

**Preparación de películas delgadas a partir de soluciones de titanil sulfato para la
degradación de cianuro y producción de hidrógeno**

Leidy Karina Diaz Castellanos y Jorge Javier Gómez Betín

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

Codirector

Dr. Juvencio Vazquez Samperio

Doctor en Tecnología Avanzada

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ingenierías fisicoquímicas

Escuela de ingeniería química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios, quien es mi guía e inspiración para lograr mis propósitos.

A todas las personas que de una u otra manera hicieron que esté logro fuera posible y que además lograron que mi estadía en la universidad fuera una de las mejores etapas de mi vida.

En especial, este trabajo va dedicado a mi familia quienes son mi gran apoyo y parte fundamental de mi vida.

A mi hermosa madre Rubiela Castellanos Merchán a quien admiro, infinitas gracias por darme todo su amor y apoyo, por enseñarme que con esfuerzo y dedicación es posible alcanzar grandes logros.

A mi padre José Emanuel Díaz Caicedo, por su esfuerzo y amor. Por creer en mí. Por estar en mis momentos más difíciles siendo mi apoyo incondicional.

A mi hermanito lindo Luis Miguel Díaz Castellanos, por ser la persona que más admiro, por su amor sincero, por ser mi mejor amigo, por estar siempre para mí, por seguir mis locuras, por ser la persona que siempre me brinda un consejo sincero.

A mi novio Alejandro Walteros, por ser el amor de mi vida, por quien siento tanto orgullo, por brindarme todo el apoyo en la realización de mis sueños, por creer en mí, por estar en mis buenos y malos momentos dándome un aliento para seguir.

A mi mejor amiga Karen Torres, por ser tan sincera, por enseñarme a disfrutar la vida, por escucharme y sobre todo por brindarme una amistad tan bonita.

A Sandra Sierra Diaz (mi best) por todo el apoyo incondicional, por creer y confiar en mí. Gracias por esta bonita amistad, por ayudarme a crecer y mejorar como persona. Gracias por enseñarme que la vida es una sola y se debe disfrutar con viajes y recuerdos bellos.

A Jorge Javier G. Betín (Jorgiño), por ser mi gran amiguito y compañerito fiel, con quien compartí durante todo este tiempo, quiero agradecerle por su amistad, tiempo, por sacarme siempre una sonrisa con todas sus ocurrencias y por sus palabras de apoyo. ¡Échale ganas siempre!

A todos mis amigos, a quienes no menciono ahora pero que me han apoyado, gracias por su amor y afecto, por ser parte de mi vida, infinitas gracias.

Leidy Karina Diaz Castellanos.

Dedicatoria

A Dios por darme el don de enseñar y la fortaleza para seguir mis sueños ante cada adversidad.

A mi madre Betsy Betín Niño quien me enseñó, que esos dientes algo grandes que me heredó son para sonreír cada día y contagiar a quienes me rodean. Así mismo, por darme el valor del estudio, la disciplina y el esfuerzo para alcanzar todo lo que me proponga.

A mí abuela Flor Alba Niño, por su constante paciencia en esos momentos donde no podía caer dormida por mis constantes trasnochos escribiendo este documento y por dar de su tiempo para que aprovechará al máximo el mío en este escrito. Así mismo, por enseñarme el valor de la responsabilidad y que el amor a la familia es incalculable.

A mí novia Tatiana Igua Valderrama (Mis ojitos) por ser paciente y tolerante al no tener tanto tiempo para estar juntos. Gracias por ese apoyo constante y por enseñarme que no existe el cansancio, siempre algo puede ser más bello, si todo lo haces con el alma. También, por estar conmigo en esos momentos de mayor estrés con su cariño desmedido y por demostrarme la cuarta ley de la termodinámica (el destino).

A mí familia, mis tíos Javier, Toño, Emilse y también a mis primos Nathalia, María, Daniel y Maleja que apoyaron a Jorgito desde su infancia, lo consintieron y dieron su amor.

A la familia Igua Valderrama, en especial a la señora Jenny por enseñarme a imponerme por lo justo. También a Valery (Tesoro) por alimentar mi alma de niño soñador.

A Leidy Karina Diaz (Karicrack), por enseñarme la importancia del trabajo en equipo, por su paciencia durante mis ocupaciones laborales, por enseñarme la importancia del saber escribir y de la organización como claves del éxito. De igual forma, por convertirse en una amiga que espero no perder jamás, éxitos en tu vida Kari!.

A mis amigos incondicionales Páez, Remolina, Rueda, Baruc, Porras, Camilo, Andrea, Daniela, Farfán, Karen, Góngora, Coco, Ricardo y Dayber quien me apoyo desde el cielo. De igual forma, a cualquiera que no haya mencionado, los quiero a todos.

A mí, por no rendirme, por asumir retos y seguir mi lema ¡ir por todo y más!

Jorge Javier Gómez Betín.

Agradecimientos

Presentamos nuestros más sinceros agradecimientos a Dios por darnos la salud para poder culminar esta etapa de estudio, a la Universidad Industrial de Santander, institución a la cual le tenemos gran aprecio por brindarnos durante tantos años las herramientas y oportunidades para ampliar nuestro conocimiento tanto personal como profesional.

A nuestro director, el Dr. Julio Andrés Pedraza Avella (El profe), por depositar su confianza y amistad hacia nosotros y permitirnos hacer parte de su grupo de investigación, GIMBA.

A nuestro codirector, el Dr. Juvencio Vazquez Samperio (Juve) quien en su ardua labor nos brindó el apoyo necesario para desarrollar de una manera eficiente nuestro trabajo de investigación, además de brindarnos su amistad y enseñarnos de la manera más padre lo interesante de su cultura mexicana.

A todos los integrantes del grupo de investigación GIMBA, en especial a Yury por su apoyo incondicional, por alegrarnos día a día durante nuestra estadía en el laboratorio.

Al laboratorio de Rayos- X, al profesor José Antonio Henao Martínez y su grupo de trabajo por su colaboración e importante ayuda en la toma de datos y análisis en la caracterización de las muestras.

A la escuela de Ingeniería Química y su grupo de docentes, por las enseñanzas, la orientación y contribución positiva en nuestra formación personal y profesional.

A todos nuestros amigos y compañeros por el apoyo incondicional.

A ustedes lectores por confiar en nosotros, por creer en tanto años de esfuerzo y dedicación. Les prometemos un viaje lleno de conocimientos que serán suyos, nuestros y para la humanidad completa.

Contenido

Introducción	15
1. Fundamentos teóricos	18
1.1 Procesos de oxidación avanzada (POA)	18
1.2 Catálisis fotoasistida	19
1.3 Titanil sulfato (TiOSO ₄)	21
2. Fabricación de películas delgadas	23
2.1 Recubrimiento por rotación o spin coating	23
3. Dióxido de titanio como catalizador	26
3.1 Dióxido de titanio (TiO ₂)	26
3.2 Degradación de Cianuro y la evolución de hidrógeno a través del TiO ₂	28
4. Objetivos	31
4.1 Objetivo general	31
4.2 Objetivos específicos	31
5. Metodología	32
5.1 Obtención de licores de titanil sulfato a partir de ilmenita mediante molienda de alta energía en medio ácido	34
5.2 Evaluación de las características cristalográficas y propiedades fotoelectroquímicas de las películas delgadas preparadas por spin-coating a partir de los licores de titanil sulfato	35
5.2.1 Preparación de películas delgadas empleando el método spin-coating a partir de los licores de titanil sulfato	35
5.2.2 Evaluación de las características cristalográficas	36

5.2.3 <i>Evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas</i>	36
5.2.4 <i>Degradación de cianuro</i>	37
5.2.5 <i>Degradación de cianuro y simultánea producción de hidrógeno</i>	38
6. Análisis de resultados	39
6.1 Caracterizaciones fisicoquímicas	39
6.1.1 <i>Absorción atómica</i>	39
6.1.2 <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	40
6.1.3 <i>UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)</i>	43
6.2 Caracterización electroquímica	44
6.2.1 <i>Voltamperometría cíclica (CV)</i>	45
6.2.2 <i>Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)</i>	47
6.2.3 <i>Área electroquímicamente activa (ESCA)</i>	49
6.2.4 <i>Voltamperometría de barrido lineal (LSV)</i>	51
7. Degradación de cianuro	53
7.1 Degradación cianuro empleando una celda de tres electrodos	53
7.2 Degradación cianuro y producción de hidrógeno en simultáneo empleando una celda de dos electrodos	56
8. Conclusiones	58
9. Recomendaciones	60
Referencias bibliográficas	61
Apéndice	69

Lista de figuras

Figura 1. <i>Esquema de reacciones de oxidación y reducción en la superficie de un semiconductor iluminado $\lambda \geq E_g$</i>	20
Figura 2. <i>Método Spin coating</i>	25
Figura 3. <i>Estructuras cristalinas del TiO₂</i>	27
Figura 4. <i>Celda electrolítica</i>	28
Figura 5. <i>Descripción general del proceso.</i>	32
Figura 6. <i>Patrones de difracción de rayos X para las muestras (a.) 25AS, (b.) 50AS, (c.) 75AS</i>	41
Figura 7. <i>Band gap para las muestras 25AS, 50AS y 75AS</i>	44
Figura 8. <i>Voltamperogramas para las muestras (a.) 25AS05, 50AS05, 75AS05. (b.) 25AS10, 50AS10, 75AS10</i>	45
Figura 9. <i>EIS a 400 Hz para las muestras 25AS10, 50AS10, 75AS10</i>	47
Figura 10. <i>(a.) ESCA a velocidades de barrido DE 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50 mV/s para la película 25AS10. (b.) Regresión lineal densidad de corriente vs Velocidad de barrido.</i>	50
Figura 11. <i>Voltamperograma de barrido lineal (LSV) a una velocidad de barrido de 10mV/s para las muestras 25AS05, 50AS10, 75AS10.</i>	52
Figura 12. <i>Degradación de cianuro a 30 min</i>	54
Figura 13. <i>(a.) Degradación de cianuro variando el número de capas. (b.) Degradación de cianuro en presencia y ausencia de luz</i>	55
Figura 14. <i>(a.) Degradación de cianuro y (b.) simultánea producción de hidrógeno</i>	56

Lista de tablas

Tabla 1. <i>Fases identificadas.</i>	42
Tabla 2. <i>Band gap para las diferentes muestras</i>	43
Tabla 3. <i>Flat Band y densidad donadora de electrones</i>	47
Tabla 4. <i>Capacitancia de la doble capa</i>	50

Lista de apéndices

Apéndice A. Ilmenita	70
Apéndice B. Técnicas de recubrimiento de películas delgadas	72
Apéndice C. Diagrama de Pourbaix	75
Apéndice D. Montajes en el laboratorio	77
Apéndice E. Refinamiento estructural mediante el método RIETVELD	82
Apéndice F. Resultados absorción atómica	84
Apéndice G. Estimación de la brecha de energía a partir de los espectros de reflectancia Difusa (Uv-Vis Drs)	86

Resumen

Título: Preparación de películas delgadas a partir de soluciones de titanil sulfato para la degradación de cianuro y producción de hidrógeno*

Autores: Leidy Karina Diaz Castellanos, Jorge Javier Gómez Betín**

Palabras clave: Cianuro, Hidrógeno, titanil sulfato, películas delgadas, TiO₂, fotoelectrocatalisis flat band.

Descripción

Mediante tecnologías fotocatalíticas es posible degradar cianuro y además en simultáneo obtener la evolución de hidrógeno, gas empleado como combustible o reactivo en procesos químicos industriales.

El TiO₂ es empleado actividades fotocatalíticas. Sin embargo, su ancho de banda (band gap) entre 3 y 3.23 eV hace que requiera la aplicación de luz en un rango UV, por tanto, es importante realizar dopajes con metales de transición con el propósito de disminuir su band gap.

En el presente trabajo se muestra la fabricación de películas delgadas por la técnica de spin coating utilizando licores de titanil sulfato (TiOSO₄) los cuales fueron obtenidos mediante la molienda de alta energía del mineral ilmenita con ácido sulfúrico (H₂SO₄) a diferentes concentraciones (25% v/v, 50% v/v y 75% v/v). Los recubrimientos mediante un tratamiento térmico de 400 °C durante 4 horas bajo una atmósfera de aire. Los electrodos modificados fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía UV-vis y técnicas electroquímicas. La caracterización por difracción de rayos X mostró la presencia de diferentes fases cristalinas: TiO₂, Fe₂O₃, FeTiO₃ y Fe₂TiO₅, en función de la concentración de H₂SO₄ utilizada en el tratamiento. Los valores de la banda plana estimados para las películas de 10 capas fueron -0.401V, -0.515V y -0.521V para una concentración de 25%, 50% y 75% de H₂SO₄, respectivamente. La película delgada 25AS10 presentó una capacitancia de doble capa de 6.359 nF.cm⁻², un valor de banda plana de -0,401V. La evaluación fotoelectroquímica en tres electrodos mostró que el electrodo 25AS10 presentó una degradación de 23.42% por un tiempo de 45 minutos bajo un potencial de 1.15V. Por último, en una celda de dos electrodos se evaluó la producción hidrógeno y degradación de cianuro simultáneo, en donde se obtuvo un 6.05% de degradación y una producción de hidrógeno de 1104 ppm durante 45 minutos y potencial de 4.5V.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-director: Dr. Juvencio Vazquez Samperio.

Abstract

Title: PREPARATION OF THIN FILMS FROM TITANYL SULFATE SOLUTIONS FOR CYANIDE DEGRADATION AND HYDROGEN PRODUCTION *

Authors: LEIDY KARINA DIAZ CASTELLANOS, JORGE JAVIER GÓMEZ BETÍN**

Keywords: Cyanide, Hydrogen, Titanyl sulfate, thin films, TiO₂, flat band photoelectrocatalysis.

Description:

Trough photocatalytic technologies, it is possible to degrade cyanide and also simultaneously obtain the evolution of hydrogen, a gas used as a fuel or reagent in industrial chemical processes.

TiO₂ is used for photocatalytic activities. However, its bandwidth (band gap) between 3 and 3.23 eV makes it require the application of light in a UV range, therefore, it is important to perform doping with transition metals with the purpose to decrease it bandwidth.

The present work shows the manufacture of thin films by the spin coating technique using titanil sulfate liquors (TiOSO₄) which were obtained by high-energy grinding of the mineral ilmenite with sulfuric acid (H₂SO₄) at different concentrations (25% v/v, 50% v/v and 75% v/v). The coatings were brought to a heat treatment of 400°C during 4 hours under an air atmosphere. The modified electrodes were characterized by different techniques such as X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy, and electrochemical techniques. Characterization by X-ray diffraction showed the presence of different crystalline phases: TiO₂, Fe₂O₃, FeTiO₃ and Fe₂TiO₅, depending on the concentration of H₂SO₄ used in the treatment. The flat band values estimated for the 10-layer films were -0.401V, -0.515V, and -0.521V for a concentration of 25%, 50%, and 75% H₂SO₄, respectively. The 25AS10 thin film exhibited a double layer capacitance of 6,359 nF.cm⁻², a flat band value of -0.401V. The photoelectrochemical evaluation in three electrodes cell showed that the 25AS10 electrode presented a degradation of 23.42% for a time of 45 minutes under a potential of 1.15V vs Ag/AgCl (3M NaCl). Finally, a two-electrode cell was assembled for the evaluation of hydrogen and simultaneous cyanide degradation, in which a 6.05% of degradation and a hydrogen production of 1104 ppm were obtained in a time of 45 minutes at a potential of 4.5V.

* Bachelor thesis

** Faculty of Physicochemical Engineerings. Cool of Chemical Engineering.

Director: Ph.D. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-director: Ph.D.. Juvencio Vazquez Samperio.

