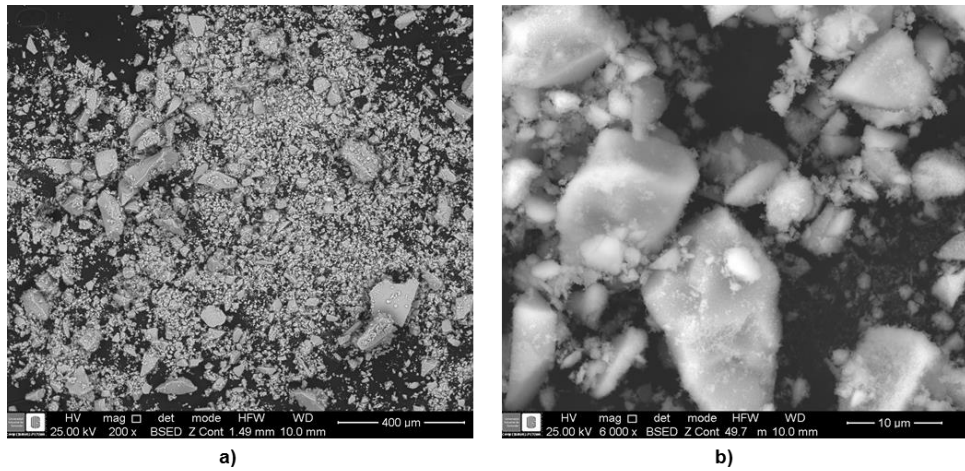
Figura 9. Patrones XRD de las muestras preparadas por diferentes rutas que emplean hidroxilamina. RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C.



La Figura 9. expone los patrones de difracción para las muestras en las que se usó hidroxilamina como agente reductor por diferentes rutas de síntesis; al igual que como sucedió con la hidracina, no se logra la reducción efectiva de Fe^{+3} a Fe^{+2} , por lo que se obtienen óxidos de hierro y de titanio (hematita y rutilo) por separado junto con pseudobrookita (un titanato férrico), fases similares a las rutas de síntesis EB-NA y NA-Hd-EB. Sin embargo, como resultado adicional, se puede analizar en los patrones de las rutas [EB-HxA]-NE y [EB-NA]-HxE, que la adición del agua en la mitad de la ruta de síntesis, es decir, antes de la mezcla de los precursores de titanio y de hierro, conduce a la hidrólisis del Ti, dificultando su reacción con el Fe; razón por la cual hay una mayor formación de hematita y rutilo por separado, y no su combinación en la red cristalina (titanato de hierro). Por el contrario, en los patrones de las muestras preparadas mediante las rutas [EB-HxE]-NA y EB-[NEHxA], en las que el agua es agregada al final, es posible identificar la formación de pseudobrookita y rutilo además de algunas trazas de hematita.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

Figura 10. Micrografías de la ruta de síntesis EB-NA con Tc: 800°C a escala de a) 400 y b) 10 µm.



En la Figura 10.a. a una escala de 400 µm se logra obtener una visión general de las partículas obtenidas y se observa que no presentan una morfología regular ni uniforme. Así mismo, es posible evidenciar que existe una amplia distribución en el tamaño de éstas. Todas las muestras analizadas mediante SEM presentan una tendencia similar como se muestra en el Anexo B. Para comprobar lo anterior se calculó el promedio (\bar{x}) y la desviación estándar (**S**) del tamaño de 100 (n) partículas para cada muestra con la ayuda del software ImageJ, empleando las ecuaciones 4 y 5 [25]:

$$\bar{x} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (4)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

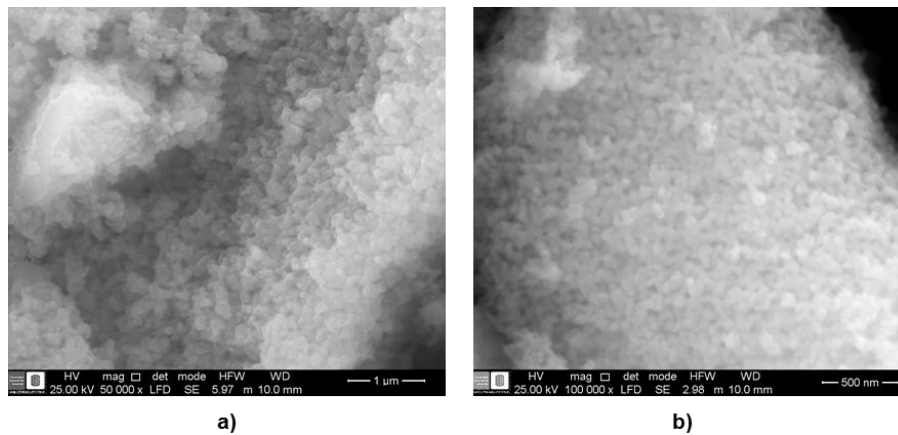
Tabla 2. Promedio y desviación estándar del tamaño de partícula de los polvos sintéticos.

NOTACIÓN	RUTA	CONDICIONES	□ [μm]	S [μm]
a	EB-NA	RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O ₂ , Tc: 500°C	38,59	24,82
b	EB-NA	RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O ₂ , Tc: 600°C	30,44	16,23
c	EB-NA	RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O ₂ , Tc: 700°C	30,04	24,44
d	EB-NA	RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O ₂ , Tc: 800°C	35,27	27,71
e	EB-NA	RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Ac: O ₂ , Tc: 800°C	31,35	23,46
h	[EB-HxE]- NA	RM: 2, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O ₂ , Tc: 800°C	30,52	25,80
j	[NA-Hd]- EB	RM: 2, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: N ₂ , Tc: 800°C	39,47	26,17

En la Tabla 2. se muestran los valores de los promedios y las desviaciones estándar del tamaño de partícula de las muestras analizadas. Los valores de desviación estándar elevados, se deben a la amplia distribución en el tamaño de las partículas, encontrando partículas desde 1.4 μm hasta 217.8 μm. Dichos tamaños de partícula superan en gran medida a los 10-20 nm comúnmente encontrados en los semiconductores empleados en la actualidad [6,26].

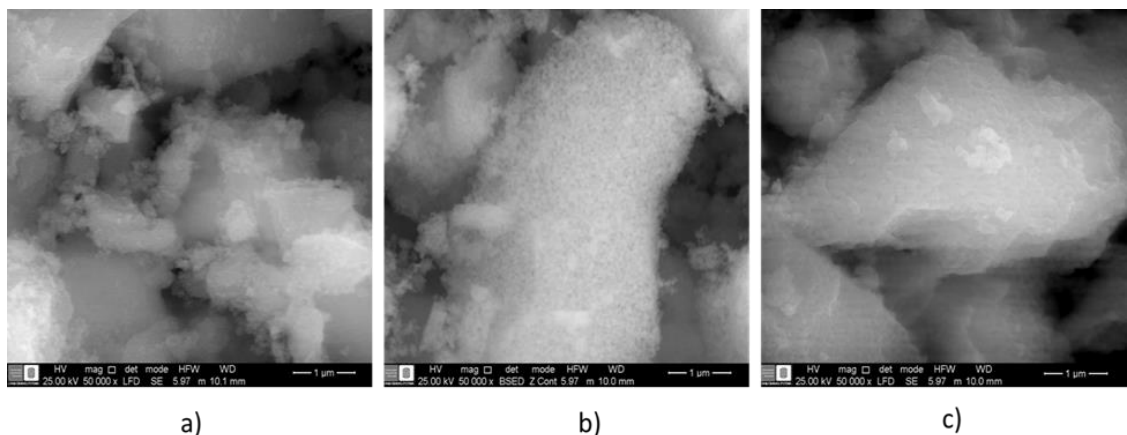
Realizando un mayor acercamiento a las muestras, es posible llevar a cabo un mejor análisis de las partículas y se observa que su estructura no es completamente lisa, como se pensó inicialmente, sino que está conformadas por agregados de nanopartículas [27], como se muestra en la Figura 11.

