

Síntesis de titanatos de hierro ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) por el método sol-gel y evaluación de su actividad fotocatalítica

Ingrid Carolina Ortíz Rojas y Stefanny Córdoba Miranda

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniería Química

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Dr. Ingeniería Química

Codirector

Diana Marcela Cañas Martínez

Mg. Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

Dedico este logro principalmente a Dios, por haberme dado la fuerza y el espíritu para poder terminar, por siempre guiar mi camino.

A mi familia, en especial a mi madre, que siempre ha puesto su confianza y amor en mí, por su esfuerzo y empeño en ayudarme a cumplir todos mis sueños, por su apoyo constante, por ser mi mejor amiga.

A la familia Valencia García, por acogerme en su casa, cuidarme y permitirme ser parte de su vida. A mi hermana Jurley, por su escucha atenta y considerada, por su amor incondicional.

A mis amigos, que siempre estuvieron allí para apoyarme y recargar mis energías en los días que más lo necesitaba.

Y, por último, a mi amiga Ingrid, por toda su paciencia y comprensión, por su amistad fiel y sincera.

Stefanny Córdoba Miranda

Con especial amor y gratitud a Dios y a la Virgen María por acompañarme en cada paso de esta trayectoria, por darle sentido a mi vida.

A mis padres, por todos los sacrificios que hacen para ayudarme a alcanzar todos mis sueños. Por su amor y apoyo sin medidas.

A mis hermanos, por alegrarme los días, por ser mi medicina contra el estrés y las frustraciones y por sus valiosos consejos.

A mi nonita Leo por creer siempre en mí y en mis capacidades, por sus incesantes oraciones.

A mis amigas, mis hermanas, por estar siempre, por escucharme y alentarme.

Y a mi amiga Stefanny, por enseñarme tanto, por brindarme una amistad sincera y bonita.

Ingríd Carolina Ortiz Rojas

Agradecimientos

Extendemos nuestros más sinceros agradecimientos a:

El profesor Julio Andrés Pedraza Avella, por abrirnos las puertas de su grupo de investigación y por su valiosa guía durante el desarrollo de este proyecto.

Nuestra codirectora, Diana Marcela Cañas Martínez, por su acompañamiento incondicional, por los conocimientos compartidos y por su dedicación constante, que nos llevaron a culminar exitosamente esta importante etapa de nuestras vidas.

El Banco de la República de Colombia que, a través de su fundación para la promoción de la investigación y la tecnología, financió este proyecto.

El grupo de investigación GIMBA y a los encargados del laboratorio, en especial a los profesionales Alexander, Yury y Stephanie por su disposición y ayuda durante cada parte de este proceso.

El grupo de investigación CICAT y a los laboratorios de rayos X y microscopía de la UIS por toda su colaboración y los servicios amablemente prestados.

La universidad industrial de Santander, a los docentes que durante estos años contribuyeron a nuestra formación integral y a los trabajadores de planta física que siempre nos ofrecieron su ayuda.

Nuestras familias por su apoyo en todo sentido, por creer en nuestras capacidades y alentarnos a seguir adelante con nuestros sueños.

Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Estado del arte.....	21
2. Objetivos	23
2.1. Objetivo general	23
2.2. Objetivos específicos.....	23
3. Descripción metodológica	23
3.1. Primera etapa: síntesis de titanatos de hierro	24
3.1.1. Fase 1	24
3.1.2. Fase 2	27
3.2. Segunda etapa: caracterización fisicoquímica.....	27
3.3. Tercera etapa: evaluación de la actividad fotocatalítica.....	28
4. Resultados	29
4.1. Análisis de resultados DRX.....	29
4.1.1. Fase 1	29
4.1.2. Fase 2	39
4.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	42
5. Conclusiones	48
6. Recomendaciones	49

Bibliografía 50

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1 Precursores utilizados para la síntesis de titanatos de hierro.	24
Tabla 2 Resultados de análisis semicuantitativo de los materiales sintetizados en la fase 1 siguiendo las Ruta I y III (PR: pseudorutilo, PB: pseudobrookita, I: ilmenita, R: rutilo, A: anatasa, H: hematita, R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV)).	33
Tabla 3 Resultados del análisis semicuantitativo de los materiales sintetizados en la fase 1 siguiendo las Rutas II y IV (PR: pseudorutilo, PB: pseudobrookita, I: ilmenita, R: rutilo, A: anatasa, H: hematita, R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro (III)).	37
Tabla 4 Resultados del análisis semicuantitativo de los materiales sintetizados en la segunda fase. (PB: pseudobrookita, R: rutilo, H: hematita, R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV), R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro (III)).	40
Tabla 5 Propiedades químicas de los iones metálicos.....	41
Tabla 6 Resultados de la prueba de fisisorción practicada a los materiales que presentaron el más alto y bajo desempeño fotocatalítico de cada fase.	44

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1 Esquema del proceso de fotocatalisis en un semiconductor. Tomado de [13]	15
Figura 2 Rutas I y II de síntesis para las fases 1 y 2.	25
Figura 3 Rutas III y IV de síntesis para las fases 1 y 2.....	26
Figura 4 Patrones DRX de los materiales sintetizados en la fase 1 siguiendo las Rutas I y III de síntesis (PR: pseudorutilo, PB: pseudobrookita, I: ilmenita, R: rutilo, A: anatasa, H: hematita, R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV)).	31
Figura 5 Mecanismo de reacción cuando el butóxido de titanio (IV) es quelado [38], [39].	31
Figura 6 Complejos de coordinación del butóxido de titanio (IV) quelado con ácido acético, a relaciones molares AA/B: 1 y 2 [38].	35
Figura 7 Complejos de coordinación del butóxido de titanio (IV) quelado con ácido acético, a relación molar AA/B: 3 [38].	35
Figura 8 Patrones DRX de los materiales sintetizados en la fase 1 siguiendo las Rutas II y IV (PR: pseudorutilo, PB: pseudobrookita, I: ilmenita, R: rutilo, A: anatasa, H: hematita R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV)).....	36
Figura 9 Mecanismo de reacción cuando el cloruro de hierro (III) es quelado [40], [41].	37
Figura 10 Patrones DRX de los materiales sintetizados en la fase 2 (Rutas I y III: quelación del butóxido de titanio (IV); Rutas II y IV: quelación del cloruro de hierro (III)) (PB: pseudobrookita, H: hematita, R: rutilo, R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV), R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro (III)).....	39
Figura 11 Resultados de la evaluación fotocatalítica (R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV), R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro).	43

Figura 12 Micrografías de los materiales sintetizados en las Fases 1 y 2.....	44
Figura 13 Degradación de CN^- atribuida a la fotocatalisis (R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV), R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro (III)).	45
Figura 14 Espectros de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) de los materiales sintetizados.	47
Figura 15 Paso a paso síntesis de titanatos de hierro: 1. Mezcla de los reactivos; 2. Sol sintetizado; 3. Soles después de haber terminado el período de envejecimiento y listos para ser secados.....	56
Figura 16 Paso a paso síntesis de titanatos de hierro: 4. Formación del xerogel; 5,7. Molturación de los polvos; 6. Proceso de calcinación; 8. Materiales sintetizados.....	57
Figura 17 Montaje experimental para la evaluación fotocatalítica de los materiales.	58
Figura 18 Resultados semicuantitativos de los materiales sintetizados en las pruebas preliminares.	59
Figura 19 Isotermas de adsorción de N_2 a 77k.....	60

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Paso a paso síntesis de titanatos de hierro.....	56
Apéndice B. Montaje evaluación fotocatalítica	58
Apéndice C. Pruebas preliminares	59
Apéndice D. Resultados fisisorción	60

Resumen

Título: Síntesis de titanatos de hierro ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) por el método sol-gel y evaluación de su actividad fotocatalítica*

Autores: Stefanny Córdoba Miranda, Ingrid Carolina Ortiz Rojas**

Palabras clave: Pseudobrookita, pseudorutilo, ilmenita, sol-gel, agente quelante, fotocatalisis, luz visible, degradación de cianuro.

Descripción:

Se sintetizaron fotocatalizadores basados en titanatos de hierro con contenido de pseudobrookita (Fe_2TiO_5); pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) e ilmenita (FeTiO_3) por el método sol gel, empleando 6 rutas de síntesis diseñadas para evaluar el efecto del orden de mezclado, la concentración de agente quelante y la relación solvente/agua en las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Los polvos sintetizados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) para identificar las fases presentes en su estructura cristalina, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para estudiar su morfología, Espectroscopía de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS) y Fisisorción para determinar su ancho de banda y área superficial, respectivamente. Los resultados del análisis semicuantitativo DRX mostraron que los materiales estaban compuestos por mezclas con concentraciones de titanatos de hasta 70%, además de las fases cristalinas hematita, rutilo y anatasa. Se plantearon los mecanismos de reacción seguidos durante las rutas de síntesis, los cuales dependieron estrechamente del orden de mezclado y, a su vez, se determinó la influencia de la concentración de agente quelante en el control de la cinética de las reacciones propias del método sol-gel (hidrólisis y policondensación). Se evaluó la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible de los materiales de mayor pureza y se determinó que su desempeño fotocatalítico, en la degradación de CN^- es superior al del TiO_2 Degussa P-25. También se observó que los materiales de mayor área superficial ($41\text{-}31\text{ m}^2/\text{g}$) y ancho de banda prohibida ($2,8\text{-}2,9\text{ eV}$) lograron remover los mayores porcentajes de CN^- .

* Trabajo de grado

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

Abstract

Title: Iron titanates ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) synthesis by the sol-gel method and evaluation of its photocatalytic activity*

Authors: Stefanny Córdoba Miranda, Ingrid Carolina Ortíz Rojas**

Key words: Pseudobrookite, pseudorutile, ilmenite, sol-gel, chelating agent, photocatalysis, visible light, cyanide degradation.

Description:

Materials containing iron titanates (pseudobrookite (Fe_2TiO_5); pseudorutile ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) and ilmenite (FeTiO_3)) were synthesized by the sol-gel method, using 6 synthesis routes designed to evaluate the effect of the mixing order, the concentration of chelating agent, and the solvent/water ratio in the physicochemical properties of the materials. The synthesized powders were characterized by X-ray Diffraction (XRD) to identify the crystalline phases present in the materials, Scanning Electron Microscopy (SEM) to study their morphology, Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS) and Physisorption to determine their bandgap and surface area, respectively. The results of the semi-quantitative XRD analysis showed that up to 70% of the materials was composed of iron titanates mixtures and that the crystalline phases hematite, rutile and anatase were also present in the materials. The reaction mechanisms followed during the synthesis routes depended closely on the mixing order and were considered to explain the results. The influence of the concentration of chelating agent and its ability to control the kinetics of sol-gel method reactions was also analyzed. The photocatalytic activity of the higher purity materials was evaluated under visible light irradiation and it was determined that their photocatalytic performance in the degradation of CN^- was better than the photocatalytic performance of a TiO_2 Degussa P-25 sample. Additionally, the materials of greater surface area (41-31 m^2/g) and bandgap (2,8-2,9 eV) were capable of remove the highest percentages of CN^- .

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Director: Julio Andrés Pedraza Avella. Ph.D. Chemical Engineering. Codirector: Diana Marcela Cañas Martínez. Mg. Chemical Engineering.

Introducción

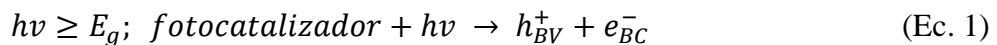
En Colombia, la demanda hídrica por parte del sector industrial constituye cerca del 25% del volumen total de agua utilizada (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia, 2020). Las empresas están en la obligación de retornar a los acuíferos el agua empleada en sus procesos en un estado que cumpla con la reglamentación ambiental del país. Es por esto que industrias como la minera, que utilizan compuestos tóxicos para llevar a cabo sus procesos de extracción, están en una búsqueda constante de nuevos y mejores métodos para el tratamiento de sus aguas residuales (Güiza Suárez, 2011).

Los métodos tradicionales de descontaminación de agua pueden ser físicos, químicos y/o biológicos y van desde la eliminación de sólidos de gran tamaño hasta la remoción de compuestos biológicos y patógenos (Garcés, Mejía, & Santamaría, n.d.). Sin embargo, en ocasiones estos métodos pueden resultar ineficientes dado que no eliminan en su totalidad los contaminantes tóxicos no biodegradables, siendo necesaria la utilización de procesos adicionales, como los procesos de oxidación avanzada (POAs), que complementen los tratamientos previamente mencionados (Miller, Wadley, & Waite, 2017).

Los procesos de oxidación avanzada son técnicas de gran atractivo que involucran sustancias de alto poder oxidante y que, mediante reacciones de oxidación y reducción, conducen a la degradación y, en algunos casos, mineralización de compuestos tóxicos, con una baja generación de subproductos (Deng & Zhao, 2015). Entre las principales tecnologías de oxidación avanzada se encuentran la ozonización, la oxidación electroquímica, el plasma no térmico, los procesos Fenton, el ultravioleta de vacío y la fotocatalisis (Forero, Ortiz, & Rios, 2005), siendo esta última de gran interés científico dado que la única fuente de activación del proceso es la luz, lo que, con el material adecuado, ofrece la posibilidad de aprovechar la luz solar para llevar a cabo

los procesos de degradación. Por lo anterior, la fotocatalisis se considera una técnica sostenible, amigable con el ambiente y con bajos requerimientos energéticos (Koe, Lee, Chong, Pang, & Sim, 2020). A pesar de que las primeras investigaciones sobre fotocatalisis se remontan a los primeros años del siglo XX, no es sino hasta la década de 1970 cuando se incrementaron significativamente debido al incipiente interés por el cuidado del ambiente. En la actualidad se reportan más de 50.000 estudios referentes a esta tecnología (Nevárez, Espinoza, Quiroz, & Ohtani, 2018).

El fundamento de la fotocatalisis heterogénea se basa en la activación de un fotocatalizador sólido, suspendido en un medio líquido o gaseoso, a partir de la incidencia de radiación visible o ultravioleta. La diferencia energética entre las bandas de valencia y de conducción de un material sólido es conocida como banda prohibida (E_g) y determina si dicho material es conductor, semiconductor o aislante (K. Zhang, Deng, & Liu, n.d.). Un fotocatalizador es un semiconductor no reactivo químicamente e, idealmente, no tóxico, asequible y capaz de utilizar un amplio espectro solar para activarse. El proceso de fotocatalisis inicia con la adsorción, en la superficie del fotocatalizador, de las moléculas presentes en el medio. Posteriormente, la incidencia y absorción de fotones con energía ($h\nu$) igual o mayor a la banda prohibida (E_g) del semiconductor ocasiona la excitación de los electrones (e^-) ubicados en la banda de valencia (BV), haciendo que estos se transfieran a la banda de conducción (BC) dejando espacios vacíos (huecos, h^+) en la banda de donde han migrado, proceso conocido como fotoexcitación (Ec. 1) (Pawar, Sengođdular, & Gouma, 2018).