Introducción

El agua es un compuesto vital empleado por el ser humano en actividades como la alimentación, higiene, riego de cultivos, entre otras. Este recurso no renovable cada día es más escaso puesto que es contaminado principalmente por los vertimientos procedentes de las industrias químicas, metalúrgicas, entre otras. Entre los compuestos más contaminantes se encuentra el cianuro, el cual genera afectaciones en la salud a exposiciones mayores de 110 ppm. Para contrarrestar este problema se han desarrollado técnicas como la cloración alcalina, sin embargo, esta técnica posee efectos negativos como la generación de compuestos tóxicos como el cloruro de cianógeno (Prieto & Pérez, 2005). Como alternativa a esta problemática surgen los procesos de oxidación avanzada (POA) (Domènech et al., 2012).

Entre los POA se encuentran técnicas como la fotocatalisis, este proceso surge como un método ambientalmente amigable, los fotocatalizadores empleados son normalmente semiconductores, los cuales tienen la capacidad de absorber luz y así iniciar los diferentes procesos de óxido- reducción. Por lo tanto, es importante seleccionar el semiconductor con un ancho de banda pequeño y así favorecer la generación de pares electrón-hueco (Mosquera Espinel, 2016). Sin embargo, un ancho de banda pequeño favorece la recombinación disminuyendo las reacciones redox, por lo que se ha propuesto emplear un potencial dentro de una celda electrolítica en presencia de luz (UV o visible) para favorecer la oxidación de los contaminantes, este proceso se conoce como fotoelectrocatalisis. Existen gran cantidad de semiconductores, entre ellos se destaca el TiO_2 , el cual es ampliamente estudiado para aplicaciones de catálisis fotoasistida puesto que presenta alta fotoactividad, bajo costo, no es tóxico, puede conseguir la degradación completa de muchos contaminantes bajo condiciones de operación determinadas y a su vez presenta una favorable estabilidad mecánica, química y térmica (Sierra Uribe, 2016). Sin embargo, su uso es

limitado en radiación UV puesto que presenta un ancho de banda entre el rango de 3.0eV a 3.2eV (Dubed Bandomo, 2017), por lo tanto, para poder activar el material bajo irradiación de luz visible es necesario hacer uso de dopantes en busca de un ancho de banda menor.

El dióxido de titanio (TiO_2) se puede obtener a partir de diferentes procedimientos como el método de hidrólisis con sol-gel, oxidación de tetracloruro de titanio (TiCl_4), descomposición de alcóxidos de Ti, el método vía sulfato, entre otros (Afanador Silva & Ortega Ávila, 2010).

Un método para la obtención de TiO_2 empleado por el grupo GIMBA (Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente) es mediante soluciones acuosas de titanil sulfato (TiOSO_4), las cuales son preparadas a partir de ilmenita (FeTiO_3) con ácido sulfúrico (H_2SO_4) de 4.7 a 12.5 molar, este método se conoce como método vía sulfato (Afanador Silva & Ortega Ávila, 2010). La presencia de Fe en la ilmenita forma compuestos como FeSO_4 en solución. Lo anterior provoca la disminución de la banda prohibida (band gap) (Mejía et al., 2007). Dicha solución de titanil sulfato puede ser aplicada en la superficie de un sustrato mediante métodos de deposición de películas delgadas como el spin-coating (recubrimiento por rotación). Una vez se realizan los recubrimientos, se procede a calcinar para dar estabilidad a las fases cristalinas formadas.

Por consiguiente, en el presente trabajo se han preparado películas delgadas a partir de soluciones de TiOSO_4 mediante el método de spin coating realizando variaciones en la concentración de ácido sulfúrico precursor y el número de capas. Posteriormente se caracterizaron fisicoquímicamente a través de difracción de rayos X(DRX), absorción atómica y espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis DRS), igualmente se realizó la caracterización electroquímicamente mediante la voltamperometría cíclica (CV), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría de lineal de barrido (LSV). Por último, se evaluó la

actividad fotoelectrocatalítica de las películas obtenidas en la degradación de cianuro y la producción de hidrógeno en una celda de dos electrodos.

1. Fundamentos teóricos

1.1 Procesos de oxidación avanzada (POA)

El agua es uno de los recursos no renovables con mayor afectación debido al depósito de desecho tóxicos provenientes de procesos industriales en ríos, lagos, entre otros (Enea Fundazioa, 2012). Los procesos de oxidación avanzada (POA) se han propuesto en los últimos años como una alternativa o complemento a los métodos convencionales entre los que se encuentran la cloración, filtros de carbón activado u ósmosis inversa para la transformación de contaminantes acuosos (Herrmann & Armiño, 2005) como el cianuro, sulfito y tiosulfato, en compuestos de menor impacto ambiental, entre ellos el hidrógeno (H_2) (Garcés Giraldo et al., 2014),

Se ha estudiado que una exposición mayor a 110 ppm de cianuro puede producir afectaciones en la salud hasta el punto de causar daños irreparables en el cerebro y corazón llegando a consecuencias letales (Quispe et al., 2011). Por lo tanto, es necesario realizar tratamientos para la eliminación del cianuro. Se han propuesto diferentes técnicas como la cloración alcalina, sin embargo, esta técnica posee efectos negativos generando compuestos tóxicos como el cloruro de cianógeno (Prieto & Pérez, 2005). Para contrarrestar este efecto negativo, surgen los procesos de oxidación avanzada (POA), mencionados en un inicio por Glaze y colaboradores, quienes definen los POA como la generación y uso de especies transitorias con poder oxidativo, como el radical hidroxilo ($OH\cdot$) (Domènech et al., 2012). Este radical presenta un potencial alto de oxidación el cual actúa sobre la materia orgánica disuelta en agua hasta su mineralización. Adicionalmente, los POA tienen la capacidad de realizar cambios en la estructura química de los compuestos orgánicos y se puede aumentar la oxidación de subproductos potencialmente tóxicos acelerando su proceso de destrucción (Cadavid Mejía, 2011). Actualmente, la catálisis fotoasistida es la técnica más empleada y ampliamente estudiada entre los POA.

1.2 Catálisis fotoasistida

Entre las técnicas más utilizadas en la catálisis fotoasistida se encuentran la fotocatalisis y la fotoelectrocatalisis.

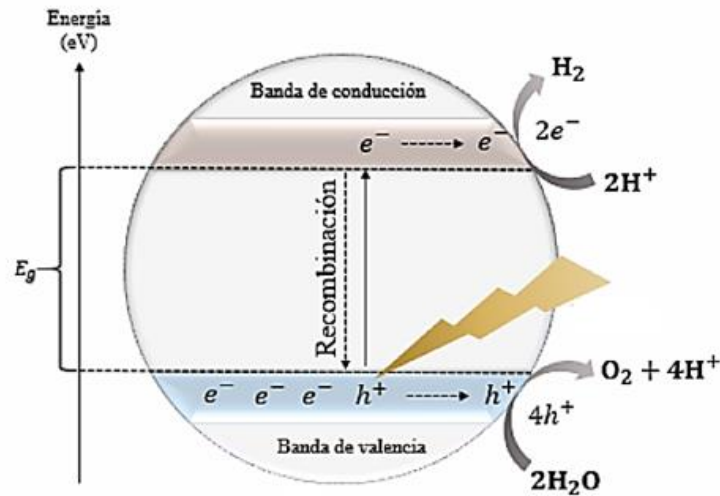
La fotocatalisis es un proceso donde ocurre la activación de un catalizador (semiconductor) mediante la absorción de energía radiante, por lo tanto, si un electrón es

excitado, este podrá realizar un salto desde el nivel de energía de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) (Garcés Giraldo et al., 2004). Así mismo, la fotoelectrocatalisis funciona con la misma disposición, pero es necesario añadir un control de potencial en el sistema, favoreciendo la migración de electrones desde el ánodo hacia el cátodo dentro de una celda electrolítica y evitar el fenómeno de recombinación (regreso del electrón a la BV). Ambos procesos de catálisis fotoasistida son posibles por la formación del par electrón-hueco (e^-/h^+) (García Patiño, 2016). Si se irradia luz sobre un semiconductor (SC), ocasionará que un fotón con energía suficiente (λ) mayor a la energía de band gap o banda prohibida (E_g) sea capaz de excitar al electrón presente en la BV, siendo este transferido hasta la BC, formando un hueco (h^+) en la BV (Ec.1) (figura 1)(Estrada Martínez et al., 2019), (Torres López, 2013).

Figura 1.

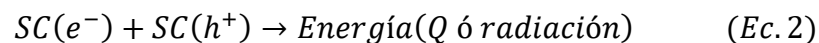
Esquema de reacciones de oxidación y reducción en la superficie de un semiconductor iluminado

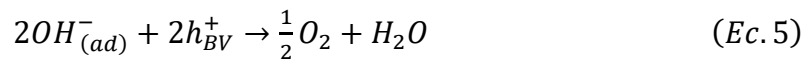
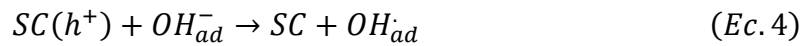
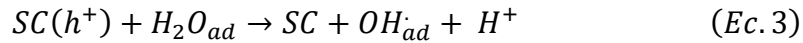
$\lambda \geq E_g$



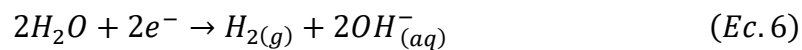
Adaptada de (Rodríguez Galeano, 2021).

Si el electrón presente en la BC se continúa excitando o sufre relajación, este puede volver a la BV, en donde se recombina con el hueco disipando energía en forma de calor (Q) o radiación (Ec.2). Las sustancias cercanas al catalizador son adsorbidas iniciando las reacciones de óxido-reducción en la superficie. En solución acuosa, los huecos presentes en la superficie oxidan el agua, favoreciendo la producción de radicales hidroxilos (Ec.3). También se producen OH^- a partir de la reacción entre huecos y radicales OH^- luego de ser absorbidos (Ec.4). Así mismo, la oxidación de estos radicales hidroxilos junto con los huecos genera oxígeno gaseoso (Ec.5).



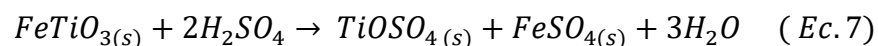


La evolución o producción de hidrógeno (H₂) se lleva a cabo a partir de la reducción del agua, obteniendo como subproducto iones hidroxilo (Ec.6) (Caballero Cañón, 2021).

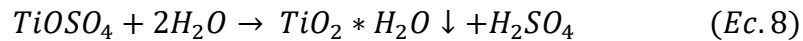


1.3 Titanil sulfato (TiOSO₄)

La titania sulfatada o titanil sulfato con formula química TiOSO₄ y peso molecular de 195,96 g/mol, es un sólido que presenta color amarillo pálido o blanco, además soluble en agua y alcohol (Carvajal & Estevez Gutierrez, 2008). Entre sus principales aplicaciones se encuentra la fabricación de productos cosméticos, agente de curtido en la industria del cuero, purificación del cromo y la catálisis, entre otros. (Martínez Remolina & Cohen Paternina, 2010). La titania sulfatada se puede obtener mediante la reacción exotérmica entre la ilmenita (FeTiO₃) y ácido sulfúrico H₂SO₄ (Ec. 7).



Al transcurrir el tiempo el TiOSO₄ en fase acuosa reacciona formando ácido titánico (TiO₂*H₂O) y a su vez como subproducto ácido sulfúrico (Ec.8) (Afanador et al., 2012).



El reactivo principal es la ilmenita, un compuesto que contiene 31,56% de titanio, 31,63% de oxígeno y 36,81% de hierro (Gutiérrez Pérez, 2004). Este material débilmente magnético se encuentra en rocas metamórficas y plutónicas. Es uno de los materiales más empleados para la obtención de Ti. Así mismo, la ilmenita puede contener diferentes impurezas en menor proporción como Mn, Mg, Ca, Si y V, esto depende principalmente del lugar de extracción. En Colombia se ha reportado la presencia de ilmenita proveniente principalmente de arenas negras en sectores de Vaupés, Guainía, Costa Pacífica y Costa Atlántica. Su estructura cristalina y algunas propiedades físico-químicas se pueden apreciar en el Apéndice A. (Martínez Remolina & Cohen Paternina, 2010).

2. Fabricación de películas delgadas

Las películas delgadas son materiales con recubrimientos que presentan un espesor igual o mayor a 1 micrómetro ($1\mu\text{m}$).

Existe una gran variedad de métodos para su fabricación tanto físicos, químicos y fisicoquímicos, entre los que se destacan técnicas como evaporación, deposición de líquidos y pulverización catódica (Sputtering), respectivamente (ver Apéndice B). Entre los métodos químicos más empleados se encuentran el dip coating (recubrimiento por inmersión) y el spin coating (recubrimiento por rotación).

El método dip coating consiste en la inmersión del sustrato en la solución o suspensión a depositar. Posteriormente, se extrae verticalmente, lo cual genera un arrastre del material adherido a su superficie, finalmente se deja evaporar excesos de solvente con el fin de fijar el recubrimiento (Morales Taborda, 2012). Las principales desventajas del método dip-coating son sus bajas velocidades de inmersión, espesores de 10 nm a $50\mu\text{m}$, largos tiempos de secado y el efecto de borde generando recubrimientos no homogéneos (Ospina-Calderón & Lota Mendoza, 2020). En busca de la homogeneidad y control de recubrimientos, el spin coating (recubrimiento por rotación) se muestra como una alternativa.

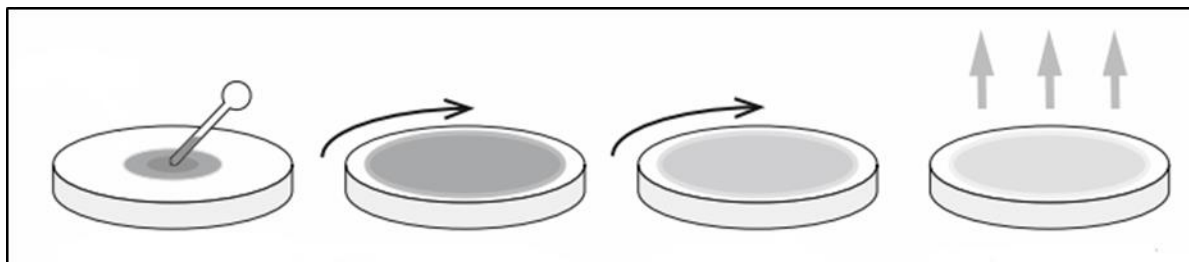
2.1 Recubrimiento por rotación o spin coating

Es una técnica empleada para el depósito de materiales y formación de películas delgadas (con espesor entre nanómetros y micrómetros), la cual se basa en 4 pasos principalmente (Figura 2):

- Paso 1: vertimiento estático (el sustrato no gira) o vertimiento dinámico (el sustrato gira lentamente)

- Paso 2: Rotación
- Paso 3: Desaceleración
- Paso 4: Evaporación

En el vertimiento se emplea una pipeta o micropipeta para depositar una solución o suspensión, la cual está formada por el material con el cuál se realizará el recubrimiento y un solvente sobre el sustrato. Así mismo, al poner en marcha el equipo (spin coating), esta gira a una velocidad angular lenta, generando que la gota se esparza uniformemente en el área requerida, en este instante si se requiere un mayor número de capas (láminas delgadas) el procedimiento se repetirá. Luego, se aumenta la velocidad de rotación con el objetivo de eliminar excedentes (López Tapias, 2017). Es posible que la velocidad del fluido y del sustrato sean inicialmente distintas, pero llegará al punto en las cuales ambas velocidades de rotación serán iguales, esto ocurre cuando la fricción equilibra las aceleraciones de rotación, enseguida ocurre la desaceleración del equipo (Mendoza et al., 2017). Finalmente, se procede a dejar evaporar los excesos de solvente. La evaporación dependerá de factores como la presión de vapor, la volatilidad y las condiciones del medio (temperatura, presión)(Medina Ramírez et al., 2009).

Figura 2.*Método Spin coating*

Nota: (Yang et al., 2020).

Por lo tanto, el spin coating es adecuado para obtener películas homogéneas con soluciones de titanil sulfato, cabe aclarar que el titanil sulfato es un producto intermedio para la obtención de dióxido de titanio (TiO_2).