Figura 11. Micrografías de las rutas de síntesis a) EB NA a Tc: 800°C a escala de 1 µm, b) [NA Hd] EB a escala de 500 nm.



En la Figura 12. se observa la influencia de la temperatura de calcinación en la morfología de las muestras y se aprecia que, a una menor temperatura de calcinación (Figura 12.a.), la partícula presenta unos límites mejor definidos, con una apariencia policristalina más compacta. En las figuras 12.b y 12.c se muestra que entre mayor es la temperatura de calcinación, mayor es la definición y separación de los agregados que conforman las partículas.

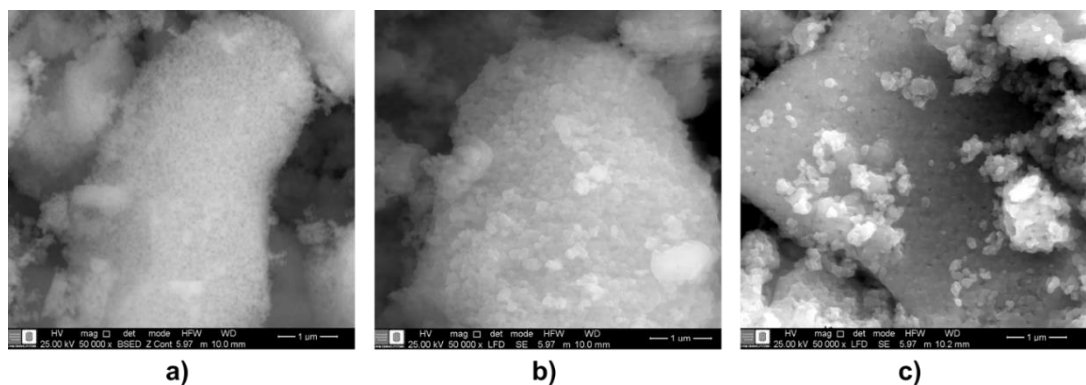
Figura 12. Micrografías de la ruta de síntesis EB NA a Tc: a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C.



La Figura 13. exhibe la influencia del uso de agente reductor en la morfología de los polvos y se observa que, en ausencia de este y a altas temperaturas de calcinación

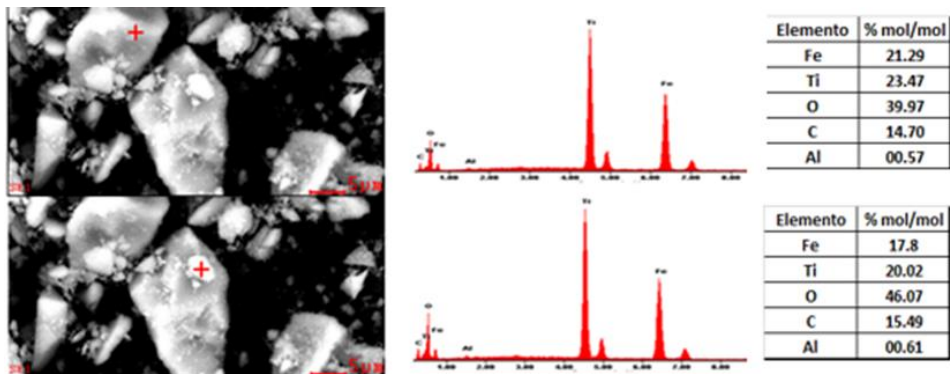
(ver Figura 13.a) se presenta la formación de agregados definidos y delimitados. La incorporación de agente reductor difiere en que, la hidroxilamina contribuye a la formación de agregados mejor definidos y con mayor separación entre ellos (ver Figura 13.b) mientras que, el empleo de la hidracina inhibe la formación de los agregados que conforman las partículas.

Figura 13. Micrografías de las rutas de síntesis a) EB NA con Tc: 700°C, b) [EB HxE]-NA y c) [NA-HD]-EB.



Adicionalmente, con el fin de corroborar la presencia de titanatos de hierro, se analizaron por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) algunas de las partículas de la muestra realizada mediante la ruta EB-NA con Tc: 800°C como se muestra en la Figura 14. A partir de este análisis se comprobó la existencia de pseudobrookita en la muestra; los contenidos de C y Al presentes pueden ser atribuidos a trazas de contaminantes adquiridos durante la manipulación de la muestra y a restos de la cinta de carbono en la que son preparadas para ser analizadas por SEM.

Figura 14. Espectros de EDS de la ruta EB-NA con Tc: 800°C.



3.3. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

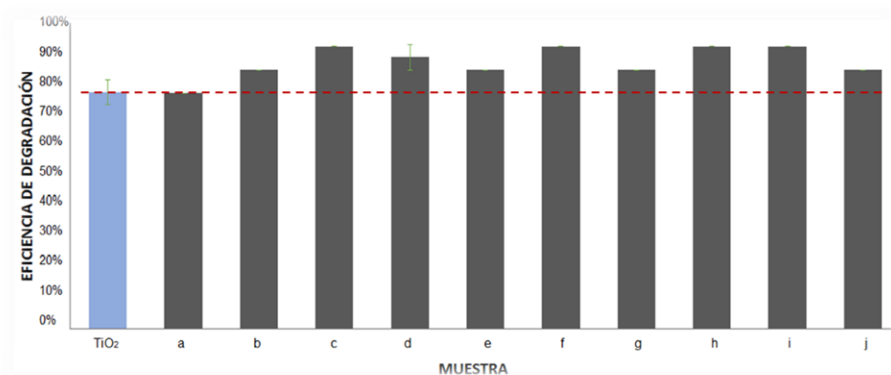
La eficiencia de degradación del CN^- se determinó a partir de la ecuación 6:

$$\text{Eficiencia de degradación (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (6)$$

Dónde: C_0 corresponde a la concentración inicial y C es la concentración final de CN^- en la solución.

3.3.1. Eficiencia de degradación de cianuro bajo radiación UV.

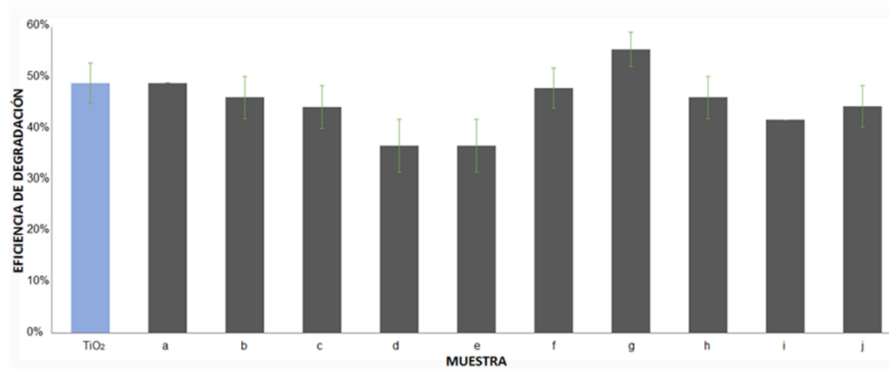
Figura 1. Comparación de las eficiencias de degradación de CN⁻ bajo radiación UV empleando los catalizadores en concentraciones de 1 mg/mL. TiO₂ (Anatasa), ruta EB-NA I. RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O₂ variando: Tc: a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, d) 800°C, II. RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C, Ac: O₂ variando: e) Ts: 60°C, III. RM: 1, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O₂ variando: f) V: rápido, IV. V: por goteo, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O₂ variando: g) RM: 2, h) ruta [EB-HxE]-NA RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O₂, i) ruta EB-[NEHxA] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O₂, j) ruta [NA-Hd-EB] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: N₂.