Con la formación de los excitones, pares electrón-hueco (e^-/h^+), el semiconductor se activa permitiendo que reacciones de oxido-reducción puedan llevarse a cabo sobre su superficie, dando

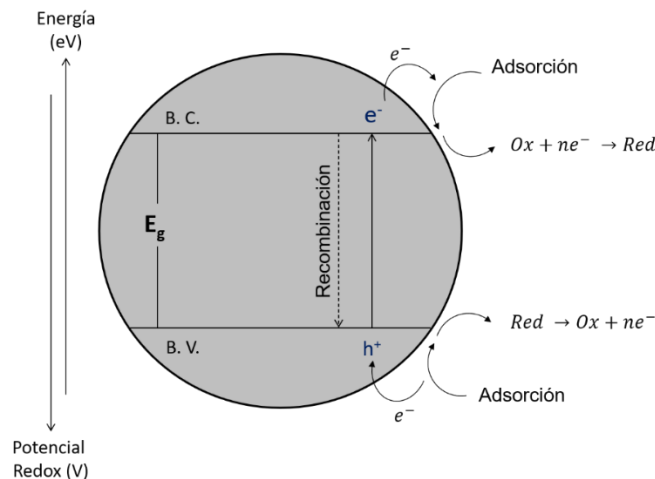
lugar a la formación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) (Ec. 2), especies muy reactivas cuyo poder oxidante puede conducir a la mineralización completa de los contaminantes.



Así, las moléculas complejas cianuradas adsorbidas en la superficie del catalizador pueden oxidarse tanto de manera indirecta por la reacción con los radicales hidroxilo producidos, como de manera directa por el consumo de los huecos fotogenerados (J. Zhang, Tian, Wang, Xing, & Lei, 2018). Simultáneamente, los electrones fotoexcitados ubicados en la banda de conducción actúan como agentes reductores de las moléculas del medio que se han adsorbido en la superficie y que poseen poder oxidante. Entre estas moléculas se encuentra el agua, cuya reducción puede conducir, un combustible de gran potencial debido a su alto contenido energético, a su capacidad de convertirse en energía eléctrica o térmica y a su naturaleza renovable y ambientalmente sostenible (Likhtenshtein, 2012). Es importante considerar que la producción de hidrógeno a partir de agua es sólo una posibilidad, ya que esta reacción puede llegar a competir con la reducción de otras moléculas, como el oxígeno disuelto. La *Figura 1* ilustra el mecanismo básico de la fotocatalisis en un semiconductor.

Figura 1

Esquema del proceso de fotocatalisis en un semiconductor. Tomado de (Cañas, 2018).



Entre los semiconductores más utilizados se encuentra el TiO_2 , por ser un material de bajo costo, no tóxico y muy estable mecánica, química y térmicamente (J. Zhang et al., 2018). Sin embargo, dado que cuenta con un ancho de banda entre 3,0 y 3,2 eV (Dong et al., 2015), únicamente puede ser activado empleando radiación ultravioleta, limitando el aprovechamiento de la radiación solar, constituida por 3-5% de radiación UV. Por tal motivo, un gran número de investigaciones se han centrado en disminuir la brecha energética entre la banda de conducción y la de valencia del TiO_2 utilizando diferentes técnicas entre las que destaca el dopaje del TiO_2 con iones metálicos como el hierro.

Los iones de hierro han funcionado eficientemente como dopantes del TiO_2 , ya que pueden reducir su banda prohibida, aumentando su fotoactividad bajo luz visible (Ghorbanpour & Atabak, 2019). Consecuentemente, muchas investigaciones se han enfocado en la síntesis de titanatos de hierro; óxidos metálicos con un gran contenido de hierro y titanio en su estructura cristalina que los dota de excelentes características eléctricas, magnéticas y fotocatalíticas. La ilmenita (FeTiO_3), uno de los titanatos de hierro más relevantes, fue descubierta en 1791 por William Gregor y sus propiedades electromagnéticas empezaron a estudiarse a principios del siglo XX para aplicaciones en circuitos integrados de alta temperatura, dispositivos electrónicos de alta energía y catálisis química (Oil and Colour Chemists' Association, 1983), (Y. H. Chen, 2011). En 1977 Ginley y Buttler reportaron por primera vez la energía de la banda prohibida de la ilmenita que, con investigaciones posteriores, se ha establecido entre 2,58 y 2,90 eV, lo que la convierte en un semiconductor propicio para aplicaciones fotocatalíticas debido a la posibilidad de activarlo bajo la incidencia de luz visible (Ginley & Butler, 1977), (Agui & Mizumaki, 2011). Otros titanatos de hierro de gran interés son la pseudobrookita (Fe_2TiO_5) y el pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) que, a diferencia de la ilmenita, no se encuentran en la naturaleza, sino que fueron descubiertos como sub-

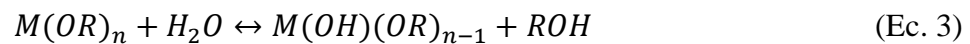
productos en el proceso de extracción de hierro y dióxido de titanio a partir de la ilmenita (Temple, 1966). La pseudobrookita posee una estructura cristalina ortorrómbica y es utilizada en diversas áreas: electrónica, detección de gases, celdas de combustibles, membranas de intercambio de protones, pigmentos cerámicos y fotocatalisis al tener una energía de banda prohibida de aproximadamente 2,18 eV (Mahmoud, Hessien, Alhadhrami, & Gobouri, 2019). Por otro lado, a pesar de que las propiedades ópticas del pseudorutilo no han sido ampliamente estudiadas, resulta importante analizar su actividad fotocatalítica por ser un intermediario entre la ilmenita y el rutilo (TiO_2). Las investigaciones en torno a estos dos últimos materiales son escasas por lo que este proyecto de investigación se enfoca en su obtención y análisis fisicoquímico con el fin de ampliar el conocimiento científico alrededor de estos titanatos de hierro.

La síntesis de diversos materiales en configuraciones como partículas, películas delgadas, fibras, entre otras, se puede realizar mediante múltiples métodos, entre los que se destacan los métodos químicos suaves; tecnologías sencillas que permiten la obtención de fases metaestables, con bajo impacto ambiental, bajos requerimientos energéticos y altamente eficientes (González, 2016). Uno de los métodos químicos suaves más utilizado para la producción de óxidos metálicos y compuestos de óxidos mixtos, como los titanatos de hierro (Gutiérrez & Castellanos, 2011), es el método sol-gel, una técnica avanzada que, a través del control de las reacciones que tienen lugar, permite la modificación de las propiedades finales del material como la morfología, textura y tamaño de partícula, las cuales están íntimamente relacionadas con el desempeño fotocatalítico de un semiconductor (J. Chen, Lin, Chen, & Wang, 2019).

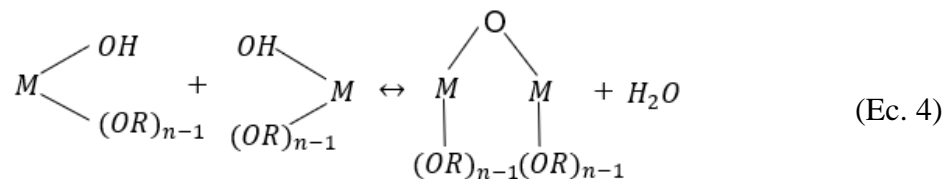
La complejidad del método sol-gel varía dependiendo del tipo de solvente que se emplee durante la síntesis. Cuando se utiliza agua como solvente y se requiere la presencia de oxígeno, el método sol-gel es del tipo acuoso y es especialmente utilizado cuando los precursores son sales

inorgánicas; si los disolventes son alcoholes, cetonas, aldehídos o precursores metálicos y se encargan de proporcionar ellos mismos el oxígeno, entonces el método sol-gel es de tipo no acuoso, siendo este último el más utilizado en la síntesis de óxidos metálicos debido a que permite un mayor control de la morfología y homogeneidad de las partículas a sintetizar (Soltaninezhad, M., Aminifar, 2011). Dicho control se logra a través de la manipulación a nivel molecular de la serie de reacciones de sustitución nucleofílica que se dan durante el proceso.

Cuando los precursores son mezclados comienza la primera reacción, la hidrólisis (*Ec. 3*), en donde el precursor metálico reacciona con el agua, dando lugar a la descomposición del compuesto metálico para pasar a formarse una solución de hidróxido metálico (Rojas, 2012).



Posterior a la hidrólisis se produce la oxolación (*Ec. 4*), una reacción de condensación alcohólica que implica la formación de un puente de oxígeno entre dos centros metálicos (Rojas, 2012).



Estas dos reacciones consecutivas dan como resultado la formación del sol, que es sometido a una etapa de envejecimiento en donde se produce un cambio en su estructura y propiedades a través de nuevas reacciones adicionales de hidrólisis y policondensación. Durante esta etapa, la formación de enlaces o la atracción entre las partículas induce a una contracción del esqueleto, a la expulsión del líquido de los poros y, en consecuencia, a la formación del gel. Una vez concluido el periodo de envejecimiento, el gel es sujeto a un proceso de secado por evaporación o a un secado supercrítico, dando como resultado la formación de un xerogel o aerogel, respectivamente, que en

la última etapa del proceso es calcinado y macerado para obtener las muestras del material (Rao, Mukherjee, & Reddy, 2017). Esta etapa es particularmente importante porque de la temperatura de calcinación depende la fase cristalina del óxido metálico (G. Zhang & Ostrovski, 2002).

A pesar de que este método es relativamente sencillo, intervienen una gran cantidad de variables de síntesis, tales como la concentración de los precursores, el orden de mezclado, la concentración de agente quelante o la cantidad de solvente empleado, que deben ser cuidadosamente estudiadas con el fin de obtener materiales de mayor pureza y con mejores propiedades fisicoquímicas. Así, con el objetivo de sintetizar materiales que contengan titanatos de hierro (pseudobrookita, Fe_2TiO_5 ; pseudorutilo, $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$; e ilmenita, FeTiO_3) con alta actividad fotocatalítica, que puedan utilizar energías renovables para llevar a cabo las reacciones fotoquímicas y conseguir la degradación de compuestos contaminantes, se hace necesario cuestionarse ¿cuál es la influencia de las variables de síntesis en la pureza, las propiedades fisicoquímicas y el desempeño fotocatalítico de materiales basados en titanatos de hierro, obtenidos por el método sol-gel?.

En este documento se describen diferentes rutas de síntesis por el método sol-gel diseñadas con el fin de evaluar el efecto de las variables de síntesis en la composición final de los materiales. Posteriormente, se explican los resultados cualitativos y semicuantitativos obtenidos a partir de la caracterización por Difracción de Rayos X (XRD) practicada a los polvos sintetizados. Finalmente, se presenta una evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de CN^- bajo irradiación de luz visible, de los materiales que presentaron mayor concentración de titanatos de hierro en su estructura cristalina. Con el fin de interpretar los resultados obtenidos, se determinó el ancho de banda, el área superficial y la morfología de los materiales evaluados fotocatalíticamente, a través

de pruebas de Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS), Fisisorción de nitrógeno y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), respectivamente.

1. Estado del arte

En los últimos años, investigadores han aportado una visión más amplia de las ventajas que ofrece el método sol-gel en la modificación de las propiedades finales del material. En 2009, Khalee sintetizó pseudorutilo por el método sol-gel y demostró que las características morfológicas del material estuvieron estrechamente ligadas a la temperatura de calcinación, definida entre 500°C y 550°C para el pseudorutilo (Khaleel, 2009). En un estudio realizado en 2011, Gambhire logró sintetizar partículas de titanatos de hierro casi esféricas y de tamaño uniforme a través del método sol-gel (Gambhire et al., 2016). Así mismo, investigadores como Talebi y Zarazúa-Morín, evaluaron la actividad fotocatalítica de los óxidos metálicos obtenidos por esta técnica de síntesis, en la degradación de naranja de metilo, alcanzando un 50% de degradación bajo irradiación ultravioleta y superando los porcentajes de degradación alcanzados por el TiO₂ (Talebi, Khademolhoseini, & Abedini, 2016), (Zarazúa-Morín, Torres-Martínez, Moctezuma, Juárez-Ramírez, & Zermeño, 2016) .

Por otro lado, las investigaciones de Zhang y Herman demostraron que en el método sol-gel, la utilización de un agente quelante durante el proceso de síntesis permite reducir la cinética de las reacciones de hidrólisis y policondensación, lo que a su vez favorece la formación de compuestos con una estructura cristalina más homogénea (Y. Zhang, Kallay, & Matijević, 1985), (Schoofs et al., 2007). Un agente quelante es un compuesto que mediante la donación de pares de electrones tiene la capacidad de formar complejos con los iones metálicos, dando como resultado un quelato de mayor estabilidad química que disminuye la precipitación de los metales cuando se encuentran en solución. La fuerza de acomplejación o quelación depende de varios factores importantes, entre ellos, las propiedades fisicoquímicas de los iones metálicos que participan en el enlace, por ello, se decidió evaluar la influencia del orden de mezclado en las propiedades finales

de los materiales permitiendo que el agente quelante actuara sobre la solución precursora de titanio y de hierro.

A pesar de las múltiples ventajas que ofrece el proceso de quelación, la cinética de las reacciones también puede verse afectada por la cantidad de quelante que se encuentre en el medio, por lo que se estableció la concentración de agente quelante como otra de las variables a ser evaluadas en este trabajo. Los niveles de esta variable fueron fijados teniendo en cuenta lo reportado en la literatura por Guzmán, Ponmani y Chen (Guzmán, Fernández, Franco, Bautista, & Rodríguez Páez, 2007), (Ponmani, Vishnupriya, Rajeshwari, & Prabhu, 2018), (J. Chen et al., 2019).

Finalmente, y a partir de las investigaciones de estos autores, se decidió variar la relación solvente/agua y analizar su influencia en las propiedades finales de los materiales, ya que el volumen del medio de reacción puede afectar la interacción entre las partículas.

Este trabajo de investigación es precedido por el realizado por las ingenieras Cáceres y Correa en el año 2017 (Cáceres Jaramillo & Correa Galindo, 2017), en el cual se definieron parámetros de síntesis como el tiempo de envejecimiento y la temperatura y tiempo de secado, los cuales fueron tomados en consideración para la realización de este trabajo de investigación.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Sintetizar titanatos de hierro ($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) por el método sol-gel y evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de cianuro.

2.2. Objetivos específicos

Establecer un protocolo de síntesis de materiales $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ mediante el método sol-gel, evaluando los efectos del orden de mezclado, la concentración de agente quelante y la relación solvente/agua en las propiedades fisicoquímicas del material.

Evaluar la actividad fotocatalítica de los titanatos de hierro sintetizados, en la oxidación de cianuro bajo irradiación visible.

3. Descripción metodológica

La metodología del trabajo está compuesta por tres etapas.

Primera etapa: síntesis de titanatos de hierro. Esta etapa comprende la síntesis de titanatos de hierro, por diferentes rutas que permitan la evaluación de las variables que intervienen en el proceso.

Segunda etapa: caracterización fisicoquímica. En esta etapa se analizan propiedades fisicoquímicas como la estructura cristalina, tamaño de partícula y pureza de los materiales sintetizados.

