

**DESARROLLO DE PELÍCULAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub> SOBRE VIDRIO  
CONDUCTOR ITO POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA SU USO COMO  
FOTOÁNODO EN CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS**

**ÁLVARO ANDRÉS RAMÍREZ SANTOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

**DESARROLLO DE PELÍCULAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub> SOBRE VIDRIO  
CONDUCTOR ITO POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA SU USO COMO  
FOTOÁNODO EN CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS**

**ÁLVARO ANDRÉS RAMÍREZ SANTOS**

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

**DIRECTORA:**

**ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA, Dra.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

## DEDICATORIA

*Dedico este trabajo al SEÑOR, por estar siempre conmigo en los momentos difíciles, mostrándome que siempre hay un camino.*

*A mis padres y mi hermano, por su cariño, apoyo y comprensión a lo largo de toda mi vida y mi carrera. Los quiero mucho.*

*A mis amigos de la escuela de ingeniería química, a todos y todas, muchas gracias por estos años de compañía, diversión y aprendizaje juntos, no hubiera sido lo mismo sin ustedes.*

## AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a las siguientes personas:

La Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por su constante apoyo y acertada dirección a lo largo de todo el trabajo.

A todos los profesores y compañeros del grupo GIMBA, por su acompañamiento, ayuda y valiosas indicaciones.

Al químico José Luis Roperó y la Dra. Marta Niño, por su valiosa colaboración con los análisis UV-Vis.

Al técnico Ambrosio Carillo, por su valiosa colaboración en el laboratorio.

A los técnicos Eduardo y Wilson, por su vital colaboración en múltiples ocasiones.

Al Ing. Guillermo, por su asistencia en la toma de análisis de viscosidad, TGA's y espectros infrarrojos.

Al M.Sc Olger Mendoza, por su ayuda en la toma de análisis y valiosas indicaciones.

Al grupo de superficies electroquímicas y de corrosión (GSEC-UPTC) por la asesoría y hospitalidad brindada al comienzo de este proyecto.

Al ingeniero Esteban Correa del laboratorio de ciencia de las superficies (UDEA), por su colaboración en la toma de análisis SEM.

A la gran cantidad de personas que de una forma u otra colaboraron a la terminación exitosa de este trabajo.

A todos ustedes, Muchas gracias.

## CONTENIDO

	<b>pág.,</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2. CONCEPTOS TEÓRICOS</b>	4
<b>2.1 FUNDAMENTOS DE LA REMOCION DE CONTAMINANTES METÁLICOS POR MEDIO DE LA ELECTROFOTOCATÁLISIS</b>	4
<b>2.2 ELABORACIÓN DE PELICULAS DE TiO<sub>2</sub> POR SOL GEL Y DIP-COATING</b>	7
<b>2.3 UTILIZACIÓN DE AGENTES POLIMERICOS FUGITIVOS</b>	8
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	9
<b>3.1 REACTIVOS Y EQUIPOS</b>	9
<b>3.1.1 Reactivos.</b>	9
<b>3.1.2 Equipos.</b>	9
<b>3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	10
<b>3.2.1 Preparación de soles de TiO<sub>2</sub> con polietilenglicol.</b>	10
<b>3.2.2 Preparación de películas de TiO<sub>2</sub> con polietilenglicol.</b>	12
<b>3.2.3 Evaluación fotocatalítica de las películas en oxidación de metil-naranja.</b>	13
<b>3.2.4 Evaluación electrofotocatalítica de las películas en remoción de cobre en soluciones cianuradas.</b>	14
<b>4. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	15

<b>4.1 PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE TiO<sub>2</sub> CON POLIETILENGLICOL</b>	<b>15</b>
<b>4.1.1 Efecto del polietilenglicol en la estabilidad y viscosidad de los soles de TiO<sub>2</sub>.</b>	<b>15</b>
<b>4.1.2 Análisis térmico de los xerogeles obtenidos a partir de los soles.</b>	<b>16</b>
<b>4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> CON PEG</b>	<b>17</b>
<b>4.2.1. Espectroscopia UV-VIS.</b>	<b>17</b>
<b>4.2.2. Difracción de rayos X.</b>	<b>19</b>
<b>4.2.3 Microscopía electrónica de barrido.</b>	<b>20</b>
<b>4.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS EN OXIDACIÓN DE METIL-NARANJA</b>	<b>21</b>
<b>4.4 EVALUACIÓN ELECTROFOTOCATALÍTICA EN REMOCIÓN DE COBRE EN SOLUCIONES CIANURADAS</b>	<b>23</b>
<b>4.4.1 Efecto del polietilenglicol en la reducción de cobre.</b>	<b>23</b>
<b>4.4.2 Efecto del número de capas en la película de TiO<sub>2</sub> durante la reducción fotoelectroquímica de cobre.</b>	<b>26</b>
<b>4.4.3 Cinética del proceso de reducción fotoelectroquímica de cobre.</b>	<b>27</b>
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>29</b>
<b>6. RECOMENDACIONES</b>	<b>30</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>31</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>38</b>

## LISTA DE FIGURAS

	pág.,
<b>Figura 1.</b> Generación de pares electrón-hueco en la superficie de una partícula de TiO <sub>2</sub> tras excitación con luz UV.	4
<b>Figura 2.</b> 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 <sub>2</sub> Degussa P25 a pH = 0.	5
<b>Figura 3.</b> Esquema de una celda fotoelectroquímica, aplicada a la remoción de iones metálicos en soluciones cianuradas. La reacción anódica se lleva a cabo sobre el fotoánodo (película semiconductora de TiO <sub>2</sub> ) donde los huecos (h <sup>+</sup> ) producen la oxidación de una especie cianurada o del agua, los electrones fotogenerados (e <sup>-</sup> ) son transportados al cátodo donde se reducen y/o depositan los iones metálicos.	6
<b>Figura 4.</b> Proceso de desarrollo metodológico.	10
<b>Figura 5.</b> Proceso de elaboración de los soles de TiO <sub>2</sub> .	11
<b>Figura 6.</b> Variación de la viscosidad con el tiempo para los soles elaborados.	16
<b>Figura 7.</b> Análisis termogravimétricos (a) y termogravimétricos derivativos (DTA's) (b) de los xerogeles.	17
<b>Figura 8.</b> Efecto del número de capas sobre la absorción de luz de las películas de TiO <sub>2</sub> : (a) sin PEG, (b) 12 g/L PEG 3350, (c) 24 g/L PEG 3350, (d) 12 g/L PEG 8000.	18
<b>Figura 9.</b> Efecto de la concentración y tipo de PEG sobre la absorción de luz en las películas de TiO <sub>2</sub> : (a) 1, (b) 3 y (c) 5 capas.	19

<b>Figura 10.</b> Patrones de difracción de las películas calcinadas a 500°C (5 capas).	20
<b>Figura 11.</b> Micrografías electrónicas de barrido (10 000X) de la superficie de las películas de TiO <sub>2</sub> con 5 capas: (a) Sin PEG, (b) 12 g/L PEG 3350, (c) 24 g/L PEG 3350, (d) 12 g/L 8000.	21
<b>Figura 12.</b> Degradación de metil-naranja Vs número de capas para las películas con y sin PEG.	22
<b>Figura 13.</b> Concentración de metil-naranja Vs tiempo para las películas de 5 capas.	23
<b>Figura 14.</b> Efecto del PEG en la reducción de cobre (películas de TiO <sub>2</sub> 1 capa).	23
<b>Figura 15.</b> Micrografías electrónicas de barrido (10 000X) de las películas de TiO <sub>2</sub> de 1 capa: (a) Sin PEG, (b) 24 g/L PEG 3350.	24
<b>Figura 16.</b> Espectro infrarrojo de las películas de TiO <sub>2</sub> de 1 capa.	25
<b>Figura 17.</b> Evolución de la corriente con el tiempo durante la reducción de cobre para las películas de 1 capa.	25
<b>Figura 18.</b> Efecto del número de capas en la reducción fotoelectroquímica de cobre.	26
<b>Figura 19.</b> Corriente Vs tiempo para las películas multicapas, (a) películas sin PEG, (b) 24 g/L PEG 3350.	27
<b>Figura 20.</b> Concentración Vs tiempo para la reducción de cobre. Película 24 g/L PEG 3350 1 capa.	28

## LISTA DE TABLAS

	<b>pág.,</b>
<b>Tabla 1.</b> Reactivos empleados.	9
<b>Tabla 2.</b> Equipos utilizados.	9
<b>Tabla 3.</b> Relaciones de reactivos empleadas.	11
<b>Tabla 4.</b> Concentraciones de polietilenglicol estudiadas.	11
<b>Tabla 5.</b> Variables estudiadas en la elaboración de películas.	13

## LISTA DE ANEXOS

	<b>pág.,</b>
<b>Anexo 1.</b> Reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos.	39
<b>Anexo 2.</b> Equipo de inmersión-extracción (dip-coater).	41
<b>Anexo 3.</b> Diseño del fotoreactor empleado en la oxidación de metilnaranja.	42
<b>Anexo 4.</b> Espectros de emisión de las fuentes de iluminación empleadas.	43
<b>Anexo 5.</b> Montaje empleado en la remoción electrofotocatalítica de cobre de soluciones cianuradas.	44
<b>Anexo 6.</b> Celda fotoelectroquímica.	45

## RESUMEN

**TITULO:** DESARROLLO DE PELÍCULAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub> SOBRE VIDRIO CONDUCTOR ITO POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA SU USO COMO FOTOÁNODO EN CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS.

**AUTOR:** RAMIREZ SANTOS, Álvaro Andrés.

**PALABRAS CLAVES:** TiO<sub>2</sub>, Sol-Gel, PFA's, polietilenglicol, fotocatalisis, electrofotocatalisis, oxidación de metil-naranja, remoción de cobre.

**DESCRIPCIÓN:** Una de las rutas más utilizadas para la elaboración de TiO<sub>2</sub> soportado sobre un sustrato es el proceso Sol-Gel, debido a las bajas temperaturas de sinterización requeridas, versatilidad del proceso y homogeneidad a nivel molecular. Sin embargo, las películas elaboradas por Sol-Gel son generalmente agrietadas y tienen baja área superficial debido a su baja porosidad. La utilización de ciertos compuestos orgánicos llamados agentes poliméricos fugitivos (PFA's) dentro de la ruta Sol-Gel puede generar, tras tratamientos térmicos, películas porosas y sin grietas, lo cual conlleva a actividades catalíticas superiores respecto a las películas tradicionales. Se depositaron películas delgadas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) 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 este trabajo fueron: la concentración y tipo de polietilenglicol empleado (12 g/L PEG 3350, 24 g/L PEG 3350, 12 g/L PEG 8000 y un blanco sin adición de PEG), y el número de capas de TiO<sub>2</sub> depositadas (1,3 y 5capas). Las anteriores variables influyen en las características ópticas, morfológicas y en la actividad catalíticas de las películas.

Con el fin de evaluar el efecto de las anteriores variables en la actividad foto y electrofotocatalítica 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 mejor actividad se logra modificando las películas con 24 g/L PEG 3350. Las películas con 5 capas mostraron el mejor desempeño en la fotocatalisis y las películas con 1 capa el mejor desempeño en la electrofotocatalisis.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.  
Directora: Elcy María Córdoba Tuta.

## **ABSTRACT**

**TITLE:** DEVELOPMENT OF POROUS TiO<sub>2</sub> TITANIA THIN FILMS ON ITO CONDUCTIVE GLASS BY SOL-GEL FOR ITS USE AS PHOTOANODE IN PHOTOELECTROCHEMICAL CELLS.

**AUTHOR:** RAMIREZ SANTOS, Álvaro Andrés.

**KEYWORDS:** TiO<sub>2</sub>, PFA's, Sol-Gel, polyethyleneglycol, Photocatalysis, Electrophotocatalysis, Methyl orange oxidation, Copper removal.

**DESCRIPTION:** One of the most utilized routes for supported TiO<sub>2</sub> elaboration is the Sol-Gel processing, due to the low sintering temperatures required, process versatility and homogeneity at the molecular level. Nevertheless, the films elaborated by Sol-Gel are generally cracked and have low superficial area due to its low porosity. The utilization of certain organic compounds named polymeric fugitive agents (PFA's) inside the Sol-Gel route can generate, after thermal treatments, porous, crack free films, which lead to higher catalytic activities than those of traditional films. TiO<sub>2</sub> thin films were deposited on conductive ITO glass by the Sol-Gel process and the dip-coating technique. Sols were prepared employing titanium IV isopropoxide (TTIP) as titanium precursor, 2-propanol as solvent and acetyl acetone as stabilizing agent.

The studied variables in this work were: the concentration and type of polyethyleneglycol employed (12 g/L PEG 3350, 24 g/L PEG 3350, 12 g/L PEG 8000 and a blank without PEG addition) and the number of layers of TiO<sub>2</sub> deposited (1,3 and 5 layers). The previous variables influence the optical and morphological characteristics and the catalytic activities of the films.

With the purpose of evaluating the effect of the previous variables on the photo and electrophotocatalytic activity of the titanium dioxide thin films, methyl orange photo oxidation tests and copper ion photoelectrolytic removal tests within cyanided water solutions were carried out. It was determined that the best photocatalytic activity is achieved modifying the films with 24 g/L PEG 3350. The films with 5 layers showed the best performance in photocatalysis and the films with 1 layer showed the best performance in electrophotocatalysis.

---

\* Final Year Project.

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering.  
Director: Elcy María Córdoba.

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación causada por la presencia de metales es, en la actualidad, uno de los problemas ambientales más importantes, ya que la toxicidad total anual de los metales movilizados excede la toxicidad total de los residuos radiactivos y orgánicos generados por el hombre<sup>[1]</sup>. En este sentido especies metálicas como el cromo, mercurio, cobre, níquel y cadmio, forman parte de la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (US EPA).

Además de la presencia natural de las especies químicas en el medioambiente, las actividades antropogénicas introducen varios centenares de miles de millones de toneladas por año de metales pesados en el medio terrestre.

Al mismo tiempo que aumenta la preocupación ambiental, la acumulación de metales en efluentes representa pérdidas económicas significativas en materias primas<sup>[2]</sup>, lo que ha impulsado la búsqueda de procesos eficientes y económicos para la recuperación de dichos metales.

