

Producción De Recubrimientos De TiO₂/S Obtenidos Por Oxidación Electrolítica Por Plasma Con El Fin De Reducción De Cr(VI) En Medios Acuoso



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Propuesta de Trabajo de Grado de Maestría en Ciencias Física

Steven Vargas Villanueva

Ingeniero Físico

Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Manizales, 2022

Producción De Recubrimientos De TiO₂/S Obtenidos Por Oxidación Electrolítica Por Plasma Con El Fin De Reducción De Cr(VI) En Medios Acuoso



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Propuesta de Trabajo de Grado de Maestría en Ciencias Física

Steven Vargas Villanueva

Ingeniero Físico

Director

M. Ing. Darwin Augusto Torres Cerón

Universidad Nacional de Colombia, Manizales

Laboratorio de Física del Plasma

Co-directora

Ph.D, Elisabeth Restrepo Parra

Universidad Nacional de Colombia, Manizales

Laboratorio de Física del Plasma

Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Manizales, 2022

Dedicatoria

La entrega y culminación de este trabajo y de mis estudios va dedicado a todas aquellas personas que me apoyaron en mis peores momentos, que siempre estuvieron presentes dándome ánimos y estimulándome a seguir y no rendirme, a mis padres por la vida que me han brindado y siempre ayudarme en todo lo que necesito, a mis directores por su ayuda y asesoría brindada en todo momento, a mis compañeros de trabajo de la línea de catálisis y en general a todas las personas que estuvieron presentes en éste proceso aportando de manera positiva a mi vida, mil y mil gracias, esto es por ustedes.

Steven Vargas Villanueva

Agradecimientos

Agradezco a Dios por encima de todo; respetando creencias de cada individuo. Pues es mi guía, el ser en el cuál pongo cada acción, cada situación por la que atravieso, ya que es en quién más confío pues nunca me ha fallado, ni si quiera en mis situaciones más difíciles, pues siempre está ahí bendiciéndome con lo que considero es de los más valioso que como seres terrenales podemos tener, que son las personas con las cuales compartimos nuestras vidas, algunas de las cuales serán mencionadas aquí.

A la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales y la facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por la formación académica brindada estos años, siempre será un orgullo haber sido educado en nuestra alma mater.

Al director de este trabajo de grado, el magister en Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, Darwin Augusto Torres Cerón, un profundo y sincero agradecimiento por su acompañamiento, tiempo dedicado, apoyo continuo, por su valiosa ayuda y colaboración en cada momento de realización de este proyecto.

A la doctora Elisabeth Restrepo Parra, codirectora de este trabajo, por abrirme las puertas del Laboratorio de Física del Plasma y brindarme siempre las herramientas y el apoyo para el correcto desarrollo del proyecto, una gran profesional, pero sobre todo un gran ser humano.

El estudiante de maestría en ciencias física Juan Pablo Velásquez Tamayo, por su gran aporte tanto en lo profesional como en lo personal, un gran colega y amigo, ejemplo de disciplina y de calidad humana.

Al doctor Ricardo Antonio Torres Palma del Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis de la Universidad de Antioquia, por la asesoría brindada y su colaboración constante para la realización de este proyecto.

A la doctora Nancy Rocío Sanabria González de la Universidad Nacional Sede Manizales del laboratorio de Físicoquímica de alimentos, por su colaboración en las medidas de UV-Vis para la determinación de Cr (VI).

A la doctora Julieta Soledad Riva de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, por su

colaboración con las medidas de SEM y XPS.

Al doctor Sebastián Amaya Roncancio de la Corporación Universitaria de la Costa y el Candidato a doctor Iván D. Arellano-Ramírez de la Universidad Tecnológica de Pereira, por su colaboración en las simulaciones DFT.

Al ingeniero físico Santiago Ospina de la Universidad Nacional Sede Manizales del Laboratorio del Plasma, por su colaboración en las mediciones de AFM.

Al doctor Daniel Escobar de la Universidad Nacional Sede Manizales del laboratorio de física del plasma por su colaboración en las mediciones de XRD.

Al magister en Ciencias Física Sebastián Camilo Mendoza Rincón, por su amistad brindada durante toda mi vida universitaria.

A los compañeros pertenecientes a la línea de Catálisis del Laboratorio de Física del Plasma, por su constante apoyo, disposición a ayudar y su ejemplar disciplina.

A mis padres, quienes a diario con su esfuerzo me han brindado una maravillosa vida y la oportunidad de avanzar y crecer.

A los mencionados y a los que estuvieron en mis momentos más difíciles, brindando su apoyo, espero el universo multiplique sus bendiciones brindadas, a todos ellos, mil y mil gracias.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Steven Vargas Villanueva

Nombre Steven Vargas Villanueva

Fecha 17/02/2023

Tabla de Contenido

Resumen	1
Abstract	2
Introducción.....	3
Capítulo I.....	6
Planteamiento del Problema.....	6
1.1. Pregunta de Investigación	7
1.2. Justificación.....	8
1.3. Objetivos	11
1.3.1. General	11
1.3.2. Específicos.....	11
1.4. Antecedentes	12
Capítulo II.....	17
Marco Teórico	17
2.1. Técnicas de Sulfatación de TiO ₂	17
2.2. Oxidación Electrolítica Por Plasma (OEP)	18
2.3. Recubrimientos de TiO ₂	20
2.4. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)	21
2.5. Fotocatálisis.....	22
2.5.1. Fotocatálisis Heterogénea	22
2.6. Cromo	23
Capítulo III	25
Metodología.....	25
3.1 Síntesis de Recubrimientos de TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	25
3.2. Caracterización de Recubrimientos de TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	26
3.3 Evaluación Fotocatalítica de la Reducción de Cr (VI) Proveniente de Agua Residual	29
Capítulo IV	30
Resultados y Análisis	30
4.1. Síntesis y Caracterización de Recubrimientos	30
4.1.1. Formación de TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	30

4.1.2. Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X.....	32
4.1.3. Caracterización Estructural por Raman.....	36
4.1.4. Rugosidad y Morfología.....	37
4.1.4.1. Rugosidad (AFM)	37
4.1.4.2. Morfología (SEM).....	38
4.1.5. Composición Química y Ambientes Químicos.....	40
4.1.6 Absorción de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	44
4.2. Evaluación de los Recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ en la Reducción de Cr (VI) Presentes en Aguas Residuales	46
4.2.1. Curva de Calibración.....	46
4.2.2 Foto-reducción de Cr (VI) Mediante Recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	48
4.3. Modelo Computacional.....	56
4.3.1. Métodos Computacionales.....	56
4.3.2. Resultados Computacionales	57
Capítulo V	62
Conclusiones.....	62
5.1. Conclusiones Generales	62
5.2. Trabajos Futuros.....	64
5.3. Productos de la Tesis	66
5.3.2. Eventos Científicos	66
5.3.1. Artículos Científicos	67
5.3.1 Solicitud de Patente.....	68
Referencias	69

Índice de Figuras

Figura 1. Aspecto de microdescargas en varias etapas del proceso OEP: (a) 15 s; (b) 30 s; (c) 150 s; (d) 300 s; (e) 600 s; (f) 1200 s	19
Figura 2. Fenomenología presente durante el tratamiento por OEP.....	20
Figura 3. Equipo XRD Bruker Advance D8	26
Figura 4. Equipo Raman LabRAM HR Evolution Horiba.....	26
Figura 5. Equipo AFM Hitachi AFM5100N	27
Figura 6. Equipo FE-SEM Carl Zeiss	27
Figura 7. Equipo XPS Thermo Fisher Scientific modelo K-alpha+	28
Figura 8. Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu Uv-2600.	28
Figura 9. a) Datos de corriente promedio, b) datos de potencia proceso de OEP a diferentes ciclos útil respectivamente	31
Figura 10. a) Patrones de rayos X de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos por OEP a diferentes ciclos útil de trabajo, b) Patrones de rayos X entre 20 y 30 theta de alta resolución.	33
Figura 11. a) Patrón de rayos X de alta resolución ajustado a una función Pseudo-Voigt1 en los picos de anatasa (101) y rutilo (110) en muestra de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenida al 2% de ciclo útil, b) Tamaño del dominio cristalino de anatasa y rutilo en recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ a diferentes ciclos útil	34
Figura 12. Esquema representativo del tamaño de dominio cristalino y esquema de XRD.	35
Figura 13. Espectros Raman de muestras de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidas por OEP a 2 y 50% de ciclos útil respectivamente.....	36
Figura 14. Micrografías AFM de $20 \times 20 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ para análisis de rugosidad en recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos OEP a diferentes ciclos útil, a) 2 %, b) 10 %, c) 30%, d) 50%	37
Figura 15. Morfología superficial de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos por OEP a diferentes ciclos útil. a) 2%, b) 10%, c) 30%, 50% y e) relación de la rugosidad (AFM) y tamaño de poro (SEM) en función del ciclo útil.....	39
Figura 16. a) Espectros XPS survey de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos al 2% por OEP, en la superficie y bulk, b) Espectro XPS de alta resolución para C	41
Figura 17. Espectros XPS de alta resolución de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenido al 2%. a) XPS de S superficial a $t = 0$ s y bulk a $t = 60$ s (decapado), b) deconvolución de Ti 2p, c) deconvolución de O 1s y d) deconvolución de S 2p.....	42
Figura 18. Espectros XPS de alta resolución de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenido al 50%. a) XPS de S superficial a $t = 0$ s y bulk a $t = 60$ s (decapado), b) deconvolución de Ti 2p, c) deconvolución de O 1s y d) deconvolución de S 2p.....	43
Figura 19. a) Diagrama representativo del dopaje del TiO_2 , a) TiO_2 y b) $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	44
Figura 20. (Arriba) Espectros de absorbancia UV-Vis de todos los recubrimientos $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ y (Abajo) su correspondiente diagrama de Tauc para la determinación del band gap respectivo.....	45
Figura 21. Curva de calibración para la medición de Cr (VI), rango de 0.0 – 2.2 mg/L, preparada a partir de lo establecido en el método 3500-Cr-B del Standard Methods for	

the Examination of Water and Wastewater	47
Figura 22. Perfil de concentración temporal de Cr (VI) para cada material en diferentes condiciones: a) oscuridad, b) irradiación, c) irradiación en presencia de EDTA (4 ppm), d) sinergia entre los materiales, e) Sistema de fotocátalisis realizado. Para todos los casos, el Cr (VI) inicial fue de 1 ppm a pH = 2.0.	50
Figura 23. Perfil de concentración temporal de Cr (VI) para cada material en el circuito fotoelectroquímico ilustrado en (a), bajo diferentes condiciones: (b) irradiación (c) irradiación en presencia de EDTA (4 ppm) para todos los casos, el Cr (VI) inicial fue de 1 ppm a pH = 2,0	54
Figura 24. Proceso de fotocátalisis para la reducción de 4 ppm de Cr (VI) de agua residual con $\text{TiO}_2/(\text{SO}_4)^{2-}$ + circuito cerrado a tiempo de 3 horas, b) ciclos para la reducción de Cr (VI) a 4 ppm y c) comportamiento de la banda de absorción de Cr (VI) en función del tiempo.....	55
Figura 25. Bulk de TiO_2 a) en limpio, b) sustituido con S en sitio Ti. Gris Ti, rojo Oxígeno y verde S.....	58
Figura 26. Densidad de estados del TiO_2 y TiO_2 sustituido. a) TiO_2 bulk limpio, b) PDOS de los orbitales d y p del Ti y O del TiO_2 bulk en limpio, c) DOS del TiO_2 bulk con un S incorporado en un sitio Ti y d) PDOS de los orbitales d , p y s del $\text{TiO}_2/ \text{SO}_4^{2-}$	60
Figura 27. Superficie de TiO_2 a) en limpio, b) sustituido con S en sitio Ti. Gris Ti, rojo Oxígeno y verde.....	60
Figura 28. Densidad de estados del TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. a) TiO_2 (100) superficie en limpio, b) PDOS de los orbitales d y p del Ti y O del TiO_2 (100) superficie en limpio, c) DOS del TiO_2 (100) superficie con un S incorporado en un sitio Ti y d) PDOS de los orbitales d , p y s del $\text{TiO}_2/ \text{SO}_4^{2-}$ superficial.....	61

Índice de Tablas

Tabla 1. Fracciones de anatasa y rutilo de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos por OEP a diferentes ciclos útil de trabajo.	34
Tabla 2. Valores del FWHM en radianes para los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos por OEP a diferentes ciclos útil	35
Tabla 3. Cuantificación de recubrimiento de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ por XPS para muestra obtenida al 2%	44
Tabla 4. Caracterización fisicoquímica del agua residual proveniente de la industria del cromado.....	48

Resumen

Producción De Recubrimientos De TiO₂/S Obtenidos Por Oxidación Electrolítica Por Plasma Con El Fin De Reducción De Cr(VI) En Medios Acuoso

En esta investigación se realizó la síntesis de recubrimientos de TiO₂/SO₄²⁻ mediante oxidación electrolítica por plasma (OEP), para su aplicación en la reducción de Cr (VI) presente en agua residual de la industria del cromado, a Cr (III) por medio del proceso de fotocatalisis heterogénea. Durante el proceso OEP se utilizaron láminas de Ti de 99% de pureza y como solución electrolítica H₂SO₄ al 0,1M, se realizaron variaciones de ciclo útil de 2%, 10%, 30% y 50%, durante un tiempo de síntesis de 7 min a condiciones ambientales de temperatura y presión. La caracterización fisicoquímica de los recubrimientos obtenidos se realizó mediante XRD, espectroscopía Raman, AFM, SEM, XPS y DRS.

Los XRD mostraron la combinación de las fases de anatasa y rutilo del TiO₂, y que, a mayor ciclo útil, la fase rutilo aumenta mientras que la fase anatasa decrece, esto debido a la energía que adquiere el sistema lámina y solución electrolítica durante el proceso OEP. En tanto, a la caracterización por Raman se corroboró lo encontrado mediante XRD pues se evidencia la presencia de los modos vibracionales de las fases anatasa y rutilo en las láminas de 2% y 50% respectivamente. Por otro lado, en las micrografías AFM se visualizó que, a mayor ciclo útil, se incrementa la rugosidad del recubrimiento.

En las micrografías obtenidas por SEM se observan microcavidades sobre la superficie de los recubrimientos, calotas (esferas) que son las huellas digitales del mismo, además, se observan los canales de descarga y regiones nodulares que son zonas ricas en solución electrolítica, y en los resultados obtenidos por XPS se observa la presencia de S en los recubrimientos en forma de SO₄²⁻. En las pruebas de absorción óptica del material por DRS se observa un corrimiento de la banda de absorción de 420 nm (ciclo útil de 2%) a 606 nm (ciclo útil del 50%), lo que indica que la muestra obtenida al 50% ha desplazado la banda de absorción hacia el visible y una disminución en el valor del gap. En la muestra al 2% se estimó el valor del gap en 2,96 eV y para la muestra del 50% de ciclo útil el gap fue de 2,05 eV.

Adicionalmente, todos los recubrimientos de TiO₂/SO₄²⁻ mostraron reducciones de Cr (VI) de agua residual mayores al 50 % a 3 horas para las muestras con la adición de EDTA. El proceso fue mejorado en tiempo y en porcentaje de reducción una vez cerrado el circuito, lo que brindó mejores rendimientos (96% para ciclo útil de 2% en 2 horas a 4ppm). Finalmente, el recubrimiento de TiO₂/SO₄²⁻ obtenido al 2%, logró un rendimiento promedio en la reducción de Cr (VI) de 96.14 ± 2.7 para un promedio de 7 reusos, lo que favorece dichos procesos evitando operaciones unitarias de filtración y separación en comparación de polvos.

Palabras claves: recubrimientos de TiO₂/SO₄²⁻, reducción de Cr (VI), aguas residuales, oxidación electrolítica por plasma.

Abstract

Production of TiO₂/S Coatings Obtained by Plasma Electrolytic Oxidation for the Reduction of Cr(VI) in Aqueous Media

In this research, the synthesis of TiO₂/SO₄²⁻ coatings was carried out by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), for its application in the reduction of Cr (VI) present in wastewater from the chromium plating industry to Cr (III), using heterogeneous photocatalysis process. During the PEO synthesis, 99% purity Ti films and 0.1M H₂SO₄ as electrolyte solution were used. Duty cycle variations of 2%, 10%, 30% and 50% were performed during a synthesis time of 7 min at ambient temperature and pressure conditions. The physicochemical characterization of the obtained coatings was performed by XRD, Raman spectroscopy, AFM, SEM, XPS and DRS.

The XRD results showed the combination of the anatase and rutile phases of TiO₂, and as the duty cycle increases, the rutile phase increases while the anatase phase decreases, due to the energy acquired by the coating - electrolyte solution system during the PEO process. The Raman characterization corroborated what was found by XRD, since the presence of the vibrational modes of the anatase and rutile phases is evidenced in the 2% and 50% duty cycle coating, respectively. On the other hand, in the AFM micrographs it was visualized that the roughness of the coating increases as the duty cycle increases.

In the micrographs obtained by SEM, microcavities are observed on the surface of the coatings and the calottes (spheres), which are the fingerprints of the coatings. In addition, the discharge channels and nodular regions that are rich in electrolyte solution are observed and, in the results obtained by XPS the presence of S is observed in the coatings in the form of SO₄²⁻. In the optical absorption tests of the material by DRS, a shift of the absorption band from 420 nm (duty cycle of 2%) to 606 nm (duty cycle of 50%) is observed, which indicates that the coating obtained at 50% has shifted the absorption band towards the visible and a decrease in the gap value. In the 2% duty cycle coating the gap value was estimated in 2.96 eV and for the 50% duty cycle coating the gap was 2.05 eV.

Additionally, all TiO₂/SO₄²⁻ coatings showed Cr (VI) reduction in wastewater greater than 80% at 3 hours with the addition of EDTA. The process was improved in time and in efficiency percentage once the circuit was closed, which gave better yields (96% for 2% duty cycle in 2 hours at 4ppm). Finally, the TiO₂/SO₄²⁻ coating obtained at 2% duty cycle, achieved an average yield in Cr (VI) reduction of 96.14 ± 2.7% for an average of 7 reuses, which favors such processes avoiding unitary operations of filtration and separation compared to powders.

Keywords: TiO₂/SO₄²⁻ coatings, Cr (VI) reduction, wastewater, Plasma Electrolytic Oxidation.

Introducción

La contaminación ambiental es uno de los factores más importantes que influyen en la salud humana y el desarrollo social. En diversos sectores de países en desarrollo, la contaminación del agua prevalece en grandes cantidades, debido a que con regularidad las aguas residuales se descargan en los desagües contiguos y también en los sistemas de drenaje informales presentes allí, estos niveles excesivos de contaminación del agua están causando muchos daños a la salud humana [1], [2].

La industria de la galvanotecnia ha venido aumentando su producción en recubrimientos en los últimos años, para la protección de piezas metálicas mediante cromado, cincado, niquelado y cobreado [3]. Sin embargo, estas empresas generan contaminación como es el caso de cromo hexavalente que impacta la salud directamente, al ser una especie de cromo cancerígeno[4]. Como consecuencia de estos problemas ambientales y de salud, se ha venido desarrollando trabajos de investigación científica para encontrar medidas con el fin de mitigar dichos problemas; en el que los fotocatalizadores de semiconductores producidos por oxidación electrolítica por plasma, resultan ser una de las mejores opciones, debido a su simple preparación, bajo costo, baja toxicidad, alta eficiencia y ahorro de energía [5][6].

Entre estos fotocatalizadores, se destaca el dióxido de titanio (TiO_2), que exhibe propiedades sobresalientes debido a su poder oxidante en sustancias orgánicas y reductoras de especies metálicas a especies menos contaminantes, baja toxicidad, bajo costo, fotoestabilidad e inercia química [7]. Pese a esto, la aplicación práctica de TiO_2 en las reacciones fotocatalíticas se ve limitada por dos inconvenientes principales: en primer lugar, una gran brecha de energía (3,0 a 3,2 eV) que limita su aplicación a la región ultravioleta y en segundo lugar, una rápida recombinación de pares de electrones-hueco, que se generan después de la absorción de fotones cuando es irradiado con energía igual o mayor a su banda prohibida [8].

Ante esto, existen varias estrategias que se han adoptado para mejorar la eficiencia fotocatalítica de TiO_2 ; entre las cuales se destaca la posibilidad de cambiar la estructura de energía de TiO_2 , es decir, extender su rango de absorción óptica de ultravioleta a región

visible o disminuir la velocidad de recombinación de electrones-huecos [9]. Para ello se ha utilizado la técnica de oxidación electrolítica por plasma (OEP), que es un proceso de tratamiento de superficie derivado del anodizado convencional para formar recubrimientos cerámicos sobre metales ligeros, que pueden usarse para aplicaciones biomédicas e industriales (corrosión y desgaste) [10].

Los recubrimientos generados por OEP normalmente contienen fases cristalinas y amorfas donde las especies presentes pueden originarse tanto del metal como del electrolito [11]. En donde, gran parte de la investigación se ha enfocado en la preparación de fotocatalizadores de TiO_2 obtenidos por OEP de titanio y aleaciones de titanio en diferentes electrolitos [12]. Además, de que los esfuerzos de investigación están dirigidos a mejorar la absorción de luz visible mediante el acoplamiento de TiO_2 con materiales semiconductores de banda estrecha y especies metálicas y no metálicas [13].

En la que, la principal ventaja de usar OEP en la producción de fotocatalizadores basados en TiO_2 es un tiempo de fabricación muy corto causado por omitir el paso de recocido, que se requiere para transformar TiO_2 amorfo en sus fases cristalinas. Además de que, los recubrimientos de TiO_2 formados por OEP sobre sustrato de titanio tienen un excelente rendimiento de adhesión y anticorrosión, lo cual es altamente deseable para aplicaciones industriales [14].

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo investigativo se desarrolló en bajo un enfoque cuantitativo, de alcance experimental con aplicabilidad tecnológica. En donde se llevaron a cabo tres etapas: síntesis, caracterización y la evaluación. En primer lugar, para la síntesis del material de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ se realizó mediante la técnica de PEO, por medio de variaciones de ciclo útil en medio ácido. En segundo lugar, la caracterización del material empleó métodos para la determinación composicional, morfológica, química y óptica, mediante técnicas de XRD, AFM, SEM, XPS y UV. Finalmente, la tercera etapa, evaluó el material fotocatalíticamente en la reducción de Cr (VI) presente en aguas residuales provenientes de la industria del cromado, para lo cual se empleó el *Standard Methods 3500-Cr B*.

Este trabajo se compone de los cinco capítulos que se organizan de la siguiente manera:

en el capítulo 1 se hace un planteamiento del problema, justificación, pregunta de investigación, una revisión de antecedentes reportados en la literatura, y objetivos planteados para dar una respuesta a la pregunta problema. En el capítulo 2 se describen los fundamentos teóricos necesarios para el desarrollo del trabajo. En el capítulo 3 se hace mención los métodos experimentales y técnicas de caracterización empleados para la síntesis y el estudio estructural, morfológico, químico y óptico de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. En el capítulo 4, se muestran los resultados y análisis de los resultados de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. En el capítulo 5, se mencionan las conclusiones, proyección para trabajos futuros a desarrollar.

Capítulo I

Planteamiento del Problema

La contaminación ambiental se convirtió en un grave problema de nuestro tiempo. Principalmente en áreas altamente industrializadas, puesto que la concentración de contaminantes orgánicos puede exceder las normas permitidas y generar una seria amenaza para los organismos vivos [15]. Uno de los puntos críticos es la contaminación del agua por parte de las aguas residuales de las industrias, por lo que encontrar soluciones para este problema se ha vuelto un tema de interés en el campo investigativo.

En este sentido, muchos contaminantes orgánicos producidos por industrias textiles, de pintura, cuero y galvanotecnia, entre otros; son liberados en cuerpos de agua. En donde el cromo hexavalente es el de mayor peligrosidad dado a que impacta negativamente en la salud, siendo un agente altamente cancerígeno [16]. De manera, que los sistemas acuáticos y la salud humana pueden verse seriamente afectados por estos contaminantes, que son considerablemente difíciles de degradar o eliminar por la naturaleza [17]. Asimismo, la galvanotecnia, ha venido aumentando su producción en recubrimientos para la protección de piezas metálicas mediante cromado, cincado, niquelado y cobreado. De allí, a que a causa de estas actividades de embellecimiento de las piezas metálicas se genere un aumento en la contaminación de las aguas residuales.

Dentro de las tecnologías empleadas para tratamiento de aguas residuales, se denota: la coagulación, el tratamiento con membranas, procesos avanzados de oxidación, el tratamiento biológico y la adsorción. En donde los procesos avanzados de oxidación constituyen una de las tecnologías más empleadas junto con los tratamientos biológicos y de adsorción [18]. De ahí, a que surjan propuestas investigativas como esta, en donde por medio de un proceso de fotocatalisis heterogénea se reduce la concentración del cromo hexavalente en aguas residuales. Siendo, una técnica para la degradación de contaminantes, la cual implica el uso de materiales fotocatalizadores semiconductores que tienen el potencial para convertir la energía de los fotones en energía química que puede usarse para la degradación de las sustancias sintéticas [19].

Entre los diversos materiales semiconductores empleados, el TiO_2 se ha utilizado como

un fotocatalizador eficiente debido a sus interesantes propiedades como la no toxicidad. Y pese, a que no es un material económico en comparación a otros semiconductores como el CuO, ZnO, entre otros; es el más empleado y con mayor número de estudios alrededor de su efectividad para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por cromo hexavalente [20]. Con alto poder oxidante, inercia biológica y química [21]. Además de estas ventajas, también hay desventajas que limitan el uso de TiO₂ como fotocatalizador, como su energía de banda prohibida (3.2 eV para la fase anatasa) y la alta tasa de recombinación de pares de electrones [20].

