

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

**Evaluación del Método de Solvo-Combustión para la Síntesis de Titanatos de Hierro
(Fe_xTi_yO_z) y Estudio de su Actividad Fotocatalítica**

Héctor Daniel Caballero Cañón

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga**

2021

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

**Evaluación del Método de Solvo-Combustión para la Síntesis de Titanatos de Hierro
(Fe_xTi_yO_z) y Estudio de su Actividad Fotocatalítica**

Héctor Daniel Caballero Cañón

Trabajo de Grado para Optar Título de Ingeniero Químico

Director:

Julio Andrés Pedraza Avella

Dr. En Química

Codirector:

Diana Marcela Cañas Martínez

Mg. En Ingeniería Química

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química**

Bucaramanga

2021

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

A Dios y el universo por darme fuerzas, energía y confianza para culminar mis estudios.

A mi padre Héctor Julio, a mi madre Myreya, a mis hermanas; Ana y Carolina, a toda mi familia por motivarme y apoyarme en cada etapa de mi vida, seres de energía infinita que incentivan mi desarrollo personal.

A Sergio, David, Ingrid, Stefanny, amigos y resto de compañeros de estudio, los cuales me llenaban de alegría y me brindaron su mano siempre que la necesité.

A Diana, Julio y en general a la labor pedagógica de los docentes UIS, estudiantes y profesionales que, sin dudarlo, siempre estaban dispuestos a compartir sus conocimientos y crear espacios de esparcimiento del saber.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Agradecimientos

Presento mis más sinceros agradecimientos:

Al profesor Julio Andrés Pedraza Avella por depositar su confianza en mí y permitirme hacer parte de su grupo de investigación, lo que contribuyó de gran manera en mi formación profesional y personal.

A mi codirectora, la estudiante de doctorado Diana Marcela Cañas Martínez, por su orientación, paciencia y excelente actitud para guiarme y acompañarme durante este largo trayecto de investigación. Gracias por exigirme día a día y por todas las enseñanzas brindadas.

A Tania, Alex, Yury, Sthefanie, María Isabel, demás estudiantes, técnicos de laboratorio y docentes que hacen parte del grupo de investigación GIMBA, personas que me ayudaron y motivaron sin esperar nada a cambio.

De manera especial al Laboratorio de Rayos-X, al Profesor José Antonio Henao Martínez y su 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 Guatiguará, en especial al profesor Carlos Alberto Ríos por el servicio de microscopía suministrado a última hora para la adquisición de datos.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

A la escuela de Ingeniería Química y su grupo docente, a quien y agradezco la orientación y formación integral que me brindaron para ser un excelente profesional.

A todos mis amigos y compañeros por siempre estar presentes y acompañarme en todo momento, por apoyarme, ayudarme y darme palabras de aliento en las adversidades.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Contenido

| | Pág. |
|--|-------------|
| 1) Introducción..... | 1 |
| 2) Marco Teórico y Estado Del Arte..... | 3 |
| 2.1) Procesos Avanzados De Oxidación (POA'S)..... | 3 |
| 2.2) Fotocatálisis Heterogénea..... | 4 |
| 2.3) Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica | 6 |
| 2.4) Pseudobrookita, Ilmenita Y Pseudorutilo | 7 |
| 2.5) Síntesis De Combustión En Solución..... | 7 |
| 2.6) Método Solvo-Combustión | 11 |
| 3) Objetivos..... | 13 |
| 3.1) Objetivo General..... | 13 |
| 3.2) Objetivos Específicos | 13 |
| 4) Descripción Metodológica..... | 14 |
| 4.1) Desarrollo Experimental..... | 14 |
| 4.2) Síntesis De Los Titanatos De Hierro | 14 |
| 4.3) Caracterización De Los Polvos Sintéticos..... | 18 |
| 4.3.1) Difracción De Rayos X (DRX) | 18 |
| 4.3.2) Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 18 |
| 4.3.3) Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)..... | 18 |

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

| | |
|--|----|
| 4.3.4) Dispersión de luz dinámica (DLS) | 19 |
| 4.4) Evaluación De La Actividad Fotocatalítica..... | 19 |
| 5) Resultados Y Discusión..... | 20 |
| 5.1) Influencia Del Protocolo De Calentamiento En La Síntesis..... | 20 |
| 5.2) Influencia De La Relación Molar Entre Precursor De Hierro Y De Titanio | 24 |
| 5.3) Influencia De La Temperatura De Calcinación..... | 27 |
| 5.4) Influencia De La Relación Molar Entre Mezcla Precursora Y Combustible. | 29 |
| 5.5) Influencia Del Agente Potenciador De La Combustión | 33 |
| 5.6) Evaluación Fotocatalítica | 35 |
| 5.7) Estimación De La Brecha De Energía A Partir De Los Espectros De Reflectancia Difusa (Uv-Vis Drs) | 37 |
| 6) Conclusiones..... | 41 |
| 7) Recomendaciones | 43 |
| 8) Bibliografía..... | 44 |
| Anexos | 49 |

Lista de Ilustraciones

| | Pág. |
|---|-------------|
| Ilustración 1. Esquema De La Fotocatálisis Heterogénea. | 5 |
| Ilustración 2. Esquema De La Síntesis SCS..... | 8 |
| Ilustración 3. Esquema Ilustrativo De Las Etapas De La Síntesis SCS. | 10 |
| Ilustración 4. Descripción general de las etapas de síntesis..... | 14 |
| Ilustración 5. Esquema representativo de las etapas en términos de variaciones de temperatura. | 21 |
| Ilustración 6. Comparación De Los Patrones DRX De Las Muestras Preparadas Variando La Forma De Calentamiento. | 22 |
| Ilustración 7. Comparación de los patrones DRX de las muestras preparadas variando la relación molar Fe:Ti..... | 25 |
| Ilustración 8. Comparación de los patrones DRX respecto a sus temperaturas de calcinación con una relación molar entre el precursor de hierro y titanio de 1:1. | 28 |
| Ilustración 9. Comparación de los patrones DRX respecto a la relación molar entre mezcla precursora y combustible. | 30 |
| Ilustración 10. <i>Micrografías de muestras variando le cantidad de combustible.</i> | 32 |
| Ilustración 11. Comparación de los patrones DRX de las muestras preparadas variando el potenciador de la combustión. | 33 |
| Ilustración 12. Comparación de las eficiencias de degradación de $\{CN\}^{\wedge-\}$ bajo radiación visible empleando los catalizadores en concentraciones de 0,5 mg/mL. | 35 |
| Ilustración 13. Gráfica de Tauc para estimar el ancho de banda prohibido de las muestras..... | 39 |

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Lista de Tablas

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Información general de los precursores empleados. | 15 |
| Tabla 2. Descripción de las variables empleadas en la síntesis de titanatos de hierro..... | 17 |
| Tabla 3. Composiciones porcentuales máxicos de los cristales presentes en las muestras variando el protocolo de calentamiento. | 23 |
| Tabla 4. Composiciones porcentuales de los cristales presentes en los experimentos al cambiar la relación molar entre precursores de hierro y titanio. | 26 |
| Tabla 5. Composiciones porcentuales de los cristales presentes en los experimentos al cambiar la relación molar entre precursores. | 27 |
| Tabla 6. Composiciones porcentuales de los cristales presentes y porcentaje de degradación en los experimentos al cambiar la temperatura de calcinación. | 29 |
| Tabla 7. Composiciones porcentuales de los cristales presentes en los experimentos variando la relación molar entre precursores y combustible. | 30 |
| Tabla 8. Composiciones porcentuales de los cristales presentes y porcentaje de degradación en los experimentos al cambiar la relación molar entre mezcla precursora y combustible. | 31 |
| Tabla 9. Composiciones porcentuales de los cristales y porcentaje de degradación de los experimentos variando el potenciador de la combustión..... | 34 |
| Tabla 10. Datos de ancho de banda prohibida estimados por el método de Tauc. | 40 |

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Lista de Anexos

| | Pág. |
|---|-------------|
| Anexo A. Metodología Detallada De La Síntesis De Titanatos De Hierro Por El Método De Solvo-Combustión | 49 |
| Anexo B. Montaje Para Evaluar La Actividad Fotocatalítica. | 53 |
| Anexo C. Tratamiento De Datos De Los Patrones De Difracción De Rayos X | 55 |
| Anexo D. Datos De Dispersión De Luz Dinámica (Dls)..... | 57 |

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Resumen

Título: Evaluación del Método de Solvo-Combustión para la Síntesis de Titanatos de Hierro ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) y Estudio de su Actividad Fotocatalítica

Autor: Héctor Daniel Caballero Cañón *

Palabras clave: Titanatos de hierro, Solvo-Combustión, Fotocatálisis Heterogénea.

Descripción

Los titanatos de hierro son óxidos mixtos de hierro y titanio que han sido foco de estudio en los últimos años debido a su amplio número de aplicaciones y buena actividad fotocatalítica. Estos presentan anchos de banda prohibida menores a los materiales comúnmente usados como fotocatalizadores, por lo que pueden llegar a ser activados bajo radiación visible. En el presente trabajo se sintetizaron titanatos de hierro ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) por el método de Solvo-Combustión, un método efectivo y de síntesis rápida que permite obtener materiales fotocatalíticos con buenas propiedades fotofísicas. Para la síntesis de polvos mixtos de pseudobrookita y pseudorutilo se empleó nitrato de hierro y butóxido de titanio como precursores de los metales, etanol como solvente y acetilacetona como combustible. Variables como el protocolo de calentamiento durante la síntesis, agente potenciador de la combustión, relación molar entre los precursores de hierro y titanio, temperatura de calcinación de las muestras y la relación molar entre los precursores y el combustible fueron evaluadas con el fin de determinar la influencia de estas durante el proceso de síntesis. Con el fin de caracterizar los polvos sintéticos se empleó Difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) y dispersión de luz dinámica (DLS). La actividad fotocatalítica de las muestras fue evaluada en oxidación de cianuro en soluciones acuosas sintéticas bajo radiación visible. Los resultados obtenidos permitieron establecer un protocolo de síntesis de titanatos de hierro mediante el método de Solvo-Combustión que favoreciera la formación de pseudobrookita y pseudorutilo. Finalmente, los materiales obtenidos presentaron altos potenciales como fotocatalizadores en el espectro de radiación visible, incluso mejor que el dióxido de titanio comercial.

* Trabajo de grado

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

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Abstract

Title: Evaluation of the Solvo-Combustion Method for the Synthesis of Iron Titanates ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) and Study of its Photocatalytic Activity

Author: Héctor Daniel Caballero Cañón[†]

Keywords: Iron titanates, Solvo-Combustión, Heterogeneous Photocatalysis.

Description

Iron titanates are mixed oxides of iron and titanium which have been the center of numerous investigations in recent years due to their wide number of applications and good photocatalytic activity. These materials exhibit smaller band-gap values compared to many of the semiconductors commonly used as photocatalysts, so they can be activated under visible light radiation. In the present work, iron titanates ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) were synthesized by the Solvo-combustion method, an effective and rapid synthesis method that allows to obtain photocatalytic materials with good photophysical properties. For the synthesis of mixed pseudobrookite and pseudorutile powders, iron nitrate and titanium butoxide were used as metal precursors, ethanol as solvent and acetylacetone as fuel. Variables such as the heating protocol during the synthesis, the combustion enhancing agent, the molar ratio between the iron and titanium precursors, the calcination temperature of the samples, and the molar ratio between the precursors and the fuel were evaluated in order to determine the influence of these during the synthesis process. In order to characterize the synthetic powders, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and dynamic light scattering (DLS) were used. The photocatalytic activity of the samples was evaluated in cyanide oxidation in synthetic aqueous solutions under visible radiation. The results obtained allowed to establish a protocol for the synthesis of iron titanates using the Solvo-Combustion method that favored the formation of pseudobrookite and pseudorutile. Finally, the materials demonstrated high potentials as photocatalysts in the visible radiation spectrum, even better than commercial titanium dioxide.

* Bachelor thesis

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

1) Introducción

Los métodos más comunes para tratar agua contaminada son métodos de desbaste, filtración, cloración, osmosis inversa, adsorción con carbón activado entre otros. No obstante, muchos de estos procedimientos presentan la desventaja de que resultan ineficientes para alcanzar los estándares requeridos para el uso humano (Jaramillo & Taborda, 2006); por tanto surge la necesidad de complementar los tratamientos y procesos ya existentes, con el fin de lograr la degradación de sustancias contaminantes remanentes. Con base en lo anterior se han desarrollado los procesos de oxidación avanzada (POA's) que pueden ser utilizados a pequeña y mediana escala de forma individual o como complemento de otros métodos de tratamiento, permitiendo la descontaminación de agua (Forero, Ortiz, & Rios, 2005). Entre los POA's se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual ha ganado importancia en los últimos años debido a la facilidad en cuanto al montaje del proceso y a los excelentes resultados que presenta en la degradación de diversos compuestos. Este proceso utiliza un semiconductor que puede ser activado por radiación ultravioleta (UV) o luz visible. Dentro de los materiales empleados, el TiO_2 se destaca debido a su bajo costo y alta estabilidad, sin embargo su uso se limita a radiación UV debido a su ancho de banda, que tiene un valor aproximado de 3,2 eV (Domenech, Jardim, & Litter, 2004; Jaramillo & Taborda, 2006; Tuesta & Gutarra, 2004). Fundamentado en lo anterior, si se desea aprovechar la energía solar, se requieren semiconductores con un menor ancho de banda, que permita la activación del material bajo irradiación de luz visible. Los titanatos de hierro representan una opción prometedora dado que en su estructura contienen iones de hierro y de titanio, los cuales ofrecen la posibilidad de permitir que el material se active con menor requerimiento energético que el requerido por el TiO_2 . Entre los titanatos de hierro destacan la ilmenita, pseudobrookita y

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

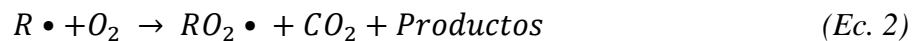
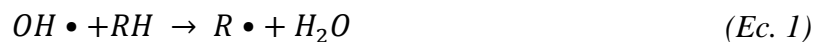
pseudorutilo debido a sus aplicaciones en fotocátalisis y a sus propiedades estructurales (Wilson, Muscat, Mkhonto, Ngoepe, & Harrison, 2005).