Tercera etapa: evaluación fotocatalítica. Se seleccionan aquellos materiales que presentan mayor concentración de titanatos de hierro para evaluar sus propiedades fotocatalíticas en la oxidación de CN^- .

3.1. Primera etapa: síntesis de titanatos de hierro

La síntesis de titanatos de hierro por el método sol-gel se realizó utilizando los precursores mostrados en la *Tabla 1*.

Tabla 1

Precursores utilizados para la síntesis de titanatos de hierro.

	Reactivo	Fórmula	Sigla	P.M [g/mol]	Pureza [%]	Marca
Precursor de titanio	Butóxido de titanio (IV)	$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$	B	340,32	100	Sigma Aldrich
Precursor de hierro	Cloruro de hierro (III)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C3	270,33	100	Merck
Agente quelante	Ácido acético	CH_3COOH	AA	60,05	100	Merck
Solvente	Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	E	46,07	100	Merck

La síntesis de titanatos de hierro se llevó a cabo en atmósfera de aire y se dividió en dos fases.

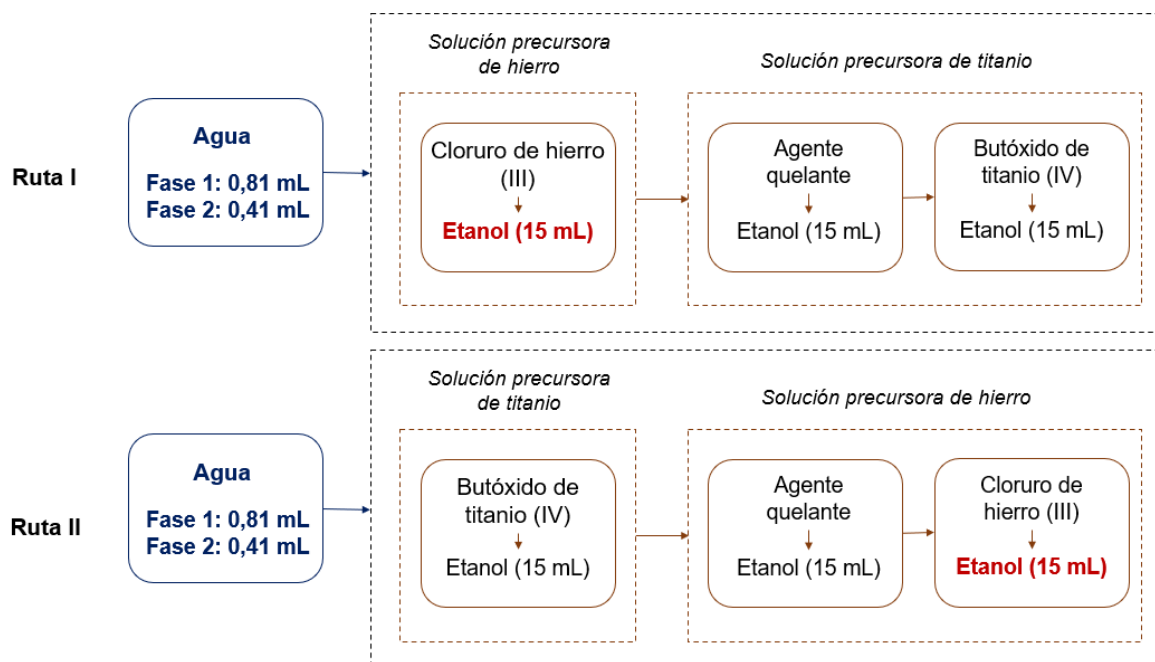
3.1.1. Fase 1

En esta fase se deseaba obtener pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), cuya estructura cristalina está constituida por más titanio que hierro, por lo que se empleó una relación molar hierro/titanio (R.M. Fe/Ti) de 1/3 y las muestras se calcinaron a 550°C , temperatura ideal de formación reportada en la literatura para esta fase cristalina.

Con el fin de evaluar la influencia de las variables de síntesis (orden de mezclado, concentración del agente quelante y relación solvente/agua) en las propiedades finales del material; se establecieron 4 rutas de síntesis (*Figura 2 y 3*).

Figura 2

Rutas I y II de síntesis para las fases 1 y 2.



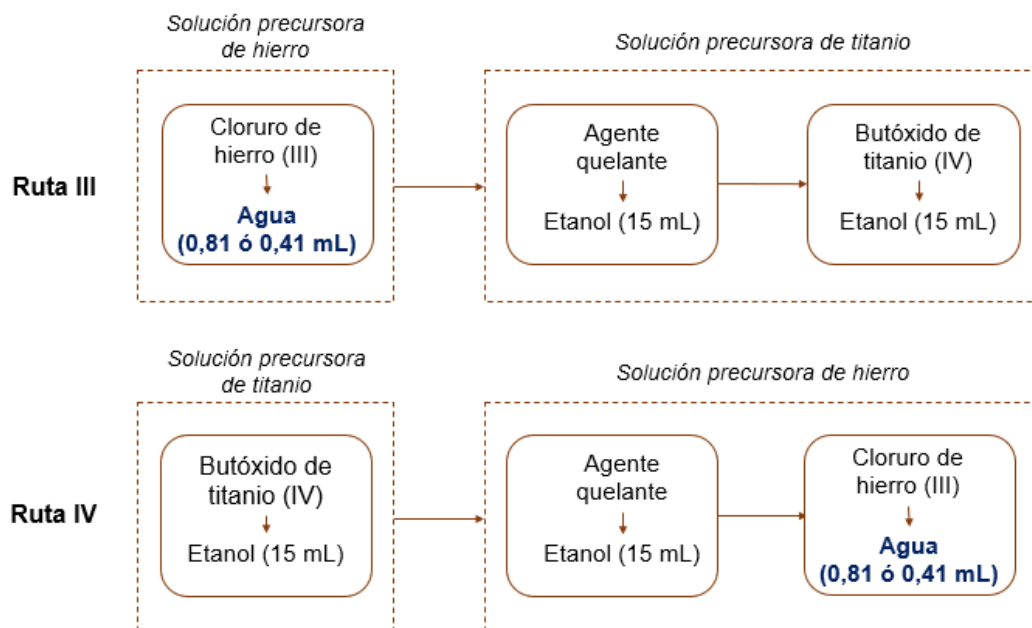
Las soluciones de butóxido de titanio (IV), cloruro de hierro (III) y ácido acético fueron preparadas en vasos de precipitado a temperatura ambiente y con agitación constante durante 30 min; empleando etanol como solvente. En las Rutas III y IV, las soluciones de cloruro de hierro se prepararon utilizando agua como solvente (*Figura 3*).

En la Ruta I, una solución quelante de ácido acético (AA) fue vertida de forma rápida sobre una solución base precursora de butóxido de titanio (IV) (B), en relación molar AA/B: 1, 2 o 3. A la solución resultante (AE-BE) se añadió gota a gota una solución de cloruro de hierro (III) (C3), en R.M. Fe/Ti: 1/3. Por último, se adicionó agua en relación molar H₂O/Ti: 4; obteniéndose los soles W[C3E-(AE-BE)].

En la Ruta II de síntesis se varió el orden de mezclado empleado en la Ruta I, tomando como base la solución de cloruro de hierro (III) y manteniendo los demás factores constantes, de esta forma se obtuvieron los soles W[BE-(AE-C3E)].

Figura 3

Rutas III y IV de síntesis para las fases I y 2.



El diseño de las Rutas III y IV es semejante al de las Rutas I y II, con la diferencia de que la solución precursora de cloruro de hierro (III) fue preparada empleando agua como solvente en la cantidad estequiométrica de agua requerida (relación molar H_2O/Ti : 4), obteniéndose los soles C3W-(AE-BE) y BE-(AE-C3W).

Una vez mezcladas todas las soluciones, se mantuvieron los sistemas en agitación constante durante 1 h para permitir que las reacciones propias del método sol-gel se llevaran a cabo. Terminado el tiempo de reacción, los soles sintetizados se sometieron a 15 días de envejecimiento en completa oscuridad y a temperatura y presión ambiente. Cumplido el periodo de envejecimiento,

fueron secados en un horno a 100°C durante 24 h, molturados en un mortero de ágata, posteriormente calcinados a 550°C y nuevamente molturados para reducir su tamaño de partícula, (las imágenes del paso a paso pueden ser observadas en el *Anexo I*).

3.1.2. Fase 2

En la segunda fase de síntesis se aumentó la relación molar Fe/Ti a 1/1 y la temperatura de calcinación a 800°C, con el fin de obtener el otro titanato de hierro de interés, la pseudobrookita (Fe_2TiO_5), y se implementaron las mismas rutas de síntesis de la fase 1.

3.2. Segunda etapa: caracterización fisicoquímica

Con el propósito de determinar la cristalinidad de los materiales y cuantificar el porcentaje de cada fase en las muestras, los polvos fueron sometidos a un análisis de Difracción de Rayos X (DRX), en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci a un voltaje de 40kV y a una intensidad de corriente de 40mA, con un rango de registro 2θ entre 4° y 70°, empleando radiación $\text{CuK}\alpha 1$ y un detector lineal LynxEye. Los resultados obtenidos fueron interpretados y sometidos a un análisis semicuantitativo con el software especializado DIFFRAC.EVA en la versión 4.2.

Para determinar el área superficial de las muestras se utilizó un equipo de caracterización de superficie 3FLEXTM de MICROMERITICS, en un rango de presión relativa (P/P_0^1) desde 0.0025 hasta 0.95 para la captura de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, procedimiento efectuado a una temperatura de 77 K. El análisis de los datos fue realizado en el software 3FLEX V.4.03 de MICROMERITICS. Como pretratamiento, las muestras fueron sometidas a un proceso de desgasificación en el equipo Vac Prep 061 MICROMERITICS, a 120°C y presión de vacío de 6 Pa.

La morfología de los materiales sintetizados fue analizada a partir de imágenes tomadas por un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650, utilizando un detector de electrones secundarios (SE) para observar la morfología y un detector de electrones retrodispersados (BSE) para observar variación en la composición. El equipo trabajó en condiciones de alto vacío y empleando un voltaje de aceleración de 15kV para la toma de las imágenes.

El ancho de banda prohibida de los materiales fue medida a través de un Espectrómetro UV-VIis UV2600 de Shimadzu. doble haz, con rango espectral entre 200-850 nm y con esfera integradora.

3.3.Tercera etapa: evaluación de la actividad fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales con mayor pureza de titanatos de hierro (uno por cada ruta de síntesis) en la degradación de cianuro, se suspendieron 0,5 mg/mL de fotocatalizador en 150 mL de una solución de 200 ppm de CN^- preparada a partir de cianuro de sodio (NaCN). 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 durante 3 h con dos lámparas Phillips, de 150W cada una, ubicadas equidistantemente a cada lado del vaso de precipitado. Las soluciones fueron filtradas con el fin de recuperar el fotocatalizador y sus concentraciones fueron medidas en dos momentos diferentes: antes de iniciar la irradiación, con el fin de determinar el porcentaje de adsorción, y finalizado el tiempo de irradiación, para determinar el porcentaje de degradación, (el montaje experimental puede ser observado en el *Anexo 2*).

La concentración de las soluciones fue medida con un titulador automático METROHM, utilizando una solución de nitrato de plata (AgNO_3) 0,017 N como titulante.

4. Resultados

4.1. Análisis de resultados DRX

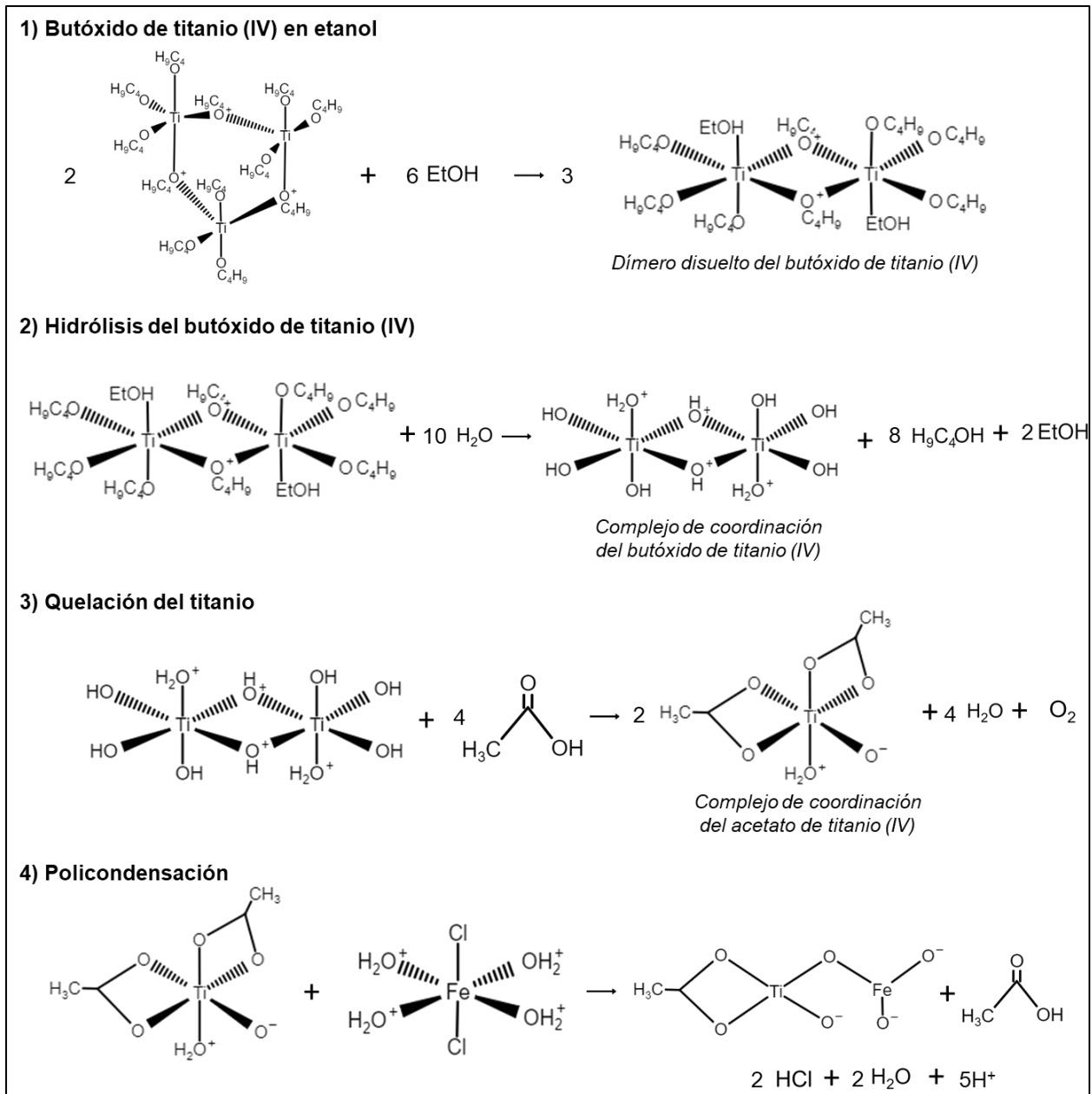
4.1.1. Fase 1

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados siguiendo las Rutas I y III se muestran en la *con R.M. AA/B: 1*, lo que se traduce en una leve mejoría en la cristalinidad cuando aumenta la concentración de agente quelante.