Debido a estas deficiencias, gran parte de la investigación se ha centrado en mejorar la actividad fotocatalítica de TiO₂ dopando con diferentes materiales, con éste dopado se busca disminuir la velocidad de recombinación de electrones-huecos o extender su rango de absorción óptica de ultravioleta a región visible [22].

En Colombia se han desarrollado trabajos previos que han buscado soluciones al problema de la contaminación de aguas, tratando de reducir el Cr(VI) a Cr(III) [5], [23]; sin embargo, se requiere incrementar los esfuerzos para resolver este problema que afecta fuertemente el ambiente de los recursos hídricos del mundo, en donde la tasa de contaminación del agua puede ser estimada en 2000 millones de metros cúbicos diarios [22]. Por lo que se hace evidente una crisis de este recurso para los próximos años, lo que podría comprometer el cumplimiento del sexto objetivo de Desarrollo del Milenio de la Organización de Naciones Unidas, el cual está orientado a garantizar la disponibilidad de agua, su gestión sostenible y el saneamiento para todos [24].

1.1. Pregunta de Investigación

¿Es posible realizar procesos de fotocátalisis heterogénea de recubrimientos de TiO₂/SO₄²⁻ obtenidos por oxidación electrolítica de plasma, para la reducción de Cr (VI) a Cr (III) presentes en aguas residuales de la industria del cromado?

1.2. Justificación

Colombia actualmente posee diversos problemas relacionados con el uso racional y sostenible de los recursos hídricos, en donde los cuerpos superficiales tales como ríos, quebradas y lagunas, se ven afectados a causa de las actividades antropogénicas, dentro de las que se destacan las actividades industriales y de agricultura [25].

Debido a esta problemática, surgen legislaciones, políticas y lineamientos que tratan de minimizar el impacto de la contaminación por aguas residuales en estos cuerpos de agua, con el fin de crear acciones eficientes hacia el reparo ambiental y la eliminación de agentes altamente nocivos y, de gran afectación y riesgo a la salud humana. Entre estas, se destaca la norma de vertimientos y reúso de aguas residuales por parte del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, con la Resolución 0631 de 2015 la cual reglamenta el artículo 28 del Decreto 3930 de 2010 y actualiza el Decreto 1594 de 1984 (vigente desde hace 30 años) respondiendo a la nueva realidad urbana, industrial y ambiental del país. Dando control a las sustancias contaminantes que llegan a los cuerpos de agua vertidas por 73 actividades productivas presentes en ocho sectores económicos del país [26].

De manera que, en la actualidad, estos problemas de contaminación de los recursos hídricos a causa de los agentes contaminantes y nocivos hallados en aguas residuales, capta el interés investigativo; dado a que afectan seriamente la salud pública y el bienestar de todos. Asimismo, de acuerdo con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas se observa como los objetivos trazados desde el plan maestro para conseguir un futuro sostenible para todos se ven vulnerados, principalmente en relación con este estudio el objetivo 6, 9 y 15; en donde se trazan las directrices que aseguran el agua limpia y saneamiento, la innovación de la industria con bajo impacto ambiental y la protección del medio ambiente [27].

En cuanto a la Misión internacional de sabios para el avance de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación (2019) propuesto por el gobierno nacional, se manifiesta a través del primer objetivo específico acciones en busca de generar estrategias para comprometer a la comunidad de investigación colombiana, con los desafíos mundiales entre los que se halla la situación de vulnerabilidad de los recursos hídricos y la sostenibilidad [28].

El Libro Verde 2030 que Colciencias plantea al país constituye un primer paso para la

renovación de la política nacional de ciencia e innovación, Esta política se desarrolla alrededor de lo que se denomina «enfoque transformativo», cuyo propósito central es contribuir en la solución de los grandes desafíos sociales, económicos y ambientales que enfrenta nuestro país y que se consideran expresados en los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 de las Naciones Unidas [29].

El enfoque de la investigación del país para la solución de éstas grandes problemáticas planteadas en los Objetivos de Desarrollo Sostenible, atiende las demandas territoriales exigidas por cada departamento, entre los cuales encontramos para Caldas, demandas asociadas a las misiones 1, 2 y 3 de la mesa de misión de sabios, las cuales son: Mesa Bioeconomía y economía creativa, Agua y cambio climático, Nuevo modelo productivo, sostenible y competitivo [30].

En este orden de ideas la industria de hoy en día tiene la tarea de asegurar la sostenibilidad mediante estrategias y aportes científicos que satisfagan las necesidades, a la luz de este contexto, el país tiene el reto de asumir diferentes necesidades que apuntan hacia la sostenibilidad, reduciendo los posibles focos de vulnerabilidad y mejorando la calidad y el bienestar de vida de todos. En donde se identifican aspectos de importancia como la gestión integral del recurso hídrico, el desarrollo urbano sostenible y la mitigación del cambio climático. En relación con esto, la nueva revolución tecnológica está enfocada a una transformación social y técnica en la que convergen varias tecnológicas que dan solución asertiva a problemas reales entre estos, el tratamiento de aguas residuales para reducir contaminantes como el cromo (VI) mediante proceso de oxidación avanzada (AOP), como la fotocatalisis heterogénea; la cual se muestra como un proceso llamativo en comparación con otras técnicas para la degradación de contaminantes presentes en el agua con resultados exitosos para la eliminación de contaminantes orgánicos resistentes [17],[31]. De otro lado, en tanto a las modificaciones de superficie que se realizan mediante el plasma se incluyen procesos diversos como: limpieza, deposición películas finas, funcionalización y grabado en la superficie; en el que, los recubrimientos generados por este proceso, usualmente, contienen fases cristalinas y amorfas donde las especies presentes pueden provenir del electrolito o de metal. [32].

En este sentido, los fotocatalizadores de TiO_2 obtenidos por OEP de titanio y aleaciones de titanio en diferentes electrolitos han sido los semiconductores más estudiados entre los materiales fotosensibles debido a su excelente estabilidad química y la no toxicidad [31].

Sin embargo, presenta inconvenientes, como la luz ultravioleta de alta energía para la fotoactivación y la velocidad de recombinación de carga rápida, los cuales limitan su efectividad en el uso para el tratamiento de aguas residuales. Por lo que gran parte de la investigación se ha dirigido a mejorar la absorción de luz visible y reducir la tasa de recombinación de electrones-huecos de dichos recubrimientos mediante su acoplamiento con materiales semiconductores de banda estrecha y especies metálicas y no metálicas [9].

Por otro lado, una de las principales ventajas de usar OEP en la obtención de fotocatalizadores de TiO_2 , es su corto tiempo de fabricación generado por exceptuar el paso de recocido que se requiere para transformar TiO_2 amorfo en sus fases cristalinas. Asimismo, los recubrimientos de TiO_2 generados por OEP sobre sustrato de titanio poseen un excelente rendimiento de adhesión y anticorrosión, lo cual lo hace ideal para aplicaciones industriales [33]. Lo anterior, asociado con lo que actualmente sucede en el Laboratorio de Física del Plasma (LAFIP) de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, que se encarga de elaborar recubrimientos por OEP; en donde este trabajo investigativo se articula con los fines que busca contribuir a los problemas ambientales a causa de la contaminación por cromo en aguas residuales, mediante la producción de recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ por oxidación electrolítica por plasma con el fin de reducir Cr (VI); lo cual brindara información importante que enriquece la literatura científica en este campo investigativo, constituyendo un referente de gran importancia; además de brindar elementos importantes para el estudio de recubrimiento generados por OEP en nuevas líneas de investigación que dan aporte científico y tecnológico.

1.3. Objetivos

1.3.1. General

Producir recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos por oxidación electrolítica por plasma con el fin de reducir el Cromo VI en medios acuosos.

1.3.2. Específicos

- Sintetizar recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ realizando variaciones de ciclo útil de trabajo mediante la técnica de oxidación electrolítica por plasma.
- Caracterizar estructural, morfológica, química y ópticamente los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ mediante técnicas DRX, AFM, SEM, XPS y UV-Vis.
- Evaluar el efecto fotocatalítico de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ en la reducción de Cr (VI).

1.4. Antecedentes

Para esta investigación se realizó un análisis cuantitativo empleando la base de datos “Scopus” y “ScienceDirect”, considerando la búsqueda principal con palabras claves como: “*plasma electrolytic oxidation*”, “*hexavalent chromium reduction*” “*photocatalysis*”. De la búsqueda se encontraron reportes de materiales biológicos [34], polvos de semiconductores como el TiO_2 fijados en sustratos por técnicas como sol-gel [35] o plasma electrolítico [36], los cuales han sido empleados en la reducción de cromo hexavalente. De lo anterior, se destaca la técnica de OEP por incorporación de iones, reducción del *gap* y el aumento del área superficial.

De los diversos tratamientos de aguas residuales, se encuentra la fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2 como fotocatalizador, el cual llamó la atención de los investigadores debido a su aplicación versátil; de allí a que investigadores como Al-Mamun et al. (2019) [37] indaguen sobre la variedad de aplicaciones de TiO_2 como fotocatalizador, estableciendo numerosas ventajas, dentro de las que se destacan: el bajo consumo de energía, baja temperatura de funcionamiento, insolubilidad en agua, de fácil acceso y fotoactividad, menos tóxico comparado con otros fotocatalizadores, alta estabilidad química, potencial de banda plana adecuado, banda estrecha y ambientalmente de bajo impacto.

Asimismo, el fotocatalizador utilizado en este estudio ([37]) para el tratamiento de aguas residuales fue el TiO_2 en presencia de irradiación ultravioleta; en la que, la fotocatalisis heterogénea UV- TiO_2 puede eliminar contaminantes orgánicos de las aguas residuales provenientes de la industria textilera, que ha sido ampliamente estudiado, y su tecnología también se comercializa en muchos países en desarrollo en el mundo. Esta revisión [37] se centra en el mecanismo de la fotocatalisis por UV- TiO_2 , la modificación del fotocatalizador de TiO_2 y la aplicación de dopaje y co-dopaje para mejorar la actividad fotocatalítica en el tratamiento de aguas residuales. Además, de transmitir evaluaciones exhaustivas y fundamentales de la actividad fotocatalítica para la eliminación de colorantes orgánicos y compuestos fenólicos de las aguas residuales textiles.

Recientemente, se ha estudiado la incorporación de diversos iones en el TiO_2 , tanto

metálicos [8], [38]–[40] como no metálicos [41]–[43] con el fin de aumentar la actividad foto catalítica en la oxidación de compuestos orgánicos o reducción de compuestos contaminantes. Por otra parte, con la incorporación de iones en la estructura del TiO_2 se realiza con el ánimo generar un desplazamiento del GAP hacia la región del visible.

Algunos estudios relevantes sobre procesos foto catalíticos se mencionan a continuación: Qin et al., (2011) [43] describieron una nueva estrategia para la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol bajo irradiación de luz visible. Los recubrimientos de TiO_2 bifuncionalizados se componía por un área de película de TiO_2 sensibilizada con colorante y un área de película de TiO_2 no sensibilizada. Se estudiaron los efectos de los sustratos para película de TiO_2 , electrodo de Pt-II, FeSO_4 y O_2 . En función de lo anterior, cuando la película de TiO_2 bifuncionalizada se depositó en una hoja de vidrio ordinaria, la concentración y el COT de 4-CP disminuyeron un 88% y un 38%, respectivamente después de 5 h de irradiación a una concentración inicial de 20 mg/L, a pH 4 e intensidad de luz de $4,0 \text{ mW/cm}^2$ con aire burbujeante, en donde la concentración de 4-CP disminuyó sólo un 13% cuando se depositó una película de TiO_2 sobre un vidrio conductor FTO en las mismas condiciones.

De acuerdo con lo anterior, el electrodo de Pt-II empleado en este estudio ofreció una eficiencia de degradación comparable cuando se conectó con el electrodo de Pt-I mediante un cobre. En la que, la eficiencia de degradación podría mejorarse mediante la adición de FeSO_4 , que promovió el H_2O_2 para formar el radical $\text{OH}\cdot$. Asimismo, el oxígeno es crucial para la reacción de degradación. En donde, el dispositivo preparado fue comparablemente estable en el proceso de degradación después de cinco reciclados; de esta manera, el dispositivo funcionó sin problemas para la degradación de 4-CP bajo irradiación de luz visible sin fuente de alimentación externa. Este proceso es prometedor para la degradación de contaminantes orgánicos debido a su ahorro de energía, bajo costo y sostenibilidad [43].

Del mismo modo Qin et al., (2017) [16] investigaron el proceso de reducción fotocatalítica de cromo hexavalente sobre fotocatalizadores de TiO_2 modificados con Ti^{3+} . La adsorción selectiva de superficie de cromo hexavalente [$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ -Cr (VI)] y la desorción de cromo trivalente [Cr^{3+} - Cr (III)] se investigaron durante el proceso de reducción fotocatalítica. Los resultados del potencial Z presentaron que las cargas

positivas aumentadas debido a más defectos de Ti^{3+} en la superficie muestran una mejora significativa para la adsorción de Cr (VI). También encontraron que bajo la luz visible la longitud de onda de azul es la que mejor funciona para la reducción. En consecuencia, las cargas positivas superficiales controladas por los defectos de Ti^{3+} juegan un papel importante en la reducción fotocatalítica de Cr (VI).

Dicho de otro modo, Yao et al., (2010) [44] investigaron la reducción fotocatalítica de cromato de potasio mediante catalizadores de película de TiO_2/Zn . Los recubrimientos se prepararon mediante el método de oxidación electrolítica por plasma en una solución de H_2SO_4 con diferentes dosis de $ZnSO_4$. Se encontró que el catalizador de película de TiO_2/Zn contenía las fases de anatasa y rutilo, y los microporos con diferentes tamaños se distribuían uniformemente en la superficie de la película. Además, el $ZnSO_4$ aparentemente no influyó en las morfologías de la superficie, pero cambió la cantidad y el tamaño de grano promedio de la anatasa TiO_2 en los recubrimientos. En la prueba de reducción de cromo, la mayor tasa de eliminación de cromato de potasio se logró mediante el catalizador de concentración de 0,2 g/L de $ZnSO_4$ en disolución de 0,5 mol/L de H_2SO_4 . Finalmente, los análisis de espectro UV-vis y XPS demostraron que el Cr (VI) se redujo a Cr (III) existente en forma de $Cr(OH)_3$.

Por otro lado, Torres et al., (2017) [45] utilizaron la técnica de OEP sobre placas de titanio (Ti) para obtener recubrimientos cerámicos de TiO_2 para la reducción de Cr(VI). Utilizaron pulsos de voltaje de una fuente de alimentación conmutada (340 V) por 10 minutos a una frecuencia de 1000 Hz con variaciones de ciclo de trabajo al 10, 60 y 90% y los electrolitos fueron Na_3PO_4 y $NaOH$. Encontraron que el aumento del ciclo de trabajo produce un recubrimiento amorfo de TiO_2 en las láminas de Ti y el espesor aumenta. Como resultados lograron una reducción casi completa con el recubrimiento de TiO_2 hecho con un 10% de ciclo de trabajo expuesto a radiación UV. Así mismo, en los resultados de fotocatalisis lograron una reducción total del Cr (VI) en 50 minutos para una solución de 1 ppm y de 90 minutos para 10 ppm. Esta actividad fotocatalítica se midió siguiendo el método colorimétrico ASTM-3500-Cr B. Los fotocatalizadores de TiO_2 tienen la limitante de trabajar en el rango de absorción UV por lo que métodos de dopaje y co-dopaje se convirtieron en una alternativa para optimizar el funcionamiento de estos fotocatalizadores.

Cabe señalar que, Gordillo et al., (2019) [36] utilizaron la técnica de OEP para preparar recubrimientos fotocatalíticos de S-TiO₂ en láminas de Ti, esta incorporación de iones S fue posible a partir del electrolito compuesto de H₂SO₄ (0.1 M) y CH₄N₂S (52 y 79 mM) para modificar las características estructurales y ópticas del material. Usaron un proceso de OEP en 10 minutos, empleando pulsos de voltaje constante de 340 V con frecuencia de 1 kHz y ciclos de trabajo del 10% y de 30%. Según los resultados, los recubrimientos catalíticos tenían una estructura microporosa y contenían una mezcla nanocristalina de TiO₂ anatasa-rutilo, hasta 73,2% de rutilo y 26,8% de anatasa en las muestras cultivadas con un ciclo de trabajo del 30% y la concentración más baja de CH₄N₂S. Los recubrimientos de S-TiO₂ exhibieron una alta actividad fotocatalítica bajo radiación solar, 99.5% de Cr (VI) de eficiencia de eliminación en 120 minutos usando las muestras cultivadas con un ciclo de trabajo del 30%. Los recubrimientos tienen el potencial de una foto reducción heterogénea de luz solar efectiva del cromo hexavalente.

El cromo es uno de los metales pesados más peligrosos que causa contaminación ambiental en estos días [46]. El cromo presenta dos formas diferentes según su estado de oxidación: el cromo hexavalente (Cr (VI)), su forma más tóxica y suele ser utilizado en la industria la curtiembre y los recubrimientos metálicos; y el cromo trivalente (Cr (III)), la forma menos tóxica y es necesaria para el funcionamiento adecuado de los seres vivos [47]. El Cr (VI) ha sido categorizado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) como cancerígeno y la Organización Mundial de la Salud ha establecido un límite máximo de presencia de Cr (VI) en el agua potable de aproximadamente 0,05 mg/L [48].

Debido a lo mencionado anteriormente, la reducción de Cr (VI) es esencial, ya que es 1000 veces más tóxico y cancerígeno que su forma trivalente, y se dirige a los riñones, el sistema respiratorio, los ojos, el hígado y la piel a través de su propiedad de bioacumulación [49]. Una gran variedad de tratamientos como electro-oxidación, adsorción, ultrafiltración, intercambio iónico, precipitación química, se han utilizado para tratar Cr (VI) [50]. Sin embargo, debido a los costos e instrumentación para su implementación y producción de contaminantes secundarios, su uso ha sido limitado [51].

En relación a la idea, Fattah-Alhossein et. al [52], estudiaron los efectos de las composiciones de electrolitos en las características de descarga, macro y microestructuras, composiciones de fase y comportamientos de corrosión de los recubrimientos de PEO en la superficie del sustrato de Ti puro. Utilizaron cinco tipos de electrolitos basados en los compuestos de sal de sodio, incluidos aluminato, fosfato, silicato, aluminato-fosfato y aluminato-silicato. Se dieron cuenta de que los cambios en la composición química del electrolito condujeron a cambios en el voltaje de chispa, las características de las chispas (tamaño, intensidad y número) y el volumen de la emisión de gas durante el proceso de PEO. También concluyen que la estructura más uniforme y densa con menos porosidad se obtiene utilizando electrolito a base de aluminato-fosfato. Además, al emplear este electrolito se observa la menor densidad de corriente de corrosión.

Los recubrimientos de TiO_2 de lámina de Ti obtenidos por PEO se han utilizado para descomponer diferentes contaminantes en solución. Por ejemplo, Vasilyeva et. al. [53], muestran que los compuestos $FeOx$, SiO_2 , TiO_2/Ti preparados por PEO presentan una alta actividad fotocatalítica en la reacción de degradación del fenol. Además, el TiO_2 demostró ser un excelente material para la reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III) [54], [55]. Sin embargo, la degradación fotocatalítica del cromo (VI) con catalizador sintetizado PEO no ha recibido mucha atención. Dicho lo anterior, aunque diversos iones han sido estudiados variando las concentraciones para la reducción de Cr (VI), se ha prestado poca atención a la incorporación de iones utilizando electrolitos de bajo coste en los materiales obtenidos por el proceso OEP para la reducción de Cr (VI) proveniente de las aguas residuales de la industria del cromado.

Capítulo II

Marco Teórico

En este capítulo se describen los fundamentos teóricos necesarios para el desarrollo del trabajo, tales como la técnica OEP, el semiconductor TiO_2 como fotocatalizador, la fotocatalisis heterogénea y su uso en la reducción de cromo.

2.1. Técnicas de Sulfatación de TiO_2

En la literatura científica se han reportado estudios como el de Benito et. Al. (2013) [56], donde se hallan algunos métodos para la síntesis de $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ en el que se utilizó impregnación por humedad incipiente para sintetizar dióxido de titanio sulfatado a partir de H_2SO_4 1N el cual dió 3% wt y 7% wt en iones sulfato, y el TiO_2 lo obtuvieron utilizando como precursor tetracloruro de titanio por hidrólisis termal; la caracterización físicoquímica reveló una mezcla de las estructuras cristalinas anatasa, rutila y brookita en el dióxido de titanio, donde la anatasa se estabilizó en el dióxido de titanio sulfatado que coexistió con una cantidad pequeña de la fase brookita. De otro lado, otra investigación realizada por Pratika et. Al. (2021) [57], en la que se desarrolló una síntesis de SO_4/TiO_2 a partir de la suspensión de TiO_2 en H_2SO_4 (0,5; 0,8; 1,1; 1,4; 1,7 y 2 M) y utilizando síntesis hidrotermal, el material sintetizado fue utilizado como catalizador en la conversión de aceite de Jatrofa en biodiesel; de la caracterización estructural mediante XRD se observó que en los recubrimientos no se formó la fase rutilo y la sulfatación redujo la intensidad en difracción del TiO_2 , además, debido a la síntesis hidrotermal donde existe alta temperatura y presión, se produjo un decrecimiento en la cristalinidad del catalizador durante el procesos de síntesis.

Ahora bien, en la investigación de Ortiz-Islas et. Al (2004) [58] sintetizaron $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ mediante la gelificación de alcóxido de Ti con H_2SO_4 y con impregnación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con posterior calcinación, las muestras preparadas con H_2SO_4 mostraron mayor área superficial específica y en análisis por XRD se evidenciaron las fases anatasa (92%) y rutila (8%), mientras que con el sulfato de amonio solo se evidenció la fase anatasa.

Además, en el trabajo realizado por Meng et, Al. (2017) [59], sintetizaron $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ a partir de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ como precursor y disuelto en agua desionizada con relación de masas

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (1) : H_2O (10) bajo agitación magnética constante, posteriormente se adicionó $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hasta un valor cercano de pH a 8 en donde se precipitó $\text{Ti}(\text{OH})_4$ y en el que se encontraban adsorbidos NH_4^+ y SO_4^{2-} . Luego, se dejó envejecer la muestra durante 24 h, después se secó durante 12 h a 110°C en la cuales el $\text{Ti}(\text{OH})_4$ se transformó en $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ amorfo. Finalmente, el catalizador $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ se obtuvo luego de someter el $\text{NH}_4^+|\text{SO}_4^{2-} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a calcinamiento por 6 h a 500°C . Mediante análisis de XRD se encontró que, al aumentar la temperatura de calcinación, el TiO_2 se transformó de una fase amorfa a fase anatasa; de esta manera, al aumentar la cristalinidad, aumentaba la actividad catalítica.

Dentro de este orden de ideas, la Oxidación Electrolítica por Plasma (OEP) empleado por este tipo de estudios, constituye una técnica de gran aplicación industrial que permite la modificación superficial en sustratos metálicos y aleaciones, generando recubrimientos de tipo cerámico; principalmente sobre metales como el titanio, el aluminio y el magnesio entre otros [60]–[62]. Estos recubrimientos se caracterizan por ser de tipo poroso, además de garantizar la fijación y durabilidad. A continuación, se muestra la información ampliada sobre esta técnica.

2.2. Oxidación Electrolítica Por Plasma (OEP)

La técnica de OEP se deriva de la oxidación anódica tradicional, el proceso de oxidación electrolítica por plasma despierta un interés considerable en la academia como técnica de recubrimiento rentable, ecológica y altamente eficiente. El proceso de OEP se ha usado para formar recubrimientos cerámicos resistentes al desgaste y a la corrosión con una excelente adhesión a los sustratos en las superficies de Al, Mg, Ti y sus aleaciones [63]. Además de esto, mediante OEP se puede realizar la incorporación de constituyentes adicionales en estos recubrimientos, mediante el control de la composición química del electrolito o la introducción de partículas finas suspendidas en él [64]. Los recubrimientos producidos sobre Ti se utilizan principalmente para mejorar la resistencia al desgaste de los componentes. Sin embargo, el uso de OEP para producir superficies catalíticas en Ti se está convirtiendo en tendencia. El proceso implica una configuración similar a la del anodizado convencional, pero se aplican voltajes más altos ($\sim 250\text{--}750\text{ V}$), comúnmente en condiciones de CA, lo que da como resultado una ruptura dieléctrica

local repetida de la capa de óxido en crecimiento [60].

Estos promueven la oxidación progresiva del metal del sustrato, creando una red de porosidad interconectada dentro del recubrimiento de óxido. La capa de óxido es duradera y se adhiere fuertemente al sustrato. Las características, combinadas con el potencial para controlar la morfología y la composición química, hacen del OEP un método potencialmente atractivo para crear estructuras fotocatalíticas [65]. En donde, se han propuesto dos modelos para el inicio de la descarga en un proceso de OEP: ruptura dieléctrica de la película de óxido y descarga de gases en microporos, que lleva a la ruptura dieléctrica de la capa de barrera.

Generalmente, durante el recubrimiento de OEP de titanio y aleaciones de titanio al comienzo de la etapa de descarga, las descargas son pequeñas y tienen tiempos de vida cortos. A medida que continúa el proceso, las descargas se transforman en otras más grandes que duran más. Por lo que, las descargas pueden volverse gradualmente aún más grandes e intensas. En donde, la intensidad y duración de las descargas afectan la porosidad, la profundidad de los poros y la compacidad de la película de óxido que, a su vez, afecta la resistencia a la corrosión [66]. En la Figura 1 se muestra el aspecto de microdescarga en varias etapas del proceso OEP.