En la Figura 15. se ilustra la eficiencia de degradación de CN⁻ de las muestras iluminadas bajo radiación UV. La eficiencia de degradación del catalizador comercial (TiO₂) representada con una línea roja punteada, es alcanzada y superada por todas las muestras sintetizadas. Dicho comportamiento es posible a la contribución de los titanatos de hierro junto a las fases adicionales de rutilo y anatasa presentes en las muestras, debido a la buena actividad fotocatalítica que los mismos reportan en el espectro UV como se soporta en la literatura [1,2,3,4,5].

3.3.2 Eficiencia de degradación de cianuro bajo radiación visible.

Figura 16. Comparación de las eficiencias de degradación de CN⁻ bajo radiación visible empleando los catalizadores en concentraciones de 1 mg/mL. TiO₂ (Anatasa), ruta EB-NA I. RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O₂ variando: Tc: a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, d) 800°C, II. RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C, Ac: O₂ variando: e) Ts: 60°C, III. RM: 1, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O₂ variando: f) V: rápido, IV. V: por goteo, Ts: 25°C, Tc: 800°C, Ac: O₂ variando: g) RM: 2, h) ruta [EB-HxE]-NA RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O₂, i) ruta EB-[NEHxA] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O₂, j) ruta [NA-Hd-EB] RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: N₂.



En la Figura 16. se puede observar la eficiencia de degradación de CN⁻ bajo radiación de luz visible de todas las muestras evaluadas. Al analizar la ruta de síntesis EB-NA a diferentes temperaturas de calcinación Tc: a) 500, b) 600, c) 700 y d) 800 °C, se obtienen los mejores resultados en a) 500 y b) 600 °C. Lo anterior, es consecuencia del elevado contenido de pseudobrookita como se evidenció en los análisis previos, así como a la presencia adicional de pseudorutilo e ilmenita, cuyo ancho de banda prohibida favorece la actividad fotocatalítica en el espectro visible.

Las muestras d) y e) de la ruta EB-NA con RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C y Ac: O₂, difieren en la temperatura de síntesis, mostrando resultados similares y no

favorecedores en la degradación. La razón de la buena actividad fotocatalítica bajo radiación UV (Ver Figura 15.) y no bajo luz visible, se puede atribuir a un posible ancho de banda prohibida activo por radiación UV, causado por contribución del rutilo presente en las muestras.

Por el contrario, esta misma ruta EB-NA con RM: 1, Ts: 25°C, Tc: 800°C y Ac: O₂ la muestra f) V: rápido, presenta buenos resultados en la degradación del CN⁻ debido a la presencia de pseudobrookita con buen porcentaje de pureza. Así mismo la ruta EB-NA con V: por goteo, Ts: 25°C, Tc: 800°C y Ac: O₂ la muestra g) RM: 2, presenta la mejor eficiencia de degradación entre todas las muestras que se evaluaron, pues al tener el doble de la cantidad de hierro con respecto al titanio permite una mayor reacción entre precursores, favoreciendo la formación de pseudobrookita con mayor pureza y reduciendo la de rutilo, cuya presencia puede afectar negativamente la actividad fotocatalítica en el espectro visible, debido a la contribución de su ancho de banda.

Entre las muestras con presencia de agente reductor, la ruta h) [EB-HxE]-NA presenta mejores resultados en la oxidación del CN⁻ en comparación con i) EB-[NEHxA], por lo que se puede inferir que a pesar de la buena absorción fotónica visible de la hematita en combinación con el rutilo no favorece la actividad fotocatalítica bajo luz visible. Con respecto a la ruta j) [NA-Hd]-EB su baja eficiencia de degradación se explica, por la presencia de hematita y rutilo en ausencia de titanatos de hierro.

En adición a la información anterior, cabe señalar que el macerado de las muestras sintetizadas durante el proceso del tratamiento térmico, se realizó de forma manual. De lo cual, se obtuvo tamaños de partícula significativamente mayores a la escala nanométrica empleada en fotocátalisis, hecho que influyó negativamente en la actividad fotocatalítica de los catalizadores reduciendo su eficiencia de degradación de CN⁻ en el espectro visible.

4. CONCLUSIONES

Las rutas establecidas para la síntesis por el método del sol gel de los titanatos de hierro pseudobrookita, ilmenita, y pseudorutilo, arrojaron buenos resultados para la obtención de los mismos, especialmente para la pseudobrookita. Sin embargo, se determinó que el uso de agente reductor, aunque permite la obtención de pseudobrookita, no es aconsejable al no garantizar la formación de titanatos de hierro en estado de oxidación de Fe^{+2} , además de resultar una ruta compleja y costosa.

La temperatura de calcinación de los polvos sintetizados es la variable más importante y determinante para obtener un titanato de hierro específico. Para la ruta EB-NA a $600^{\circ}C$ se obtiene, ilmenita, pseudorutilo, y parte de pseudobrookita. Por otra parte, las variables de relación molar Fe/Ti: 2 y vertido rápido de las soluciones precursoras en la ruta EB-NA juegan un papel importante en el material obtenido, favoreciendo la obtención de pseudobrookita con mayor pureza.

La atmosfera de síntesis y calcinación en nitrógeno para la ruta [NA-Hd]-EB no garantizó la formación de ilmenita ($Fe^{+2}Ti^{+4}O^{-2}_3$). Sin embargo, se presenta de gran interés continuar la evaluación de estas variables en menor temperatura de calcinación y en la ruta EB-NA.

La temperatura de síntesis de $60^{\circ}C$ no es una variable relevante en las rutas de síntesis establecidas para la obtención pseudobrookita, ilmenita y pseudorutilo. En la ruta EB-NA, se da la formación de pseudobrookita con menor pureza al favorecerse el aumento de la fase rutilo.

Se observó que las partículas de los polvos sintéticos están constituidas por agregados nanométricos. La separación y definición de dichos agregados, se favorece en dos rutas: la primera a mayores temperaturas de calcinación en ausencia de agente reductor y la segunda al emplear hidroxilamina como agente reductor.

Se confirmó que los titanatos de hierro pseudobrookita e ilmenita presentan un alto potencial como fotocatalizadores, así mismo la importancia del pseudorutilo como posible semiconductor. Comparando el tamaño nanométrico del TiO_2 comercial y el tamaño micrométrico de las muestras sintetizadas, estas últimas presentan igual o mejor eficiencia en la degradación de cianuro en el espectro visible.