Por consiguiente, en el presente trabajo se sintetizaron dichos titanatos por el método de Solvo-Combustión, el cual ha generado interés por su simplicidad y rápida velocidad de síntesis, así como la posibilidad de obtener productos homogéneos con buenas propiedades fisicoquímicas y buen tamaño de partícula. Se realizó su respectiva caracterización mediante Difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) y dispersión de luz dinámica (DLS), además se evaluó su actividad fotocatalítica en la degradación de cianuro para así determinar su eficiencia en la descontaminación de agua.

2) Marco Teórico y Estado Del Arte

2.1) Procesos Avanzados De Oxidación (POA'S)

Países industrializados han empezado a utilizar los POA'S como reemplazo o complemento de métodos convencionales de descontaminación debido a que generalmente logran la mineralización de los contaminantes, incluso si se encuentran en concentraciones mínimas (Domenech et al., 2004). Los POA'S están constituidos por varias tecnologías y se basan en procesos fisicoquímicos, los cuales son capaces de producir cambios en la estructura de los contaminantes por medio de la generación y uso de especies transitorias, siendo en su mayoría radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). El radical hidroxilo puede ser generado mediante diferentes combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación UV y fotocatalizadores o mediante el reactivo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) (Lucas, Dias, Sampaio, Amaral, & Peres, 2007). Este radical presenta buena eficiencia degradando compuestos orgánicos debido a su alta velocidad de oxidación, además es el segundo oxidante más energético después del flúor. Estos radicales tienen la posibilidad de oxidar compuestos orgánicos (RH en la ecuación 1) por captura de hidrógeno y formando un radical orgánico ($\text{R}\cdot$ en la ecuación 1), el cual puede reaccionar con el oxígeno atmosférico para formar peroxirradicales ($\text{RO}_2\cdot$ en la ecuación 2), que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la mineralización completa de la materia orgánica.

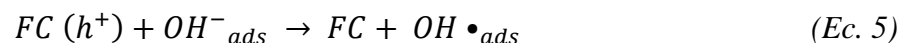
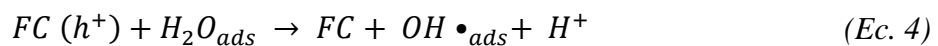


Los POA'S se dividen en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos, entre los primeros se encuentran la ozonización en medio alcalino, la ozonización con peróxido de hidrógeno, procesos Fenton, oxidación electroquímica, entre otros. Por otro lado, la fotólisis del

agua en el ultravioleta de vacío, foto-Fenton y la fotocatalisis heterogénea son algunos ejemplos de procesos fotoquímicos.(Domenech et al., 2004; Forero et al., 2005).

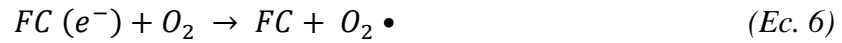
2.2) Fotocatálisis Heterogénea

Entre los POA's se destaca la fotocatalisis heterogénea ya que permite degradar compuestos complejos y tóxicos, teniendo la posibilidad de utilizar luz solar como fuente de energía. Este proceso se basa en la activación de un fotocatalizador (FC, comúnmente es un semiconductor de banda ancha) por medio de absorción de energía radiante ($h\nu$, luz visible o UV), la cual debe ser mayor al ancho de banda prohibida (E_g) del material, dando paso a la transferencia de electrones (e^-) desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), formando así pares electrón-hueco (e^-/h^+) en el fotocatalizador (ecuación 3), con una vida media de nanosegundos (Jaramillo & Taborda, 2006). Durante este intervalo, los pares electrón-hueco deben migrar a la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies que se encuentren allí adsorbidas; de no ser así estos se recombinan y se disipa la energía en forma de calor o radiación principalmente; dicho proceso de recombinación puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno del fotocatalizador. Los huecos, luego de migrar a la superficie, reaccionan principalmente con agua (ecuación 4) o con iones OH^- (ecuación 5), generando radicales hidroxilos ($OH\bullet$), así mismo pueden reaccionar con las especies que se encuentren adsorbidas y oxidarlas.

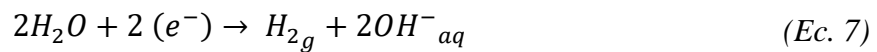


SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Los procesos fotocatalíticos algunas veces se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual, el oxígeno que se encuentra adsorbido en la superficie del fotocatalizador, es la principal especie aceptora de electrones (ecuación 6).



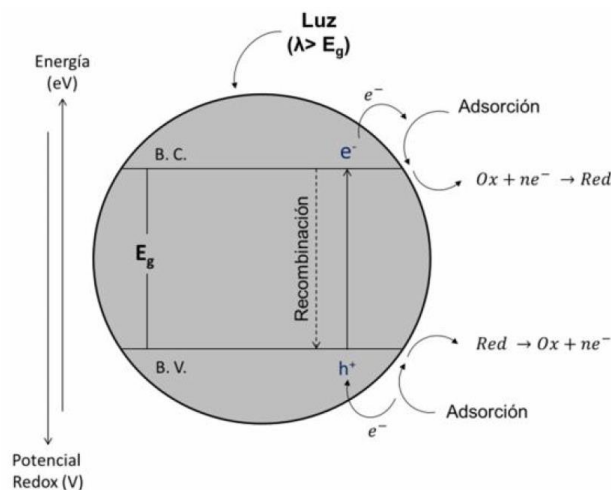
Finalmente debido a la reducción del agua se puede presentar generación de hidrógeno (ecuación 7), esta es una molécula con gran número de aplicaciones y usos, este se utiliza principalmente como reactivo en procesos de hidrogenación, como combustible para cohetes, como refrigerante en generadores eléctricos, al igual que en tratamientos térmico de metales, y en la refinación de petróleo (Ramachandran & Menon, 1998).



Normalmente, la reducción del agua se debe hacer en ausencia de oxígeno para que no haya competencia por los electrones.

Ilustración 1.

Esquema De La Fotocatálisis Heterogénea.



(Cañas Martínez, 2015).

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Se muestra un esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea en la Ilustración 1.

2.3) Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica

En fotocatalisis se utilizan semiconductores sólidos, con una red tridimensional infinita constituida por átomos, formando un solapamiento de los orbitales atómicos que dan como resultado una configuración de estados deslocalizados muy cercanos entre ellos, creando las bandas permitidas de estados electrónicos (Jaramillo & Taborda, 2006). En medio de las bandas existen intervalos de energía donde no se hallan estados electrónicos permitidos, estos intervalos reciben el nombre de ancho de banda o “band gap”. Las bandas limítrofes al band gap son la banda de valencia y conducción, que presentan una menor y mayor energía respectivamente.

El dióxido de titanio (TiO_2) es de los semiconductores más empleados en fotocatalisis, debido a su fácil adquisición, moderado precio, estabilidad química incluso en contacto de soluciones acuosas entre otros. Presenta un ancho de banda que oscila entre 3,0 y 3,2 eV dependiendo de la fase cristalina en que se encuentre, siendo esto una desventaja en su aplicación como fotocatalizador, pues solo puede ser activado con radiación UV, provocando que solo se pueda emplear un 5% de la energía solar aproximadamente (Torres & Sanabria, 2013). Con el fin de encontrar nuevos semiconductores que permitan el aprovechamiento de la radiación solar para su activación en procesos de fotocatalisis, surgen los titanatos de hierro ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$), materiales constituidos por óxidos mixtos de hierro y titanio, que presentan mejores cualidades magnéticas, eléctricas, ópticas y catalíticas comparados con el uso de rutilo (TiO_2) y hematita (Fe_2O_3) por separados (Liu & He, 2010).

2.4) Pseudobrookita, Ilmenita Y Pseudorutilo

Estos materiales semiconductores se han puesto en foco de estudio durante los últimos años debido a su uso como fotocatalizadores en procesos de descontaminación, implementación en circuitos eléctricos, en optoelectrónica, entre otros (Fujii, Kayano, Takada, Nakanishi, & Takada, 2004). La pseudobrookita, de fórmula estequiométrica Fe_2TiO_5 es la más conocida entre los titanatos de hierro, ofreciendo la posibilidad de ser activada aprovechando la energía solar, debido a su ancho de banda prohibida o “band gap” que se encuentra aproximadamente en 2,2 eV (Lou, Li, Song, Ye, & Zhu, 2016). La ilmenita, con fórmula molecular FeTiO_3 , presenta una estructura cristalina derivada de la hematita, con ancho de banda entre 2,54 y 2,9 eV, teniendo la posibilidad de aprovechar la luz solar para su activación, sin embargo su síntesis no es tan sencilla debido a que los iones Fe^{2+} no son estables, por lo que producirla es todo un reto (Raghavender et al., 2013). El pseudorutilo con formula molecular $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, se puede producir a través de la oxidación de ilmenita y es una fase transitoria entre la ilmenita y el rutilo; hasta el momento, se cuenta con limitada información de este material debido a los escasos estudios de caracterización que existen. La poca información de este material es debido a que apenas en el año 1966, Teufer y Temple pudieron identificar este componente por medio de una modificación de la técnica de difracción de rayos X que se utilizaba comúnmente en la época (Grey & Reid, 1975). Antes de este descubrimiento siempre hubo confusión en su identificación debido a que muchas de las líneas de los patrones de DRX coincidían con las de otras fases mencionadas.

2.5) Síntesis De Combustión En Solución

En la actualidad se reportan múltiples técnicas para la síntesis de titanatos de hierro, tanto métodos en estado sólido seco como métodos de síntesis química húmeda. Entre los más destacados se encuentran procedimientos de coprecipitación, técnica de gel citrato en presencia o

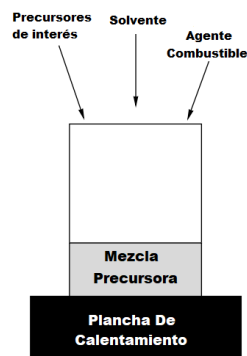
SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

ausencia de surfactantes, síntesis en alcohol, y demás. Dentro de los principales problemas de estas técnicas se tiene que son métodos de síntesis lentos, algunos de ellos requieren altos tiempos de envejecimiento, inducen a la formación de carbonatos, presentan distribución no homogénea del producto y en algunos casos hacen necesario un procedimiento de condicionamiento adicional sobre los cationes (Bhaduri, Bhaduri, & Zhou, 1987). La síntesis de combustión de soluciones [SCS (Solution Combustion Synthesis)] ha suscitado un amplio interés debido a su capacidad de generar materiales avanzados de forma versátil, simple y rápida, combinando ventajas de los métodos en estado sólido y los de síntesis húmeda.

Se puede definir la SCS como un proceso in situ que involucra la mezcla de precursores con un agente combustible y un solvente para crear una mezcla precursora, la cual debe ser una solución homogénea. Dicha mezcla se somete a un calentamiento, dando lugar a reacciones de descomposición exotérmicas de corta duración y autosostenidas, dichas reacciones ocurren entre el oxidante y el combustible (Bhaduri et al., 1987). En la Ilustración 2 se presenta un esquema general de SCS.

Ilustración 2.

Esquema De La Síntesis SCS



Adaptado de (A. S. Mukasyan & Dinka, 2007).

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Este proceso puede considerarse como un tipo específico dentro de una categoría más general denominada síntesis autopropagable a alta temperatura [SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis)] (Merzhanov et al., 1981). Sin embargo, la SCS tiene tres características que lo diferencian de la SHS. En primer lugar, los componentes de partida para la SCS se mezclan normalmente a nivel molecular en cambio en el SHS se mezclan partículas precursoras con tamaños que oscilan entre 100 nm y los 100 μm . En segunda instancia, en la SHS clásica, la reacción que rige el proceso realiza la función de síntesis, pero también de generación de calor, mientras que en la SCS la reacción de formación de producto puede ser independiente del proceso generación de calor (oxidación de combustibles orgánicos). La última diferencia de los dos procesos es que en la SCS se genera una alta cantidad de subproductos gaseosos, lo que conlleva a una importante expansión volumétrica del producto sólido y a su vez ayuda a disminuir rápidamente la temperatura después de que ocurre la reacción (A. S. Mukasyan & Dinka, 2007).

Los precursores más empleados para la síntesis de combustión de soluciones (SCS) son nitratos de los metales de interés, en cuanto al solvente el más utilizado es el agua; sin embargo, el queroseno, benceno, etanol, metanol o formaldehidos también pueden ser empleados como solventes. En cuanto al combustible, debe tener una muy buena solubilidad en el disolvente seleccionado, ser compatible con los precursores metálicos, tener una temperatura de descomposición por debajo de los 400°C y ser una sustancia fácilmente disponible. Entre los combustibles más empleados se encuentran la urea, glicina, glucosa, acetilacetona, entre otros (Aruna & Mukasyan, 2008).