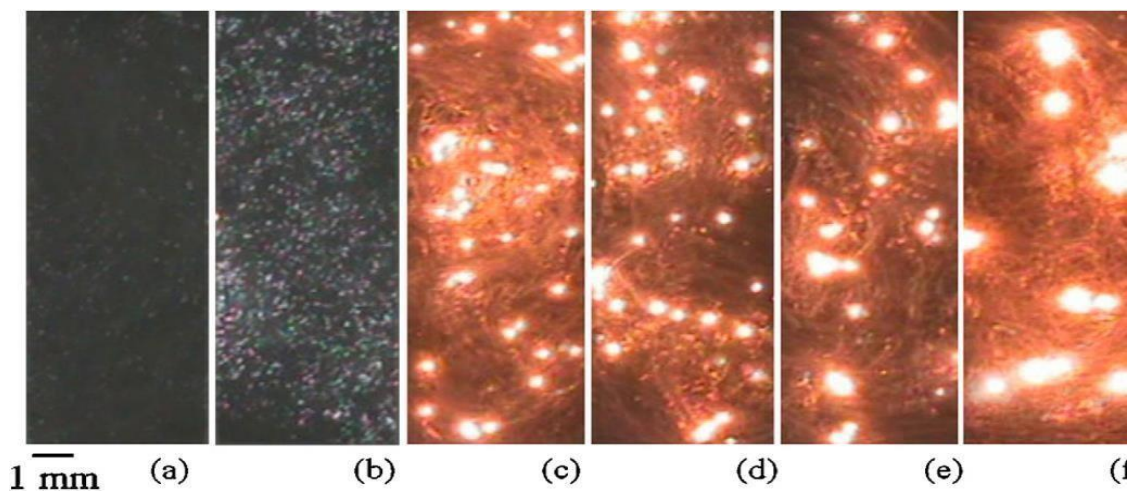


Figura 1. Aspecto de microdescargas en varias etapas del proceso OEP: (a) 15 s; (b) 30 s; (c) 150 s; (d) 300 s; (e) 600 s; (f) 1200 s.

Tomado de [66].

La técnica de OEP al desarrollarse en un entorno líquido aplica diversos potenciales eléctricos entre el material o pieza de trabajo y un contraelectrodo, lo que genera diversos

procesos en el ánodo y cátodo. En el cátodo se produce liberación de hidrógeno gaseoso $H_2 \uparrow$, la reducción del metal $Me^{n+} \rightarrow Me^0$ y los cationes presentes en el electrolito son atraídos hacia este. En el ánodo se produce oxígeno gaseoso $O_2 \uparrow$, la oxidación del metal $Me^0 \rightarrow Me^{n+}$ y la formación de óxidos metálicos con incorporaciones del electrolito $Me^{n+} + O^{2-} \rightarrow MeO$ [67]. Tal como se muestra en la Figura 2 sobre la fenomenología del proceso.

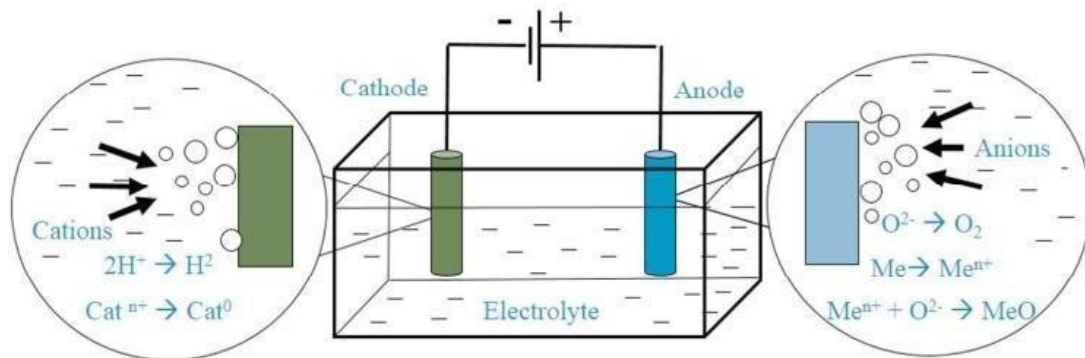


Figura 2. Fenomenología presente durante el tratamiento por OEP.
Tomado de [68].

2.3. Recubrimientos de TiO_2

El dióxido de titanio (TiO_2) atrae la atención de los investigadores gracias a la gran cantidad de propiedades físicas y químicas que posee, lo que hace adecuado para diversas aplicaciones. En el que, el óxido natural de titanio con fórmula química TiO_2 se ha empleado en una amplia gama de la industria, que abarcan desde la fabricación de pintura hasta protectores solares y colorantes para alimentos [66]. De manera, que el TiO_2 posee alta resistencia a la corrosión y estabilidad química, así como un alto índice de refracción que lo hace útil para recubrimientos antirreflejantes en dispositivos ópticos y se usa como pigmento en pinturas, protectores solares, ungüentos y pasta de dientes [69].

Recientemente, las películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) se han convertido en uno de los materiales de óxido más prometedores debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y fotoelectroquímicas [70]. En la que, sus excelentes propiedades fotocatalíticas además de fácil fabricación, estabilidad química, biocompatibilidad e inocuidad ambiental, han posicionado al TiO_2 como uno de los fotocatalizadores más utilizados en la degradación de contaminantes en medio acuoso. El TiO_2 bajo la iluminación de luz con energía mayor que su banda prohibida (3 - 3.2 eV) crea pares de

electrones/huecos portadores de carga (e^-/e^+) que son capaces de llevar a cabo reacciones redox [71].

2.4. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son fundamentales en el tratamiento del agua. Esto gracias a la generación de especies altamente activas, como radicales hidroxilos (OH^\bullet), radicales sulfato (SO_4^-) y radicales anión superóxido (O_2^-), para mineralizar contaminantes orgánicos en dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y pequeños compuestos inorgánicos. En general, existen muchos procesos de oxidación avanzada, incluida la oxidación con ozono, la oxidación Fenton, la oxidación similar a Fenton, la oxidación fotoquímica y la oxidación electroquímica, que se utilizan para degradar los contaminantes orgánicos de las aguas residuales mediante oxidantes fuertes (ozono, peróxido de hidrógeno, etc.) [18].

Los radicales libres actúan principalmente sobre la materia orgánica de tres formas: adición electrofílica, deshidrogenación y transferencia de electrones. La reacción de adición electrofílica se refiere a la formación de radicales libres orgánicos a través de una reacción en cadena de radicales libres después de la adición de electrones. En la que, la reacción se divide en dos partes, que son el ataque de los radicales libres a los dobles enlaces para formar carbocationes y la combinación con intermedios de carbocationes para formar productos de adición. El proceso de deshidrogenación es la ruptura de los enlaces carbono-hidrógeno en las materias orgánicas, y los radicales libres pueden capturar átomos de hidrógeno para lograr el propósito de la degradación. Las materias orgánicas también pueden degradarse por reacciones redox a través de la transferencia de electrones entre los radicales libres y las moléculas. Con alta eficiencia de degradación, calidad de agua efluente estable y no afectado por la calidad del agua afluente, los AOP demostraron potencial como una tecnología ideal de tratamiento de lixiviados de vertederos [72].

2.5. Fotocatálisis

La fotocatálisis es una forma de transformar la energía solar en productos químicos de valor agregado y eliminar los contaminantes ambientales [73]. El uso de la luz visible como reactivo en combinación con catalizadores surge como un campo llamativo para desarrollar transformaciones químicas eficientes y selectivas. Las reacciones fotoquímicas que se llevaban a cabo con anterioridad requerían equipos especiales seguidos de reacciones no selectivas, que son difíciles de predecir y controlar, debido a que debían emplear luz ultravioleta para excitar sustratos o reactivos. Esto ha cambiado con el desarrollo de fotocatalizadores (PC) que pueden activarse con fotones de baja energía, allanando el camino para la síntesis química sostenible, impulsada por un reactivo no peligroso y respetuoso con el medio ambiente: la luz visible [74].

2.5.1. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea (FH) es uno de los tratamientos de oxidación avanzada (TOA) que pueden degradar los compuestos tóxicos disueltos en el agua. La FH es un proceso catalítico heterogéneo inducido por la luz mediante el cual las moléculas orgánicas se oxidan en la superficie del catalizador. La fotocatálisis implica la absorción de luz, cuya longitud de onda es adecuada para excitar un semiconductor de banda ancha, generando un par electrón-hueco; este fenómeno tiene lugar en la escala de tiempo de 0,1 ps [75]

La fotocatálisis heterogénea ha atraído la atención de la comunidad científica en los últimos años por su capacidad de oxidación/reducción de una gran variedad de contaminantes y su bajo consumo energético [31] La fotocatálisis heterogénea utiliza materiales semiconductores como fotocatalizador, siendo el TiO_2 el más utilizado debido a su estabilidad química y a su elevada actividad fotocatalítica [76].

En donde, el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido ampliamente estudiado tanto experimental como teóricamente; debido a su amplia gama de aplicaciones, ya que se utiliza como pigmento [77], fotocatalizador, material fotovoltaico, sensor de gases, y como material biocompatible para implantes dentales y ortopédicos [78]. Además, de que las reacciones fotocatalíticas heterogéneas tienen muchas ventajas, como el uso de la luz solar, que es un recurso sostenible, una velocidad de reacción rápida y un bajo consumo de energía de oxidación fotocatalítica heterogénea; condiciones de reacción más suaves que las de la

catálisis térmica tradicional, en comparación con las tecnologías de tratamiento convencionales (que incluyen adsorción, separación por membrana, sedimentación química y bioprocesos). Por lo tanto, la aplicación de energía solar para eliminar varios contaminantes ambientales es de gran importancia desde la perspectiva de la conservación de energía y la remediación ambiental [79].

2.6. Cromo

El cromo es uno de los metales pesados con efectos nocivos sobre el medio ambiente y el ser humano, este contaminante se introduce en el agua natural con la descarga de aguas residuales industriales. Se aplica para el cromado, la pigmentación, la conservación de la madera, la industria del cuero, el procesamiento de metales, las plantas de energía nuclear, la industria textil, etc. Como resultado, estos procesos industriales producen grandes cantidades de aguas residuales que contienen cromo [80].

Dentro de las formas más comunes de cromo en soluciones acuosas se halla el cromo trivalente Cr (III) y el cromo hexavalente Cr (VI). En donde, el cromo hexavalente es la forma más tóxica y difícil de degradar en el entorno natural [81]. Por lo tanto, el cromo hexavalente vertido en el agua fluiría hacia las plantas acuáticas y los sistemas de animales acuáticos, lo que podría generar efectos tóxicos potenciales en el cuerpo humano, en el que los compuestos de Cr (VI) son nocivos para los humanos, los animales, las bacterias y las plantas [82].

En tanto, a los problemas o afectaciones a la salud y bienestar de las personas a causa de la exposición a este tipo de contaminantes se observan múltiples problemas que van desde el daño hepático, las irritaciones y úlceras en el estómago, hasta afectaciones graves en la piel que pueden desencadenar el cáncer; los cuales son algunos de los efectos más importantes de la exposición aguda al Cr (VI) [81].

Además, que su inhalación también provoca intoxicación aguda, picazón, lesiones en las fosas nasales y cáncer; de manera que su exposición constante también causa daños en el ADN, deterioro del sistema inmunológico; al igual que el contacto con la piel produce alergias, hinchazón de la piel, entre otras afectaciones [83]. Dado a lo anterior, para evitar el efecto negativo del Cr (VI) sobre la calidad del agua potable y la salud pública, su concentración, se debe alcanzar niveles aceptables antes de su vertido al medio ambiente,

de allí a la pertinencia de este tipo de investigaciones que busca mitigar y reducir la exposición de contaminantes que causan gran impacto sobre la salud de las personas.

Ante este panorama, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) han establecido el cromo total permitido en el agua potable en 100 $\mu\text{g/L}$ y la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido 50 $\mu\text{g/L}$ como el Cr (VI) máximo permitido en el agua potable. Generando, que varios métodos surjan para el tratamiento de las aguas residuales, incluidos la precipitación química, el intercambio iónico, la separación por membrana, la ósmosis inversa, la electrodiálisis, la adsorción y los procesos fotocatalíticos para eliminar los metales pesados [50], [80], [84].

Por lo que, en los últimos años se ha prestado una atención considerable al uso de procesos fotocatalíticos para el tratamiento de suspensiones acuosas que contienen semiconductores utilizando energía solar y UV [79]. En el que, este proceso como método eficiente, económico y amigable con el medio ambiente tiene un alto potencial para la descomposición de compuestos orgánicos y la reducción fotocatalítica de iones de metales pesados. como la reducción de Cr (VI) a Cr (III) [85].

Capítulo III

Metodología

En este capítulo se describen los métodos y técnicas experimentales para la síntesis, caracterización y evaluación de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. El trabajo investigativo se orienta como una investigación aplicada a la tecnología; pues en ella se utilizó el conocimiento puro que se tiene sobre modificación superficial de materiales, para estudiar una manera posiblemente de volver más eficiente un material, con el cual se realizaron procesos de tratamientos de aguas residuales. Su enfoque es cuantitativo, dado a que conlleva a estudiar el efecto de la variación del ciclo útil de trabajo durante el proceso de síntesis para la cuantificación en la reducción de Cr (VI) presente en aguas residuales de la industria del cromado.

3.1 Síntesis de Recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

- Para el proceso de OEP se emplearon láminas de titanio con pureza 99 % (ASME SB 265 de grado 2) con dimensiones de 20x20x1 mm, las muestras fueron pulidas empleando sucesivamente papeles abrasivos desde 360 hasta 1500 granos de SiC; luego se desengrasó los sustratos empleando ultrasonido (BRANSON 1510) en agua destilada durante 30 min. En tanto, al criterio empleado para la calificación del pulido mecánico como exitoso fue basado en la investigación realizada por Torres-Ceron et. al. (2019) [86].
- Para el proceso de OEP se utilizó una fuente conmutada de alimentación de 362 V y una corriente máxima de salida de 15 A, con una frecuencia de 2000 Hz y variaciones del ciclo útil realizadas de 2% ($t_{\text{on}}=10 \mu\text{s}$ y $t_{\text{off}}=490 \mu\text{s}$), 10% ($t_{\text{on}}=50 \mu\text{s}$ y $t_{\text{off}}=450 \mu\text{s}$), 30% ($t_{\text{on}}=150 \mu\text{s}$ y $t_{\text{off}}=350 \mu\text{s}$) y 50% ($t_{\text{on}}=250 \mu\text{s}$ y $t_{\text{off}}=250 \mu\text{s}$), y el proceso fue llevado a cabo durante 7 minutos a temperatura y presión ambiente. Se dispusieron las láminas de titanio como electrodo de trabajo, y como contraelectrodo un vaso de acero quirúrgico que contiene el electrolito; este se colocó dentro de un medio de refrigeración con agua. La solución electrolítica fue H_2SO_4 al 0,1 M en un volumen de 400 mL (capacidad del vaso de acero quirúrgico).

3.2. Caracterización de Recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

- Los recubrimientos de TiO_2 fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X utilizando un equipo Bruker Advance D8 del Laboratorio de Física del Plasma, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales (ver Figura 3). El equipo fue operado a 40 kV y 40 mA y equipado con una fuente de rayos X de Cu y las mediciones fueron realizadas en un rango de 20° a 70° .



Figura 3. Equipo XRD Bruker Advance D8.
Tomado de [87].

- Los espectros Raman se midieron mediante un sistema LabRAM HR Evolution Horiba del Laboratorio de Biomateriales, perteneciente a la Universidad Nacional de Colombia – Medellín (ver Figura 4), equipado con un láser de 532 nm y una potencia de 3.20 mW para ciclos de trabajo de 2 % y 50 %.



Figura 4. Equipo Raman LabRAM HR Evolution Horiba.
Tomado de [88].

- El análisis de la topografía y rugosidad de los recubrimientos se llevó a cabo empleando un AFM Hitachi AFM5100N del Laboratorio de Física del Plasma de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales (ver Figura 5). Las mediciones se realizaron en modo contacto y

para ello se empleará un escáner con área de barrido máximo de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, con una sonda microlever de nitruro de silicio. Para el análisis de las micrografías se empleó el software libre *Gwyddion* versión 2.61.



Figura 5. Equipo AFM Hitachi AFM5100N.
Tomado de [89].

- La morfología de la superficie de los recubrimientos se obtuvo usando un microscopio electrónico de barrido SEM Carl Zeiss del LAMARX, Universidad Nacional de Córdoba Argentina (ver Figura 6). El SEM está equipado con un detector de electrones secundarios para el análisis morfológico y un detector de energía dispersiva de rayos X de silicio de modelo Oxford Instruments X-act para el análisis composicional.



Figura 6. Equipo FE-SEM Carl Zeiss.
Tomado de [90].

- Para el análisis químico de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, se utilizó un XPS marca Thermo Fisher Scientific modelo K-alpha+ del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FAMAF), Universidad Nacional de Córdoba – Argentina

(ver Figura 7).



Figura 7. Equipo XPS Thermo Fisher Scientific modelo K-alpha+.
Tomado de [91].

- Para la evaluación de la energía del ancho de banda prohibida se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu Uv-2600 (ver Figura 8), del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), Universidad Industrial de Santander (UIS) Colombia - Bucaramanga. Los espectros de reflectancia difusa UV-vis (DRS), se obtuvieron en un rango de longitud de onda de 250-1000 nm. Para el análisis de los espectros se realizó de acuerdo con la función de Kubelka-Munk y la relación de McLean. Graficando dicha relación en función de la energía del fotón ($h\nu$) se obtuvo el valor de la energía del ancho de banda prohibida.



Figura 8. Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu Uv-2600.
Tomado de [92].

3.3 Evaluación Fotocatalítica de la Reducción de Cr (VI) Proveniente de Agua Residual

- Inicialmente se realizó una curva de calibración del equipo para la cuantificación del Cr (VI), en donde se establecieron los límites mínimos cuantificables para la medición de rango de 0.0 – 2.2 mg/L, preparada a partir de lo establecido en el método 3500-Cr-B del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* a partir de $K_2Cr_2O_4$. [93]
- Para el seguimiento de la reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III) se empleó el procedimiento formulado en el “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (SM-3500 B-Cr) [93], este método emplea el 1,5-difenilcarbazida, reactivo que es selectivo para la complejación del Cr (VI) y de esta manera cuantificar el Cr (VI), el cual fue medido por espectrofotometría UV-VIS en 540 nm. Para la cuantificación de la reducción de Cr (VI) se empleó la Ecuación (1).

$$\% \text{ Reducción Cr (VI)} = \frac{Cr (VI)_i - Cr (VI)_f}{Cr (VI)_i} * 100 \quad (1)$$

donde: $Cr (VI)_i$: Concentración de Cr (VI) inicial, y

$Cr (VI)_f$: es la concentración de Cr (VI) final.

- Para las pruebas fotocatalíticas se empleó diluciones de agua residual de la industria del cromado (1 mg/L y 4 mg/L). Para cada ensayo se tomó 25 mL como volumen a tratar. El tiempo total de reacción fotocatalítica fue de 3 horas y se tomaron alícuotas cada hora para llevar un control del Cr (VI) presente en la muestra. Los fotocatalizadores obtenidos por OEP se ubicaron en el centro de un vaso de precipitado y luego fueron expuestos a la luz emitida por una lámpara UV con una longitud de onda de 254 nm (phillips).
- Seguidamente, se emplearon métodos fisicoquímicos para mejorar la foto reducción de Cr (VI) a Cr (III). En primer lugar, se empleó un método químico con la adición de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como donador de electrones para optimizar el proceso. En segundo lugar, un método físico para mejorar la conductividad de los electrones (conexión fotoelectrodo-contraelectrodo), es de aclarar que en este proceso no se induce un potencial como se hace usualmente en un proceso de fotoelectrocatalisis.

Capítulo IV

Resultados y Análisis

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ recabados por el proceso de OEP mediante variaciones de ciclo útil. De manera, que los hallazgos que se presentan a continuación muestran los datos obtenidos mediante XRD, en los cuales se observa la presencia de anatasa y rutilo en las diferentes muestras de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$; adicionalmente, se cuantificó las fases y se determinó el tamaño de dominio cristalino el cual converge a un valor cercano de 50 nm. En los resultados morfológicos mediante AFM se observó un aumento en la rugosidad como consecuencia del aumento del ciclo útil. Del mismo modo, mediante SEM se estableció los tamaños del poro y se apreció las regiones nodulares, calotas y los canales de descarga; estos últimos habían sido propuestos en trabajos previos [94].

De otro lado, en el análisis de los ambientes químicos mediante XPS se determinó la presencia de S en forma de ion SO_4^{2-} tanto en la superficie como el bulk del material; por lo que de acuerdo con las energías de enlace se puede suponer la incorporación del ión de SO_4^{2-} en la estructura del TiO_2 , sustituyendo a un átomo de Ti. Finalmente, en la evaluación para la reducción de Cr (VI) proveniente de la industria del cromado se logró porcentajes superiores al 90% a concentraciones inferiores a 4 ppm.

4.1. Síntesis y Caracterización de Recubrimientos

4.1.1. Formación de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

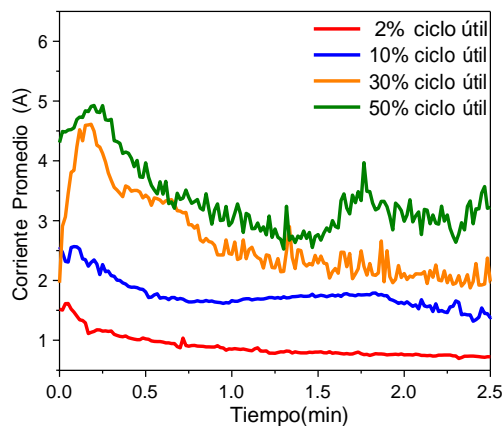
Durante el proceso de OEP se producen descargas localizadas de alta energía, capaces de generar reacciones químicas cercanas a la superficie del ánodo (electrolito) y el ánodo, de esta manera se genera la oxidación del Ti y la formación del TiO_2 , además de la incorporación de iones o partículas presentes en la disolución. Para ello se determinó los valores de tensión operacional y corriente promedio, en función del ciclo útil como se muestra en la Figura 9.a), donde se observa que los valores de corriente máxima promedio están entre 1,5 A y 5,0 A, medidos con un multímetro UNI-T UT890C.

Estos valores son los necesarios para generar la ruptura dieléctrica (formación de las primeras chispas) y una vez alcanzado este punto, el proceso requiere de una menor energía, pues se ha generado la capa de óxido sobre el sustrato [94], [95]. Adicional a ello, se determinó la potencia para cada ciclo útil como se observa en Figura 9.b), utilizando la Ecuación (2).

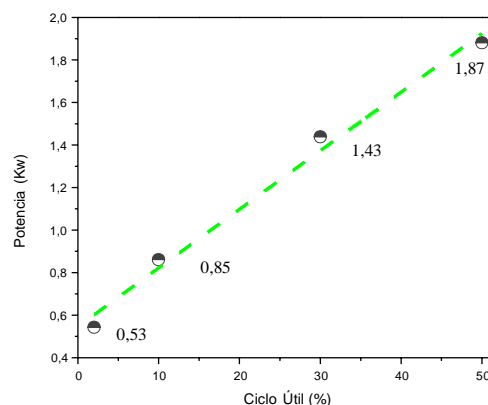
$$P(W) = V(V) * I(A) \quad (2)$$

Donde: P : potencia en Watts, V : tensión en Voltios y I : corriente en Amperios.

De los anteriores resultados y de acuerdo con lo reportado en la literatura [94], [95], se puede concluir que, a mayor ciclo útil de trabajo, se suministra mayor energía (potencia) al sistema de OEP. En donde, estas energías son fundamentales en la formación de fases, cambios de fases, incorporación de iones, cambios de morfología, rugosidad entre otros como se discutirá en los siguientes ítems.



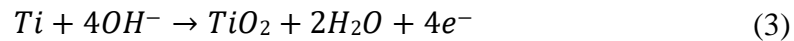
a)



b)

Figura 9. a) Datos de corriente promedio, b) datos de potencia proceso de OEP a diferentes ciclos útiles respectivamente.
Elaboración del autor (2022).

Como se mencionó anteriormente, en los procesos de OEP se generan pulsos de corta duración, los cuales producen descargas localizadas de alta energía sobre la superficie del Ti (ánodo) y en el electrolito presente (ánodo del lado del electrolito), lo que produce iones de Ti^{4+} y la disociación de la molécula de H_2O en iones de H_3O^+ y OH^- que se recombinan para la formación de O_2 . Estos iones y compuestos favorecen la formación de óxido de titanio como se observa en la siguiente reacción:

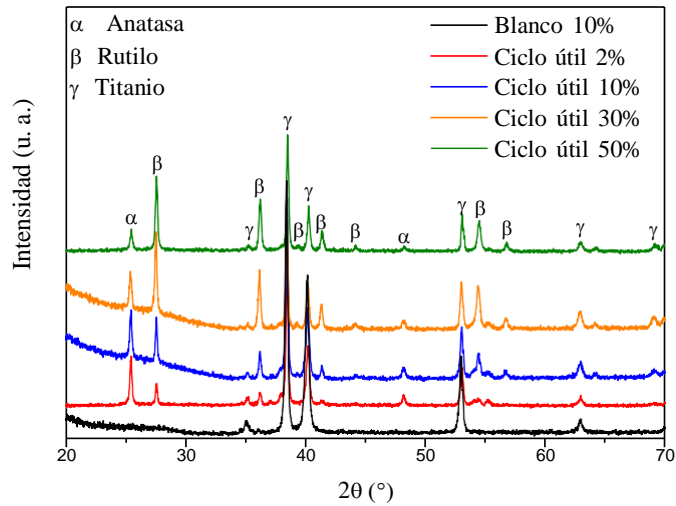


Adicionalmente, en la solución electrolítica se encuentran iones de HSO_4^- y SO_4^{2-} producto de la disociación del H_2SO_4 , estos aniones se comportan como bases donadores de electrones (base de Lewis) y el Ti^{4+} como un aceptor de electrones (ácido de Lewis), lo que favorecería la incorporación de iones de SO_4^{2-} en la estructura de TiO_2 . Estos resultados serán discutidos en el apartado de caracterización de ambientes químicos mediante XPS.