En el caso de los efluentes de procesos como los de minería, electrodeposición o acabado de metales se encuentra una preocupación doble debido a la coexistencia de iones metálicos y ligandos (típicamente cianuros), coexistencia que a menudo resulta en la formación de complejos metálicos<sup>[3]</sup>. Las emisiones cianuradas son una causa de preocupación debido a que son un veneno para los organismos vivos aún a muy bajas concentraciones<sup>[4]</sup>.

Diversos métodos físicos, químicos y biológicos han sido aplicados en la remoción de metales de corrientes cianuradas<sup>[5,6,7,8]</sup>, tales como el intercambio iónico, la oxidación, la biodegradación, etc. Sin embargo, estos tratamientos generalmente separan las especies de una fase a otra sin degradarlas, producen especies intermedias tóxicas o se ven limitadas a concentraciones bajas; Además

de presentar problemas de eficiencia acarreados por la presencia de los complejos metálicos cianurados<sup>[9,10]</sup>.

Una tecnología alternativa y novedosa es la electrofotocatálisis, la cual, empleando un catalizador tipo semiconductor iluminado como ánodo y un material conductor como cátodo dentro de una celda fotoelectroquímica, puede originar la deposición de algunos metales, como cobre, sobre el cátodo de manera simultánea a la degradación del cianuro a especies mucho menos tóxicas como CNO, CO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> sobre el ánodo. De hecho, en la electrofotocatálisis la coexistencia de iones metálicos como el Cu<sup>+2</sup> junto al cianuro aumenta la eficiencia de remoción de ambas especies, ya que se disminuye la recombinación de las cargas fotogeneradas<sup>[11]</sup>.

El catalizador tipo semiconductor más frecuentemente utilizado en aplicaciones ambientales es el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) gracias a su estabilidad química, no toxicidad, bajo costo y capacidad de participar en reacciones de óxido-reducción fuertes gracias a su ancho de banda prohibida (3.2 eV para la anatasa)<sup>[12]</sup>.

Una de las rutas más utilizadas para la elaboración de TiO<sub>2</sub> soportado sobre un sustrato conductor (condición necesaria para servir como ánodo) es el proceso Sol-Gel, debido a las bajas temperaturas de sinterización requeridas, versatilidad del proceso y homogeneidad a nivel molecular<sup>[13]</sup>. Sin embargo, las películas elaboradas por Sol-Gel son generalmente agrietadas y tienen baja área superficial debido a su baja porosidad<sup>[14]</sup>. Estudios recientes<sup>[15,16,17,18]</sup> han apuntado a la utilización de ciertos compuestos orgánicos llamados agentes poliméricos fugitivos (PFA's), los cuales sin entorpecer el proceso de gelación son capaces de generar, tras tratamientos térmicos, películas porosas y sin grietas, lo cual conlleva a actividades catalíticas superiores respecto a las películas tradicionales.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, se planteó la siguiente hipótesis: La preparación de películas de TiO<sub>2</sub> por la ruta Sol-Gel asistida con polietilenglicol aumenta la respuesta fotocatalítica de estas en la remoción de iones cobre, debido

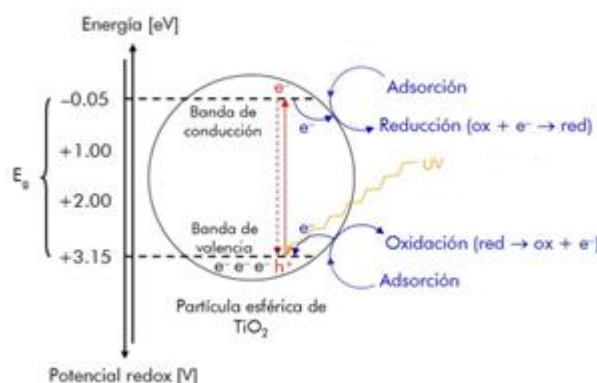
a la desaparición de las grietas y al mayor número de sitios catalíticos superficiales producto de su mayor porosidad.

En el presente trabajo se prepararon diferentes películas de  $\text{TiO}_2$  por Sol-Gel empleando polietilenglicol como agente polimérico fugitivo en distintas concentraciones, con el objetivo de aumentar la porosidad de las películas y mejorar su actividad catalítica. Adicionalmente, el número de capas de  $\text{TiO}_2$  del fotoánodo se estudió con el objetivo de conocer su efecto en la fotocatalisis y la electrofotocatalisis. La actividad catalítica de las películas en fotocatalisis fue evaluada mediante pruebas de oxidación de metil-naranja (MN). Finalmente se evaluó el comportamiento de dichas películas como fotoánodos en la remoción fotoelectrocatalítica de cobre de soluciones cianuradas.

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

### 2.1 FUNDAMENTOS DE LA REMOCION DE CONTAMINANTES METÁLICOS POR MEDIO DE LA ELECTROFOTOCATÁLISIS.

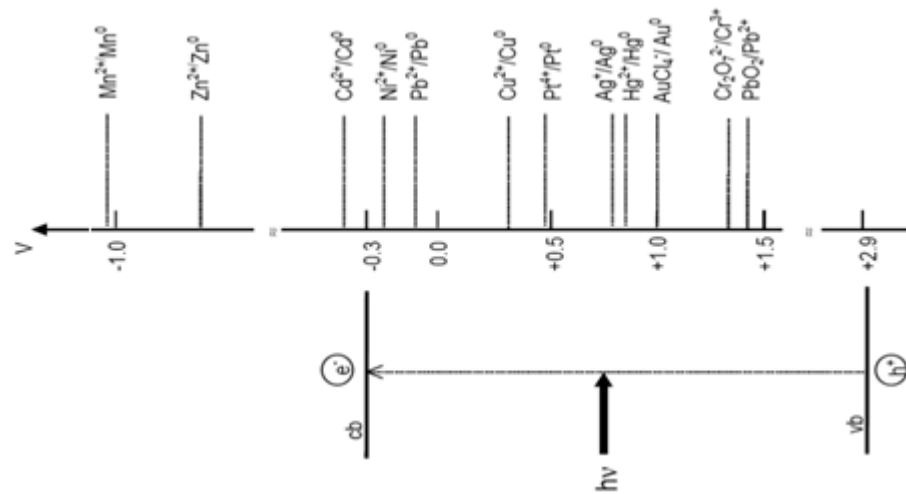
Cuando un catalizador del tipo semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha entre sus bandas ( $E_g$ ), se produce la absorción de éstos y la consecuente generación de pares electrón-hueco, electrones libres en la banda de conducción ( $e_{bc}^-$ ) y fotohuecos en la banda de valencia ( $h_{bv}^+$ ). Estas especies pueden iniciar procesos de óxido-reducción o pueden recombinarse en la superficie del catalizador<sup>[19]</sup>, según lo esquematiza la figura 1 para el  $TiO_2$ .



**Figura 1.** Generación de pares electrón-hueco en la superficie de una partícula de  $TiO_2$  tras excitación con luz UV.

En este sistema la remoción de iones metálicos se explica de manera generalizada<sup>[20]</sup> como la reducción de los iones metálicos en solución por parte de los electrones excitados de la banda de conducción, mientras se produce la oxidación simultánea de algún sustrato orgánico a manos de los huecos en la banda de valencia o del radical hidroxilo en medio acuoso<sup>[21]</sup>. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas en su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles. Para que el proceso sea termodinámicamente posible, la

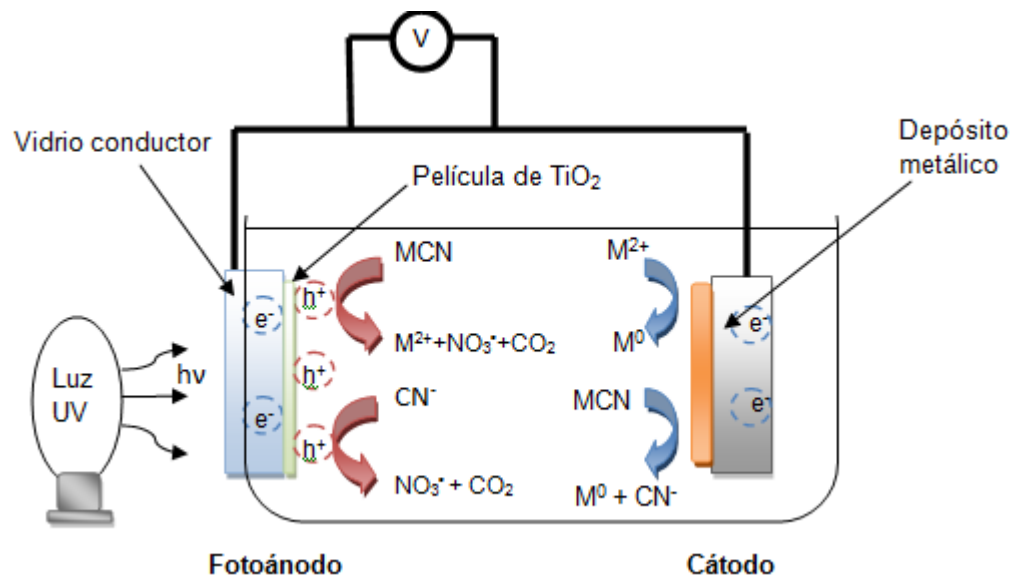
energía del  $e_{bc}^-$  debe ser más negativa que la correspondiente al potencial del par  $M^{n+}/M$ , donde M representa el átomo metálico. En contraste, sólo cuando el potencial de la banda de valencia es más positivo que el potencial de oxidación de las especies químicas, puede ocurrir la foto-oxidación<sup>[22]</sup>. El ion  $Cu^{+2}$  es uno de los iones ambientalmente relevantes que pueden ser reducidos por los electrones fotogenerados según lo muestra la figura 2.



**Figura 2.** 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<sub>2</sub> Degussa P25 a pH = 0.

Aunque los resultados obtenidos con materiales particulados han mostrado que la fotocatalisis heterogénea es una alternativa promisorio para la remediación de efluentes contaminados con iones metálicos, han revelado también las desventajas relacionadas con la separación, recuperación y reciclado del catalizador desde el efluente tratado<sup>[23,24,25]</sup>. El anterior problema puede ser evitado en fotoreactores donde las partículas semiconductoras están inmovilizadas en una superficie fija transparente. Sin embargo, esto no soluciona el problema de la deposición del metal sobre el fotocatalizador y la necesidad de renovación del material o la aplicación de un proceso que permita su reutilización.

La electrofotocatálisis se propone como una alternativa que busca separar las reacciones de oxidación y de reducción por medio de la aplicación de un voltaje externo, el cual separa los portadores de carga, separación que acarrea el beneficio adicional de disminuir la recombinación entre los pares electrón-hueco aumentando la eficiencia cuántica del proceso<sup>[26]</sup>. Así, el electrodo de reducción no debe ser el fotocatalizador soportado y puede ser reemplazado por uno elaborado de algún material apropiado, como el acero. El reactor toma entonces, la forma de una celda fotoelectroquímica como se describe en la figura 3 para la remoción de cobre de soluciones cianuradas.



**Figura 3.** Esquema de una celda fotoelectroquímica, aplicada a la remoción de iones metálicos en soluciones cianuradas. La reacción anódica se lleva a cabo sobre el fotoánodo (película semiconductora de  $\text{TiO}_2$ ) donde los huecos ( $h^+$ ) producen la oxidación de una especie cianurada o del agua, los electrones fotogenerados ( $e^-$ ) son transportados al cátodo donde se reducen y/o depositan los iones metálicos.

## 2.2 ELABORACIÓN DE PELICULAS DE TiO<sub>2</sub> POR SOL GEL Y DIP-COATING.

El proceso sol-gel se utiliza en la obtención de materiales cerámicos y consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida<sup>[27]</sup>. Los precursores típicamente empleados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos, que tienen siguiente la fórmula general.



Donde M es el metal, R es un grupo alquil y n es la valencia del metal. Estos reaccionan con agua (ver anexo 1) a través de reacciones sucesivas de hidrólisis y condensación (una polimerización), que originan la formación de un sol del óxido respectivo el cual evoluciona en un gel o en partículas de gran tamaño que precipitan conduciendo en ambos casos a un óxido metálico amorfo. El alcohol producido durante la reacción de hidrólisis puede ser removido por evaporación.

La técnica Dip-coating (recubrimiento por inmersión) aprovecha la etapa de sol en la formación de los óxidos para depositar películas delgadas de los materiales sobre sustratos cuya forma y composición puede ser tan variada como su aplicación lo requiera. El proceso se divide en varias etapas: inmersión, deposición, drenaje (o escurrimiento) y evaporación<sup>[28]</sup>. El sustrato móvil se introduce y se extrae del sol a una velocidad constante, provocando un arrastre de líquido por parte de la capa límite del sustrato hasta que alcanza la región de deposición, en la cual la capa límite se divide en dos; la capa interna se dirige hacia arriba con el sustrato, mientras la capa externa retorna a la solución. A parte de la velocidad del sustrato, la viscosidad y la tensión superficial del sol son variables que determinan el espesor de la capa tras la inmersión<sup>[29]</sup>. La capa

depositada es posteriormente secada para eliminar los solventes y se obtiene un recubrimiento amorfo del material cerámico.

Finalmente las películas son sometidas a tratamientos térmicos que eliminan los residuos de precursores, solventes y demás reactivos y que además, de acuerdo a la temperatura, brindan una estructura cristalina específica a los cerámicos. Estos tratamientos igualmente mejoran la adherencia de los recubrimientos al sustrato, característica especialmente importante para su aplicación en la purificación de aguas.