El proceso de síntesis consta de cinco etapas en términos de variaciones de temperatura (K. Deshpande, A. Mukasyan, 2003). En la etapa 1, la mezcla precursora, inicialmente a temperatura ambiente (T_{amb}), se precalienta de manera uniforme hasta el punto de ebullición del solvente

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

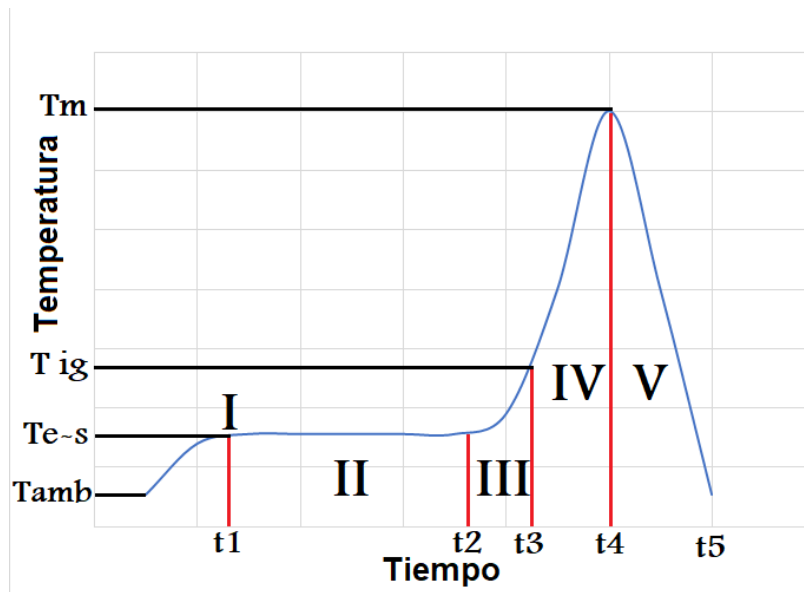
(T_{e-s}). Seguido de esto, en la etapa 2, ocurre un rango de temperatura constante relativamente largo en donde se termina de vaporizar el solvente, y a su vez, el agua unida a los precursores. La etapa 3 ocurre una vez evaporado todo el solvente, y se distingue por un aumento rápido de la temperatura hasta alcanzar la temperatura de auto ignición (T_{ig}). En la etapa 4, la temperatura aumenta repentinamente hasta el valor de temperatura máximo (T_m) del proceso, para finalmente proseguir con la etapa 5, el enfriamiento (A. S. Mukasyan & Dinka, 2007).

Una vez enfriado el material se obtienen los productos deseados, materiales policristalinos, en ocasiones multifásicos y con tamaño de partícula nanométrico.

La Ilustración 3 muestra un esquema de las etapas que ocurren durante el proceso SCS.

Ilustración 3.

Esquema Ilustrativo De Las Etapas De La Síntesis SCS.



Autor.

2.6) Método Solvo-Combustión

El método de Solvo-Combustión hace parte de los métodos de síntesis de combustión de soluciones (SCS). El proceso es exactamente el mismo explicado en el apartado de SCS, con la novedad de que, antes de someter la mezcla a calentamiento, esta se somete a una etapa previa de calentamiento con reflujo a una temperatura cercana al punto de ebullición del solvente para garantizar una mezcla a escala molecular entre todos los reactivos. En este método también es común adicionar pequeñas cantidades de un agente potenciador de la oxidación (ácido nítrico, ácido acético, entre otros) antes de someter a calentamiento para evaporación del solvente. Dicha técnica presenta buenos resultados sintetizando óxidos mixtos de metales a partir de nitratos.

El primer reporte del método data del año 2010 donde se sintetizaron nano cristales de $ZnFe_2O_4$ a partir de nitratos de Zinc y de Hierro, utilizando agua como solvente y urea como combustible (Kondawar, Thakare, Bhave, & Burghate, 2011). Posteriormente en el año 2013 se crearon polvos de MoO_3 y Sm_2O_3 con la novedad de que el agua y la urea fueron excluidos del proceso, siendo sustituidos por etanol como solvente y acetilacetona como combustible (Ruiz et al., 2014). A partir de los buenos resultados obtenidos por esta investigación y utilizando el mismo combustible y solvente, otros autores siguieron incursionando en la síntesis de semiconductores tales como $FeTiO_3$, $NaTaO_3$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$, $ZnTiO_3$, entre otros (Gómez-Solís, Ruiz-Gómez, Torres-Martínez, Juárez-Ramírez, & Sánchez-Martínez, 2014; Morín, Torres-Martínez, Sanchez-Martínez, & Gómez-Solís, 2017; O. Carrasco-Jaim, J. M. Mora-Hernandez. L. M. Torres-Martínez, 2019).

En el trabajo realizado por Gómez-Solis et al., se logró la síntesis y caracterización de ilmenita ($FeTiO_3$), empleando nitrato de hierro (III) y butóxido de titanio (IV) como precursores de los metales, acetilacetona como combustible, etanol como solvente y ácido nítrico como agente

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

potenciador de la combustión, en dicha investigación se obtuvieron polvos con buenas propiedades fotofísicas, permitiendo ser empleados en aplicaciones fotocatalíticas.

3) Objetivos

3.1) Objetivo General

- Evaluar el método de Solvo-Combustión en la síntesis de titanatos de hierro ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) para aplicaciones fotocatalíticas

3.2) Objetivos Específicos

- Establecer un protocolo de síntesis de titanatos de hierro mediante el método de Solvo-Combustión que favorezca la actividad fotocatalítica del material sintetizado, teniendo en cuenta la influencia de las variables más importantes para este tipo de procesos.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintéticos en la degradación de cianuro.

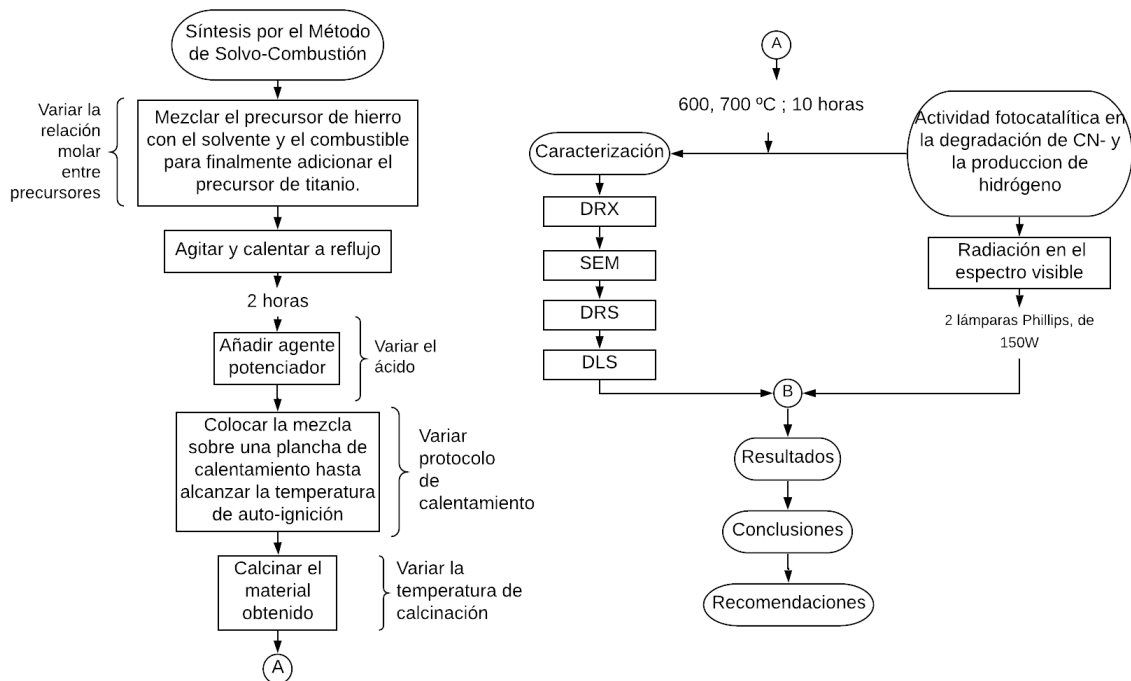
4) Descripción Metodológica

4.1) Desarrollo Experimental

En la Ilustración 4 se muestra un esquema general de los pasos seguidos durante el desarrollo de la presente investigación.

Ilustración 4.

Descripción general de las etapas de síntesis.



4.2) Síntesis De Los Titanatos De Hierro

Los fotocatalizadores fueron sintetizados por el método de Solvo-Combustión empleando los precursores que se listan en la Tabla 1.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Tabla 1.

Información general de los precursores empleados.

| Reactivos | Fórmula | Sigla | PM(g/mol) | Pureza(%) | Marca |
|--|--|--------------|------------------|------------------|------------------|
| Nitrato de hierro nonahidratado | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | N | 404,00 | 98 | Panreac |
| Butóxido de titanio | $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ | BT | 340,20 | 97 | Sigma Aldrich |
| Etanol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | E | 46,07 | 99,9 | Merck |
| Acetilacetona | $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ | AC | 100.12 | 99 | Merck |
| Ácido Acético | CH_3COOH | AA | 60.05 | 99 | Merck |
| Ácido Nítrico | HNO_3 | AN | 63.01 | 70 | Merck |

Para la síntesis de los titanatos de hierro por el método de Solvo-Combustión se partió preparando una mezcla entre el Nitrato de hierro (N), el Etanol (E) y la Acetilacetona (AC), en un balón de fondo plano de 250 mL con agitación constante de 800 rpm durante 30 minutos. Posteriormente se añadió por goteo el precursor de titanio (Butóxido de titanio) y se continuó agitando durante 30 minutos.

Una vez se obtuvo la mezcla precursora, esta fue sometida a reflujo con agitación constante por 2 horas a 80°C para garantizar una mezcla a escala molecular entre los reactivos. Lo anterior se hizo con ayuda de un baño de aceite, un condensador en serpentín unido al balón y un baño termostático. Cuando finalizó el reflujo se retiró el balón del baño de aceite y se añadió por goteo el agente oxidante potenciador (Ácido acético [AA] o Ácido nítrico [AN], según el experimento), para luego agitar la mezcla durante 5 minutos adicionales. Seguido a esto se vertió la mezcla precursora en un vaso de precipitado de 250 mL y se puso sobre una plancha de calentamiento para que ocurriera la evaporación del solvente y la posterior combustión del material intermediario formado. Esta etapa se realizó en una cabina de extracción debido a la liberación de gases durante el proceso de combustión.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

En cuanto se formaron los polvos deseados y al finalizar la emisión de gases, se retiró el vaso de precipitado de la plancha de calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez se obtuvieron los polvos, se calcinaron con una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, temperatura de sostenimiento de 600°C y 700°C , con un tiempo de sostenimiento de 10 horas, finalmente se molturaron en un mortero de ágata para reducir el tamaño de partícula.

Con la finalidad de determinar la influencia de la relación molar (RM) entre los precursores (Nitrato de hierro [N] y Butóxido de titanio [BT]), se realizaron experimentos utilizando las relaciones molares Fe:Ti 1:1, 2:1, 2:3. Con el fin de determinar la influencia del agente potenciador de la combustión se realizaron experimentos empleando Ácido acético (AA), Ácido nítrico (AN) y sin utilizar ningún tipo de potenciador (/). Por cada 15 mL de combustible (AC) utilizado en los experimentos se utilizó 1 mL de agente potenciador.

Para el calentamiento de la mezcla precursora se utilizaron 3 protocolos de calentamiento diferentes, una rampa de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un intervalo entre 100 y 200°C , un calentamiento con la plancha fija en una temperatura de 200°C y un calentamiento con la plancha fija en 270°C . Adicionalmente, el protocolo de enfriamiento también fue evaluado. El solvente (Etanol [E]) siempre se empleó de forma equivolométrica con respecto al agente combustible (Acetilacetona [AC]), así que en los experimentos que se utilizó mayor cantidad de combustible también se empleó mayor cantidad de solvente.

Las moles de mezcla precursora (MP) se pueden definir como la suma de moles de N y BT (N+BT). Dicho esto, se realizaron experimentos variando la relación molar (RM) entre la mezcla precursora y el combustible (MP:AC) para determinar la influencia de esta variable. Se emplearon las relaciones molares 1:12, 1:24 y 1:36.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Los experimentos realizados para este trabajo de investigación con sus respectivas variables se resumen en la Tabla 2. La notación con que se referirá a los experimentos sigue la siguiente estructura:

RM Fe:Ti - Potenciador – Temperatura de plancha - RM MP:AC- Temperatura calcinación

Tabla 2.

Descripción de las variables empleadas en la síntesis de titanatos de hierro.

| Muestra | Variables |
|------------------------|--|
| 2:1- AA-200-1:12-700 | RM Fe:Ti= 2:1 , Potenciador= AA, Tplancha= 200°C, RM MP:AC= 1:12, Enfriamiento rápido |
| 2:1- AA-200-1:12-600 | |
| 2:3- AA-200-1:12-700 | RM Fe:Ti= 2:3 , Potenciador= AA, Tplancha= 200°C, RM MP:AC = 1:12, Enfriamiento rápido |
| 2:3- AA-200-1:12-600 | |
| 1:1- AA-200-1:12-700 | RM Fe:Ti= 1:1, Potenciador= AA , Tplancha= 200°C, RM MP:AC= 1:12, Enfriamiento rápido |
| 1:1- (/)-200-1:12-600 | RM Fe:Ti= 1:1, Potenciador= Nulo , Tplancha= 200°C, RM MP:AC = 1:12, Enfriamiento rápido |
| 1:1- AN-200-1:12-600 | RM Fe:Ti= 1:1, Potenciador= AN , Tplancha= 200°C, RM MP:AC = 1:12, Enfriamiento rápido |
| 1:1- AA-200-1:12-600 | RM Fe:Ti= 1:1, Potenciador= AA , Tplancha= 200°C, RM MP:AC = 1:12, Enfriamiento rápido |
| 1:1- AA-200-1:24-600 | RM Fe:Ti= 1:1, Potenciador= AA, Tplancha= 200°C, RM MP:AC= 1:24 , Enfriamiento rápido |
| 1:1- AA-200-1:24-700 | |
| 1:1- AA-200-1:36-600 | RM Fe:Ti= 1:1, Potenciador= AA, Tplancha= 200°C, RM MP:AC = 1:36 , Enfriamiento rápido |
| 1:1- AA-200-1:36-700 | |
| 1:1- AA-200-1:12-600 | RM Fe:Ti= 1:1 , Potenciador= AA, Tplancha= 200°C, RM MP:AC = 1:12, Enfriamiento rápido |
| 1:1- AA-200EC-1:12-600 | RM Fe:Ti= 1:1, Potenciador= AA, Tplancha= 200°C, RM MP:AC = 1:12 Enfriamiento controlado (dejando 15 mins sobre la plancha) |
| 1:1- AA-270-1:12-600 | RM Fe:Ti= 1:1, Potenciador= AA, Tplancha= 270°C , RM MP:AC = 1:12, Enfriamiento rápido |
| 1:1- AA-Var-1:12-700 | RM Fe:Ti= 1:1, Potenciador= AA, Tplancha= Variable(100-200) °C , RM MP:AC = 1:12, Enfriamiento rápido |
| 1:1- AA-Var-1:12-600 | |

4.3) Caracterización De Los Polvos Sintéticos

4.3.1) Difracción De Rayos X (DRX)

Las fases presentes en las muestras se identificaron mediante DRX. Los patrones fueron tomados en un difractor de polvos Bruker D8 advance con geometría DaVinci, usando una radiación “Cu K(α)” en un rango de medición de 2θ comprendido entre 5° - $70,0^\circ$, tiempo de paso 0,6 segundos, y paso $0,02035^\circ$. La identificación de las fases obtenidas en los espectros se realizó empleando el software DIFFRAC.EVA versión 4.2.0.31 (32 Bit) mediante un análisis cualitativo, adicionalmente se hizo un análisis semicuantitativo para obtener los porcentajes aproximados de cada fase identificada.