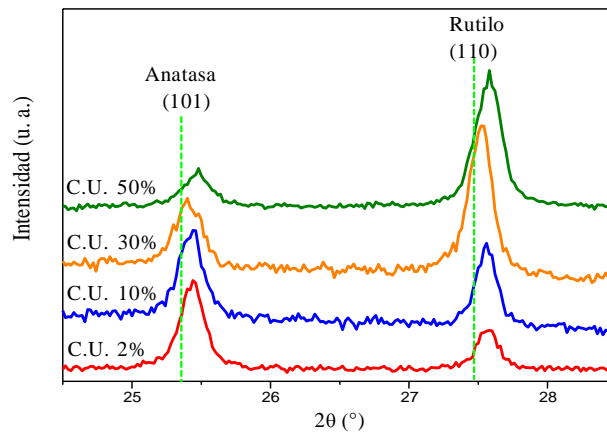
4.1.2. Caracterización Estructural por Difracción de Rayos X

En la Figura 10.a) se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras de TiO_2/SO_4^{2-} obtenidas por OEP mediante variaciones de ciclo útil entre 2% y 50%. Los resultados evidencian la combinación de titanio y de fases cristalinas de anatasa y rutilo. En donde, la fase anatasa mostró difracción a $\sim 25.4^\circ$ y $\sim 48.2^\circ$ asociados con los planos (101) y (200) respectivamente [94]; la fase rutilo difracción 2θ a ~ 27.5 , ~ 36.1 , ~ 41.3 , ~ 54.3 y ~ 56.7 asociados a los planos (110), (101), (111), (211) y (220) respectivamente; el titanio difracción 2θ a ~ 35.1 , ~ 38.4 , ~ 40.1 , ~ 62.8 y ~ 69.0 asociados a los planos (100), (002), (101), (110) y (103) respectivamente.

Por otro lado, en la Figura 10.b) se expone de forma ampliada los picos de difracción de anatasa (101) y rutilo (110). En la fase anatasa se observa una disminución en la intensidad y en la fase rutilo un incremento en la intensidad conforme aumenta el ciclo útil. Esto como consecuencia, de que a mayor ciclo útil se está entregando mayor cantidad de energía por unidad de tiempo. De manera, que en la muestra obtenida al 50% tanto en la fase anatasa como la fase rutilo, se observa un corrimiento a ángulos mayores, lo que indica un cambio en los parámetros de red.



a)



b)

Figura 10. a) Patrones de rayos X de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos por OEP a diferentes ciclos útil de trabajo, b) Patrones de rayos X entre 20 y 30 theta de alta resolución. Elaboración del autor (2022).

Con el fin de cuantificar las fases cristalinas de anatasa y rutilo, se comparó las intensidades relativas de los patrones de difracción con la base de datos del equipo, lo que indica la correlación de las intensidades. Asimismo, mediante las ecuaciones (4) y (5) de Spurr y Mayer [96], se realizó la cuantificación.

$$X_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{X_R}{X_A}} \quad (4)$$

$$X_R = 1 - X_A \quad (5)$$

Donde, X_A es la fracción de Anatasa en [%], X_R es la fracción de Rutilo en [%], X_A es la

intensidad relativa de la fase anatasa (25.43°) y X_R es la intensidad relativa de la fase rutilo (27.56°).

En la Tabla 1. se muestra las fracciones de anatasa y rutilo en función del ciclo útil. En el que, se evidencia un cambio de fase de anatasa a rutilo conforme incrementa el ciclo útil de trabajo; esto como consecuencia de que a mayor ciclo útil de trabajo el t_{on} es mayor, lo que origina una mayor energía al proceso y una mayor temperatura. De esta manera, la fase rutilo es más estable a mayores temperaturas que la anatasa.

Tabla 1. Fracciones de anatasa y rutilo de los recubrimientos de TiO_2/SO_4^{2-} obtenidos por OEP a diferentes ciclos útil de trabajo.

Fracción de fase	Ángulo (2θ)	Ciclo Útil (%)			
		2	10	30	50
XA	~ 25.43	63.62	45.25	24.43	16.98
XR	~ 27.56	36.38	54.75	75.57	83.02

Fuente. Elaboración del autor (2022).

Los análisis de los datos de difracción de rayos X de las muestras de TiO_2/SO_4^{2-} , se llevaron a cabo mediante el método de Williamson-Hall [97], en la que se aplica una función *Pseudo-Voigt1* para todos los picos de las fases anatasa y rutilo como se observa en la Figura 11.a).

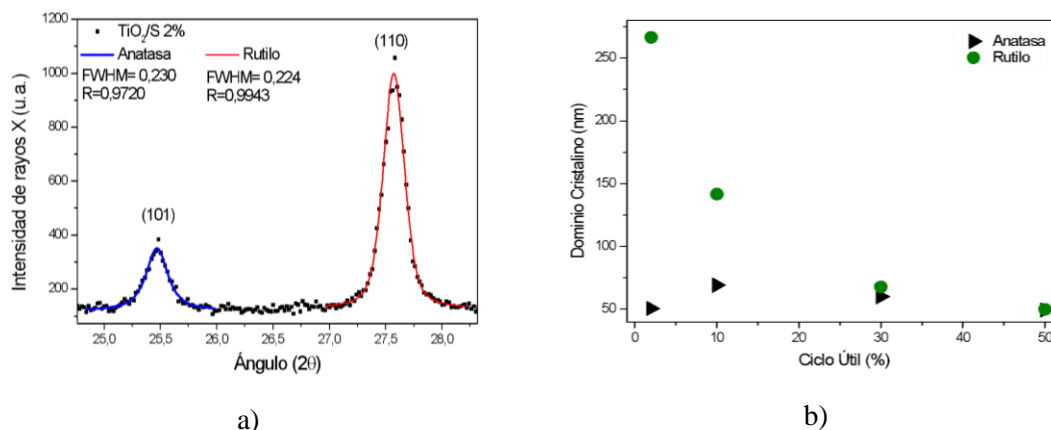


Figura 11. a) Patrón de rayos X de alta resolución ajustado a una función Pseudo-Voigt1 en los picos de anatasa (101) y rutilo (110) en muestra de TiO_2/SO_4^{2-} obtenida al 2% de ciclo útil, b) Tamaño del dominio cristalino de anatasa y rutilo en recubrimientos de TiO_2/SO_4^{2-} a diferentes ciclos útil.

Elaboración del autor (2022).

En la Tabla 2. se muestran las posiciones 2θ y la anchura a media altura (FWHM) β corregida en radianes, se relacionó el producto de la anchura por el coseno del ángulo vs el 4 Seno del ángulo para los picos de anatasa a $\sim 25.4^\circ$ y ~ 48.2 y rutilo $2\theta \sim 27.5$, ~ 36.1 y ~ 41.3 . Los picos $2\theta \sim 54.3$ y ~ 56.7 de rutilo de rutilo fueron descartados ya que, la muestra al 2% no presenta estos picos.

Tabla 2. Valores del FWHM en radianes para los recubrimientos de TiO_2/SO_4 obtenidos por OEP a diferentes ciclos útil.

Fase cristalina	Ángulo (2θ)	FWHM Corregido (Radianes)			
		2%	10%	30%	50%
Anatasa	25.4337	0.0035	0.0037	0.0041	0.0040
	48.1909	0.0044	0.0054	0.0060	0.0053
Rutilo	27.5649	0.0031	0.0030	0.0035	0.0039
	36.2036	0.0042	0.0037	0.0042	0.0043
	41.3481	0.0045	0.0042	0.0043	0.0046

Fuente. Elaboración del autor (2022).

En la Figura 11.b) se evidencia que el dominio cristalino de la anatasa permanece cercano a los 50 nm con la variación del ciclo útil. En el caso del rutilo se halla una disminución del dominio cristalino conforme aumenta el ciclo útil hasta llegar a valores cercanos de 50 nm. Este comportamiento (ver esquema Figura 12) se puede atribuir debido a que conforme aumenta el ciclo útil de trabajo, se genera un cambio de fase de anatasa a rutilo y en cuyo caso el tamaño de dominio cristalino no se estaría viendo afectado con el cambio de fase.

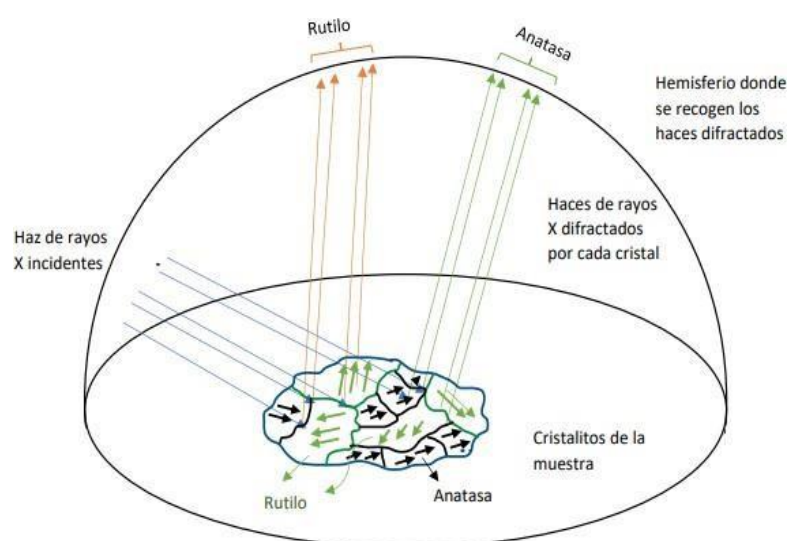


Figura 12. Esquema representativo del tamaño de dominio cristalino y esquema de XRD. Elaboración del autor (2022).

4.1.3. Caracterización Estructural por Raman

En la Figura 13 se observa la caracterización mediante espectroscopia Raman para las muestras obtenidas por OEP; en donde se evidencia la presencia del modo de alta frecuencia E_g característica de anatasa a 141 cm^{-1} tanto en la muestra de 2% como en la de 50% [98]. Adicionalmente, en la muestra de 2% se observan los modos vibracionales B_{1g} , A_{1g} y E_g a 393 , 516 y 636 cm^{-1} respectivamente (líneas verdes), que corresponden a la fase anatasa [98], [99].

En la muestra del 2% se evidencia un modo E_g de frecuencia más baja en 194 cm^{-1} (ver recuadro) que es característico de la fase anatasa; en donde, de acuerdo con la literatura, este hombro hace presencia en temperatura superiores a 400 °C [95], [97], lo que indica que la muestra obtenida al 2% durante el proceso de OEP ha alcanzado temperaturas locales superiores a 400 °C .

De otro lado, para la muestra del 50% el modo E_g de baja frecuencia desaparece y se observan modos vibracionales correspondientes a la fase rutilo, como consecuencia del aumento en la temperatura local superior a 700 °C durante el proceso de OEP producto del incremento del ciclo útil de trabajo [100]. En tanto, a los 234 cm^{-1} se aprecia el modo multifotónico (E_g , A_{1g} y B_{2g}), a 443 y 611 cm^{-1} respectivamente (líneas rojas). De lo anterior, se puede comprobar la coexistencia de las fases anatasa y rutilo corroborado por las técnicas de XRD y Raman.

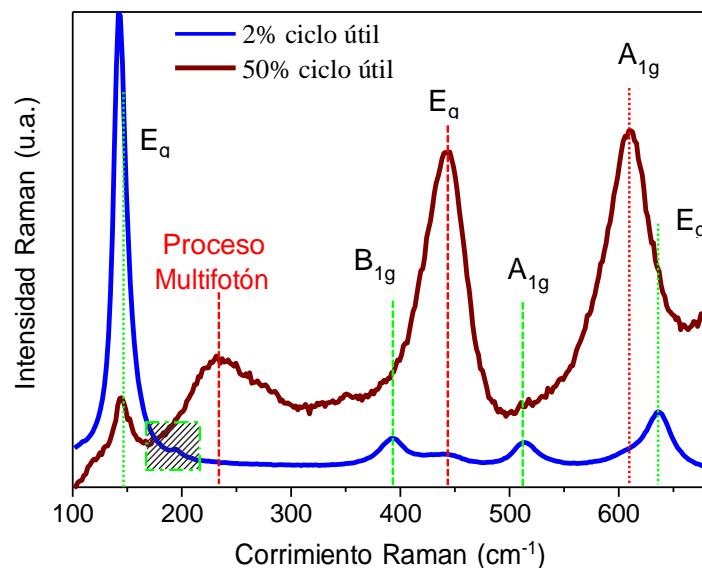


Figura 13. Espectros Raman de muestras de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidas por OEP a 2 y 50% de ciclos útil respectivamente. Elaboración del autor (2022).

4.1.4. Rugosidad y Morfología

4.1.4.1. Rugosidad (AFM)

Inicialmente para el análisis topográfico se realizaron medidas de AFM como se muestra en la Figura 14. (a - d). Asimismo, en esta figura se aprecia la formación de microcavidades de manera uniforme sobre la superficie del recubrimiento a diferentes ciclos útil.

A partir de las micrografías se realizó la cuantificación de la rugosidad mediante software especializado (ver la Figura 15. e) y se obtuvieron valores de 133.52 ± 23 nm para el 2%, de 173.32 ± 21 nm para el 10%, de 218.75 ± 22 nm para el 30% y de 266.34 ± 20 nm para el 50%. En el que, de acuerdo con la literatura el aumento en la rugosidad con el incremento del ciclo útil de trabajo se debe a que, a mayores ciclos útiles de trabajo, se generan mayores descargas producidas por los canales de descarga; que permiten la formación de zonas nodulares, debido al mayor tiempo de activación (t_{on}) [94].

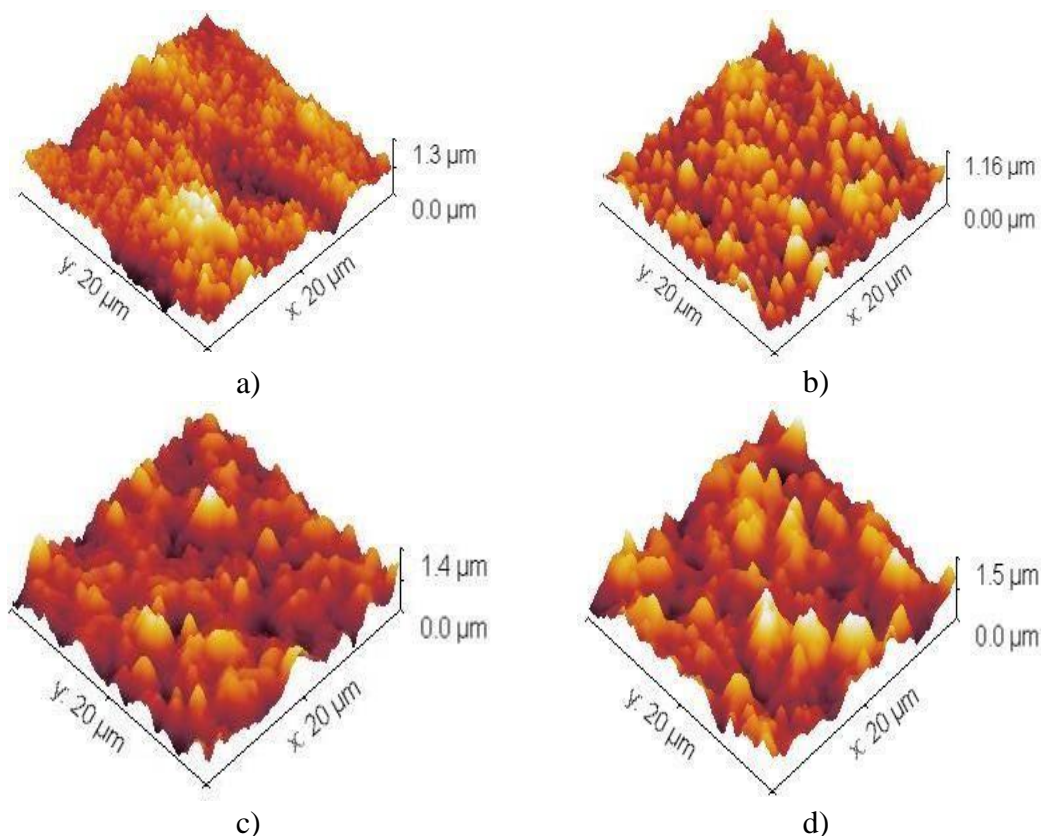


Figura 14. Micrografías AFM de $20 \times 20 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ para análisis de rugosidad en recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos OEP a diferentes ciclos útil, a) 2 %, b) 10 %, c) 30%, d) 50%.

Elaboración del autor (2022).

4.1.4.2. Morfología (SEM)

Para el análisis morfológico de los recubrimientos se realizaron medidas de SEM, como se observa en la Figura 15. En las micrografías se aprecia una formación de microcavidades sobre toda la superficie. Adicionalmente, se observan la formación de calotas (esferas) que son estructuras o huellas digitales de las descargas intensas individuales que penetran hasta la interfaz del recubrimiento [101], por otra parte, al 50% del ciclo útil denotan las regiones nodulares, que son ricas en solución electrolítica, como consecuencia el rápido enfriamiento durante el t_{off} [94].

Durante el proceso de OEP se generan canales de descarga que pueden aumentar con el ciclo útil de trabajo [94], debido al aumento en el tiempo de activación (t_{on}), para este caso se puede apreciar “camino” que convergen en poros lo que puede ser la posible formación de los canales de descarga (ver Figura 15 (a-d), flechas amarillas). Estos posibles canales de descarga presentan valores de ancho de $129.04 \pm 25,40$ nm, $183.71 \pm 14,30$ nm, $476.29 \pm 27,20$ nm y $491.18 \pm 22,53$ nm para el 2%, 10%, 30% y 50% de ciclo útil respectivamente.

Finalmente, la porosidad de los recubrimientos fue analizada en un área de $20 \mu\text{m}^2$, lo que evidencia un incremento en el tamaño del poro (ver Figura 15. e)) de 160 nm a 319 nm entre el 2% y 10%, a ciclos mayores el tamaño estabiliza hasta 375 ± 61 nm a 50%.

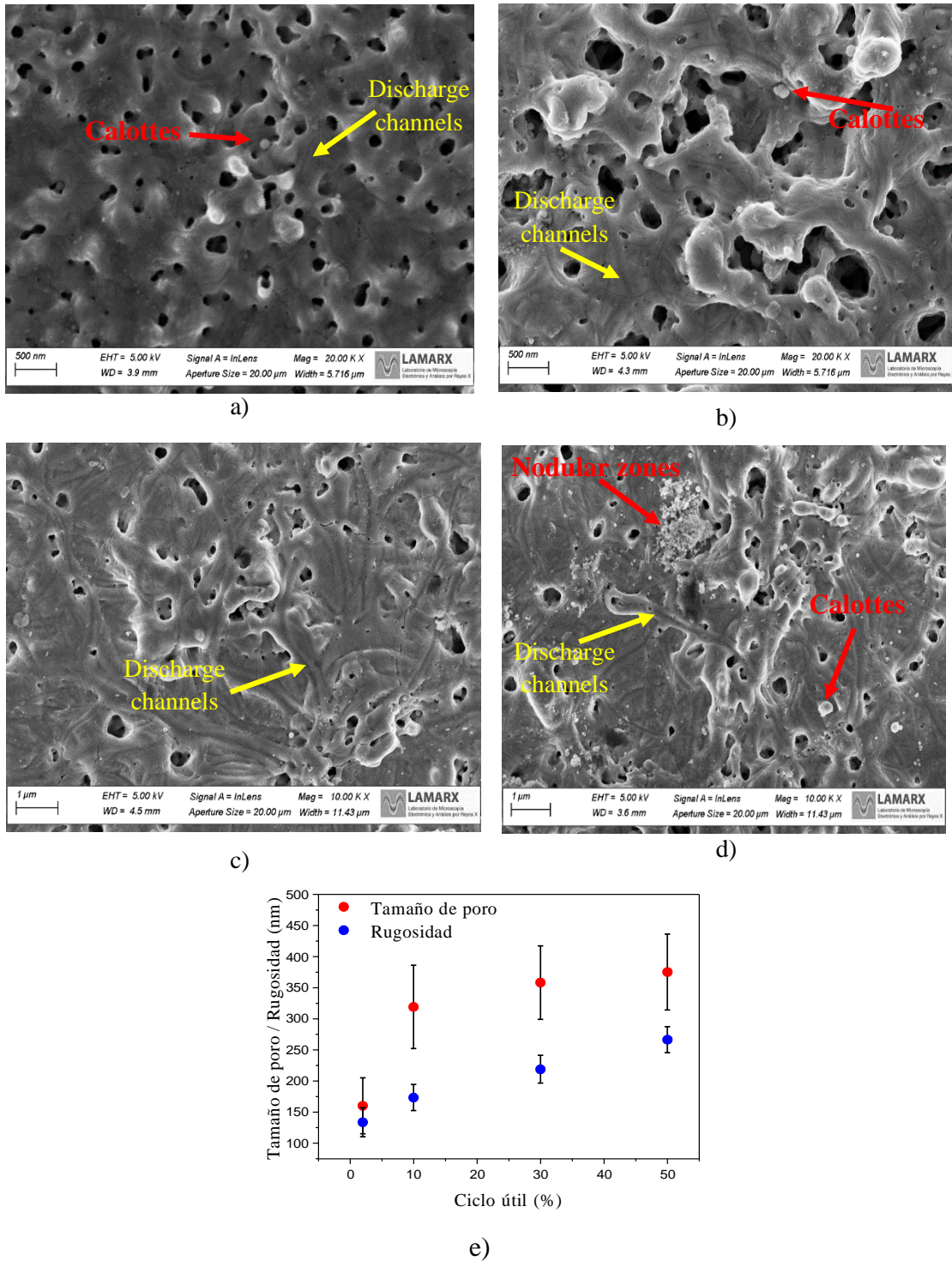


Figura 15. Morfología superficial de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos por OEP a diferentes ciclos útil. a) 2%, b) 10%, c) 30%, 50% y e) relación de la rugosidad (AFM) y tamaño de poro (SEM) en función del ciclo útil. Elaboración del autor (2022).

4.1.5. Composición Química y Ambientes Químicos

Para el análisis de los ambientes químicos de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos por PEO se realizaron medidas de XPS survey y de alta resolución para las muestras del 2% y 50% de ciclo útil. En primer lugar, se realizó espectros survey para la identificación de los picos principales de Ti, O, S y C entre 0 y 1350 eV (ver Figura 16. a)), una vez identificados los elementos de interés presentes en las muestras de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, se procedió al estudio del interior del recubrimiento (bulk), para lo cual se efectuó un decapado con iones de Ar^+ por 60 s.

Una vez identificados los elementos de interés, se procedió a la toma de espectros de alta resolución, en la Figura 16. b) se muestra el espectro del carbono (C 1s), el cual fue empleado para la calibración de todos los espectros tomando como referencia el C 1s a 284.8 eV. Posterior a la identificación del survey, se realizaron espectros de alta resolución para la determinación de los ambientes químicos del Ti (447 y 474 eV), O (524 y 544 eV), S (160 y 175 eV) y C 1s.

La señal del C 1s se empleó para la calibración de los espectros a 284,8 eV. En las Figuras 17. a) y 18. a) se muestran los espectros de alta resolución para el S tanto en la superficie ($t = 0$ s) como en el bulk ($t = 60$ s) para los recubrimientos de 2% y 50% de ciclo útil respectivamente, posterior al decapado con iones de Ar^+ , lo cual muestra que el S se ha incorporado tanto en la superficie como en el interior de material. Posteriormente, se analizó los átomos de Ti, O y S (Figuras: 17. b), c) y d) para 2% ciclo útil, y 18. b), c), d) para 50% ciclo útil). Para las deconvoluciones se empleó el software *Thermo Advantage* v5.9922 y las bandas fueron comparadas con base de datos de las NIST ((NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database) [102].

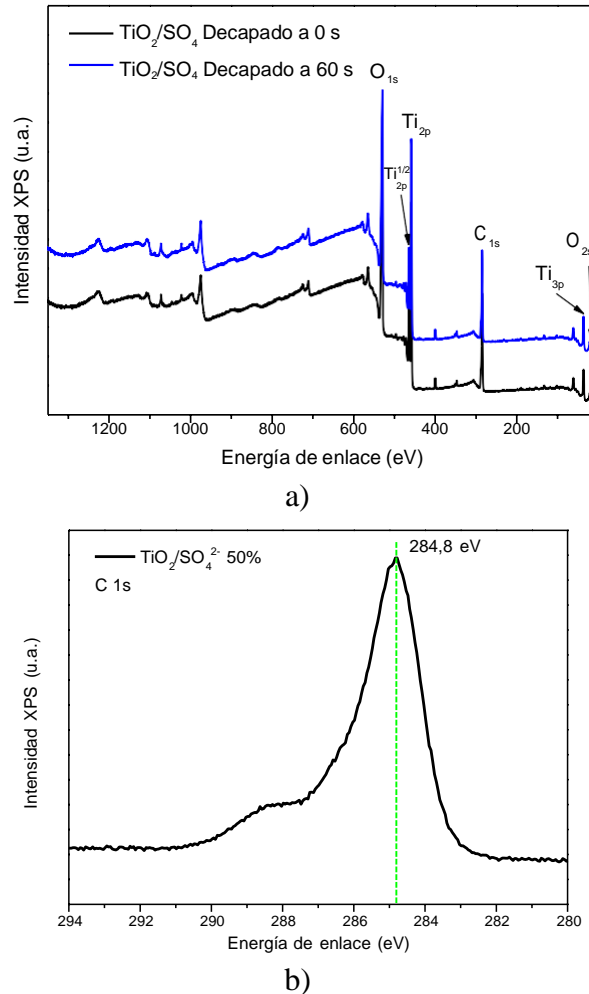


Figura 16. a) Espectros XPS survey de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos al 2% por OEP, en la superficie y bulk, b) Espectro XPS de alta resolución para C. Elaboración del autor (2022).