Los materiales que siguen estas dos rutas fueron sintetizados bajo el mismo orden de mezclado, en donde la solución base (sobre la cual actúa el agente quelante) es la solución precursora de titanio. El mecanismo de reacción del agente quelante con el butóxido de titanio (IV) se presenta a continuación (*Figura 5*).

Figura 5

Mecanismo de reacción cuando el butóxido de titanio (IV) es quelado (Schubert, 2005), [39].

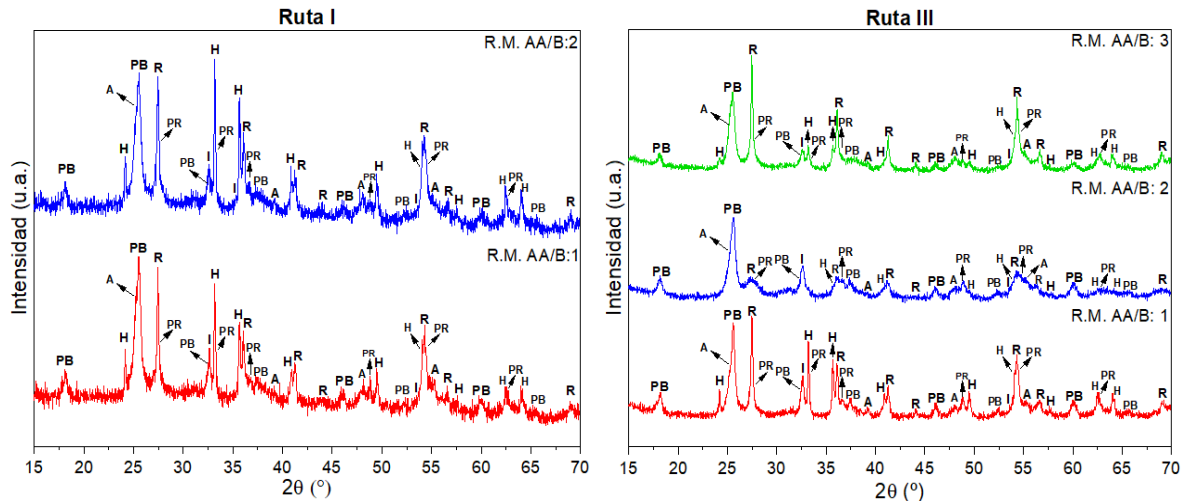


. En todos los materiales se evidencia la presencia de las fases cristalinas pseudorutilo (picos característicos en 2θ : $54,49^\circ$ y 2θ : $33,41^\circ$), pseudobrookita (picos característicos en 2θ : $25,52^\circ$ y 2θ : $32,49^\circ$), ilmenita (picos característicos en 2θ : $32,62^\circ$ y 2θ : $35,28^\circ$), rutilo (picos característicos en 2θ : $27,44^\circ$ y 2θ : $36,07^\circ$), anatasa (picos característicos en 2θ : $25,35^\circ$ y 2θ : $48,14^\circ$) y hematita (picos característicos en 2θ : $33,15^\circ$ y 2θ : $35,63^\circ$).

Figura 4

Patrones DRX de los materiales sintetizados en la fase I siguiendo las Rutas I y III de síntesis (PR:

pseudorutilo, *PB*: *pseudobrookita*, *I*: *ilmenita*, *R*: *rutilo*, *A*: *anatasa*, *H*: *hematita*, *R.M. AA/B*: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV)).

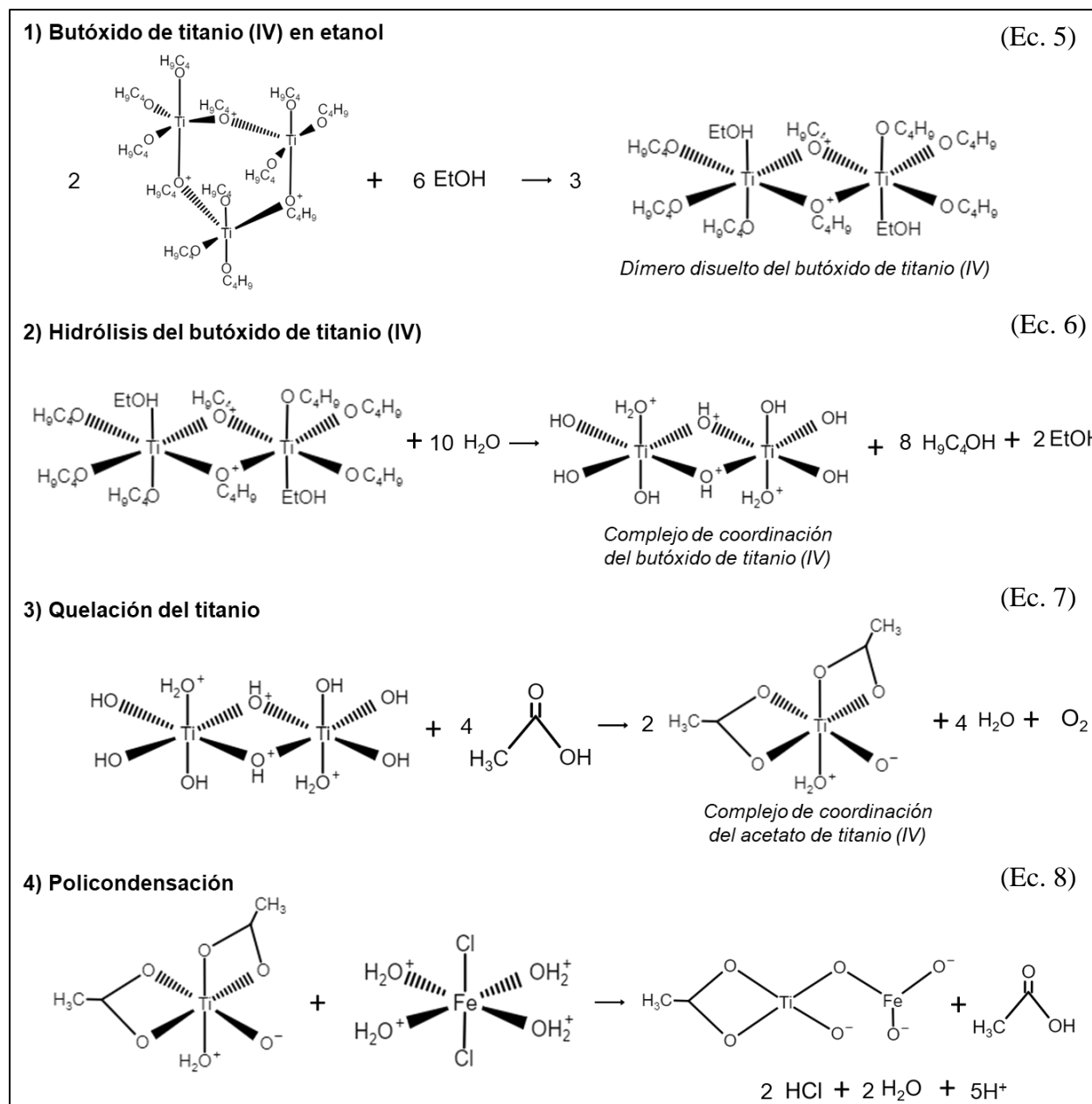


En la Ruta I, los picos correspondientes a los materiales sintetizados con R.M. AA/B: 2, son levemente más intensos y definidos que los picos correspondientes a los materiales sintetizados con R.M. AA/B: 1, lo que se traduce en una leve mejoría en la cristalinidad cuando aumenta la concentración de agente quelante.

Los materiales que siguen estas dos rutas fueron sintetizados bajo el mismo orden de mezclado, en donde la solución base (sobre la cual actúa el agente quelante) es la solución precursora de titanio. El mecanismo de reacción del agente quelante con el butóxido de titanio (IV) se presenta a continuación (*Figura 5*).

Figura 5

Mecanismo de reacción cuando el butóxido de titanio (IV) es quelado (Schubert, 2005), [39].



En los resultados obtenidos a partir del análisis semicuantitativo, resumidos en la Tabla 2, se puede apreciar que los titanatos de mayor pureza fueron obtenidos siguiendo la Ruta III, en la cual se usó agua como solvente de la solución precursora de hierro, lo que se traduce en un 30% menos de solvente en el medio, en comparación con la Ruta I. Bajo estas condiciones el butóxido de titanio (IV) tiene mayores posibilidades de encontrarse con las moléculas de agua presentes en el medio de reacción permitiendo que la hidrólisis del compuesto (Ec. 6) empiece a efectuarse.

Esto resulta indispensable para que, de manera subsecuente, ocurra la reacción de quelación de este reactivo (Ec. 7), en la que el agente quelante se enlaza químicamente con los iones metálicos presentes en el precursor de titanio formando complejos de coordinación de mayor estabilidad que permiten controlar y disminuir la velocidad de hidrólisis, favoreciendo a su vez las reacciones de policondensación (síntesis de óxidos mixtos).

Tabla 2

Resultados de análisis semicuantitativo de los materiales sintetizados en la fase I siguiendo las Ruta I y III (PR: pseudorutilo, PB: pseudobrookita, I: ilmenita, R: rutilo, A: anatasa, H: hematita, R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV)).

Ruta	R.M. AA/B	%PR	%PB	%I	%R	%A	%H	%Titanatos
I	1	23,4	21,7	6,4	19,4	10,9	18,1	51,5
	2	26,6	22,0	5,5	16,6	8,6	20,8	54,1
	3	-	-	-	-	-	-	-
III	1	29,5	24,4	8,8	16,8	7,6	13,0	62,7
	2	29,8	45,3	1,8	5,3	15,0	2,6	76,9
	3	16,5	20,3	7,2	33,4	14,7	7,8	44,0

Otro factor importante que interviene en la pureza de los materiales es la concentración de agente quelante presente en el medio. Los resultados del análisis semicuantitativo de los polvos sintetizados por estas dos rutas muestran que aquellos con mayor concentración de titanatos fueron obtenidos empleando agente quelante en relación molar AA/B: 2, mientras que los sintetizados con relación molar AA/B: 3 presentaron los porcentajes más bajos de pureza. Para entender el comportamiento de estos resultados es necesario profundizar en la naturaleza de los compuestos involucrados.

Los átomos metálicos del butóxido de titanio (IV) puro en estado líquido poseen número de coordinación 5 y se encuentran unidos entre sí a través de puentes butoxi, formando trímeros. Al diluir este reactivo en solventes nucleofílicos como el etanol, a causa de la preferencia del

butóxido de titanio por una estructura de coordinación octaédrica (número de coordinación 6), los átomos de titanio se reorganizan formando dímeros al aceptar pares libres de electrones, de los ligandos nucleofílicos presentes en la solución, en sus orbitales d vacíos (*Ec. 5*) (Sanchez & Barboux-Doeuff, 1994). Por otro lado, el ácido acético es un ligando carboxílico bidentado, es decir, tiene la capacidad de quelar compuestos metálicos donando dos pares de electrones (ley de Lewis) (Assi, Mouchaham, Steunou, Devic, & Serre, 2017). Dichas características conducen a que estos dos compuestos se enlacen de tres formas distintas, dependiendo de la relación molar entre el agente quelante y el metal.

Cuando se agrega agente quelante en R.M. AA/B: 1 a la solución, el complejo coordinado se ve obligado a mantener su estructura dimérica con el fin de no afectar su número de coordinación y, por ende, su estabilidad. Sin embargo, cuando la relación molar es aumentada a 2, el complejo de coordinación del butóxido de titanio (IV) puede conservar su número de coordinación de preferencia en una estructura monomérica más estable y menos propensa a precipitarse (

Por último, cuando la relación molar es aumentada a 3 pueden ocurrir dos cosas, que sólo una molécula de ácido carboxílico pueda unirse por sus dos sitios de complejación mientras que las otras dos se vean obligadas a formar enlaces monodentados con el compuesto de titanio (*Figura 7 →a.*) o, que el butóxido de titanio (IV) aumente su número de coordinación a 8 con el fin de aceptar todos los pares de electrones donados por las 3 moléculas de ácido carboxílico (*Figura 7 →b.*). Cualquiera de estas dos posibilidades es desfavorable pues compromete la estabilidad química del sistema y su capacidad de controlar la cinética de las reacciones propias del método sol-gel, elevando la probabilidad de formación de óxidos de hierro y titanio por separado. Es importante resaltar que con esta relación molar y siguiendo la Ruta I, no fue posible sintetizar el

material debido a la formación de precipitados durante la síntesis, lo que evidencia la inestabilidad del sistema a elevadas concentraciones de ácido acético en el medio (Schubert, 2005).

Figura 6) (Schubert, 2005), (Prathan et al., 2020).

Por último, cuando la relación molar es aumentada a 3 pueden ocurrir dos cosas, que sólo una molécula de ácido carboxílico pueda unirse por sus dos sitios de complejación mientras que las otras dos se vean obligadas a formar enlaces monodentados con el compuesto de titanio (*Figura 7 →a.*) o, que el butóxido de titanio (IV) aumente su número de coordinación a 8 con el fin de aceptar todos los pares de electrones donados por las 3 moléculas de ácido carboxílico (*Figura 7 →b.*). Cualquiera de estas dos posibilidades es desfavorable pues compromete la estabilidad química del sistema y su capacidad de controlar la cinética de las reacciones propias del método sol-gel, elevando la probabilidad de formación de óxidos de hierro y titanio por separado. Es importante resaltar que con esta relación molar y siguiendo la Ruta I, no fue posible sintetizar el material debido a la formación de precipitados durante la síntesis, lo que evidencia la inestabilidad del sistema a elevadas concentraciones de ácido acético en el medio (Schubert, 2005).

Figura 6

Complejos de coordinación del butóxido de titanio (IV) quelado con ácido acético, a relaciones molares AA/B: 1 y 2 (Schubert, 2005).

