

**SINTESIS DE FOTOÁNODOS DE TiO₂ SOBRE VIDRIO CONDUCTOR POR EL
MÉTODO DE DIP-COATING Y SU EVALUACIÓN EN LA REMOCIÓN
FOTOELECTROQUÍMICA DE COBRE EN SOLUCIONES ACUOSAS
CIANURADAS.**

**EDNA MARLENE ALVARADO JARAMILLO
BIBIANA MARCELA VESGA PARRA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2008

**SINTESIS DE FOTOÁNODOS DE TiO₂ SOBRE VIDRIO CONDUCTOR POR EL
MÉTODO DE DIP-COATING Y SU EVALUACIÓN EN LA REMOCIÓN
FOTOELECTROQUÍMICA DE COBRE EN SOLUCIONES ACUOSAS
CIANURADAS.**

**BIBIANA MARCELA VESGA PARRA
EDNA MARLENE ALVARADO JARAMILLO**

**Trabajo de investigación, presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico.**

DIRECTORES:

**ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA, Dra.
JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA, Mg.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2008

DEDICATORIA.

Dedicamos este trabajo a DIOS por permitirnos alcanzar este logro tan importante en nuestras vidas y por la posibilidad de compartirlo con las personas que más queremos. Yo Bibiana Vesga lo dedico a mi madre y a mi hermana, por toda la admiración que me inspiran, por su infinito amor, comprensión y confianza. Y yo Edna Alvarado a mis padres, Marco Antonio y Marlene, pilares de mi vida y principal motivación en mis proyectos.

A nuestras familias y amigos, por el apoyo que siempre hemos recibido.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan sus más sinceros agradecimientos a:

Sus directores la Dra. Elcy María Córdoba y el Mg. Julio Andrés Pedraza, por su permanente acompañamiento y apropiadas indicaciones.

El técnico Ambrosio Carrillo por la colaboración brindada en el avance de este proyecto.

Los profesores y compañeros del Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA-UIS) por la contribución al proyecto y compañía.

El Centro de Investigación en Catálisis (CICAT-UIS), por su colaboración en los análisis UV-Vis.

El Grupo de Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS-UIS), por su colaboración en la determinación de los espesores mediante microscopia interferométrica.

El Grupo de Superficies Electroquímicas y de Corrosión (GSEC-UPTC) por la asesoría brindada al comienzo de este proyecto y su colaboración en los análisis SEM y DRX.

La Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS por el soporte económico a través del proyecto 5430 “REMOCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE IONES METÁLICOS. UNA ALTERNATIVA PROMISORIA PARA LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL”

La Universidad Industrial de Santander por permitirles su formación como profesionales con calidad académica y humana.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS DEL PROYECTO	4
1.1 OBJETIVO GENERAL	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA Y FOTOELECTRÓLISIS EN LA REDUCCIÓN DE IONES METÁLICOS	5
2.2 MÉTODO SOL-GEL	8
2.3 TECNICA DIP- COATING	9
2.4 SINTERIZACIÓN	10
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	11
3.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	11
3.1.1 Reactivos.	11
3.1.2 Equipos.	11
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	12
3.2.1 Preparación del sol.	13
3.2.2 Síntesis y caracterización de películas.	14
3.2.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas de TiO ₂ en la degradación de metil naranja (MN).	16
3.2.4 Pruebas fotoelectrolíticas de remoción de cobre.	16
4. RESULTADOS	18
4.1 PREPARACIÓN DE LOS SOLES	18
4.1.1 Efecto del tiempo sobre la viscosidad del sol.	18
4.1.2 Análisis térmico de la película de TiO ₂ antes de su sinterización.	19
4.2 ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS CON LOS SOLES	20

4.2.1	Composición del sol de TiO ₂ .	20
4.2.2	Velocidad de inmersión-extracción del sustrato en el proceso dip-coating.	21
4.2.3	Elección de la velocidad de calcinación de las películas.	23
4.2.4	Cinética de fotodegradación de MN con las películas de TiO ₂ .	24
4.3	REDUCCIÓN FOTOELECTROLÍTICA DE COBRE PRESENTE	26
4.3.1	Influencia de la temperatura de sinterización de las películas en la reducción fotoelectrolítica de cobre.	26
4.3.2	Influencia de la concentración inicial de cobre en solución en la reducción fotoelectrolítica del cobre.	28
5.	CONCLUSIONES	29
6.	RECOMENDACIONES	31
	BIBLIOGRAFIA	32
	ANEXOS	37

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reactivos químicos empleados.	11
Tabla 2. Equipos empleados.	11
Tabla 3. Niveles evaluados en las variables estudiadas.	13
Tabla 4. Diseño experimental en la selección de los soles.	14
Tabla 5. Variables estudiadas y sus respectivos niveles evaluados.	17
Tabla 6. Relación entre las velocidades propuestas y el espesor de la película.	22

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Posiciones de los potenciales redox vs. ENH de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO ₂ Degussa P-25 a pH 0.	6
Figura 2. Excitación de un electrón, desde la banda de valencia a la banda de conducción, producida por la absorción de luz con energía igual o mayor que el Band gap del TiO ₂ .	6
Figura 3. Esquema de celda fotoelectroquímica para remoción de iones metálicos.	8
Figura 4. Etapas del proceso de dip-coating.	9
Figura 5. Etapa de extracción controlada.	10
Figura 6. Esquema experimental.	12
Figura 7. Ciclo de calentamiento-enfriamiento.	15
Figura 8. Efecto del tiempo sobre la viscosidad del sol 7.	18
Figura 9. Análisis térmico (DSC/DTA) de la película de TiO ₂ sintetizada con el sol 7 (antes de sinterización).	19
Figura 10. Efecto del contenido de agua y alcohol en el sol, sobre la degradación del MN. Películas obtenidas a velocidad de 6cm/min, sinterizadas a 500°C a una velocidad de 5°C/min.	20
Figura 11. Efecto de la velocidad de inmersión-extracción en la degradación de MN. Películas obtenidas a partir del sol 7, sinterizadas a 500°C a una velocidad de 5°C/min de MN.	22
Figura 12. Espectro UV-Visible de las películas de TiO ₂ preparadas a diferentes velocidades de inmersión-extracción. Películas obtenidas a partir del sol 7, sinterizadas a 500°C a una velocidad de 5°C/min.	22
Figura 13. Micrográficas SEM (1000x) de películas de TiO ₂ obtenidas a diferentes velocidades de inmersión-extracción: a) 2cm/min, b) 6cm/min	

y c) 10cm/min; películas elaboradas a partir del sol 7, sinterizadas a 500°C a una velocidad de 5°C/min.	23
Figura 14. Velocidad de sinterización de las películas de TiO ₂ sobre la degradación de MN. Películas obtenidas a partir del sol 7, elaboradas a una velocidad de 10cm/min, y sinterizadas a 500°C.	24
Figura 15. Micrografías SEM. (1000x) de películas de TiO ₂ obtenidas a una velocidad de inmersión-extracción de 10cm/min y sinterizadas a 500°C a diferentes velocidades: a) 1°C/min, b) 5°C/min y c) 10°C/min.	24
Figura 16. Degradación de MN. Sol 7, 6cm/min, 5°C/min y 500°C.	25
Figura 17. Efecto de la temperatura y la concentración inicial de Cu sobre la reducción fotoelectrolítica del cobre.	26
Figura 18. Difractogramas de las películas sinterizadas a diferentes temperaturas. Películas obtenidas a partir del sol 7, elaboradas a una velocidad de 10cm/min, sinterizadas a velocidad de 5°C/min para temperaturas de 300, 400 y 500°C.	27
Figura 19. Espectro UV-Visible de las películas usadas en el estudio de remoción fotoelectrolítica de cobre. Películas obtenidas a partir del sol 7, elaboradas a una velocidad de 10cm/min, sinterizadas a velocidad de 5°C/min para temperaturas de 300, 400 y 500°C.	27

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización.	38
Anexo 2. Preparación de los soles.	39
Anexo 3. Equipo para dip-coating.	40
Anexo 4. Montaje para degradación de metil naranja.	41
Anexo 5. Montaje para remoción de cobre.	42
Anexo 6. Celda fotoelectroquímica.	43
Anexo 7. Porcentajes de remoción de cobre.	44
Anexo 8. Corrientes generadas en las pruebas de remoción de cobre.	45

TITULO: SINTESIS DE FOTOÁNODOS DE TiO₂ SOBRE VIDRIO CONDUCTOR POR EL MÉTODO DE DIP-COATING Y SU EVALUACIÓN EN LA REMOCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE COBRE EN SOLUCIONES ACUOSAS CIANURADAS*.

AUTORES: ALVARADO, Edna, VESGA, Bibiana**

PALABRAS CLAVES: Sol-gel, TiO₂, dip-coating, fotocatalisis, fotoelectrólisis, oxidación de metil naranja, remoción de cobre, películas delgadas.

DESCRIPCIÓN: Se depositaron películas delgadas de dióxido de titanio (TiO₂) sobre sustratos de vidrio cubierto con óxido de indio y estaño (ITO) por el proceso sol-gel y la técnica dip coating. Los soles se prepararon utilizando isopropóxido de titanio IV (TIPT) como precursor del titanio, 2-propanol como solvente y acetilacetona (AcAc) como agente estabilizante.

Las variables estudiadas en el presente proyecto fueron: las proporciones de los reactivos en la etapa de preparación del sol (TIPT:AcAc= 1:1-1:1,5-1:2; TIPT:H₂O= 1:4-1:6-1:8 y TIPT:Alcohol= 1:1-1:2,5-1:5), la velocidad de inmersión-extracción del sustrato en la etapa de dip coating (2, 6 y 10cm/min), la velocidad (1, 5 y 10°C/min) y temperatura de calentamiento (300, 400 y 500°C) durante la sinterización de la película cerámica. Todas estas variables influyen en las propiedades ópticas, morfológicas, y estructurales de las películas.

Con el fin de evaluar el efecto de las anteriores variables sobre la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de dióxido de titanio, se realizaron estudios de foto-oxidación de metil naranja (MN) y de reducción fotoelectrolítica de ion cobre (Cu) en soluciones acuosas cianuradas. Se determinó que la mayor remoción de ion cobre del 33,8%, se obtiene cuando la película delgada de dióxido de titanio es sinterizada a 500°C, es decir cuando la fase cristalina predominante en los fotoánodos es anatasa.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

Directora: Dra. Elcy María Córdoba Tuta

Director: Mg. Julio Andrés Pedraza Avella

TITLE: SYNTHESIS OF TiO₂ PHOTOANODES ON CONDUCTOR GLASS THROUGH THE DIP-COATING METHOD AND THEIR EVALUATION IN PHOTOELECTROCHEMICAL REMOVAL OF COPPER ION WITHIN CYANIDE AQUEOUS SOLUTIONS*.

AUTHORS: ALVARADO Edna, VESGA Bibiana**

KEYWORDS: Sol-gel, TiO₂, dip-coating, Photocatalysis, Photoelectrolysis, Methyl orange Oxidation, Copper ion reduction, Thin films.

DESCRIPTION: Titanium oxide IV (TiO₂) thin films have been deposited on glass covered with indium tin oxide (ITO) substrates by sol-gel process and dip coating technique. The sols were prepared by employing titanium IV isopropoxide (TTIP) as a titanium source, the 2-propanol as a solvent and acetylacetone (AcAc) as a stabilizing agent.

In this project, the studied variables were: proportions of the reagents at the sol preparation step (TIPT:AcAc = 1:1-1:1,5-1:2; TIPT:H₂O = 1:4-1:6-1:8 and TIPT:Alcohol = 1:1-1:2,5-1:5), immersion-extraction velocity of the substrate at the dip-coating step (2, 6 and 10 cm/min), velocity (1, 5 and 10°C/min) and temperature of heating (300, 400 and 500°C) during ceramic film sintering. This variables influence on the optical, morphological and structural properties of the films.

In order to evaluate the effect of such variables on the photocatalytic activity of the titanium oxide IV thin films, studies on methyl orange (MO) photo-oxidation and photoelectrolytic reduction of copper ion (Cu) within cyanide aqueous solutions were carried out. It was established that the biggest removal of copper ion of 33, 8%, is obtained when the titanium oxide IV thin film is sintered at 500°C, that is when the main crystalline phase in the photoanode is anatase.