Con el fin de observar la presencia del S en la parte superficial y posterior al decapado por 60 s se analizaron las muestras y se observó la presencia de S lo que indica que el recubrimiento contiene S en el “bulk” como se observa en las Figuras (17. a) 2%) y (18. a) 50%). Seguidamente, en las Figuras (17. b) 2%) y (18. b) 50%) se evidencian los dobletes $\text{Ti } 2p^{3/2}$ y $\text{Ti } 2p^{1/2}$ con las siguientes energías de enlace: a energías de 458,1 eV y 463.98 eV se presenta una señal muy característica del TiO_2 [103], donde el titanio presenta una valencia de $\text{Ti}^{4+} 2p^{3/2}$ producto de la oxidación generada durante el proceso de plasma y finalmente, a 471.3 eV se observa un pico satélite de Ti.

De 457,6 eV y 463.4 eV correspondiente al Ti_2O_3 [103], [104]; a 458,7 eV y 464.7 eV que de acuerdo con la literatura corresponde a la señal de S-O-Ti, en este caso el titanio pose una carga de Ti^{4+} , el cual presenta un corrimiento hacia mayores energías de enlace

y así estaría desprotegido como consecuencia de los aniones de sulfato, ya que, los aniones de sulfato retiran densidad electrónica al ser átomos más electronegativos [105].

En las Figuras (17. c) 2%) y (18. c) 50%) se evidencian los ambientes químicos para la señal de O 1s, a 529,6 eV una señal para el O correspondiente al enlace de TiO₂, a 531,0 eV del enlace S-O-Ti [106]; adicionalmente, a 531,4 eV correspondiente al ambiente químico del enlace Ti₂O₃ [104]; a 532,4 eV el ambiente químico correspondiente al enlace S-O [106]. Para los espectros de S como se observa en las Figuras (17. d) 2%) y (18. d) 50%) d), se muestra un doblete de 2p^{1/2} a 169,4 eV y 2p^{3/2} a 168,2 eV [107].

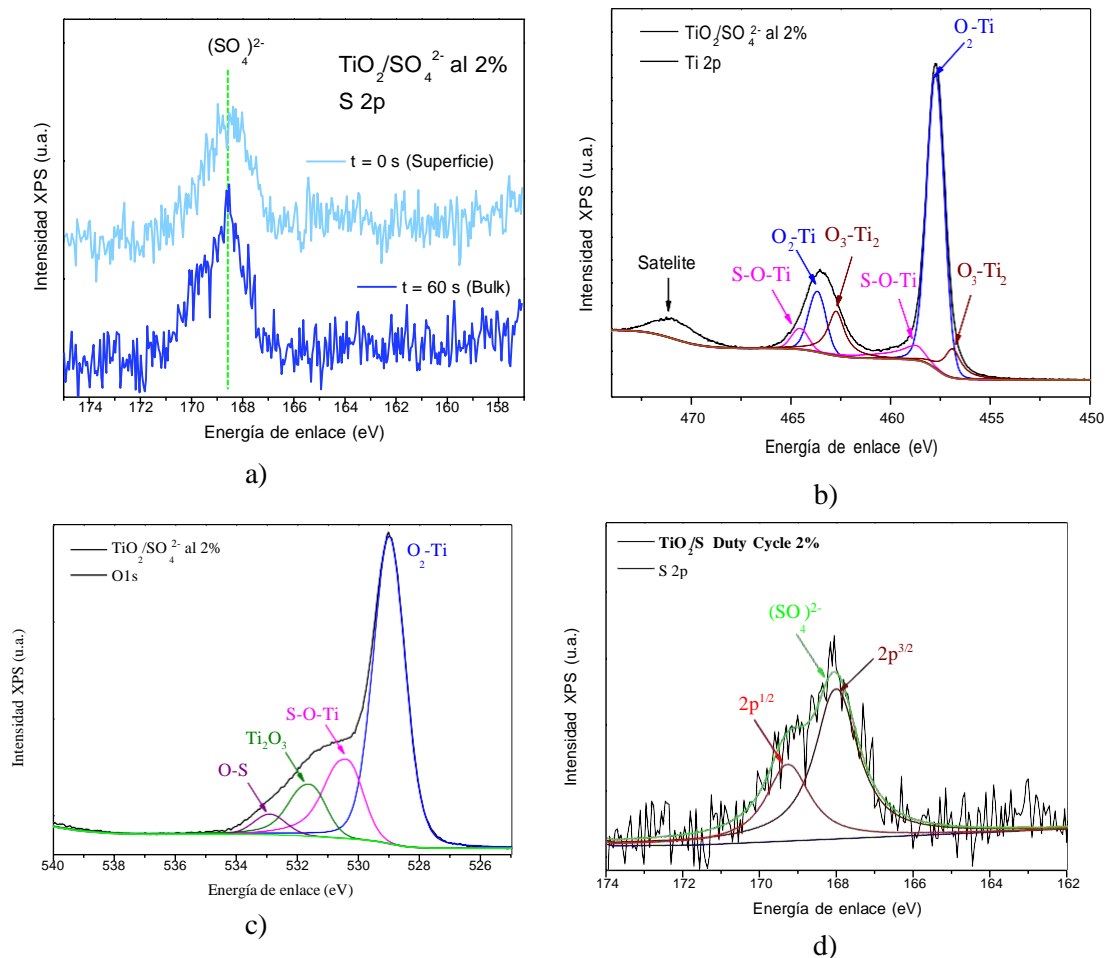


Figura 17. Espectros XPS de alta resolución de TiO₂/SO₄²⁻ obtenido al 2%. a) XPS de S superficial a t = 0 s y bulk a t = 60 s (decapado), b) deconvolución de Ti 2p, c) deconvolución de O 1s y d) deconvolución de S 2p.

Elaboración del autor (2022).

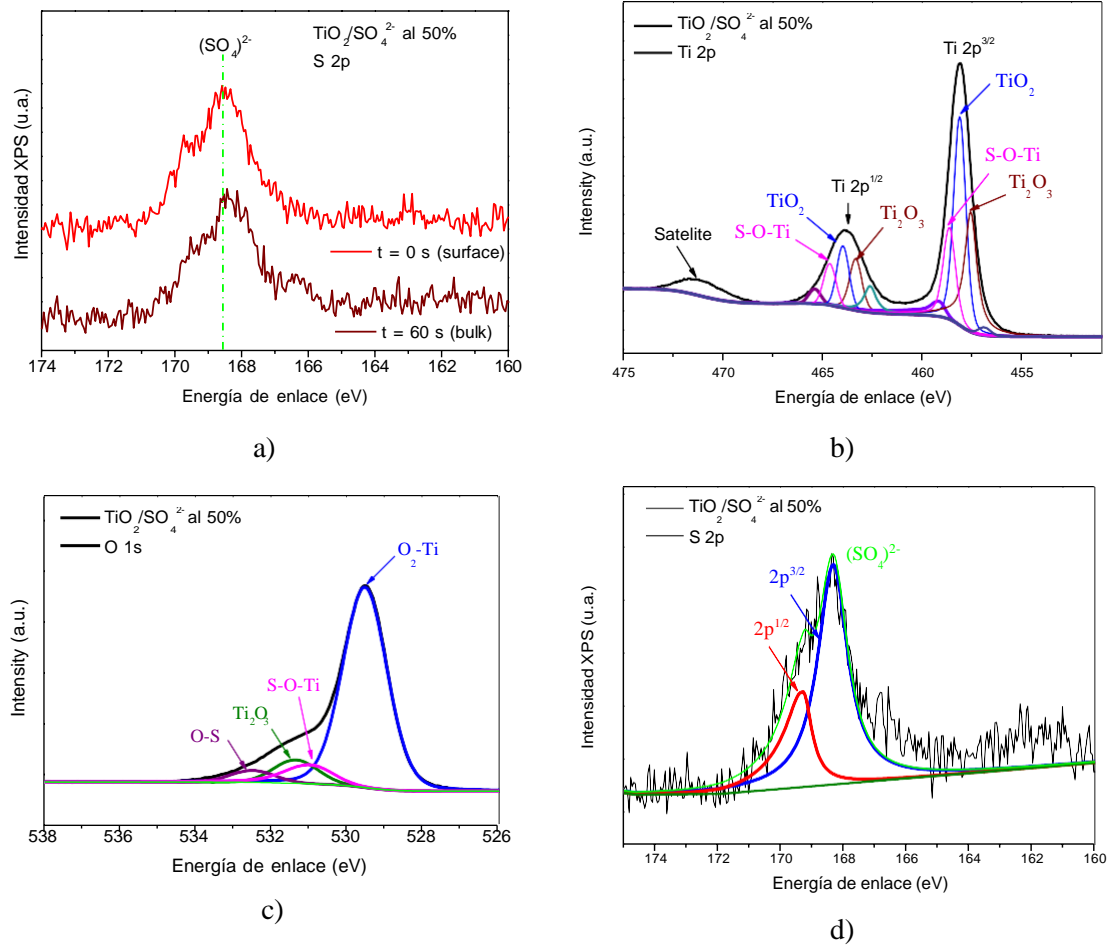


Figura 18. Espectros XPS de alta resolución de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenido al 50%. a) XPS de S superficial a $t = 0$ s y bulk a $t = 60$ s (decapado), b) deconvolución de Ti 2p, c) deconvolución de O 1s y d) deconvolución de S 2p.
Elaboración del autor (2022).

Para la formación de TiO_2 , se observó una diferencia de energías de enlace $\Delta(\text{O-Ti})$ entre los átomos de O y $\text{Ti } 2p^{3/2}$ aproximada de 71,5 eV, lo cual es acorde a lo reportado en la literatura [108] y en trabajos previos [109], para estos experimentos se realizó una calibración del espectro de C 1s a 284.6 eV. Por parte de las energías de enlace del S-O-Ti presentes en los espectros de alta resolución de O y Ti, se puede intuir la posible presencia del azufre en la red cristalina del TiO_2 , asumiendo la sustitución del átomo de S por el átomo de Ti como se muestra en la Figura 19. Posteriormente, se cuantifica la muestra de 2% la cual será empleada para trabajos futuros de correlación de resultados experimentales y teóricos (XPS y DFT) como se muestra en la Tabla 3.

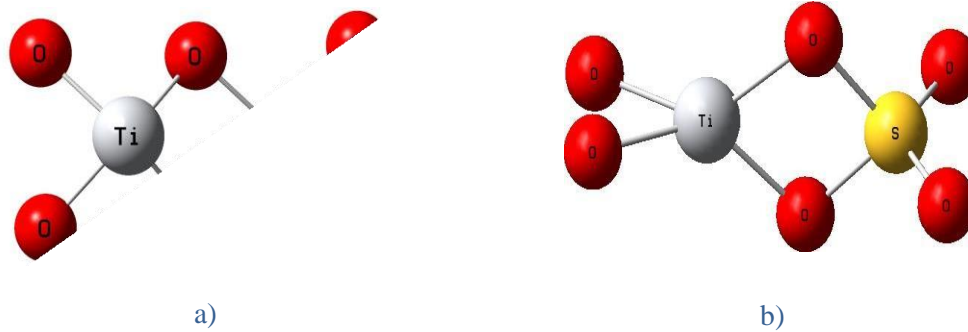


Figura 19. a) Diagrama representativo del dopaje del TiO_2 , a) TiO_2 y b) $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$
Elaboración del autor (2022).

Tabla 3. Cuantificación de recubrimiento de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ por XPS para muestra obtenida al 2%.

Elemento	Fórmula	% de átomos por celda
Ti	TiO_2	21,13
O	O_2Ti	77,34
S	SO_4^{2-}	1,51

Fuente: Elaboración del autor (2022).

4.1.6 Absorción de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

Para el análisis óptico de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenidos por OEP se procedió estimar la banda de absorción y en ancho de banda de energía prohibida mediante medidas de UV y la función de Kubelka-Munk (ver ecuación (6)):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (6)$$

En la Figura 20 se muestran los espectros de absorción Uv-Vis y su correspondiente Tauc-Plot. Se pudo observar que la muestra CU-50% absorbe en la región visible. Para ello se calcularon los band gap para todos los materiales con valores: 2,87, 2,96, 2,76 y 2,05 eV para CU-10%, CU-2%, CU-30% y CU-50%, respectivamente. Estos últimos resultados sugieren que el tratamiento con PEO no sólo influye en la composición superficial y en la rugosidad, sino también en las propiedades ópticas de los materiales obtenidos.

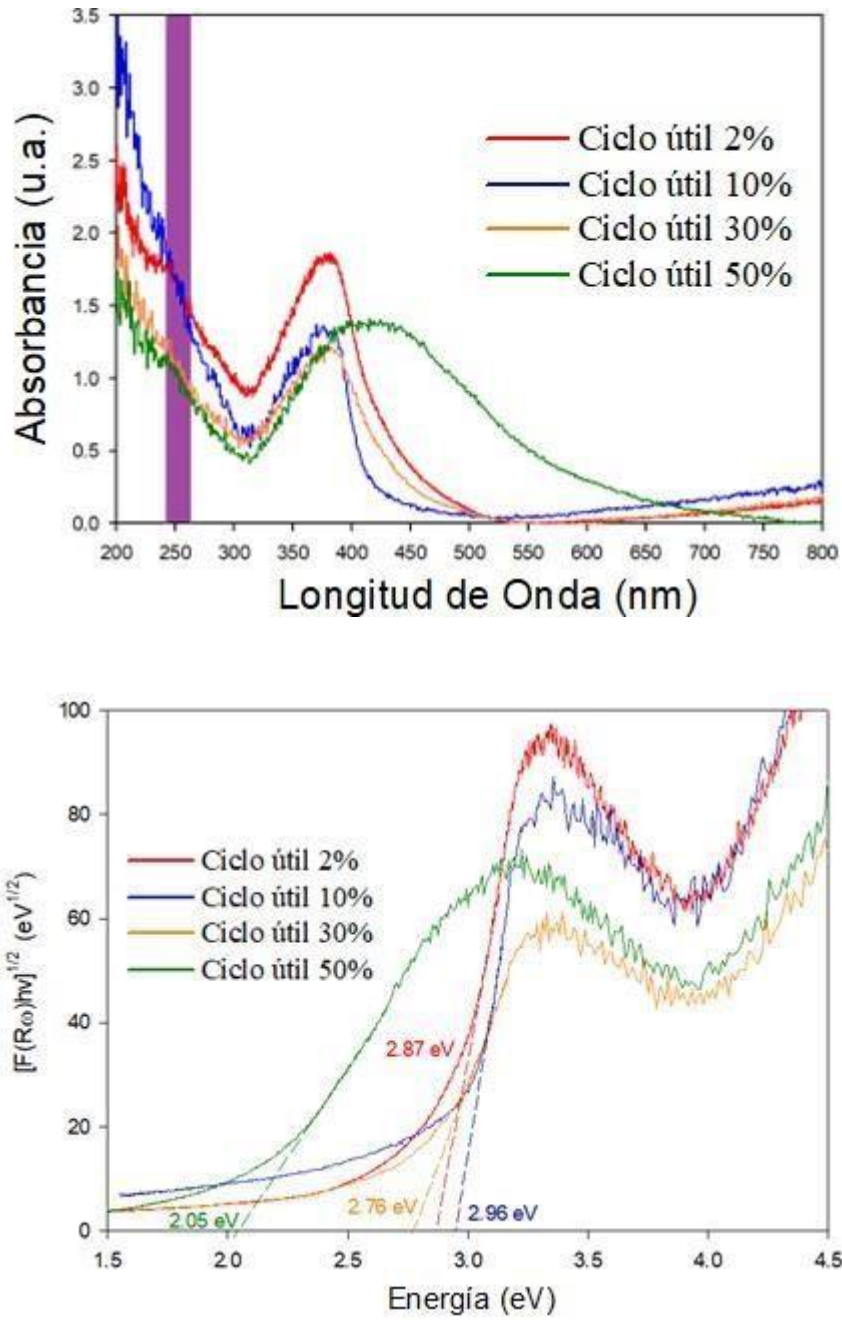


Figura 20. (Arriba) Espectros de absorbanca UV-Vis de todos los recubrimientos $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ y (Abajo) su correspondiente diagrama de Tauc para la determinación del band gap respectivo.
Elaboración del autor (2022).

4.2. Evaluación de los Recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ en la Reducción de Cr (VI) Presentes en Aguas Residuales

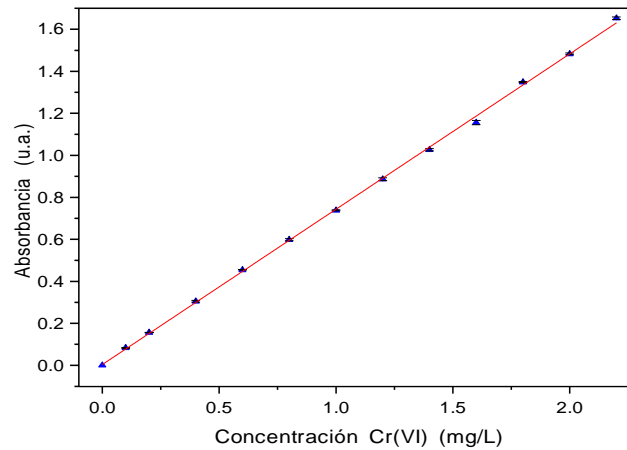
En este apartado se muestra la evaluación fotocatalítica de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ en la reducción de Cr (VI) a Cr (III) provenientes de la industria del cromado. Para ello se empleó el *Standard Methods 3500-Cr-B*, este método emplea el 1,5-difenilcarbazida, reactivo que es selectivo para la complejación del Cr (VI) y de esta manera cuantificar el Cr (VI). Finalmente, se muestra la evaluación de los recubrimientos en diferentes concentraciones de Cr (VI).

4.2.1. Curva de Calibración

Para el monitoreo en la cuantificación en la reducción de Cr (VI) a Cr (III) se realizó una curva de calibración colorimétrica a partir de lo establecido en el método *3500-Cr-B* del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Inicialmente, se preparó una solución stock de 500 mg/L de Cr (VI), para lo cual se pesó 141,4 mg de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y se aforó con agua destilada hasta completar un volumen de 100 mL. Esta solución se corresponde a una concentración de 1414 ppm de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, que, por cada mL, contiene 500 μg de Cr (VI). A partir de esta solución stock se preparó una solución estándar de Cr (VI) de 20 mg/L; para esto, se tomó 1 mL de la solución stock y se aforó en un volumen de 25 mL con agua destilada. De la solución patrón, se prepararon soluciones patrón con concentraciones de 0,0, 0,2, 0,4, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0 y 2,2 mg/L de Cr (VI) en volúmenes de aforo de 25 mL.

Por otra parte, se preparó una disolución de 1,5-difenilcarbazida, para este fin se pesó 250 mg y se aforó en 50 mL con acetona, obteniendo una concentración de 5000 ppm. Esta solución se almacenó en frasco de vidrio ámbar y se conservó a 4 °C. Para la medición de color, se ajustó el pH de cada solución patrón con H_3PO_4 hasta $\text{pH} \leq 2,0$. Se añadió 0,5 mL de la solución preparada de 1,5-difenilcarbazida, se agitó y se dejó reposar 5-10 minutos hasta coloración adecuada (violeta intenso).

Posteriormente se realizó la medida en equipo de espectrofotometría configurado a 540 nm. Las medidas fueron realizadas en espectrofotómetro Mapada V-1200. Cabe destacar que, para la medición de color, cada solución patrón se preparó 3 veces mediante pseudoréplica de la solución estándar. La curva de calibración obtenida se ilustra en la Figura 4.21:



$$y = (0.73951 \pm 0.00523)x + (0.00396 \pm 0.00652)$$

$$R^2 = 0.99945$$

Figura 21. Curva de calibración para la medición de Cr (VI), rango de 0.0 – 2.2 mg/L, preparada a partir de lo establecido en el método 3500-Cr-B del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Elaboración del autor (2022).

Además, se determinó el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ). En donde el límite de detección (LOD) se define como la cantidad más baja de analito en la muestra que puede detectarse. En tanto, al límite de cuantificación (LOQ) es definido como la cantidad más baja de analito en una muestra que se puede determinar cuantitativamente con precisión y exactitud adecuadas. Para esto, la determinación de LOD y el LOQ fueron calculados mediante las ecuaciones (7) y (8) respectivamente [110].

$$LOD = \frac{3.3\sigma}{s} \quad (7)$$

$$LOQ = \frac{10\sigma}{s} \quad (8)$$

Donde σ : Desviación estándar del intercepto de la regresión lineal; s : Pendiente de la curva de calibración.

De esta manera se obtuvo:

$$LOD = 0.029 \text{ mg/L Cr (VI)} \quad (9)$$

$$LOQ = 0.088 \text{ mg/L Cr (VI)} \quad (10)$$

4.2.2 Foto-reducción de Cr (VI) Mediante Recubrimientos de TiO₂/SO₄²⁻

Todos los experimentos para la reducción de Cr (VI) fueron realizados a pH = 2,0. La caracterización fisicoquímica de las aguas residuales como se muestra en la Tabla 4., a partir de las cuales se realizaron diluciones para las pruebas de reducción de Cr (VI). Para las concentraciones menores a 10 ppm y pH = 2,0 las principales especies en la solución son las de Cr₂O₇²⁻ y HCrO₄⁻ con concentraciones equimolares. Por lo tanto, en la reducción de Cr (VI) es necesario considerar ambas especies. Así mismo, de acuerdo con las semirreacciones involucradas durante la reducción de Cr (VI) a Cr (III) se corrobora la espontaneidad de la reacción en presencia de H⁺ y electrones en el medio (ver ecuaciones (11) y (12))

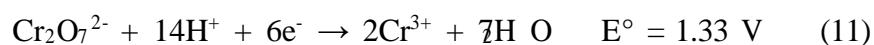


Tabla 4. Caracterización fisicoquímica del agua residual proveniente de la industria del cromado.

Parámetros fisicoquímicos	Unidades	Valor
Cromo hexavalente (Cr(VI))	mg/L	13,25
Cromo total (Cr T)	mg/L	13,63
Cromo trivalente (Cr(III))	mg/L	0,38
pH	Unidades de pH	5,89
Temperatura	°C	22,5
Conductividad eléctrica (C.E.)	μS/cm	90,65
Turbidez	NTU	5,6
Níquel (Ni)	mg/L	0,78
Carbono Orgánico Total (COT)	mg/L	1,03
Carbono Inorgánico (CI)	μg/mL	362,5
Carbono Total (CT)	mg/L	1,39
Nitrógeno total (NT)	mg/L	2,20

Fuente: Elaboración del autor (2022).

Durante el proceso el proceso de fotorreducción de Cr (VI) inicialmente, se sumergió los materiales bajo las aguas residuales sin irradiación (condiciones oscuras) y los resultados se muestran en la Figura 22.a), Para todos los casos la disminución de la concentración de Cr(VI) es inferior al 10%, lo que equivale a 1 ppm de Cr(VI) durante 120 minutos. Por lo tanto, aunque a una concentración muy alta de iones H^+ , el rendimiento de reducción de Cr (VI) relativamente bajo podría estar relacionado con la débil actividad reductora del TiO_2 en su estado fundamental, ya que es el estado más oxidado de los óxidos de titanio.

Sin embargo, en sistemas similares pero bajo irradiación con una de $\lambda = 253$ nm, se observaron disminuciones en la concentración de Cr (VI) y los resultados se representan en la Figura 22.b), y se podría sugerir que se produjo la fotorreducción de Cr (VI) a Cr (III). La línea negra representa el experimento de fotólisis, en el que se irradia el sistema sin ningún material en las mismas condiciones experimentales. Aunque hubo una disminución inicial en la concentración de Cr (VI) de aproximadamente un 8% en una hora; sin embargo, durante las tres horas totales de tratamiento, el Cr (VI) permanece con una tendencia constante. Al introducir los materiales se observa un comportamiento diferente. Todos los sistemas que contienen materiales, excepto el correspondiente a CU-2%, alcanzan el equilibrio después de dos horas. Los rendimientos de reducción siguen la tendencia $CU-50\% < CU-30\% < CU-10\% < CU-2\%$.

Se propone que el mecanismo para la fotorreducción de Cr (VI) mediante TiO_2 tenga lugar debido a la formación del par electrón-hueco en los dominios de TiO_2 (ecuación (13)). Este par se puede recombinar para producir TiO_2 (ecuación (14)). Sin embargo, podría tener lugar una vía reactiva alternativa., el fotoelectrón producido (e_{CB}^-) podría participar en la reducción directa de Cr (VI) de acuerdo con la reacción química antes mencionada ecuaciones ((11) y (12)).