Debido a la baja cantidad de material, las muestras se montaron en portamuestras de PMMA (polimetilmetacrilato) con centro de silicio bajo la técnica de zero background sin antidisipador de aire. Esto generó la elevada dispersión mostrada en el difractograma a bajos ángulos de la mayoría de difractogramas obtenidos.

4.3.2) 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 (Field Emission Gun) de alta resolución, utilizando un detector SE de electrones secundarios, un detector BSE de electrones retrodispersados para modo de alto vacío y un detector EDAX APOLO X de resolución de 126.1 eV para el análisis de EDS.

4.3.3) Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)

Se determinó el ancho de banda prohibido mediante espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa. Se empleó un Espectrómetro UV-Vis UV2600 de Shimadzu. Doble haz. Rango espectral 200-850 nm con esfera integradora.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

4.3.4) Dispersión de luz dinámica (DLS)

El tamaño de partícula (radio hidrodinámico promedio) de las muestras se determinó mediante dispersión dinámica de luz dinámica. Para ello se suspendieron 0,0002 g de fotocatalizador en una solución compuesta por 70% glicerina y 30% agua, esta se dispersó durante media hora en un baño de ultra sonido. Posteriormente, fueron analizados en el equipo Litesizer 500 utilizando un ángulo de dispersión lateral (90°). (Sección 9.4 de Anexos).

4.4) Evaluación De La Actividad Fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales con mayor pureza de titanatos de hierro se seleccionaron las muestras con mayor porcentaje de titanatos totales. Para la degradación de cianuro se utilizó una concentración de 0,5 mg de fotocatalizador/mL de solución. Para 150 mL de una solución de 200 ppm de CN⁻ preparada a partir de cianuro de sodio (NaCN) se pusieron en suspensión 0,75 gramos de polvos sintéticos. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo en un vaso de precipitado de 150 mL. El montaje se mantuvo en oscuridad durante 30 min para garantizar el equilibrio adsorción-desorción y, una vez transcurrido este tiempo, se irradió la solución con dos lámparas Phillips, de 150W cada una, ubicadas equidistantemente a cada lado del vaso de precipitado. Se estableció un tiempo de reacción de 3 h y se midió la concentración en dos momentos diferentes: antes de iniciar la irradiación, con el fin de determinar la concentración inicial de la solución cianurada, y finalizadas las 3 h, para determinar el porcentaje de degradación fotocatalítica, (el montaje experimental puede ser observado en el Anexo A).

La concentración de las soluciones fue medida con un titulador automático METRO HM, utilizando una solución de nitrato de plata (AgNO₃) 0,017 N como titulante.

Aparte de las degradaciones con fotocatalizadores se realizaron pruebas de fotólisis y un blanco empleando dióxido de titanio comercial (DEGUSSA P25, 85% Rutilo, 15% Anatasa).

5) Resultados Y Discusión

5.1) Influencia Del Protocolo De Calentamiento En La Síntesis

En la Ilustración 5 se esquematizan brevemente los cambios en las temperaturas que experimenta el sistema al emplear diferentes formas de calentamiento durante la síntesis. En la Ilustración 5.a, se ilustran los cambios de temperatura para la síntesis realizada con una temperatura de plancha fija de 200°C, permitiéndole al sistema alcanzar la temperatura de ebullición del solvente con una variación de temperatura constante (Etapa I). Una vez se alcanza la temperatura de ebullición del solvente (T_{eb}) existe un lapso de tiempo en que la temperatura del sistema es constante (Etapa II). Lograda la vaporización total del solvente inicia un aumento de temperatura hasta llegar a la temperatura de autoignición (Etapa III), esto da paso a un incremento acelerado de la temperatura del sistema hasta llegar a una temperatura máxima (Etapa IV) donde ocurren las reacciones de oxidación que forman los polvos sintéticos. Finalmente se aprecia un enfriamiento del sistema hasta la temperatura ambiente (Etapa V).

En la Ilustración 5.b, la temperatura suministrada por la plancha es variable en el rango de 100 a 200°C con una tasa de calentamiento de 20°C/min, lo que implica que el sistema requiere de un mayor tiempo para alcanzar la temperatura de ebullición del solvente desde que empieza el calentamiento (Etapa I).

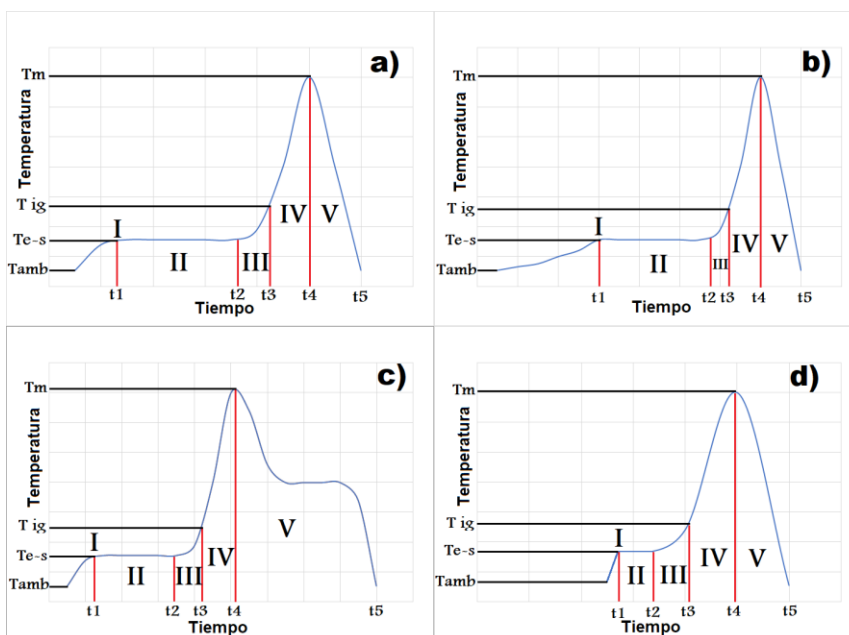
En la Ilustración 5.c, el enfriamiento del sistema se realiza en dos pasos, sosteniendo la temperatura inicial de la plancha después de que ocurre la formación de los polvos sintéticos por 15 minutos y finalmente llegando a la temperatura ambiente al momento de bajar la muestra del montaje.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Finalmente, en la Ilustración 5.d, se emplea una temperatura de plancha fija de 270°C, debido a esto se aprecia una etapa I reducida, permitiendo que el solvente se empiece a vaporizar de forma acelerada.

Ilustración 5.

Esquema representativo de las etapas en términos de variaciones de temperatura.



a) 1:1- AA-200-1:12-600, b) 1:1- AA-Var-1:12-600, c) 1:1- AA-200EC-1:12-600, d) 1:1- AA-270-1:12-600.

Autor.

Los productos obtenidos al variar la forma de calentamiento fueron macerados en un mortero de ágata y analizados mediante difracción de rayos X (DRX), con el fin de determinar las fases cristalinas que se encuentran en los materiales sintetizados.

En los patrones DRX presentados en las ilustraciones 6.a y 6.b, es posible determinar que las principales fases formadas corresponden a pseudobrookita (Picos característicos en $2\theta = 25,6^\circ$

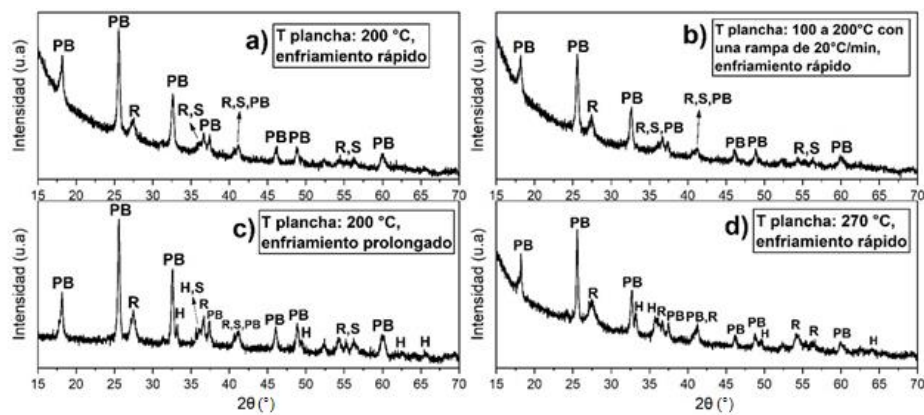
SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

y $32,63^\circ$), acompañado de la fase pseudorutilo (Picos característicos en $2\theta = 54,37^\circ$ y $36,17^\circ$) y Rutilo (Picos característicos en $2\theta = 27,3^\circ$).

En la Ilustración 6.c se presenta la formación de pseudobrookita, pseudorutilo, rutilo y hematita (Picos característicos en $2\theta = 54,37^\circ$ y $36,17^\circ$), estando esta última ausente en las muestras correspondientes a las ilustraciones 6.a y 6.b. Por otro lado, en la Ilustración 6.d se aprecia la formación de pseudobrookita, rutilo y hematita. La formación de hematita en el experimento de la Ilustración 6.c, se asocia al sobrecalentamiento que existió en la etapa de enfriamiento dada en dos pasos, donde se dejó el sistema en contacto con la plancha de calentamiento después de la formación de los polvos sintéticos, contrario a los experimentos mostrados en las ilustraciones 6.a y 6.b. en los cuales el enfriamiento fue rápido, sin contacto con la plancha.

Ilustración 6.

Comparación De Los Patrones DRX De Las Muestras Preparadas Variando La Forma De Calentamiento.



(PB: Pseudobrookita, S= Pseudorutilo, R= Rutilo,

H= Hematita). a) 1:1- AA-200-1:12-600, b) 1:1- AA-Var-1:12-600, c) 1:1- AA-200EC-1:12-600, d) 1:1-

AA-270-1:12-600.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

En cuanto al experimento de la Ilustración 6.d se puede decir que la hematita se formó debido a la alta velocidad de calentamiento durante la síntesis causada por la alta temperatura de la plancha.

Ahora bien, por medio de un análisis semicuantitativo de los datos obtenidos por DRX se logró establecer la composición de las fases presentes en los polvos sintéticos como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3.

Composiciones porcentuales máscicos de los cristales presentes en las muestras variando el protocolo de calentamiento.

| Ilustración | Muestra | % Máscico PB | % Máscico S | %Máscico R | % Máscico H | %Máscico Titanatos |
|--------------------|-------------------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|
| 6.a | 1:1-AA- 200-1:12- 600 | 82,8 | 8,8 | 8,4 | 0,0 | 91,6 |
| 6.b | 1:1-AA- Var-1:12- 600 | 80,3 | 9,0 | 10,7 | 0,0 | 89,3 |
| 6.c | 1:1-AA- 200EC- 1:12-600 | 68,9 | 14,5 | 10,2 | 6,4 | 83,4 |
| 6.d | 1:1-AA- 270-1:12- 600. | 75,8 | 0,0 | 12,3 | 11,9 | 75,8 |

De la Tabla 3 se observa que el porcentaje de Pseudobrookita y de titanatos totales (suma de Pseudobrookita, y Pseudorutilo) es mayor cuando la temperatura de la plancha es constante a 200°C. A medida que los cambios de temperatura son más abruptos, estos porcentajes empiezan a disminuir. Por otro lado, el porcentaje de pseudorutilo fue elevado cuando se hizo un enfriamiento

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

controlado y desapareció totalmente cuando se calentó la plancha a 270°C, esto debido a que a temperaturas elevadas dicha fase conduce a la formación de pseudobrookita y rutilo.

Para el caso de las muestras 1:1-AA-200-1:12-600 y 1:1-AA-Var-1:12-600 se muestran porcentajes muy similares de fases cristalinas ya que ambos se calentaron hasta 200°C y se enfriaron de la misma forma. En las muestras 1:1-AA-200EC-1:12-600 y 1:1-AA-270-1:12-600 se aprecia la formación de hematita y el cambio de concentraciones de Pseudobrookita y Pseudorutilo comparado con las muestras calentadas a 200°C.

La aparición de hematita, tal como se describió con anterioridad, depende directamente de la temperatura de calentamiento de la plancha, observando un aumento en la cantidad de esta fase a medida que aumenta la temperatura.