3. Dióxido de titanio como catalizador

3.1 Dióxido de titanio (TiO_2)

Entre los semiconductores más empleados en el proceso de fotocatalisis está el TiO_2 , este material abundante en la naturaleza se encuentra en granitos, esquistos, micáceos calizas metamórficas y dolomita. Su composición química es 60% de titanio y 40% de oxígeno, además, presenta ventajas sobre otros semiconductores debido a su alta fotoactividad, bajo costo, no toxicidad, puede conseguir la degradación completa de muchos contaminantes bajo condiciones de operación determinadas y a su vez presenta una favorable estabilidad mecánica, química y térmica (Sierra Uribe, 2016). Se emplea en la industria cosmética y en la fabricación de metales especialmente en la industria aeronáutica (Arias Gonzáles & Celis Barrera, 2017).

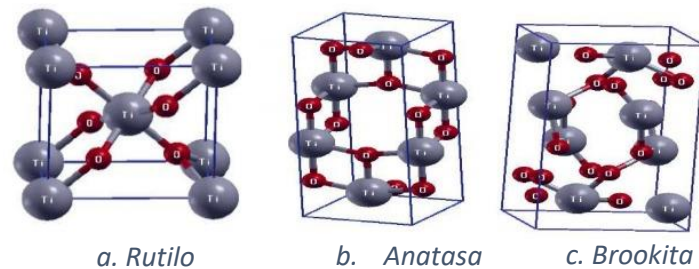
El TiO_2 , cuenta con 3 diferentes polimorfos con estructuras cristalinas y electrónicas distintas (figura 3). Entre las estructuras cristalinas presentes se encuentran la anatasa, el rutilo y la brookita. Las dos primeras con mayor actividad fotocatalítica y sistema tetragonal pueden describir las cadenas como octaedros de TiO_6 (Dubed Bandomo, 2017). En donde un átomo Ti^{4+} está rodeado de un octaedro de 6 átomos de O^{2-} . Así mismo, la distancia entre enlaces de $\text{Ti} - \text{Ti}$ es mayor, caso contrario en los enlaces $\text{Ti} - \text{O}$, los cuales son más cortos que en el rutilo. También, la brookita presenta una estructura cristalina ortorrómbica, así mismo, si se compara con la anatasa y el rutilo está presenta menor dureza. Adicionalmente, el rutilo es termodinámicamente más estable en comparación con las demás estructuras (Pacheco et al., 2012).

La anatasa, la brookita y el rutilo presentan distintas estructuras de banda, por lo cual su band gap es de 3.2, 3.1, 3.02 eV, respectivamente. A presión atmosférica la temperatura de transición de las fases anatasa-rutilo puede variar entre 400 y 1200 °C, dependiendo de las condiciones de preparación (Dubed Bandomo, 2017). Existen varios factores que favorecen las

propiedades electrónicas, entre ellos está el tamaño de partícula, la morfología del cristal, pero en particular influyen los iones dopantes (Afanador Silva & Ortega Ávila, 2010).

Figura 3.

Estructuras cristalinas del TiO₂



Nota: (Dubed Bandomo, 2017).

El semiconductor TiO₂ está siendo implementado en procesos como fotoelectrocatalisis, aunque presenta una gran desventaja debido a su ancho de banda (band gap) la cual oscila entre 3.0 y 3.23 eV. Debido a esto, se podrá irradiar el semiconductor con mínimo un haz radiante en el rango ultravioleta (UV, $\lambda = 100\text{-}400$ nm) y 5% de la luz visible (Caballero Cañón, 2021), por tal motivo, no está siendo aprovechado suficientemente por un catalizador de TiO₂. Así mismo, la aplicación de solo luz visible favorecerá la recombinación de los pares electrón- hueco (Sánchez Rodríguez, 2020)

Una forma de superar las limitaciones de foto-absorción en el TiO₂ es mediante el dopaje con metales de transición (Fe, Mo, V y Cr), incluir agentes dopantes reduce significativamente el ancho de banda prohibida (band gap), esto conlleva en un aumento de la sensibilidad espectral hacia la luz visible, por lo tanto se podrá aprovechar en su mayoría la energía, lo cual disminuye costos, caso contrario al emplear únicamente lámparas en el rango UV (Mejía et al., 2007).

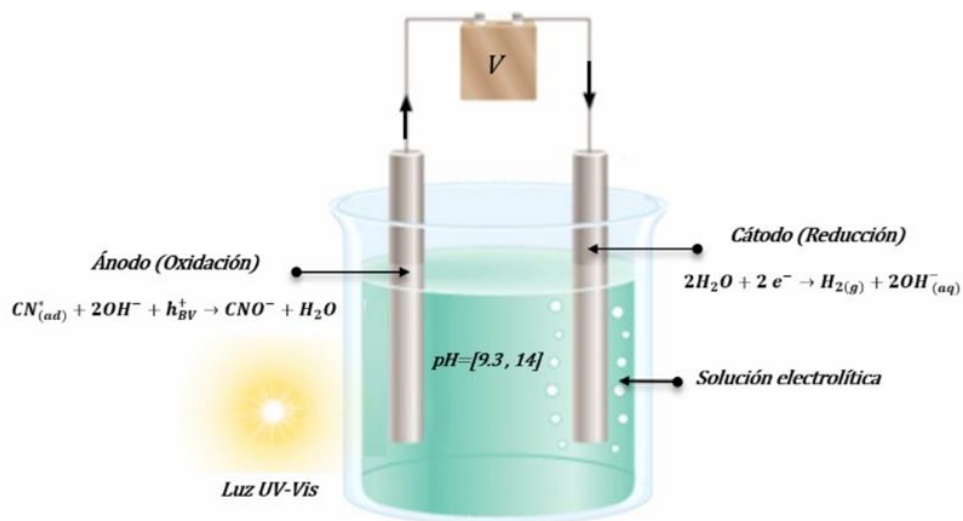
3.2 Degradación de Cianuro y la evolución de hidrógeno a través del TiO₂

Entre los desechos peligrosos que son arrojados al ambiente encontramos el cianuro (CN⁻), considerada una sustancia altamente peligrosa para la salud, puesto que es absorbido por los tejidos vivos con facilidad (Gil Pvas, 2005).

Por lo tanto, es necesario que este anión sea tratado antes de ser arrojado al ambiente como componente de aguas residuales. Una alternativa clave en el proceso de degradación del (CN⁻) es la fotocatalisis mediante celdas electrolíticas, en donde mediante la aplicación de un potencial (aplicación de voltaje) se producen reacciones de oxidación en el ánodo y de reducción en el cátodo (figura 4) (Mayorga & Ariza, 2013).

Figura 4.

Celda electrolítica



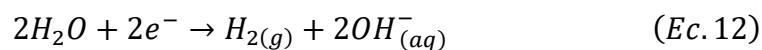
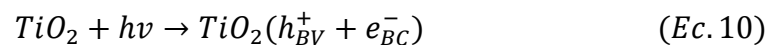
Nota: Adaptada del artículo electrólisis. (Valente, 2013).

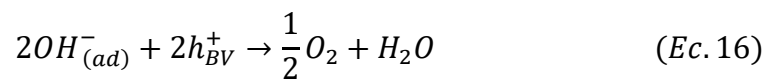
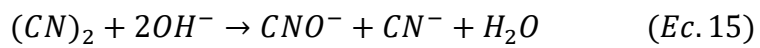
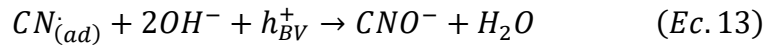
La degradación del CN⁻ pasa una fase mineral con menor riesgo para la vida conocida como cianato (CNO⁻) (Aguilar Huaylla, 2015), dicha reacción es posible para soluciones con pH ≥ 9.3, según el diagrama de Pourbaix, el cual es una representación gráfica de especies químicas en

función de dos propiedades: pH y potencial redox. Con este tipo de diagramas es posible encontrar las especies que se encuentran en equilibrio en una disolución (ver Apéndice C).

La oxidación del cianuro puede llevarse a cabo dentro de una celda electrolítica empleando electrodos de trabajo de TiO_2 , en donde al irradiar luz sobre éste se favorece la formación de pares electrón-hueco (Ec.10). Posteriormente, los iones cianuro son oxidados por los huecos hasta convertirse en radical Ciano (CN^\cdot) (Ec.11). La evolución hidrógeno ocurre con la transferencia de electrones que se desplazan desde el ánodo (TiO_2) hasta el cátodo como se ve en la figura 4 y es allí donde ocurre la reducción del hidrógeno presente en el agua a hidrógeno gaseoso (Ec.12).

El hidrógeno gaseoso presenta ventajas que incluyen no toxicidad, regulación de los ciclos biogeoquímicos, a su vez es denominado el combustible limpio del futuro, puesto que podría disminuir costos económicos y daños ambientales (García Patiño, 2016). Por lo tanto, la producción de este importante gas se puede llevar a cabo mediante la catálisis fotoasistida a través del dióxido de titanio. El ion cianato se forma finalmente cuando el radical ciano es oxidado (Ec.13) (Ibrahim et al., 2003). Se observa la formación del cianógeno $(CN)_2$ al enlazar dos cianos (Ec. 14), pero esta especie no presenta estabilidad termodinámica en agua debido a su fácil reactividad con el ion hidroxilo (Ec.15). Finalmente, se observa la oxidación de aniones hidroxilos que generan oxígeno gaseoso (Ec.16) (Pedraza Avella et al., 2008).





4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Desarrollar un método de preparación de películas semiconductoras a partir de soluciones de titanil sulfato para su aplicación en la degradación fotoelectroquímica de cianuro y producción de hidrógeno.

4.2 Objetivos específicos

1. Evaluar el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la obtención de licores de titanil sulfato a partir de ilmenita mediante molienda de alta energía en medio ácido.

2. Determinar el efecto de la concentración de ácido y el número de capas sobre las características cristalográficas y propiedades fotoelectroquímicas de las películas delgadas preparadas por spin-coating a partir de los licores de titanil sulfato.

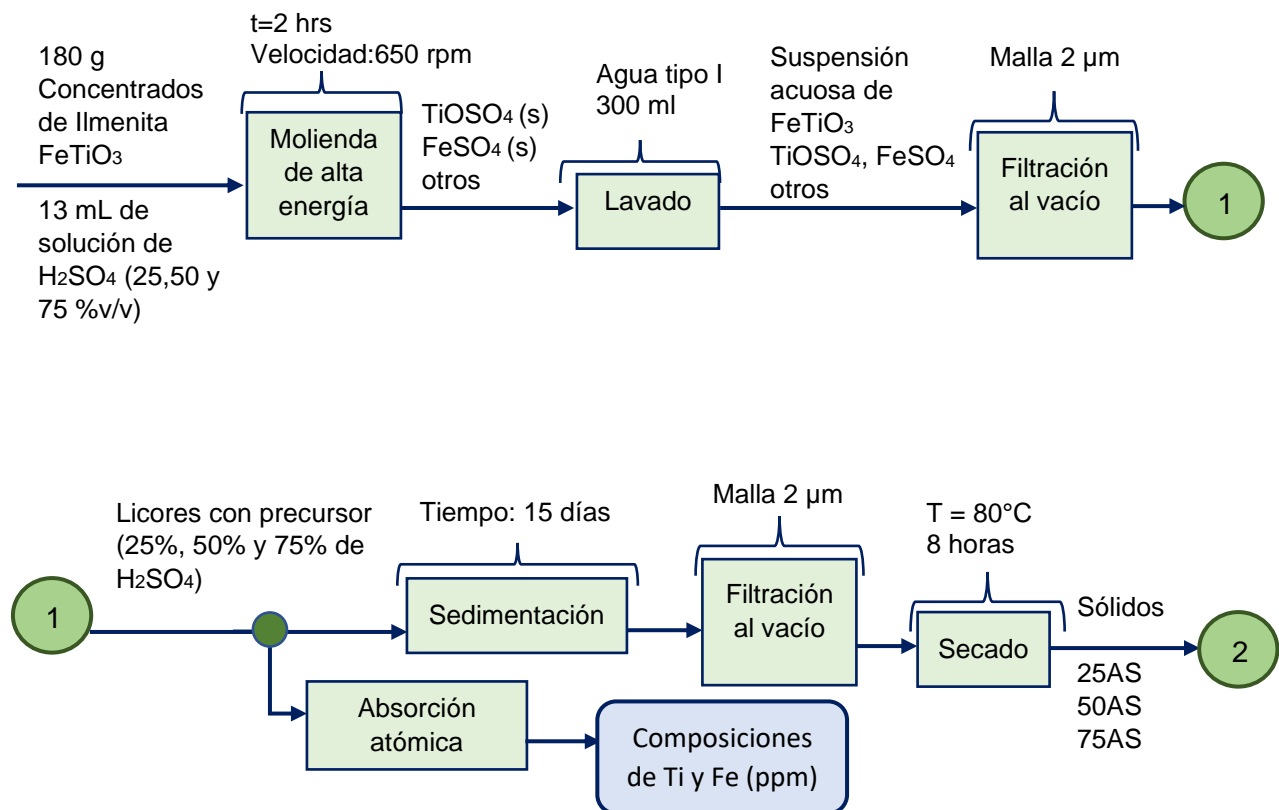
3. Evaluar la actividad fotoelectrocatalítica de las películas delgadas preparadas en la degradación de cianuro y la producción de hidrógeno en solución acuosa.