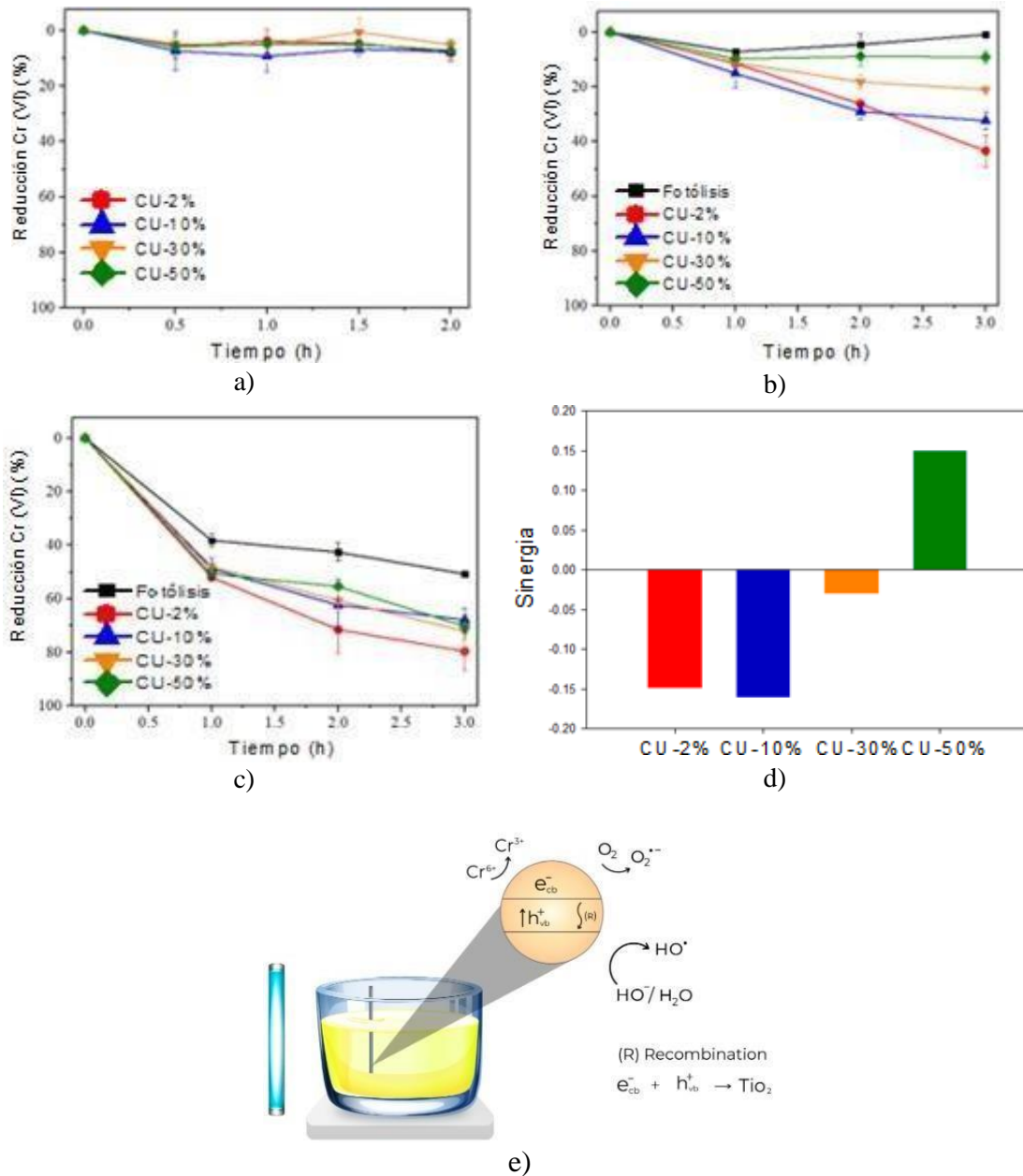
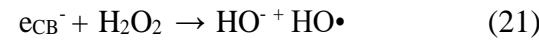
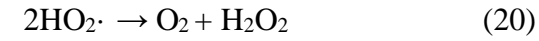
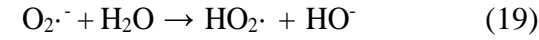
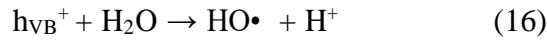
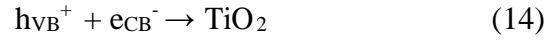
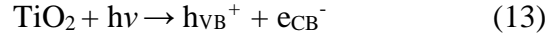


Figura 22. Perfil de concentración temporal de Cr (VI) para cada material en diferentes condiciones: a) oscuridad, b) irradiación, c) irradiación en presencia de EDTA (4 ppm), d) sinergia entre los materiales, e) Sistema de fotocatalisis realizado. Para todos los casos, el Cr (VI) inicial fue de 1 ppm a pH = 2.0. Elaboración del autor (2022).

No obstante, durante el proceso también se puede dar la reoxidación de Cr (III) a Cr (VI). El par electrón-hueco fotoproducido podría reaccionar individualmente con las moléculas circundantes. Por ejemplo, los huecos (h_{VB}^+) podrían reaccionar con los iones hidroxilo adsorbidos o incluso con las moléculas de agua para producir un radical hidroxilo (HO^\bullet) como se muestra en las ecuaciones (15) y (16). Con respecto al e_{CB}^- , podrían reaccionar con el oxígeno molecular produciendo una reacción en cascada, como se observa en las ecuaciones (17) – (21), que produce agentes de oxidación tales como superóxido radical

aniónico ($O_2^{\cdot-}$) [111], peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y HO^{\cdot} [112]. Por lo tanto, las reacciones (17), (18) y (21), son rutas reactivas competitivas para la fotorreducción de Cr (VI) mediada por e_{CB}^- .



La reoxidación directa del Cr (III) producido recientemente debido a la transferencia de electrones a $h\nu_B^+$ no es termodinámicamente espontánea debido al potencial de reducción estándar relativamente alto del $h\nu_B^+$ en comparación con el potencial correspondiente de Cr (III) a Cr (VI). Sin embargo, el radical hidroxilo HO^{\cdot} , siendo el segundo agente oxidante más fuerte conocido ($E^\circ = 2.80$ V), puede reoxidar el metal trivalente a Cr (VI). Es importante resaltar que según las ecuaciones (15) y (21), el HO^{\cdot} se produce a través de las vías $h\nu_B^+$ y e_{CB}^- .

El análisis posterior evidenció la complejidad de la vía reactiva involucrada para la fotorreducción de Cr (VI). Además, la discusión mencionada no consideró el impacto en las diferentes propiedades ópticas de los materiales como el utilizado en este estudio (Ver Figura 20). La modificación del band gap podría dar como resultado una modificación tanto cinética como termodinámica del proceso reactivo, lo que complica la comprensión de las diferencias de rendimiento observadas en la Figura 20.b). Sin embargo, el material CU-50% que tiene la banda prohibida más baja podría ser el que tiene el rendimiento de recombinación más alto de todos los materiales.

En ese sentido, para profundizar en el mecanismo y el impacto de las propiedades ópticas

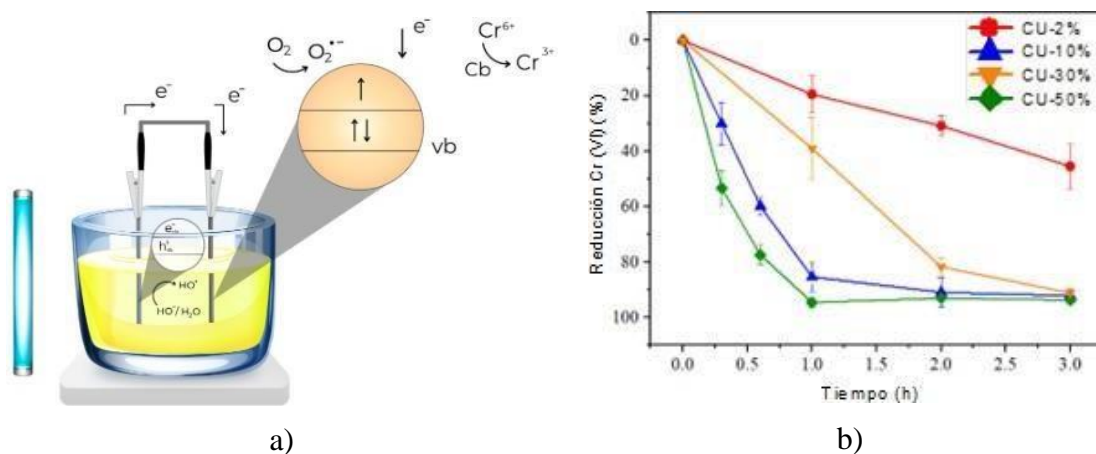
de los materiales obtenidos, y favorecer cinéticamente la fotorreducción de Cr (VI) sobre los demás procesos, aprovechando el comportamiento no selectivo del HO• y la alta reactividad de $h\nu_{B+}$, la introducción de moléculas orgánicas en el sistema es un enfoque interesante. La fotorreducción de Cr (VI) con EDTA en la solución se muestra en la Figura 22.c). Para el sistema sin material, la introducción de EDTA en el sistema da como resultado una disminución de alrededor del 50 % de la concentración de Cr (VI). El último resultado sugiere que el EDTA tiene un papel directo en la fotorreducción de Cr (VI). Sin embargo, a través de una ruta térmica (condición de oscuridad), el EDTA no promueve la interconversión de Cr (VI) a Cr (III) [113]. Además, debido a la naturaleza aniónica de ambas especies de Cr (VI) y la naturaleza aniónica de EDTA ($pK_a = 2,0, 2,7, 6,2$ y $10,3$) a $pH = 2,0$, no se produce la formación de complejos organometálicos [113]. Por lo tanto, una ruta posible es a través de la transferencia de carga del EDTA a los iones Cr (VI). Además, el EDTA se somete a fotólisis cuando se irradia con $\lambda = 253 \pm 10$ nm y los intermediarios o fotoproductos pueden interactuar con la especie de metal aniónico.

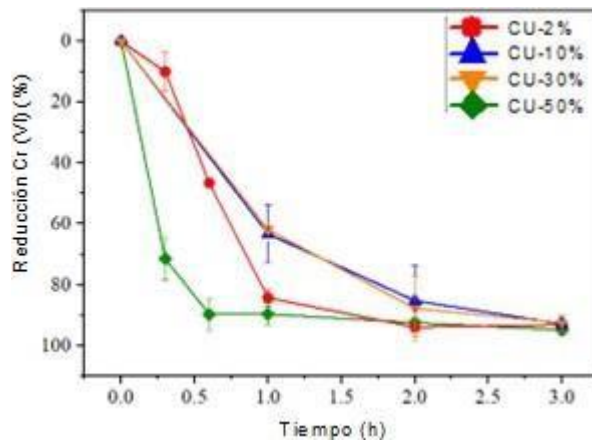
La Figura 22.d) muestra la sinergia entre los materiales y los basados en EDTA para el proceso de fotorreducción Cr (VI). Solo el material CU-50% mostró una sinergia positiva, lo que sugiere que el rendimiento final del proceso combinado, es decir, tanto el material como el sistema que contiene EDTA, es mayor que la suma del rendimiento de los procesos individuales. Para el sistema libre de EDTA de este material (Figura 20.b)), se observó una disminución en los rendimientos de ~10 % de Cr (VI) a las tres horas. Para el único sistema que contenía EDTA, se logró un ~50 %. Sin embargo, para la combinación de ambos procesos se obtiene un ~70%. Para todos los demás casos, el rendimiento observado para el sistema material-EDTA es inferior a la suma del rendimiento individual del EDTA y su material correspondiente. La Figura 22.e) representa el sistema de fotocatalisis involucrado.

Con respecto a los últimos resultados, el material CU-50 % tiene la banda prohibida más baja y, por lo tanto, su tasa de recombinación y, por lo tanto, la introducción de EDTA en el sistema tiene un impacto positivo en el rendimiento de la fotorreducción de Cr (VI). De hecho, se ha demostrado que el EDTA reacciona con $h\nu_{B+}$ [114], actuando así, como eliminador químico para evitar la recombinación. Además, reacciona con HO• y HO₂• [114], lo que da como resultado una menor reoxidación de Cr (III) y, por lo tanto, mejora toda la fotorreducción de Cr (VI).

La recombinación de par electrón-hueco afecta el rendimiento cinético del proceso fotocatalítico basado en TiO_2 . Por lo tanto, la difusión del e_{CB}^- lejos del catalizador de TiO_2 dopado con Ti/S es un enfoque interesante para explorar. En ese sentido, el catalizador existente se conectó electroquímicamente con un sustrato de Ti adicional como contraelectrodo. Como en el experimento anterior, solo se irradió el material de TiO_2 dopado con S. La Figura 23.a) representa el sistema fotoelectroquímico involucrado. Las evoluciones temporales del perfil de Cr (VI) se muestran en la Figura 23.b). De acuerdo con la discusión anterior, el material CU-50% es el que presenta el agotamiento más rápido de la concentración de Cr (VI). Nuevamente, este material es el que tiene la banda prohibida más baja y, por lo tanto, tiene la tasa de recombinación más alta y, al cerrar el circuito electroquímico, promueve la difusión de e_{CB}^- al electrodo de Ti, lo que facilita la separación de carga. Curiosamente, aunque para CU-10% y CU-30% hay una mejora cuando se compara con el sistema de fotorreducción Cr (VI) (Figura 22.b)). De hecho, CU-10% es el segundo material más rápido en esta nueva configuración. Este material tiene la banda prohibida más alta y por lo tanto el potencial eléctrico producido entre los dos electrodos en el circuito fotoelectroquímico es el más alto y por lo tanto se favorece el proceso cinético. Curiosamente, para CU-2% no hay diferencia en los rendimientos.

Después de la introducción del EDTA, CU-50% y CU-2% son los materiales más rápidos. Para el primero, el tiempo de equilibrio es de 30 min desde las 2 h iniciales, pero para el primero, en ausencia de EDTA el equilibrio no se alcanza ni a las 3 h, solo al introducirlo se observa el tiempo de equilibrio a las 2 h. Así, tras cerrar el circuito e introducir EDTA en el sistema, el material CU-50% mejora sus rendimientos desde ~10% a las 3 h hasta ~10% a los 30 min.





c)

Figura 23. Perfil de concentración temporal de Cr (VI) para cada material en el circuito fotoelectroquímico ilustrado en (a), bajo diferentes condiciones: (b) irradiación (c) irradiación en presencia de EDTA (4 ppm) para todos los casos, el Cr (VI) inicial fue de 1 ppm a pH = 2,0. Elaboración del autor (2022).

Finalmente, una vez validado que el sistema de fotocatalisis heterogénea tuvo una muy buena eficiencia en la reducción de Cr (VI) presente en aguas residuales de la industria del cromado, a una concentración de 1 mg/L y utilizando los recubrimientos de $\text{TiO}_2/(\text{SO}_4)^{2-}$ 2% y 50% de ciclo útil bajo la presencia de EDTA, y cerrando el circuito; se realizaron ensayos donde se aumentó la concentración de Cr(VI) a 4 ppm cuya evolución en el tiempo se muestra en la Figura 24.a), se evidencia que el recubrimiento de $\text{TiO}_2/(\text{SO}_4)^{2-}$ de 2% de ciclo útil presenta una eficiencia de reducción de 93.97% a 2 horas de reacción y de 96.78% a 3 horas de reacción; mientras que el recubrimiento de $\text{TiO}_2/(\text{SO}_4)^{2-}$ de 50% de ciclo útil tuvo una eficiencia de 86.7% a 2 horas y de 96.15% a 3 horas de proceso.

De estos resultados se seleccionó el recubrimiento de $\text{TiO}_2/(\text{SO}_4)^{2-}$ de 2% de ciclo útil para determinar el número de usos (ciclos) en los cuales el recubrimiento presenta una alta eficiencia en la fotorreducción de Cr(VI), los resultados se muestran en la Figura 24.b) donde se establece que el recubrimiento tiene una eficiencia de remoción de Cr(VI) $\geq 96\%$ hasta el ciclo o reuso n°6. No obstante, a partir del ciclo n°7 esta eficiencia cae a 90.4%; de esta manera, queda demostrado que el recubrimiento presenta una vida útil elevada, y aplicado a procesos de tratamiento, se pueden evitar procesos unitarios de separación utilizando este tipo de recubrimientos como fotocatalizadores, ya que, por ejemplo, empleando TiO_2 en forma de polvo, es necesario realizar un proceso de separación para posteriormente hacer un reuso de éste.

Adicionalmente, en la Figura 24.c) se observa el comportamiento de la reducción de Cr (VI) en la región visible del espectro electromagnético en función del tiempo, donde se aprecia la disminución de la absorbancia y en la figura de la esquina superior izquierda la decoloración ante la ausencia de Cr (VI).

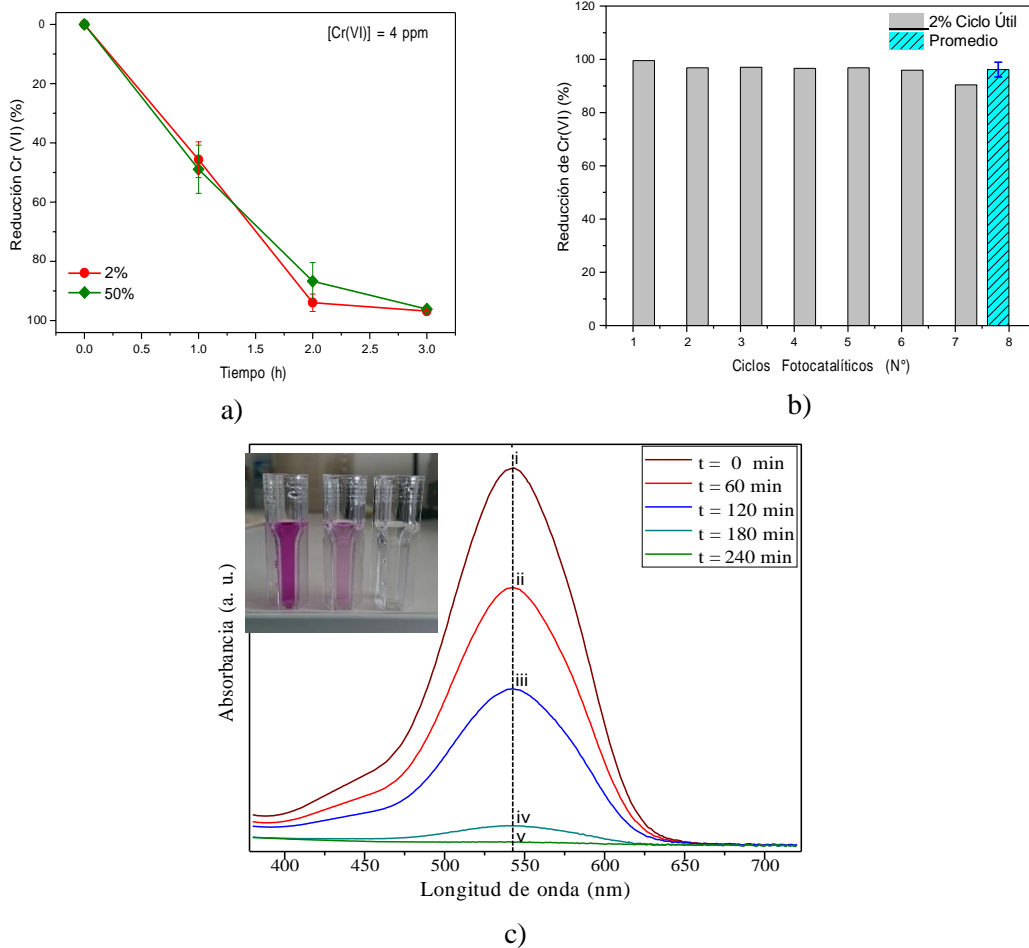


Figura 24. Proceso de fotocatalisis para la reducción de 4 ppm de Cr (VI) de agua residual con $\text{TiO}_2/(\text{SO}_4)^{2-}$ + circuito cerrado a tiempo de 3 horas, b) ciclos para la reducción de Cr (VI) a 4 ppm y c) comportamiento de la banda de absorción de Cr (VI) en función del tiempo. Elaboración del autor (2022).

4.3. Modelo Computacional

Una vez cumplidos objetivos planteados en el proyecto, se procedió a la correlación de los resultados experimentales con cálculos computacionales de DFT. Estos resultados fueron publicados en la revista Applied Surface Science.

4.3.1. Métodos Computacionales

Para los cálculos computacionales se tomó como partida la caracterización experimental de XRD y la cuantificación mediante XPS de la muestra obtenida al 2% de ciclo útil como se muestra en la Tabla 3. Adicionalmente, al no encontrar estructura de mínima energía del S sustituido en la estructura de TiO₂ (Rutilo) y teniendo en cuenta que la fase de anatasa es más reactiva fotocatalíticamente, los cálculos computacionales desarrollados a continuación se realizaron en fase anatasa.

Se empleó teoría funcional de la densidad mediante el paquete Quantum Espresso [115]. Para tener en cuenta la interacción electrón-ion, se empleó el pseudo potencial Ultrasoft generado por Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos [116]–[118]. Para el funcional de densidad de intercambio/correlación, se eligió la aproximación de gradiente generalizada (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [119]. El valor óptimo para la energía de corte fue de 70 Ry, se estableció un valor para el umbral de autoconsistencia de 1×10^{-6} eV. El muestreo de puntos gamma para la integración de la zona de Brillouin se aproximó utilizando el esquema Monkhorst-Pack. Todos los gráficos moleculares se realizaron con el paquete XCrySDen [120].

La energía de formación de las sustancias puras TiO₂, anatasa o rutilo, se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{f(TiO_2)} = E_{tot(TiO_2)} - E_{(Ti)} - 2E_{(O_{\frac{1}{2}})} \quad (22)$$

Donde E_f es la energía de formación del TiO₂, $E_{(Ti)}$ es la energía de un átomo de titanio en fase bulk y $-E_{(O_{1/2})}$ es la mitad de la energía de una molécula de oxígeno en fase gaseosa. Para el caso de TiO₂ con sustituciones de S, la energía de formación se calcula con la siguiente ecuación:

$$E_{f(TiO_2+S)} = E_{tot(TiO_2+S)} - nE_{(Ti)} - m * E_{(O_2)} - E_{(S)} \quad (23)$$

En este caso, E_f representa la energía de formación del TiO_2 sustituido, ya sea anatasa o rutilo, $E_{tot(TiO_2+S)}$ representa la energía total de la celda del TiO_2 sustituido, n y m representan el número de titanos y oxígenos presentes en la celda utilizada en el cálculo y $E_{(S)}$ representa la energía de un átomo de S desde su fase molecular. Del mismo modo, la energía de sustitución, la cual representa la energía necesaria para sacar un átomo de Ti del bulk o superficie de TiO_2 y reemplazarlo por un S se calcula con la siguiente ecuación:

$$E_{sust} = E_{tot(TiO_2+S)} - E_{(TiO_2)} + E_{(Ti)} - E_{(S)} \quad (24)$$

Donde E_{sust} , es la energía de sustitución, $E_{(TiO_2+S)}$ es la energía total del TiO_2 con una sustitución de S en un sitio Ti, $E_{(Ti)}$ es la energía del Ti que salió del sistema, y $E_{(S)}$ es la energía del S que entró al sistema.

Estas energías de formación y sustitución se pueden expresar tanto por molécula de TiO_2 como por átomo y aplica tanto para bulk y superficie. Por comodidad, vamos a presentar las energías de formación en general por átomo.

4.3.2. Resultados Computacionales

En este caso el número de Ti sustituidos por S equivale al 2.0% en anatasa bulk y 1.50 % en TiO_2 (100) anatasa superficie, en todos los casos se reemplazó el S en un sitio Ti. para el rutilo esto buscando mantener coherencia con los valores experimentales reportados. El porcentaje de sustitución en el bulk equivale a 1.39 % mientras que para TiO_2 (100) rutilo superficie es también el 1.39%.

Para el caso del bulk, Figura 25. a), de TiO_2 fase anatasa sin sustitución, la energía de formación da como resultado un valor de $-3,21$ eV por átomo, o -9.63 eV por molécula, valor acorde con lo previamente reportado de $-3,24$ eV por átomo o $-9,736$ eV por molécula [121], mientras que para la superficie de TiO_2 (100) en fase anatasa, la energía de formación da un valor de $-2,45$ eV por átomo, 076 eV menos estable en el caso de la superficie, debemos tener en cuenta que la cara expuesta esta compensada con

hidrógenos, no estando en todos los casos, los enlaces relacionados con moléculas de TiO_2 .

Cuando se sustituye el S en el sitio Ti de la anatasa en bulk (Figura 25. b)), la energía de formación da como resultado un valor de $-3,09$ eV por átomo, mostrando como en el caso del bulk la presencia del S hace levemente menos estable la estructura, pero aun así sigue siendo un valor que representa una estabilidad energética considerable, el anterior valor es acorde a lo reportado Liu et al quienes reportaron una energía de formación de $-3,01$ eV por átomo [122]. Similarmente, cuando sustituimos un átomo de S en un sitio Ti de la superficie (100) de TiO_2 fase anatasa, la energía de formación de nuevo disminuye levemente a un valor de $-2,34$ eV, $0,11$ eV menos estable que la misma superficie sin sustituciones, esto muestra que la estructura es apenas menos estable que la sustancia pura y de nuevo que al igual que el bulk es energéticamente favorable.

Finalmente, la energía de sustitución calculada para TiO_2 fase anatasa bulk da un valor de $8,58$ eV siendo este valor la energía necesaria para intercambiar un átomo de S en un sitio Ti. para el caso de la superficie TiO_2 (100), la energía de sustitución $8,53$ eV, siendo levemente más favorable sustituir un S en un sitio Ti de la superficie. Con el fin de ver las interacciones orbitales de los sistemas estudiados, hemos calculado la densidad de estados (DOS) y densidad de estado proyectada (PDOS) del TiO_2 puro y el TiO_2 con sustituciones de S tanto para el bulk como la superficie.

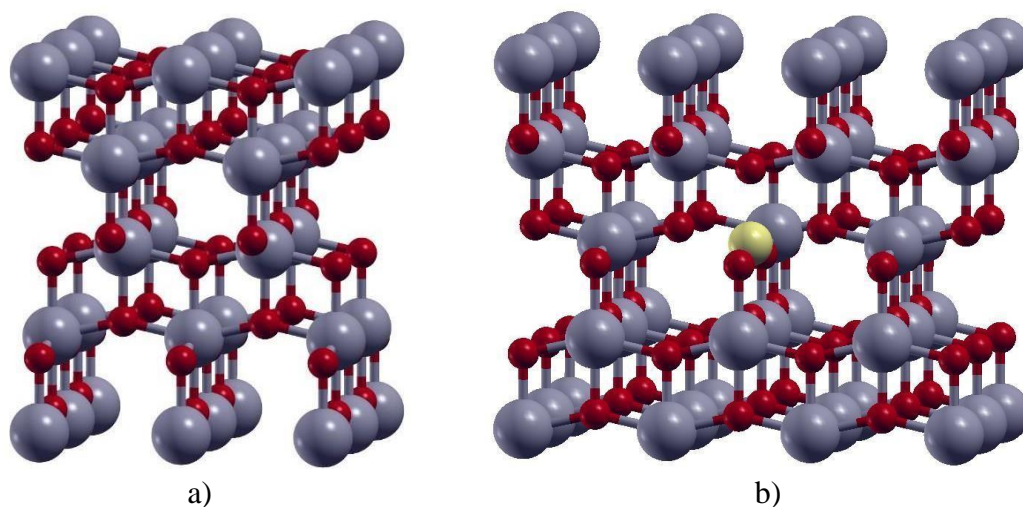


Figura 25. Bulk de TiO_2 a) en limpio, b) sustituido con S en sitio Ti. Gris Ti, rojo Oxígeno y verde S.