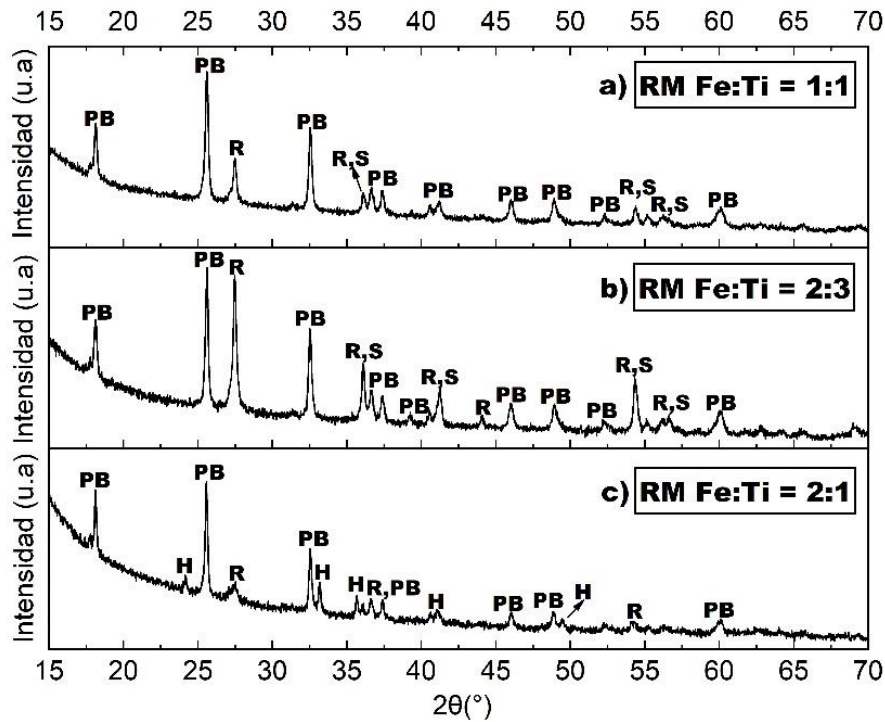
5.2) Influencia De La Relación Molar Entre Precursor De Hierro Y De Titanio

La Ilustración 7 permite comparar los patrones DRX de experimentos realizados con relación molar Fe:Ti de 1:1(7.a), 2:3(7.b) y 2:1(7.c). Cada una de las relaciones molares se emplea para favorecer la formación de alguna fase cristalina deseada. La relación molar 2:3 favorece molarmente la formación de Pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), la relación molar 2:1 favorece la formación de Pseudobrookita (Fe_2TiO_5) y la relación molar 1:1 se emplea con la intención de favorecer la formación de ilmenita (FeTiO_3), sin embargo debido a la atmósfera de síntesis y las condiciones de calcinación (atmósfera de aire), no se observó la formación de este último titanato. Lo anterior se atribuye a que la ilmenita está formada por cationes de Fe con estados de oxidación 2+ y al partir de un precursor de hierro (N) que se disocia en Fe^{3+} se requiere promover la reducción de este, agregando un agente reductor, por ejemplo, y calcinando en atmósfera de nitrógeno.

Ilustración 7.

Comparación de los patrones DRX de las muestras preparadas variando la relación molar

Fe:Ti.



(PB: Pseudobrookita, S= Pseudorutilo, R= Rutilo, H= Hematita). a) 1:1- AA-200-1:12-700, b) 2:3- AA-200-1:12-700, c) 2:1- AA-200-1:12-700.

En las ilustraciones 7.a y 7.b, es posible determinar que al utilizar las relaciones molares 1:1 y 2:3 se forma Pseudobrookita, Pseudorutilo y Rutilo.

En la Ilustración 7.c se observa que la relación molar 2:1 favorece la formación de Pseudobrookita debido a que sus picos característicos se encuentran más intensos que el resto de picos asociados a otras fases, además se observa la desaparición de Pseudorutilo y la formación de Hematita. Esto último es debido a que el precursor de hierro se encuentra en mayor proporción

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

que el precursor de titanio, por lo que parte de los iones de de hierro (Fe^{3+}) que quedan en exceso en la mezcla disociada se convierten en Fe_2O_3 (Kondawar et al., 2011).

Si se compara la Ilustración 7.b con la Ilustración 7.a y 7.c se puede apreciar que en la primera, los picos se encuentran más definidos, lo que significa mejor cristalinidad, y además la intensidad relativa de los picos de Pseudorutilo y Rutilo es mayor, lo que se traduce en una mayor concentración de estas fases en la muestra.

Con ayuda de un análisis semicuantitativo de los datos obtenidos por DRX se determinó la composición de los cristales presentes en los polvos sintéticos como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4.

Composiciones porcentuales de los cristales presentes en los experimentos al cambiar la relación molar entre precursores de hierro y titanio.

| Ilustración | Muestra | % Másico PB | % Másico S | % Másico R | % Másico H | % Másico Titanatos |
|--------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 7.a | 1:1- AA-200- 1:12-700 | 66,6 | 18,8 | 14,6 | 0 | 85,4 |
| 7.b | 2:3- AA-200- 1:12-700 | 37,6 | 36,7 | 25,7 | 0 | 74,3 |
| 7.c | 2:1- AA-200- 1:12-700 | 76,9 | 0 | 6,3 | 16,8 | 76,9 |

Con la tabla anterior se puede determinar que si se desea un alto porcentaje de titanatos totales la mejor relación molar Fe:Ti es 1:1, por otro lado si se desea favorecer la formación de Pseudorutilo una buena relación molar Fe:Ti es 2:3 y si se desea auspiciar la formación de Pseudobrookita la relación molar Fe:Ti indicada es 2:1.

Adicionalmente en la Tabla 5 se muestra la eficiencia de degradación de estos experimentos y el ancho de banda prohibida. Se puede notar que los menores porcentajes de

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

degradación (11,59 y 11,65%) se obtuvieron con los menores valores de banda prohibida (2,052 y 2,09 respectivamente), esto se asocia a procesos de recombinación de pares electrón-hueco durante la fotocatalisis heterogénea ya que cuando los anchos de banda prohibida son muy bajos, la tasa de recombinación es elevada. Se puede apreciar que la muestra 2:3-AA-200-1:12-700 es la que tiene un ancho de banda prohibida mayor, esto se puede dar por el aporte energético otorgado por el alto porcentaje de rutilo (3,2 eV) presente en la muestra. Por otro lado, en la muestra 2:1-AA-200-1:12-700 a pesar que se aprecia un porcentaje de rutilo significativo, también aparece hematita (2,14 eV) (Gilbert, Frandsen, Maxey, & Sherman, 2009), lo que contrarresta el aporte energético otorgado por el rutilo y se obtiene un bajo ancho de banda prohibida.

Tabla 5.

Composiciones porcentuales de los cristales presentes en los experimentos al cambiar la relación molar entre precursores.

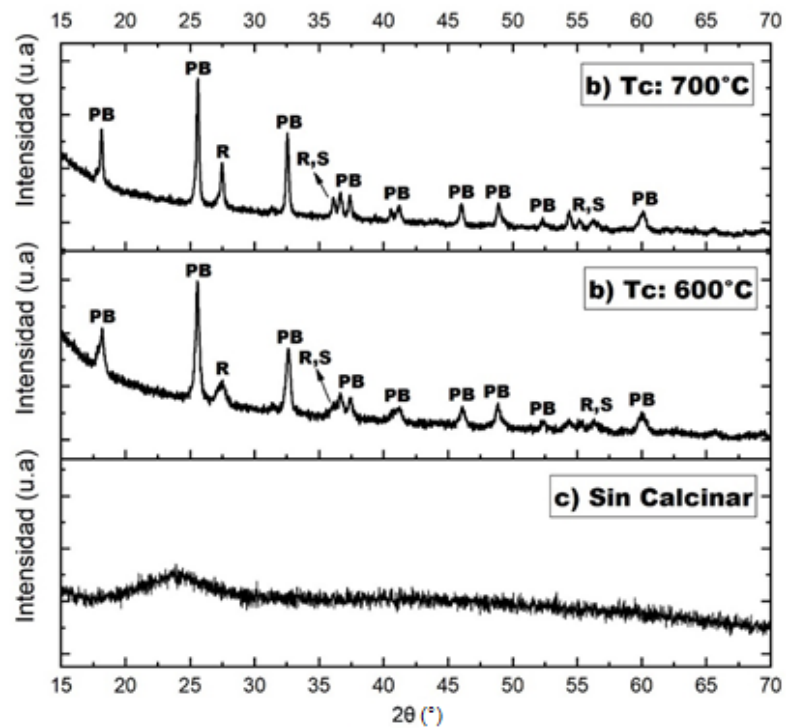
| Ilustración | Muestra | % Degradación | Ancho de banda Prohibida (eV) |
|-------------|----------------------|---------------|-------------------------------|
| 7.a | 1:1- AA-200-1:12-700 | 11,59 | 2,052 |
| 7.b | 2:3- AA-200-1:12-700 | 14,18 | 2,22 |
| 7.c | 2:1- AA-200-1:12-700 | 11,65 | 2,09 |

5.3) Influencia De La Temperatura De Calcinación

En la Ilustración 8 se muestran los patrones DRX de muestras calcinadas a diferentes temperaturas, así como del material una vez acaba la síntesis, sin recibir tratamiento térmico.

Ilustración 8.

Comparación de los patrones DRX respecto a sus temperaturas de calcinación con una relación molar entre el precursor de hierro y titanio de 1:1.



(PB: Pseudobrookita, S= Pseudorutilo, R= Rutilo).

Se puede observar que, sin llevar a cabo la calcinación de la muestra, se obtiene un material amorfo, en cambio, los polvos sintéticos que se calcinaron a 600 y 700°C presentan la cristalización del material. Con lo anterior se aprecia la importancia de la calcinación después de la síntesis ya que, aunque durante la combustión del material se alcanzan altas temperaturas, no son lo suficientemente elevadas para ordenar los átomos y formar la estructura cristalina. Se reporta en la literatura que la cristalización de este tipo de materiales ocurre entre los 500 (pseudorutilo) y los 800°C (pseudobrookita) (Morín et al., 2017).

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Se puede apreciar que, a pesar de que a 700°C se promueve una mayor cristalinidad, también sucede que parte de los productos obtenidos anteriormente a 600°C se descomponen para formar Rutilo, tal como lo reporta la literatura (Khaleel, 2009).

Tabla 6.

Composiciones porcentuales de los cristales presentes y porcentaje de degradación en los experimentos al cambiar la temperatura de calcinación.

| Ilustración | Muestra | % Másico PB | % Másico S | % Másico R | % Másico H | % Másico Titanatos | % Degradación |
|--------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 8.a | 1:1- AA- 200-1:12- 700 | 66,8 | 18,8 | 14,6 | 0 | 85,4 | 11,59 |
| 8.b | 1:1- AA- 200-1:12- 600 | 82,8 | 8,8 | 8,4 | 0 | 91,6 | 12,02 |

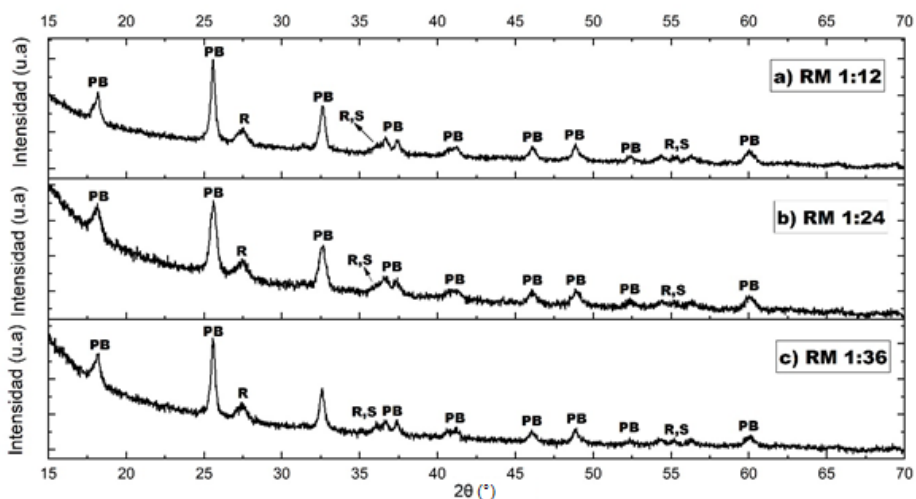
En el análisis semicuantitativo mostrado en la Tabla 6 se observa que a 600°C se obtiene un mayor porcentaje de titanatos totales, así como de pseudobrookita, además la actividad fotocatalítica es ligeramente superior. Por lo anterior y por un menor requerimiento energético, se fijó la temperatura de calcinación en 600°C.

5.4) Influencia De La Relación Molar Entre Mezcla Precursora Y Combustible.

La Ilustración 9 muestra los patrones DRX utilizando acetilacetona como combustible en 3 relaciones molares diferentes respecto a la mezcla precursora. Al aumentar la cantidad de combustible también se aumenta proporcionalmente la cantidad de solvente, sin embargo el exceso de este último no influye en las propiedades del material ya que se vaporiza mucho antes de que ocurran las reacciones que forman los polvos sintéticos.

Ilustración 9.

Comparación de los patrones DRX respecto a la relación molar entre mezcla precursora y combustible.



(PB: Pseudobrookita, S= Pseudorutilo, R= Rutilo).

En la Ilustración 9 se aprecia que no hay cambios significativos en las intensidades de los picos de las fases cristalinas obtenidas tal como muestra la Tabla 7, que resume los resultados del análisis semicuantitativo de los datos arrojados por el análisis DRX.

Tabla 7.

Composiciones porcentuales de los cristales presentes en los experimentos variando la relación molar entre precursores y combustible.

| Ilustración | Muestra | % Másico PB | % Másico S | % Másico R | % Másico H | % Másico Titanatos |
|-------------|----------------------|-------------|------------|------------|------------|--------------------|
| 9.a | 1:1- AA-200-1:12-600 | 76 | 14,4 | 9,6 | 0 | 90,4 |
| 9.b | 1:1- AA-200-1:24-600 | 77,3 | 12,5 | 10,2 | 0 | 89,8 |
| 9.c | 1:1- AA-200-1:36-600 | 77,1 | 12 | 10,9 | 0 | 89,1 |

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

En la Tabla 7 no se aprecian cambios significativos en la cantidad (o porcentaje) de las fases obtenidas, ni tampoco cambios en el porcentaje de titanatos totales a pesar que se varió la cantidad de combustible empleado. El comportamiento anterior se atribuye a que, para este sistema en particular, la primera relación base empleada (1:12), es probablemente la relación estequiométrica necesaria para que ocurra la reacción de combustión, por lo que el combustible adicionado en exceso simplemente se vaporiza al llegar a su temperatura de ebullición (140°C para acetilacetona), logrando únicamente prolongar el tiempo de calentamiento hasta llegar a la autoignición, tal como se observó en el laboratorio. Sin embargo la emisión aumentada de vapores si podría influir en las propiedades fotofísicas de los materiales tales como área superficial o porosidad.