5. RECOMENDACIONES

Con el objetivo de complementar el presente trabajo de investigación y continuar con futuros estudios en la síntesis de titanatos de hierro, para ser empleados en aplicaciones fotocatalíticas en la degradación de contaminantes se proponen las siguientes recomendaciones:

Realizar caracterizaciones complementarias como Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS, UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy) y Fotoluminiscencia para estimar la energía de ancho de banda prohibida de las muestras, Fisorción de Nitrógeno para determinar el área superficial de las muestras y Dispersión Dinámica de Luz (DLS, Dynamic Light Scattering) para determinar la dispersión en el tamaño de partícula.

Para mejorar las propiedades fotocatalíticas de los polvos sintéticos de pseudobrookita, ilmenita y pseudorutilo se propone reducir el tamaño de partícula mejorando la técnica de macerado y empleando tamizado hasta lograr dimensiones nanométricas comparables con los semiconductores comúnmente utilizados. Una alternativa viable puede ser el uso de molienda de alta energía.

Con el fin de obtener ilmenita sintética con un mayor porcentaje de pureza de la ruta EB-NA se recomienda establecer una síntesis con parámetro para la atmosfera de calcinación de N_2 y como variables las temperaturas de calcinación entre 500 y 600°C y la variación de la relación molar Fe/Ti y Ti/Fe.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

[1] GÓMEZ JAREÑO, N. Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Trabajo de Grado Doctor en Ciencias Químicas. Madrid. Universidad Autónoma de Madrid. pp. 335. 2012.

[2] ADÁN DELGADO, M.C. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Tesis Doctoral. Madrid. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física Aplicada. pp. 245. 2008.

[3] OROZCO, S.L., *et. al.* Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado. *Rev. Tecnol. Cienc. y Educ. – IMIQ.*, vol. 25, no. 2, p. 113–121. 2010.

[4] MEJÍA, M.I., *et. al.* Incremento de la sensibilidad espectral del TiO₂ mediante modificación química con Fe³⁺ y Al³⁺. *Sci. Tech.*, no. 36, p. 25–30. 2007.

[5] CARNEIRO, J.O., *et. al.* Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 138, no. 2, pp. 144–150. 2007.

[6] CAÑAS MARTINEZ, D.M. Evaluación de las capacidades fotocatalíticas de oxidación y reducción de concentrados de ilmenita obtenidos de arenas negras de barbacoas (Nariño). Trabajo de grado. Ingeniería Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. pp. 18, 60.

[7] INTERNATIONAL CYANIDE MANAGEMENT CODE FOR DE GOLD MINING INDUSTRY. Use of cyanide in the gold and silver recovery process. [en línea] USA 2015. [Consultado 05 marzo de 2017] Disponible en: <http://www.cyanidecode.org/cyanide-facts/use>

[8] LOU, Z., *et al.*. Fabrication of Fe₂TiO₅/TiO₂ nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. RSC Advances., vol. 6, pp. 45343 - 45348. 2016.

[9] AGAFONOV, A.V., *et al.* Nanoparticle self-assembly mechanisms in the colloidal synthesis of iron titanate nanocomposite photocatalysts for environmental applications. ACS Sustainable Chem. Eng., vol. 4, p. 2814–282. 2016.

[10] TALEBI, R., *et al.* Synthesis and characterization of the iron titanate nanoparticles via a green method and its photocatalyst application. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2015.

[11] RAGHAVENDER, A.T., *et al.* Nano-ilmenite FeTiO₃: Synthesis and characterization. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol., 331, pp. 129–132. 2013.

[12] GAMBHIRE, A.B. *et al.*, Synthesis and characterization of FeTiO₃ ceramics. *Arabian Journal of Chemistry* (2011), doi:10.1016/j.arabjc.2011.05.012

[13] CHEN, Y.H. Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *J. Non-Crystalline Solids.*, vol. 357., pp. 136-139. 2011.

[14] KHALEEL, A., *et al.* Structural, textural and catalytic properties of Ti(IV)-Fe(III) mixed oxides prepared by a modified sol-gel route. *ChemistrySelect.*, vol. 2, pp. 791-799. 2017

[15] IAN, E., et. al. The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite. *The American Mineralogist.*, vol. 60., pp. 898-906.1975

[16] TEUFER, G., TEMPLE, A.K. Pseudorutile a new mineral intermediate between ilmenite and rutile in the N alteration of ilmenite. *Nature Publishing Group.*, vol. 211, pp. 179-181.1996.

[17] FITZPATRICK, R.W., LE ROUX, J., SCHWERTMANN, U. Amorphous and crystalline titanium and iron-titanium oxides in synthetic preparations, at near ambient conditions, and in soil clays. *Clays and Clay Minerals*, vol. 26, no. 3, pp. 189-201. 1978.

[18] DESHPANDE, K., MUKASYAN, A., VARMA, A. Direct synthesis of iron Oxide Nanopowders by combustion approach: reaction mechanism and properties. *Chem Mather.*, vol. 16, no. 24, pp. 4896-4904. 2004.

[19] BUTLER, J., GORDON, L. Rates of nitrous oxide production in the oxidation of hydroxylamine by iron(III). *Inorg. Chem.*, vol. 25, pp. 4573-4577, 1986.

[20] ROZENSON, I., HELLER-KALLAI, I. Reduction and oxidation of Fe³⁺ in dioctahedral smectites-1: reduction with hydrazine and dithionite. *Clays and Clay Minerals.*, vol. 24, pp. 271-282. 1976.

[21] GOPALA, G., SOMIDEVAMM, G. Volumetric determination of iron (III) with hydroxylamine as a reducing agent. *Z. analyt. Chem.*, vol. 165, pp. 432-436. 1958.

[22] SULAIMAN, S.A. Binary metal oxides based on Fe (III) an Ti (IV) as efficient catalysts for total oxidation of volatile organic compound pollutants. Trabajo de grado Maestría en Ciencias Químicas. Universidad de los Emiratos Árabes Unidos. Departamento de Química. Pp. 102. 2016.

[23] GENNARI, F.C., GAMBOA, J.J., PASQUEVICH, D.M. Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid-state reaction. *J. Materials Science.*, vol. 33., pp. 1563-1569. 1998.

[24] KHALEEL, A. Sol gel Synthesis, characterization, and catalytic activity of Fe (III) titanates. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, vol. 346, p. 130-137. 2009.

[25] RODRÍGUEZ, L. Probabilidad y estadística básica para ingenieros. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Instituto de Ciencias Matemáticas, Ecuador. 2007.

[26] PEDRAZA, J. Oxidación fotocatalítica de cianuro con nanopartículas de óxido de titanio (IV) dopado con metales de transición sintetizadas por el método sol-gel (Tesis doctoral). Universidad Industrial de Santander, Colombia. 2009.

[27] CAMACHO, A. *et. al.* Definición de nanomateriales para Colombia. *Rev. Colomb. Quim.* 2016, 45 (1), 15-20. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v45n1.58955>

[28] LIAO, J., LIN, S., ZHANG, L., PAN, N., CAO, X., & LI, J. Photocatalytic degradation of methyl orange using a TiO₂/Ti mesh electrode with 3D nanotube arrays. *ACS applied materials & interfaces*, 4(1), 171-177. 2011.

BIBLIOGRAFÍA

GÓMEZ JAREÑO, N. Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Trabajo de Grado Doctor en Ciencias Químicas. Madrid. Universidad Autónoma de Madrid. pp. 335. 2012.