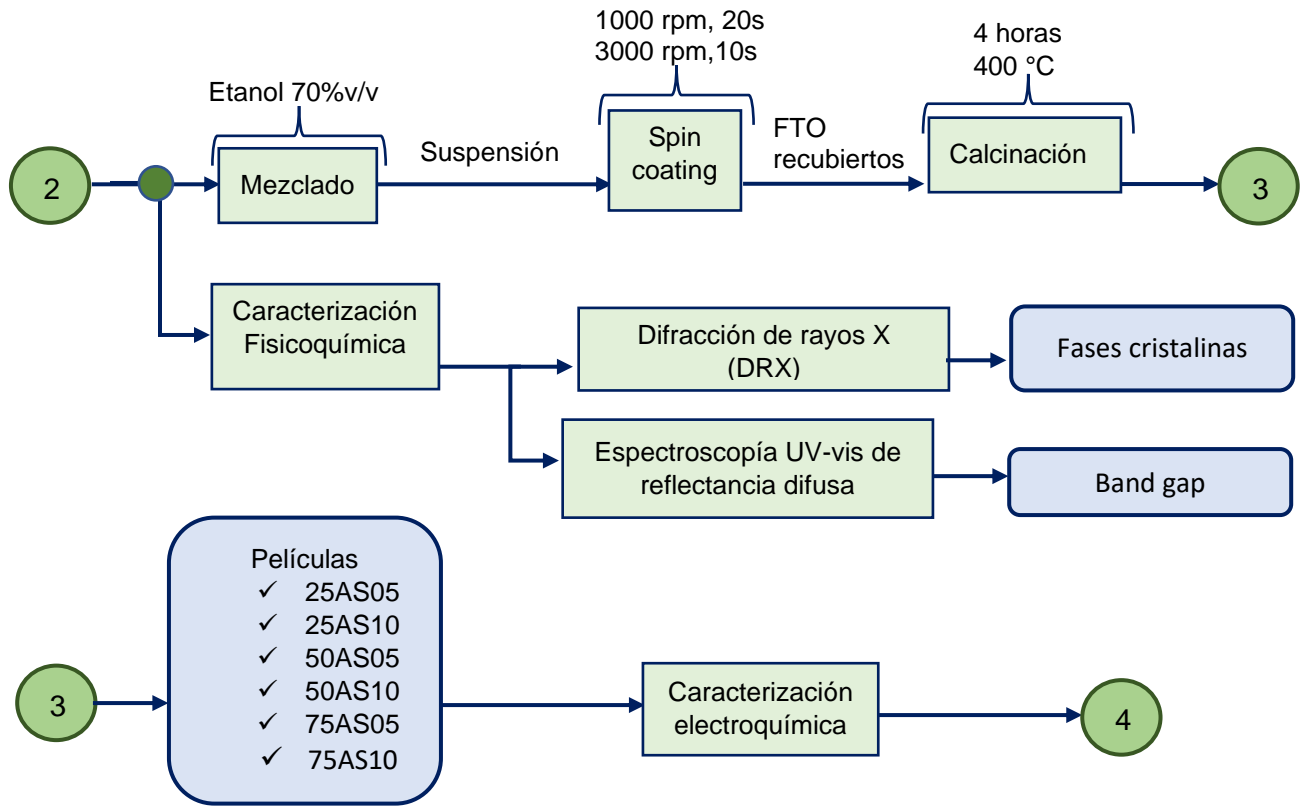
5. Metodología

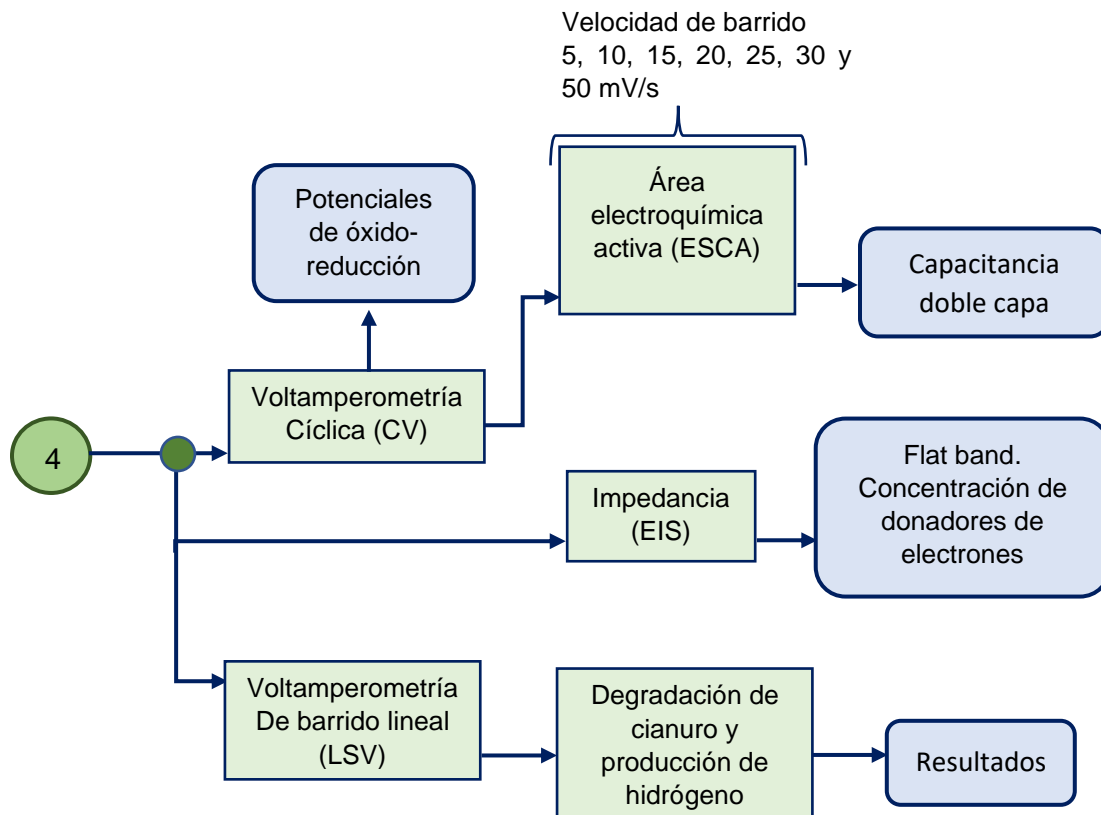
En el siguiente esquema se representa la secuencia de las etapas empleadas para el desarrollo de este proyecto, Así mismo en el Apéndice D, se aprecian algunos montajes realizados en el laboratorio.

Figura 5.

Descripción general del proceso.







5.1 Obtención de licores de titanil sulfato a partir de ilmenita mediante molienda de alta energía en medio ácido

Para la obtención de licores de titanil sulfato, se prepararon soluciones de H_2SO_4 con concentraciones de 25, 50, 75 %v/v. Seguidamente se colocaron 13 mL de solución junto con la relación de cuerpos molidores e ilmenita de 20:1, es decir, 180 g de esferas de acero inoxidable ($\varnothing=4$ mm) y 9 g de FeTiO_3 dentro de un vaso de acero inoxidable que posteriormente pasó al proceso de molienda de alta energía en el molino planetario de bolas PM100. Las condiciones de operación establecidas fueron las siguientes: tiempo de aplicación de 2 horas y velocidad de molienda de 650 rpm. Así mismo, este proceso se hizo con conexión de inversión, es decir, el molino tuvo pausas por 2 min para cambiar el sentido del movimiento, este cambio se aplicaba

durante un tiempo de 10 min, de este modo, el proceso se repite hasta completar el tiempo total de molienda. En seguida, se realizó un lavado de los cuerpos moledores y el sólido con 300 mL de agua desionizada (tipo I). Los sólidos y el licor que contiene titanil sulfato y sulfato de hierro, fueron separados mediante filtración al vacío empleando una malla de 2 μm , luego el líquido resultante fue envasado en un recipiente y se dejó en reposo durante 15 días hasta lograr sedimentación, en ese instante se procede a realizar una nueva filtración al vacío hasta obtener un sólido con presencia de hierro y titanio, después estos sólidos fueron llevados a secado durante 8 horas a una temperatura de 80°C. Finalmente, los tres sólidos obtenidos fueron mezclados junto con etanol hasta obtener una suspensión.

5.2 Evaluación de las características cristalográficas y propiedades fotoelectroquímicas de las películas delgadas preparadas por spin-coating a partir de los licores de titanil sulfato

5.2.1 Preparación de películas delgadas empleando el método spin-coating a partir de los licores de titanil sulfato

Los sustratos fueron vidrios conductores (marca SIGMA FTO ALDRICH), los cuales tienen películas de estaño dopadas con flúor y cuyas dimensiones fueron de 2 cm x 1 cm. Se realizó un lavado de estos empleando acetona, alcohol y agua desionizada (tipo I) sumergidos durante 30,15 y 5 minutos, respectivamente, con el objetivo de eliminar impurezas presentes en la superficie del FTO. Para realizar los recubrimientos se utilizaron las suspensiones obtenidas en la actividad 1, las cuales pasaron por ultrasonido durante 45 min. Luego, para la fabricación de las películas se empleó el método de spin coating, con velocidades de 1000 y 3000 rpm a tiempos de 10 y 20 segundos, respectivamente, en la superficie se aplicó un volumen de la suspensión (etanol-

titanil sulfato) de 80 μ l para la deposición de cada capa. Se obtuvieron películas delgadas de 5 y 10 capas con cada una de las suspensiones preparadas. Finalmente, a los sustratos modificados se les realizó un tratamiento térmico de 400°C durante 4h.

5.2.2 Evaluación de las características cristalográficas

Con el fin de identificar las fases cristalinas de cada muestra se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX) en el equipo Bruker D8 Advance con geometría Da Vinci en un rango de medición de 2θ comprendido entre 4° y 70°. El análisis cualitativo y cuantitativo fue realizado con la ayuda del software Match utilizando el método de Rietveld (Apéndice E). Adicionalmente, se utilizó la técnica de espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) en el equipo Shimadzu UV2600.Doble Haz con el objetivo de analizar la variación en los anchos de banda de las tres muestras en un rango espectral de 200-800 nm.

5.2.3 Evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas

La caracterización electroquímica de las películas delgadas se realizó en un equipo potenciostato/galvanostato marca Autolab modelo PGSTAT302N. Se empleó una celda convencional de tres electrodos: una barra de grafito, un electrodo de Ag/AgCl (3M NaCl) y los electrodos obtenidos (películas semiconductoras), como contraelectrodo, electrodo de referencia y de trabajo, respectivamente. Se utilizaron las técnicas de voltamperometría cíclica (CV), área electroquímicamente activa (ESCA), espectroscopía de impedancia electrónica (EIS) y voltamperometría lineal (LSV).

5.2.4 Degradación de cianuro

En esta etapa se empleó una lámpara Phillips 150 W de radiación visible y una celda convencional de tres electrodos descrita en la sección 6.2.3 utilizando una disolución de cianuro de 400 ppm de cianuro de sodio (NaCN) y 0.1 M Na₂SO₄, manteniendo el pH constante de 11 con una solución de 0.1 M de NaOH. Antes de cada prueba, el electrolito se burbujeó con N₂ durante 10 min antes de cada prueba con el objetivo de eliminar cantidades de O₂ disueltas. Para conocer los potenciales favorables en el proceso de oxidación del CN⁻ a CNO, se realizaron pruebas de voltamperometría de barrido lineal (LSV), en donde utilizó un potencial inicial de 0.2V (potencial de circuito abierto OCP) hasta un potencial final de 1.9 V. Posteriormente se utilizó la técnica cronoamperometría (CA) a potenciales de 0.8V, 1.15V, 1.40V, 1.60V a tiempos de 15, 30 y 45 min. Una vez concluidas las pruebas para las diferentes muestras se escogió la película que presentó mayor degradación de cianuro. Por último, se realizó la evaluación de degradación para los diferentes electrodos con diferente número de capas.

La concentración de CN⁻ presente en la disolución problema fue determinada por titulación potenciométrica con un titulador automático Metrohm E751, usando una disolución estandarizada de AgNO₃ (0.01 M) como agente titulante y como indicador se emplearon 200µl de rodamina.

5.2.5 Degradación de cianuro y simultánea producción de hidrógeno

A partir de los resultados obtenidos en la sección 6.3.1, se eligió la película delgada que mostro la mayor remoción de iones de cianuro. En esta etapa se ensambló una celda de dos electrodos utilizando una espuma de níquel y el electrodo modificado como cátodo y fotoánodo, respectivamente; con la finalidad de evaluar la degradación de cianuro y la producción de hidrógeno simultáneo. La cantidad de hidrógeno generado fue registrado con ayuda de un detector de H₂ durante 45 min. Las pruebas fueron realizadas en presencia y ausencia de luz.

6. Análisis de resultados

A continuación, se presentan los resultados para las pruebas fisicoquímicas, en donde se pudo caracterizar y cuantificar las especies presentes en los recubrimientos preparados a partir de soluciones de ácido sulfúrico. Así mismo, se realizaron pruebas fotoelectroquímicas para observar la fotosensibilidad de los materiales formados, el band gap y el efecto en la variación en las capas. Finalmente, la capacidad de oxidar cianuro y producir de hidrógeno.

La notación para las diferentes muestras obtenidas serán las siguientes, tanto para las pruebas fisicoquímicas como para las fotoelectroquímicas:

- #ASL: Concentración porcentual de ácido sulfúrico (# = 25,50, y 75), Licor (L).

AS: Concentración porcentual de ácido sulfúrico (# = 25,50 y 75), precursora de la muestra sólida.

#AS&: Concentración porcentual de ácido sulfúrico (# = 25, 50, 75) y número de capas (&=05,10), empleadas en los recubrimientos.

Por lo tanto, se realizaron pruebas fotoelectroquímicas para las muestras 25AS05, 50AS05, 75AS05, 25AS10, 50AS10 y 75AS10.

6.1 Caracterizaciones fisicoquímicas

6.1.1 Absorción atómica

Los licores obtenidos luego de la primera filtración denotan color ámbar para la muestra 25ASL, azul pálido para la muestra de 50ASL y grisáceo para la muestra 75ASL (ver Apéndice

F). Las concentraciones de los metales Fe y Ti presentes en los licores de titanil sulfato se muestran en el Apéndice F.

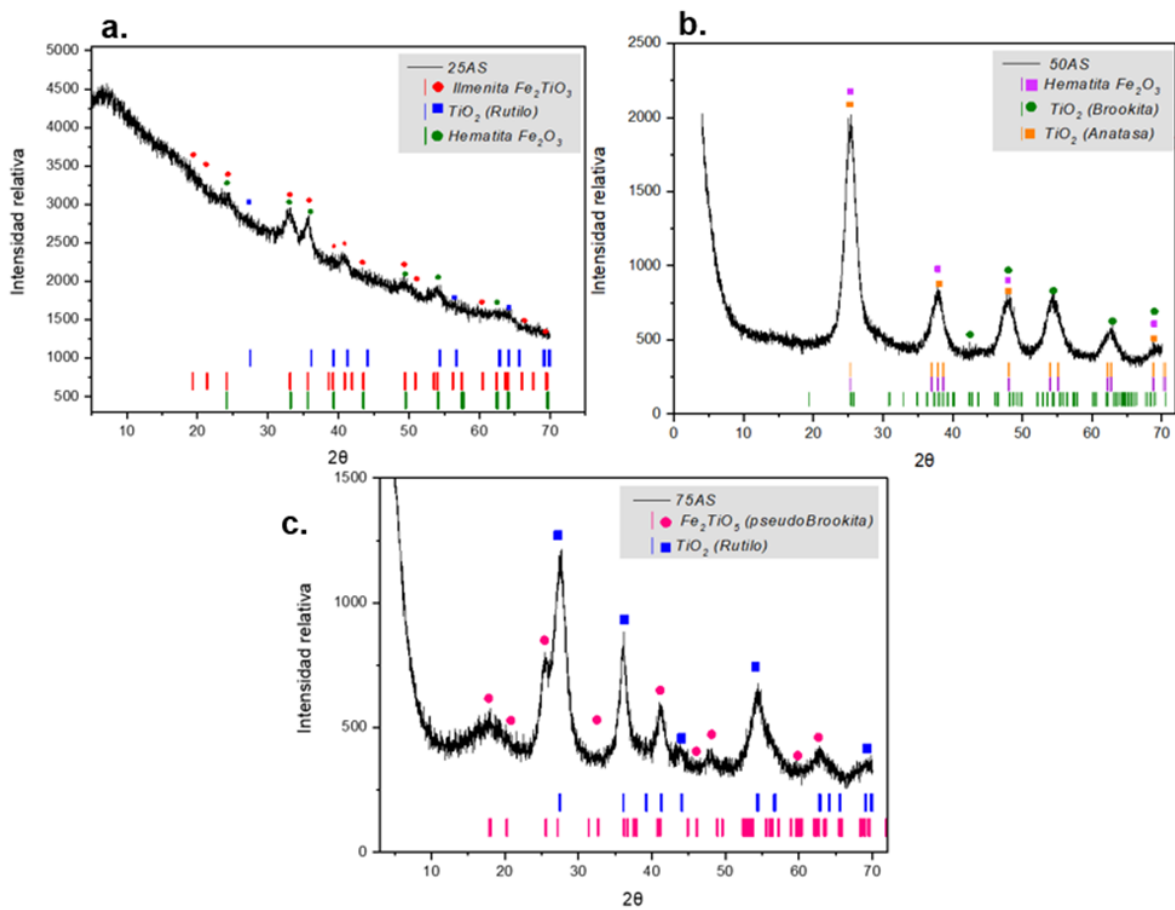
De acuerdo con los datos obtenidos, se observó un aumento en la cantidad de hierro y titanio en los licores debido al incremento de concentración de ácido sulfúrico en la solución precursora. Es decir, una mayor cantidad de ácido sulfúrico favoreció la formación de titanil sulfato (TiOSO_4) y sulfato de hierro (FeSO_4) (Kobylin et al., 2011) en donde la cantidad de hierro es superior al titanio en todos los licores debido a que el TiOSO_4 reacciona con el agua formando el $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en fase sólida quedando retenido en el filtro.

6.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de difracción de rayos X (DRX) para las muestras en polvos, éstas son 25AS, 50AS y 75AS, luego de pasar por el proceso de calcinación a temperatura de 400°C en un tiempo de 4 horas. (Figura 6.)

Figura 6.