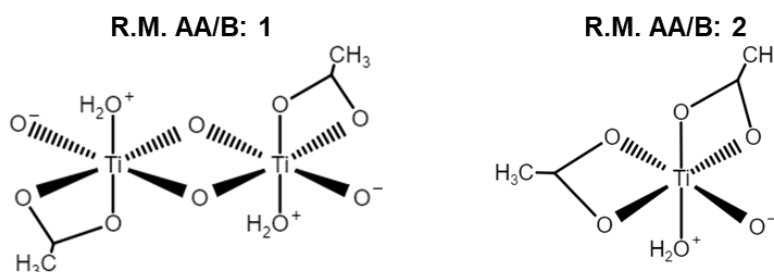
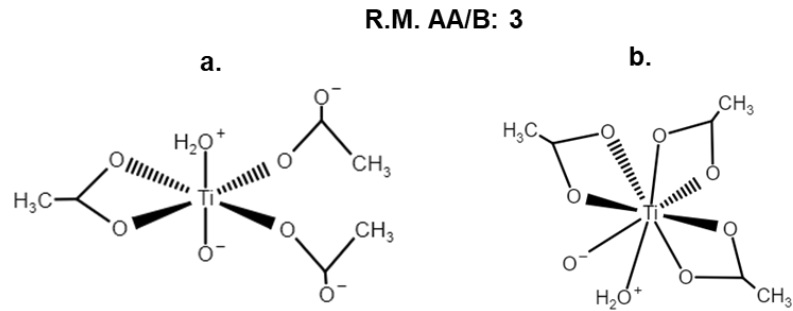


Figura 7

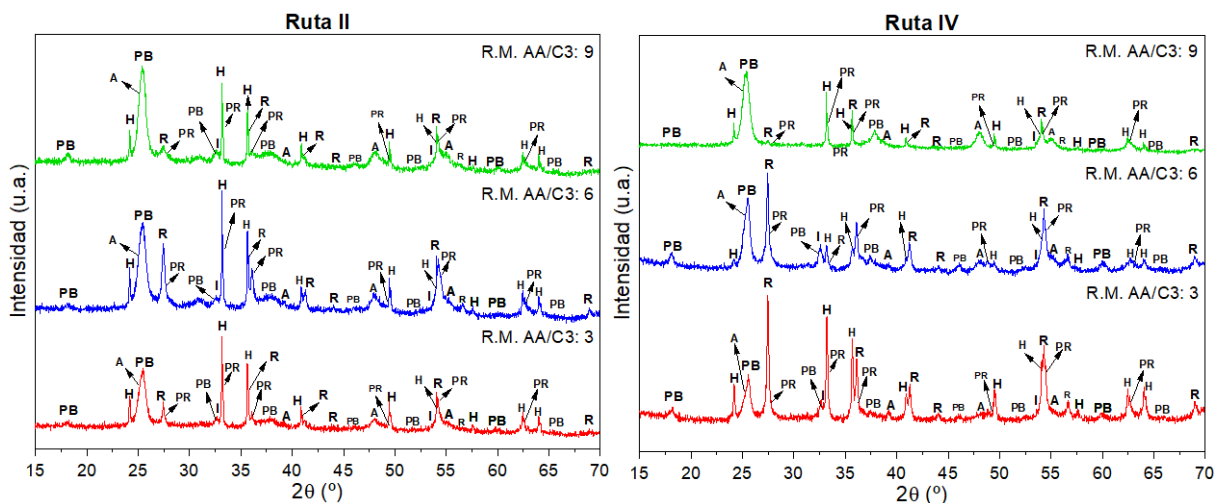
Complejos de coordinación del butóxido de titanio (IV) quelado con ácido acético, a relación molar AA/B: 3 (Schubert, 2005).



En la *Figura 8* se presentan los patrones de difracción de las Rutas II y IV donde se puede observar la presencia de las fases pseudobrookita, pseudorutilo, rutilo, anatasa y hematita. Tanto en la Ruta II como en la Ruta IV se evidencia el solapamiento de los picos característicos de los titanatos de hierro con los picos de las fases de los óxidos de titanio y óxidos de hierro por separado (anatasa, rutilo y hematita), es decir, existe una contribución por parte de fases diferentes en la intensidad de un mismo pico. Esta misma situación se presentó en las Rutas I y III y fue tomada en consideración al realizar el análisis semicuantitativo de los materiales.

Figura 8

Patrones DRX de los materiales sintetizados en la fase I siguiendo las Rutas II y IV (PR: pseudorutilo, PB: pseudobrookita, I: ilmenita, R: rutilo, A: anatasa, H: hematita R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV)).



En los resultados del análisis semicuantitativo de estas dos rutas, mostrados en la *Tabla 3*, se puede apreciar una disminución en la producción de titanatos de hierro con respecto a las rutas en donde el butóxido de titanio (IV) fue quelado.

Tabla 3

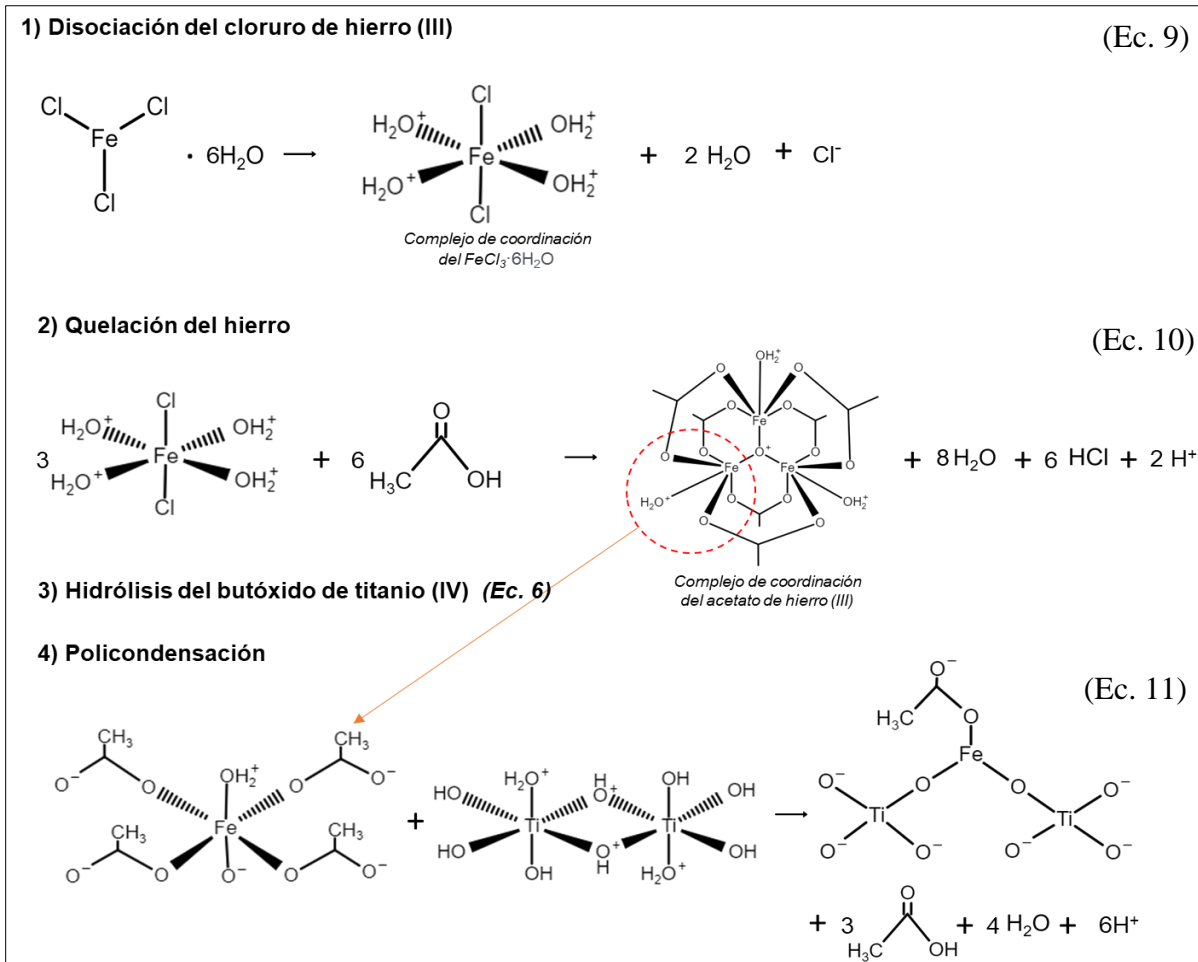
Resultados del análisis semicuantitativo de los materiales sintetizados en la fase I siguiendo las Rutas II y IV (PR: pseudorutilo, PB: pseudobrookita, I: ilmenita, R: rutilo, A: anatasa, H: hematita, R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro (III)).

Ruta	R.M. AA/C3	%PR	%PB	%I	%R	%A	%H	%Titanatos
II	3	23,4	16,2	5,3	5	22,3	27,7	44,9
	6	30,9	10,0	2,7	15,0	13,1	28,3	43,6
	9	18,9	13,1	3,3	15,1	13	36,6	35,3
IV	3	34,3	10,5	3,4	26,1	21,4	4,3	48,2
	6	34,3	21,3	5,2	23,2	6,2	9,8	60,8
	9	18,1	9,0	1,4	1,0	36,8	32,7	28,5

Para entender esta tendencia es fundamental analizar las diferentes reacciones que se dan en el medio de síntesis y los compuestos intermedios producidos durante ellas. En el orden de mezclado establecido para estas dos rutas, la solución precursora de hierro es la base de la mezcla y es quelada con la adición de ácido acético. El mecanismo de reacción se detalla en la *Figura 9*.

Figura 9

Mecanismo de reacción cuando el cloruro de hierro (III) es quelado [40], [41].



La primera reacción que ocurre es la disociación del cloruro de hierro (III) seis veces hidratado, en donde el número de coordinación del hierro aumenta a 6 (Ec. 9) (Cotton, 2018). Posteriormente, el complejo de coordinación es quelado por el ácido acético (Ec. 10) dando como resultado la formación de un complejo de coordinación más estable (acetato de hierro) que subsecuentemente, debe descomponerse para poder enlazarse al precursor de titanio (policondensación, (Ec. 11) y, finalmente, dar lugar a la formación de óxidos mixtos. Sin embargo, los fuertes enlaces magnéticos que unen los átomos metálicos en el acetato de hierro dificultan su descomposición, llevando a la precipitación de estas especies y a su posterior oxidación (Weber, Betz, Bauer, & Schlamp, 2011). Este hecho puede ser apreciado en los resultados donde, en

general, hubo un aumento de concentración de hematita en los materiales con respecto a las Rutas I y III.

Tanto en la Ruta II como en la Ruta IV se puede apreciar que, a altas concentraciones de ácido acético, se obtienen titanatos de menor pureza. Esto se debe a que, en soluciones a pH bajos, los iones de hierro (III) tienden a formar hidróxidos de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) que posteriormente, en la etapa de calcinación, se oxidan formando hematita (Monhemius, 1977).

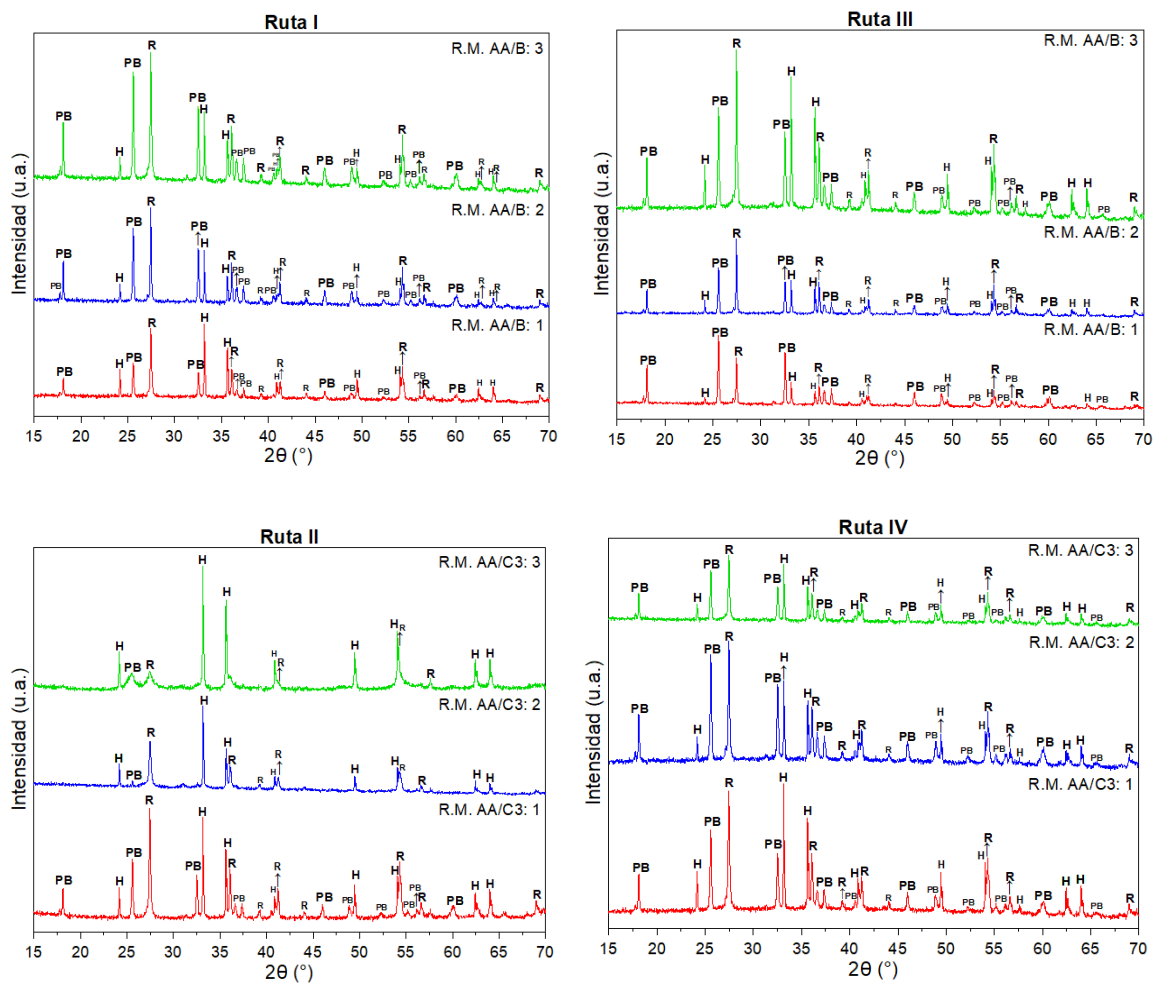
4.1.2. Fase 2

En la *Figura 10* pueden ser observados los patrones DRX de los materiales sintetizados durante la fase 2.

Con el fin de favorecer la formación de pseudobrookita, en la segunda fase experimental de la investigación los materiales fueron calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Este cambio en el tratamiento térmico final dio como resultado que las únicas fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados en la fase 2 fueran pseudobrookita, rutilo y hematita, cuyos picos característicos fueron mencionados anteriormente. La ausencia de pseudorutilo e ilmenita es consecuente con lo reportado en la literatura acerca de la temperatura ideal de formación de dichas fases ($500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$) (G. Zhang & Ostrovski, 2002), por encima de la cual la red cristalina de estos materiales sufre alteraciones y se reorganiza a una estructura más estable (pseudobrookita). Adicionalmente, a temperaturas entre $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ ocurre la transición de la fase anatasa a la fase rutilo (Byrne, Fagan, Hinder, McCormack, & Pillai, 2016), por lo que la presencia de anatasa tampoco es evidenciada.

Figura 10

Patrones DRX de los materiales sintetizados en la fase 2 (Rutas I y III: quelación del butóxido de titanio (IV); Rutas II y IV: quelación del cloruro de hierro (III)) (PB: pseudobrookita, H: hematita, R: rutilo, R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV), R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro (III)).