ADÁN DELGADO, M.C. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Tesis Doctoral. Madrid. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física Aplicada. pp. 245. 2008.

OROZCO, S.L., *et al.* Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado. *Rev. Technol. Cienc. y Educ. – IMIQ.*, vol. 25, no. 2, p. 113–121. 2010.

MEJÍA, M.I., *et al.* Incremento de la sensibilidad espectral del TiO₂ mediante modificación química con Fe³⁺ y Al³⁺. *Sci. Tech.*, no. 36, p. 25–30. 2007.

CARNEIRO, J.O., *et al.* Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 138, no. 2, pp. 144–150. 2007.

CAÑAS MARTINEZ, D.M. Evaluación de las capacidades fotocatalíticas de oxidación y reducción de concentrados de ilmenita obtenidos de arenas negras de barbacoas (Nariño). Trabajo de grado. Ingeniería Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. pp. 18, 60.

INTERNATIONAL CYANIDE MANAGEMENT CODE FOR DE GOLD MINING INDUSTRY. *Use of cyanide in the gold and silver recovery process. [en línea] USA 2015.* [Consultado 05 marzo de 2017] Disponible en: <http://www.cyanidecode.org/cyanide-facts/use-mining>

BERNAL GONZÁLEZ, M. Minería de oro en Colombia: auge y problemática. [en línea] Colombia 2016. [Consultado 05 marzo de 2017] Disponible en: <http://revistadelogistica.com/actualidad/mineria-de-oro-en-colombia-auge-y-problema/>

OLIVERO VERBEL, J. Efectos de la minería en Colombia sobre la salud humana. [Consultado 05 marzo de 2017] Disponible en: http://www1.upme.gov.co/sites/default/files/forum_topic/3655/files/efectos_mineria_colombia_sobre_salud_humana.pdf

TORRES MARTINEZ, J. Nuevos desiertos avanzan detrás de la fiebre del oro. [en línea] Colombia 2015. [Consultado 05 marzo de 2017] Disponible en: <http://www.eltiempo.com/multimedia/especiales/mineria-ilegal-en-colombia-problema-ambiental-y-economica/16460194/1>

GIL PAVAS, E., *et. al.*. Oxidación fotocatalítica de cianuro. Medellín. Universidad EAFIT. Grupo de Investigación Procesos Ambientales y Biotecnológicos. pp. 9-10. 2005.

BARBOSA, A.L., y CASTRO, I. remoción fotocatalítica de cianuro empleando catalizadores TiO₂, FeMoO₄/TiO₂, HPMoCu/TiO₂ con radiación solar simulada y reactor colector cilíndrico parabólico. *Av. cien. Ing.*, vol. 3, no. 4, pp. 69-79. 2012.

QUISPE, L., *et. al.*. Eliminación de cianuro mediante sistema combinado UV/H₂O₂/TiO₂. *Revista Boliviana de Química.*, vol. 28, no. 2., pp. 113-118. 2011

LOU, Z., *et. al.*. Fabrication of Fe₂TiO₅/TiO₂ nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. *RSC Advances.*, vol. 6, pp. 45343-45348. 2016.

AGAFONOV, A.V., *et. al.*. Nanoparticle self-assembly mechanisms in the colloidal synthesis of iron titanate nanocomposite photocatalysts for environmental applications. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 4, p. 2814–282. 2016.

TALEBI, R., *et. al.*. Synthesis and characterization of the iron titanate nanoparticles via a green method and its photocatalyst application. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2015.

RAGHAVENDER, A.T., *et. al.* Nano-ilmenite FeTiO₃: Synthesis and Characterization. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol., 331, pp. 129–132. 2013.

GAMBHIRE, A.B. *et. al.*. Synthesis and characterization of FeTiO₃ ceramics. *Arabian Journal of Chemistry* (2011), doi:10.1016/j.arabjc.2011.05.012

CHEN, Y.H. Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *J. Non-Crystalline Solids.*, vol. 357., pp. 136-139. 2011.

KHALEEL, A., *et al.* Structural, textural and catalytic properties of Ti(IV)-Fe(III) mixed oxides prepared by a modified sol-gel route. *ChemistrySelect.*, vol. 2, p. 791 –799. 2017.

IAN, E., *et. al.* The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite. *The American Mineralogist.*, vol. 60., pp. 898-906.1975

TEUFER, G., TEMPLE, A.K. Pseudorutile a new mineral intermediate between ilmenite and rutile in the alteration of ilmenite. *Nature Publishing Group.*, vol. 211, pp. 179-181.1996.

FITZPATRICK, R.W., LE ROUX, J., SCHWERTMANN, U. Amorphous and crystalline titanium and iron-titanium oxides in synthetic preparations, at near ambient conditions, and in soil clays. *Clays and Clay Minerals*, vol. 26, no. 3, pp. 189-201. 1978.

DESHPANDE, K., MUKASYAN, A., VARMA, A. Direct synthesis of iron Oxide Nanopowders by combustion approach: reaction mechanism and properties. *Chem Mather.*, vol. 16, no. 24, pp. 4896-4904. 2004.

BUTLER, J., GORDON, L. Rates of nitrous oxide production in the oxidation of hydroxylamine by iron(III). *Inorg. Chem.*, vol. 25, pp. 4573-4577, 1986.

ROZENSON, I., HELLER-KALLAI, I. Reduction and oxidation of Fe^{3+} in dioctahedral smectites-1: reduction with hydrazine and dithionite. *Clays and Clay Minerals.*, vol. 24, pp. 271-282. 1976.

GOPALA, G., SOMIDEVAMM, G. Volumetric determination of iron (III) with hydroxylamine as a reducing agent. *Z. analyt. Chem.*, vol. 165, pp. 432-436. 1958.

SULAIMAN, S.A. Binary metal oxides based on Fe (III) an Ti (IV) as efficient catalysts for total oxidation of volatile organic compound pollutants. Trabajo de grado Maestría en Ciencias Químicas. Universidad de los Emiratos Árabes Unidos. Departamento de Química. Pp. 102. 2016.

GENNARI, F.C., GAMBOA, J.J., PASQUEVICH, D.M. Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid-state reaction. *J. Materials Science.*, vol. 33., pp. 1563-1569. 1998.

KHALEEL, A. Sol gel Synthesis, characterization, and catalytic activity of Fe (III) titanates. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, vol. 346, p. 130–137. 2009.

RODRÍGUEZ, L. Probabilidad y estadística básica para ingenieros. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Instituto de Ciencias Matemáticas, Ecuador. 2007.

PEDRAZA, J. Oxidación fotocatalítica de cianuro con nanopartículas de óxido de titanio (IV) dopado con metales de transición sintetizadas por el método sol-gel (Tesis doctoral). Universidad Industrial de Santander, Colombia. 2009.

CAMACHO, A. *et al.* Definición de nanomateriales para Colombia. *Rev. Colomb. Quim.* 2016, 45 (1), 15-20. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v45n1.58955>

LIAO, J., LIN, S., ZHANG, L., PAN, N., CAO, X., & LI, J. Photocatalytic degradation of methyl orange using a TiO₂/Ti mesh electrode with 3D nanotube arrays. *ACS applied materials & interfaces*, 4(1), 171-177. 2011.

MALDONADO, M., *et al.* Producción fotocatalítica de hidrógeno mediante aguas residuales reales en planta piloto solar. pp. 1–4. 2016.