* Project of degree

** Faculty of Physicochemical Engineerings, School of Chemical Engineering

Director: Dra. Elcy María Córdoba Tuta

Director: Mg. Julio Andrés Pedraza Avella

INTRODUCCIÓN

La contaminación de suelos, aguas y aire con metales pesados es, actualmente, uno de los problemas ambientales de mayor preocupación, dado que tal contaminación se incrementa de manera paralela a la industrialización de la sociedad. De esta forma, se introducen en el medio terrestre varios centenares de miles de millones de toneladas por año de metales pesados. Muchas de estas especies metálicas son conocidas por sus efectos nocivos sobre la salud, y forman parte de la lista de contaminantes prioritarios de la agencia de protección ambiental de los EE.UU. (US EPA) como el cromo, mercurio, cobre, níquel, cadmio y otros^[1].

En Colombia la actividad industrial y minera arroja al ambiente muchos de estos metales tóxicos, dañinos para la salud humana y para la mayoría de formas de vida. Para el caso específico de procesos como la galvanoplastia, que tienen como objetivo depositar a través de un proceso electrolítico una capa de ciertos metales sobre sustratos metálicos para diversos fines, como la protección contra la corrosión y la decoración. Algunos de estos procesos requieren el uso de soluciones cianuradas, las cuales contienen los iones metálicos a depositar. Las concentraciones de estos iones van disminuyendo con el tiempo de operación hasta el punto de alcanzar su vida útil, momento en el cual dicha solución es eliminada del proceso; generándose de ésta forma grandes volúmenes de efluentes con contenidos de cianuro e iones metálicos que exceden en gran medida (hasta quinientas veces)^[2] los valores máximos permitidos (3 ppm Cu y 1 ppm CN)^[3].

Los iones metálicos presentes en este tipo de vertido industrial son considerados como no biodegradables. Por lo tanto, la remoción de los metales puede potencialmente resolver dos problemas: prevención de contaminación ambiental

por metales pesados y, simultáneamente, recuperación de los recursos metálicos para su reutilización.

Los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales para la remoción de contaminantes, tales como: precipitación química, adsorción con carbón activado, intercambio iónico y biodegradación, no siempre son eficaces, debido principalmente a la naturaleza de los efluentes, a los altos niveles de concentración de los contaminantes y la generación de subproductos; lo cual pone en evidencia la necesidad de contar con sistemas de tratamientos nuevos y más eficientes.

La fotocatalisis heterogénea ha mostrado ser una tecnología promisoría para el uso en la limpieza de aguas contaminadas con residuos industriales. El dióxido de titanio en particular, es el catalizador de selección por su bajo precio y baja toxicidad, además de sus propiedades redox, las cuales son favorables para la oxidación de muchos contaminantes orgánicos y para la reducción de un gran número de iones metálicos en solución acuosa.

Sin embargo, el uso de fotocatalizadores en polvo suspendidos en el medio a descontaminar requiere la incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador, dado que los metales se depositan sobre la superficie del catalizador, lo cual en últimas hace ineficiente la técnica.

Por tanto, para la remoción de iones metálicos resulta más viable la fotoelectrólisis, proceso en el cual se tiene una celda electrolítica compuesta de un fotoánodo, TiO_2 soportado sobre un sustrato conductor, y un cátodo adecuado (acero, grafito, etc.) conectados entre sí y en contacto con un electrolito (que en este caso es la solución a limpiar). La reducción de los iones metálicos en solución es debida a la acción combinada de la corriente generada al aplicar un voltaje externo y la corriente fotogenerada por la irradiación de luz UV sobre el fotoánodo.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se sintetizaron películas de TiO_2 por sol-gel, mediante la técnica de dip-coating, y soportadas sobre vidrio conductor ITO (Indium Tin Oxide). La actividad fotocatalítica de dichas películas fue evaluada mediante pruebas de oxidación de metil naranja (MN) y, posteriormente se comprobó su potencialidad en el proceso fotoelectrolítico de reducción del ion cobre en soluciones cianuradas. La cuantificación de la oxidación del cianuro esta a cargo de proyectos paralelos a nuestra investigación enmarcados en el proyecto 5430 “REMOCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE IONES METÁLICOS. UNA ALTERNATIVA PROMISORIA PARA LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL”.

1. OBJETIVOS DEL PROYECTO

1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar fotoánodos de TiO_2 aptos para la adecuación de un sistema fotoelectrolítico para la remoción de cobre en soluciones acuosas cianuradas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.1 Determinar las mejores condiciones de las variables más importantes en la síntesis por sol-gel de películas de TiO_2 , empleando la técnica de dip-coating.

1.2.2 Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas durante la fotooxidación de metil naranja en solución.

1.2.3 Comprobar la potencialidad técnica de usar las películas sintetizadas como fotoánodos durante la reducción fotoelectrolítica de cobre en soluciones cianuradas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA Y LA FOTOELECTRÓLISIS EN LA REDUCCIÓN DE IONES METÁLICOS

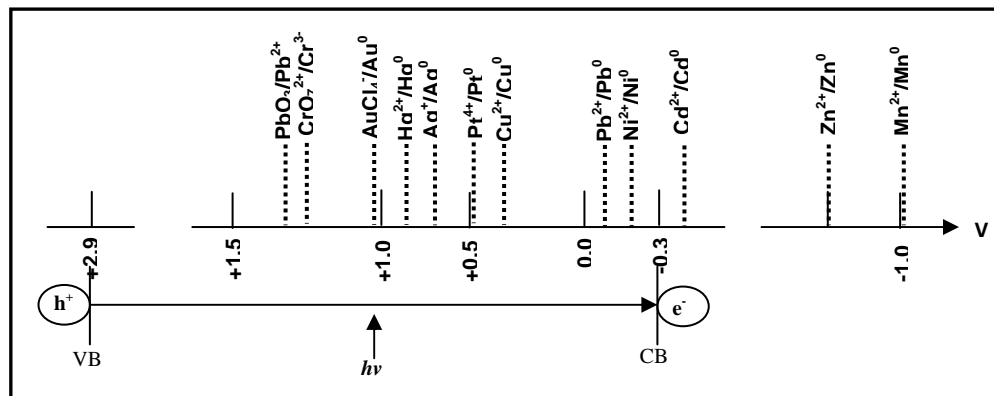
Desde los inicios de la fotocatalisis heterogénea, la fototransformación y el fotodepósito de metales (principalmente los más nobles, caros y tóxicos) fueron visualizados como unas de las potenciales aplicaciones más útiles de esta técnica^[4]. Con estos tratamientos se desactivan compuestos, empleando un semiconductor y luz UV, ofreciendo ventajas significativas frente a otras técnicas, como bajo costo, estabilidad química del catalizador y la posibilidad de eliminar la presencia de contaminantes altamente tóxicos. Los tratamientos fotocatalíticos de iones metálicos permiten transformar las especies iónicas a su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles menos tóxicas^[5].

Entre los semiconductores estudiados, el TiO_2 (presente en la naturaleza en varias formas: rutilo, anatasa y broquita) es el material más comúnmente usado en fotocatalisis, debido a su poder de oxidación bajo iluminación UV, su gran estabilidad y no toxicidad, lo que lo rotula como el catalizador de mayor potencial para la purificación ambiental^[6]. El TiO_2 tiene una banda prohibida (Band gap) ancha de 3,2 eV (Figura 1); cuando un fotón con energía suficiente, incide sobre la superficie del TiO_2 se genera un par electrón-hueco que puede dar lugar a reacciones de oxidación-reducción^[7].

El potencial de reducción de los huecos generados en la banda de valencia del TiO_2 es termodinámicamente adecuado para oxidar diversas moléculas orgánicas. Al mismo tiempo, el potencial redox del electrón promovido a la banda de conducción es también termodinámicamente adecuado para reducir oxidantes moderados (por ejemplo, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Ag(I) , Cu(II)). Esta propiedad es la base

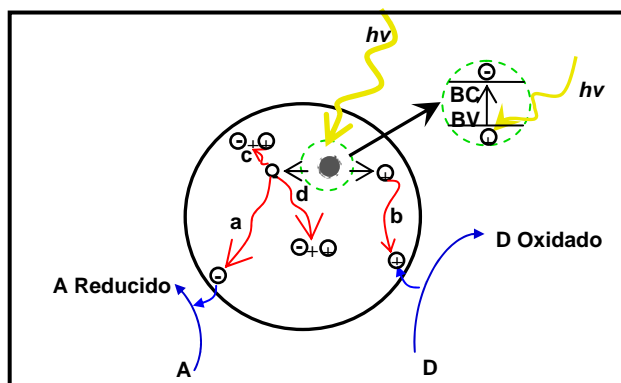
fundamental del fenómeno de la fotocatalisis. En la superficie del semiconductor, esta reacción se desdobra en dos semireacciones, la oxidación del compuesto orgánico por el hueco, y la reducción del oxidante por el electrón^[8].

Figura 1. Posiciones de los potenciales redox vs. ENH (potencial del electrodo normal de hidrogeno) de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del TiO₂ Degussa P-25 a pH 0.



En la excitación de un electrón, los principales procesos que ocurren en una partícula del semiconductor (Figura 2) son: a) en la superficie los electrones fotogenerados pueden reducir un aceptor de electrones. b) los huecos fotogenerados pueden oxidar un dador de electrones. c) puede ocurrir una recombinación electrónica en la superficie o d) en el interior de la partícula^[9].

Figura 2. Excitación de un electrón, desde la banda de valencia a la banda de conducción, producida por la absorción de luz con energía igual o mayor que el Band gap del TiO₂.



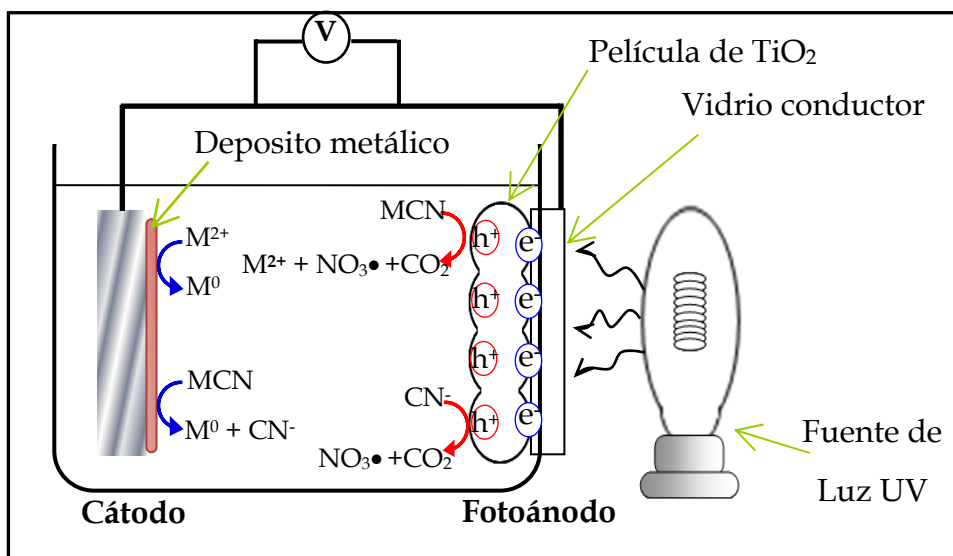
No obstante, la reducción fotocatalítica de iones metálicos usando el catalizador en polvo es ineficiente, debido a que en este proceso tanto las zonas anódicas como las catódicas se ubican sobre la superficie del semiconductor y, por tanto, el metal reducido se deposita sobre la superficie del catalizador, lo cual limita la continuación de las reacciones redox. Por ello, se hace necesario separar las áreas anódicas y catódicas del sistema, como ocurre en un proceso electrolítico. Por otro lado, la remoción electrolítica de iones metálicos es técnicamente eficiente, pero su aplicación en la limpieza de efluentes industriales no es viable por su alto consumo energético.

Las soluciones a estos problemas convergen en un proceso que combine la fotocatalisis con la electrólisis, es decir la fotoelectrólisis (o electrólisis fotoasistida), en la cual se usa un fotoánodo (como TiO_2 soportado sobre una superficie conductora) y un cátodo apropiado (acero, grafito, etc.), que en contacto con el electrolito (solución a limpiar de iones metálicos) forman el circuito eléctrico a través del cual pasa la corriente que permite la reducción del metal. La corriente neta, en este proceso, está formada por la generada al aplicar un potencial externo y por la fotogenerada al irradiar luz UV sobre el catalizador.