Tabla 8.

Composiciones porcentuales de los cristales presentes y porcentaje de degradación en los experimentos al cambiar la relación molar entre mezcla precursora y combustible.

| Ilustración | Muestra | % Degradación | Radio hidrodinámico promedio (nm) |
|--------------------|----------------------|----------------------|--|
| 9.a | 1:1- AA-200-1:12-600 | 12,02 | 1173,16 |
| 9.b | 1:1- AA-200-1:24-600 | 15,62 | 1152,55 |
| 9.c | 1:1- AA-200-1:36-600 | 16,92 | 1050,89 |

Analizando la actividad fotocatalítica presentada en la Tabla 8 se observa mejor porcentaje de degradación de cianuro a medida que aumenta la cantidad de combustible. Esto se puede fundamentar en los tamaños de partículas medidos para estos experimentos mediante dispersión de luz dinámica (DLS), en los que se observó que, a mayor cantidad de combustible, menor radio hidrodinámico promedio del material. Está demostrado que, en general, una mayor cantidad de

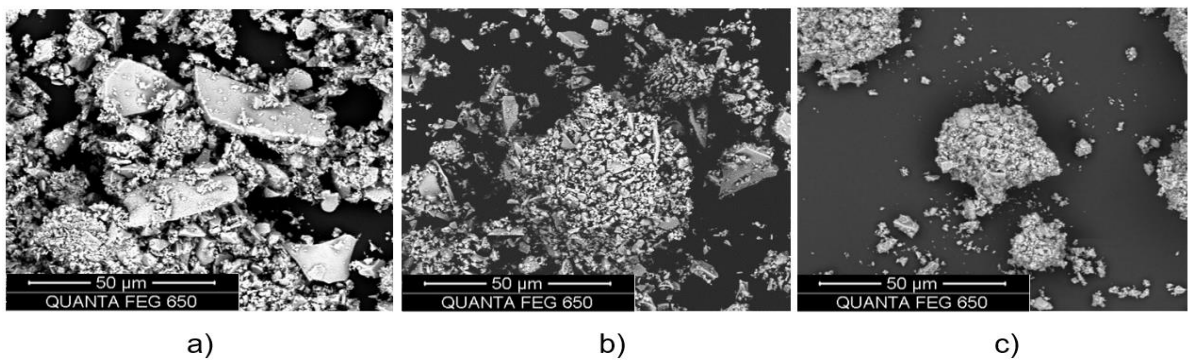
SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

productos en fase gaseosa conduce a un tamaño más pequeño (mayor área superficial específica) de sólidos sintetizados (K. Deshpande, A. Mukasyan, 2003; Alexander S. Mukasyan, Epstein, & Dinka, 2007).

Para complementar lo anterior, en la Ilustración 10 se puede explorar la morfología de los materiales sintetizados variando la relación molar entre mezcla precursora y combustible. Se exhibe que los micro aglomerados de los polvos son más uniformes y más pequeños a medida que aumenta la relación entre el combustible y la mezcla precursora, lo cual es consistente con la hipótesis planteada de que una mayor cantidad de vapores conduce a la mejora de las propiedades fotocatalíticas. Por ejemplo en la Ilustración 10.a, se aprecian laminas porosas de gran tamaño mientras que en la Ilustración 10.c estas no se encuentran presentes, en cambio existen conglomerados de partículas diminutas.

Ilustración 10.

Micrografías de muestras variando le cantidad de combustible.



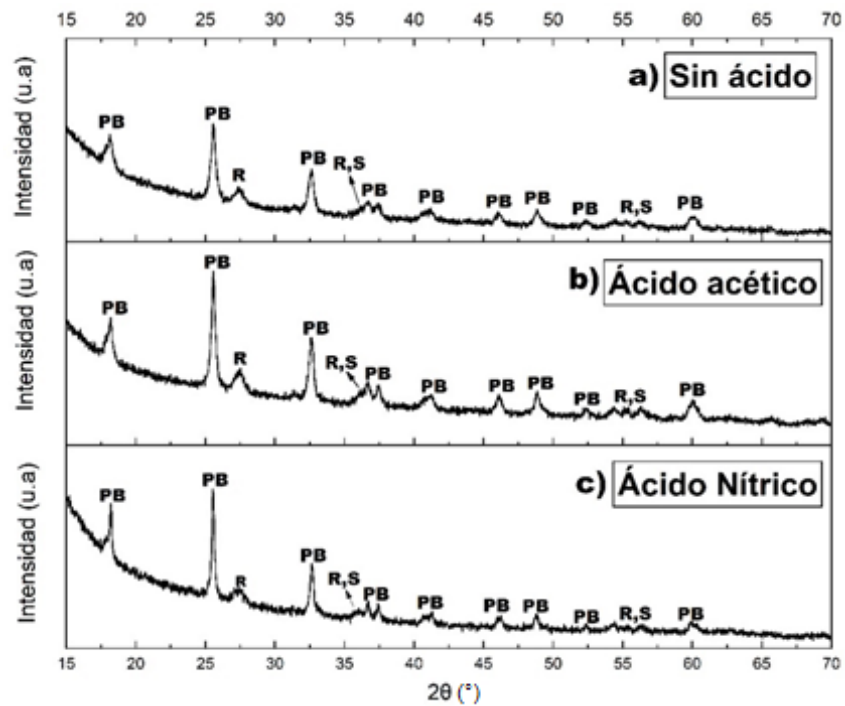
a) 1:1- AA-200-1:12-600, b) 1:1- AA-200-1:24-600, c) 1:1- AA-200-1:36-600

5.5) Influencia Del Agente Potenciador De La Combustión

La influencia de emplear ácidos como agentes potenciadores de la combustión es mostrado en la Ilustración 11. En estas muestras no se aprecian cambios significativos en el porcentaje de titanatos totales obtenidos durante la síntesis. Las fases mayoritarias que componen estos polvos fueron identificadas como pseudobrookita, pseudorutilo y rutilo.

Ilustración 11.

Comparación de los patrones DRX de las muestras preparadas variando el potenciador de la combustión.



(PB: Pseudobrookita, S= Pseudorutilo, R= Rutilo). a) 1:1- (/)-200-1:12-600, b) 1:1- AA-200-1:12-600, c) 1:1- AN-200-1:12-600.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Se aprecia que, si aumenta el poder oxidante del agente potenciador, también aumenta la intensidad relativa de los picos característicos asociados a la pseudobrookita, lo que implica un aumento del porcentaje másico de esta fase en particular, así mismo, disminuye la intensidad relativa de los picos característicos asociados al pseudorutilo, lo que implica una disminución de la composición de esta fase en la muestra. Esto se puede explicar debido a que, a medida que la reacción se hace más violenta, se inducen incrementos de temperatura en el sistema, los cuales favorecen la descomposición del pseudorutilo y la consecuente formación de pseudobrookita (Khaleel, Al-Zuhair, Al-Mamary, Parvin, & Khan, 2017).

Con ayuda de un análisis semicuantitativo y los datos arrojados por el análisis DRX se logró establecer la composición de las fases cristalinas presentes en los polvos sintéticos como se muestra en la Tabla 9. En esta misma tabla, comparando la actividad fotocatalítica y el porcentaje de titanatos de hierro totales, se aprecia que el experimento realizado con ácido nítrico presenta mejores resultados comparado con los experimentos que se utilizó ácido acético o cuando no se utilizó ningún ácido.

Tabla 9.

Composiciones porcentuales de los cristales y porcentaje de degradación de los experimentos variando el potenciador de la combustión.

| Ilustración | Muestra | % Másico PB | % Másico S | % Másico R | % Másico H | % Másico Titanatos | % Degradación |
|--------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 11.a | 1:1- (/)-200-1:12- 600 | 71,8 | 21,6 | 6,6 | 0 | 93,4 | - |
| 11.b | 1:1- AA-200-1:12- 600 | 76 | 14,4 | 9,6 | 0 | 90,4 | 12,02 |

| | | | | | | | |
|-------------|----------------------|------|-----|-----|---|-------------|--------------|
| 11.c | 1:1- AN-200-1:12-600 | 84,6 | 9,5 | 5,9 | 0 | 94,1 | 15,87 |
|-------------|----------------------|------|-----|-----|---|-------------|--------------|

5.6) Evaluación Fotocatalítica

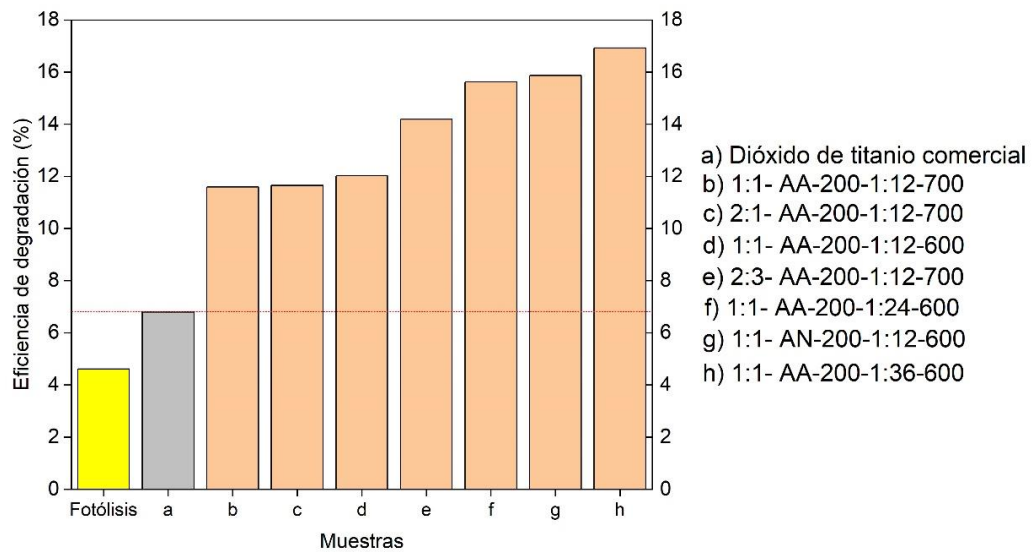
La eficiencia de degradación del CN^- se determinó a partir de la ecuación 8:

$$Eficiencia\ de\ degradación(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (Ec. 8)$$

Dónde: C_0 corresponde a la concentración de CN^- medida en el tiempo 0 (después de alcanzar el equilibrio adsorción-desorción) y C es la concentración final de CN^- en la solución (después de transcurridas 3 horas de iluminación).

Ilustración 12.

Comparación de las eficiencias de degradación de CN^- bajo radiación visible empleando los catalizadores en concentraciones de 0,5 mg/mL.



SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

En la Ilustración 12, se muestra la eficiencia de degradación de CN^- bajo radiación de luz visible. Como se puede ver, la eficiencia de degradación del dióxido de titanio comercial (DEGUSSA P25, 85% Rutilo, 15% Anatasa), representada por la línea roja punteada, es superada por todas las muestras sintéticas evaluadas. Esto es debido a que los materiales están compuestos por mezclas de titanatos de hierro, con anchos de banda que oscilan entre los 2,225 y los 2,052 eV (Tabla 10), siendo estos menores al del TiO_2 puro (3,2 eV) (Domenech et al., 2004), lo que facilita la degradación en el espectro visible (Lou et al., 2016).

Se puede observar que en las muestras que se triplicó (1:36) y duplicó (1:24) la relación molar MP:C (Ilustración 12.h e Ilustración 12.f respectivamente), se obtuvieron altos porcentajes de degradación (16,91 y 15,62%), así como en la muestra de la Ilustración 12.g, que utilizó ácido nítrico como agente potenciador de la combustión (15,87%).

Lo anterior es debido a que en estos experimentos la expansión volumétrica del material fue elevada, debido a la alta cantidad de gases liberados durante la síntesis por el exceso de combustible y por la naturaleza del ácido nítrico, lo que se traduce en mayor área superficial (A. S. Mukasyan & Dinka, 2007; Alexander S. Mukasyan et al., 2007).

Seguidos de los datos de mayor degradación aparecen todas las muestras en las que se empleó relación molar MP:C de 1:12, entre estas se encuentra la muestra 2:3-AA-200-1:12-700 que presenta un alto porcentaje de rutilo en su estructura así como la muestra 2:1-AA-200-1:12-700 que posee hematita. En las muestras con alto porcentaje de rutilo se pudo haber disminuido la eficiencia de degradación por el aporte de ancho de banda de este material, que dificulta la

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

activación en el rango visible. En cuanto a la muestra con hematita, se pudo haber afectado la capacidad de degradación del material debido a que la hematita tiene un ancho de banda de cercano a 2.1 eV(Xia, Jia, Tao, & Zhang, 2013), el cual es menor al del resto de fases presentes, por lo que la velocidad de recombinación de pares electrón-hueco aumenta durante la fotocatalisis heterogénea.