### **2.3 UTILIZACIÓN DE AGENTES POLIMERICOS FUGITIVOS.**

La utilización de agentes poliméricos fugitivos como agentes formadores y directores de poro es relativamente reciente. Dentro de los agentes utilizados en la literatura el polietilenglicol es frecuentemente utilizado gracias a su relativo bajo costo, baja toxicidad y rango de pesos moleculares disponibles<sup>[30,31]</sup>. Estos trabajos han mostrado en la mayoría de los casos los beneficios de las películas porosas comparadas con las películas tradicionales de TiO<sub>2</sub>. Estructuralmente los beneficios incluyen la desaparición de las grietas y una mejor adherencia al sustrato. Las mejoras atribuidas a la porosidad son múltiples: aumento del número de sitios catalíticos<sup>[32]</sup>, aumento del contenido de hidroxilos<sup>[33]</sup> y aumento del área superficial<sup>[16,30,34]</sup>. Estos agentes directores son capaces de formar redes nanométricas tridimensionales alineadas que son usadas como “plantillas” estructurales para la formación de estructuras porosas<sup>[35]</sup>. El polietilenglicol asociado en la estructura es volatilizado a las temperaturas de sinterización, dejando atrás una estructura porosa dependiente de la concentración y peso molecular empleado así como de las condiciones de calcinación.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

##### 3.1.1 Reactivos.

**Tabla 1.** Reactivos empleados.

Reactivo	Formula química	Especificaciones
Isopropóxido de titanio (IV)	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Aldrich; 97%
2- propanol	$CH_3CHOHCH_3$	Carlo Erba ;
Acetilacetona	$CH_3COCH_2COCH_3$	Aldrich; 99%
Ácido acético	$CH_3COOH$	Merck; 100%
Polietilenglicol 3350 granular	$H-[O-CH_2-CH_2-]_n-OH$	Carbowax; 100%
Polietilenglicol 8000 granular	$H-[O-CH_2-CH_2-]_n-OH$	Carbowax; 100%
Agua destilada	$H_2O$	Lab. Cerámicos
Metilnaranja	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Merck; 100%
Cianuro de potasio	KCN	J.T Baker; 97 %
Cianuro de cobre	CuCN	Aldrich; 99%
Vidrio conductor ITO	Capa de óxidos de Indio y estaño sobre vidrio.	Resistividad superficial: 8-12 $\Omega/Sq$

##### 3.1.2 Equipos.

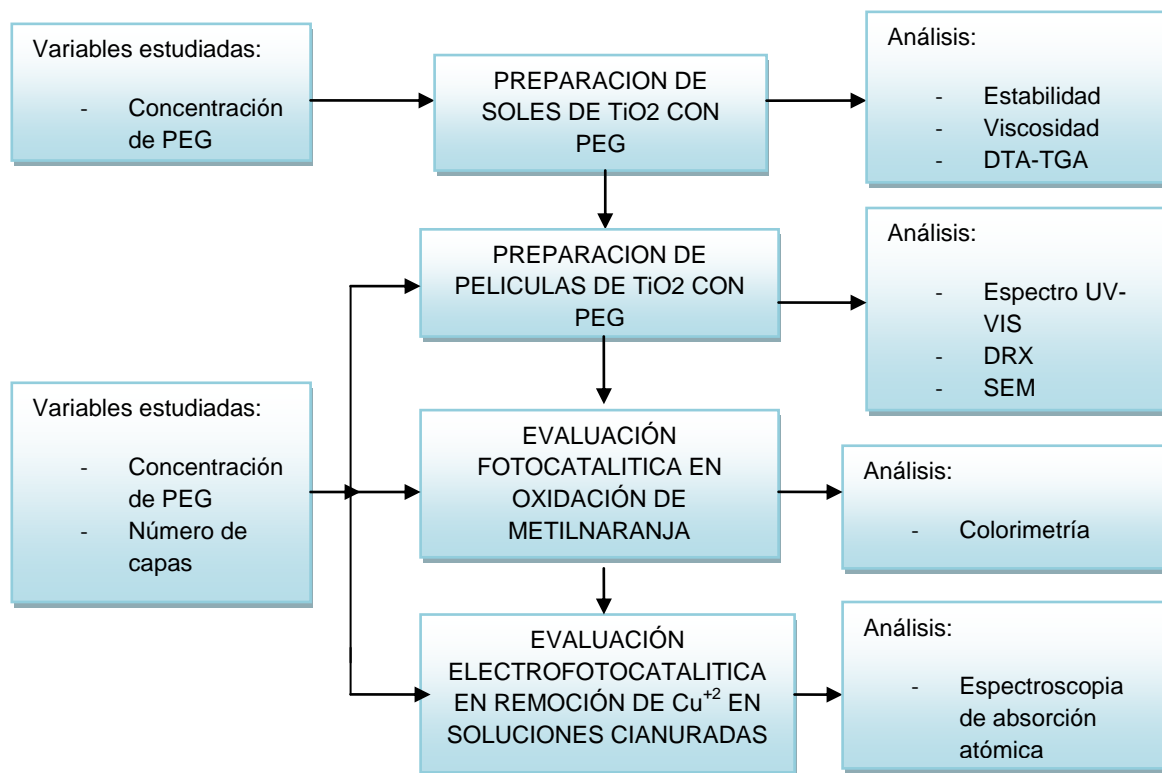
**Tabla 2.** Equipos utilizados.

Equipo	Aplicación
Agitador magnético FM-008	Agitación de los soles
pH-metro Thermo-scientific (Orion 3 star)	Medición del pH
Baño de ultrasonido Elma E30H "Elmasonic"	Limpieza de los sustratos
Dip-coater – Laboratorio de cerámicos	Aplicación de los recubrimientos de $TiO_2$
Viscosímetro Brookfield DV-III "Brookfield engineering laboratories"	Determinación de la viscosidad
Horno modelo 0.8, serie 2094 ; Industrias terrígeno	Calcinación de los recubrimientos
Fotoreactor Batch 40 mL, equipado con una lámpara de inmersión	Oxidación de metil-naranja
Baño termostataado de agua recirculante – Laboratorio de cerámicos	Refrigeración del fotoreactor
Colorímetro SMART© Lamotte	Seguimiento de la concentración de MN
Celda fotoelectroquímica, 50 mL	Electrofotoreducción de cobre
Fuente de poder regulada – Laboratorio de cerámicos	Electrofotoreducción de cobre
Multímetro Fluke 85	Electrofotoreducción de cobre
Lámpara de mercurio UV Pen-ray de 5,5 W (90-0012 Model 11SC-1)	Oxidación de metil-naranja

Lámpara de mercurio de alta presión (General Electric Kolorlux 125 W)	Electrofotoreducción de cobre
Espectrofotómetro de absorción atómica (Buck-Scientific 210 VGP)	Seguimiento de la concentración de Cu
Espectrofotómetro UV-Vis (Hewlett Packard 8453)	Caracterización de los recubrimientos
Difractómetro de rayos X (Philips X Pert-pro) operado a 40 kV	Caracterización de los recubrimientos
Microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM-6490LV)	Caracterización de los recubrimientos

### 3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo de la metodología puede agruparse en cuatro etapas que se relacionan según lo esquematiza la figura 4 y que se describen a continuación.



**Figura 4.** Proceso de desarrollo metodológico.

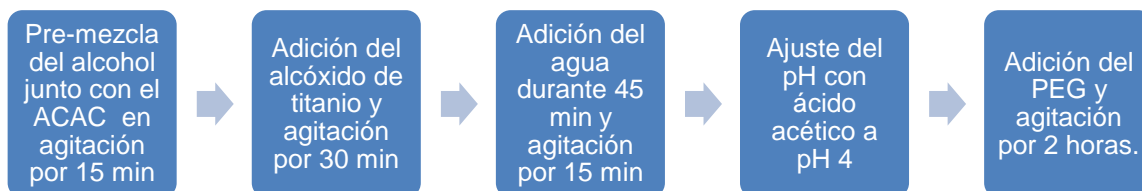
#### 3.2.1 Preparación de soles de TiO2 con polietilenglicol.

Las condiciones de elaboración de los soles de  $\text{TiO}_2$  sin aditivos fueron tomadas de un trabajo de investigación anterior<sup>[36]</sup>, el orden de adición y las proporciones de los reactivos empleados se conservaron pero se añadió el paso de adición del polietilenglicol. Las proporciones de los reactivos empleados se especifican en la tabla 3 y el proceso de elaboración se detalla en la figura 5.

**Tabla 3.** Relaciones de reactivos empleadas.

Relaciones	Valor
TTIP*:H <sub>2</sub> O (molar)	1:8
TTIP:ACAC* (molar)	1:1,5
TTIP:ISOPROPANOL (vol/vol)	1:2,5

\*TTIP: Tetraisopropóxido de titanio; ACAC: Acetilacetona



**Figura 5.** Proceso de elaboración de los soles de  $\text{TiO}_2$ .

Los soles fueron preparados bajo agitación constante y vigorosa a temperatura ambiente. Los valores de concentración y peso molecular del polietilenglicol empleado se listan en la tabla 4, el volumen tomado para los cálculos corresponde al volumen total del sol al momento de la adición.

**Tabla 4.** Concentraciones de polietilenglicol estudiadas.

Concentraciones de PEG
0 g PEG/Litro (Blanco)
12 g PEG/Litro (PM=3350g/mol)
24 g PEG/Litro (PM=3350g/mol)
12 g PEG/Litro (PM=8000g/mol)

### Caracterización.

En esta etapa se evaluó el efecto de la adición del polietilenglicol en la viscosidad de los soles y en su estabilidad con el tiempo. La estabilidad se determinó de manera cualitativa registrando si se presentaban precipitados o no. La ausencia

de precipitados es condición necesaria para la elaboración de películas transparentes homogéneas. Los análisis térmicos fueron realizados a los xerogeles obtenidos de los soles por secado a 50 °C durante 24 horas en atmosfera de aire. Estos análisis fueron realizados a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmosfera de aire con un flujo de 20 mL/min. Estos análisis son una ayuda valiosa para identificar los cambio químicos que ocurren en las películas durante la calcinación así como para seguir la descomposición térmica del polietilenglicol<sup>[32]</sup>.

### **3.2.2 Preparación de películas de TiO<sub>2</sub> con polietilenglicol.**

#### Elaboración de los recubrimientos.

Para la elaboración de las películas evaluadas en la oxidación de metilnaranja se empleó como sustrato vidrio estándar, mientras que para aquellas evaluadas en la electrofotoreducción de cobre se empleó vidrio conductor, recubierto con óxido de indio y estaño (ITO) de baja resistividad superficial (8-12  $\Omega$ /Sq). En ambos casos el tamaño de los sustratos fue de 25X15X1mm. Antes de la inmersión, los sustratos fueron lavados con 2-propanol durante 30 minutos en un baño de ultrasonido y secados en flujo de aire a temperatura ambiente. Las capas fueron depositadas por inmersión-extracción en el sol correspondiente a una velocidad de 10 cm/min. Posteriormente las películas se secaron a temperatura ambiente en un desecador por 3 horas y pasaron al proceso de calcinación, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y sinterizándose a 500°C por 1 hora. Este proceso se repitió para cada capa depositada de manera cíclica.

La calcinación a bajas velocidades de calentamiento evita el deslaminado de las películas debido a choques térmicos elevados<sup>[36]</sup> y la temperatura de 500°C asegura la formación de la fase anatasa, que se reconoce como la más activa en fotocátalisis<sup>[12,32,37]</sup>. El proceso de secado y calcinación tras cada capa depositada, también llamado “ciclo completo”, es más lento que la calcinación final de películas con todas las capas depositadas una tras otra, pero el primero evita la formación

de grietas debido a la contracción de los recubrimientos gruesos a las temperaturas de calcinación<sup>[38]</sup>, por lo que se escogió trabajar en ciclo completo para la elaboración de las películas multicapas. La tabla 5 muestra las variables escogidas y los niveles estudiados para el desarrollo de las películas.

**Tabla 5.** Variables estudiadas en la elaboración de películas.

<b>Variab</b> les	<b>Niveles estudiados</b>
Concentración y tipo de PEG	12 g/L PEG 3350 24 g/L PEG 3350 12 g/L PEG 8000
Número de capas	1,3 y 5 capas

### Caracterización.

El efecto del número de capas y de la concentración de polietilenglicol en las propiedades ópticas, cristalinas y morfológicas de las películas se examinó por medio de espectrofotometría UV-Visible en el rango de 200- 800 nm, difracción de rayos X empleando radiación Cu K $\alpha$  operando a 40 kV y 40 mA y microscopía electrónica de barrido operando entre 5 y 15 kV.

### **3.2.3 Evaluación fotocatalítica de las películas en oxidación de metil-naranja.**

La foto-oxidación de metil-naranja ha demostrado ser una eficiente manera de evaluar la capacidad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>, y es hoy en día un método muy utilizado gracias a la diversa información disponible en la literatura<sup>[39,40,41]</sup>, así como a las facilidades técnicas involucradas en la preparación y seguimiento de las concentraciones del reactivo con el avance de la reacción. La degradación de metil-naranja fue empleada con el objetivo de evaluar la actividad fotocatalítica de las películas modificadas con polietilenglicol, a diferente número de capas, y con base en ello escoger la película con mayor fotoactividad.

El diseño del fotoreactor empleado se muestra en el anexo 3 y el espectro de emisión de la lámpara utilizada en el anexo 4. La concentración de metil-naranja a utilizar se determinó por ensayos preliminares a 5, 10 y 20 ppm. En todos los

casos se emplearon 40 mL de solución a temperatura ambiente y bajo agitación constante. Antes de la reacción, el reactor se mantuvo a oscuras durante 15 minutos bajo agitación vigorosa y burbujeo de aire para favorecer la adsorción del metil-naranja en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Durante toda la reacción se burbujeó aire en la solución, con el objetivo de que el oxígeno disuelto reaccionara con los electrones libres en la superficie del  $\text{TiO}_2$  producto de la oxidación del metil-naranja y se evitara así la recombinación entre pares electrón-hueco, logrando una oxidación continua<sup>[42]</sup>.

### **3.2.4 Evaluación electrofotocatalítica de las películas en remoción de cobre en soluciones cianuradas.**

En esta etapa se evaluaron las películas modificadas con la concentración y tipo de PEG que mostró el mejor desempeño en la etapa anterior así como las películas sin PEG, ambas a varios números de capas. El acero empleado como cátodo en la celda fotoelectroquímica fue el acero AISI 1020, que se escogió por su mejor desempeño en pruebas preliminares. El acero AISI 1020 es también reportado como buen cátodo en otros trabajos<sup>[43]</sup>. El ánodo consistió en la película de  $\text{TiO}_2$ , que se conectó al cátodo y a la fuente externa de poder según se muestra en el anexo 5.

El volumen de reacción para todas las pruebas fue de 50 mL de solución de 1800 ppm de  $\text{Cu}^{+2}$  a pH 10 y relación molar  $\text{CN}^- : \text{Cu}^{+2}$  de 3:1. Tales condiciones de concentración y pH se encuentran dentro de los valores reportados para los efluentes de procesos industriales de electrorecubrimientos<sup>[44]</sup>. Antes de la prueba la solución se mantuvo a oscuras durante 15 minutos bajo agitación a 800 rpm para facilitar la humectación de la película de  $\text{TiO}_2$ . Los ensayos fueron realizados por 2 horas bajo un potencial constante de 2,5 V, aplicado por la fuente externa. La fuente de radiación se mantuvo durante las dos horas a una distancia de 2 cm del ánodo y la distancia entre los electrodos fue de 2,5 cm en todos los casos.