CASTAÑEDA JIMÉNEZ, A.C. Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de aguas de la industria del petróleo. Trabajo de grado Especialista en Recursos Hidráulicos y Medio Ambiente. Bogotá. Escuela Colombiana de Ingeniería

GARCÉS, L.F., MEJÍA, E.A., y SANTAMARÍA, J.J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, no. 1., pp. 83–92. 2004.

NAKATA, K., FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189. 2012.

GALVIS, J.A., *et al.* Crecimiento y caracterización de películas delgadas de TiO₂ y Ti_{1-x}Fe_xO₂. *Rev. Latinoam. Met. y Mater.*, vol. 1, no. 3, p. 975–983. 2009.

HENCH, L., and WEST, J. The sol-gel process. *Chem. Rev.*, vol 90, no. 1, pp. 33-72. 1990.

VILLA GÓMEZ, K. Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de Ciencias. pp. 169. 2013.

FUDONG, L. y HONG, H. Structure-Activity Relationship of Iron Titanate Catalysts in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, No. 40, p. 16929–16936. 2010.

ANEXOS

Anexo A. Preparación de las soluciones estándar y titulación del cianuro en la degradación fotocatalítica.

PREPARACIÓN SOLUCIONES ESTANDAR

Estandarización de nitrato de plata (AgNO_3 , (Merck, 99.8%)) con cloruro de sodio (NaCl , (Merck, 99.5%)), utilizando dicromato de potasio (K_2CrO_4) como indicador. Cabe mencionar que los reactivos utilizados no tuvieron purificación adicional al que fueron entregados por los proveedores.

PROCEDIMIENTO

1. SOLUCIÓN DE AgNO_3 : Pesar 3,27 g de AgNO_3 y disolver en un poco de agua destilada, trasvasar a un balón de 1 L y aforar con agua destilada.

Para el cálculo de la normalidad de la solución de AgNO_3 se emplean las ecuaciones AA 1 y AA 2.

PM AgNO_3 [g/mol]	CARGA ION AgNO_3	AgNO_3 [g]	SOLUCIÓN AgNO_3 [L]
169,87	1	3,27	1

$$n^\circ \text{ de equivalente-gramo} = \frac{w * \text{carga ión}}{PM} = \frac{3,27 * 1}{169,87} = 0,0193 \quad \text{AA.1}$$

$$N = \frac{n^\circ \text{ equivalente-gramo}}{L \text{ de solución}} = \frac{0,0193}{1} = 0,0193 \quad \text{AA. 2}$$

2. SOLUCIÓN DE NaCl: Mantener la concentración de la solución anterior, para lo cual, se debe secar a 105°C durante 2 h, tras el posterior secado pesar 0,282 g de NaCl, calculados aplicando las ecuaciones AA.3 y AA.4, y disolver con agua destilada en un balón de 250 mL y aforar.

PM NaCl [g/mol]	Carga IÓN NaCl	SOLUCIÓN NaCl [L]
58,44	1	0,25

$$W = \frac{PM}{Carga\ ión} * V * N = \frac{58,44}{1} * 0,25 * 0,0193 = 0,282\ g\ de\ NaCl \quad AA.3$$

$$C1 = \frac{0,282\ g}{0,25\ L} * \frac{1\ mol}{58,44\ g} = 0,0193\ \frac{mol}{L}\ de\ NaCl \quad AA.4$$

3. ESTANDARIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE AgNO₃: empleando el método de titulación, agregar 10 ml de solución de NaCl en un vaso de precipitado con 65 µL de K₂CrO₄ como indicador y a través de una bureta agregar por goteo la solución de AgNO₃ hasta obtener una solución color salmón, este procedimiento se repite tres veces para cada muestra, con el volumen gastado determinar la concentración real de AgNO₃, por medio de la ecuación AA.5:

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad AA.5$$

Donde: C₁ es la concentración conocida de NaCl, V₁ la solución de NaCl y V₂ volumen gastado de la solución de AgNO₃, C₂ la concentración real de AgNO₃ por calcular.

TITULACIÓN DE CIANURO

La titulación de cianuro de sodio (NaCN, (Panreac, 98%)) se realiza empleando AgNO₃ para calcular la concentración y utilizando rodamina (C₂₈H₃₁ClN₂O₃) como indicador.

1. SOLUCIÓN HIDRÓXIDO DE SODIO (NaOH): disolver con agua destilada 1,6 g de NaOH en un balón de 1L y aforar.

2. SOLUCIÓN DE NaCN: Ajustar a un pH de 11 aproximadamente 500 mL de agua destilada con NaOH, posteriormente agregar 0,243 g de NaCN y trasvasar a un balón de 1 L y aforar con agua destilada.

3. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCN: Para determinar la concentración de cianuro, titular en un vaso de precipitado 10 mL de solución de NaCN con 65 µL de rodamina como indicador y a través de una bureta agregar por goteo la solución de AgNO₃ hasta obtener una solución color violeta, este procedimiento se repite tres veces para cada muestra, con el volumen gastado de AgNO₃ determinar la concentración real cianuro en cada muestra empleando la ecuación AA.6.

4.

$$CCN = \left(A * \frac{B * C}{D} \right) * PM \text{ de CN} * 1000 \frac{mg}{L} \quad \text{AA.6}$$

Dónde: *A* = volumen [L] de AgNO₃ gastado

B = concentración [mol/L] de AgNO₃

C = n° equivalente de cianuro

D = volumen [L] titulado

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Bridgewater, L. *et al.* (2012), Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C., Estados Unidos, American Public Health Association. Ed. 22. pp 724

Anexo B. Micrografías de los polvos sintéticos a 400, 10 y 1 μm

Figura AB.1. Micrografías obtenidas de los polvos sintéticos a 400 μm .