La electrólisis fotoasistida se considera como una tecnología promisoría en la purificación de aguas contaminadas con residuos industriales, sin generación de subproductos tóxicos al medio ambiente^[10,11]; utilizando como fotoánodo un catalizador de TiO_2 , con propiedades redox favorables para la oxidación de cianuro y para la reducción de metales como el cobre. En este proceso es necesario el uso de agentes de sacrificio que consuman los huecos fotogenerados para aumentar la velocidad de reducción de los iones metálicos. En este sentido, el cianuro puede actuar como agente de sacrificio, al aceptar huecos fotogenerados; favoreciendo el proceso fotocatalítico de remoción de cobre, lográndose no solo la reducción del metal, sino también la oxidación del cianuro.

La figura 3. muestra las reacciones conceptuales de oxido-reducción de cianuros metálicos en una celda fotoelectrolítica. Los huecos generados en la banda de valencia oxidan los complejos ciano-metálicos (MCN) a CO_2 , NO_3^- y M_2^+ y las especies CN^- libres a CO_2 y NO_3^- . En el cátodo los electrones generados en la banda de conducción, reducen los complejos MCN a $\text{M}(0)$ y liberan los iones CN^- . El proceso puede ser asumido en dos pasos: adsorción de los complejos de cianuro de cobre en la superficie del TiO_2 , seguido por la oxidación de CN^- con reducción de Cu^{2+} y deposición de $\text{Cu}(0)$ en el cátodo^[12].

Figura 3. Esquema de celda fotoelectroquímica para remoción de iones metálicos.



2.2 MÉTODO SOL-GEL

Este proceso se basa en la polimerización química de especies en estado líquido (sol) a baja temperatura, dándose principalmente reacciones de policondensación e hidrólisis que originan especies polinucleares, oligómeros, que ocasionan un aumento en el valor de la viscosidad del sol hasta alcanzar un estado gelatinoso (gel)^[13]. Obteniendo finalmente un material cerámico, después de un tratamiento térmico adecuado.

Los alcóxidos metálicos son los precursores más comunes para la preparación de soles, los cuales tienen la siguiente fórmula general.



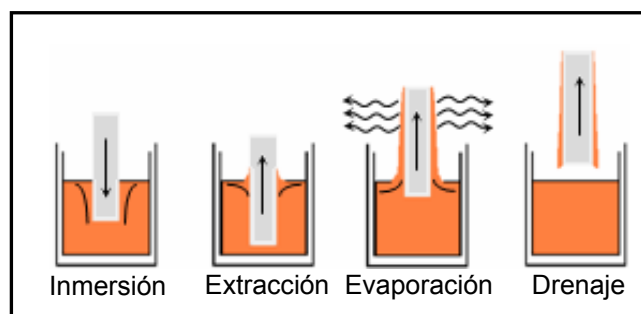
Donde M es el metal, R es el grupo alquil, y x es el estado de valencia del metal. Durante el proceso sol-gel se dan varias reacciones, las cuales ocasionan que el sistema evolucione de un estado sol a un estado gel (ver Anexo 1). Son muchas las variables que intervienen en la formación de la red polimérica y que modifican las propiedades del material sinterizado, entre ellas cabe mencionar^[14]: pH, concentración del solvente, cantidad de agua, temperatura, presión, etc.

2.3 TÉCNICA DIP- COATING

Es un método de conformado de materiales cerámicos, por medio del cual se obtienen películas delgadas de los mismos sobre sustratos de interés.

La técnica consiste en sumergir y extraer el sustrato en la suspensión obtenida por sol-gel, a velocidad controlada y condiciones atmosféricas^[15], formándose una capa de líquido asociada a la superficie del sustrato que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño (Figura 4).

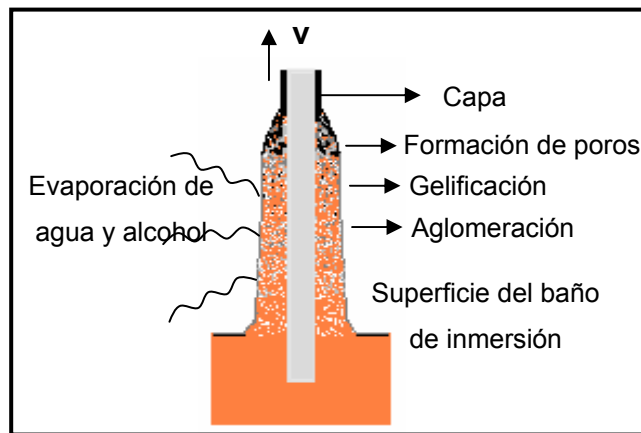
Figura 4. Etapas del proceso de dip-coating.



La etapa de extracción del sustrato (Figura 5) es una de las más importantes dentro del proceso. El sustrato se extrae verticalmente de la solución, estableciéndose un régimen en estado estacionario donde interviene la suspensión, el sustrato en movimiento y la atmósfera

El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas: la viscosidad de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo^[16].

Figura 5. Etapa de extracción controlada.



2.4 SINTERIZACIÓN

En los procesos sol-gel, es necesario un tratamiento térmico después de la obtención de las películas delgadas, para adherir partículas en una estructura coherente y predominantemente sólida.

Durante el proceso de sinterización, los cambios que se presentan son: eliminación de agua, evaporación de solventes, eliminación de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación, y cambios estructurales hasta que la fase de interés es obtenida y la adherencia al soporte sea la deseada^[17].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

3.1.1 Reactivos.

Tabla 1. Reactivos químicos empleados.

Reactivo	Formula	Especificaciones
Isopropóxido de titanio (IV)	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97%; Aldrich
2- propanol	$CH_3CHOHCH_3$	99,5%; Merck
Acetilacetona	$CH_3COCH_2COCH_3$	99%; Aldrich
Agua destilada	H_2O	
Ácido acético	CH_3COOH	100%; Merck
Metil naranja	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Merck
Cianuro de potasio	KCN	99,2%; Aldrich
Cianuro de cobre	CuCN	99%; Aldrich
Vidrios ITO (sustrato)	Vidrio recubierto con óxido de indio y estaño	Baja resistividad (8-12Ω/sq)

3.1.2 Equipos.

Tabla 2. Equipos empleados.

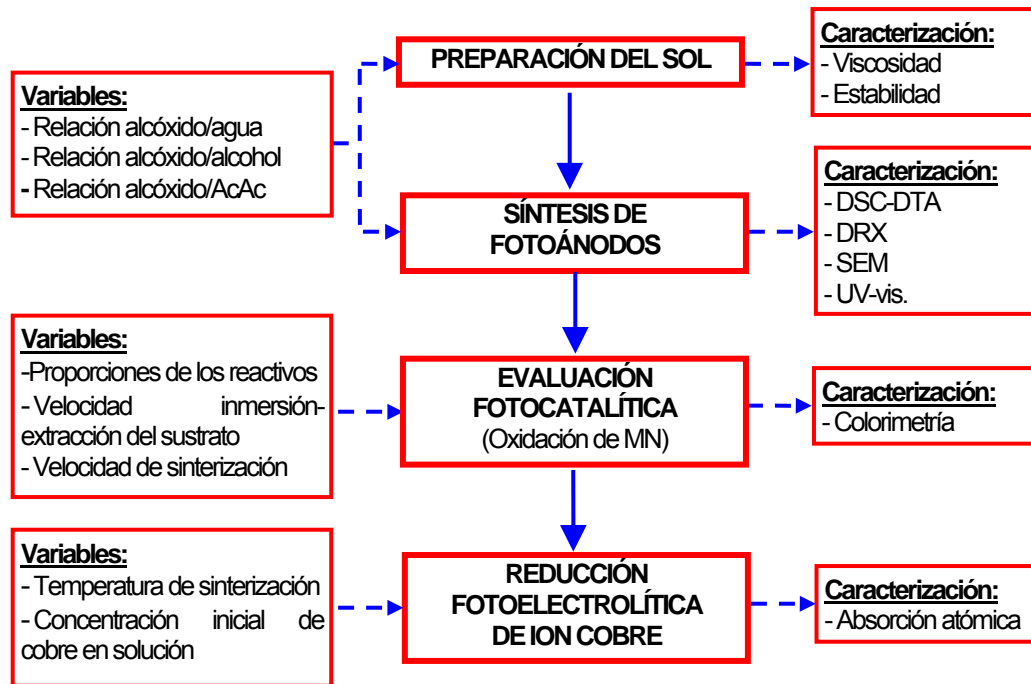
Equipo	Aplicación
Agitador magnético FM-008	Agitación del sol
pH-metro Termo Scientific (Orión 3 Star)	Determinación del pH
Viscosímetro Brookfield DV-III "Brookfield engineering laboratories"	Determinación de Viscosidad
Baño ultrasónico. Elma E30H "Elmasonic"	Limpieza de los soportes (vidrios)
Dispositivo de inmersión-extracción "dip-coating"	Elaboración de los recubrimientos
Horno. Modelo 0.8, serie 2094 "Industrias Terrigeno"	Calcinación de películas
Fotorreactor Batch 80 ml, equipado con una lámpara de inmersión	Degradación de metil naranja
Baño termostatado de agua recirculante (MGW Lauda K20-KS).	Refrigeración del fotorreactor
Colorímetro (Corning 252) equipado con un filtro óptico de 470 nm.	Determinación de la concentración del metil naranja
Celda fotoelectroquímica, 50ml.	Remoción de Cu
Fuente regulada (planta física UIS)	Suministrar un potencial regulado
Multímetro UNI-T (UT33- SERIES)	Medida de corrientes eléctricas

Lámpara de mercurio UV Pen-ray de 5,5 W(90-0012-02 Model 11SC-1)	Activar el fotocatalizador en la degradación de MN
Lámpara de mercurio de alta presión, (General Electric de 125 W)	Activar el fotocatalizador en la remoción de Cu
Espectrofotómetro de absorción atómica (Buck Scientific 210 VGP)	Determinación de la concentración de Cu en solución
Difractómetro de rayos x (PHILIPS X Pert-pro) operado a 40 kV y 40 mA, usando radiación Cu K α	Determinación de fases cristalinas.
Microscopio electrónico de barrido (Leo 430 digital con EHT: 15kV y I=1.2 nA)	Estudio de la morfología de las películas
Espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett Packard 8453).	Medida de la absorbancia de luz por las películas
Microscopio interferométrico (Nikon eclipse ME 600)	Determinación del espesor de la película.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La investigación incluyó el desarrollo de cuatro etapas experimentales, tal como lo muestra el esquema de la figura 6.

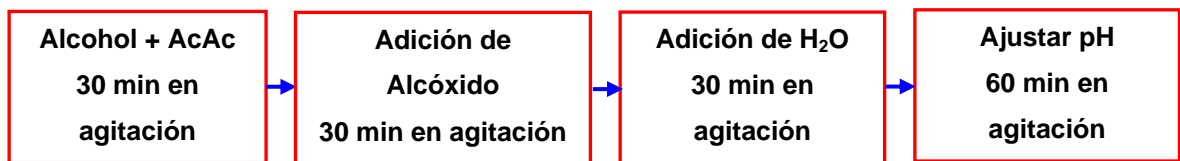
Figura 6. Esquema experimental.



A continuación se describen cada una de dichas etapas:

3.2.1 Preparación del sol.

En esta etapa se tuvieron en cuenta las variables que influyen en los procesos de hidrólisis, condensación y polimerización presentes en la preparación del sol, variables que se ven reflejadas en la red resultante y en sus propiedades finales. Los diferentes soles se prepararon de la siguiente forma (ver Anexo 2):



Los soles fueron preparados a pH fijo de 4, con agitación constante y continua. Las variables estudiadas en esta primera etapa fueron tres:

- Relación molar alcóxido:AcAc
- Relación molar alcóxido:agua
- Relación volumétrica alcóxido:alcohol.

La primera variable estudiada fue la relación molar alcóxido:AcAc con niveles de 1:1 - 1:1,5 y 1:2. Teniendo en cuenta que encontrar la relación que permitiera obtener un sol estable (sin precipitados), era fundamental para continuar con el estudio de las siguientes variables.

Los niveles evaluados para las variables se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Niveles evaluados en las variables estudiadas.

Variable	Nivel evaluado
Alcóxido:Agua	1:4 - 1:6 - 1:8
Alcóxido:Alcohol	1:1- 1:2,5 - 1:5

Tabla 4. Diseño experimental en la selección de los soles.

SOLES PROPUESTOS			
TIPT*:Alcohol TIPT*:H₂O	1:1	1:2,5	1:5
1:4	Sol 1	Sol 2	Sol 3
1:6	Sol 4	Sol 5	Sol 6
1:8	Sol 7	Sol 8	Sol 9

*TIPT: Tetraisopropóxido de titanio

El sol se caracterizó determinando su viscosidad al momento de la elaboración de los recubrimientos y de manera cualitativa, observando si era o no estable con el tiempo (es decir si formaba precipitados o no)

3.2.2 Síntesis y caracterización de películas.

Recubrimientos.