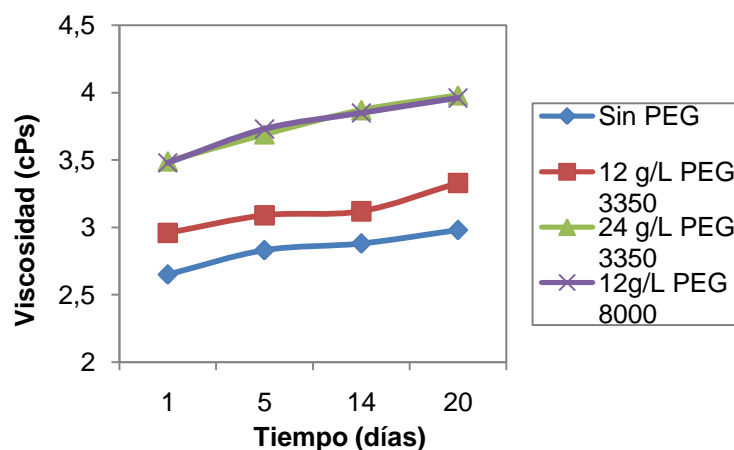
## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE $\text{TiO}_2$ CON POLIETILENGLICOL.

#### 4.1.1 Efecto del polietilenglicol en la estabilidad y viscosidad de los soles de $\text{TiO}_2$ .

Si bien, en estudios anteriores<sup>[36]</sup> se determinó que la ACAC es un buen estabilizante de los soles de  $\text{TiO}_2$ , se desconocía el efecto que pudiese tener el polietilenglicol sobre éstos; existiendo la posibilidad de que la presencia de PEG generara la precipitación de los soles como resultado de la generación de partículas de gran tamaño debido a la formación de complejos de  $\text{TiO}_2$ -ACAC-PEG. Por tal motivo, la estabilidad de los soles fue seguida durante un mes a temperatura ambiente en recipientes cerrados. Se encontró que la adición de polietilenglicol no desestabiliza los soles durante el tiempo estudiado. Con la estabilidad garantizada, se pasó a elaborar las películas transparentes para cada caso.

La variación de la viscosidad de los soles con el tiempo se presenta en la figura 6. En ella se observa un ligero pero constante incremento de la viscosidad con el tiempo de añejamiento. Éste comportamiento es una respuesta al avance de las reacciones de hidrólisis y de condensación que se dan en el sol con el tiempo<sup>[45]</sup>. Normalmente, durante la etapa de añejamiento se observa un brusco incremento de la viscosidad del sol, pero en éste caso la presencia de ACAC disminuye la velocidad de las reacciones de gelación<sup>[46,47]</sup>, lo que se refleja en el suave aumento de la viscosidad. También es de notar que la adición de PEG genera un aumento en la viscosidad inicial de los soles de 0.31, 0.84 y 0.83 cP cuando se agregan 12 g/L PEG 3350, 24 g/L PEG 3350 y 12 g/L PEG 8000 respectivamente.



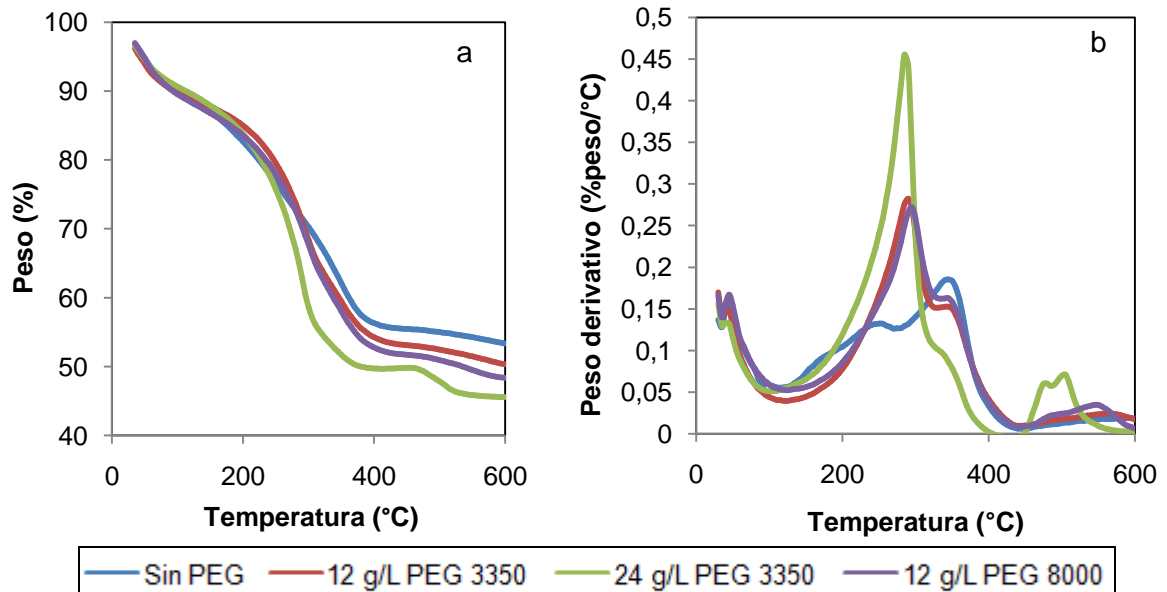
**Figura 6.** Variación de la viscosidad con el tiempo para los soles elaborados.

#### 4.1.2 Análisis térmico de los xerogeles obtenidos a partir de los soles.

Los análisis de pérdida de peso se muestran en la figura 7. En todos los casos las muestras con PEG sufrieron una pérdida de peso mayor que aquella de la muestras sin modificar, con valores de 47.73%, 49.76%, 54.43%, 51.65% para las muestras sin PEG, 12 g/L PEG 3350, 24 g/L PEG 3350 y 12 g/L PEG 8000, respectivamente, y luego de calentar hasta 600°C. En todos los casos la mayor pérdida de masa ocurrió hasta los 400°C, aproximadamente, concluyéndose que por debajo de esta temperatura se produjo la descomposición de los productos orgánicos.

La figura 7b muestra las derivadas de primer orden de la figura 7a, respecto a la temperatura (curvas DTA). Todos los termogramas muestran un pico entre 30 y 100°C, causado por la desorción del agua. Un pico pronunciado localizado entre 200 y 300°C se observa para los sistemas con PEG y entre 300 y 400°C para el sistema sin PEG. Estos picos corresponden a pérdidas de peso pronunciadas, por lo que fueron atribuidos a la combustión de los compuestos orgánicos como el solvente, el estabilizante, el alcóxido y el PEG<sup>[34]</sup>. Como caso particular el sol de 24 g/L PEG 3350 mostró un pequeño pico entre 450 y 500°C, atribuido a compuestos orgánicos residuales en la muestra. La descomposición temprana del PEG (entre 200 y 300°C) promueve una mayor formación de poros, dado que a la

temperatura de calcinación de las películas (500°C) este agente polimérico ya se ha descompuesto en su totalidad<sup>[32]</sup>.

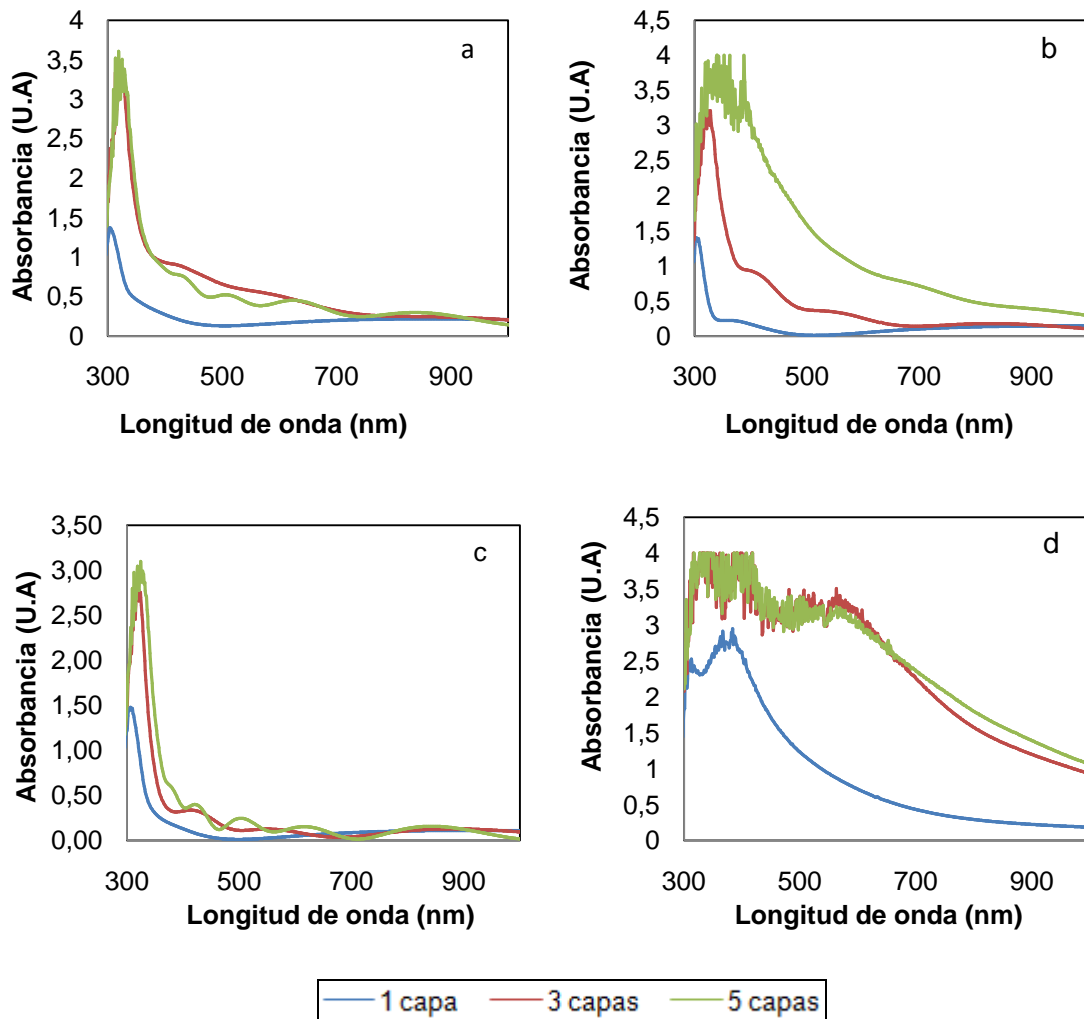


**Figura 7.** Análisis termogravimétricos (a) y termogravimétricos derivativos (DTA's) (b) de los xerogeles.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> CON PEG

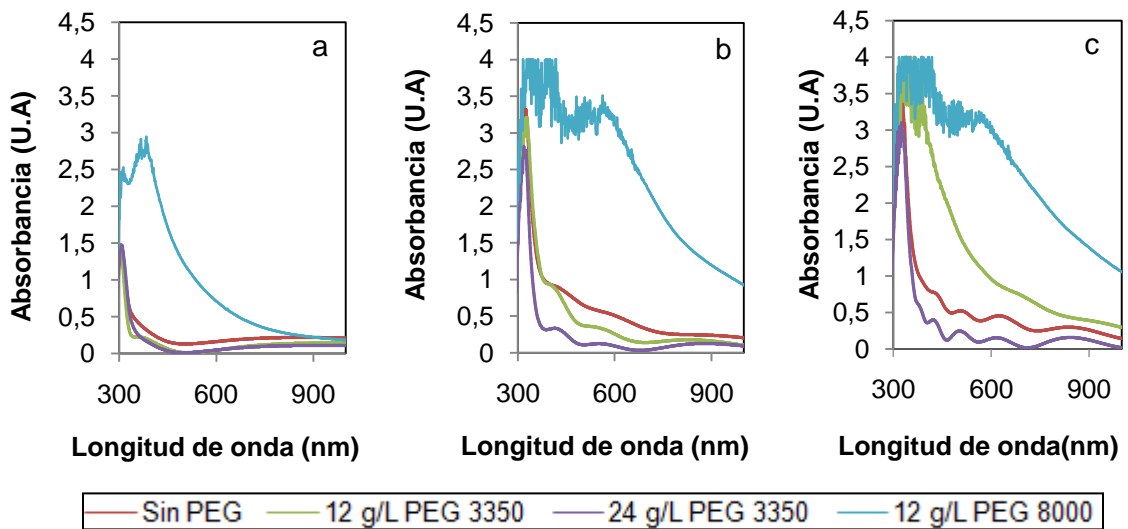
### 4.2.1. Espectroscopia UV-VIS

La figura 8 muestra los espectros para las películas de 1, 3 y 5 capas. Los espectros están de acuerdo a las características observadas en las películas pues a medida que el número de capas aumenta la película se va haciendo menos transparente debido al incremento de material, lo que hace que se absorban también radiaciones menos energéticas en el rango del visible y el UV de baja energía. Por esto el espectro deja de mostrar únicamente un aumento en el pico de absorción característico del bandgap del TiO<sub>2</sub> alrededor de los 300 nm y se expande a mayores longitudes de onda.



**Figura 8.** Efecto del número de capas sobre la absorción de luz de las películas de  $\text{TiO}_2$ : (a) sin PEG, (b) 12 g/L PEG 3350, (c) 24 g/L PEG 3350, (d) 12 g/L PEG 8000.

Esta tendencia se vio especialmente para la película modificada con 12 g/L PEG 8000 que generó películas muy opacas aún desde la deposición de una sola capa, según se observa en la figura 9. Las demás películas mostraron picos en patrones de onda en el rango de 400 a 800 nanómetros, picos que aumentaron con el número de capas. Este comportamiento es debido a la interferencia de la luz causada por el espesor de las películas incrementado por el número de capas<sup>[48]</sup>.