5.7) Estimación De La Brecha De Energía A Partir De Los Espectros De Reflectancia Difusa (Uv-Vis Drs)

Para determinar el ancho de banda prohibido de materiales semiconductores usualmente se emplea el modelo gráfico de Tauc, según este método la brecha de energía E_g está relacionada con la energía del fotón y la absorbancia por medio de la ecuación 9.

$$\alpha * h * v \propto (v - E_g)^n \quad (Ec. 9)$$

Donde h es la constante de Planck, v es la frecuencia, E_g es el ancho de banda prohibida, α es el coeficiente de absorción y n es un factor que depende del tipo de transición que predomina en el material evaluado y toma valores de la siguiente forma:

- $n = 1/2$ para transición permitida directa
- $n = 2$ para transición permitida indirecta
- $n = 3/2$ para transición prohibida directa
- $n = 3$ para transición prohibida indirecta

Por otro lado, la teoría de Kubelka-Munk proporciona la ecuación 10:

$$F * R = \frac{1 - R^2}{2R} \quad (Ec. 10)$$

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

En donde R son los valores de reflectancia difusa medidos para determinada longitud de onda.

Teniendo en cuenta que el termino $F * R$ es proporcional a la constante de absorción α , se puede sustituir en la ecuación 9 y obtener la ecuación 11:

$$[F * R * (h * v)] \propto (v - E_g)^n \quad (Ec. 11)$$

Con base en esto, graficando $(v - E_g)^n$ en función de $(h * v)$ es posible determinar el ancho de banda prohibida de los materiales a partir de la extensión de la sección lineal de la gráfica hasta su corte con el eje de las abscisas (López & Gómez, 2012).

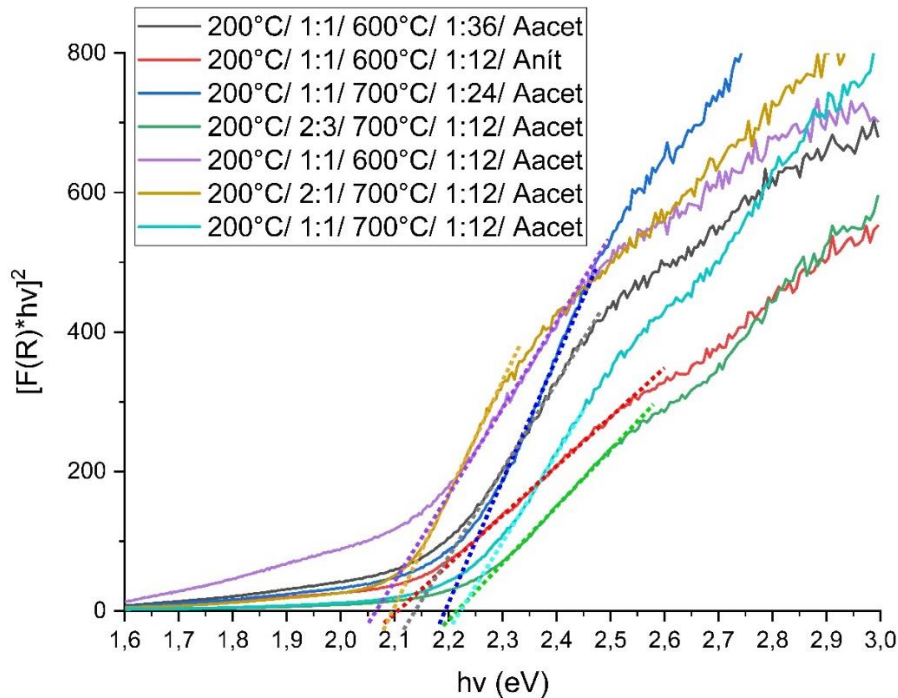
Finalmente, el valor de $(h * v)$ se relaciona con la longitud de onda mediante la ecuación 12:

$$E = (h * v) = \frac{h * C}{\lambda} \quad (Ec. 12)$$

Para el caso de los polvos sintetizados en este trabajo de investigación se realizó la estimación de ancho de banda prohibida utilizando el coeficiente $n = 1/2$ y $n = 2$, dando para este último coeficiente valores muy alejados de la realidad comparándolos con los reportados en la literatura. Debido a esto se puede decir que estas mezclas de titanatos de hierro presentan transición permitida directa. La gráfica de Tauc para los experimentos con $n = 1/2$ se muestran en la Ilustración 13.

Ilustración 13.

Gráfica de Tauc para estimar el ancho de banda prohibido de las muestras.



En la Tabla 10 se presenta el valor estimado del de ancho de banda prohibida estimados por el método de Tauc para algunas de las rutas de síntesis empleadas. Los valores estimados oscilan entre los 2,225 y los 2,052 eV, estos son cercanos a los valores reportados en la literatura para la pseudobrookita (2,2 eV), fase mayoritaria en todos los polvos sintetizados (Lou et al., 2016). Este rango de valores indica que los polvos sintéticos presentan absorción de radiación visible, sin embargo la actividad fotocatalítica de estos materiales pueden estar limitados por una alta tasa de recombinación de electrones durante el proceso de fotocatalisis heterogénea, teniendo en cuenta que todos los valores estimados son menores a 2,5 eV (Cañas Martínez, 2015).

Tabla 10.*Datos de ancho de banda prohibida estimados por el método de Tauc.*

| Experimento | Ancho de banda prohibida (eV) |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 200°C/ 1:1/ 700°C/ 1:12/ Aacet | 2,225 |
| 200°C/ 2:3/ 700°C/ 1:12/ Aacet | 2,220 |
| 200°C/ 1:1/ 700°C/ 1:24/ Aacet | 2,190 |
| 200°C/ 1:1/ 600°C/ 1:36/ Aacet | 2,140 |
| 200°C/ 1:1/ 600°C/ 1:12/ Anít | 2,110 |
| 200°C/ 2:1/ 700°C/ 1:12/ Aacet | 2,090 |
| 200°C/ 1:1/ 600°C/ 1:12/ Aacet | 2,052 |

6) Conclusiones

Se logró establecer un protocolo de síntesis del método de Solvo-Combustión analizando las variables más influyentes para este método, con el fin de obtener un alto porcentaje de titanatos de hierro y buenas propiedades fotofísicas.

Para los precursores estudiados, la temperatura de plancha fija en 200°C induce a la formación de polvos ricos en titanatos de hierro con un buen porcentaje másico de Pseudobrookita. Cambios de temperatura graduales o enfriamientos por etapas después de la combustión, disminuyen la cantidad de titanatos de hierro obtenidos. Por otro lado, temperaturas elevadas de la plancha de calentamiento fomentan la formación de fases no deseadas como lo son la hematita y el Rutilo.

La relación molar entre mezcla precursora y combustible, así como el agente potenciador, juegan un papel importante en este método de síntesis. Si se desea obtener polvos con buena área superficial, y anchos de banda que permitan la activación por radiación visible, por lo que es mejor, utilizar un potenciador altamente oxidante como el ácido nítrico y una alta relación molar entre la mezcla precursora y el combustible (RM MP:C), teniendo en cuenta la relación costo beneficio que implica gastar combustible en exceso.

La relación molar entre hierro y titanio es una variable que afecta la composición final de los polvos sintetizados, se observó que siguiendo las relaciones estequiométricas de $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_5$ (RM Fe:Ti = 2:3) y Fe_2TiO_5 (RM Fe:Ti = 2:1) se favorece la formación del respectivo titanato. No

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

obstante, el exceso de hierro fomenta la formación de hematita, mientras que un exceso de Ti favorece la formación de rutilo.

El tratamiento térmico posterior a la síntesis de titanatos de hierro mediante el método de Solvo-Combustión es una etapa clave para la formación de materiales cristalinos, ya que el material en crudo es amorfo. Además, la variación de temperatura de calcinación influye en la concentración de especies cristalinas específicas.

La capacidad de degradación de cianuro por parte de los titanatos de hierro sintetizados con el método de Solvo-Combustión dependerá de la expansión volumétrica dada en la etapa de síntesis debido al desprendimiento de gases, puesto que esta expansión genera una mayor área superficial y mayores sitios activos, donde serán adsorbidos los materiales a degradar. Finalmente, para los experimentos realizados se evidenció que mezclas de titanatos de hierro como pseudobrookita y pseudorutilo presentan altos potenciales como fotocatalizadores, incluso mejor que el dióxido de titanio comercial que se usa normalmente para este tipo de procesos.

7) Recomendaciones

Con el fin de complementar el presente trabajo y motivar futuros investigadores a continuar con futuros estudios del método de Solvo-Combustión para sintetizar titanatos de hierro se proponen las siguientes recomendaciones:

Debido a que la ilmenita es uno de los titanatos de hierro más estudiados, se propone realizar experimentos utilizando algún precursor de hierro que tenga el estado de oxidación del hierro en 2+ (por ejemplo, cloruro de hierro (II)), teniendo en cuenta que se debe elegir un solvente y combustible adecuados, que sean miscibles y tengan la capacidad de disolver tanto el precursor de hierro como el precursor de titanio en una escala molecular.

Para mejorar las propiedades fotocatalíticas de los polvos sintéticos se puede reducir el tamaño de partícula utilizando algún tipo de molienda que modifique el tamaño de partícula a la escala nanométrica, esto debido a que para esta investigación se realizó un molturado manual, llegando solo a obtener polvos con tamaños cercanos a 1 micrómetro.

Complementar la caracterización de los materiales con un análisis termogravimétrico que permita entender cómo se alteran las composiciones de las fases cristalinas a medida que hay calentamientos o enfriamientos en el sistema, además se propone realizar fluorescencia de rayos X para hacer un análisis elemental de los polvos obtenidos.

Evaluar los materiales obtenidos por este método en la degradación de sustancias diferentes al cianuro de sodio y realizar la medición de la producción de hidrógeno.

8) Bibliografía

- Aruna, S. T., & Mukasyan, A. S. (2008). Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(3–4), 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.12.002>
- Bhaduri, S., Bhaduri, S. B., & Zhou, E. (1987). Auto ignition synthesis and consolidation of Al₂O₃–ZrO₂ nano/nano composite powders. *Science*, 235(4784), 9. <https://doi.org/10.1126/science.235.4784.9>
- Cañas Martínez, D. M. (2015). Evaluación De Las Capacidades Fotocatalíticas De Oxidación Y Reducción De Concentrados De Ilmenita Obtenidos De Arenas Negras De Barbacoas (Nariño). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Domenech, X., Jardim, W., & Litter, M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Colección Documentos Ciemat*, (May 2014), 4–26.
- Forero, J., Ortiz, O. P., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Red*, 3, 1–6.
- Fujii, T., Kayano, M., Takada, Y., Nakanishi, M., & Takada, J. (2004). Ilmenite-hematite solid solution films for novel electronic devices. *Solid State Ionics*, 172(1-4 SPEC. ISS.), 289–292. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.051>
- Gilbert, B., Frandsen, C., Maxey, E. R., & Sherman, D. M. (2009). Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(3), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035108>
- Gómez-Solís, C., Ruiz-Gómez, M. A., Torres-Martínez, L. M., Juárez-Ramírez, I., & Sánchez-Martínez, D. (2014). Facile solvo-combustion synthesis of crystalline NaTaO₃ and its photocatalytic performance for hydrogen production. *Fuel*, 130, 221–227.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.019>

Grey, I. E., & Reid, A. F. (1975). The Structure of Pseudorutile and Its Role in The Natural Alteration of Ilmenite. *The American Mineralogist*, 60, 898–906.

Jaramillo, C., & Taborda, G. (2006). La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales Para Una Buena Remoción De Contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*, 71–88. Retrieved from http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/51430200/ART_2006_La_fotocatalisis___remocion.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1494367295&Signature=vkUM00qEYAv1CxKOL1Kqc53ZqS4%3D&response-content-disposition=inline%3B filename%3DPHOTOCATYSIS

K. Deshpande, A. Mukasyan, A. V. (2003). Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders : Mechanism , Characterization and Properties Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach : Reaction Mechanism and, (January), 4896–4904.

Khaleel, A. (2009). Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic activity of Fe(III) titanates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346(1–3), 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.06.003>

Khaleel, A., Al-Zuhair, S., Al-Mamary, S., Parvin, M., & Khan, A. H. (2017). Structural, Textural, and Catalytic Properties of Ti(IV)-Fe(III) Mixed Oxides Prepared by a Modified Sol-Gel Route. *ChemistrySelect*, 2(2), 791–799. <https://doi.org/10.1002/slct.201601742>

Kondawar, S. B., Thakare, S. R., Bhave, N. S., & Burghate, D. K. (2011). Photocatalytic properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄ synthesized at low temperature by solvo-combustion method. *International Journal of Nanoscience*, 10(6), 1231–1235. <https://doi.org/10.1142/S0219581X11008344>

Liu, F., & He, H. (2010). Structure-activity relationship of iron titanate catalysts in the selective

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

- catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(40), 16929–16936. <https://doi.org/10.1021/jp912163k>
- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- Lou, Z., Li, Y., Song, H., Ye, Z., & Zhu, L. (2016). Fabrication of Fe₂TiO₅/TiO₂ nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. *RSC Advances*, 6(51), 45343–45348. <https://doi.org/10.1039/c6ra06763h>
- Lucas, M. S., Dias, A. A., Sampaio, A., Amaral, C., & Peres, J. A. (2007). Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Research*, 41(5), 1103–1109. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.013>
- Merzhanov, A. G., Karyuk, G. G., Borovinskaya, I. P., Sharivker, S. Y., Moshkovskii, E. I., Prokudina, V. K., & Dyad'ko, E. G. (1981). Titanium carbide produced by self-propagating high-temperature synthesis - Valuable abrasive material. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 20(10), 709–713. <https://doi.org/10.1007/BF00791050>
- Morín, M. E. Z., Torres-Martínez, L., Sanchez-Martínez, D., & Gómez-Solís, C. (2017). Photocatalytic Performance of Titanates with Formula MTiO₃ (M= Fe, Ni, and Co) Synthesized by Solvo-Combustion Method. *Materials Research*, 20(5), 1322–1331. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0615>
- Mukasyan, A. S., & Dinka, P. (2007). Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 16(1), 23–35. <https://doi.org/10.3103/s1061386207010049>
- Mukasyan, Alexander S., Epstein, P., & Dinka, P. (2007). Solution combustion synthesis of