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio conductor, recubierto con óxido de indio y estaño (ITO), de baja resistividad superficial ($8-12\Omega/\text{sq}$) y con tamaño de $25 \times 15 \times 1 \text{mm}$. Antes de su recubrimiento, los sustratos fueron lavados con 2-propanol, durante una hora en un baño ultrasónico y posteriormente secados con un flujo de aire a temperatura ambiente. Con los soles antes preparados y mediante la técnica dip-coating, se obtuvieron los recubrimientos de TiO_2 (ver Anexo 3) a diferentes velocidades de inmersión-extracción: 2, 6 y 10 cm/min. Posteriormente las películas se secaron al ambiente durante una hora, para luego pasar al proceso de calcinación.

Dada la imposibilidad de analizar térmicamente los soles, dicho análisis se hizo sobre las películas en verde, es decir sin llevarlas a la etapa de sinterización. Se realizaron análisis térmicos DSC y DTA a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ con un barrido desde 30°C hasta 500°C , con el fin de determinar las temperaturas de cristalinización de fases en dicho rango de temperatura.

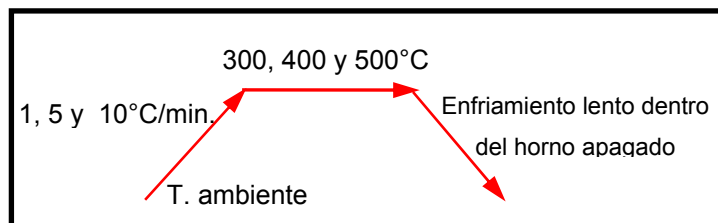
Sinterización.

En esta etapa de tratamiento térmico de las películas cerámicas, se evaluaron dos variables: velocidad de calentamiento y temperatura de sinterización. La primera a niveles de 1, 5 y 10°C/min manteniendo constante la temperatura de sinterización a 500°C. Esta variable fue estudiada para determinar su influencia en la actividad fotocatalítica de las películas en las pruebas de fotooxidación de metil naranja.

Los valores de temperatura de sinterización estudiados fueron 300, 400 y 500°C, utilizando como velocidad de sinterización la que sea reportada como la mejor en el estudio de fotooxidación de MN. La temperatura de sinterización determina las fases cristalinas de TiO₂ en la película, lo cual influye en la actividad fotocatalítica del recubrimiento. La influencia de esta variable fue estudiada en las pruebas de remoción de cobre en soluciones cianuradas.

Para todos los casos, el tiempo de permanencia a la respectiva temperatura de sinterización fue de 4 horas. Pasado este tiempo se cortó el suministro de energía al horno, y las muestras se dejaron enfriar naturalmente dentro del mismo. En la figura 7 se presenta el ciclo de calentamiento-enfriamiento antes descrito.

Figura 7. Ciclo de calentamiento-enfriamiento.



Caracterización.

Con el objetivo de estudiar las propiedades morfológicas, texturales y ópticas, así como las transformaciones de fases cristalinas durante la sinterización de las películas, se caracterizaron los recubrimientos mediante microscopía electrónica

de barrido, espectroscopia UV-Vis. y difracción de rayos X. Adicionalmente, se determinó su espesor mediante microscopía interferométrica.

3.2.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas de TiO_2 después de su sinterización, en la degradación de metil naranja (MN).

El metil naranja es comúnmente utilizado como molécula de prueba para las reacciones de fotooxidación sobre materiales basados en TiO_2 ^[18]. En el presente trabajo, la capacidad de las películas para fotodegradar dicho compuesto sirvió como criterio de selección de las mejores condiciones de preparación de la película semiconductor: relación de reactivos, velocidades de inmersión-extracción y velocidad de sinterización. Para todos los ensayos se empleó 50ml de solución acuosa de 20 ppm de MN a pH 5,4. Antes de comenzar la reacción la solución se mantuvo durante 15 minutos en la oscuridad para favorecer la adsorción del MN sobre la película. Durante las siguientes dos horas, la reacción se llevó a cabo con burbujeo constante de oxígeno para saturar el medio (produciendo una oxidación efectiva, ya que actúa como aceptor de los electrones liberados en la fotoexcitación, evitando la recombinación del par hueco-electrón)^[19], así como con agitación magnética continua para evitar gradientes de concentración dentro del reactor, e iluminación continua con lámpara de mercurio de 5.5 W (UV Pen-ray) (ver Anexo 4).

3.2.4 Pruebas fotoelectrolíticas de remoción de cobre.

Con las mejores condiciones de las variables evaluadas anteriormente, se pasó a estudiar el efecto de las fases cristalinas de las películas de TiO_2 en la reducción fotoelectrolítica de cobre en soluciones cianuradas. Las fases estudiadas fueron las obtenidas a las diferentes temperaturas de sinterización.

Las pruebas de remoción se llevaron a cabo en una celda fotoelectrolítica, con catalizador de TiO_2 soportado sobre vidrio conductor y como cátodo acero

inoxidable 304. En todos los ensayos se utilizó 50 ml de solución cianurada de cobre a pH 10 y bajo continúa agitación a 630 rpm (ver Anexos 5 y 6).

Los ensayos de fotoelectrólisis duraron 2 horas, durante los cuales se irradió continuamente el catalizador con luz UV de 125 W (Lámpara de mercurio General Electric), a la vez que se aplicó un voltaje constante de 2,5 V.

Las variables evaluadas y sus niveles se muestran en la tabla 5. En este estudio la variable respuesta fue el porcentaje de cobre depositado sobre el cátodo el cual se determinó midiendo la concentración de cobre en la solución por espectroscopia de absorción atómica, antes y después de la prueba.

Tabla 5. Variables estudiadas y sus respectivos niveles evaluados.

Variables	Niveles evaluados
Temperatura	300,400,500°C
Concentración de Cu	700, 1800 ppm

4. RESULTADOS

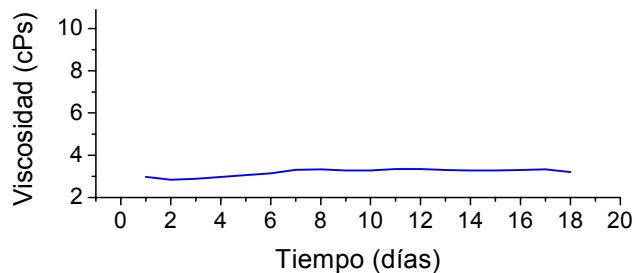
4.1 PREPARACIÓN DE LOS SOLES

Para la elaboración de los soles propuestos el primer paso fue determinar la relación adecuada de acetilacetona, para obtener un sol estable. Preliminarmente se determinó que la relación alcóxido:acetilacetona con la que se lograba estabilidad del sol era 1:1,5. Las otras relaciones planteadas (1:1 y 1:2), no lograban estabilizar el sol (se observaba la precipitación del mismo). Con esta relación fija, se prepararon los 9 soles propuestos y posteriormente se elaboraron recubrimientos con cada uno de ellos. El criterio para la elección del mejor sol, fue la actividad fotocatalítica que se determinó en la degradación de MN.

4.1.1 Efecto del tiempo sobre la viscosidad del sol.

En los procesos de obtención de películas, la viscosidad juega un papel importante dependiendo del tipo de recubrimiento que se desea obtener. De acuerdo con la curva de viscosidad vs tiempo para el sol 7(Figura 8), el cual presento la mejor composición de TiO_2 (ver numeral 4.2.1), se puede concluir que no hay cambios significativos de la viscosidad. Por tanto, todas las películas se obtuvieron empleando sol fresco (recién preparado), evitando con ésto una posible inestabilidad del mismo, que llevara a obtener películas opacas. La viscosidad del sol al momento de realizar los recubrimientos, fue de 3.2cp

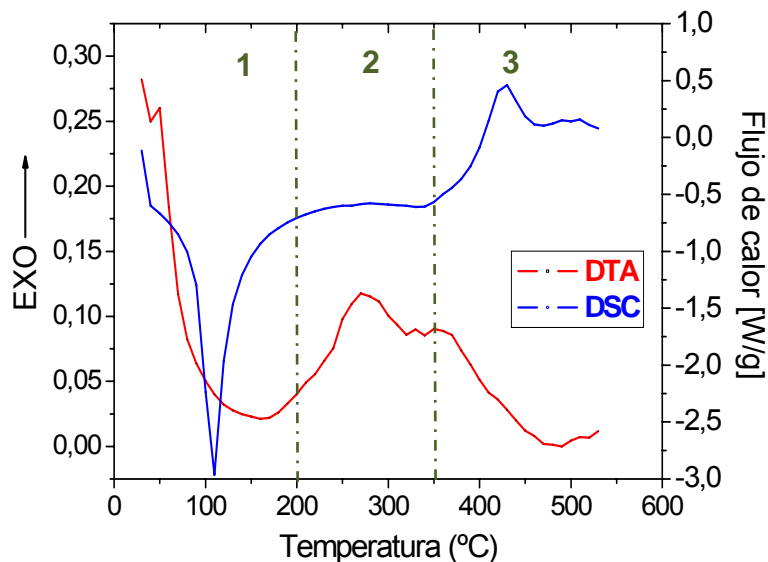
Figura 8. Efecto del tiempo sobre la viscosidad del sol 7.



4.1.2 Análisis térmico de la película de TiO₂ antes de su sinterización.

El análisis térmico fue realizado con la película obtenida a partir del sol 7, el cual presento la mejor composición de TiO₂ (ver numeral 4.2.1). La figura 9 muestra 3 regiones importantes: la primera entre 50 y 200°C, la segunda entre 200 y 350°C, y la última a temperaturas mayores a 350°C. En la primera región el pico endotérmico es el resultado de la evaporación de agua y descomposición térmica de solventes orgánicos como el 2-propanol. Entre 200 y 350°C el cambio de pendiente es atribuido a la carbonización o la combustión de constituyente orgánicos presentes en el sol, como la acetilacetona. En la región de las temperaturas superiores a los 350°C se observan cambios importantes asociados a las temperaturas de cristalización, presentando un máximo alrededor de los 450°C, relacionado con la transformación alotrópica del dióxido de titanio de la fase broquita a la fase anatasa ^[20,21].

Figura 9. Análisis térmico (DSC/DTA) de la película de TiO₂ sintetizada con el sol 7 (antes de sinterización).

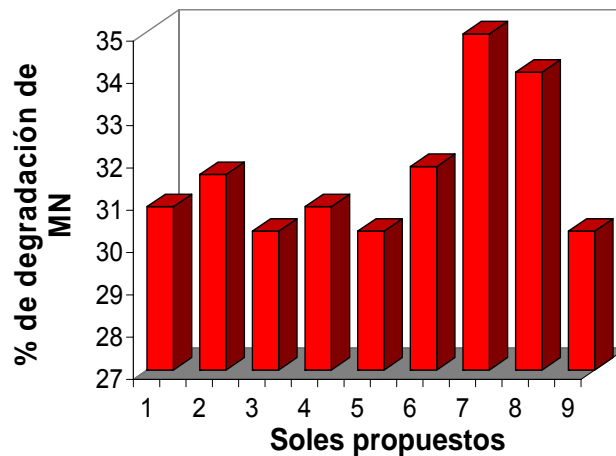


4.2 ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS CON LOS SOLES

4.2.1 Composición del sol de TiO₂.

En la figura 10 se muestran los resultados de fotooxidación de MN obtenidos al usar como catalizador películas elaboradas con cada uno de los nueve soles (Tabla 4), elaboradas a velocidad de 6cm/min, sinterizadas a 500°C a una velocidad de 5°C/min. Se observa que los soles 7 y 8 presentan la mayor degradación del MN; estos soles tienen la relación más alta de agua. Una mayor cantidad de agua en la mezcla reaccionante lleva a una velocidad de hidrólisis mayor que la velocidad de condensación, lo cual produce una mejor distribución espacial del gel, que se refleja en películas con texturas más homogéneas y compactas^[22].

Figura 10. Efecto del contenido de agua y alcohol en el sol, sobre la degradación del MN. Películas obtenidas a velocidad de 6cm/min, sinterizadas a 500°C a una velocidad de 5°C/min.



Teniendo en cuenta estos resultados, se escogió el sol 7 como el más adecuado para la preparación de las películas de TiO₂ para los siguientes estudios.