La *Tabla 4* muestra los resultados del análisis semicuantitativo de los materiales sintetizados, en donde se puede detallar que, en general, cuando el precursor de titanio fue quelado (Rutas I y III), la formación de rutilo se redujo en comparación con las Rutas II y IV, en donde el agente quelante actuó sobre el precursor de hierro. Esto se justifica teniendo en cuenta que las moléculas de butóxido de titanio queladas son más estables y menos propensas a precipitarse y oxidarse.

Tabla 4

Resultados del análisis semicuantitativo de los materiales sintetizados en la segunda fase. (PB: pseudobrookita, R: rutilo, H: hematita, R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV), R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro (III)).

Quelación del titanio

Quelación del hierro

Rut a	R.M. AA/B	%PB	%R	%H	Rut a	R.M. AA/ C3	%PB	%R	%H
I	1	39	28,9	32,1	II	1	72,6	18,2	9,2
	2	59,2	25,9	14,9		2	50	33,7	16,3
	3	54,8	28,8	16,4		3	43,7	28,5	27,9
III	1	41,3	29,7	29	IV	1	44,9	26	29,1
	2	6,4	44,3	49,2		2	52,9	27,7	19,4
	3	10,7	10,2	79,1		3	50,1	26,4	23,5

Otro de los cambios efectuados durante la fase 2 fue el aumento de la relación molar Fe/Ti (1/1), factor clave para entender el comportamiento de los resultados.

Se puede observar que, contrario a lo ocurrido durante la fase 1, se logran porcentajes altos de pureza cuando el agente quelante actúa sobre el precursor de hierro. Una posible explicación a esto es que los sistemas, en donde el butóxido de titanio (IV) se enlaza primero a las moléculas de ácido acético, tienden a desestabilizarse en el momento en el que la solución precursora de hierro es adicionada a la mezcla. Para entender esto es clave analizar las interacciones químicas que ocurren durante estas rutas de síntesis, cuando posterior a la quelación se adiciona la solución precursora de hierro el sistema tiende a desestabilizarse debido a la diferencia entre la relación número de coordinación/radio de los iones metálicos involucrados (*Tabla 5*), la cual al ser mayor para el ion hierro y, sumado al hecho de que este metal es más electronegativo, le da la capacidad de formar enlaces con mayor fuerza, facilidad y estabilidad con el ácido carboxílico. Debido a esto, el agente quelante preferirá enlazarse con los iones de hierro, liberando y forzando la precipitación de las moléculas de titanio que ha quelado previamente.

Tabla 5

Propiedades químicas de los iones metálicos.

	Ion Hierro	Ion Titanio
Número de coordinación	6	6

Radio iónico (Å)	0,64	0,68
Relación NC/radio	9,38	8,82
Electronegatividad	1,83	1,54

Es importante notar que siguiendo la Ruta III y empleando relaciones molares AA/B: 2 y 3, se obtuvieron los materiales de menor pureza (6,4-10,7%). Esto se puede explicar examinando el medio de reacción. En esta ruta en específico, además de que la cantidad de hierro es tres veces mayor en comparación con la fase 1, el cloruro de hierro (III) está disuelto en agua (volumen de solución 30% menor) y el precursor de hierro no está siendo quelado. Todo esto, sumado a que, a altas concentraciones de ácido, el cloruro de hierro (III) es más propenso a precipitarse, resulta en un medio de reacción muy desfavorable para que las reacciones de policondensación puedan llevarse a cabo.

En contraste, el material de mayor pureza (72,9% PB) fue sintetizado empleando una configuración experimental completamente opuesta, en donde el cloruro de hierro (III) es disuelto en etanol y quelado con ácido acético a una R.M. AA/Fe: 1. Este aumento en el volumen del medio de reacción permite que las moléculas puedan desplazarse a través de él sin llegar a encontrarse abruptamente entre sí, lo que confiere mayor estabilidad al sistema y hace posible que las reacciones propias del método sol-gel, hidrólisis y condensación, puedan llevarse a cabo de una forma más controlada, reduciendo reacciones de homocondensación y situaciones de separación de fases (síntesis de óxidos de hierro y óxidos de titanio por separado).

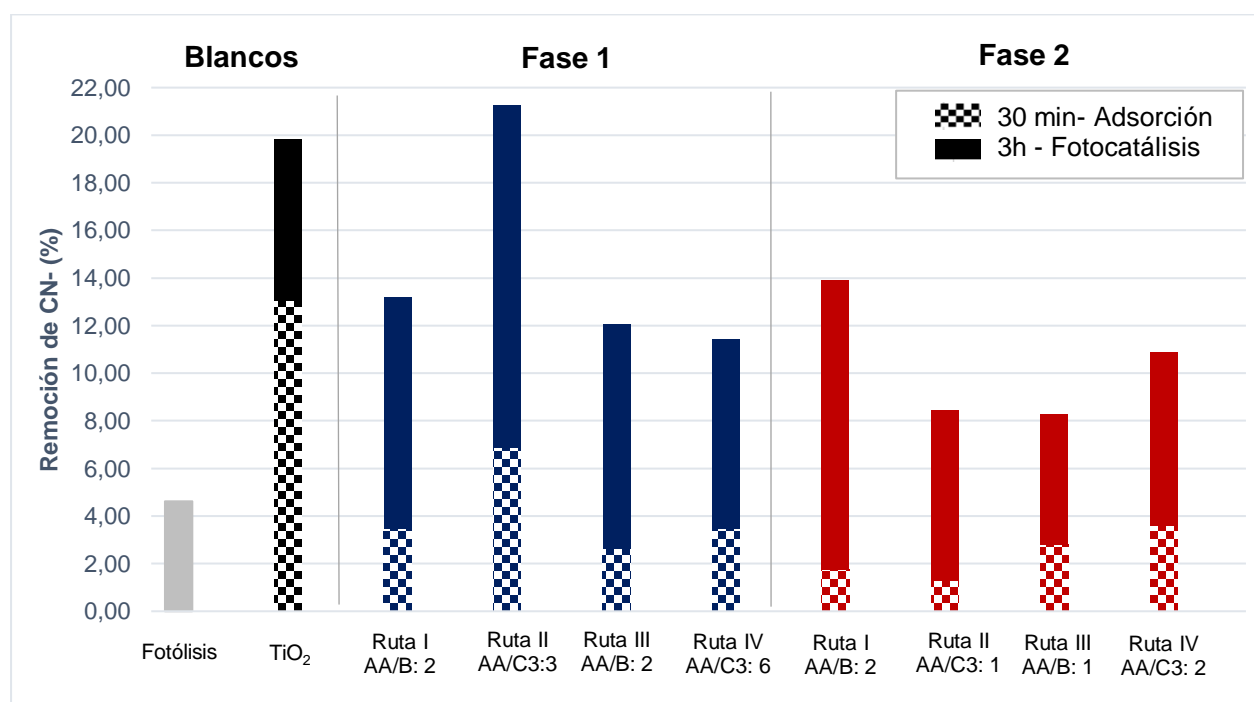
4.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica

La *Figura 11* muestra el porcentaje de remoción de CN^- alcanzado por los materiales con mayor cantidad de titanatos de hierro de cada ruta de síntesis, además, con fines comparativos, se evaluó el desempeño fotocatalítico de una muestra de TiO_2 (Degussa P-25, 85% rutilo / 15%

anatasa). Se puede observar que el CN⁻ removido por adsorción para el TiO₂ representa un gran porcentaje de la remoción total, sin embargo, en los materiales sintetizados no llega a superar el 7%. El poder adsorbente del TiO₂ se atribuye a sus propiedades físicas, ya que es un material poroso con un área superficial de 98,2 m²/g (Andrade-Guel et al., 2018), lo que le otorga la capacidad de adherir sobre su superficie una gran cantidad de moléculas.

Figura 11

Resultados de la evaluación fotocatalítica (R.M. AA/B: relación molar ácido acético/butóxido de titanio (IV), R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro)



En la *Tabla 6* se especifican las áreas superficiales de los materiales sintetizados que presentaron mayor y menor desempeño fotocatalítico de cada fase. Se puede observar que los polvos de la fase 2 poseen áreas superficiales mucho menores en comparación con las de la fase 1. Esta diferencia puede entenderse dando un vistazo a las isotermas de adsorción-desorción (ver *Anexo 4*). El poco espesor de la histéresis de las isotermas de los polvos de la fase 2 podría ser indicio de la ausencia de poros en las partículas, mientras que las isotermas de los polvos de la fase 1, al ser tipo IV con histéresis tipo H3, indicarían que los materiales están compuestos por

partículas mesoporosas (tamaño de poro entre 14 y 21 nm), lo que explicaría por qué estos materiales presentan una mayor área superficial.

Tabla 6

Resultados de la prueba de fisisorción practicada a los materiales que presentaron el más alto y bajo desempeño fotocatalítico de cada fase.

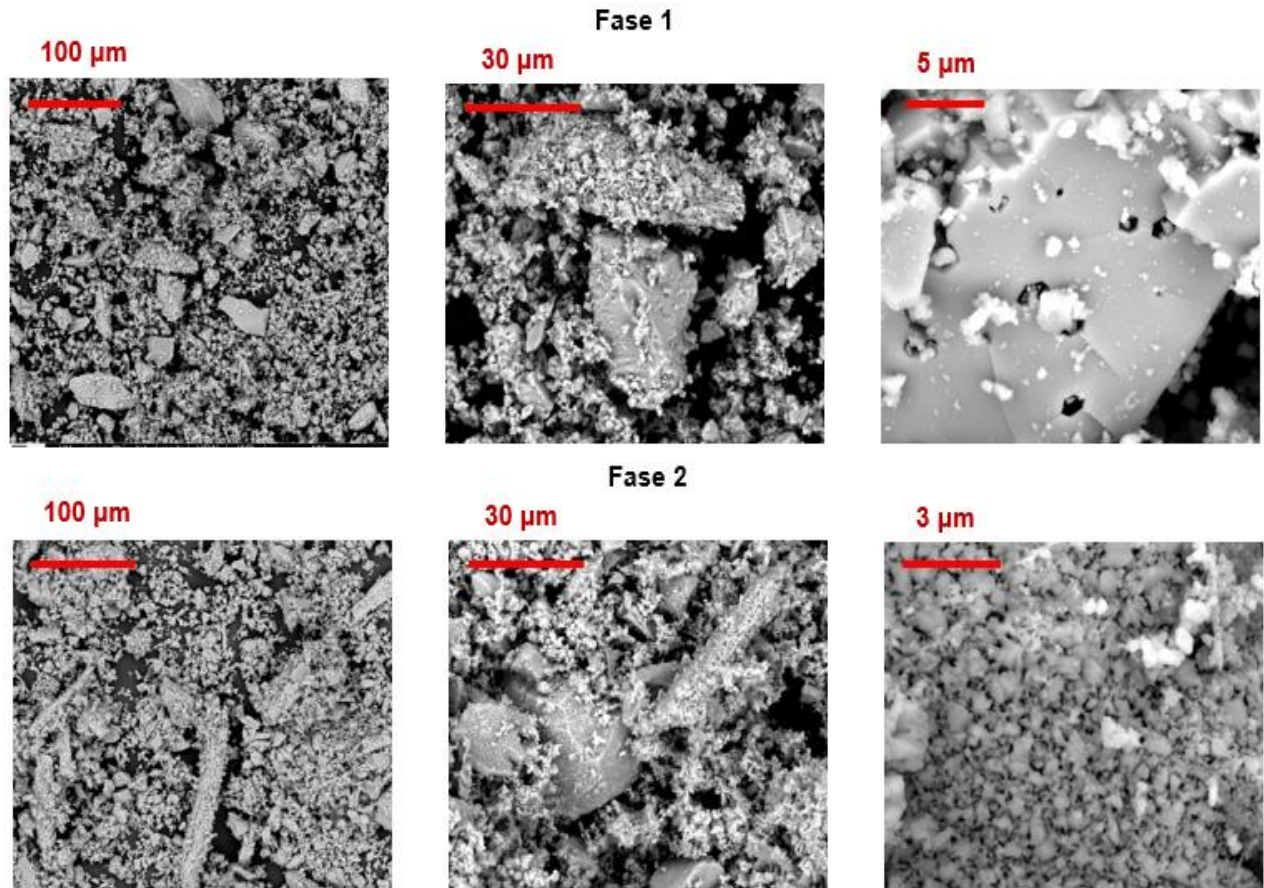
Fase 1		Fase 2	
Ruta	A _{BET} (m ² /g)	Ruta	A _{BET} (m ² /g)
II	31,9	I	2,8
IV	41,5	III	3,04

Para complementar estos resultados, se estudió la morfología de los materiales (*Figura 12*). En las micrografías de los polvos de la fase 1 se denota la presencia de partículas de tamaños micrométricos con superficies rugosas y porosas, factor que pudo influir en la mayor capacidad de adsorción de las moléculas cianuradas, respecto a los materiales de la fase 2, los cuales están compuestos por partículas que, aunque son de menor tamaño ($< 3 \mu\text{c}$), se encuentran formando aglomerados de dimensiones superiores a las de las partículas visualizadas en la fase 1.

Así, se puede deducir que la actividad fotocatalítica de los semiconductores obtenidos puede ser mejorada mediante tratamientos de tamaño de partícula que aumenten su área superficial, permitiendo que una mayor cantidad de moléculas de CN^- puedan ser adsorbidas y degradadas por el semiconductor.

Figura 12

Micrografías de los materiales sintetizados en las Fases 1 y 2.

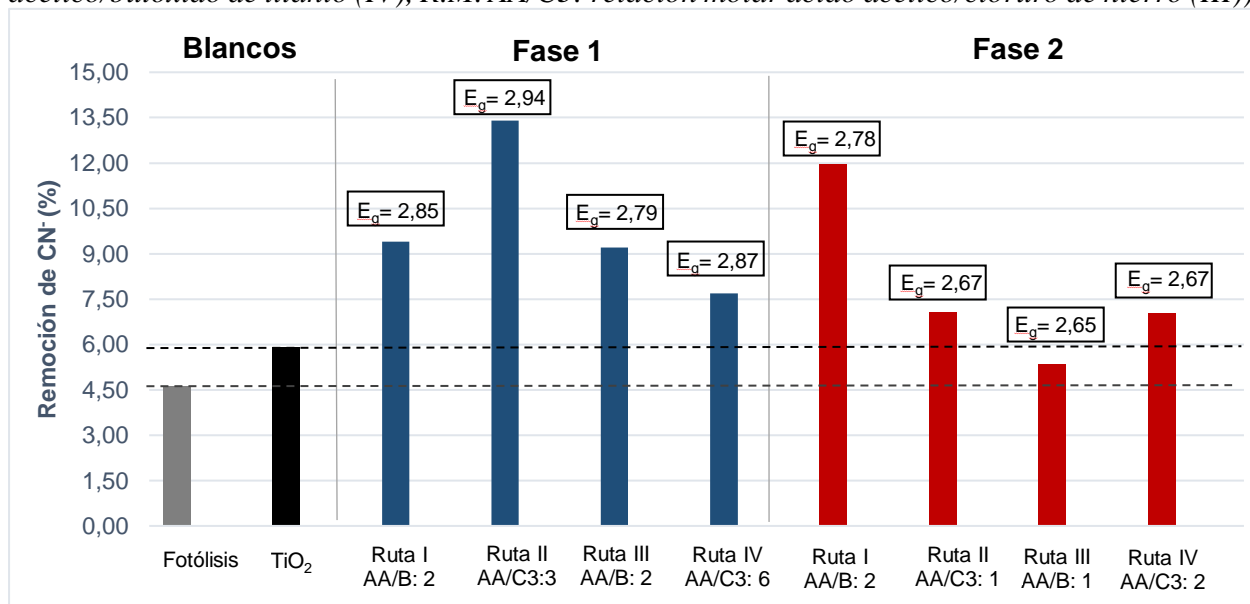


Para examinar el poder fotocatalítico de los materiales el análisis se enfocará específicamente en los resultados de la degradación de CN^- por fotocátalisis, graficados en la *Figura 13*. Como se puede observar, todos los materiales superaron el porcentaje de remoción de CN^- atribuido únicamente a la incidencia de la radiación visible sobre la solución cianurada libre de catalizador (fotólisis), lo que muestra que los materiales sintetizados efectivamente presentan actividad fotocatalítica. Así mismo, es notable que, exceptuando el material obtenido en la fase 2 por la Ruta III, todos los materiales sintetizados lograron degradar mayor cantidad de CN^- que el TiO_2 .