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

- nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 II, 1789–1795.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052>
- O. Carrasco-Jaim, J. M. Mora-Hernandez, L. M. Torres-Martínez, E. M. (2019). A comparative study on the photocatalytic hydrogen production of ATiO₃ (A = Zn, Cd and Pb) perovskites and their photoelectrochemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.004>
- Raghavender, A. T., Hoa Hong, N., Joon Lee, K., Jung, M. H., Skoko, Z., Vasilevskiy, M., ... Samantilleke, A. P. (2013). Nano-ilmenite FeTiO₃: Synthesis and characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 331, 129–132.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.11.028>
- Ramachandran, R., & Menon, R. K. (1998). An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(7), 593–598. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(97\)00112-2](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(97)00112-2)
- Ruiz, M. A., Gómez, C., Zarazúa, M. E., Torres, L. M., Juárez, I., Sánchez, D., & Figueroa, M. Z. (2014). Innovative solvo-combustion route for the rapid synthesis of MoO₃ and Sm₂O₃ materials. *Ceramics International*, 40(1 PART B), 1893–1899.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.095>
- Torres, J. A., & Sanabria, N. R. (2013). Síntesis y caracterización de bentonita modificada con especies de TiO₂ y mineral ilmenita Synthesis and characterization of modified-bentonite with obtained from ilmenite Abstract Síntese e caracterização de bentonita modificada com espécies de TiO₂ e. *Revista Colombiana de Química*, 42(45), 44–50.
- Tuesta, E. G., & Gutarra, A. (2004). Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. *Reviuni* 8, 8(2), 21–45.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Wilson, N. C., Muscat, J., Mkhonto, D., Ngoepe, P. E., & Harrison, N. M. (2005). Structure and properties of ilmenite from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *71*(7), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.075202>

Xia, C., Jia, Y., Tao, M., & Zhang, Q. (2013). Tuning the band gap of hematite α -Fe₂O₃ by sulfur doping. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.05.026>

Anexos

Anexo A. Metodología Detallada De La Síntesis De Titanatos De Hierro Por El Método De Solvo-Combustión

Los fotocatalizadores fueron sintetizados por el método de Solvo-Combustión empleando los precursores que se listan en la Tabla 1.

Para la síntesis de los titanatos de hierro por el método de Solvo-Combustión con relación molar entre precursores 1:1 se parte mezclando 30 mL de combustible (AA) con 30 mL de solvente (E) en un balón de fondo plano para posteriormente añadir 4,85 g (0,012 mol) de precursor de hierro (N) y empezar a agitar por 30 min con ayuda de un agitador magnético. Pasado este tiempo se miden 4,08 mL (0,012 mol) de precursor de titanio (BT) y se añaden de manera controlada sobre los reactivos que siguen en agitación ya que se dejará 30 min adicionales de agitación constante. Simultáneamente, se pone a precalentar a 80°C un baño de aceite en un recipiente que pueda contener el balón de fondo plano y se deja preparado un montaje de calentamiento en reflujo, que consta de un intercambiador en serpentín y un baño termostato para mantener baja la temperatura del líquido de condensación. Pasada la última agitación, el balón de fondo plano se pone sobre el montaje ya preparado, donde se deja calentando a reflujo por 2 horas con agitación leve. La Ilustración de anexos 1 muestra esta etapa.

Cuando finaliza el reflujo se retira el balón del baño de aceite y se añaden 2 mL de agente oxidante potenciador (AA, AN) por goteo, para luego agitar la mezcla 5 min más. Seguido a esto se vierte la mezcla precursora en un vaso de precipitado de 250 mL y se pone sobre una plancha de calentamiento a 200°C para que ocurra la evaporación del solvente (Ilustración de anexos 2.a), seguido de esto se forma un material intermediario (Ilustración de anexos 2.b) en el cual ocurre la combustión, por lo que se empiezan a desprender gases y vapores y empieza un crecimiento

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

volumétrico del material (Ilustración de anexos 2.c). Finalmente acaba la combustión y se obtienen los polvos deseados (Ilustración de anexos 2.d). Todo esto se realiza en una cabina de extracción.

Ilustración de anexos 1.

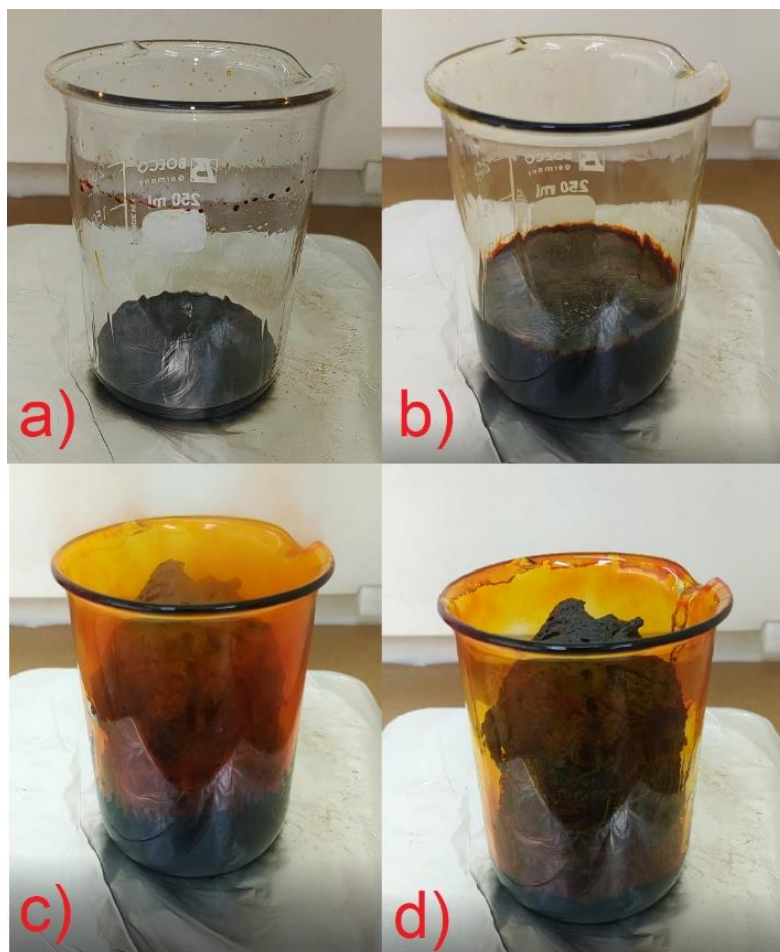
Etapa de calentamiento en reflujo para el método de Solvo-Combustión.



SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Ilustración de anexos 2.

Transición del material durante el calentamiento en la plancha.



En cuanto se forma el material esponjoso y al finalizar la emisión de gases se retira el vaso de precipitado de la plancha de calentamiento y el material se deja enfriar a temperatura ambiente.

Los polvos se pueden calcinar para mejorar notablemente su estructura cristalina, en este caso se utiliza una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, temperatura de sostenimiento de 600°C o 700°C , con un tiempo de sostenimiento de 10 horas, seguido de un proceso donde se molturan las muestras con mortero de ágata para reducir el tamaño de partícula. Finalmente se almacenan las muestras en viales para sus posteriores estudios y análisis tal como se muestra en la Ilustración de anexos 3.

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Ilustración de anexos 3.

Resultado final listo para caracterizar.



Anexo B. Montaje Para Evaluar La Actividad Fotocatalítica.

Para empezar, se realiza una solución de hidróxido de sodio (NaOH) aforando 1,6 gramos de este material en 1 litro de agua tipo 1. Esta solución se emplea para aumentar el pH del agua sobre 11, para esto se mezclan 35 mL de solución de NaOH por cada litro de agua que se le desea aumentar el pH y se agita por 3 minutos.

El agua con pH por encima de 11 es empleada para preparar las soluciones de cianuro de sodio (NaCN). Para una solución con concentración de CN^- de 200 ppm, se disuelven 0,394 g de NaCN en agua ($\text{pH} > 11$) y se afora a 1 L.

Para la degradación de cianuro se vierten 150 mL de solución de cianuro sobre un vaso precipitado de dicho volumen. Posteriormente se adicionan 0,75 g de polvos sintéticos y se deja en oscuridad y agitación constante por 30 min para que se alcance el equilibrio adsorción-desorción. Pasado este tiempo se irradia la suspensión por 3 horas con dos lámparas de luz visible Phillips, de 150W cada una, tal como se muestra en la Ilustración de anexos 4. Se debe medir la concentración de cianuro al iniciar la radiación y al finalizar con el fin de encontrar el porcentaje de degradación mediante la ecuación 8. Para lo anterior, la muestra tomada es filtrada al vacío con el fin de recuperar el fotocatalizador

La concentración de las soluciones se mide con un titulador automático METRO HM, utilizando una solución de nitrato de plata (AgNO_3) 0,017 N como titulante (la Ilustración de anexos 5).

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

Ilustración de anexos 4.

Montaje para la degradación de cianuro de sodio.

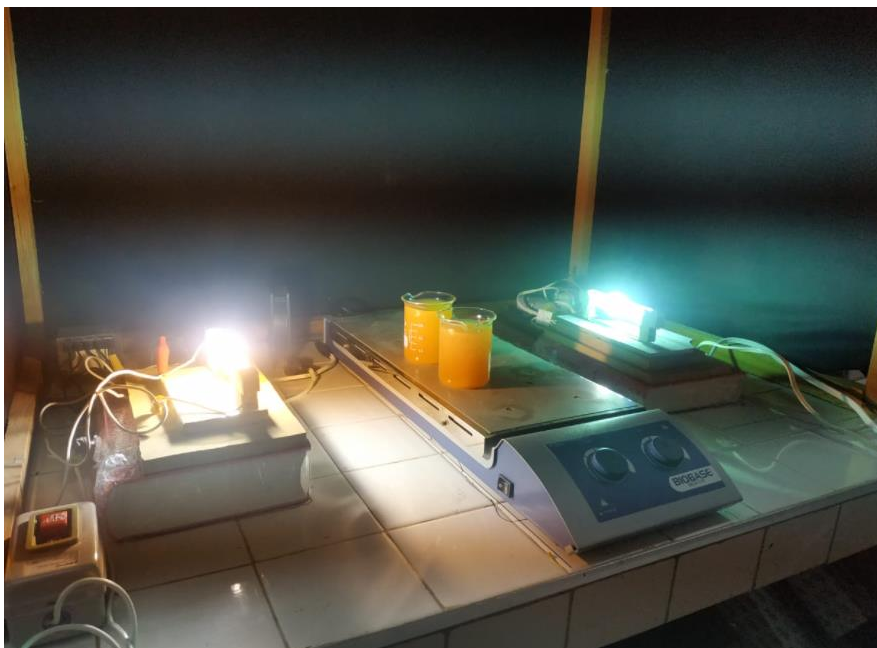


Ilustración de anexos 5.

Titulador automático METRO HM.



Anexo C. Tratamiento De Datos De Los Patrones De Difracción De Rayos X

Tabla de anexos 1.

Muestras con sus respectivos porcentajes máxicos de fases cristalinas, calculadas con ayuda del software DIFFRAC.EVA versión 4.2.0.31 (32 Bit)

| Muestra | % Pseudobrookita | % Pseudorutilo | %Rutilo | %Hematita | %titanatos |
|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------|------------------|-------------------|
| 2:1- AA-200- 1:12-700 | 76,9 | 0 | 6,3 | 16,8 | 76,9 |
| 2:1- AA-200- 1:12-600 | 60,4 | 0 | 5 | 34,6 | 60,4 |
| 2:3- AA-200- 1:12-700 | 37,6 | 36,7 | 25,7 | 0 | 74,3 |
| 2:3- AA-200- 1:12-600 | 48,8 | 31,3 | 19,9 | 0 | 80,1 |
| 1:1- AA-200- 1:12-700 | 66,6 | 18,8 | 14,6 | 0 | 85,4 |
| 1:1- (/)-200-1:12- 600 | 71,8 | 21,6 | 6,6 | 0 | 93,4 |
| 1:1- AN-200- 1:12-600 | 84,6 | 9,5 | 5,9 | 0 | 94,1 |
| 1:1- AA-200- 1:12-600 | 76 | 14,4 | 9,6 | 0 | 90,4 |
| 1:1- AA-200- 1:24-600 | 77,3 | 12,5 | 10,2 | 0 | 89,8 |
| 1:1- AA-200- 1:24-700 | 65,9 | 18,5 | 15,6 | 0 | 84,4 |
| 1:1- AA-200- 1:36-600 | 77,1 | 12 | 10,9 | 0 | 89,1 |
| 1:1- AA-200- 1:36-700 | 64,3 | 19 | 16,7 | 0 | 83,3 |
| 1:1- AA-200- 1:12-600 | 82,8 | 8,8 | 8,4 | 0 | 91,6 |
| 1:1- AA-200EC- 1:12-600 | 68,9 | 14,5 | 10,2 | 6,4 | 83,4 |

SOLVO-COMBUSTIÓN PARA SÍNTESIS DE TITANATOS

| | | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| 1:1- AA-270- 1:12-600 | 75,8 | 0 | 12,3 | 11,9 | 75,8 |
| 1:1- AA-Var- 1:12-700 | 72,3 | 11,7 | 16 | 0 | 84 |
| 1:1- AA-Var- 1:12-600 | 80,3 | 9 | 10,7 | 0 | 89,3 |

Anexo D. Datos De Dispersión De Luz Dinámica (Dls)**Tabla de anexos 2.**

Datos de radio hidrodinámico promedio de algunos de los experimentos calculados por medio de DLS.

| Muestra | Radio Hidrodinámico promedio [nm] |
|-----------------------------|--|
| 1:1- AA-200-1:12-600 | 859,26 |
| 2:1- AA-200-1:12-700 | 876,36 |
| 2:3- AA-200-1:12-700 | 977,45 |
| 1:1- AA-200-1:36-600 | 1050,89 |
| 1:1- AA-200-1:24-600 | 1152,55 |
| 1:1- AA-200-1:12-600 | 1173,16 |