4.2.2 Velocidad de inmersión-extracción del sustrato en el proceso dip-coating.

En la figura 11 se presentan los resultados de degradación de MN usando como catalizador películas de TiO_2 utilizando la composición del sol 7, las películas fueron obtenidas por dip-coating a diferentes velocidades de inmersión-extracción y posteriormente sinterizadas 500°C a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Se observa que la mayor degradación de MN (35,5%) se obtuvo con la película desarrollada a la mayor velocidad (10cm/min). Estos resultados se justifican con la influencia que tuvo la velocidad de inmersión-extracción sobre el espesor de la película (Tabla 6). De acuerdo a la ecuación propuesta por Landau y Levich^[23]:

$$h = 0,94(\eta U)\gamma^{-1/6}(\rho g)^{1/2}$$

Donde:

h: espesor

γ : Tensión superficial

η : Viscosidad del líquido

ρ : Densidad del líquido

U: Velocidad de inmersión -extracción

g: Fuerza de gravedad

El espesor de una película obtenida por la técnica dip-coating es directamente proporcional a la velocidad con la que se retira el sustrato; a mayor velocidad de inmersión-extracción, mayor cantidad de masa TiO_2 depositada^[24]. Efecto que se puede confirmar con los resultados obtenidos en los espectros UV-Vis (Figura 12), según los cuales la absorbancia de luz UV a longitudes de onda inferiores a los 380 nm aumenta al aumentar la velocidad de inmersión-extracción, efecto directamente relacionado con la cantidad de masa de la película.

Figura 11. Efecto de la velocidad de inmersión-extracción en la degradación de MN. Películas obtenidas a partir del sol 7, sinterizadas a 500°C a una velocidad de 5°C/min.

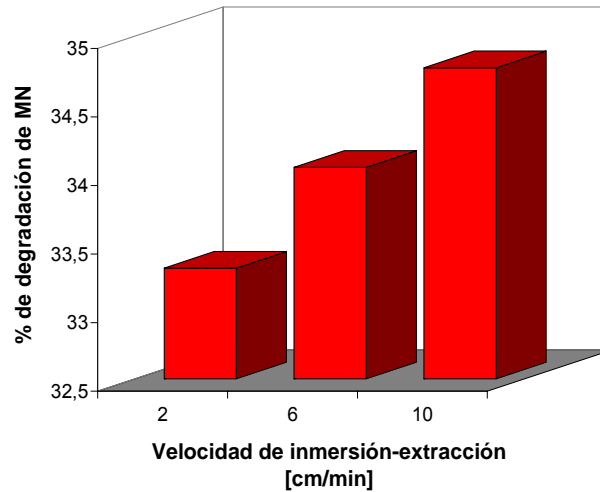
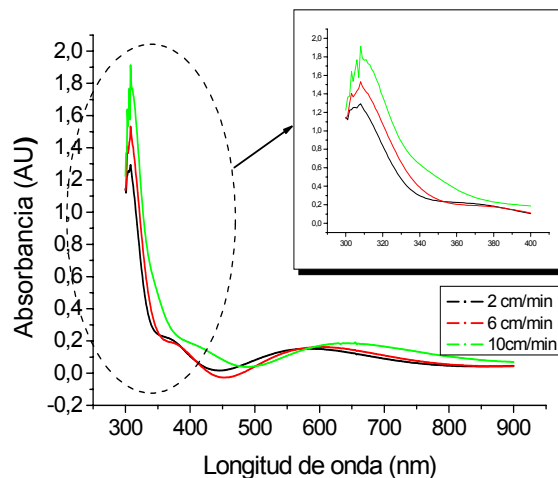


Tabla 6. Relación entre las velocidades propuestas y el espesor de la película.

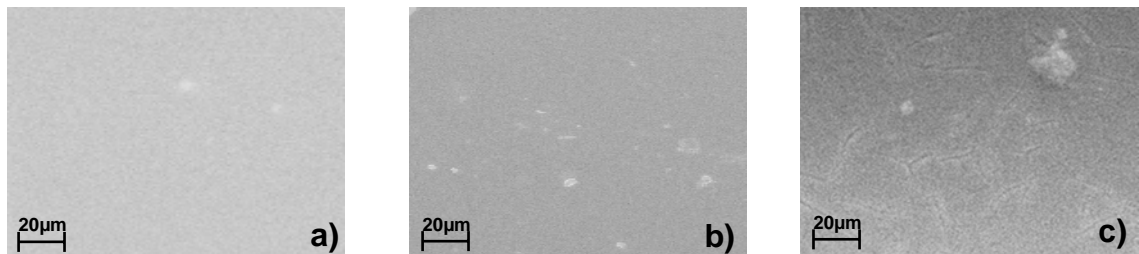
Velocidad inmersión-extracción (cm/min.)	Espesor de la película (nm)
2	100
6	160
10	200

Figura 12. Espectro UV-Visible de las películas de TiO₂ preparadas a diferentes velocidades de inmersión-extracción. Películas obtenidas a partir del sol 7, sinterizadas a 500°C a una velocidad de 5°C/min.



Las imágenes obtenidas por SEM (Figura 13) muestran la influencia de la velocidad de inmersión-extracción en la morfología y textura de las películas; al aumentar la velocidad, la homogeneidad de las películas disminuye observándose formación de grietas, efecto atribuido al aumento en el espesor de la película con el aumento en la velocidad de inmersión-extracción del sustrato^[25]

Figura 13. Micrografías SEM (1000x) de películas de TiO₂ obtenidas a diferentes velocidades de inmersión-extracción: a) 2cm/min, b) 6cm/min y c) 10cm/min. Películas elaboradas a partir del sol 7, sinterizadas a 500°C a una velocidad de 5°C/min.



4.2.3 Elección de la velocidad de calcinación de las películas.

Para estudiar el efecto de la velocidad de sinterización se realizaron las pruebas de fotooxidación de MN con películas obtenidas a partir del sol 7, elaboradas a 10cm/min y sinterizadas a 500°C. Las pruebas de fotoactividad obtenidas muestran que los recubrimientos sinterizados 500°C a una velocidad de 5°C/min presentan una mejor degradación de metil naranja (Figura 14). Las micrografías SEM de las muestras sinterizadas a diferentes velocidades (Figura 15) evidencian que a las más bajas velocidades de calentamiento (1 y 5°C/min.) las películas tienen mayor adherencia y uniformidad, comparadas con la película sinterizada a la mayor velocidad (10 °C/min), para la cual el choque térmico sufrido es tan alto que se produce su completa separación del sustrato, es decir un deslaminado. En la figura 15-c se aprecia que los trozos de película separados forman rollos de la misma sobre el sustrato.

Por otro lado, el hecho de que a la menor velocidad de sinterización no se haya obtenido la película con mayor fotoactividad puede deberse a que a baja velocidad de calentamiento los granos crecen más^[26], lo cual conlleva a una menor área superficial de la película y, por consiguiente, a una menor fotodegradación del MN.

Figura 14. Velocidad de sinterización de las películas de TiO₂ sobre la degradación de MN. Películas obtenidas a partir del sol 7, elaboradas a una velocidad de 10cm/min, y sinterizadas a 500°C.

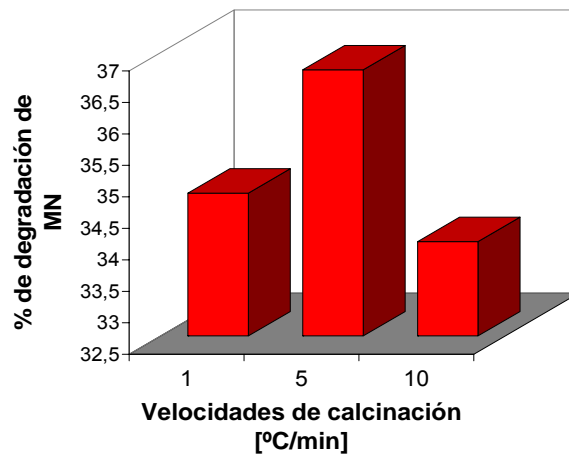
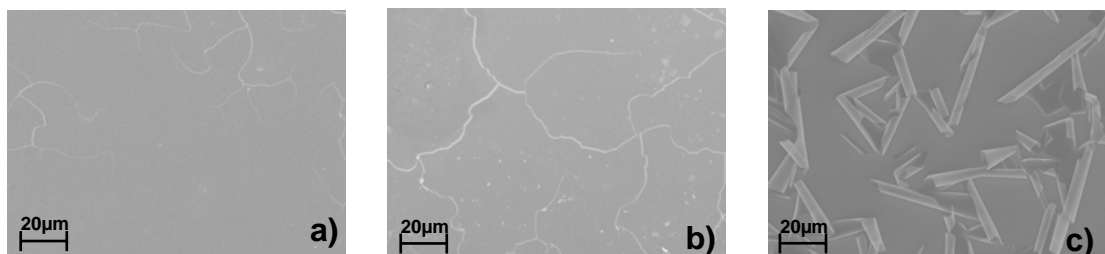


Figura 15. Micrografías SEM. (1000x) de películas de TiO₂ obtenidas a una velocidad de inmersión-extracción de 10cm/min y sinterizadas a 500°C a diferentes velocidades: a) 1°C/min, b) 5°C/min y c) 10°C/min.



4.2.4 Cinética de fotodegradación de MN con las películas de TiO₂.

Con las mejores condiciones encontradas para la obtención de películas de TiO₂ (TIPT/Alcohol 1/2,5; TIPT/Agua 1/8; TIPT/AcAc 1/1,5; velocidad de inmersión-extracción: 10cm/min, velocidad de sinterización: 5°C/min y temperatura de

sinterización de 500°C.), se llevaron a cabo ensayos de fotodegradación de MN a diferentes tiempos (tiempo máximo 300 min) (Figura 16), lográndose una degradación del 80.2 % de la materia presente.

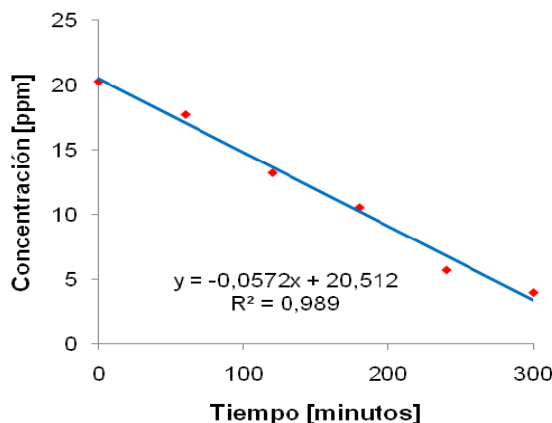
La cinética del proceso (Figura 16) muestra una reacción de orden cero, es decir una variación lineal de la concentración con el tiempo:

$$C_{(t)} = -0,0572t + 20,512$$

No hay cambio de la velocidad de oxidación del MN, lo cual es un indicador de la estabilidad del catalizador con el tiempo. Así como una cinética no dependiente de la concentración del reactante (MN).

Dicha cinética es frecuentemente encontrada en catálisis heterogénea cuando la reacción se lleva a cabo sobre una superficie saturada de reactivo, así como en reacciones catalizadas con suficiente exceso de sustrato para saturar el catalizador^[27].

Figura 16. Degradación de MN. Sol 7, 6cm/min, 5°C/min y 500°C.



Todas las películas empleadas en la fotooxidación de MN, tuvieron varios ciclos de uso, en los cuales no hubo cambio en su actividad fotocatalítica, ni en sus propiedades ópticas y texturales. Mostrando estabilidad y resistencia a las condiciones de uso.

4.3 REDUCCIÓN FOTOELECTROLÍTICA DE COBRE PRESENTE

Partiendo de las mejores condiciones encontradas anteriormente para la fabricación de las películas de TiO_2 , se llevó a cabo una serie de ensayos de remoción fotoelectrolítica de cobre en soluciones cianuradas, con la cual se quiso evaluar el efecto sobre la eficiencia del proceso de dos variables: fases cristalinas presentes en las películas (dependientes de la temperatura de sinterización), y concentración inicial de cobre.

4.3.1 Influencia de la temperatura de sinterización de las películas en la reducción fotoelectrolítica de cobre.

De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 17, las mayores remociones de Cu (ver Anexo 7) se obtuvieron con películas sinterizadas a 500°C , en las cuales la fase predominante es la anatasa, lo cual concuerda con lo reportado por otros autores^[28,29,30], según los cuales entre la broquita, la anatasa y el rutilo, la segunda fase cristalina es la de mayor actividad fotocatalítica en el TiO_2 . La figura 18 muestra el incremento de la intensidad de la fase anatasa con el aumento de la temperatura, presentando a 500°C la mayor intensidad en los planos más importantes correspondientes a dicha fase.