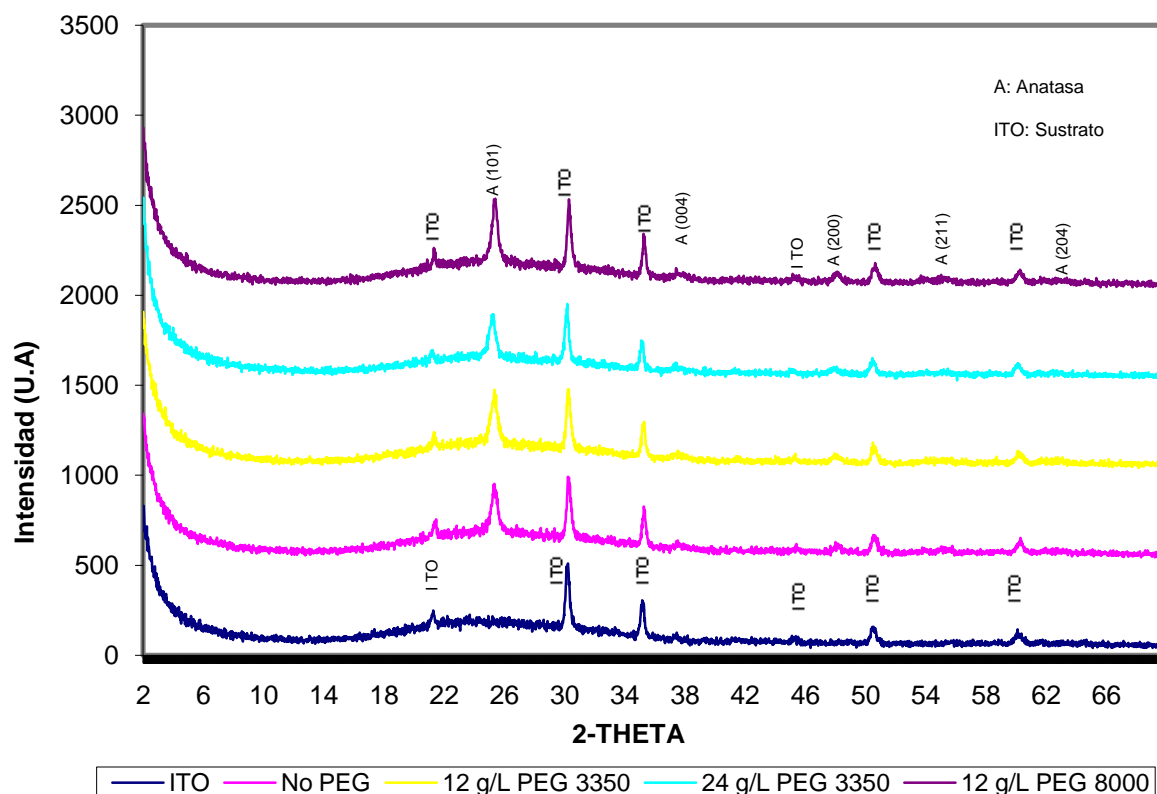


**Figura 9.** Efecto de la concentración y tipo de PEG sobre la absorción de luz en las películas de TiO<sub>2</sub>: (a) 1, (b) 3 y (c) 5 capas.

Las películas con PEG mostraron un aumento en la absorción máxima al aumentar el número de capas, mientras que la película sin PEG aumentó sólo hasta las 3 capas y para las 5 capas reportó igual absorción. El máximo de absorción se encontró entre los 300 y 310 nanómetros para las películas de una capa y aumentó a cerca de 320 y 335 nm para las películas de 3 y 5 capas respectivamente.

#### 4.2.2. Difracción de rayos X

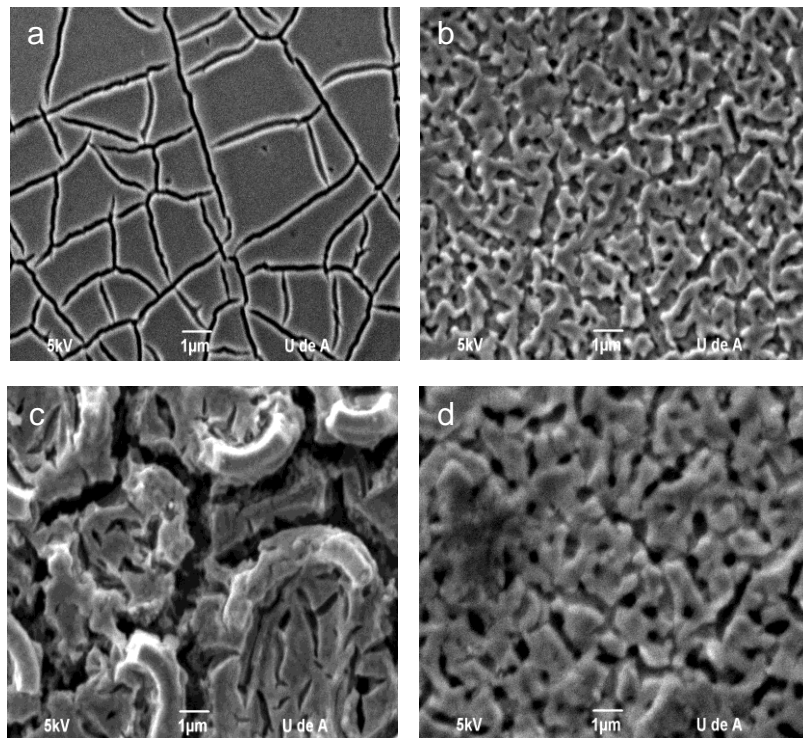
La figura 10 muestra los patrones de difracción de rayos X para las películas de 5 capas calcinadas a 500°C. Como en todas las películas delgadas, los picos son de baja intensidad debido a la cantidad de material presente y al tamaño de los cristalitas<sup>[49]</sup>. En todos los difractogramas el pico más representativo es aquel situado alrededor de 25° y correspondiente al plano (101) de la anatasa, resultado típico para las películas calcinadas a 500°C<sup>[50]</sup>. Los difractogramas de las películas modificadas con PEG muestran los mismos picos que el de la película sin modificar, y la intensidad es también similar, lo cual es una clara evidencia de que el polietilenglicol no interviene en el proceso de cristalización a la temperatura de calcinación seleccionada, al igual que reportan otros autores<sup>[32]</sup>.



**Figura 10.** Patrones de difracción de las películas calcinadas a 500°C (5 capas).

#### 4.2.3 Microscopía electrónica de barrido

La figura 11 muestra las imágenes SEM de las películas de 5 capas preparadas con y sin PEG. La película de  $\text{TiO}_2$  sin PEG mostró una estructura plana y agrietada mientras que las películas formadas en presencia de PEG estuvieron libres de grietas y, debido a la descomposición del polímero con la calcinación, desarrollaron una estructura porosa según la cantidad y tipo de PEG empleado. Los poros estuvieron en un rango de 200-350nm, 350-600nm para las películas preparadas a partir de los soles con 12g/L PEG 3350 y 12g/L PEG 8000. Las grietas aparentes para la película de 24g/L PEG 3350 son realmente interconexiones de los poros que crecen en cantidad y tamaño con el aumento en la cantidad de polietilenglicol añadido<sup>[51]</sup>, mostrando que tanto la cantidad como el peso molecular del PEG influyen en la morfología resultante<sup>[30]</sup>.



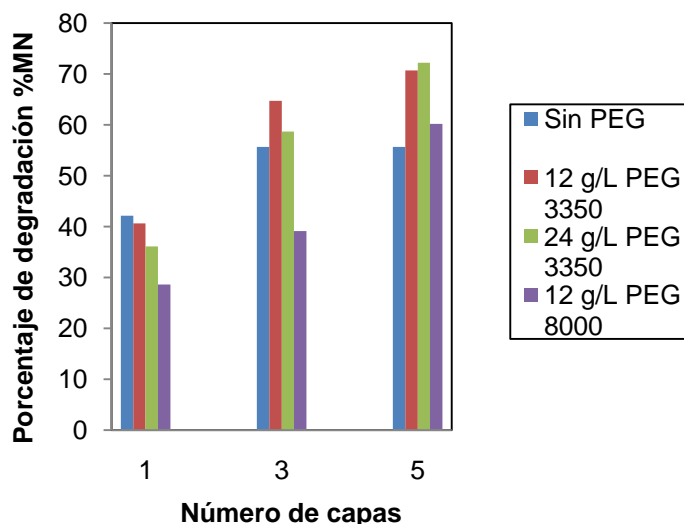
**Figura 11.** Micrografías electrónicas de barrido (10 000X) de la superficie de las películas de  $\text{TiO}_2$  con 5 capas: (a) Sin PEG, (b) 12 g/L PEG 3350, (c) 24 g/L PEG 3350, (d) 12 g/L 8000.

#### **4.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS EN OXIDACIÓN DE METIL-NARANJA.**

La figura 12 muestra el efecto del aumento del número de capas en la degradación de metil-naranja para los cuatro tipos de películas. Para la película sin PEG la degradación de metil-naranja aumenta con el número de capas hasta las 3 capas, obteniéndose aproximadamente el mismo valor (56%) para las 5 capas. Este comportamiento sería un indicador de que el aumento de masa de  $\text{TiO}_2$  no es significativo al aumentar el número de capas por encima de tres.

Las capas con PEG, en cambio, aumentaron su rendimiento con el incremento del número de capas en todos los casos, superando, en general, el rendimiento de la película sin PEG para las 3 y 5 capas. Se obtuvo un rendimiento máximo para la película de 24 g/L PEG 3350 5 capas con un valor del 72%. Tal comportamiento

estaría relacionado con el efecto combinado del aumento de masa de  $\text{TiO}_2$  y de porosidad (área superficial) con el aumento de número de capas. Vale la pena resaltar que para las películas de una sola capa, la degradación de metil-naranja disminuyó con la adición de PEG, lo cual puede deberse a que para películas tan delgadas prima la cantidad de  $\text{TiO}_2$  depositada antes que la presencia de porosidad.



**Figura 12.** Degradación de metil-naranja Vs número de capas para las películas con y sin PEG.

La figura 13 muestra el seguimiento de la oxidación de metil-naranja con el tiempo hasta dos horas de reacción para las películas de 5 capas. La película sin PEG muestra una cinética que se ajusta bien con una línea recta, con una velocidad de reacción independiente de la concentración; Mientras que las películas modificadas con polietilenglicol disminuyen su velocidad de reacción a concentraciones bajas, lo cual es un indicativo del control difusional de reactivos y productos en la interfase catalizador-solución<sup>[52]</sup>. La porosidad disminuye la resistencia a la difusión del metil-naranja hacia el interior de las películas y la superior área superficial ofrece mayor número de sitios reactivos accesibles<sup>[18]</sup>, lo que puede explicar el rendimiento superior de las películas modificadas con PEG.

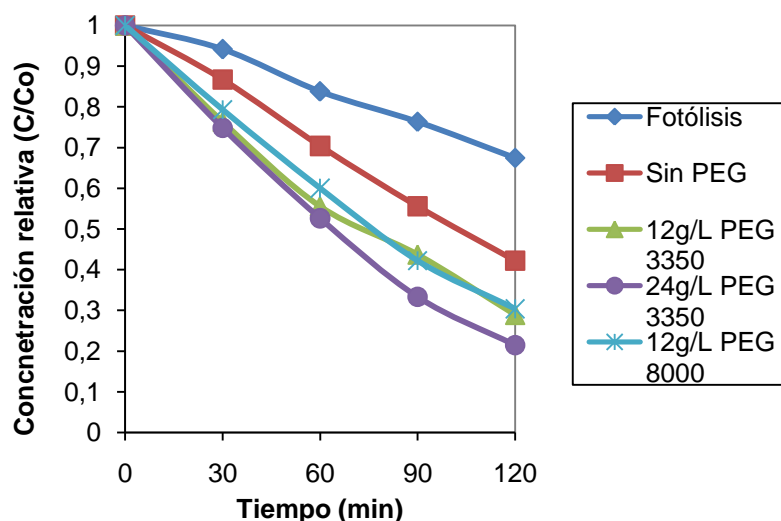


Figura 13. Concentración de metil-naranja Vs tiempo para las películas de 5 capas.

#### 4.4 EVALUACIÓN ELECTROFOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS EN REMOCIÓN DE COBRE EN SOLUCIONES CIANURADAS.

##### 4.4.1 Efecto del polietilenglicol en la reducción de cobre.

Para las primeras pruebas de remoción de cobre se seleccionaron la pareja de películas de  $\text{TiO}_2$  compuesta por aquella sin modificar y la modificada con 24 g/L PEG 3350, que tuvo mayor desempeño en las pruebas fotocatalíticas. La figura 14 muestra el efecto de la iluminación en el porcentaje de remoción de  $\text{Cu}^{+2}$  para estas dos películas.

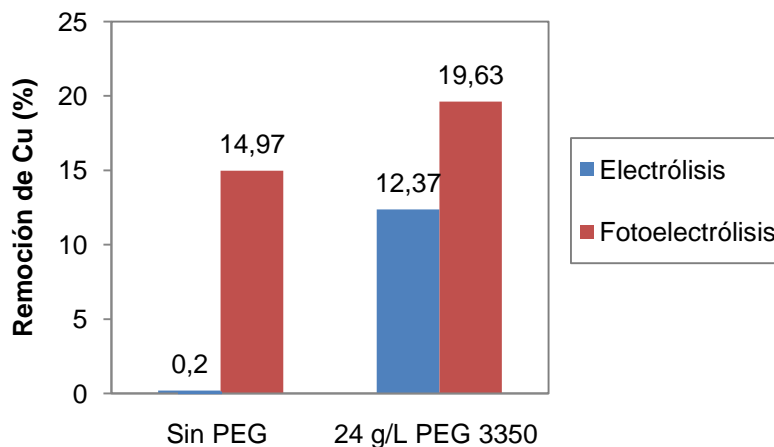
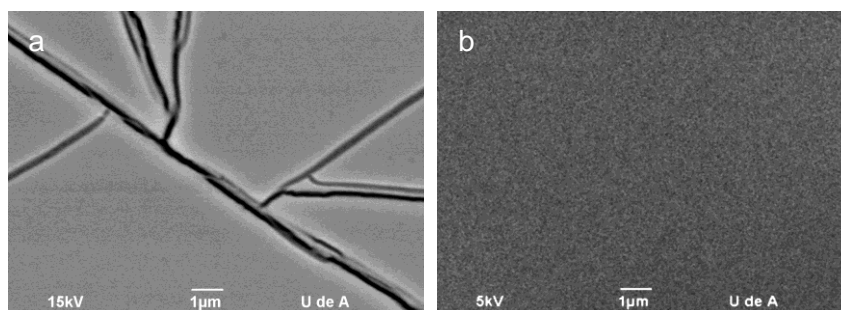


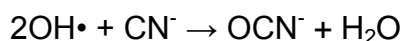
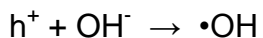
Figura 14. Efecto del PEG en la reducción de cobre (películas de  $\text{TiO}_2$  de 1 capa).