Patrones de difracción de rayos X para las muestras (a.) 25AS, (b.) 50AS, (c.) 75AS



Para la muestra 25AS se encontró la presencia de hematita (Fe_2O_3) ($2\theta = 24.1^\circ, 36.06^\circ, 35.54^\circ, 49.50^\circ, 54.10^\circ$ y 62.58°), TiO_2 (rutilo) ($2\theta = 27.38^\circ, 56.58^\circ$ y 64.22°) e ilmenita (FeTiO_3) ($2\theta = 19.24^\circ, 21.24^\circ, 24.10^\circ, 33.14^\circ, 35.68^\circ, 38.66^\circ, 40.78^\circ, 43.52^\circ, 49.50^\circ, 50.86^\circ, 60.34^\circ, 66.06^\circ$ y 69.55°), en donde se evidencia un exceso de ilmenita en la reacción formadora de titanil sulfato. Así mismo, la hematita presente se debe a la oxidación del hierro que se encuentra inicialmente en su licor precursor. En la muestra 50AS se observa la formación de TiO_2 en sus fases brookita ($2\theta = 44.57^\circ, 48.08^\circ, 62.94^\circ$ y 68.96°) y anatasa ($2\theta = 24.47^\circ, 37.83^\circ, 48.2^\circ$ y 68.83°), adicionalmente cuenta con la presencia de Fe_2O_3 ($2\theta = 25.41^\circ, 37.84^\circ, 47.96^\circ$ y 68.84°). Finalmente, la muestra

elaborada con mayor concentración de ácido (75AS) registra fases de rutilo (TiO_2) ($2\theta = 27.47^\circ, 36.06^\circ, 44.05^\circ$ y 69.70°) y pseudobrookita (Fe_2TiO_5) ($2\theta = 17.90^\circ, 20.23^\circ, 25.63^\circ, 31.41^\circ, 40.85^\circ, 46.0^\circ, 47.73^\circ, 59.88^\circ$ y 72.76°).

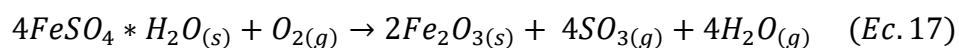
Las concentraciones máxicas para cada uno de los materiales fueron calculadas mediante el método de Rietveld en el software match (ver tabla 1).

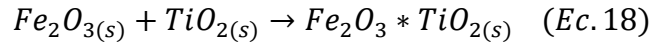
Tabla 1.

Fases identificadas.

Muestra	Fases	%máxico
25AS	Hematita	40,3
	Ilmenita	31,7
	Rutilo	28
50AS	Anatasa	18,9
	Hematita	26,7
	Brookita	54,5
75AS	Pseudobrookita	60,7
	Rutilo	39,3

Las fases cristalinas de TiO_2 se presentaron durante la reacción del titanil sulfato y agua (Ec.8) durante el periodo de sedimentación. De igual manera, la hematita fue formada a partir de la ecuación FeSO_4 soluble en los licores con el oxígeno durante la calcinación. Finalmente, la pseudobrookita en 75AS se produce al reaccionar hematita y TiO_2 durante la calcinación (Ec.8).





6.1.3 UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)

La técnica de Uv-Vis se empleó con el objetivo de determinar el band gap (ancho de banda) para cada una de las muestras. Se empleó el método de Tauc para el cálculo del ancho de banda. (Ver Apéndice G). Para la estimación de esta banda se realizó un trazado en la sección lineal de la gráfica $h\nu$ vs $[h\nu F(R)]^{1/n}$ (ver figura 7), en donde:

- n toma el valor de $\frac{1}{2}$ por ser una transición permitida directa
- h es la constante de Plank ($4,13567E-15$ eV*s)
- v es la frecuencia de la onda aplicada (v =velocidad luz/longitud de onda)
- $F(R) = (1-R^2)/R$ es igual a la absorbancia del material, la cual es función de R (porcentaje de reflectancia difusa).

Posteriormente, se realizó extrapolación en las líneas obtenidas, y así el valor del band gap es justamente el corte con las abscisas. Estos datos fueron reportados en la tabla 2.

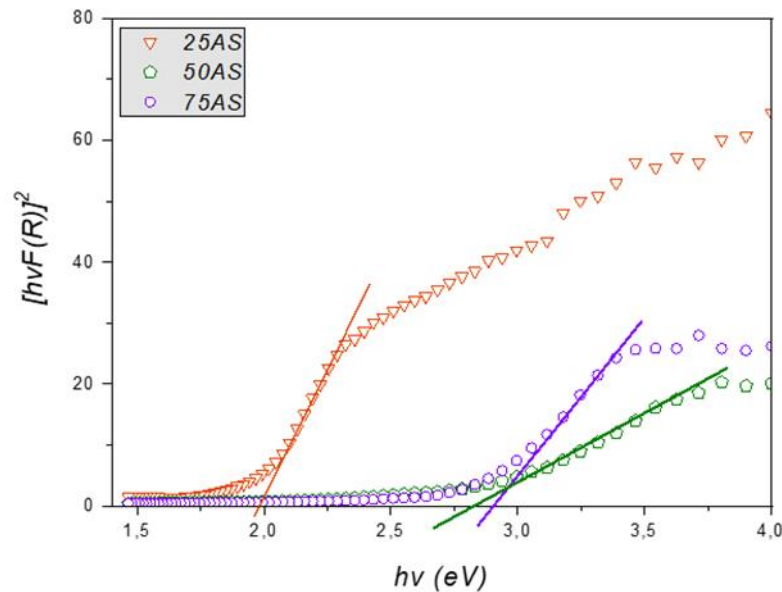
Tabla 2.

Band gap para las diferentes muestras

<i>Muestra</i>	<i>E_g [eV]</i>
25AS	1,98546
50AS	2,82738
75AS	2,90162

Figura 7.

Band gap para las muestras 25AS, 50AS y 75AS



Se aprecia que la muestra 25AS presenta disminución en la band gap ($E_g=1.985$ eV), debido a la influencia de la ilmenita ($E_g=2.58$ eV) y de la hematita ($E_g=2.14$ eV) sobre el TiO_2 en su fase rutilo ($E_g=3.03$ eV) (Canillas Pérez, 2012), se observa un valor menor en la band gap de la hematita por la alta presencia de ilmenita, puesto que posee una tonalidad de color opaco generando afectaciones en las pruebas al absorber la luz (Cañas Martínez, 2018).

El material semiconductor 50AS reporta un ancho de banda de 2.82738 eV, siendo coherente al estar en el rango de sus tres principales componentes tales como hematita ($E_g=2.14$ eV), el TiO_2 en sus fases brookita y anatasa ($E_g=3.1$ eV y 3.23eV). Por otro lado, la muestra 75AS presenta una disminución en el band gap (2.901 eV) si se realiza una comparación con el TiO_2 en su fase rutilo ($E_g=3$ eV), el efecto de la pseudobrookita ($E_g=2,18$ eV) reduce el valor de la brecha energética.

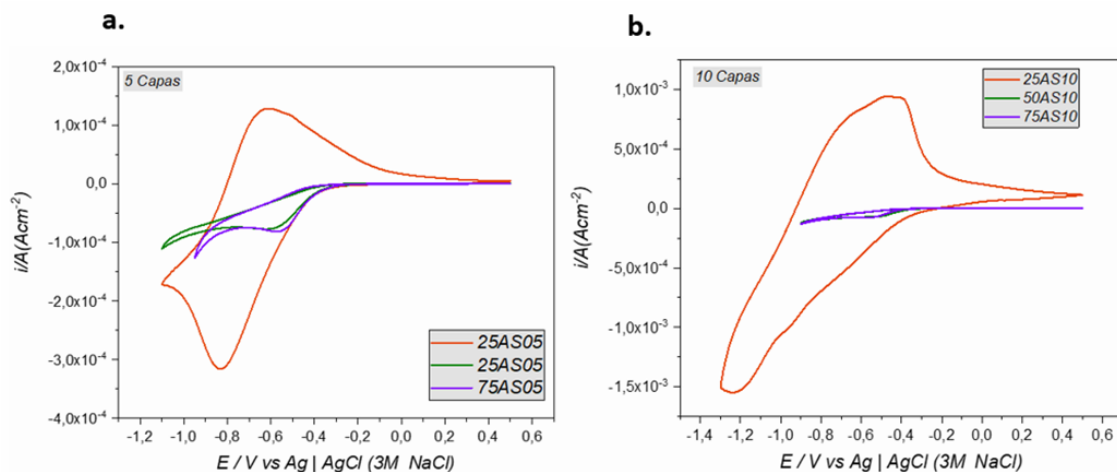
6.2 Caracterización electroquímica

6.2.1 Voltamperometría cíclica (CV)

Con el fin de observar el comportamiento electroquímico de las diferentes películas, se muestran los voltamperogramas a una velocidad de barrido de 10 mV/s en una ventana de potencial de [-1.1, 0.5] V para las muestras de 25AS05, para la muestra 25AS10 su ventana de potencial es [-1.3, 0.5] V y finalmente para las muestras 50AS05, 50AS10, 75AS05 y 75AS10 se observa un rango de [-0.9, 0.5] V, cada uno de estos potenciales vs el electrodo de referencia en este caso Ag/AgCl (3 M NaCl).

Figura 8.

Voltamperogramas para las muestras (a.) 25AS05, 50AS05, 75AS05. (b.) 25AS10, 50AS10, 75AS10



El recorrido inicia en sentido catódico para la muestra 25AS05 (figura 8a.), se presenta la formación de iones Ti^{3+} debido a la reducción de la ilmenita y el TiO_2 (Brolí et al., 2021). Finalizando este barrido, se observa el comienzo de la reducción del agua (H_2O/H_2 en medio básico) para $E=-1.048V$.

Cuando inicia el barrido anódico se evidencia la oxidación de las especies Ti^{3+}/Ti^{4+} , de tal forma que la reacción no desestabilice las fases de ilmenita y titanio (Phoohinkong et al., 2018). Para la ilmenita y hematita se observa la oxidación de Fe^{2+}/Fe^{3+} , en donde se favorece el aumento de la corriente anódica (Arzaee et al., 2021). Una vez finaliza el recorrido anódico, en un rango de [0.3, 0.5] V se observa la presencia de procesos no faradaicos (adsorción de iones) en la superficie. Finalmente, la película 25AS10 (figura 8b.) presentó un comportamiento similar. Además, se observa la continuación del proceso de reducción del agua en el rango de potencial de (-1.1 a -1.3V).

El voltamperograma evidencia que para las muestras 50AS05 y 75AS05 ocurren procesos faradaicos debido a los pares redox Fe^{3+}/Fe^{2+} y Ti^{4+}/Ti^{3+} de las fases $FeTiO_3$ y Fe_2O_3 . Ambas muestras presentan disminución en las corrientes anódicas como catódicas asociado a escasez de ilmenita en las muestras. Así mismo, presenta procesos de adsorción de iones para potenciales entre [-0.31, 0.5] V. Adicionalmente, se observa un aumento en la corriente anódica a potenciales menores de -1V, debido a la reducción del agua.

Finalmente, al comparar las figuras 8a y 8b se evidencia el crecimiento de las corrientes debido al aumento en los procesos farádicos al momento de incrementar el número de capas en los recubrimientos.

6.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

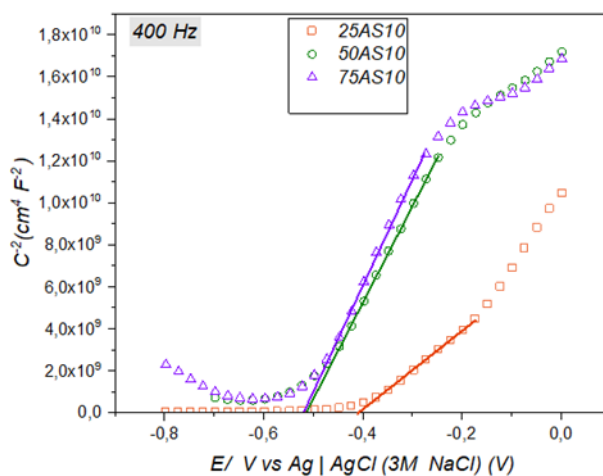
Tabla 3.

Flat band y densidad donadora de electrones

Material	Flat Band (E_{fb})	Nd [cm^{-3}]
25AS05	-0,411	1,866E+20
50AS05	-0,530	1,496E+20
75AS05	-0,541	1,430E+20
25AS10	-0,401	2,399E+20
50AS10	-0,515	1,923E+20
75AS10	-0,521	1,839E+20

Figura 9.

EIS a 400 Hz para las muestras 25AS10, 50AS10, 75AS10



La técnica de espectroscopía de impedancia fue empleada con el objetivo de estimar los valores de potencial de banda plana (E_{fb}). Se utilizó un rango de frecuencia de 100 a 10000 Hz y una ventana de potencial de 0 a -0.8V vs Ag/AgCl.

Para el cálculo de la banda plana, se utilizó el modelo de Mott-Shottky (Ec.17). Se graficó el inverso de la capacitancia al cuadrado del semiconductor (C_{sc}^{-2}) vs el potencial y así conocer los valores del potencial de banda plana E_{fb} (el potencial Fermi es igual al potencial del semiconductor $E_F = E_{redox}$), las tres muestras sintetizadas mediante la extrapolación en zonas de comportamiento lineal (figura 9.) para $E = 0V$ (corte con las abscisas), es decir, cuando empieza el sistema registra acumulación de cargas en sus capas (capa difusa, compacta y en el espacio de carga dentro del electrodo) Así mismo, se realizó el cálculo de la densidad de donadores de electrones N_D (Ec.18).

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2N_A}{FN_D \epsilon_r \epsilon_0} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad Ec. 17$$

$$N_D = \frac{2N_A}{\alpha F \epsilon_r \epsilon_0} \quad Ec. 18$$

Donde,

- $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ es el número de Avogadro,
- F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1})
- ϵ_r (permitividad al vacío)
- $\epsilon_0 = (8,854 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1})$ es la permitividad dieléctrica relativa de cada electrodo
- R es la constante de los gases con valor de $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- T la temperatura en Kelvin (298K)
- α es la pendiente de la línea recta.

Los valores de E_{fb} como N_D para las seis películas preparadas se muestran en la tabla 3.

Inicialmente, las pendientes positivas de las tres rectas trazadas indican un comportamiento de semiconductor tipo n para los materiales (25AS10, 50AS10 y 75AS10). También, el aumento en las capas conllevó a un aumento en la cantidad de iones acumulados dado que se incrementó el valor de N_D . Además, su valor de banda prohibida de las muestras 25AS10 es el más positivo de los seis potenciales, esto significa que requiere de una menor aplicación de potencial al momento de emplearse como ánodo.

6.2.3 Área electroquímicamente activa (ESCA)

Se calculó el área electroquímicamente activa (ESCA, por su nombre en inglés Electrochemical surface area) con el propósito de hallar las capacitancias de doble capa (C_{dc}), es decir, las que implican procesos no faradaicos, por tal motivo se escogió una ventana de potencial de [0.3, 0.5] V y de este modo se usó la proporcionalidad de la corriente con la velocidad, ya que se puede aproximar a la ecuación 19. De esta forma, se realizó la figura 10.a empleando diferentes velocidades de barrido tales como 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 50 mV/s.

$$i = C_{dc} \cdot v \quad \text{Ec.19}$$

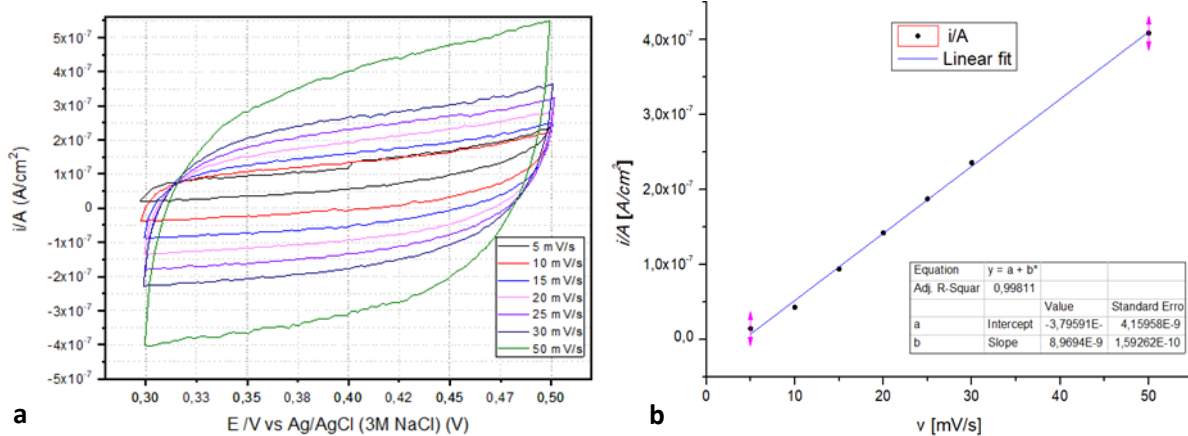
Donde:

i = Corriente, C_{dc} = Capacitancia de la doble capa y v = Velocidad de barrido.