Figura 17. Efecto de la temperatura y la concentración inicial de Cu sobre la reducción fotoelectrolítica del cobre.

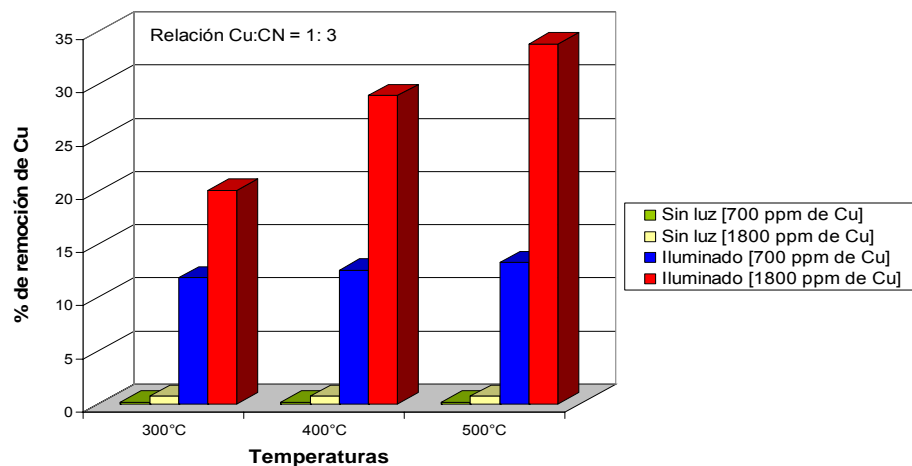
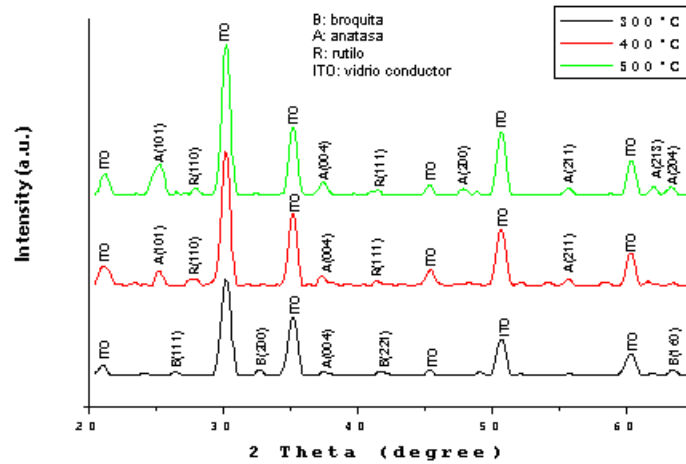
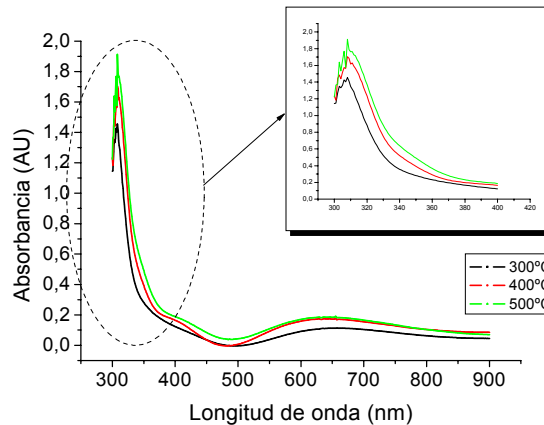


Figura 18. Difractogramas de las películas sinterizadas a diferentes temperaturas. Películas obtenidas a partir del sol 7, elaboradas a una velocidad de 10cm/min, sinterizadas a velocidad de 5°C/min para temperaturas de 300, 400 y 500°C.



Los resultados obtenidos de la caracterización óptica de los recubrimientos sinterizados a 300, 400 y 500°C (Figura 19), muestran un aumento en la absorbancia con el incremento de la temperatura, lo cual corroboran los resultados de fotoactividad mostrados en la figura 17.

Figura 19. Espectro UV-Visible de las películas usadas en el estudio de remoción fotoelectrolítica de cobre. Películas obtenidas a partir del sol 7, elaboradas a una velocidad de 10cm/min, sinterizadas a velocidad de 5°C/min para temperaturas de 300, 400 y 500°C.



4.3.2 Influencia de la concentración inicial de cobre en solución en la reducción fotoelectrolítica del mismo.

En la figura 17 se observa la típica dependencia de la concentración del reactante sobre la cinética de reacción, es decir a mayor concentración del ión cobre mayor es la velocidad de reducción del mismo. Para la película sinterizada a 500°C, se pasa de una remoción de cobre de 13,3% a 33,8% al aumentar la concentración inicial de cobre de 700 a 1800 ppm.

Este comportamiento cinético es explicado de forma general por la ley de acción de masas y la teoría de las colisiones, según las cuales a medida que aumenta la concentración de reactantes aumentan las colisiones entre dichas moléculas y por tanto la probabilidad de que reaccionen químicamente. Para el caso específico de la electrólisis, éste control difusional de la reacción está relacionado con la necesidad de que los iones cobre se adsorban primero sobre la superficie catódica, para luego sí ser reducidos en dicha superficie gracias a los electrones que fluyen desde el ánodo.

Finalmente, vale la pena resaltar de la figura 17 que el voltaje aplicado (2,5 V) no es suficientemente alto para favorecer la electrólisis del cobre. Por tanto, se comprueba que la iluminación del fotoánodo resulta imprescindible para generar una corriente suficientemente alta (ver Anexo 8), que promueva la reducción del ión metálico.

5. CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- El proceso sol-gel combinado con la técnica dip-coating es un método efectivo y práctico para obtener y depositar TiO_2 sobre vidrio ITO, logrando recubrimientos estables, resistentes a las condiciones de uso y con buenas propiedades estructurales y ópticas.
- En el estudio realizado sobre la influencia de las cantidades de los reactivos de partida, velocidad de inmersión-extracción del sustrato, velocidad y temperatura de sinterización en las características finales de los recubrimientos, se demostró que las condiciones de la síntesis son determinantes en la obtención de recubrimientos con buena actividad fotocatalítica. Las mejores condiciones encontradas fueron; relación TITP:H₂O de 1:8, TITP:Alcohol de 1:2,5, TITP:AcAc de 1:1,5, velocidad de inmersión-extracción de 10cm/min. y velocidad de sinterización de 5°C/min.
- A pesar de que a altas velocidades de inmersión-extracción, en el proceso dip-coating, la homogeneidad de los recubrimientos no es la mejor, el hecho de que el espesor y la masa depositada aumenten favorece la actividad fotocatalítica de la película.
- Altas velocidades de sinterización (10°C/min) son desfavorables para la obtención de películas de TiO_2 , dado que el choque térmico producido lleva a esfuerzos de tensión altos y, por tanto, al deslaminado de la película. Por otro lado, velocidades de sinterización muy bajas (1°C/min) tampoco son convenientes, pues se tiene un gran crecimiento de los granos, lo cual se traduce en disminución del área superficial de la película y finalmente menor actividad fotocatalítica.

- En el estudio de remoción de cobre en soluciones cianuradas, las variables estudiadas fueron la temperatura de sinterización y concentración de Cu; obteniéndose la mejor remoción (33.8%) a partir de una solución de 1800 ppm de Cu, a una relación molar Cu:CN=1:3 y temperatura de sinterización de 500°C, donde la fase cristalina predominante es la anatasa.

- Los porcentajes de remoción aumentan con el incremento de la temperatura de sinterización de 300 a 500°C, fenómeno relacionado con la cantidad de anatasa presente al aumentar la temperatura en el rango estudiado. Es decir, la anatasa presenta mayor actividad fotocatalítica que la broquita.

- En las pruebas de reducción de Cu realizadas, se observa claramente la ventaja del uso de la técnica de electrólisis fotoasistida frente a la electrólisis convencional, dado que al iluminar el fotoánodo se puede lograr la remoción del metal aplicando un voltaje relativamente bajo (2.5 V), con el cual no se favorece por sí sólo la electrólisis del cobre.

6. RECOMENDACIONES

- En el uso de la técnica dip-coating, evaluar el efecto en la actividad fotocatalítica de variables como, el tiempo de añejamiento del sol y el número de inmersiones al momento de realizar el recubrimiento.
- Estudiar el efecto del proceso de secado a temperatura ambiente previo a la sinterización; ya que este parámetro está íntimamente relacionado con la formación o no de grietas en la película sinterizada.
- Para aumentar la eficiencia del sistema planteado en remoción de cobre, se recomienda llevar a cabo un estudio completo de diseño de la celda fotoelectrolítica, dado que son muchas las variables que influyen en el sistema: relación área-ánodo/volumen solución, relación de áreas anódicas y catódicas, distancia entre electrodos, distancia y tipo de lámpara de irradiación, conexiones de los alambres conductores con los electrodos, etc.
- Ampliar el estudio de la influencia de las relaciones molares Cu:CN, concentración de cobre y pH en la remoción de cobre en soluciones cianuradas.
- Dada la viabilidad técnica del proceso de reducción fotoelectrolítica del cobre, demostrada en el presente trabajo, se recomienda llevar a cabo estudios similares para la remoción de otros metales pesados y tóxicos, presentes en diferentes vertidos industriales.
- Realizar estudios sobre la modificación del TiO_2 , por dopaje con metales de transición como Mo y W y con elementos no metálicos como N, con el fin de excitar el TiO_2 al irradiar luz visible. Esto con miras a un posible aprovechamiento de la luz solar.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. DOMÉNECH, X; LITTER, M; MANSILLA, H. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Cap. 6. Madrid: Editores M.A. Blesa; B. Sánchez. pp. 121. (2004).
- [2]. ROMERO, M; GUERRERO, A. Evaluación de la carga contaminante de las vertientes líquidas de la empresa de herrajes Fantasías Ltda. Proyecto de pregrado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. (2006).
- [3]. Normas sobre el vertimiento de los residuos líquidos. Ministerio De Agricultura Colombia. Decreto 1594 del 26 de junio de 1984. Cap VI.
- [4]. Ibid., pp. 6.
- [5]. DOMÉNECH, J. Fotodeposición de metales sobre semiconductores en polvo. Aplicación a la recuperación de metales en soluciones diluidas, *Rev. Metal.* Vol. 23.pp 341-346. (1987).
- [6]. LLANO, Bibiana; MARÍN, Juan; RESTREPO, Gloria; RIOS, Luis. Desarrollo de sistemas fotoactivos TiO₂/fibra óptica. *Scientia et Technica*, Vol. XIII, No 036 pp. 325-329. (2007).
- [7]. HERNÁNDEZ, Israel. Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador [en línea]. *Consejo del Sistema Veracruzano del Agua*. <<http://www.csva.gob.mx/foromundial/Material/Resumenfotocat.pdf>> [Consulta: 27 Octubre 2008] pp. 1. (2003).

- [8]. GONZÁLEZ, C; MARTÍNEZ, M; GALLAGA, Y; FUENTES, R; HERNÁNDEZ, H. Pseudoboehmita aglomerada a partir de sulfato de aluminio [en línea]. *Enlace Químico*. <<http://quimica.ugto.mx/revista/11/aglomerada.htm>> [Consulta: 27 Octubre 2008]
- [9]. LINSEBIGLER, Amy; LU, Guangquan; YATES, John Jr. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.*, Vol. 95, No. 3. pp. 735-758. (1995).
- [10]. McMURRAY, T; BYRNE, J; DUNLOP, P; Mc ADAMS, E. Photocatalytic and Electrochemically Assisted Photocatalytic Oxidation of Formic Acid on TiO₂ Films Under UVA and UVB Irradiation. *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 35, No7-8. pp. 723-731. (2005).
- [11]. NOWOTNY, J; SORRELL, C; SHEPPARD, L; BAK, T. Solar-Hydrogen: Environmentally Safe Fuel for the Future. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol 78, No 5. Pp. 593-602. (2005).
- [12]. BARAKAT, M.; CHEN, Y.; HUANG, C. Removal of Toxic Cyanide and Cu (II) Ions From Water by Illuminated TiO₂ Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 53. pp.13-20. (2004).
- [13]. BAUTISTA, Jorge. Producción y caracterización de capas cerámicas SiO₂-TiO₂-ZrO₂ sintetizadas por el método sol-gel para aplicaciones anticorrosivas. Tesis de maestría, Tunja, Universidad Pedagógica y Tecnológico de Colombia. (2006).
- [14]. *Ibid.*, pp. 46.