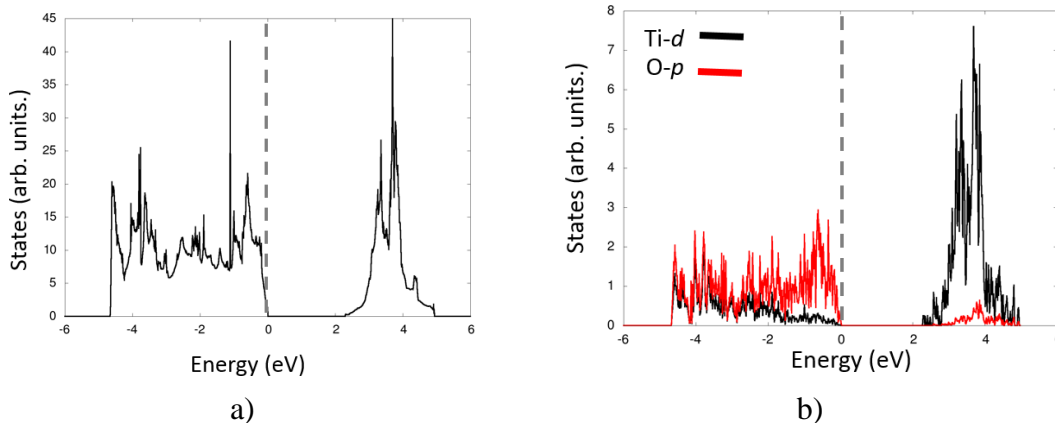
Elaboración del autor (2022).

El DOS del TiO₂ anatasa bulk sin sustituciones, Figura 24.a), presenta un gap de energía de 2,30 eV, el cual, si bien es sabido que está por debajo del experimental, es coherente con los valores reportados previamente para este nivel de cálculo. En el mismo sentido el DOS proyectado a los orbitales de valencia, muestra los aportes del orbital d y p del Ti y O respectivamente Figura 24.b).

Con respecto al cálculo de DOS del bulk de TiO₂ fase anatasa sustituido con S en un sitio Ti, es posible observar un corrimiento de los estados de los orbitales hacia la izquierda y la generación de un intergap que va de -1.0 eV a -0.40 eV, lugar donde aparece un nuevo pico en el DOS, y de allí otro gap de -0.23 eV a 1.30 eV. Figura 24.c).

Al observar la densidad de estados proyectada PDOS, sobre los orbitales *s*, *p* y *d* del S, O y Ti respectivamente, se puede concluir que el corrimiento de los estados de los orbitales del O y el Ti se deben a que al generar enlaces con el S sustituido en el sitio Ti, tanto el O como el Ti no utilizan completamente sus electrones disponibles dejando estados libres en el bulk que se reordenan generando la interbanda (ver figura 24.d)).

Este efecto ha sido previamente observado por Liu et al, [122] para S sustituido en fase anatasa rica en oxígeno y Zhu et al, quienes estudiaron las vacancias tanto en Ti como O en la fase anatasa [123].



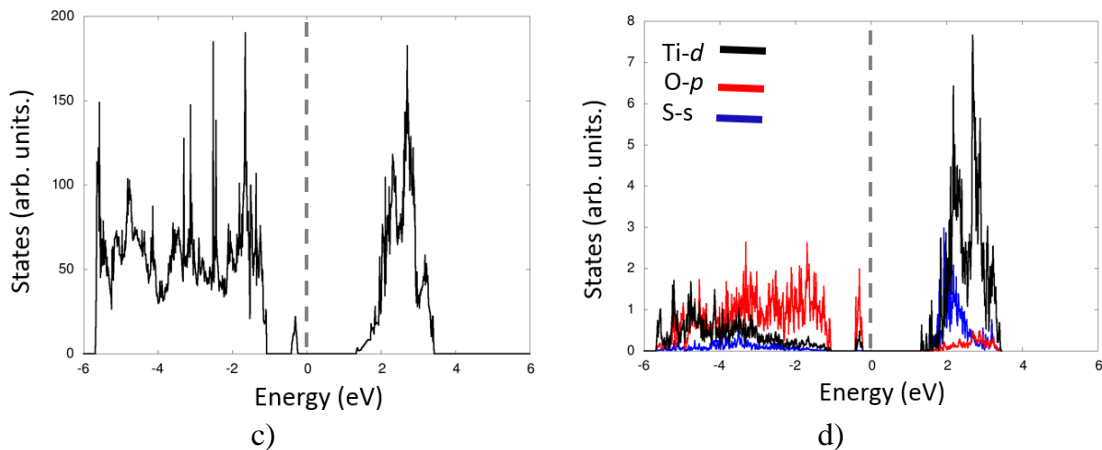


Figura 26. Densidad de estados del TiO_2 y TiO_2 sustituido. a) TiO_2 bulk limpio, b) PDOS de los orbitales **d** y **p** del Ti y O del TiO_2 bulk en limpio, c) DOS del TiO_2 bulk con un S incorporado en un sitio Ti y d) PDOS de los orbitales **d**, **p** y **s** del $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. Elaboración propia (2022).

Con respecto a las sustituciones de S en TiO_2 , estas se realizaron en la primera capa superficial y permitiendo a los grupos OH^- permanecer estables; adicionalmente, se realizó las relajaciones superficiales más externas, dejando las internas fijas como se observa en la Figura 27.

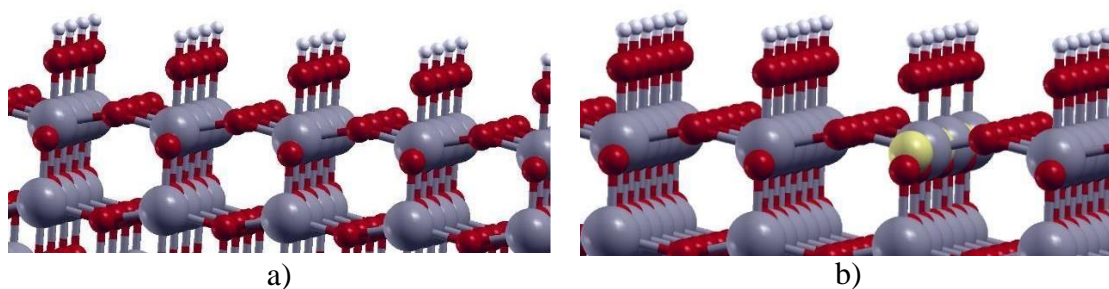


Figura 27. Superficie de TiO_2 a) en limpio, b) sustituido con S en sitio Ti. Gris Ti, rojo Oxígeno y verde. Elaboración propia (2022).

Con respecto al DOS calculado para la superficie de TiO_2 (100) anatasa Figura 28, se puede ver que el gap de energía no está presente, mostrando que la superficie tiene estados ocupados en ese rango, siendo esto un resultado muy interesante dado que al reducir la dimensionalidad del sistema se pueden observar cambios en el comportamiento electrónico del TiO_2 , Figura 28.a). En este caso, la presencia del hidrógeno en la superficie, que toma carga de los oxígenos superficiales, ocupa los estados en el rango donde debería estar el gap de energía observado para el bulk, esto se puede ver claramente en los PDOS calculados para la superficie, Figura 28.b).

La presencia del átomo de S reemplazado en el sitio Ti en la superficie Figura 27.b), genera un efecto similar al del caso del bulk, si bien ya la presencia del hidrogeno genera llenado de estados en la interbanda, el átomo de S sustituido genera que el gap sea ocupado de manera más pronunciada por electrones del Ti y O acortando la distancia entre los estados enlazantes y antienlazantes, efecto que se puede observar en la Figura 28.b) y Figura 28.d). De nuevo los orbitales que enlazan el átomo sustituido S, se reordenan y dejan electrones libres que llenan la interbanda y acortan el gap.

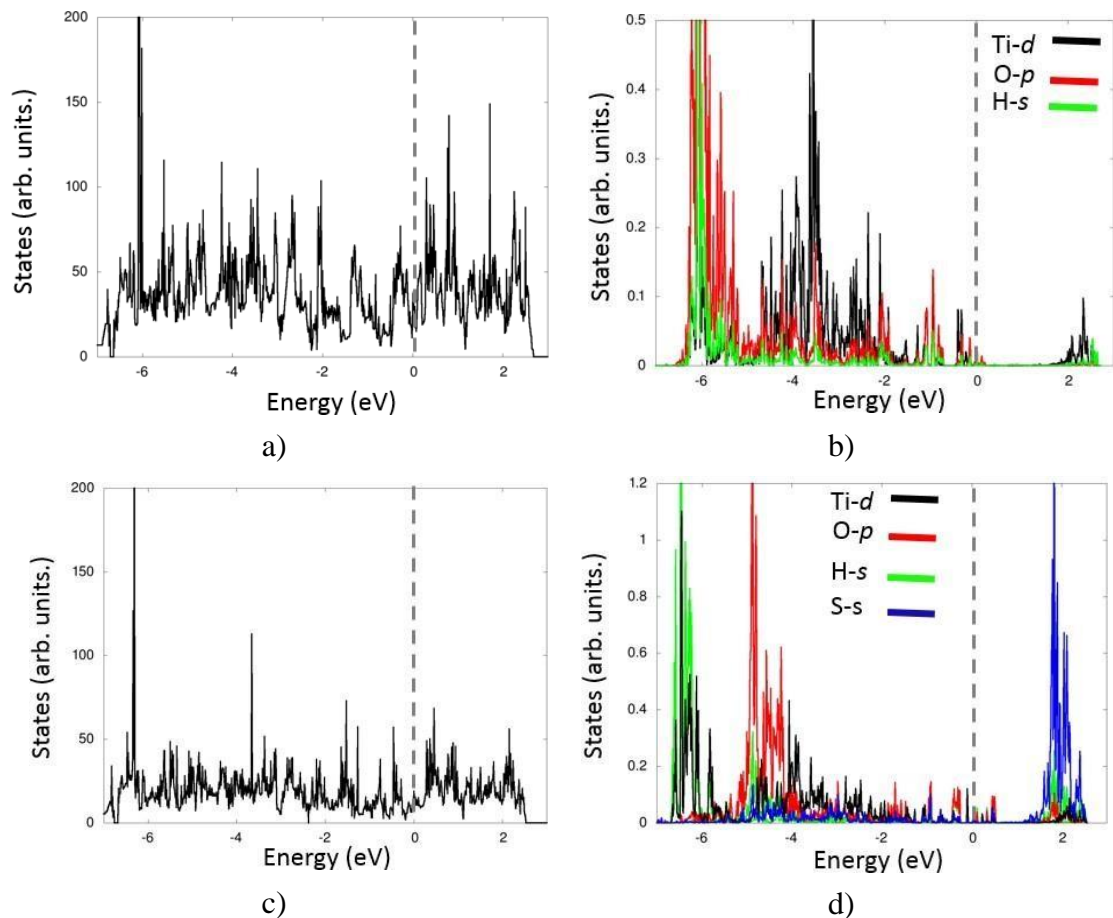


Figura 28. Densidad de estados del TiO₂ y TiO₂/SO₄²⁻. a) TiO₂(100) superficie en limpio, b) PDOS de los orbitales **d** y **p** del Ti y O del TiO₂(100) superficie en limpio, c) DOS del TiO₂(100) superficie con un S incorporado en un sitio Ti y d) PDOS de los orbitales **d**, **p** y **s** del TiO₂/SO₄²⁻ superficial.

Elaboración del autor (2022).

Capítulo V

Conclusiones

En el capítulo 5 se mencionan las conclusiones generales del trabajo desarrollado; además de disponer de algunas sugerencias para ser tenidas en cuenta en trabajos. Finalmente se muestran los resultados en divulgación científica, como lo fueron dos ponencias en eventos científicos y el sometimiento de dos publicaciones científicas en revistas indexadas y la solicitud de una patente como productos de la tesis.

5.1. Conclusiones Generales

- Se logró la síntesis de recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ empleando la técnica de oxidación electrolítica por plasma, los cuales fueron caracterizados estructural, morfológica y químicamente y evaluados en la reducción de Cr (VI) de aguas residuales de la industria del cromado.
- La caracterización estructural mostró la coexistencia de cristales en fase anatasa y rutilo; siendo la fase anatasa predominante a bajos ciclos útiles de trabajo y de rutilo en ciclos útiles más altos. Lo anterior como consecuencia de que a mayor ciclo útil se produce mayor potencia energética.
- En la caracterización morfológica mediante SEM se logró observar la formación de los posibles canales de descarga de manera superficial, los cuales aumentaron de 129.04 ± 25 nm (ciclo útil de 2%) a 491.18 ± 22 nm (50% de ciclo útil) como consecuencia del incremento de energía suministrada en el t_{on} .
- De los resultados de la caracterización química mediante XPS se observó la incorporación del S en la red cristalina sustituyendo un átomo de Ti, lo que favoreció el desplazamiento de la banda de absorción de 420 nm a 606 nm.
- De los resultados de la absorción óptica de los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, se pudo observar que la muestra CU-50% absorbe en la región visible. Para ello se calcularon los band gap para todos los materiales con valores: 2,87, 2,96, 2,76 y 2,05 eV para CU-10%, CU-2%, CU-30% y CU-50%.
- Todos los recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ mostraron reducciones mayores al 50% de 1 ppm de Cr (VI) de agua residual a 3 horas de fotocátalisis en presencia de EDTA. Este

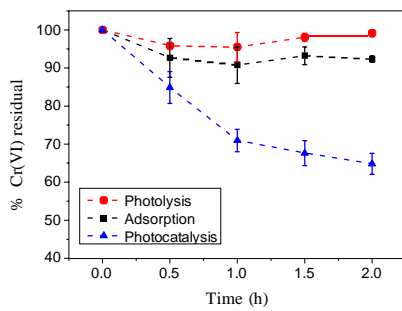
proceso fue mejorado en tiempo y eficiencia, cerrando el circuito (conexión fotoánodo – cátodo), lo que brindó mejores rendimientos de reducción de Cr (VI) sobre todo para los ciclos útiles 2% y 50%, los cuales tuvieron eficiencias mayores del 90% en la reducción Cr (VI) en 2 h. Finalmente, el recubrimiento de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ obtenido al 2%, logró un rendimiento promedio en la reducción de Cr (VI) de $96.14 \pm 2.7 \%$ para 7 reúsos, lo que favorece dichos procesos evitando operaciones unitarias de filtración y separación en comparación de polvos.

- Si bien se puede observar para el caso del TiO_2 fase bulk y superficie $\text{TiO}_2(100)$, las energías de formación muestran una alta estabilidad energética tanto para la sustancia pura como sustituida, siendo el sitio Ti, el sitio de sustitución energéticamente más adecuado para el S en la estructura, la energía de sustitución del S en el sitio Ti da como resultado valores de 8.58 eV y 8.53 eV tanto para bulk como superficie, mostrando que es levemente más favorable generar sustituciones superficiales.

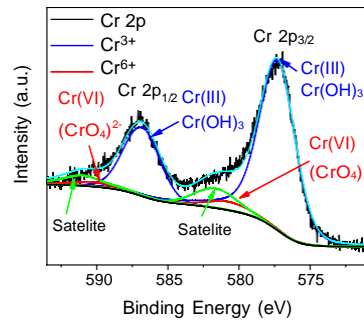
Se observó que el TiO_2 en bulk presenta un gap de energía de 2.30 eV; en donde la presencia de S en el sitio Ti del TiO_2 anatasa bulk, genera una interbanda ocasionada por estados libres del Ti y el O que se reordenan al entrar el S al sistema.

5.2. Trabajos Futuros

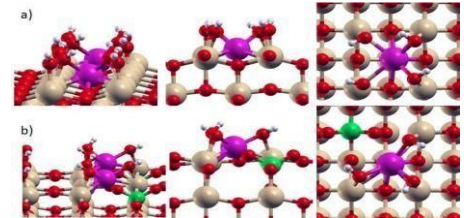
- Realizar una correlación entre el desarrollo experimental y teórico para los procesos de fotocatalisis y adsorción de Cr en superficies de TiO₂ obtenidos por PEO.



Fotocatalisis



XPS



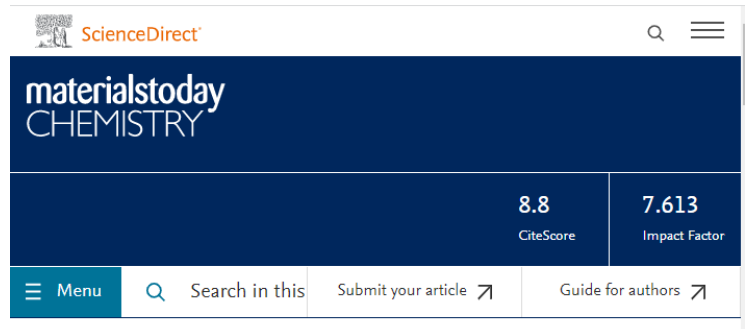
DFT

← Submissions Being Processed for Author

Page: 1 of 1 (1 total submissions)

Results per page 10

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
View Submission Send E-mail	MTCHEM-D-22-02137	Experimental and Theoretical Study of Cr(VI) Photoreduction and Adsorption onto SO ₄ ²⁻ -doped TiO ₂ obtained by Plasma Electrolytic Oxidation.	Oct 02, 2022	Oct 03, 2022	With Editor



ScienceDirect

materialstoday
CHEMISTRY

8.8
CiteScore

7.613
Impact Factor

Menu Search in this Submit your article Guide for authors

- Aumentar la concentración de Cr(VI) presente en aguas residuales durante el proceso de electrofotocatálisis. (Jóvenes Investigadores) en proceso.



**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DECANATURA DE FACULTAD**

**RESOLUCIÓN 180 de 2022
(28 de Abril)**

“Por medio de la cual se aprueba la vinculación de un joven investigador e innovador adscrito a grupos de investigación de la Facultad de Ciencias Exactas y se ordena y autoriza el registro presupuestal para su pago”

Estudiante de Ing. Química: Solvey Isleny Santacruz.

- Incorporación de iones a partir de aguas residuales, empleando la técnica de OEP.
- Realizar optimización superficies de respuesta a los procesos de fotoelectrocatalisis en la reducción de Cr (VI) (Jóvenes Investigadores) tesis de maestría en ciencia física en proceso.



**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DECANATURA DE FACULTAD**

**RESOLUCIÓN 183 de 2022
(28 de Abril)**

“Por medio de la cual se aprueba la vinculación de un joven investigador e innovador adscrito a grupos de investigación de la Facultad de Ciencias Exactas y se ordena y autoriza el registro presupuestal para su pago”

Ingeniero físico, (C) MSc. Juan Pablo Velasquez Tamayo.

5.3. Productos de la Tesis

5.3.2. Eventos Científicos

En términos de divulgación del conocimiento en el contexto científico y académico, los avances de la tesis fueron presentados en dos congresos internacionales como se describen a continuación:

- Ponencia tipo póster en el FADMAT'21 en México.



- Ponencia tipo póster en el congreso Internacional de Física y Tecnologías Emergentes CIFTE, en Colombia.



5.3.1. Artículos Científicos

Durante el desarrollo de la tesis se somete a publicación dos artículos científicos en revistas indexadas

- Steven Vargas-Villanueva, Darwin Augusto Torres-Ceron, S. Amaya-Roncancio, Ivan Dario Arellano-Ramírez, Julieta Soledad Riva, Elisabeth Restrepo-Parra. “*Study of the incorporation of S in TiO₂/SO₄²⁻ coatings produced by PEO process through XPS and DFT*”.



Applied Surface Science
Volume 599, 15 October 2022, 153811



Full Length Article

Study of the incorporation of S in TiO₂/SO₄²⁻
Coatings produced by PEO process through XPS
and DFT

Steven Vargas-Villanueva ^a, Darwin Augusto Torres-Ceron ^{a,b,c,d,e}, S. Amaya-Roncancio ^{a,f,g,h,i}, I.D. Arellano-Ramírez ^{a,j}, Julieta Soledad Riva ^{a,k}, Elisabeth Restrepo-Parra ^a



IF = 7.392

- Steven Vargas-Villanueva, Juan Pablo Velasquez-Tamayo, Darwin Augusto Torres-Ceron, D. Fabio Mercado, Ricardo A. Torres-Palma, David Riasetto, Julieta Soledad Riva, S. Amaya-Roncancio, Elisabeth Restrepo-Parra. “*Impact of the duty cycle of plasma electrolysis oxidation on the morphology and photocatalytic properties of Ti/S-doped TiO₂ electrodes regarding the remediation of galvanized wastewater containing Cr(VI)*”. **En revisión.**

5.3.1 Solicitud de Patente

Del anterior trabajo se obtuvieron resultados los cuales sirvieron de base para futuros trabajos y se realizó una solicitud de patente para un dispositivo de tratamiento de aguas residuales, la cual está en proceso. ***Radicada – En Verificación.***



BANDEJA DE ENTRADA >

NC2022/0007764 - Patente de Invención Nacional - REACTOR FOTOELECTROCATALÍTICO

Datos de la solicitud

Referencia del solicitante	P2022/000179	Fecha de radicación	31 may. 2022
Número de patente	NC2022/0007764		
Estado	Bajo Verificación de Requisitos Mínimos		

Referencias

- [1] M. Dharwal, D. Parashar, M. Shehu Shuaibu, S. Garba Abdullahi, S. Abubakar, and B. Baba Bala, “Water pollution: Effects on health and environment of Dala LGA, Nigeria,” *Mater Today Proc*, vol. 49, pp. 3036–3039, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.496.
- [2] J. M. Costa and J. Grisente, “Journal of Water Process Engineering Techniques of nickel (II) removal from electroplating industry wastewater : Overview and trends,” vol. 46, no. December 2021, 2022.
- [3] E. De Beni *et al.*, “Chemosphere Graphene-based nanomaterials in the electroplating industry : A suitable choice for heavy metal removal from wastewater,” *Chemosphere*, vol. 292, no. November 2021, p. 133448, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133448.
- [4] Z. Yao, F. Jia, Y. Jiang, C. X. Li, Z. Jiang, and X. Bai, “Photocatalytic reduction of potassium chromate by Zn-doped TiO₂ /Ti film catalyst,” *Appl Surf Sci*, vol. 256, no. 6, pp. 1793–1797, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.10.005.
- [5] D. A. Torres Ceron, F. Gordillo Delgado, and J. Plazas Saldaña, “Formation of TiO₂ nanostructure by plasma electrolytic oxidation for Cr(VI) reduction,” *J Phys Conf Ser*, vol. 755, no. 1, p. 11001, Oct. 2016, doi: 10.1088/1742-6596/755/1/011001.
- [6] Y. Cheng, Z. Zhu, Q. Zhang, X. J. Zhuang, and Y. Cheng, “Plasma electrolytic oxidation of brass,” *Surf Coat Technol*, vol. 385, p. 125366, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125366.
- [7] M. Pelaez *et al.*, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl Catal B*, vol. 125, pp. 331–349, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [8] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Grbić, and R. Vasilic, “CdS particles modified TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation with enhanced photocatalytic activity,” *Surf Coat Technol*, vol. 344, pp. 528–533, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.03.080.
- [9] S. G. Kumar and L. G. Devi, “Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 46, pp. 13211–13241, 2011, doi: 10.1021/jp204364a.
- [10] X. Lu, M. Schieda, C. Blawert, K. U. Kainer, and M. L. Zheludkevich, “Formation of photocatalytic plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy by incorporation of TiO₂ particles,” *Surf Coat Technol*, vol. 307, pp. 287–291, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.006.

- [11] S. Stojadinović *et al.*, “Photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium in 12-tungstosilicic acid,” *Appl Catal B*, vol. 126, pp. 334–341, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.07.031.
- [12] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, and A. Baradaran, “Applied Surface Science Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance : Part II,” *Appl Surf Sci*, vol. 258, no. 7, pp. 2416–2423, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.10.064.
- [13] Q. Wu, J. Zhao, G. Qin, C. Wang, X. Tong, and S. Xue, “Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light,” *Appl Catal B*, vol. 142–143, pp. 142–148, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.04.056.
- [14] S. Stojadinović *et al.*, “Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO₂:Eu³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation,” *Appl Surf Sci*, vol. 370, pp. 218–228, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.131.
- [15] P. Dulian, W. Nachit, J. Jaglarz, P. Zięba, J. Kanak, and W. Żukowski, “Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent TiO₂ coatings,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 90, no. January, pp. 264–272, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.02.041.
- [16] H. Qin, Y. Bian, Y. Zhang, L. Liu, and Z. Bian, “Effect of Ti (III) Surface Defects on the Process of Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium,” *Chin J Chem*, vol. 35, no. 2, pp. 203–208, 2017, doi: 10.1002/cjoc.201600578.
- [17] D. Chen *et al.*, “Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review,” *J Clean Prod*, p. 121725, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121725.
- [18] K. Tian, L. Hu, L. Li, Q. Zheng, Y. Xin, and G. Zhang, “Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment,” *Chinese Chemical Letters*, 2021, doi: 10.1016/j.ccllet.2021.12.042.
- [19] N. Sharotri, D. Sharma, and D. Sud, “Experimental and theoretical investigations of Mn-N-co-doped TiO₂ photocatalyst for visible light induced degradation of organic pollutants,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 3995–4009, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.07.008.
- [20] S. K. Khore *et al.*, “Green sol-gel route for selective growth of 1D rutile N-TiO₂: A highly active photocatalyst for H₂ generation and environmental remediation under natural sunlight,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 52, pp. 33029–33042, 2017, doi: 10.1039/c7ra01648d.
- [21] D. Tekin, H. Kiziltas, and H. Urgan, “Kinetic evaluation of ZnO/TiO₂ thin film photocatalyst in photocatalytic degradation of Orange G,” *J Mol Liq*, vol. 306, p.