Figura 10.

(a.) ESCA a velocidades de barrido DE 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50 mV/s para la película 25AS10.

(b.) Regresión lineal densidad de corriente vs Velocidad de barrido.



Inicialmente se realizó una línea recta vertical para un potencial (0.3V en este caso), posteriormente se toma el punto de corte entre la vertical y las gráficas ESCA. Para este caso se obtuvieron 7 puntos de corte (ver figura 10.b) con coordenadas (v, i/A), allí se realizó una regresión lineal, que tuvo un valor de $R^2 \approx 1$, indicando la veracidad del modelo. El valor de la pendiente corresponde al valor de la capacitancia de la doble capa sobre el área del electrodo de trabajo. Los valores calculados para todos los recubrimientos se aprecian en la tabla 4.

Tabla 4.

Capacitancia de la doble capa

Película	C_{ac}/A [nF/cm ²]
25AS05	8,252
25AS10	8,969
50AS05	5,181

50AS10	5,214
75AS05	1,289
75AS10	2,029

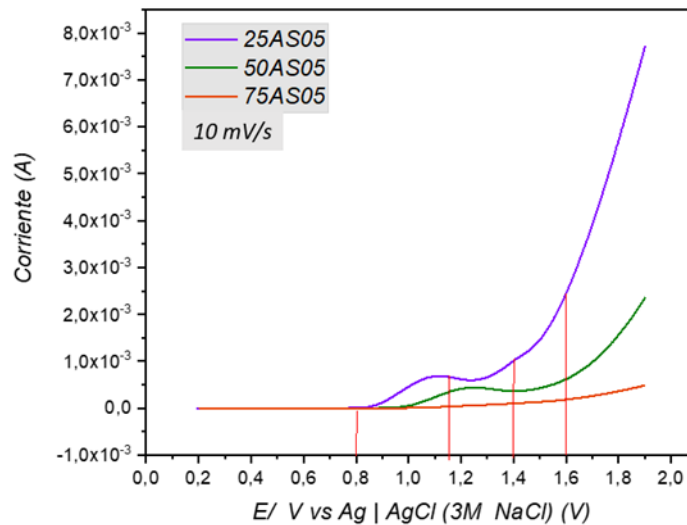
Por ende, un mayor número de capas contribuyó al incremento de sitios electroquímicamente activos. De igual forma, se reportó que la muestra de mayor capacitancia fue 25AS10 por presentar mayores cargas positivas luego de aplicar el potencial, las cuales facilitan el proceso de adsorción de los aniones en la superficie.

6.2.4 Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

Esta prueba de voltamperometría de barrido lineal (LSV), se realizó bajo iluminación para las películas de 5 capas con el objetivo observar el comportamiento en la solución de NaCN (400 ppm). Inicialmente mediante el diagrama de Pourbaix de especies de cianuro se determinó el potencial mínimo del sistema para la formación de CNO, este tiene un valor de -0.8 V vs NHE para pH=11, es decir -1.021V vs Ag/AgCl (3M de NaCl) para electrodos de solo TiO₂. Así mismo, se tuvieron en cuenta los potenciales de banda plana (E_{fb}) que oscilan su valor entre -0.5 y -0.3 V vs Ag/AgCl, por lo que el potencial aplicado debía ser mayor al potencial de formación mínimo del cianato como del E_{fb} . Por lo tanto, se decide aplicar una ventana de potencial entre 0.2 y 1.9 V con una velocidad de barrido de 10mV/s.

Figura 11.

Voltamperograma de barrido lineal (LSV) a una velocidad de barrido de 10mV/s para las muestras 25AS05, 50AS10, 75AS10.



Se observa que se mantuvieron los procesos no faradaicos en el rango de 0.2 a 0.8 V aproximadamente para las tres películas relacionado con la adsorción de CN^- , SO_4^{2-} y OH^- , este último procedente de la oxidación del agua (Pedraza Avella et al., 2008). También, el proceso redox CN^-/CNO comienza en $E=0.8\text{V}$, donde se observa un desfase respecto al voltaje teórico de aparición del CNO para los electrodos de trabajo (TiO_2).

El material 25AS05 presento mayores corrientes comparadas con las muestras 50AS y 75AS, esto evidencia que es el mejor ánodo de los tres materiales (Figura 11.) debido a su alta densidad de donadores de electrones y un menor band gap para la formación de pares electrón-hueco.

En electrodos de TiO_2 por la oxidación del agua el oxígeno (O_2) aparecerá a potenciales mayores a 0.279V vs Ag/AgCl , por lo que se asocia el crecimiento de la corriente anódica a su aparición (Pedraza Avella et al., 2008).

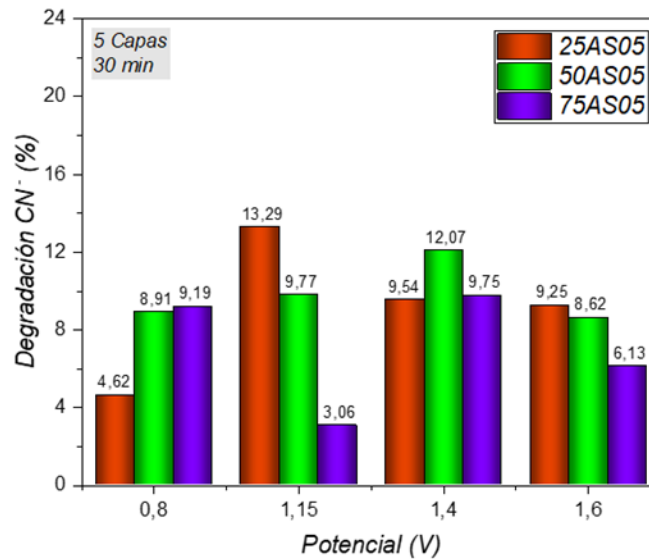
7. Degradación de cianuro

7.1 Degradación cianuro empleando una celda de tres electrodos

A continuación, se reportan los resultados de degradación de cianuro en una celda de tres electrodos, en donde se tuvo en cuenta el tiempo, el número de capas y la presencia de luz y con ausencia de ella.

Se realizaron pruebas de degradación de cianuro de acuerdo con los potenciales seleccionados en la voltamperometría de barrido lineal.

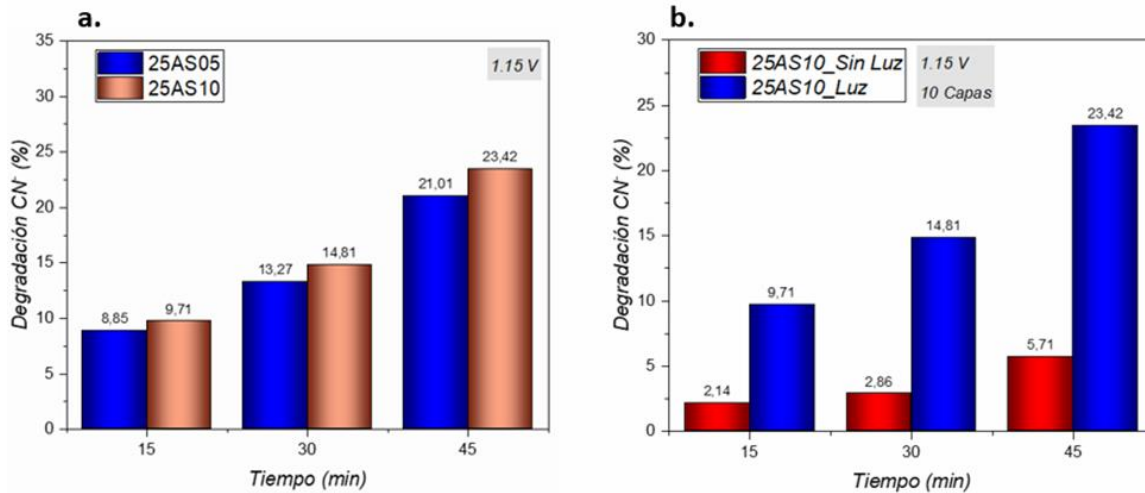
Se aplicó un potencial constante durante 30 minutos respecto a cada película. Inicialmente estas pruebas se realizaron para las películas de 5 capas. Este primer paso se realizó con el objetivo de encontrar el potencial adecuado, en el cual cada película pudiera conseguir mayor degradación, por lo tanto, para las películas 25AS05 esto fue posible a un potencial de 1.15V, reportando un porcentaje de degradación de 13.29%, de igual forma para la película 50AS05 y 75AS05 presentaron mayor oxidación a un potencial de 1.4V, degradando 12.07% y 9.75%, respectivamente (Figura 12.). Es importante resaltar que esta prueba fue realizada bajo iluminación.

Figura 12.*Degradación de cianuro a 30 min*

De acuerdo con los resultados anteriores, en donde las películas preparadas con una concentración de 25% de H_2SO_4 presentaron mayor degradación empleando películas de 5 capas, se optó por realizar pruebas en un tiempo de 45 minutos, bajo iluminación e incrementando el número de capas, pero manteniendo un potencial constante de 1.15 V. A partir de esto, se evidencia un aumento en la degradación al aumentar el número de capas de tal forma que la película 25AS10 obtuvo un porcentaje de oxidación de 23.42%. (Figura 13a).

Figura 13.

(a.) Degradación de cianuro variando el número de capas. (b.) Degradación de cianuro en presencia y ausencia de luz



Adicionalmente, se debe tener cuidado respecto al tiempo de degradación, allí ocurren fácilmente los fenómenos de recombinación, disminuyendo la cantidad de huecos disponibles para oxidar, generando salida de calor y radiación que podrán calentar la solución, evaporando el agua a descontaminar, aquí se pierde energía.

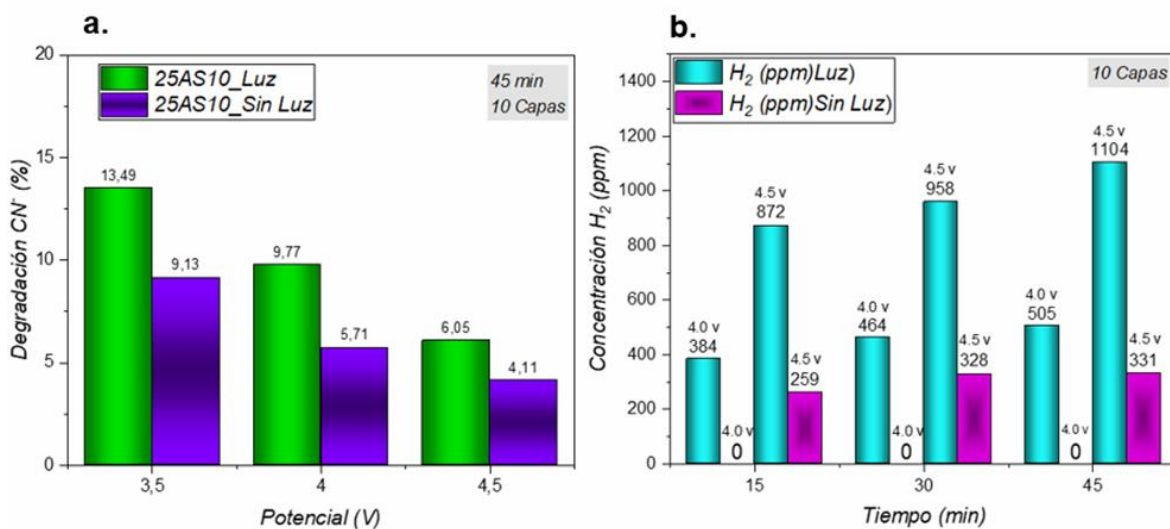
Con el fin de corroborar la fotoactividad del material que presentó mayor degradación, en este caso 25AS10, se realizaron pruebas bajo iluminación y en oscuridad. En donde se evidencia una vez más la fotosensibilidad del material (figura 13b).

7.2 Degradación cianuro y producción de hidrógeno en simultáneo empleando una celda de dos electrodos

Para esta actividad se empleó una celda de dos electrodos, como cátodo una espuma de níquel y como fotoánodo se empleó la película que presentaba mayor eficiencia en la degradación, en este caso la película 25AS10. En este punto se aplicaron los potenciales de 3.5V, 4.0V y 4.5V durante 45 minutos, en donde se observó que la degradación de cianuro empezó a disminuir puesto que se favorece la reacción de producción de oxígeno en la celda (Ec. 16). (Figura 14a)

Figura 14.

(a.) Degradación de cianuro y (b.) simultánea producción de hidrógeno



La producción de hidrógeno bajo iluminación a tiempos de 15 min, 30 min y 45 min presentó crecimiento en los potenciales de 4.0V y 4.5V dado que la reducción del agua genera radicales hidroxilos los cuales estarán reaccionando con los huecos y así formar agua y oxígeno. Sin embargo, lo idóneo es que estos huecos sean usados para la formación del cianato (Figura 14b). Así mismo, no se está favoreciendo la producción de hidrógeno en ausencia de luz.

8. Conclusiones

- Fue posible preparar películas delgadas mediante licores de titanil sulfato a partir de concentrados de ilmenita (FeTiO_3) atacada a diferentes concentraciones (25% v/v, 50% v/v y 75% v/v) de ácido sulfúrico (H_2SO_4) empleando el método de spin coating.

- Mediante el análisis de los patrones de difracción de rayos X realizados a las diferentes muestras luego de realizar el proceso de calcinación (400°C , 4 horas) se reportaron fases de TiO_2 (Anatasa, rutilo y brookita), hematita (Fe_2O_3), ilmenita (FeTiO_3), y pseudobrookita (Fe_2TiO_5) dependientes de la concentración de ácido sulfúrico en su preparación.

- Los voltamperogramas cíclicos muestran un incremento en las corrientes tanto anódicas como catódicas para la muestra 25AS10 por el aporte de iones Fe^{2+} en la ilmenita y por el aumento en las capas de recubrimiento, lo cual conlleva al aumento de los procesos faradaicos en un rango de potencial de -1.3 a 0.5 V.

- La presencia de ilmenita y óxido de hierro (III) disminuye el ancho de banda del TiO_2 , obteniendo un mayor aprovechamiento del espectro de luz visible en la generación de pares e^-/h^+ , de igual forma genera un aumento en la densidad de donantes de electrones mejorando a la atracción electrostática garantizando su implementación como fotoánodo.

- Al tener un mayor número de capas de recubrimiento se aumentó la actividad catalítica en los procesos de oxidación de cianuro, debido a su área electroquímicamente activa de $8,97\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ lo cual indica una mayor cantidad de sitios activos.

- La película 25AS10 presentó la mayor degradación de cianuro bajo iluminación durante un tiempo de 45 min a un potencial de 1.15 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (3M NaCl). Así mismo, si se incrementa dicho potencial se inhibe la degradación y a su vez favorece la evolución de oxígeno e hidrógeno,

este aumento representaría mayor consumo energético respecto a métodos convencionales como la electrólisis.

9. Recomendaciones

Con el objetivo de motivar a futuros trabajos de investigación en busca del progreso en el desarrollo de películas semiconductoras de titanil sulfato para aplicaciones fotoelectrocatalíticas se dejan las siguientes recomendaciones:

- Trabajar con concentraciones de ácido menores en el método vía sulfato para obtener películas más ricas en ilmenita y con la estabilidad estructural que le da el TiO_2 .

- Emplear un agente aglutinante con baja resistencia eléctrica para la preparación de las películas con el objetivo de aplicar un mayor número de capas y/o aumentar el área superficial del electrodo de trabajo para la degradación de cianuro.