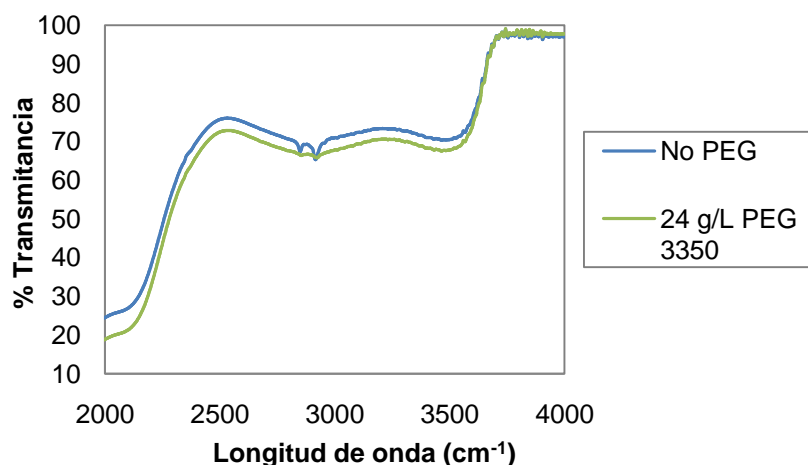
La mayor remoción se obtuvo para la película modificada con 24 g/L PEG 3350 con un valor del 19.63%, para el tiempo de reacción evaluado (2 horas). La presencia de PEG en el sol precursor de la película de TiO<sub>2</sub> confiere a esta una textura granular y porosa, mientras que en su ausencia la película se torna lisa y con gran cantidad de grietas, tal como se observa en la figura 15.



**Figura 15.** Micrográficas electrónicas de barrido (10 000X) de las películas de TiO<sub>2</sub> de 1 capa: (a) Sin PEG, (b) 24 g/L PEG 3350.

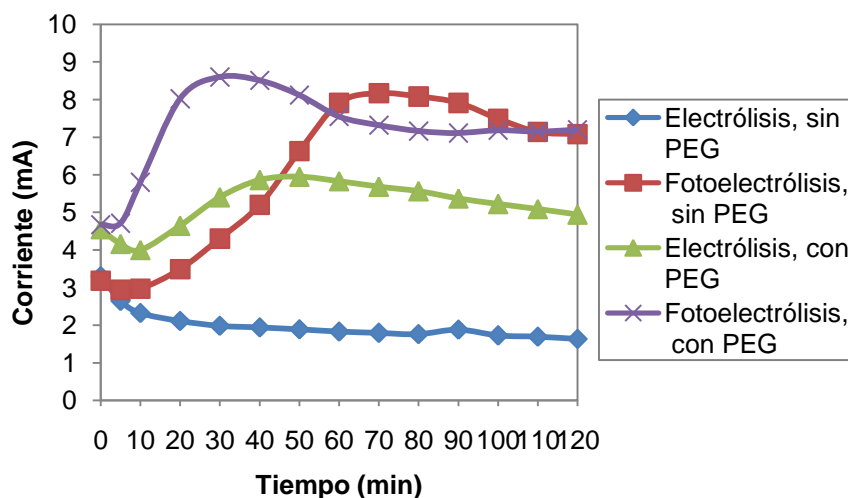
Por lo tanto, el efecto positivo del PEG está directamente relacionado con la mayor área superficial de las películas originada por los poros y la textura granular de éstas. El incremento del área superficial puede relacionarse al aumento de grupos hidroxilo superficiales<sup>[53]</sup>, y éstos grupos pueden detectarse en un espectro infrarrojo. La figura 16 muestra un incremento en la banda alrededor de los 3500 cm<sup>-1</sup>, para la muestra con PEG, y dado que dicha banda corresponde a los grupos hidroxilo, se puede concluir que el contenido de tales grupos en las películas de TiO<sub>2</sub> aumenta con la adición de polietilenglicol<sup>[54]</sup>. Los huecos fotogenerados pueden combinarse con los iones hidroxilo para formar radicales hidroxilo, que son especies oxidantes fuertes<sup>[54]</sup> y, al igual que los huecos fotogenerados (h<sup>+</sup>), pueden participar en la oxidación de las especies cianuradas en el ánodo<sup>[55]</sup>:





**Figura 16.** Espectro infrarrojo de las películas de  $\text{TiO}_2$  de 1 capa.

El comportamiento de las películas mostrado en la remoción de cobre se reflejó en los valores de corriente registrados durante las pruebas (figura 17).



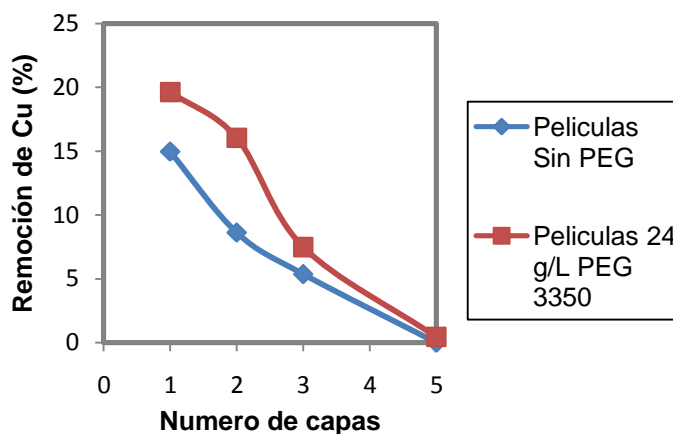
**Figura 17.** Evolución de la corriente con el tiempo durante la reducción de cobre para las películas de 1 capa.

La figura 17 permite observar como la película obtenida con adición de PEG tiene un valor inicial de corriente más alto, así como una pendiente mayor en la curva  $i$  Vs  $t$  durante la fotoelectrólisis, llegando a valores elevados de corriente más rápidamente que la película sin PEG. Es decir, la película modificada genera una exposición del cátodo a valores más altos de corriente durante más tiempo; por tanto, el área bajo la curva corriente Vs tiempo es mayor (hay mayor transferencia

de carga eléctrica), lo que se traduce en valores de remoción de Cu más elevados<sup>[56]</sup>. Dado que tanto la electrólisis como la fotoelectrólisis son procesos dependientes del área superficial de los electrodos, ambos se vieron favorecidos por la adición de PEG, tal como lo reflejan los porcentajes de reducción de cobre y las corrientes generadas.

#### 4.4.2 Efecto del número de capas en la película de TiO<sub>2</sub> durante la reducción fotoelectroquímica de Cobre.

Contrario a lo observado en los ensayos fotocatalíticos, la electrofotocatálisis no es favorecida por el aumento en el número de capas en la película (figura 18). Por el contrario, el aumento en el número de capas ocasiona una menor remoción de cobre, llegando a ser nula en las películas de 5 capas. Tal fenómeno ocurre tanto con adición de PEG como sin él.

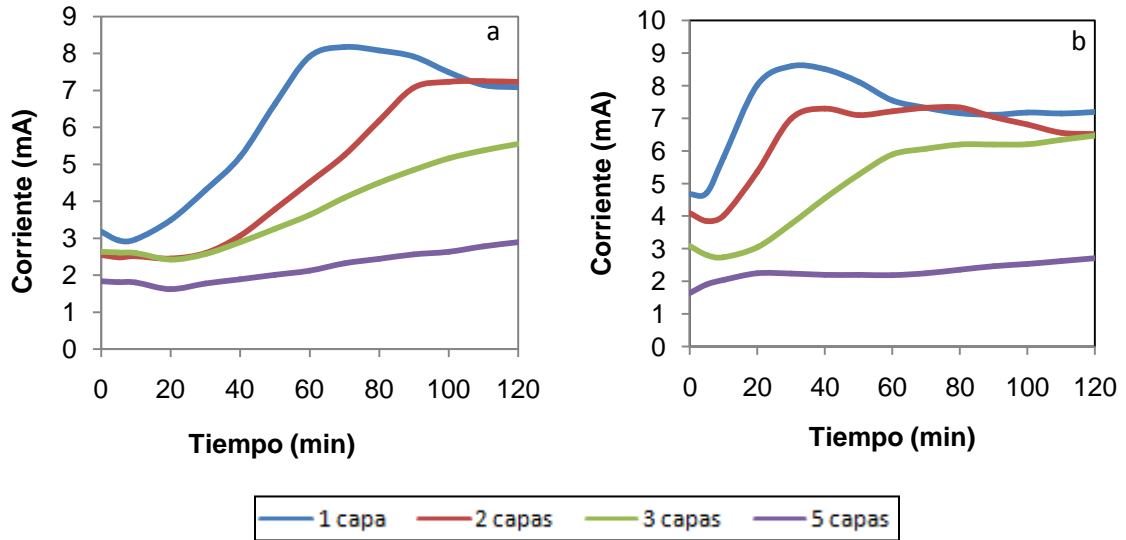


**Figura 18.** Efecto del número de capas en la reducción fotoelectroquímica de cobre.

La explicación de tales resultados se deduce de las curvas corriente Vs tiempo para dichos ensayos, presentadas en la figura 19.

Es claro que, tanto para las películas con PEG como sin él, la corriente disminuye con el aumento de capas, viéndose un comportamiento de una superficie pasivada en las películas con 5 capas, lo que concuerda con una reducción de cobre nula (figura 18). Por tanto, el efecto adverso de las múltiples capas en la fotoelectrólisis

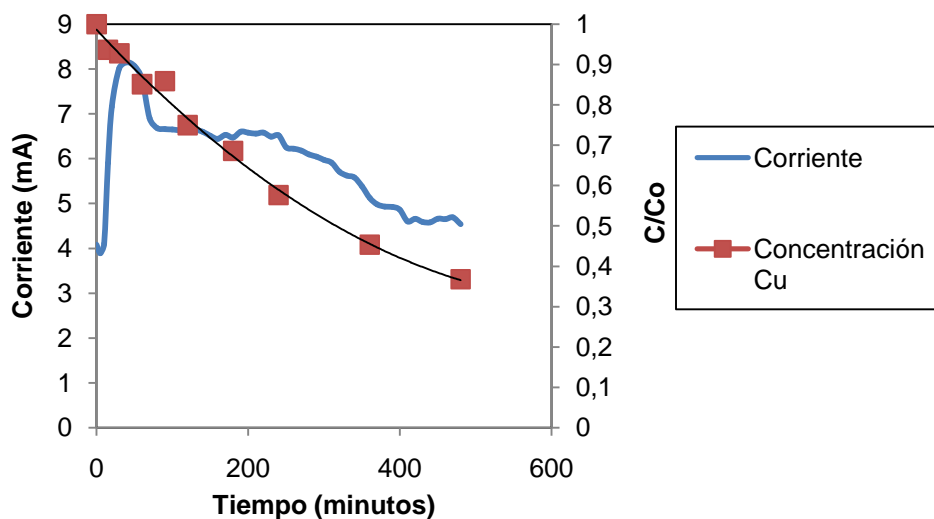
es debido al aumento de la resistencia de las películas de  $\text{TiO}_2$  por el aumento de su espesor.



**Figura 19.** Corriente Vs tiempo para las películas multicapas, (a) películas sin PEG, (b) películas con 24 g/L PEG 3350.

#### 4.4.3 Cinética del proceso de reducción fotoelectroquímica de Cobre.

En la figura 20 se presentan las curvas de evolución de la concentración de  $\text{Cu}^{+2}$  en solución y de corriente conforme la reacción avanza. La velocidad de remoción de cobre disminuye a bajos valores de concentración, como se deduce de la pendiente de la grafica concentración Vs tiempo, tal así que la gráfica es mejor representada por un polinomio que por una línea recta. Este comportamiento concuerda con la evolución que tiene la corriente con el tiempo, siendo alta (valor máximo de 8,15 mA) a tiempos cortos y disminuye apreciablemente con el paso del tiempo.



**Figura 20.** Concentración Vs tiempo para la reducción de cobre. Película 24 g/L PEG 3350 1 capa.

Ahora bien, tal comportamiento cinético no es sólo debido a un efecto difusional de reactivos y productos en la interfase, sino también al deterioro paulatino de la película de  $\text{TiO}_2$  al depositarse cobre sobre ella, lo cual fue notorio luego de 8 horas de ensayo. Por lo tanto, se puede concluir que la separación entre los portadores de carga no es completamente efectiva, lo que lleva a que una parte de los iones de cobre se deposite paulatinamente sobre la superficie del ánodo. La disminución de la concentración de cobre y de cianuro hace que la competencia del oxígeno hacia la captura de electrones y del agua hacia la captura de huecos fotogenerados sea más importante, captura que evita la remoción de cobre, en el caso del oxígeno, y ralentiza la transferencia de portadores de carga<sup>[23,24]</sup>, en el caso del agua, aumentando la recombinación. Aún así, la remoción fotoelectroquímica de cobre alcanzó el 63% luego de 8 horas.

## 5. CONCLUSIONES

- La utilización de polietilenglicol como agente polimérico fugitivo en la fabricación de películas de  $\text{TiO}_2$  por Sol-Gel es una forma eficiente de generar películas delgadas porosas con buena adhesión al sustrato.
- La concentración del polietilenglicol empleado, así como su peso molecular afectan la morfología resultante de las películas porosas al igual que su actividad fotocatalítica.
- La porosidad mejora el desempeño de las películas de  $\text{TiO}_2$  tanto en la fotocatalisis como en la electrofotocatalisis. La mejor concentración encontrada fue de 24g/L de polietilenglicol con peso molecular de 3350 g/mol.
- El aumento de la masa depositada favorece la actividad fotocatalítica de las películas, sin embargo en la electrofotocatalisis la migración de los electrones hacia el interior del ánodo resulta ser la etapa controlante en la reducción de iones metálicos; por lo que el aumento del espesor con la masa, que dificulta la migración, resulta contraproducente.
- La no completa separación de las cargas durante la fotoelectrólisis es la responsable de la paulatina desactivación del catalizador. Por lo tanto, el cobre metálico depositado sobre la superficie del fotoánodo reduce los sitios catalíticos y finalmente, disminuye la actividad del catalizador.