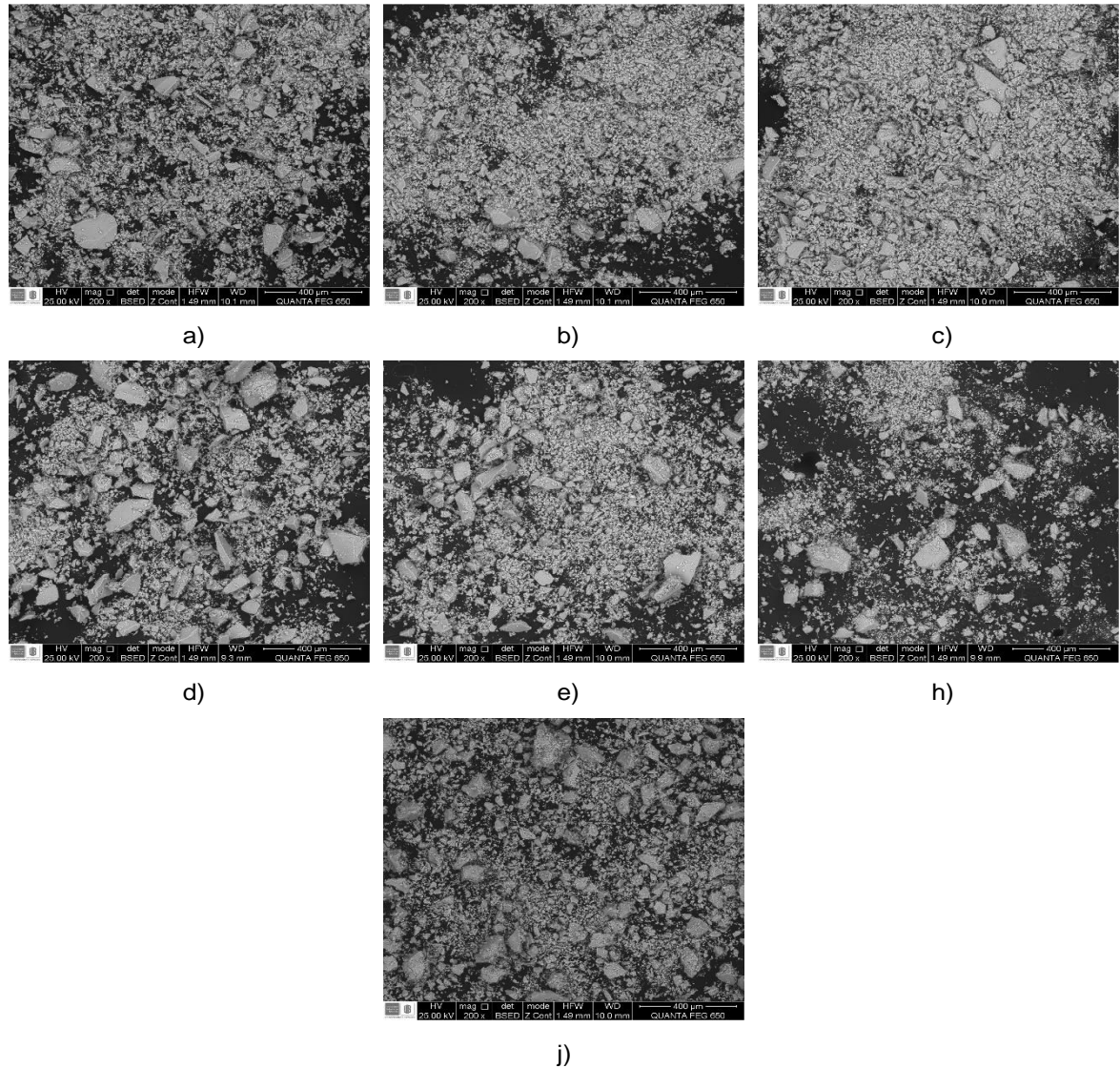


Figura AB.1. Micrografías a escala de 400 μm de: Ruta **EB-NA I**. RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O₂ variando: Tc: **a)** 500°C, **b)** 600°C, **c)** 700°C, **d)** 800°C, II. RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C, Ac: O₂ variando: **e)** Ts: 60°C, III. **h)** ruta **[EB-HxE]-NA** RM: 1, IV: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O₂, **j)** ruta **[NA-Hd-EB]** RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: N₂.

Figura AB.2. Micrográficas obtenidas de los polvos sintéticos a 10 μm .

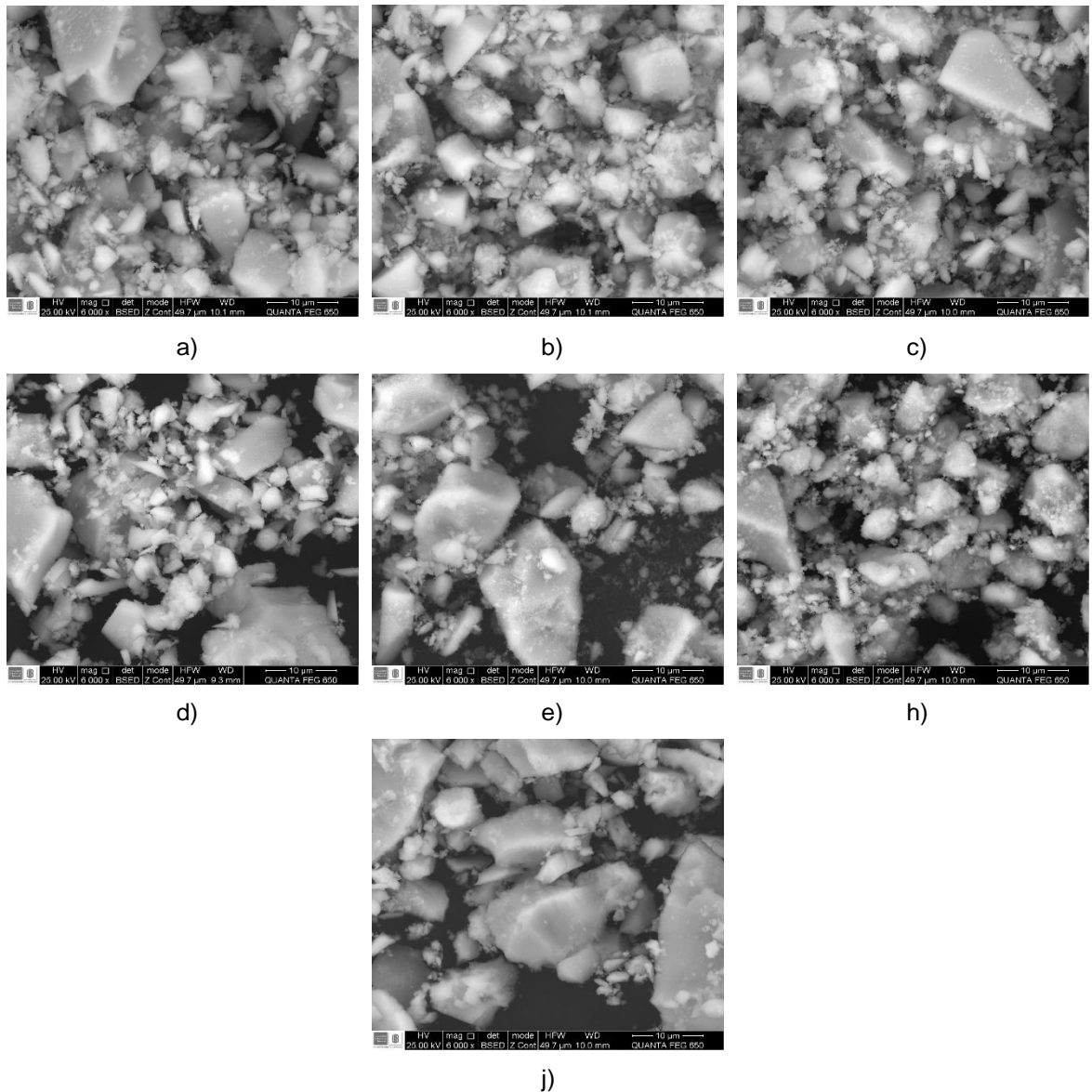


Figura AB.2. Micrográficas a escala de 10 μm de: Ruta **EB-NA** I. RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O₂ variando: Tc: **a)** 500°C, **b)** 600°C, **c)** 700°C, **d)** 800°C, II. RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C, Ac: O₂ variando: **e)** Ts: 60°C, III. **h)** ruta **[EB-HxE]-NA** RM: 1, IV: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O₂, **j)** ruta **[NA-Hd-EB]** RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: N₂.

Figura AB.3. Micrografías obtenidas de los polvos sintéticos a 1 μm .