- 112905, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112905.
- [22] S. I. Mogal, M. Mishra, V. G. Gandhi, and R. J. Tayade, “Metal doped titanium dioxide: Synthesis and effect of metal ions on physico-chemical and photocatalytic properties,” *Materials Science Forum*, vol. 734, pp. 364–378, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.734.364.
- [23] F. Gordillo-Delgado, S. Moya-Betancourt, A. Parra-López, J. A. Garcia-Giraldo, and D. Torres-Cerón, “S-incorporated TiO₂ coatings grown by plasma electrolytic oxidation for reduction of Cr(VI)-EDTA with sunlight,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 5, pp. 4253–4259, 2019, doi: 10.1007/s11356-018-2695-6.
- [24] Naciones Unidas, “Objetivo 6: Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos - Objetivos de Desarrollo Sostenible.” <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/> (accessed Sep. 28, 2022).
- [25] N. Khatri and S. Tyagi, “Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas,” <https://doi.org/10.1080/21553769.2014.933716>, vol. 8, no. 1, pp. 23–39, Jan. 2015, doi: 10.1080/21553769.2014.933716.
- [26] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, “Vertimientos y Reúso de Aguas Residuales .” <https://www.minambiente.gov.co/gestion-integral-del-recurso-hidrico/vertimientos-y-reuso-de-aguas-residuales/> (accessed Sep. 28, 2022).
- [27] Naciones Unidas, “Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible.” <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-development-goals/> (accessed Sep. 28, 2022).
- [28] M. Lucía Ramírez De Rincón *et al.*, “Misión internacional de sabios para el avance de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación. Pacto por la Ciencia, la Tecnología y la Innovación: Un sistema para construir el conocimiento del futuro Presidencia de la República Iván Duque Márquez Vicepresidencia de la República”.
- [29] M. I. Vélez Agudelo, “Libro Verde 2030: Política Nacional de Ciencia e Innovación para el Desarrollo Sostenible,” 2018. <https://minciencias.gov.co/sites/default/files/libroverde2030-5julio-web.pdf> (accessed Oct. 12, 2022).
- [30] T. E. I.-M. MINISTERIO DE CIENCIA, “Demandas Territoriales.” https://minciencias.gov.co/sites/default/files/upload/convocatoria/anexo_9._demandas_territoriales.pdf (accessed Oct. 12, 2022).

- [31] M. J. Muñoz-Batista and R. Luque, “Heterogeneous Photocatalysis,” *ChemEngineering 2021*, Vol. 5, Page 26, vol. 5, no. 2, p. 26, May 2021, doi: 10.3390/CHEMENGINEERING5020026.
- [32] M. Rizwan, R. Alias, U. Z. Zaidi, R. Mahmoodian, and M. Hamdi, “Surface modification of valve metals using plasma electrolytic oxidation for antibacterial applications: A review,” *J Biomed Mater Res A*, vol. 106, no. 2, pp. 590–605, Feb. 2018, doi: 10.1002/JBM.A.36259.
- [33] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, “Plasma electrolysis for surface engineering,” *Surf Coat Technol*, vol. 122, no. 2–3, pp. 73–93, 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.
- [34] R. Jobby, P. Jha, A. K. Yadav, and N. Desai, “Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review,” *Chemosphere*, vol. 207, pp. 255–266, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.05.050.
- [35] R. D. Y. Away, C. Takai-Yamashita, T. Ban, and Y. Ohya, “Photocatalytic properties of TiO₂-SiO₂ sandwich multilayer films prepared by sol-gel dip-coating,” *Thin Solid Films*, vol. 720, p. 138522, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.TSF.2021.138522.
- [36] F. Gordillo-Delgado, S. Moya-Betancourt, A. Parra-López, J. A. Garcia-Giraldo, and D. Torres-Cerón, “S-incorporated TiO₂ coatings grown by plasma electrolytic oxidation for reduction of Cr(VI)-EDTA with sunlight,” *Environmental Science and Pollution Research*, Jul. 2018, doi: 10.1007/s11356-018-2695-6.
- [37] M. R. Al-Mamun, S. Kader, M. S. Islam, and M. Z. H. Khan, “Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review,” *J Environ Chem Eng*, vol. 7, no. 5, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103248.
- [38] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Grbić, and R. Vasilić, “Effect of Tb³⁺doping on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium,” *Surf Coat Technol*, vol. 337, no. October 2017, pp. 279–289, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.01.033.
- [39] S. Stojadinovic *et al.*, “Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO₂:Eu³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation,” *Appl Surf Sci*, vol. 370, pp. 218–228, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.131.
- [40] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, B. Grbić, and R. Vasilić, “CdS particles modified TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation with enhanced photocatalytic activity,” *Surf Coat Technol*, vol. 344, no. March, pp. 528–533, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.03.080.

- [41] F. Gordillo-Delgado, S. Moya-Betancourt, A. Parra-López, J. A. Garcia-Giraldo, and D. Torres-Cerón, “S-incorporated TiO₂ coatings grown by plasma electrolytic oxidation for reduction of Cr(VI)-EDTA with sunlight,” *Environmental Science and Pollution Research*, Jul. 2018, doi: 10.1007/s11356-018-2695-6.
- [42] C. C. Pan and J. C. S. Wu, “Visible-light response Cr-doped TiO₂-XNX photocatalysts,” *Mater Chem Phys*, vol. 100, no. 1, pp. 102–107, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.12.013.
- [43] G. Qin, Z. Sun, Q. Wu, L. Lin, M. Liang, and S. Xue, “Dye-sensitized TiO₂ film with bifunctionalized zones for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol,” *J Hazard Mater*, vol. 192, no. 2, pp. 599–604, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.05.059.
- [44] Z. Yao, F. Jia, Y. Jiang, C. Li, Z. Jiang, and X. Bai, “Photocatalytic reduction of potassium chromate by Zn-doped TiO₂/Ti film catalyst,” *Appl Surf Sci*, vol. 256, no. 6, pp. 1793–1797, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.10.005.
- [45] D. A. Torres, F. Gordillo-Delgado, and J. Plazas-Saldaña, “Formation of TiO₂ nanostructure by plasma electrolytic oxidation for Cr(VI) reduction,” *J Phys Conf Ser*, vol. 786, no. 1, 2017, doi: 10.1088/1742-6596/786/1/012046.
- [46] M. Brumovský *et al.*, “Sulfidated nano-scale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer,” *J Hazard Mater*, vol. 405, p. 124665, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.124665.
- [47] J. Zhou, Y. Wang, J. Wang, W. Qiao, D. Long, and L. Ling, “Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 462, pp. 200–207, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.JCIS.2015.10.001.
- [48] “Chromium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality,” 2003.
- [49] C. C. Alvarez, M. E. Bravo Gómez, and A. Hernández Zavala, “Hexavalent chromium: Regulation and health effects,” *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 65, p. 126729, May 2021, doi: 10.1016/J.JTEMB.2021.126729.
- [50] S. S. Kerur, S. Bandekar, M. S. Hanagadakar, S. S. Nandi, G. M. Ratnamala, and P. G. Hegde, “Removal of hexavalent Chromium-Industry treated water and Wastewater: A review,” *Mater Today Proc*, vol. 42, pp. 1112–1121, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.12.492.
- [51] J. Saien, A. Azizi, and A. R. Soleymani, “Parameter evaluation, kinetics, and energy consumption for Cr(VI) photocatalytic reduction under mild conditions,”

- Journal of the Iranian Chemical Society* 2014 11:5, vol. 11, no. 5, pp. 1439–1448, Jan. 2014, doi: 10.1007/S13738-014-0419-5.
- [52] A. Fattah-Alhosseini, M. K. Keshavarz, M. Molaei, and S. O. Gashti, “Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process on Commercially Pure Ti Surface: Effects of Electrolyte on the Microstructure and Corrosion Behavior of Coatings,” *Metallurgical and Materials Transactions A* 2018 49:10, vol. 49, no. 10, pp. 4966–4979, Jul. 2018, doi: 10.1007/S11661-018-4824-8.
- [53] M. S. Vasilyeva *et al.*, “FeO_x, SiO₂, TiO₂/Ti composites prepared using plasma electrolytic oxidation as photo-Fenton-like catalysts for phenol degradation,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 356, pp. 38–45, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2017.12.007.
- [54] P. Sane, S. Chaudhari, P. Nemade, and S. Sontakke, “Photocatalytic reduction of chromium (VI) using combustion synthesized TiO₂,” *J Environ Chem Eng*, vol. 6, no. 1, pp. 68–73, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.JECE.2017.11.060.
- [55] I. Ali and J. O. Kim, “Visible-light-assisted photocatalytic activity of bismuth-TiO₂ nanotube composites for chromium reduction and dye degradation,” *Chemosphere*, vol. 207, pp. 285–292, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.05.075.
- [56] H. Esteban Benito, T. del Ángel Sánchez, R. García Alamilla, J. M. Hernández Enríquez, G. Sandoval Robles, and F. Paraguay Delgado, “Synthesis and physicochemical characterization of titanium oxide and sulfated titanium oxide obtained by thermal hydrolysis of titanium tetrachloride,” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, no. 3, pp. 737–745, Jul. 2014, doi: 10.1590/0104-6632.20140313S00002506.
- [57] R. A. Pratika, K. Wijaya, and W. Trisunaryanti, “Hydrothermal treatment of SO₄/TiO₂ and TiO₂/CaO as heterogeneous catalysts for the conversion of Jatropha oil into biodiesel,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 6, p. 106547, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106547.
- [58] E. Ortiz-Islas, T. López, J. Navarrete, X. Bokhimi, and R. Gómez, “High selectivity to isopropyl ether over sulfated titania in the isopropanol decomposition,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 228, no. 1–2, pp. 345–350, Mar. 2005, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2004.09.029.
- [59] C. Meng *et al.*, “Structure of the SO₄²⁻/TiO₂ solid acid catalyst and its catalytic activity in cellulose acetylation,” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2017 121:2, vol. 121, no. 2, pp. 719–734, Feb. 2017, doi: 10.1007/S11144-017-1165-3.
- [60] Y. Jiang, J. Wang, B. Hu, Z. Yao, Q. Xia, and Z. Jiang, “Preparation of a novel yellow ceramic coating on Ti alloys by plasma electrolytic oxidation,” *Surf Coat*

- Technol*, vol. 307, pp. 1297–1302, Dec. 2016, doi:
10.1016/J.SURFCOAT.2016.05.027.
- [61] Z. Shi, G. Song, and A. Atrens, “Influence of anodising current on the corrosion resistance of anodised AZ91D magnesium alloy,” *Corros Sci*, vol. 48, no. 8, pp. 1939–1959, Aug. 2006, doi: 10.1016/J.CORSCI.2005.08.004.
- [62] X. Lu *et al.*, “Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review,” *Surf Coat Technol*, vol. 307, pp. 1165–1182, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.055.
- [63] M. Molaei, A. Fattah-Alhosseini, and M. K. Keshavarz, “Influence of different sodium-based additives on corrosion resistance of PEO coatings on pure Ti,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 7, no. 2, pp. 247–255, 2019, doi: 10.1080/21870764.2019.1604609.
- [64] X. Lu *et al.*, “Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review,” *Surf Coat Technol*, vol. 307, pp. 1165–1182, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.055.
- [65] M. Coto *et al.*, “Optimization of the microstructure of TiO₂ photocatalytic surfaces created by Plasma Electrolytic Oxidation of titanium substrates,” *Surf Coat Technol*, vol. 411, no. February, p. 127000, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127000.
- [66] M. Aliofkhazraei *et al.*, “Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations,” *Applied Surface Science Advances*, vol. 5, no. June, p. 100121, 2021, doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100121.
- [67] D. A. Torres-Cerón, E. Restrepo-Parra, and R. Ospina-Ospina, “Producción de recubrimientos de TiO₂ mediante oxidación electrolítica por plasma (PEO), para posibles aplicaciones tecnológicas,” p. 91, 2020.
- [68] M. Rizwan, R. Alias, U. Z. Zaidi, R. Mahmoodian, and M. Hamdi, “Surface modification of valve metals using plasma electrolytic oxidation for antibacterial applications: A review,” *J Biomed Mater Res A*, vol. 106, no. 2, pp. 590–605, Feb. 2018, doi: 10.1002/JBM.A.36259.
- [69] T. Anto and C. R. Rejeesh, “Investigations into the tribological properties of Titanium-dioxide alumina coated mild steel,” *Mater Today Proc*, vol. 47, no. xxxx, pp. 5386–5390, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.06.099.
- [70] C. X. Shan, X. Hou, and K. L. Choy, “Corrosion resistance of TiO₂ films grown on stainless steel by atomic layer deposition,” *Surf Coat Technol*, vol. 202, no. 11, pp. 2399–2402, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.066.
- [71] P. Alulema-Pullupaxi *et al.*, “Photoelectrocatalytic degradation of glyphosate on

- titanium dioxide synthesized by sol-gel/spin-coating on boron doped diamond (TiO₂/BDD) as a photoanode,” *Chemosphere*, vol. 278, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130488.
- [72] S. Li *et al.*, “Advanced oxidation process based on hydroxyl and sulfate radicals to degrade refractory organic pollutants in landfill leachate,” *Chemosphere*, vol. 297, no. February, p. 134214, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134214.
- [73] J. Wu, W. Zheng, and Y. Chen, “ScienceDirect Definition of photocatalysis : Current understanding and perspectives,” *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 33, p. 100580, 2022, doi: 10.1016/j.cogsc.2021.100580.
- [74] V. Srivastava, P. K. Singh, and P. P. Singh, “C : Photochemistry Reviews Recent advances of visible-light photocatalysis in the functionalization of organic compounds,” *Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, vol. 50, no. September 2021, p. 100488, 2022, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100488.
- [75] P. Z. Araujo, P. J. Morando, E. Martínez, and M. A. Blesa, “Time evolution of surface speciation during heterogeneous photocatalysis: Gallic acid on titanium dioxide,” *Appl Catal B*, vol. 125, pp. 215–221, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.APCATB.2012.05.035.
- [76] J. B. Islam, M. Furukawa, I. Tateishi, S. Kawakami, H. Katsumata, and S. Kaneco, “Enhanced photocatalytic reduction of toxic Cr(VI) with Cu modified ZnO nanoparticles in presence of EDTA under UV illumination,” *SN Appl Sci*, vol. 1, no. 10, pp. 1–11, Oct. 2019, doi: 10.1007/S42452-019-1282-X/FIGURES/10.
- [77] H. G. Völz *et al.*, “Pigments, Inorganic,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. doi: 10.1002/14356007.a20_243.pub2.
- [78] S. Durdu, Ö. F. Deniz, I. Kutbay, and M. Usta, “Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation,” *J Alloys Compd*, vol. 551, pp. 422–429, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.024.
- [79] H. Wang *et al.*, “A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation : From semiconductors to modification strategies,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 43, no. 2, pp. 178–214, 2022, doi: 10.1016/S1872-2067(21)63910-4.
- [80] M. Owlad, M. K. Aroua, W. A. W. Daud, and S. Baroutian, “Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review,” *Water, Air, and Soil Pollution 2008 200:1*, vol. 200, no. 1, pp. 59–77, Nov. 2008, doi: 10.1007/S11270-008-9893-7.

- [81] R. Saha, R. Nandi, and B. Saha, “Sources and toxicity of hexavalent chromium,” <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.583646>, vol. 64, no. 10, pp. 1782–1806, May 2011, doi: 10.1080/00958972.2011.583646.
- [82] X. Xing, N. S. Alharbi, X. Ren, and C. Chen, “A comprehensive review on emerging natural and tailored materials for chromium-contaminated water treatment and environmental remediation,” *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 2, p. 107325, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107325.
- [83] R. Djellabi *et al.*, “Strategies to reduce mass and photons transfer limitations in heterogeneous photocatalytic processes : Hexavalent chromium reduction studies,” vol. 217, pp. 555–564, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.003.
- [84] L. S. McNeill, J. E. McLean, J. L. Parks, and M. A. Edwards, “Hexavalent chromium review, part 2: Chemistry, occurrence, and treatment,” *J Am Water Works Assoc*, vol. 104, no. 7, pp. E395–E405, Jul. 2012, doi: 10.5942/JAWWA.2012.104.0092.
- [85] Z. Samadi, K. Yaghmaeian, S. Mortazavi-derazkola, and R. Khosravi, “Bioorganic Chemistry Facile green synthesis of zero-valent iron nanoparticles using barberry leaf extract (GnZVI @ BLE) for photocatalytic reduction of hexavalent chromium,” *Bioorg Chem*, vol. 114, no. June, p. 105051, 2021, doi: 10.1016/j.bioorg.2021.105051.
- [86] D. A. Torres-Ceron, E. Restrepo-Parra, C. D. Acosta-Medina, D. Escobar-Rincon, and R. Ospina-Ospina, “Study of duty cycle influence on the band gap energy of TiO₂/P coatings obtained by PEO process,” *Surf Coat Technol*, vol. 375, pp. 221–228, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2019.06.021.
- [87] Bruker, “D8 ADVANCE Plus .” <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance-plus.html> (accessed Sep. 29, 2022).
- [88] Horiba, “LabRAM HR Evolution.” <https://www.horiba.com/int/scientific/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/> (accessed Sep. 29, 2022).
- [89] Hitachi, “General-purpose Small Unit AFM5100N.” <https://www.hitachi-hightech.com/global/science/products/microscopes/afm/units/afm5100n.html> (accessed Sep. 29, 2022).
- [90] Biocompare, “ZEISS SIGMA VP Field Emission Scanning Electron Microscopes (FE-SEM) from Carl Zeiss Microscopy .” <https://www.biocompare.com/22559-Scanning-Electron-Microscopes-SEM/3046499-SIGMA/> (accessed Sep. 29, 2022).
- [91] ThermoFisher Scientific, “K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS)

- System.”
<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAFFACVMA>
HV (accessed Sep. 29, 2022).
- [92] Cromtek, “Espectrofotómetros UV-Vis Shimadzu UV-2600/2700 - Cromtek.”
<https://www.cromtek.cl/producto/espectrofotometros-uv-vis-shimadzu-uv-2600-2700/> (accessed Sep. 29, 2022).
- [93] E. W. Rice, R. B. Baird, and A. D. Eaton, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition”.
- [94] D. A. Torres-Ceron, E. Restrepo-Parra, C. D. Acosta-Medina, D. Escobar-Rincon, and R. Ospina-Ospina, “Study of duty cycle influence on the band gap energy of TiO₂/P coatings obtained by PEO process,” *Surf Coat Technol*, vol. 375, no. April, pp. 221–228, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.021.
- [95] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, “Plasma electrolysis for surface engineering,” *Surf Coat Technol*, vol. 122, no. 2–3, pp. 73–93, 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.
- [96] R. a. Spurr and H. Myers, “Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer,” *Anal Chem*, vol. 29, no. 5, pp. 760–762, 1957, doi: 10.1021/ac60125a006.
- [97] J. Pelleg, E. Elish, and D. Mogilyanski, “Evaluation of average domain size and microstrain in a silicide film by the Williamson-Hall method,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 36, no. 11, pp. 3187–3194, 2005, doi: 10.1007/s11661-005-0089-0.
- [98] H. W. Cho, K. L. Liao, J. S. Yang, and J. J. Wu, “Revelation of rutile phase by Raman scattering for enhanced photoelectrochemical performance of hydrothermally-grown anatase TiO₂ film,” *Appl Surf Sci*, vol. 440, pp. 125–132, May 2018, doi: 10.1016/J.APSUSC.2018.01.139.
- [99] T. Thanh Doan Nguyen *et al.*, “In-depth understanding of the photoreduction of graphene oxide to reduced-graphene oxide on TiO₂ surface: Statistical analysis of X-ray photoelectron and Raman spectroscopy data,” *Appl Surf Sci*, vol. 581, p. 152325, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.152325.
- [100] W. Ma, Z. Lu, and M. Zhang, “Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 66, no. 6, pp. 621–627, 1998, doi: 10.1007/s003390050723.
- [101] B. Kasalica *et al.*, “Mechanisms of plasma electrolytic oxidation of aluminum at the multi-hour timescales,” *Surf Coat Technol*, vol. 390, p. 125681, May 2020, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2020.125681.
- [102] V. Alexander, A. Naumkin, Kraut-Vass, W. Stephen, Gaarenstroom., and J. P.

- Cedric, “NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database,” *Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST)*, 2012.
- [103] C. Chan, S. Trigwell, and T. Duerig, “We are Nitinol.™ Oxidation of a NiTi Alloy Oxidation of an NiTi Alloy,” *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, vol. 683, pp. 49–354, 2000.
- [104] D. A. Torres-Ceron, S. Amaya-Roncancio, J. S. Riva, A. Vargas-Eudor, D. Escobar-Rincon, and E. Restrepo-Parra, “Incorporation of P5+ and P3– from phosphate precursor in TiO2:P coatings produced by PEO: XPS and DFT study,” *Surf Coat Technol*, vol. 421, p. 127437, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127437.
- [105] T. Singh *et al.*, “Sulfate-Assisted Interfacial Engineering for High Yield and Efficiency of Triple Cation Perovskite Solar Cells with Alkali-Doped TiO2 Electron-Transporting Layers,” *Adv Funct Mater*, vol. 28, no. 14, p. 1706287, Apr. 2018, doi: 10.1002/ADFM.201706287.
- [106] S. B. Patil, S. B. Patil, H. Phattepur, G. Nagaraju, B. S. Gowrishankar, and B. S. Gowrishankar, “Highly distorted mesoporous S/C/Ti3+ doped black TiO2 for simultaneous visible light degradation of multiple dyes,” *New Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 23, pp. 9830–9836, Jun. 2020, doi: 10.1039/D0NJ01540G.
- [107] T. Dickinson, A. F. Povey, and P. M. A. Sherwood, “Dissolution and passivation of nickel. An X-ray photoelectron spectroscopic study,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 73, no. 0, pp. 327–343, Jan. 1977, doi: 10.1039/F19777300327.
- [108] V. V. Atuchin, V. G. Kesler, N. V. Pervukhina, and Z. Zhang, “Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides,” *J Electron Spectros Relat Phenomena*, vol. 152, no. 1–2, pp. 18–24, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.elspec.2006.02.004.
- [109] D. A. Torres-Ceron, S. Amaya-Roncancio, J. S. Riva, A. Vargas-Eudor, D. Escobar-Rincon, and E. Restrepo-Parra, “Incorporation of P5+ and P3– from phosphate precursor in TiO2:P coatings produced by PEO: XPS and DFT study,” *Surf Coat Technol*, vol. 421, p. 127437, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127437.
- [110] A. Shrivastava and V. Gupta, “Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods,” *Chronicles of Young Scientists*, vol. 2, no. 1, p. 21, 2011, doi: 10.4103/2229-5186.79345.
- [111] L. Xu, Y. Liu, Z. Hu, and J. C. Yu, “Converting cellulose waste into a high-efficiency photocatalyst for Cr(VI) reduction via molecular oxygen activation,”

- Appl Catal B*, vol. 295, p. 120253, Oct. 2021, doi:
10.1016/J.APCATB.2021.120253.
- [112] M. I. Litter, “Last advances on TiO₂-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic,” *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 6, pp. 150–158, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.COGSC.2017.04.002.
- [113] J. Threeprom, S. Purachaka, and L. Potipan, “Simultaneous determination of Cr(III)–EDTA and Cr(VI) by ion interaction chromatography using a C18 column,” *J Chromatogr A*, vol. 1073, no. 1–2, pp. 291–295, May 2005, doi: 10.1016/J.CHROMA.2004.09.053.
- [114] J. Threeprom, S. Purachaka, and L. Potipan, “Simultaneous determination of Cr(III)–EDTA and Cr(VI) by ion interaction chromatography using a C18 column,” *J Chromatogr A*, vol. 1073, no. 1–2, pp. 291–295, May 2005, doi: 10.1016/J.CHROMA.2004.09.053.
- [115] P. Giannozzi *et al.*, “QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, Sep. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [116] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys Rev Lett*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [117] M. Methfessel and A. T. Paxton, “High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals,” *Phys Rev B*, vol. 40, no. 6, pp. 3616–3621, Aug. 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.40.3616.
- [118] D. C. Sorescu, “First principles calculations of the adsorption and diffusion of hydrogen on Fe(100) surface and in the bulk,” *Catal Today*, vol. 105, no. 1, pp. 44–65, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.04.010.
- [119] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys Rev Lett*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [120] A. Kokalj, “Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale,” in *Computational Materials Science*, Oct. 2003, vol. 28, no. 2, pp. 155–168. doi: 10.1016/S0927-0256(03)00104-6.
- [121] R. Liu, X. Zhou, F. Yang, and Y. Yu, “Combination study of DFT calculation and experiment for photocatalytic properties of S-doped anatase TiO₂,” *Appl Surf Sci*, vol. 319, pp. 50–59, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.132.
- [122] R. Liu, X. Zhou, F. Yang, and Y. Yu, “Combination study of DFT calculation and experiment for photocatalytic properties of S-doped anatase TiO₂,” *Appl Surf Sci*

Sci, vol. 319, pp. 50–59, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.132.

- [123] H. X. Zhu, P. X. Zhou, X. Li, and J.-M. Liu, “Electronic structures and optical properties of rutile TiO₂ with different point defects from DFT+U calculations,” *Phys Lett A*, vol. 378, no. 36, pp. 2719–2724, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.physleta.2014.07.029.