- [15]. LEGRAND-BUSCEMA, C; MALIBERT, C; BACH, S. Elaboration and Characterization of Thin Films of TiO_2 Prepared by Sol-Gel Process. *Thin Solid Films*. Vol. 418, No 2. pp.79-84. (2002).
- [16]. Op. cit., pp. 50-51.
- [17]. HERNÁNDEZ, Aracely; TORRES, Leticia. Materiales cerámicos y luz solar: método novedoso en tecnologías de tratamiento de aguas residuales. *Ciencia UANL*. Vol. 6. No 4. pp. 508-514. (2003).
- [18]. ESPINOSA, Javier; FORTICH, Carlos. Estudio de la fotorreducción de platino(IV) y oro(III) sobre óxido de titanio(IV) nanoparticulado y evaluación de su actividad en la oxidación fotocatalítica de contaminantes. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander (2007).
- [19]. Oxidación avanzada, fotocatalisis [en línea]. *Ergomix*. <www.engormix.com/oxidacion_avanzada_fotocatalisis_s_articulos_19> [27 Octubre 2008]
- [20]. SONAWANE, R.S; HEGDE, S.G; DONGARE, M.K. Preparation of Titanium (IV) Oxide Thin Film Photocatalyst by Sol-Gel Dip Coating. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 77, No3. Pp. 744-750. (2003).
- [21]. LEGRAND-BUSCEMA, C; MALIBERT, C; BACH, S. Elaboration and Characterization of Thin Films of TiO_2 Prepared by Sol-Gel Process. *Thin Solid Films*. Vol. 418, No 2. pp. 79-84. (2002).
- [22]. MARIN, Juan; GRANDA, Carlos; GALEANO, Laila; RIOS, Luis; RESTREPO, Gloria. Impregnación de TiO_2 sobre borosilicato por el método sol-gel

usando inmersión a velocidad controlada. *Scientia et Technica*. Vol. 13 No 034. pp. 441-446. (2006).

[23]. CANDAL, Roberto; RODRÍGUEZ, Juan; COLÓN, Gerardo; GELOVER, Silvia; VIGIL, Elena; JIMENEZ, Antonio; BLESA, Miguel. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Cap. 7. Madrid: Editores M.A. Blesa; B. Sánchez. pp. 152. (2001).

[24]. CANDAL, Roberto; ZELTNER, Walter; ANDERSON, Marc. Titanium-Supported Titania Photoelectrodes Made by Sol-Gel Processes. *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 125, No 10. pp. 906-912. (1999).

[25]. PILLEUX, Mauricio. Fabricación de sistemas de películas cerámicas delgadas sobre sustrato dúctil y medición in situ de sus propiedades mecánicas. Informe final. Chile, Universidad de Chile. (2002).

[26]. SAN MARTÍN, D; CABALLERO, F. G; CAPDEVILA, C; GARCÍA-DE-ANDRÉS, C. Estudio y modelización de la influencia de las partículas de segunda fase sobre el crecimiento de grano austenítico en un acero microaleado con niobio. *Revista de Metalurgia*. Vol.42 No 2. pp. 128-137. (2006).

[27]. LEVENSPIEL, Octave. Ingeniería de las reacciones químicas. Cap. 2. España: Ed. Repla. (1974).

[28]. REYES, D.; RODRIGUEZ, G.; ESPINOSA, M.E.; CAB, C.; DE COSS, R.; OSKAM, G. Phase-pure TiO₂ Nanoparticles: Anatase, Brookite and Rutile. *Nanotechnology* Vol. 19 No 14. pp.1-10. (2008).

[29]. SHIBATA, Tatsuo; IRIE, Hiroshi; OHMORI, Masahiro; NAKAJIMA, Akira; WATANABE, Toshiya; HASHIMOTO, Kasuhito. Comparison of Photochemical Properties of Brokite and Anatase TiO₂ Films. *Physical Chemical*. Vol. 6. pp. 1359-1362. (2004).

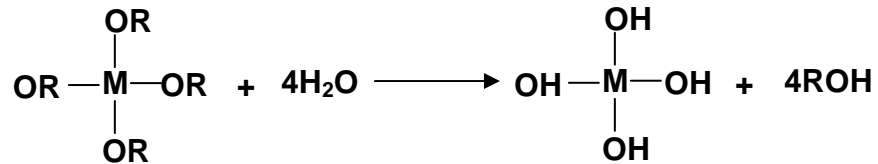
[30]. YOON, K; NOH, Jung; KWON, Chul; MUHAMMED, Mamoun. Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 95. pp. 79-83. (2006).

ANEXOS

Anexo 1. Reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización.

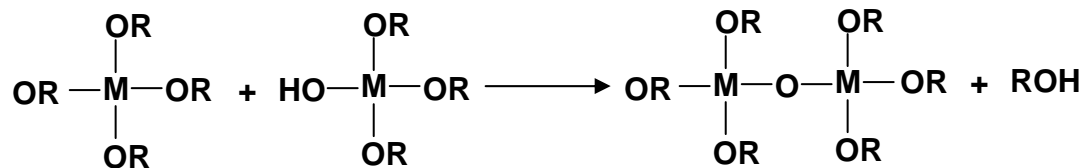
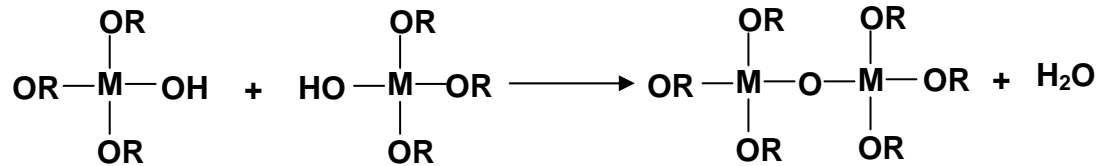
Dependiendo de la cantidad de agua la hidrólisis puede ser completa, cuando los grupos OR son reemplazados por grupos OH.

1) *Hidrólisis*



A la vez, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden enlazarse entre sí en una reacción de condensación, tal como sigue

2) *Condensación*

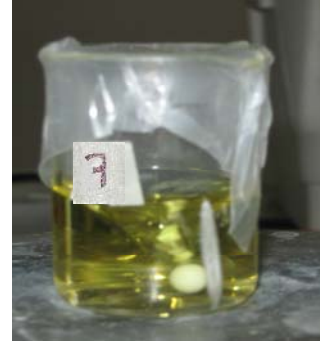


En la reacción de condensación se libera una molécula que puede ser de agua o de alcohol. Este tipo de reacciones pueden continuar hasta formar grandes cadenas de moléculas por el proceso de polimerización y dar lugar a partículas con formas específicas de acuerdo a la velocidad de hidrólisis y/o condensación que se lleve a cabo.

Anexo 2. Preparación de los soles.