Figura 13

Degradación de CN^- atribuida a la fotocátalisis (R.M. AA/B: relación molar ácido

acético/butóxido de titanio (IV), R.M. AA/C3: relación molar ácido acético/cloruro de hierro (III).



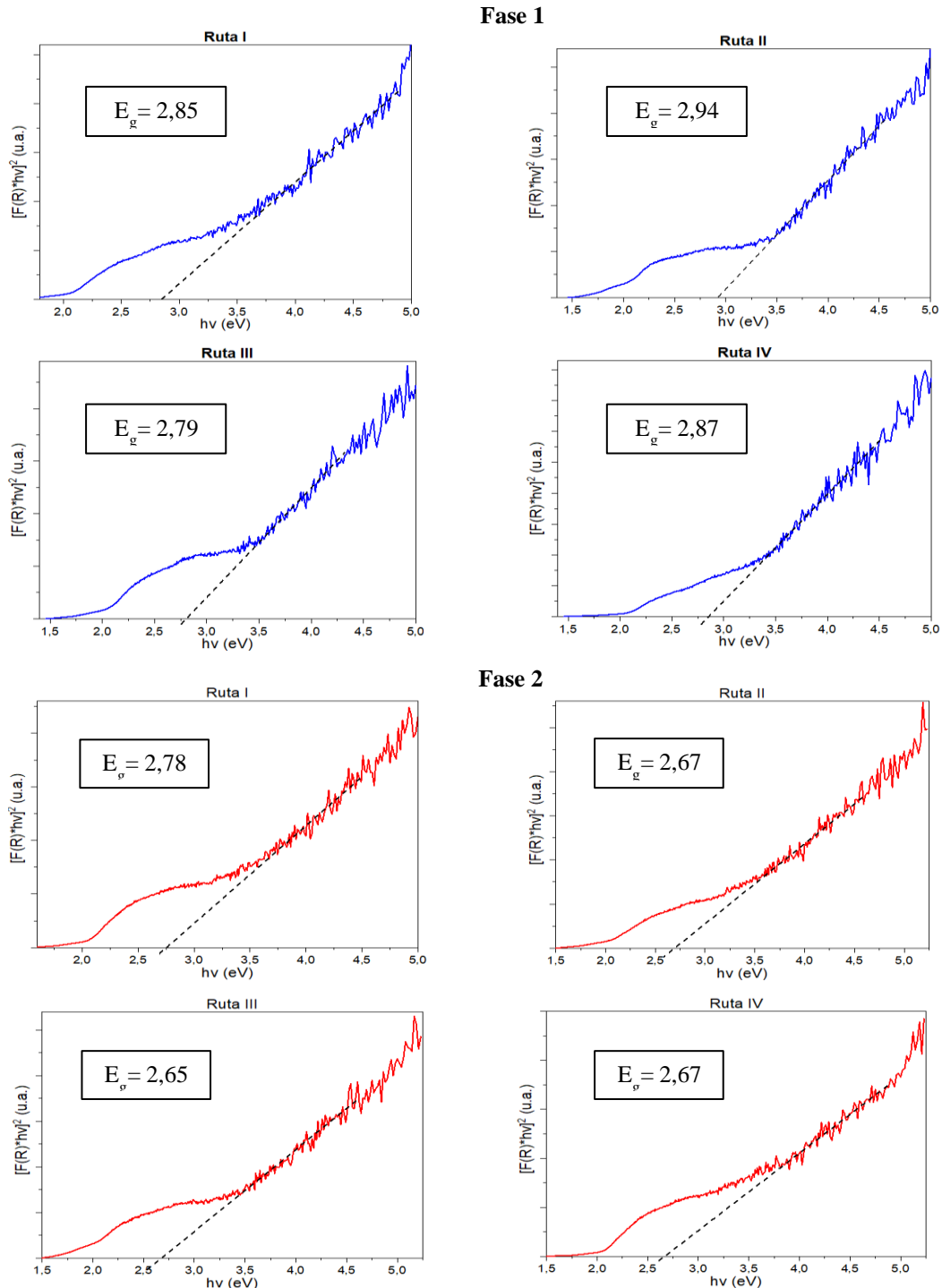
Para comprender estos resultados se practicaron pruebas adicionales de análisis fisicoquímico. En la figura anterior también se especifica el ancho de banda prohibida o bandgap de energía (E_g) de los materiales sintetizados, determinados aplicando la función de Kubelka-Munk a los datos de espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (*Figura 14*), y se comprobó que efectivamente los valores se encuentran entre el rango de energía de la luz visible (1,8 eV – 3,1 eV), razón por la que pudieron ser activados bajo su incidencia.

Además, se puede observar que la banda prohibida de los materiales de la fase 2 es menor que los de la fase 1, esto se debe principalmente a que están compuestos por un gran porcentaje de pseudobrookita, cuyo ancho de banda prohibida teórico es 2,18 eV. Aunque esto les confiere a los materiales la capacidad de absorber una mayor cantidad de fotones de la luz visible, también puede derivar en el aumento de la recombinación de los pares electrón-hueco, en una baja eficiencia de las reacciones de oxido-reducción y, por ende, en un desempeño fotocatalítico inferior de los materiales de la fase 2 respecto a los materiales de la fase 1. En contraste, se puede observar que el

material que alcanzó el mayor porcentaje de remoción de CN^- (13,5%) fue también el de mayor energía de banda prohibida.

Figura 14

Espectros de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) de los materiales sintetizados.



5. Conclusiones

Las rutas de síntesis diseñadas permitieron la obtención de pseudobrookita (Fe_2TiO_5), pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) e ilmenita (FeTiO_3). Los resultados del análisis semicuantitativo DRX mostraron que los materiales estaban compuestos por mezclas con concentraciones de titanatos de hasta 70%, y por las fases cristalinas hematita, rutilo y anatasa. El aumento de la temperatura de calcinación favoreció la formación de pseudobrookita y permitió la obtención de materiales con mayor cristalinidad.

Se determinó que el efecto del orden de mezclado en la concentración de titanatos de hierro en los materiales está estrechamente relacionado con la R.M. Fe/Ti. A una baja relación molar resulta más efectivo emplear una ruta de síntesis donde el agente quelante actúe sobre el precursor de titanio, sin embargo, cuando se aumenta la R.M. Fe/Ti, los materiales con mayor contenido de titanatos de hierro se obtienen quelando el precursor de hierro.

Se evidenció que la concentración de agente quelante en la solución repercute en la estructura molecular y estabilidad de los complejos de coordinación y, con ello, en la capacidad del agente quelante para controlar la cinética de las reacciones propias del método sol-gel y favorecer la formación de óxidos mixtos por encima de la formación de óxidos simples.

En cuanto a la variable relación solvente/agua, es claro que en las Rutas I y III de la fase 1, la disminución en esta relación favorece la formación de titanatos. Sin embargo, en la fase 2 el material de mayor pureza se obtiene en un medio de reacción con mayor relación solvente/agua, debido al mecanismo de reacción y al cambio de la relación Fe/Ti. Por tanto, se puede concluir que la influencia de esta variable en la pureza final del material está ligada a las demás condiciones de síntesis.

Finalmente, se determinó que los materiales sintetizados con mayor concentración de titanatos de hierro presentan mejor desempeño fotocatalítico que el TiO_2 en la degradación de cianuro de una solución a 200 ppm de NaCN.

6. Recomendaciones

Se plantean las siguientes recomendaciones con el objeto de realizar futuras investigaciones en el área de la síntesis de titanatos de hierro con aplicación en la degradación de contaminantes presentes en el agua:

Evaluar órdenes de mezclado en los que el agua sea agregada justo después del agente quelante para favorecer las reacciones de quelación de los precursores de hierro y de titanio y, consecuentemente, mejorar el control de la cinética de las reacciones propias del método sol-gel.

Realizar el tratamiento térmico de las muestras en un horno con atmósfera inerte con el objetivo de minimizar la formación de óxidos de hierro y óxidos de titanio por separado.

Someter los materiales a tratamientos de reducción de tamaño de partícula, como molienda de alta energía, con el fin de aumentar su área superficial y mejorar su desempeño fotocatalítico.

Evaluar el desempeño fotocatalítico de los catalizadores en la producción de hidrógeno.

Bibliografía

- Agui, A., & Mizumaki, M. (2011). Intermetallic charge transfer and band gap of $MTiO_3$ (M = Mn, Fe, Co, and Ni) studied by O 1s-edge X-ray emission spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 184(8 – 10), 463 - 467. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2011.06.001>
- Andrade-Guel, M., Díaz-Jiménez, L., Cortés-Hernández, D., Cabello-Alvarado, C., ávila-Orta, C., Bartolo-Pérez, P., & Gamero-Melo, P. (2018). Microwave assisted sol-gel synthesis of titaniumdioxide using hydrochloric and acetic acid ascatalysts. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.10.005>
- Assi, H., Mouchaham, G., Steunou, N., Devic, T., & Serre, C. (2017). Titanium coordination compounds: From discrete metal complexes to metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3431–3452. <https://doi.org/10.1039/c7cs00001d>
- Byrne, C., Fagan, R., Hinder, S., McCormack, D. E., & Pillai, S. C. (2016). New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO_2 photocatalysts. *RSC Advances*, 6(97), 95232–95238. <https://doi.org/10.1039/c6ra19759k>
- Cáceres Jaramillo, J., & Correa Galindo, N. (2017). Síntesis de titanatos de hierro ($Fe_xTi_yO_z$) por el método sol-gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de cianuro. *Tesis de Pregrado*.
- Cañas, D. (2018). Modificación con Mg de concentrados de $FeTiO_3$ para aplicaciones fotocatalíticas. Universidad Industrial de Santander.
- Chen, J., Lin, J., Chen, J., & Wang, J. (2019). Effect of small molecular organic acids on the structure and catalytic performance of sol-gel prepared cobalt cerium oxides towards toluene

- combustion. *Catalysts*, 9(5). <https://doi.org/10.3390/catal9050483>
- Chen, Y. H. (2011). Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. *Journal of Non - Crystalline Solids*, 357(1), 136 – 139. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.070>
- Cotton, S. A. (2018). Iron(III) chloride and its coordination chemistry. *Journal of Coordination Chemistry*, 71(21), 3415–3443. <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1519188>
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., & He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128 – 146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Forero, J. E., Ortiz, O. P., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT y F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1), 97–110.
- Gambhire, A. B., Lande, M. K., Rathod, S. B., Arbad, B. R., Vidhate, K. N., Gholap, R. S., & Patil, K. R. (2016). Synthesis and characterization of FeTiO₃ ceramics. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S429–S432. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.05.012>
- Garcés, L., Mejía, E., & Santamaría, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-92.
- Ghorbanpour, M., & Atabak, F. (2019). Iron-doped TiO₂ Catalysts with Photocatalytic Activity. *J. Water Environ. Nanotechnol*, 4(1), 60–66. <https://doi.org/10.22090/jwent.2019.01.006>
- Ginley, D. S., & Butler, M. A. (1977). The photoelectrolysis of water using iron titanate anodes.

Journal of Applied Physics, 48(5), 2019–2021. <https://doi.org/10.1063/1.323911>

González, I. (2016). *La Química Suave: una alternativa para controlar la morfología de las partículas de óxidos mixtos de manganeso*. 240.

Güiza Suárez, L. (2011). Perspectiva jurídica de los impactos ambientales sobre los recursos hídricos provocados por la minería en Colombia. *Opinión Jurídica- Universidad de Medellín*, 123 - 140. Retrieved from <https://biblioproxy.umanizales.edu.co:2169/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=b100844f-2415-4319-b4fc-a52377ac411f%40sessionmgr4008&vid=3&hid=4204>

Gutiérrez, M. P., & Castellanos, M. A. (2011). Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂. *Mundo Nano*, 4(1), 67–73.

Guzmán, A. M., Fernández, A., Franco, Y., Bautista, J. H., & Rodríguez Páez, J. E. (2007). Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Rev. Acad. Colomb. Cienc*, 31(121).

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>

Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Sim, L. C. (2020). An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(3), 2522 – 2565. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>

Likhtenshtein, G. (2012). Photocatalytic Reduction and Oxidation of Water. *Solar Energy Conversion*, 235–259. <https://doi.org/10.1002/9783527647668.ch7>

Mahmoud, M. H. H., Hessien, M. M., Alhadhrami, A., & Gobouri, A. A. (2019). Physicochemical properties of pseudobrookite Fe₂TiO₅ synthesized from ilmenite ore by co-precipitation route.

Physicochemical Problems of Mineral Processing, 55(1), 290 - 300. <https://doi.org/10.5277/ppmp18131>

Miller, C. J., Wadley, S., & Waite, T. D. (2017). Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Water Intelligence Online* (Vol. 16). https://doi.org/10.2166/9781780407197_0297

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia. (2020). Demanda Agua - IDEAM. Retrieved from <http://www.siac.gov.co/demandaagua>

Monhemius, A. J. (1977). Precipitation Diagrams for Metal Hydroxides, Sulphides, Arsenates and Phosphates. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 86(July).

Nevárez, M., Espinoza, P., Quiroz, F., & Ohtani, B. (2018). *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂ ; Photocatalysis: beginning, present and trends through TiO₂*. (March 2018). Retrieved from <http://ezproxy.unal.edu.co/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsbas&AN=edsbas.61FFD684&lang=es&site=eds-live>

Oil and Colour Chemists' Association. (1983). *Titanium Dioxide Pigments In Surface Coatings*. Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-94-011-6940-0_26

Pawar, M., Sengođdular, S. T., & Gouma, P. (2018). A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system. *Journal of Nanomaterials*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/5953609>

Ponmani, S., Vishnupriya, R., Rajeshwari, T., & Prabhu, M. R. (2018). *International Journal of Advance Engineering and Research Preparation And Characterization Of Pseudobrookite (Fe²⁺TiO⁵) Nano Composite For Fuel Cell Applications*. 1–5.