## 6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda llevar a cabo un estudio profundo de los parámetros importantes en la construcción y operación de la celda fotoelectroquímica, pues variables como: Relación de áreas cátodo-ánodo, distancia entre los electrodos, distancia de la fuente de iluminación, tipo e intensidad de la fuente de iluminación, geometría de la celda y naturaleza de la conexión entre el ánodo semiconductor y el resto del sistema, son fundamentales para la optimización de las reacciones de electrofotocatálisis.
- Para aumentar la eficiencia de remoción de cobre se recomienda realizar las modificaciones necesarias al sistema para trabajar en atmósfera de nitrógeno, evitando la competencia entre los iones metálicos y el oxígeno disuelto por los electrones en el cátodo.
- Realizar mediciones del comportamiento de las especies cianuradas a lo largo de las reacciones. Un seguimiento de la desaparición de estas especies puede contribuir a explicar más acertadamente la eficiencia de remoción de cobre.
- Se recomienda realizar estudios de remoción de otros metales tóxicos presentes en vertidos industriales. El estudio de remoción de estos metales puede ser complementario al del comportamiento de otros agentes de sacrificio, diferentes al cianuro, como el ácido fórmico, metanol, etanol, propanol.

## BIBLIOGRAFIA

- [1]. NRIAGU, J.O; PACYNA J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. Vol. 333. Pp. 134-139. (1988).
- [2]. DOMÉNECH, X; LITTER, M; MANSILLA, H. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Cap. 6. La Plata: Editado por M.A. Blesa. pp. 121-141. (2001).
- [3]. LU, J; DREISINGER, D.B; COOPER, W.C. Thermodynamics of the aqueous copper-cyanide system. *Hydrometallurgy*. Vol. 66. Pp 23-36. (2002).
- [4]. GIJZEN, H.J; BERNAL, E.; FERRER H. Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment. *Water Research*. Vol. 34. Pp. 2447-2454. (2000).
- [5]. LUKEY, G.C; VAN DEVENTER, J; CHOWDHURY, R.L. The speciation of gold and copper cyanides complexes on ion-exchange resins containing different functional groups. *Reactive and Functional Polymers*. Vol. 44. Pp. 121-143. (2000).
- [6]. BOSE, P; BOSE APARNA, M; KUMAR, S. Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide. *Advances in Environmental Research*. Vol. 7. Pp. 179-195. (2002).
- [7]. CARILLO BALLESTEROS, E; MONSALVE MARTINEZ, R.D. Diseño de alternativas para la oxidación de cianuros y remoción de metales presentes en los efluentes de la empresa de electrorecubrimientos Fantaxias Ltda. Proyecto de pregrado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. (2007).

- [8]. PATIL, Y.B; PAKNIKAR, K.M. Removal and recovery of metal cyanides using a combination of biosorption and biodegradation processes. *Biotechnology Letters*. Vol. 21. Pp. 913-919. (1999).
- [9]. AMADO DUARTE, D.C; GUTIERREZ GONZÁLEZ, Z.T. Evaluación técnica para la recuperación y reutilización de las aguas residuales industriales de la empresa Fantaxias Ltda por resinas de intercambio iónico. Proyecto de pregrado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. (2006).
- [10]. GAMBOA GUALDRÓN, M; QUIROGA ESPITIA, L.M. Desarrollo de una técnica de precipitación para reducir el contenido de cobre, níquel, zinc presentes en las aguas industriales de la empresa de electro-recubrimientos Fantaxias Ltda. de Bucaramanga. Proyecto de pregrado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. (2006).
- [11]. BARAKAT, M.A; CHEN Y.T; HUANG C.P. Removal of toxic cyanide and Cu(II) ions from water by illuminated catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 53. Pp. 13-20. (2004).
- [12]. LEE, A.C; LIN, R.H; YANG, C.Y. Preparation and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) via a sol-gel method. *Material Chemistry and Physics*. Vol. 109. Pp. 275-280. (2008).
- [13]. ARCONADA, N; DURAN A; SUAREZ, S. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO<sub>2</sub>-anatase thin films prepared by sol-gel. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 86. Pp. 1-7. (2009).
- [14]. BOCKMEYER, M; LÖBMANN P. Crack formation in TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel processing: Quantification and characterization. *Thin Solid Films*. Vol. 515. Pp. 5212-5219. (2007).
- [15]. LIAU, L.C-K; CHANG, H; YUANG, T.C-K; HUANG, C-L. Effect of poly(ethylene glycol) additives on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films prepared

by sol-gel processing and low-temperature treatments. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers. Vol. 39. Pp. 237-242. (2008).

[16]. MOHAMMADI, M.R; CORDERO-CABRERA, M.C; FRAY, D.J. Preparation of high surface area titania (TiO<sub>2</sub>) films and powders using particulate sol-gel route aided by polymeric fugitive agents. Sensors and Actuators B. Vol. 120. Pp. 86-95. (2006).

[17]. ČERNIGOJ, U; ŠTANGAR, U.L; TREBŠE, P. Photocatalytically active TiO<sub>2</sub> thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing. Thin Solid Films. Vol. 495. Pp. 327-332. (2006).

[18]. GUO, B; LIU, Z; HONG, L; JIANG, H. Sol gel derived photocatalytic porous TiO<sub>2</sub> thin films. Surface and Coatings Technology. Vol. 198. Pp. 24-29. (2005).

[19]. FOX, M.A; DULAY, M.T. Heterogeneous Photocatalysis. Chemical Reviews. Vol. 93. Pp. 341-357. (1993).

[20]. LIN, W.Y; RAJESHWAR, K. Photocatalytic Removal of Nickel From Aqueous Solutions Using Ultraviolet-Irradiated TiO<sub>2</sub>. Journal of Electrochemical Society. Vol. 144. Pp. 2751-2756. (1997).

[21]. HOFFMANN, M.R; MARTIN, S.T; CHOI, W; BAHNEMANN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews. Vol. 95. Pp. 69-96. (1995).

[22]. LITTER, M.I. Heterogeneous Photocatalysis, Transition metal ions in photocatalytic systems. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 23. Pp. 89-114. (1999).

[23]. KANKI, T; YONEDA, H; SANO, N; TOYODA, A; NAGAI, C. Photocatalytic reduction and deposition of metallic ions in aqueous phase. Chemical Engineering Journal. Vol. 97. Pp. 77-81. (2004).

- [24]. CHEN, D; RAY, A.K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*. Vol. 56. Pp. 1561-1570. (2001).
- [25]. KABRA, K; CHAUDHARY, R; SAWHNEY, R.L. Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II), and Pb(II): Speciation modeling of metal-citric acid complexes. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 155. Pp. 424-432. (2008).
- [26]. BILMES, S; CANDAL, R.J; ARANCIBIA, A; LOEB, B; RODRIGUEZ J. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. *Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas*. Cap. 8. La Plata: Editado por M.A. Blesa. pp. 165-188. (2001).
- [27]. HERNANDEZ GONZALEZ, J; ROBLES PEREZ, J.F. Vidrios nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y Vacío*. Vol. 11. Pp. 1-16. (2000).
- [28]. NIETO, E; FERNANDEZ, J.F; DURAN, P; MOURE, C. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. Vol. 33. Pp. 245-258. (1994).
- [29]. CRAWFORD, L.J; EDMONDS, N.R. Calculation of film thickness for dip coated antireflective films. *Thin Solid Films*. Vol. 515. Pp. 907-910. (2006).
- [30]. BU, S.J; JIN, Z.G; LIU, X.X; YANG, L.R; CHENG, Z.J. Synthesis of TiO<sub>2</sub> porous thin films by polyethylene glycol, templating and chemistry of the process. *Journal of the European Chemical Society*. Vol. 25. Pp. 673-679. (2005).
- [31]. CRAIG, D.Q.M. A review of thermal methods used for the analysis of the cristal form, solution thermodynamics and glass transition behavior of polyethylene glycols. *Thermochimica Acta*. Vol. 248. Pp. 189-203. (1995).

- [32]. GUO, B; LIU, Z; HONG, L; JIANG, H; LEE, J.Y. Photocatalytic effect of the sol-gel derived nanoporous TiO<sub>2</sub> transparent thin films. *Thin Solid Films*. Vol. 479. Pp. 310-315. (2005).
- [33]. YU, J; ZHAO X; ZHAO, Q. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*. Vol. 379. Pp. 7-14. (2000).
- [34]. NEGISHI, N; TAKEUCHI, K. Preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> transparent thin film by thermal decomposition of Ti-alkoxide with  $\alpha$ -terpineol as a solvent. *Thin Solid Films*. Vol. 392. Pp. 249-253. (2001).
- [35]. AN, T; LIU, J; LI, G; ZHANG, S; ZHAO, H. Structural and photocatalytic degradation characteristics of hydrothermally treated mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 350. Pp. 237-243. (2008).
- [36]. ALVARADO JARAMILLO, E.M; VESGA PARRA, B.M. Síntesis de fotoánodos de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio conductor por el método dip-coating y su evaluación en la remoción fotoelectroquímica de cobre en soluciones acuosas cianuradas. Proyecto de pregrado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. (2008).
- [37]. SHIBATA, T; IRIE, H; OHMORI, M; NAKAJIMA, A; WATANABE, T; HASHIMOTO, K. Comparison of Photochemical Properties of Brookite and Anatase TiO<sub>2</sub> Films. *Physical Chemistry Letters*. Vol. 6. pp. 1359-1362. (2004).
- [38]. CARBALLO BARRERAS, J. Resistencia a la corrosión de la aleación de aluminio A361 recubierta por sol-gel. Proyecto de investigación, Móstoles-Madrid (España), Universidad Rey Juan Carlos. (2004).
- [39]. AL-QARADAWI, S; SALMAN, S.R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 148. Pp. 161-168. (2002).

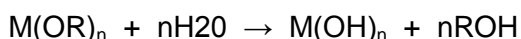
- [40]. GUETTAÏ, N; AMAR, H.A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. Part I: Parametric study. *Desalination*. Vol. 185. Pp. 427-437. (2005).
- [41]. GUETTAÏ, N; AMAR, H.A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. Part II: Kinetics study. *Desalination*. Vol. 185. Pp. 439-448. (2005).
- [42]. CHEN, L-C; CHOU, T-C. Photobleaching of methyl-orange in titanium dioxide suspended in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis*. Vol. 85. Pp. 201-214. (1993).
- [43]. PEDRAZA, C; RODRIGUEZ, F. Selección y caracterización electroquímica de un sistema catódico para la remoción de cobre en soluciones cianuradas. Proyecto de pregrado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander (2008).
- [44]. GUERRERO GÓMEZ, A.J; ROMERO CABEZAS, L.M. Evaluación de la carga contaminante de las vertientes líquidas de la empresa de herrajes Fantaxias Ltda. Proyecto de pregrado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. (2006).
- [45]. BRINKER, C.J; SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science*. Chapter 13. New York: Academic Press. (1990).
- [46]. KALLALA, M; SANCHEZ, C; CABANE, B. SAXS study of gelation and precipitation in titanium-based systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 147&148. Pp. 189-193. (1992).
- [47]. SANCHEZ, C; LIVAGE, J; HENRY, M; BABONNEAU, F. Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 100. Pp. 65-76. (1988).
- [48]. NEGISHI, N; TAKEUCHI, K; IBUSUKI, T. Surface structure of the TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst. *Journal of Materials Science*. Vol. 33. Pp. 5789- 5794. (1998).

- [49]. ARABATZIS, I.M; ANTONARAKI, S; STERGIOPOULOS, T; HISKIA, A. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO<sub>2</sub> catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 149. Pp. 237-245. (2002).
- [50]. 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. Pp. 744-750. (2002).
- [51]. CHEN, Y; LUNSFORD, S; DIONYSIOU, D.D. Photocatalytic activity and electrochemical response of titania film with macro/mesoporous texture. *Thin Solid Films*. Vol. 516. Pp. 7930-7936. (2008).
- [52]. LEVENSPIEL, Octave. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Capítulo 14. Barcelona, España: Editorial Reverté. (1986).
- [53]. JENSEN, H; SOLOVIEV, A; LI, Z; SØGAARD, E. XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nanopowders. *Applied Surface Science*. Vol. 246. Pp. 239-249. (2005).
- [54]. SONAWANE, R.S; KALE, B.B; DONGARE, M.K. Preparation and photocatalytic activity of Fe-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip-coating. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 85. Pp. 52-57. (2004).
- [55]. CHIANG, K; AMAL, R; TRAN, T. Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 193. Pp. 285-297. (2003).
- [56]. BARD, A.J; FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. second edition. Chapter 18. New York: John Wiley & Sons, Inc. (2001).