1) Alcohol+AcAc



3) Alcohol+Acac+Alcóxido+Agua



2) Alcohol+Acac+Alcóxido

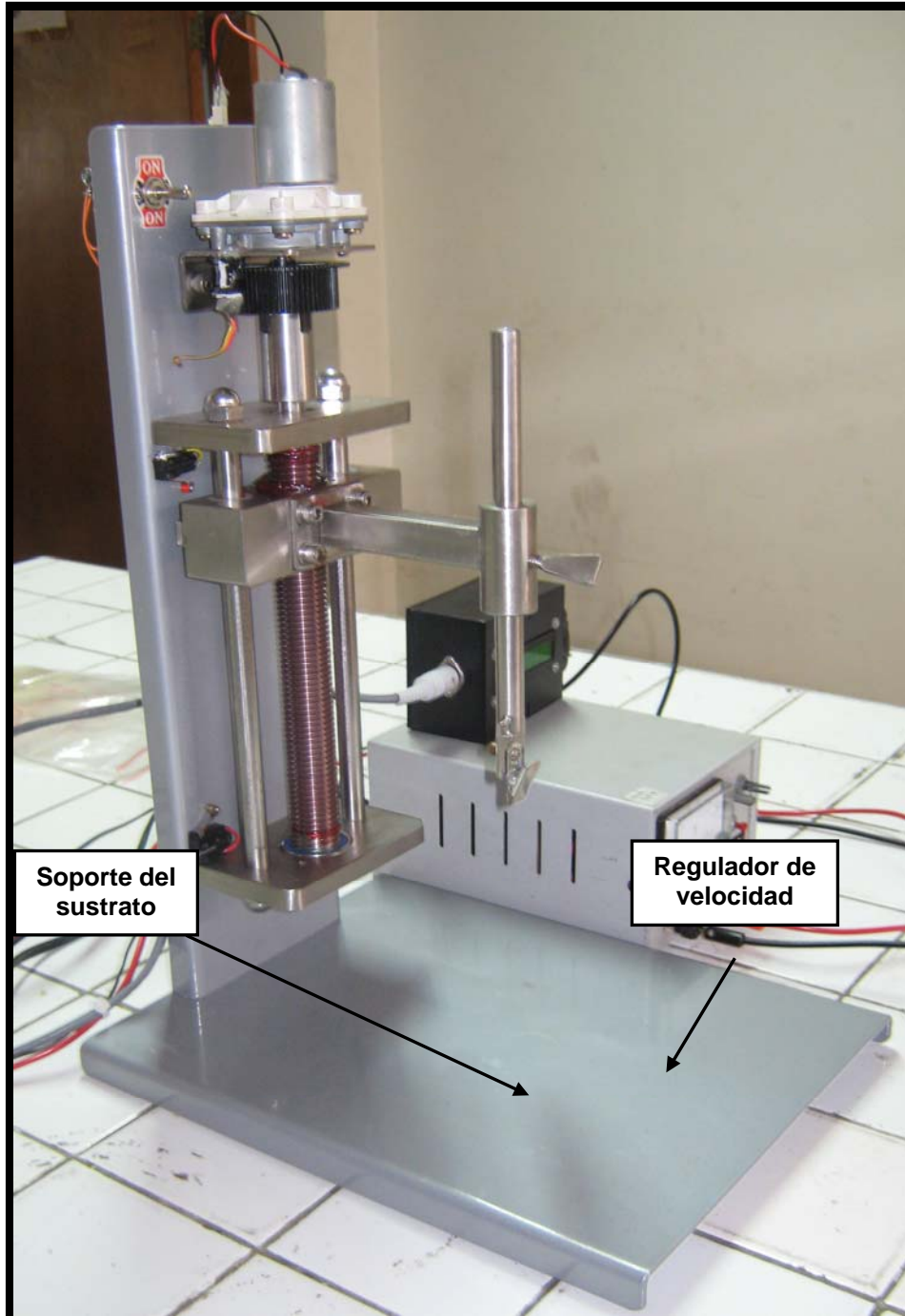


4) Ajustar pH con ácido acético

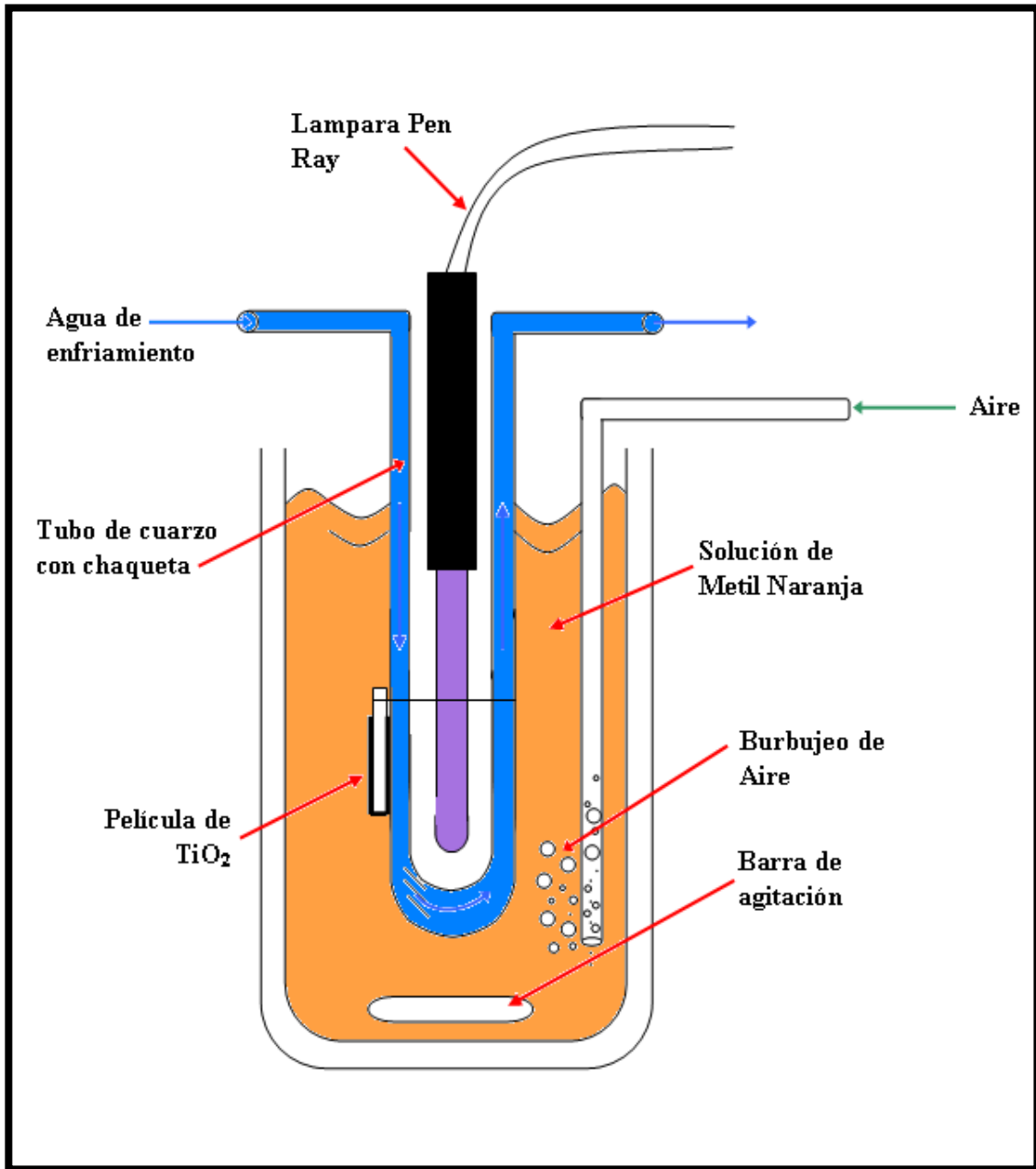


4) Una hora de añejamiento

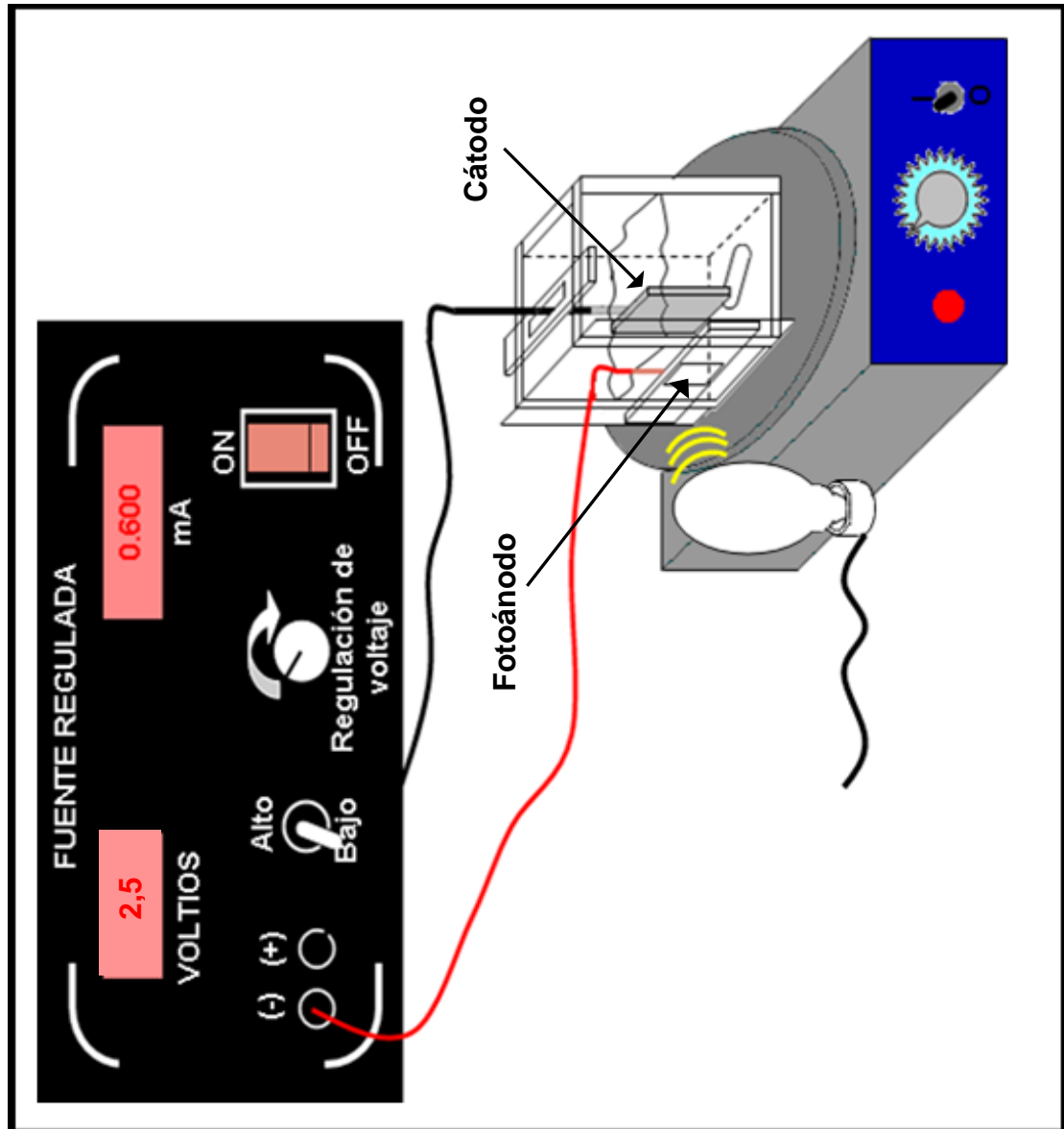
Anexo 3. Equipo para dip-coating.



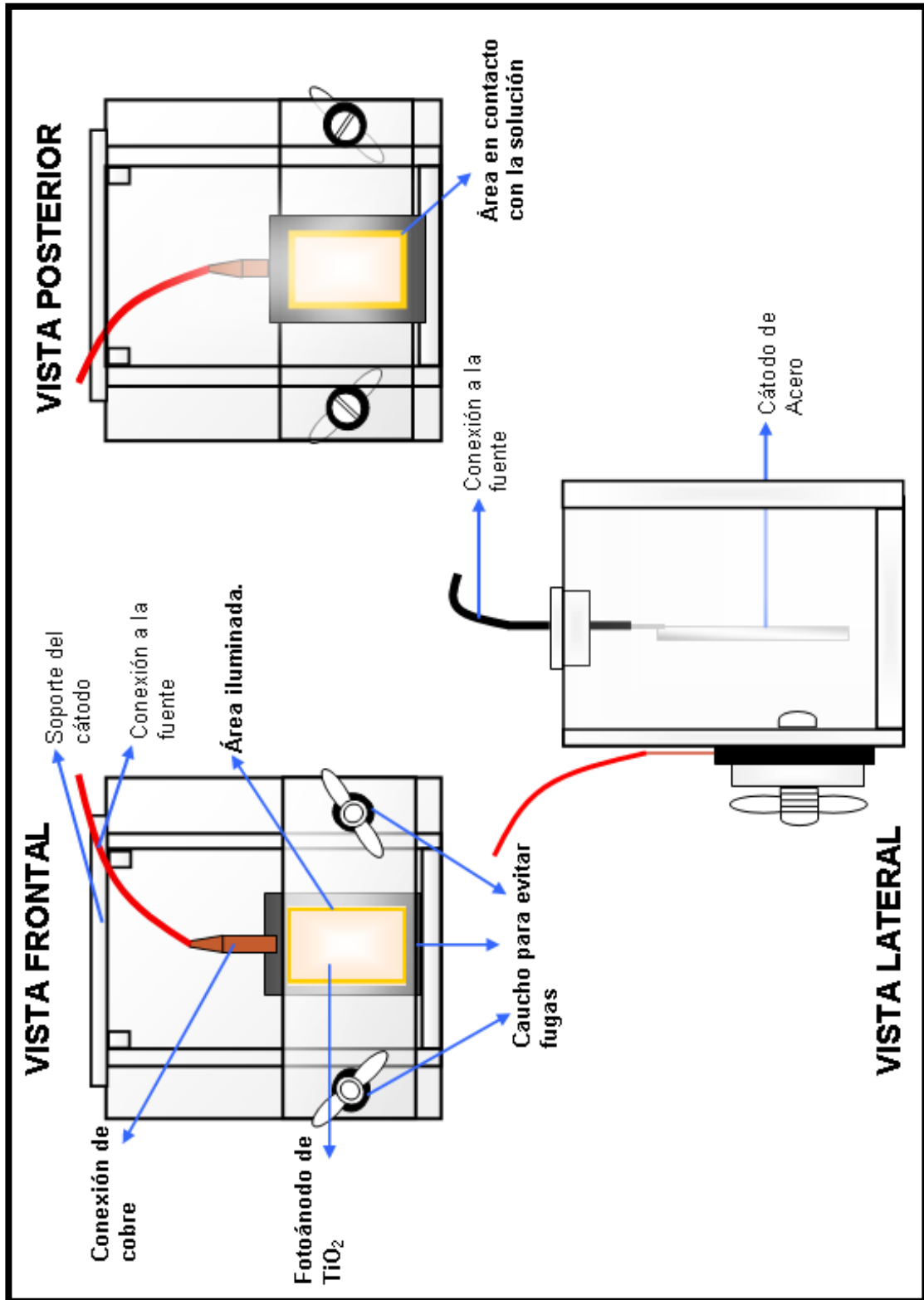
Anexo 4. Montaje para degradación de metil naranja.



Anexo 5. Montaje para remoción de cobre en soluciones cianuradas.



Anexo 6. Celda fotoelectroquímica.



Anexo 7. Porcentajes de remoción de cobre.

700ppm Cu; Cu:CN=1:3; 2,5V			
	Concentración [ppm]	Masa presente [mg]	% removido de Cu
Inicial	725	36,25	
Sin luz	723,7	36,19	0,18
300°C	639,03	31,95	11,86
400°C	633,97	31,70	12,56
500°C	628,67	31,43	13,29

1800ppm Cu; Cu:CN=1:3; 2,5V			
	Concentración [ppm]	Masa presente [mg]	% removido de Cu
Inicial	1787,00	89,35	
Sin Luz	1773,88	88,69	0,73
300°C	1428,13	71,41	20,08
400°C	1269,63	63,48	28,95
500°C	1182,81	59,14	33,81

Anexo 8. Corrientes generadas en las pruebas de remoción de cobre.

Sin Luz	
1800 ppm Cu; Cu:CN=1:3; 2,5V	
Tiempo [min.]	Corriente (mA)
00:00	2,830
00:10	2,430
00:20	2,270
00:30	2,200
00:40	2,160
00:50	2,150
01:00	2,200
01:10	2,120
01:20	2,130
01:30	2,150
01:40	2,140
01:50	2,150
02:00	2,160

300°C	
1800 ppm Cu; Cu:CN =1:3; 2,5V	
Tiempo [min.]	Corriente (mA)
00:00	3,700
00:10	3,750
00:20	4,080
00:30	4,207
00:40	4,348
00:50	4,397
01:00	4,415
01:10	4,400
01:20	4,300
01:30	4,300
01:40	4,270
01:50	4,270
02:00	4,300

400°C	
1800 ppm Cu; Cu:CN =1:3; 2,5V	
Tiempo [min.]	Corriente (mA)
00:00	3,400
00:10	3,040
00:20	3,580
00:30	4,330
00:40	5,200
00:50	6,050
01:00	6,680
01:10	6,930
01:20	7,060
01:30	7,150
01:40	7,280
01:50	7,310
02:00	7,360

500°C	
1800 ppm Cu; Cu:CN =1:3; 2,5V	
Tiempo [min.]	Corriente (mA)
00:00	4,300
00:10	4,800
00:20	4,900
00:30	5,440
00:40	5,620
00:50	5,860
01:00	5,870
01:10	6,300
01:20	3,660
01:30	7,000
01:40	7,380
01:50	7,480
02:00	7,600