- Proponer un sistema de rejillas oblicuas que permitan la recolección del agua evaporada para la aplicación del proceso de degradación para tiempos mayores a 45 minutos. De igual forma, se recomienda la utilización de un mejor cátodo como una barra de platino que disminuya la caída óhmica en la celda electrolítica.

Referencias bibliográficas

- Afanador, L., Ortega, S., Gómez, R., & Niño Gómez, M. E. (2012). Titanyl sulfate extracted from the mineral ilmenite as mesoporous catalyst for the oleic acid esterification [Elsevier]. In *Fuel* (Vol. 100). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.007>
- Afanador Silva, L. B., & Ortega Ávila, S. (2010). Síntesis de Titania sulfatada vía sol gel a partir de titanil sulfato extraído del mineral Ilmenita para la esterificación de ácidos grasos libres con etanol. In *International Institute for Environment and Development*. Universidad Industrial de Santander.
- Aguilar Huaylla, F. N. (2015). *Efecto del H₂O₂ y TiO₂ en el proceso de detoxificación por fotocatalisis heterogénea de los efluentes de la empresa CEPROMET MINERA PORVENIR S.A.C.*
- Arias Gonzáles, A. F., & Celis Barrera, H. D. (2017). *Concentración de arenas negras provenientes de Barbacoas(Nariño) y evaluación de su procesamiento por molienda de alta energía para la obtención de Ilmenita de tamaño nanométrico*. Universidad Industrial de Santander.
- Arzaee, N. A., Mohamad Noh, M. F., Halim, A. A., Faizal Abdul Rahim, M. A., Haziqah Mohd Ita, N. S., Mohamed, N. A., Farhana Mohd Nasir, S. N., Ismail, A. F., & Mat Teridi, M. A. (2021). Cyclic voltammetry - A promising approach towards improving

photoelectrochemical activity of hematite. *Journal of Alloys and Compounds*, 852.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156757>

Broli, N., Vasjari, M., Vallja, L., Duka, S., Shehu, A., & Cenolli, S. (2021). *Electrochemical determination of atenolol and propranolol using a carbon paste sensor modified with natural ilmenite*. 875–883.

Caballero Cañón, H. D. (2021). *Evaluación del Método de Solvo-Combustión para la Síntesis de Titanatos de Hierro (FeTiO₃) y su actividad fotocatalítica*. Universidad Industrial de Santander.

Cadavid Mejía, J. J. (2011). Aplicación de los procesos avanzados de oxidación como alternativa de tratamiento de plaguicidas obsoletos caso paraquat. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 3, Issue 34). Universidad del Valle.

Cañas Martínez, D. M. (2018). *Modificación con Mg de concentrados de FeTiO₃ para aplicaciones fotocatalíticas*. Universidad Industrial de Santander.

Cañas Martínez, D. M. (2018). *Modificación con Mg de concentrados de FeTiO₃ para aplicaciones fotocatalíticas*. Universidad Industrial de Santander.

Canillas Pérez, M. (2012). *Materiales basados en óxidos de titanio destinados a implantes para reparación de lesiones del Sistema Nervioso Central*.

Carvajal, R. A., & Estevez Gutierrez, M. X. (2008). Extracción del titanil sulfato del mineral Ilmenita y su evaluación en la esterificación del ácido oléico. In *Thesis* (Issue May). Universidad Industrial de Santander.

Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2012). *Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. 24.

Dubed Bandomo, G. C. (2017). *Síntesis y caracterización fisicoquímica y fotoelectroquímica de membranas de nanotubos de TiO₂ (MNTs-TiO₂) modificadas con materiales electrocatalíticos* (Vol. 2). Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.

Enea Fundazioa, C. (2012). *La huella de carbono y nuestro impacto en el medio ambiente*. <https://www.cristinaenea.eus/es/noticias/la-huella-de-carbono-y-nuestro-impacto-en-el-medio-ambiente>

Estrada Martínez, A., Ortega Ruíz, J., Urango Cárdenas, I. D., Enamorado Montes, G., & Marrugo Negrete, J. (2019). Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales generadas en el baño del ganado. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 10(2), 115–126. <https://doi.org/10.22490/21456453.2683>

Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Arango Santamaria, J. J. (2014). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *La Sallista*, 1(1), 9.

Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). \$ Revista Lasallista De. *Revista Lasallista de Investigación*, 7(2), 101–112.

García Patiño, F. V. (2016). *Diseño y evaluación de un reactor para la producción de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea a partir de soluciones acuosas alcohólicas*. (Vol. 3, Issue 2). Universidad Tecnológica de Pereira.

Gil Pvas, E. (2005). Oxidación fotocatalítica de cianuro. In *Cuadernos de Investigación* (Issue 29). Universidad EAFIT.

Gutiérrez Pérez, D. N. (2004). Disolución de Ilmenita (FeTiO_3) proveniente de arenas negras, inducida por molienda de alta energía. In *CWL Publishing Enterprises, Inc., Madison* (Vol. 2004). Universidad Industrial de Santander.

Herrmann, J., & Armiño, J. (2005). “*Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea.*”

Ibrahim, I. ., Ismail, A. ., & Mohamed, R. . (2003). Degradation of free cyanide by photocatalytic oxidation. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 3, 281–290.

Kobylin, P. M., Sippola, H., & Taskinen, P. A. (2011). Thermodynamic modelling of aqueous Fe (II) sulfate solutions. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and*

Thermochemistry, 35(4), 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.08.005>

López Tapias, R. (2017). *Desarrollo de un sistema de spin coating mediante tecnología Arduino*.
Universidad de Cantabria.

Lozano, O., & Bedoya, C. (2009). *Diseño y caracterización de un sistema de pulverización catódica DC para la deposición de películas delgadas de tierras raras y metales de transición* Design and characterization of a DC sputtering system. 13–18.

Martínez Remolina, A. J., & Cohen Paternina, G. A. (2010). Preparación de Zirconias y Alúminas sulfatadas mediante impregnación con soluciones de titanil sulfato extraídas de la ilmenita para la evaluación en la reacción de esterificación de ácidos grasos. In *Thesis* (Issue May). Universidad Industrial de Santander.

Marulanda-Arévalo, J. L., Castañeda-Quintana, S., & Remolina-Millan, A. (2013). Coatings deposited by CVD-FBR for protection at high temperature. *Dyna*, 80(181), 181–191.

Mayorga, M. A., & Ariza, C. A. (2013). Diseño básico de una celda electrolítica para la defluorización de aguas residuales industriales por electrodiálisis. *Ingenium Revista de La Facultad de Ingeniería*, 14(28), 19. <https://doi.org/10.21500/01247492.1333>

Medina Ramírez, L., Arámbula Miranda, L., Rizo Díaz, F., & Román Loera, A. (2009). Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación.

Investigación y Ciencia, 17(45), 44–49.

Mejía, M. I., Marín, J. M., & Castro, O. M. (2007). Incremento de la sensibilidad espectral del TiO_2 mediante modificación química con Fe^{3+} y Al^{3+} . In *Scientia Et Technica: Vol. XIII* (Issue 36). Universidad Tecnológica de Pereira.

Mendoza, A., Munive, G., Calderón, E., & Barreto, F. (2017). Diseño y construcción de un dispositivo generador de películas por centrifugado “ spin coater .” In *Memorias del XXIII congreso internacional anual de la SOMIM*.

Morales Taborda, J. A. (2012). *Diseño y construcción de un sistema para el crecimiento de películas delgadas por el método de recubrimiento por inmersión o dip coating*. Universidad EAFIT.

Mosquera Espinel, E. G. (2016). Obtención de películas delgadas de dióxido de titanio sobre superficies vítreas para generar propiedades autolimpiables. In *Escuela Politécnica Nacional*.

Muñoz Portero, M. J. (2000). Características y usos de los diagramas de Pourbaix. *Universidad Politécnica de Valencia*, 9.

Ospina-Calderón, J. A., & Lota Mendoza, C. A. (2020). Diseño y construcción de una máquina Dip Coater para la obtención de recubrimientos de SiO_2 mediante la técnica sol-gel. In

Revista Ontare (Vol. 7). <https://doi.org/10.21158/23823399.v7.n0.2019.2577>

Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J., & Espitia, M. (2012). Estudio Dft De Propiedades Estructurales Y Electrónicas Del Óxido De Titanio En Sus Fases: Rutilo, Anatasa Y Brookita. In *Revista Colombiana de Materiales* (Vol. 5).

Pedraza Avella, J. A., Acevedo Peña, P., & Pedraza Rosas, J. E. (2008). Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO₂: An electrochemical approach. *Catalysis Today*, 133–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.063>

Phoohinkong, W., Pavasupree, S., Mekprasart, W., & Pecharapa, W. (2018). Synthesis of low-cost titanium dioxide-based heterojunction nanocomposite from natural ilmenite and leucoxene for electrochemical energy storage application. *Current Applied Physics*, 18, S44–S54. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.11.023>

Prieto, Y. J., & Pérez, G. E. (2005). Evaluación de la cloración alcalina con hipoclorito de sodio comercial en el tratamiento de cianuros alcalinos altamente peligrosos. *Revista Cubana de Química*, XVII(3), 86.

Quispe, L., Arteaga, M. D. C., Cárdenas, E., López, L., Palenque, E., & Cabrera, S. (2011). Eliminación de cianuro mediante sistema combinado UV/H₂O₂/TiO₂. *Revista Bolivariana de Química*, 28, 113–118.

Sánchez Rodríguez, M. J. (2020). Efecto de la temperatura de calcinación de nanotubos de TiO₂ sobre su actividad fotocatalítica y sus propiedades fotoelectroquímicas. In *Journal of Chemical Information and Modeling*.

Sierra Uribe, J. H. (2016). Nanotubos de TiO₂ modificados con NyF mediante vapor térmico y con orientación de los cristales de anatasa para su aplicación en la oxidación fotoelectrocatalítica de Cianuro. In *Paper Knowledge . Toward a Media History of Documents*. Universidad Industrial de Santander.

Torres López, C. Y. (2013). *Fotocatálisis en nanotubos metaestables de TiO₂ sobre electrodos de Ti para la degradación de naranja de metilo*. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica.

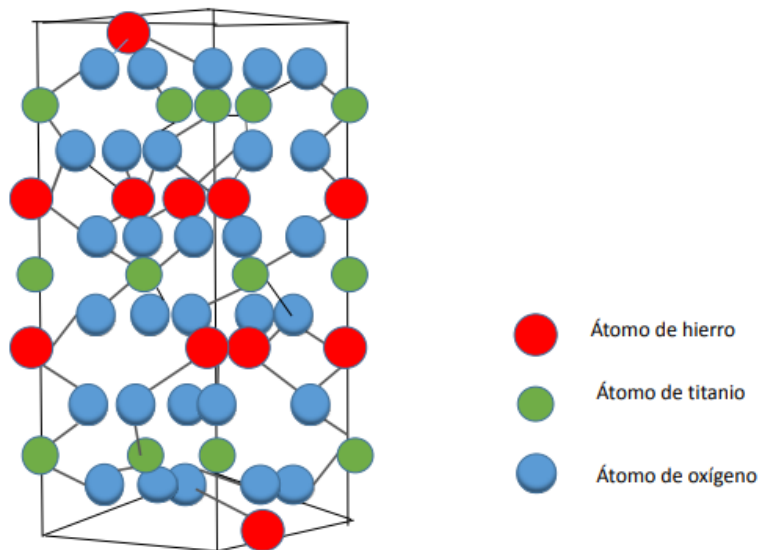
Apéndice

Apéndice A. Ilmenita

La ilmenita descubierta en el año 1827 en la cordillera de Ilmen de los Urales (Rusia), de allí su nombre. Este mineral de gran importancia e interés económico puesto que se ha descubierto diferentes usos para sus derivados como el titanio y el dióxido de titanio.

Estructura Cristalina

Su sistema cristalino es trigonal-romboédrico de grupo espacial R3, es un derivado de la estructura de la hematita, con los cationes Fe^{2+} y Ti^{4+} . A continuación, se presenta gráficamente su estructura (ver figura A.1).(Cañas Martínez, 2018)



Propiedades físicas de la ilmenita

Propiedad	Descripción
Color	Negro -Rojo castaño
Raya	Marrón oscuro
Transparencia	Opaco
Dureza	5-6
Gravedad específica	4.5-5.0
Fractura	Concoidal o irregular
Sistema Cristalino	Trigonal
Tenacidad	Frágil
Magnetismo	Débil

Nota: (Gutiérrez Pérez, 2004)

Apéndice B. Técnicas de recubrimiento de películas delgadas

Deposición de vapor químico (CVD)

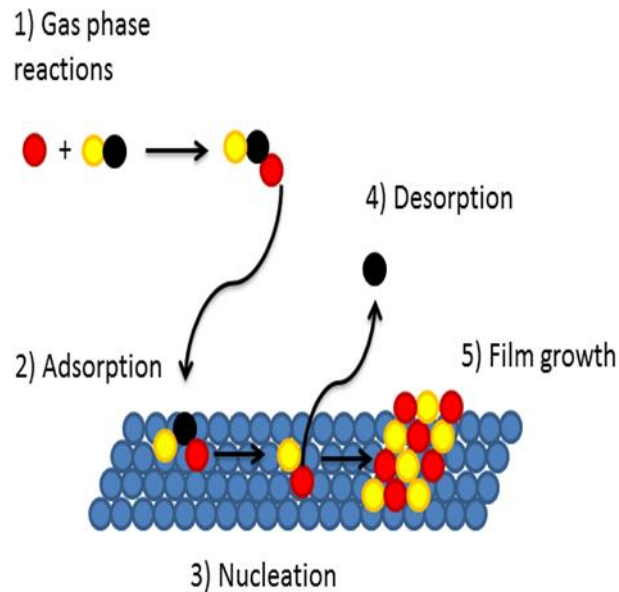
Esta tecnología de recubrimiento empleada para depositar material sobre el sustrato. Ocurren las reacciones de una mezcla de gases o vapores químicos para posteriormente obtener un producto de alta pureza y alto rendimiento en materiales sólidos. Este proceso es de gran importancia en la industrial de los semiconductores para producir películas delgadas (Figura B.1)(Marulanda-Arévalo et al., 2013).

Ventajas

- Alta resistencia al desgaste, lo que prolonga la vida de la herramienta
- Posibilidad de aplicar recubrimientos multicapas
- Capacidad para recubrir cavidades internas

Desventajas

- Pueden ocurrir problemas de soldadura durante el acabado superficial
- No puede utilizarse en herramientas de fijo afilado.
- hay que utilizar un sustrato de carburo cementado

Figura B. 1 CVD**Pulverización catódica (Sputtering)**

En este proceso ocurre la vaporización de los átomos de un material sólido a través de un bombardeo de iones energéticos. Debido a las colisiones, ocurre el intercambio entre los iones y los átomos del material. Tiene grandes aplicaciones en técnicas de grabado, fabricación de películas delgadas y técnicas analíticas (Figura B.2). (Lozano & Bedoya, 2009)

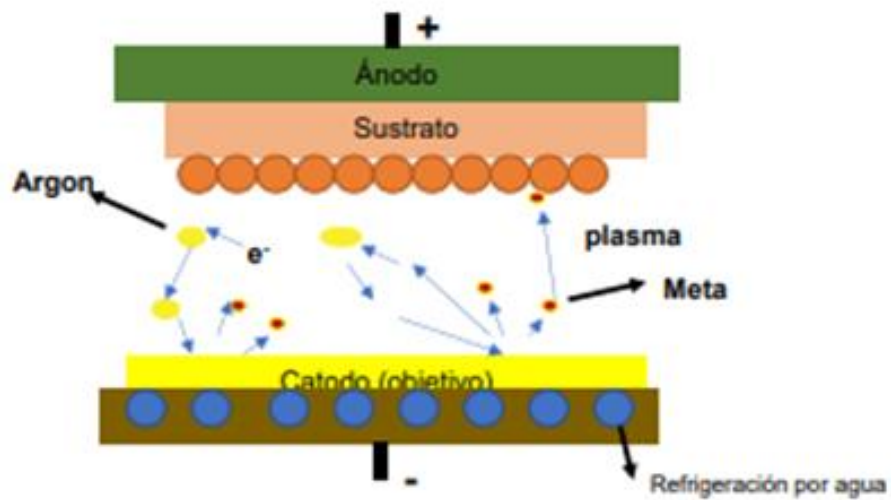
Ventajas

- Las películas depositadas tendrán la misma concentración que el blanco.