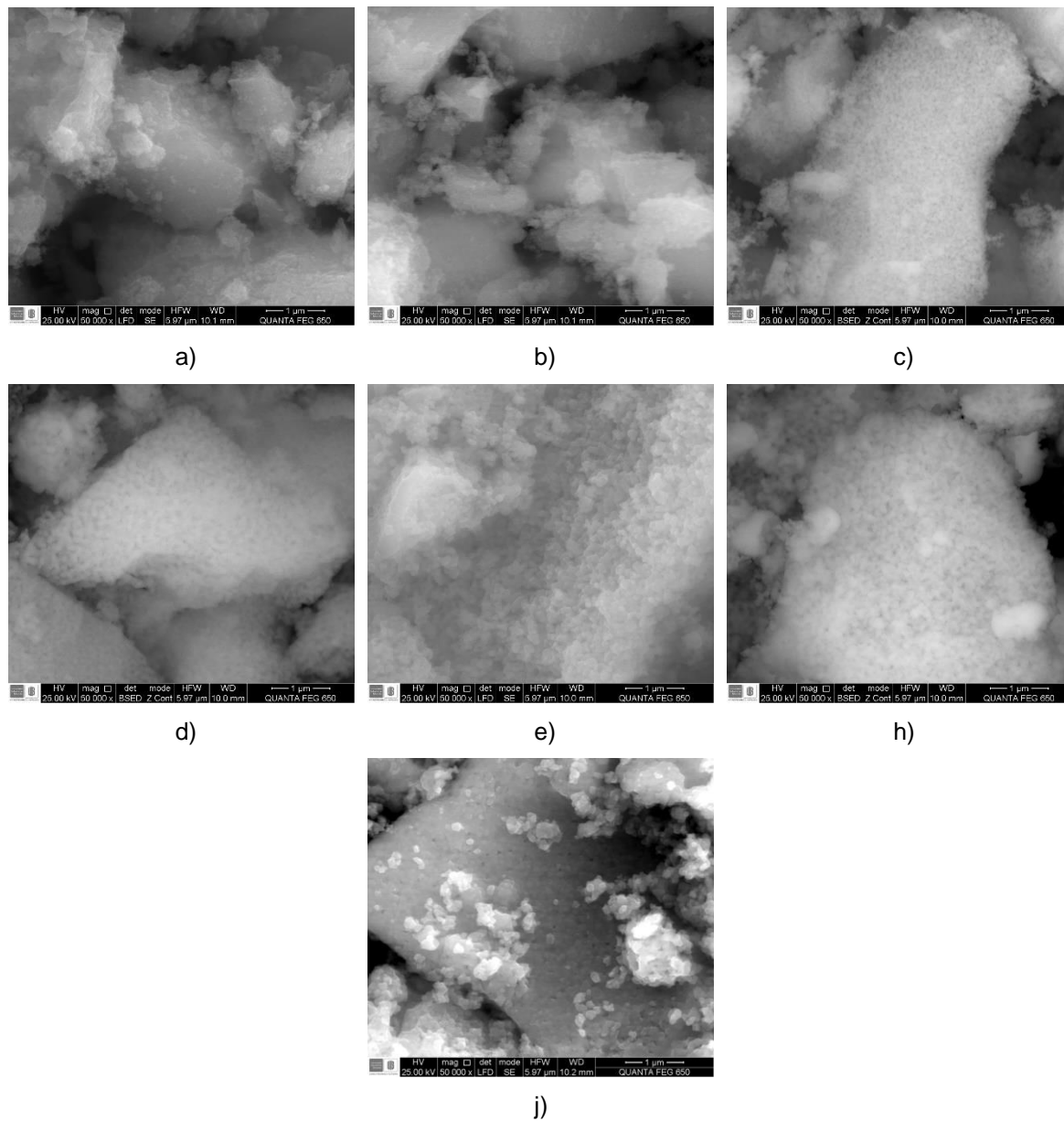
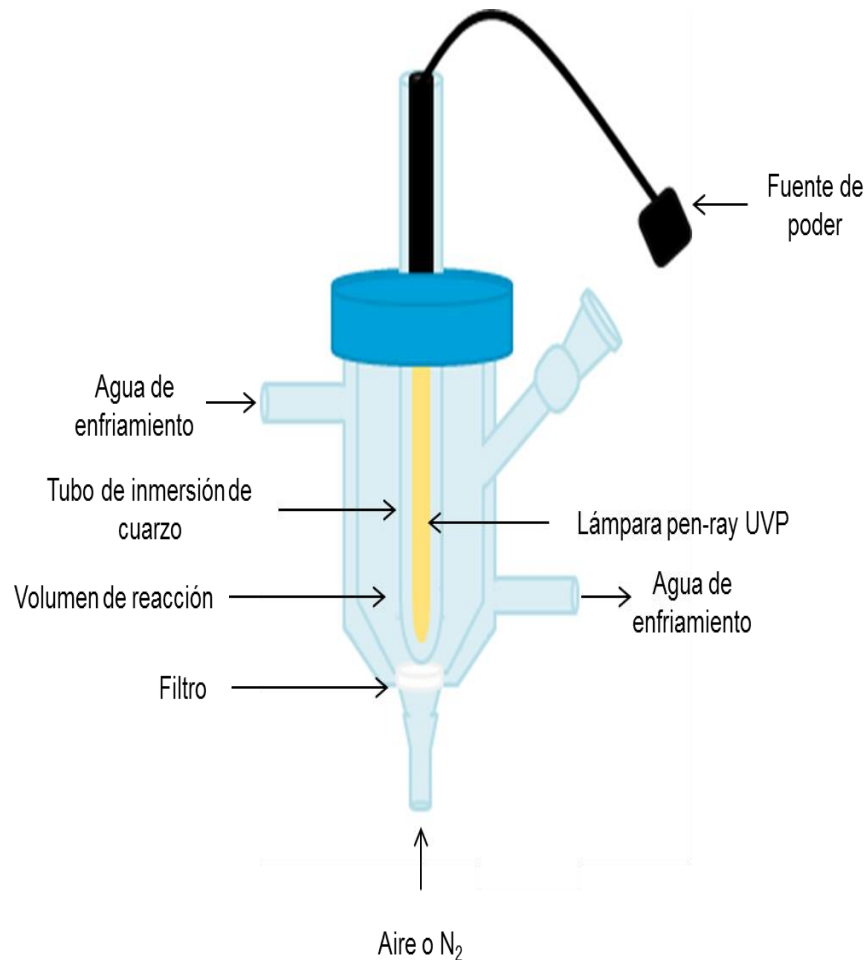


Figura AB.3. Micrografías a escala de 1 μm de: Ruta **EB-NA I.** RM: 1, V: por goteo, Ts: 25°C, Ac: O₂ variando: Tc: **a)** 500°C, **b)** 600°C, **c)** 700°C, **d)** 800°C, II. RM: 1, V: por goteo, Tc: 800°C, Ac: O₂ variando: **e)** Ts: 60°C, III. **h)** ruta **[EB-HxE]-NA** RM: 1, IV: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: O₂, **j)** ruta **[NA-Hd-EB]** RM: 1, V: por goteo, Ts: 60°C, Tc: 800°C, Ac: N₂.

Anexo C. Esquema de reactor empleado para evaluación fotocatalítica bajo radiación de UV

El reactor utilizado para llevar a cabo la degradación fotocatalítica se representa a continuación:



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] CAÑAS MARTINEZ, D.M. Evaluación de las capacidades fotocatalíticas de oxidación y reducción de concentrados de ilmenita obtenidos de arenas negras de barbacoas (Nariño). Trabajo de pregrado. Ingeniería Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. pp. 18, 60. 2015.