Prathan, A., Sanglao, J., Wang, T., Bhoomanee, C., Ruankham, P., Gardchareon, A., &

- Wongratanaphisan, D. (2020). Controlled Structure and Growth Mechanism behind Hydrothermal Growth of TiO₂ Nanorods. *Scientific Reports*, 10(1), 1 - 11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64510-6>
- Rao, B. G., Mukherjee, D., & Reddy, B. M. (2017). Nanostructures for novel therapy novel approaches for preparation of nanoparticles. In *Nanostructures for Novel Therapy*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46142-9/00001-3>
- Rojas, C. L. M. (2012). *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel*.
- Sanchez, C., & Barboux-Doeuff, S. (1994). Synthesis and characterization of titanium oxide-based gels synthesized from acetate modified titanium butoxide precursors. *Mat. Res. Bull.*, 29(c), 1–13.
- Schoofs, B., Van De Vyver, D., Vermeir, P., Schaubroeck, J., Hoste, S., Herman, G., & Van Driessche, I. (2007). Characterisation of the sol-gel process in the superconducting NdBa₂Cu₃O_{7-y} system. *Journal of Materials Chemistry*, 17(17), 1714 - 1724. <https://doi.org/10.1039/b614149h>
- Schubert, U. (2005). Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35–36), 3701–3715. <https://doi.org/10.1039/b504269k>
- Soltaninezhad, M., Aminifar, A. (2011). Study Nanostructures of Semiconductor Zinc Oxide (ZnO) as a Photocatalyst for the Degradation of Organic Pollutants. *International Journal of Nano Dimension*, 2(2), 137–145. <https://doi.org/10.1002/anie.199614201>
- Talebi, R., Khademolhoseini, S., & Abedini, A. (2016). Synthesis and characterization of the iron titanate nanoparticles via a green method and its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(3), 2944 - 2949. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4114-9>

- Temple, A. K. (1966). Alteration of ilmenite. *Economic Geology*, 61(4), 695–714.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.61.4.695>
- Weber, B., Betz, R., Bauer, W., & Schlamp, S. (2011). Crystal structure of iron(II) acetate. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 637(1), 102 - 107. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000274>
- Zarazúa-Morín, M. E., Torres-Martínez, L. M., Moctezuma, E., Juárez-Ramírez, I., & Zermeño, B. B. (2016). Synthesis, characterization, and catalytic activity of FeTiO₃/TiO₂ for photodegradation of organic pollutants with visible light. *Research on Chemical Intermediates*, 42(2), 1029–1043. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2071-9>
- Zhang, G., & Ostrovski, O. (2002). Effect of preoxidation and sintering on properties of ilmenite concentrates. *International Journal of Mineral Processing*, 64(4), 201 - 218. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00055-2)
- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. (2018). *Mechanism of Photocatalysis*. 1–15.
https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9_1
- Zhang, K., Deng, J., & Liu, Y. (n.d.). *Photocatalytic Removal of Organics over BiVO₄-Based Photocatalysts*.
- Zhang, Y., Kallay, N., & Matijević, E. (1985). Interactions of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents. 7. Hematite-Oxalic Acid and -Citric Acid Systems. *Langmuir*, 1(2), 201–206. <https://doi.org/10.1021/la00062a004>

Apéndices

Apéndice A. Paso a paso síntesis de titanatos de hierro

Figura 15

Paso a paso síntesis de titanatos de hierro: 1. Mezcla de los reactivos; 2. Sol sintetizado; 3. Soles después de haber terminado el período de envejecimiento y listos para ser secados.

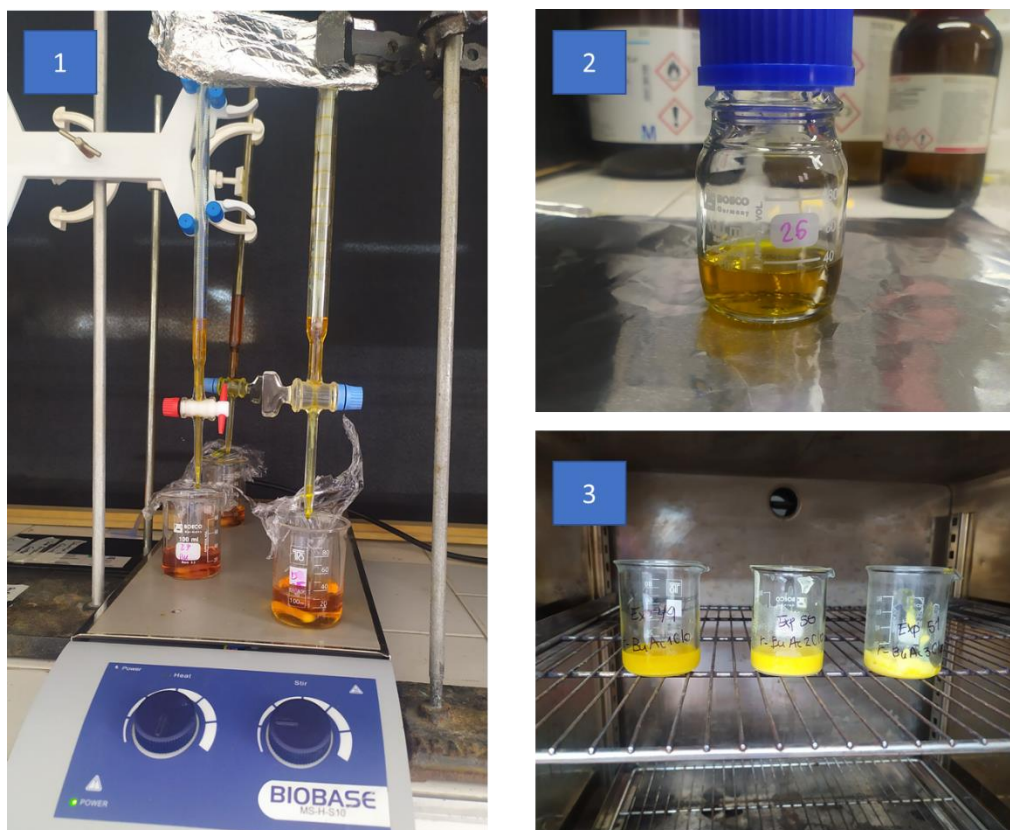
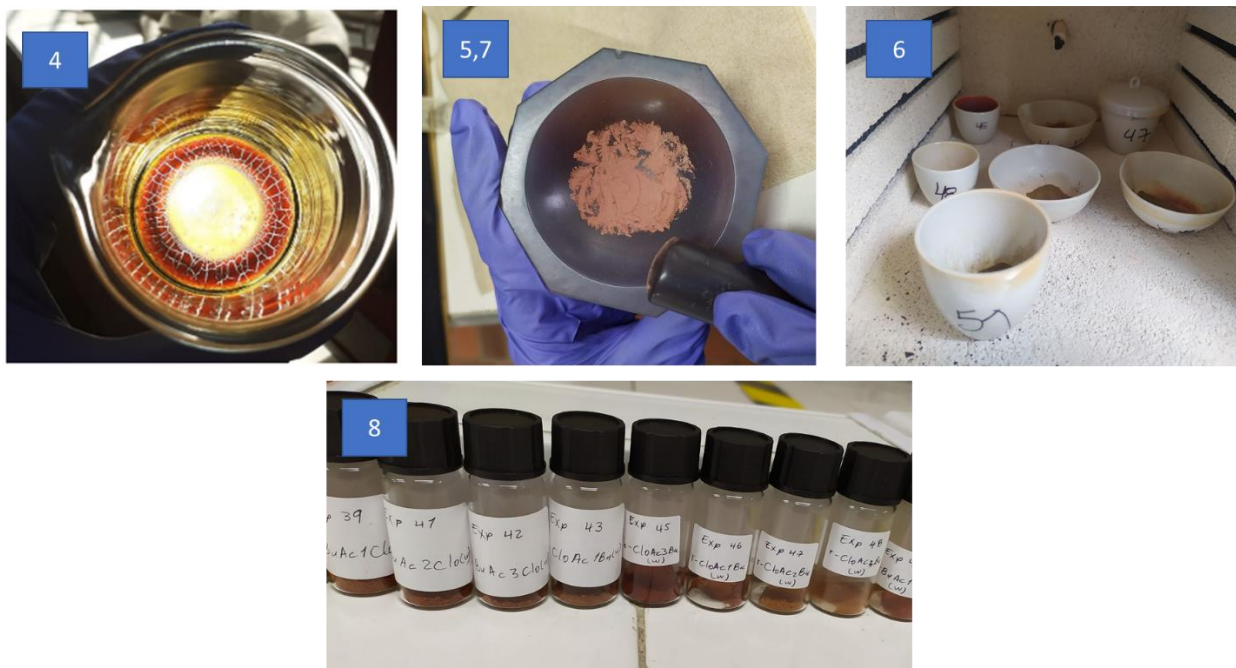


Figura 16

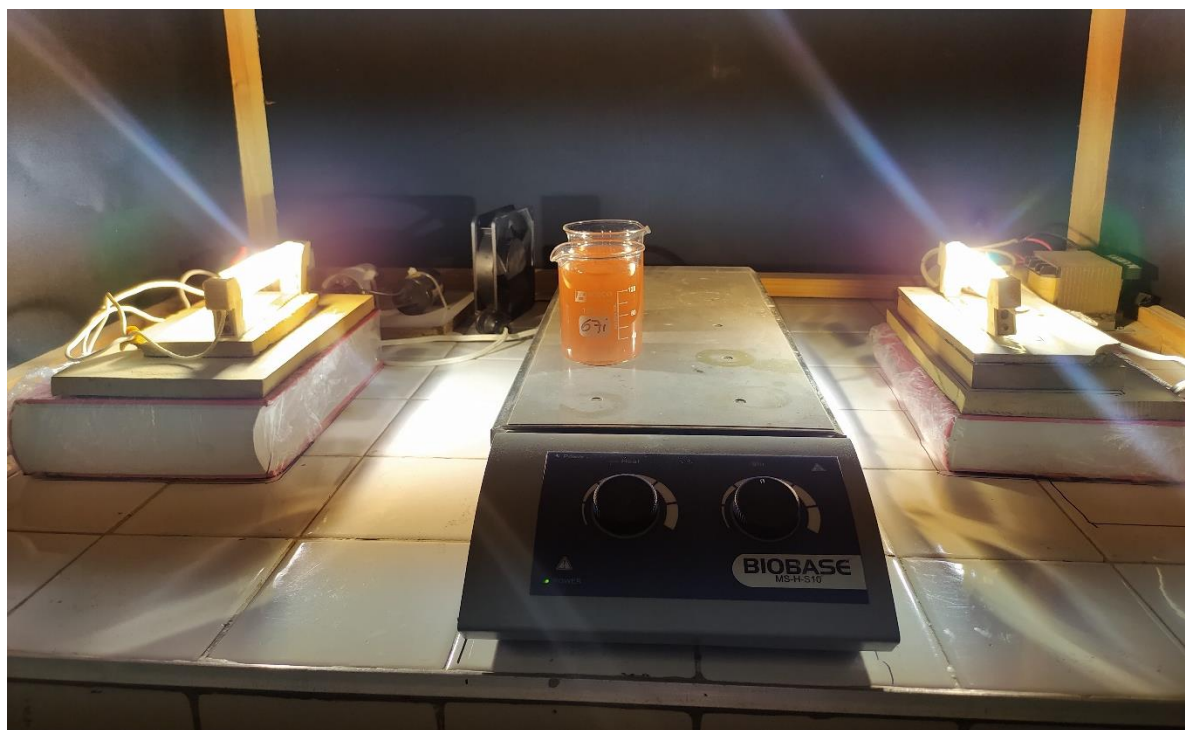
Paso a paso síntesis de titanatos de hierro: 4. Formación del xerogel; 5,7. Molturación de los polvos; 6. Proceso de calcinación; 8. Materiales sintetizados.



Apéndice B. Montaje evaluación fotocatalítica

Figura 17

Montaje experimental para la evaluación fotocatalítica de los materiales.

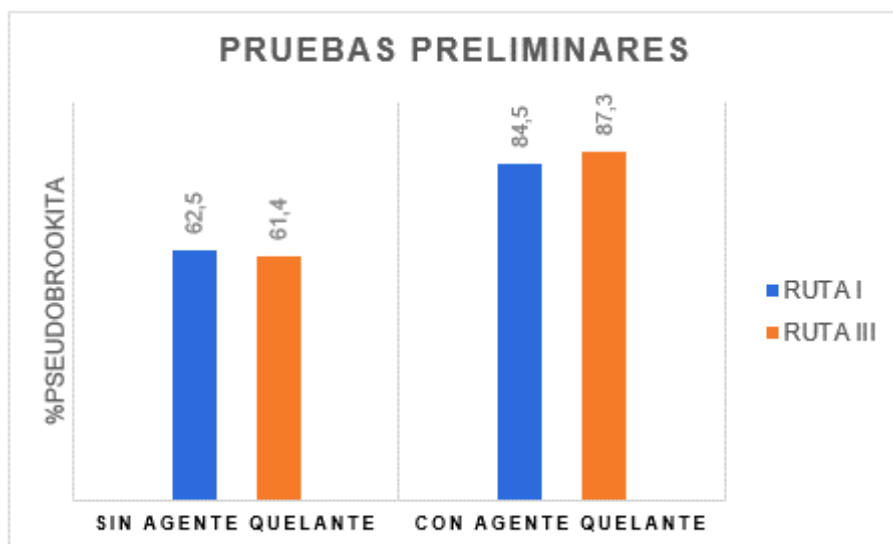


Apéndice C. Pruebas preliminares

Previo al diseño de las diferentes rutas de síntesis, se evaluó la acción del agente quelante durante el proceso de síntesis y su efecto en las propiedades finales del material. Para ello, se sintetizó pseudobrookita en presencia y ausencia de ácido oxálico con dos órdenes de mezclado diferentes (Rutas I y III) y manteniendo constantes la relación solvente/agua y la concentración del precursor de hierro y del agente quelante (*Figura 18*).

Figura 18

Resultados semicuantitativos de los materiales sintetizados en las pruebas preliminares.



Los materiales obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX). Se encontró que en todos los materiales sintetizados la fase principal fue la pseudobrookita, sin embargo, las muestras sintetizadas en presencia de ácido oxálico mostraron mayor pureza. Esto puede explicarse porque el agente quelante forma complejos con el butóxido de titanio, lo que permite que las reacciones de hidrólisis y, consecuentemente, las reacciones de policondensación ocurran lentamente, evitando así la formación de precipitados en la etapa de envejecimiento del sol y favoreciendo la formación de compuestos con una estructura cristalina más homogénea.

Apéndice D. Resultados fisisorción

Figura 19

Isotermas de adsorción de N_2 a 77k.