Desventajas

- La velocidad de Sputtering depende fuertemente de la presión del gas, tipo de gas y densidad de corriente.
- La erosión del material no es uniforme y hay un cierto desaprovechamiento del material.
- Dificultades con la homogeneidad para áreas grandes

Figura B.2 (Sputtering)



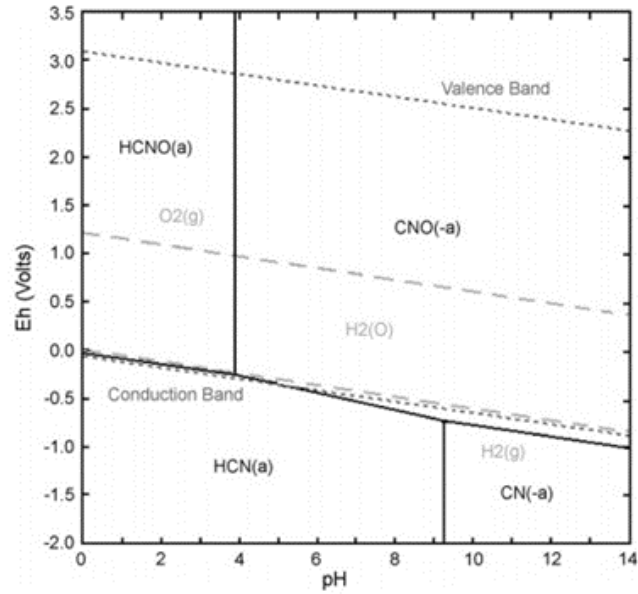
Apéndice C. Diagrama de Pourbaix

Un diagrama de Pourbaix es aquella representación gráfica del potencial en función del Ph según las condiciones termodinámicas preestablecidas para cada material. Este diagrama tiene en cuenta principalmente los equilibrios químicos y electroquímicos. Figura B.1(Pedraza Avella et al., 2008)

Características de los diagramas de Pourbaix

- **Líneas horizontales:** Indican reacciones con dependencia solamente del potencial.
- **Líneas verticales:** indican reacciones con dependencia solamente del pH.
- **Líneas oblicuas:** Indican reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH.
- **Líneas continuas:** Indican equilibrio entre dos especies solidas o bien entre una especie sólida y una soluble.
- **Líneas discontinuas finas:** Indican un equilibrio entre dos especies solubles.
- **Líneas discontinuas gruesas:** Indican el equilibrio de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno e hidrogeno.(Muñoz Portero, 2000)

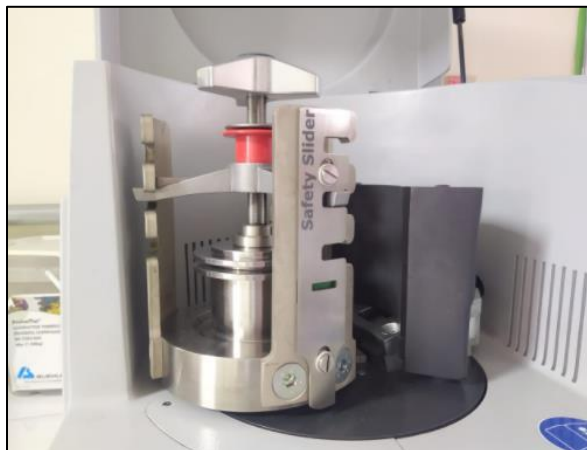
Figura 2C. Diagrama de Pourbaix



Estos diagramas son de gran utilidad en el campo de la electrolisis industrial, celdas eléctricas primarias, tratamiento de aguas e hidrometalurgia.

Apéndice D. Montajes en el laboratorio

Molienda de alta energía

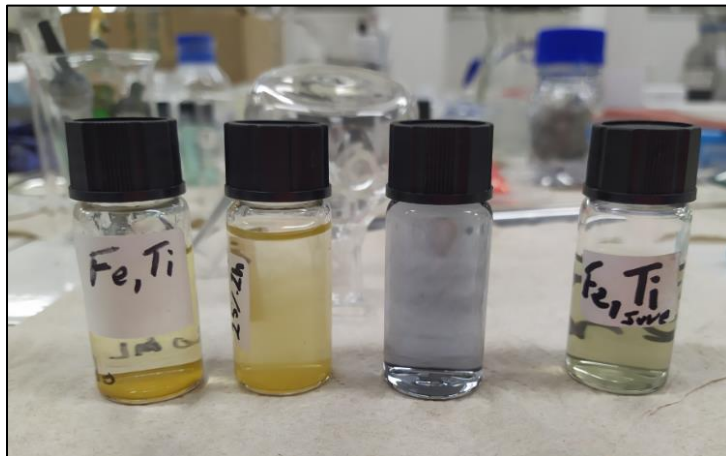


Nota: (Molino PM 100)

Filtración al vacío



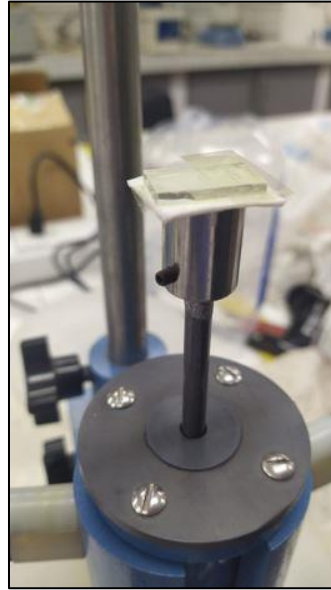
Licores



Suspensiones en etanol



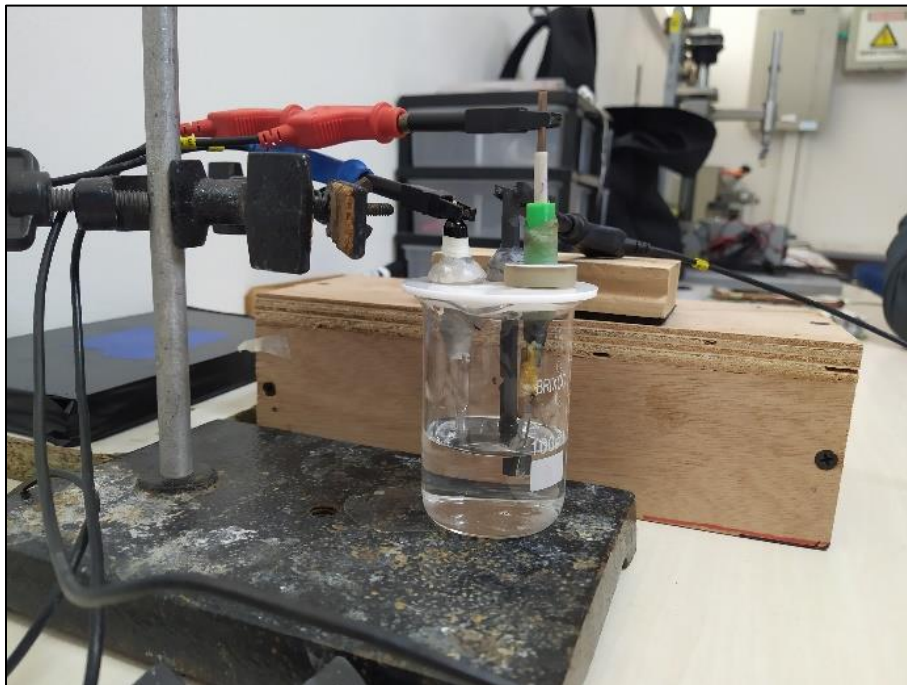
Spin coating



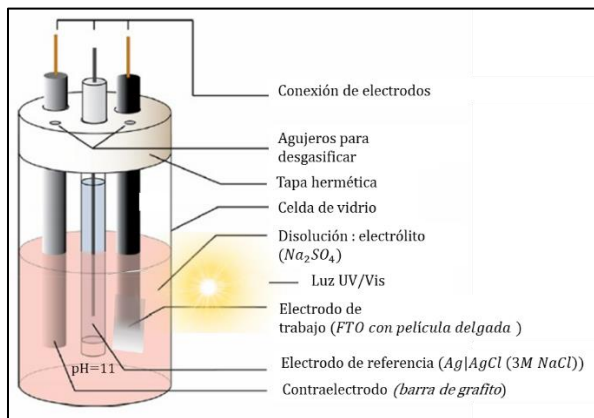
Películas recubiertas



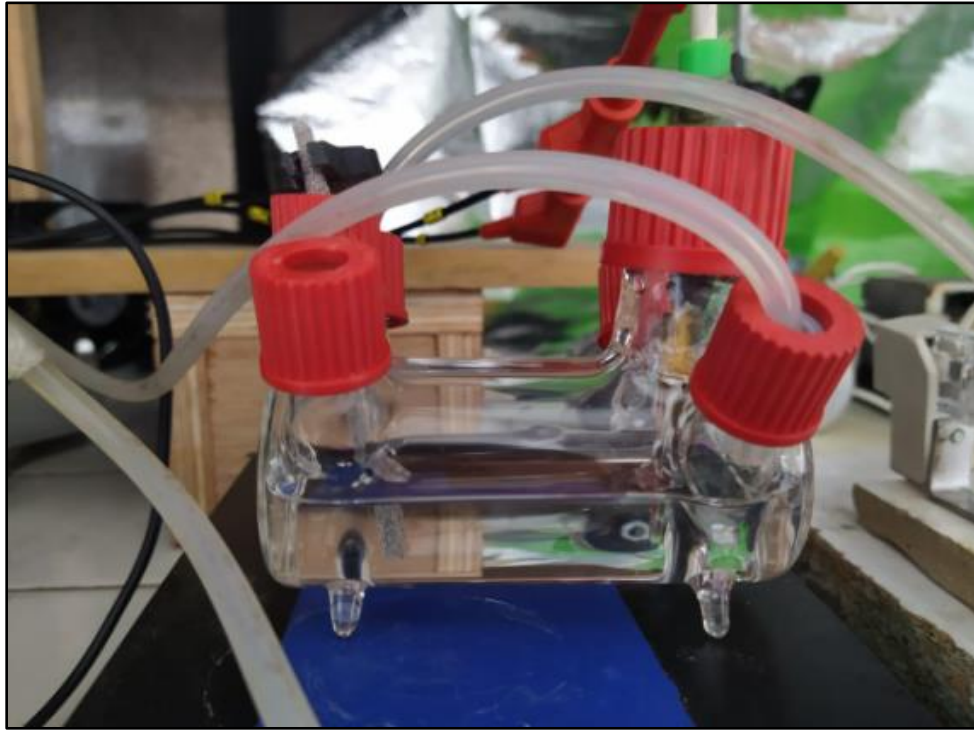
Montaje de caracterización electroquímica



Montaje Celda de tres electrodos (Degradación de cianuro)



Montaje de Celda de dos electrodos (Degradación de Cianuro y simultánea producción de hidrógeno)



Apéndice E. Refinamiento estructural mediante el método RIETVELD

El método de Rietveld es una técnica que proporciona con alta precisión información cualitativa acerca de la estructura cristalina de un material en polvo.

Este método consiste en emplear los datos del perfil de intensidad de cada reflexión en lugar de su área integrada en el proceso de refinamiento, con esto se podrá obtener la máxima cantidad de información que contiene cada muestra (Cañas Martínez, 2018).

Este modelo tiene en cuenta tres aspectos importantes como son:

- Estructurales: Aquí se incluye la estructura cristalina de material, su grupo espacial, átomos por unidad asimétrica, factores térmicos.
- Microestructurales: se halla el tamaño del cristal y la concentración en las fases.
- Instrumentales: hace referencia a la configuración del equipo.

De este modo el método de Rietveld propone representar las intensidades observadas de las reflexiones en un perfil de difracción, mediante un modelo teórico que pretende concluir todos los efectos que influyen en la obtención de dicho perfil (Cañas Martínez, 2018). Este método presenta ventajas respecto a los demás métodos de cuantificación de fases, en donde es importante resaltar que ya sean métodos directos o indirectos, cuando se comparan con las fracciones en masa obtenidas por los métodos y se indaga acerca de la precisión de estos, se observa que, dependiendo del material y las fases a cuantificar, un método puede subestimar las fracciones en ciertas fases y sobreestimar otras. De este modo los niveles de precisión varían dependiendo del grupo de materiales que se usan para realizar las correlaciones, entonces mediante este método se resuelve

el problema de superposición de picos, permite análisis cuantitativos rápidos, no requiere curvas de calibración o uso de estándares, no se limita a muestras cuyas fases tengan composición diferente.

Apéndice F. Resultados absorción atómica

Licores

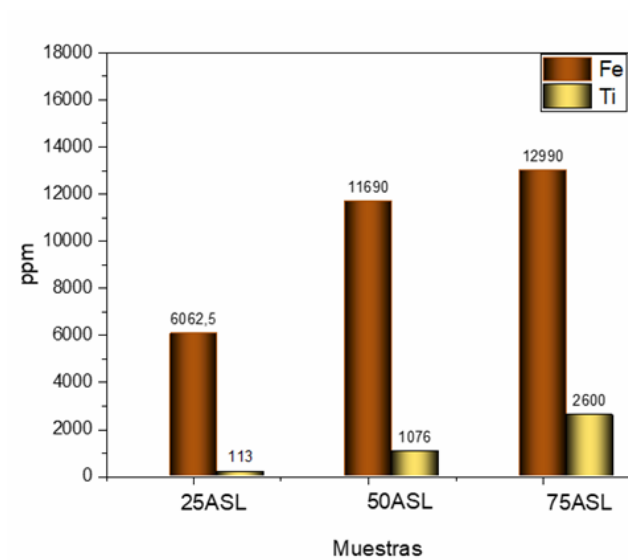
A continuación, se presentan los licores obtenidos de acuerdo con las diferentes concentraciones de H_2SO_4 , En la figura F.1 de izquierda a derecha así: 25ASL, 50ASL y 75ASL.

Figura F.1



Así mismo, se reportan los resultados obtenidos para los licores posteriores al análisis de absorción atómica. (Figura F.2)

- #ASL: Concentración porcentual de ácido sulfúrico (# = 25,50, y 75)

Figura F.2

**Apéndice G. Estimación de la brecha de energía a partir de los espectros de reflectancia
Difusa (Uv-Vis Drs)**

El ancho de banda prohibida de los materiales se puede determinar a través del modelo gráfico de Tauc. En donde la brecha de energía E_g , está relacionada tanto con la energía del fotón y con la absorbancia del medio. Ec. G1(Caballero Cañón, 2021)

$$\alpha \times h \times v \times \alpha (v - E_g)^n \quad (\text{Ec. G1})$$

Donde,

h = constante de Planck, v = Frecuencia, E_g = Ancho de banda prohibida, α = Coef. De absorción, n = Factor que depende del tipo de transición, este se clasifica así:

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

Según la teórica de Kubelka- Munk (función de la reflectancia difusa). Ec. G2

$$F(R) = \frac{1 - R^2}{2R} \quad (\text{Ec. G2})$$

En donde R representa los valores de reflectancia difusa medidos a una determinada longitud de onda.

Así mismo, $F(R)$ es un término proporcional a la constante de absorción α . Si se realiza una sustitución en la ecuación G1 se logra obtener la siguiente ecuación. Ec G3.

$$[F(R) \times (h \times v)] \alpha (v - E_g)^n \quad (\text{Ec. G3})$$

A partir de esto, es posible obtener el ancho de banda prohibida de la extensión de la sección lineal de la gráfica hasta su corte con las abscisas, realizando la grafica $(v - E_g)^n$ en función de $(h \times v)$.

Finalmente, el valor $(h \times v)$ se relaciona con la longitud de onda mediante la ecuación Ec. G4.(Cañas Martinez, 2018)

$$E = (h \times v) = \frac{h \times c}{\lambda} \quad \text{Ec. G4}$$