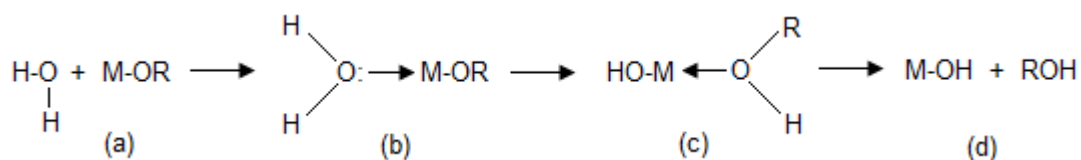
## **ANEXOS**

## ANEXO 1. REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN DE ALCÓXIDOS METÁLICOS<sup>[45]</sup>.

Los grupos alcoxo (OR) electronegativos del alcóxido (M(OR)<sub>n</sub>) hacen el átomo metálico altamente susceptible a el ataque nucleofílico. Los alcóxidos metálicos son por lo tanto extremadamente reactivos con el agua llevando a la formación de hidróxidos u óxidos hidratados. La reacción general puede ser escrita como sigue:



Esta reacción es mucho más complicada de lo que parece. Dos procesos químicos, llamados hidrólisis y condensación, están involucrados en la formación de una red de óxido a partir de los alcóxidos metálicos. La hidrólisis del alcóxido ocurre tras la adición de agua y se genera un grupo hidroxilo M-OH reactivo. Un mecanismo de tres pasos es responsable de dicha generación:

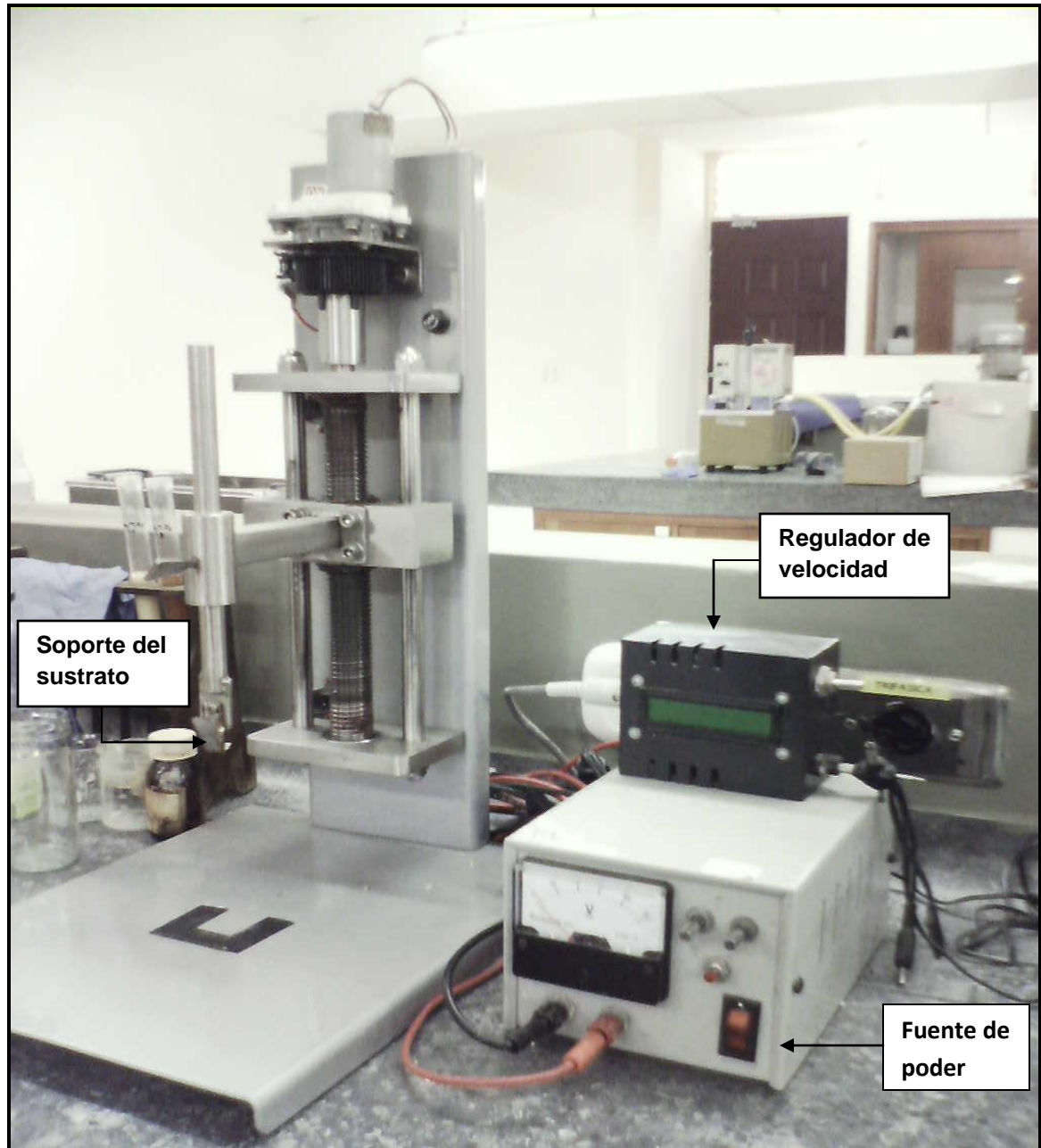


El primer paso (a) es una adición nucleofílica de una molécula de agua al átomo metálico M cargado positivamente. Esto conlleva a un estado de transición (b) donde el número de coordinación de M se ha incrementado en uno. El segundo paso involucra la transferencia de un protón dentro de (b) generando el intermediario (c). Un protón de la molécula entrante de agua es transferido al oxígeno negativamente cargado de un grupo OR adyacente. El tercer paso es la partida del mejor grupo saliente que debe ser la especie más positivamente cargada dentro del estado de transición (c). El proceso entero, de (a) a (d), sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica.

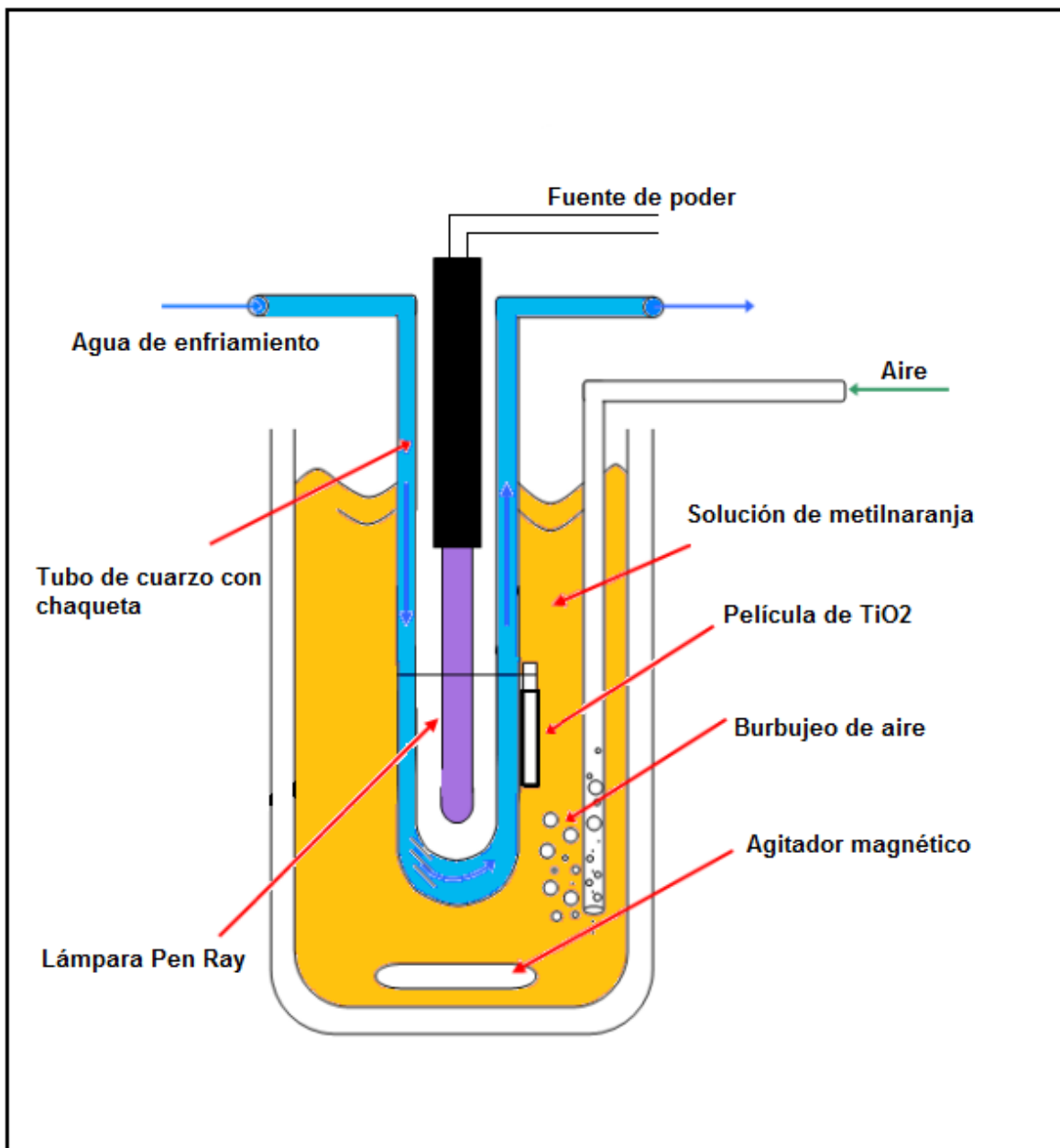
La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto como los grupos hidroxilo son generados. Dependiendo de las condiciones



## ANEXO 2. EQUIPO DE INMERSIÓN-EXTRACCIÓN. (DIP-COATER).

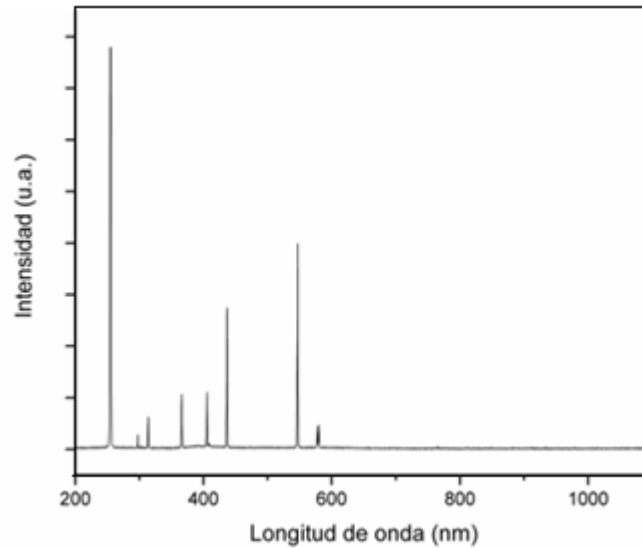


### ANEXO 3. DISEÑO DEL FOTOREACTOR EMPLEADO EN LA OXIDACIÓN DE METILNARANJA.

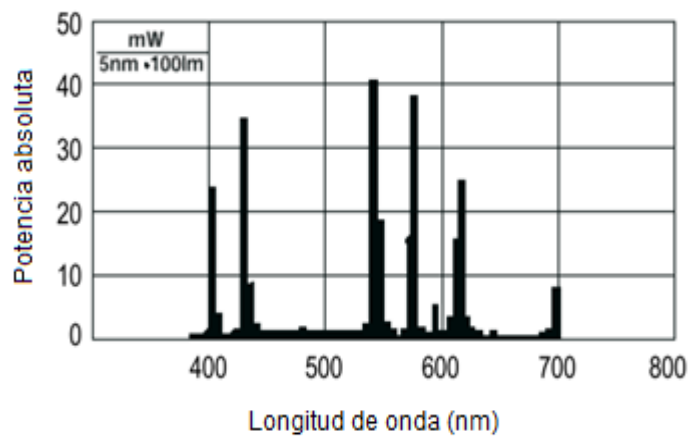


## ANEXO 4. ESPECTROS DE EMISIÓN DE LAS FUENTES DE ILUMINACIÓN EMPLEADAS.

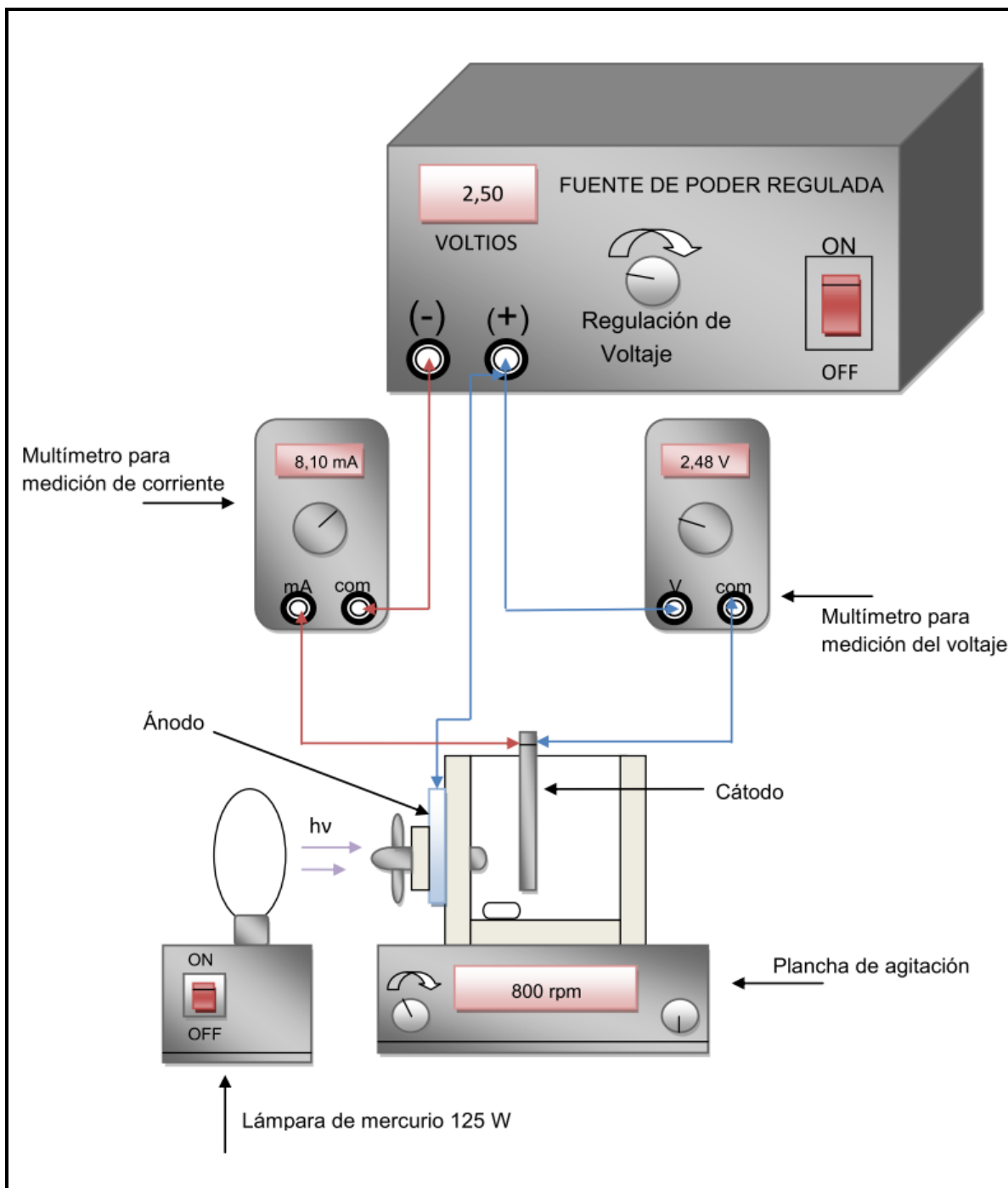
- 1) Espectro de emisión de la lámpara Pen Ray empleada en la oxidación de metilnaranja.



- 2) Espectro de emisión de la lámpara empleada en la fotoelectroreducción de cobre.



**ANEXO 5. MONTAJE EMPLEADO EN LA REMOCIÓN ELECTROFOTOCATALITICA DE COBRE DE SOLUCIONES CIANURADAS.**



## ANEXO 6. CELDA FOTOELECTROQUÍMICA<sup>[36]</sup>.

