

**EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN ANATASA/RUTILO EN FOTOÁNODOS DE TiO₂
SOBRE SU ACTIVIDAD EN LA FOTOELECTRÓLISIS DE COBRE EN SOLUCIONES
CIANURADAS**

ERIKA MILENA LIZCANO BELTRÁN

YEIMMY YOLIMA PERALTA RUIZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN ANATASA/RUTILO EN FOTOÁNODOS DE TiO₂
SOBRE SU ACTIVIDAD EN LA FOTOELECTRÓLISIS DE COBRE EN SOLUCIONES
CIANURADAS**

ERIKA MILENA LIZCANO BELTRÁN

YEIMMY YOLIMA PERALTA RUIZ

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

Directores

Dr. DIONISIO LAVERDE CATAÑO

Ing. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan sus más sinceros agradecimientos a:

Sus directores el Dr. Dionisio Laverde Cataño y el Ing. Próspero Acevedo Peña, por su permanente acompañamiento y apropiadas indicaciones.

El M.Sc Olger Mendoza por la colaboración brindada en el laboratorio.

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

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”

A nuestros amigos por haber hecho la instancia mas amable durante estos últimos 5 años.

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

Agradezco a mi padre Ismael Lizcano y a mi madre Adelaida Beltrán por apoyarme en todo los momentos de mi vida y en especial de mi carrera, por no dejarme desfallecer y darme ánimo en el momento indicado, por ser el pilar de mi vida.

También, mis más sinceros agradecimientos a mis amigos y a mi compañera Yeimmy por su tolerancia y dedicación y en general a todas aquellas personas que de una u otra manera lograron hacer de la universidad un lugar más ameno.

Erika

Al Gran Maestro el cual me brindó su soplo de vida.

A mis padres Diego y Mercedes,
por estar en los momentos cruciales de mi vida.

A mis hermanos, amigos y Ed
quienes son la fuente de mi energía y dedicación.

Yeimmy

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	CONCEPTOS TEORICOS	3
2.1	Deposición Electroforética (EPD)	7
2.1.1	Factores que influyen en la EPD	8
2.1.1.1	Parámetros relacionados a la suspensión	8
2.1.1.2	Parámetros relacionados con el proceso	9
2.2	Deposición EPD multicomponente	10
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	11
3.1	Preparación de películas por deposición electroforética soportadas en acero inoxidable	12
3.1.1	Selección y montaje de la celda de deposición electroforética	12
3.1.2	Preparación de los sustratos	13
3.1.3	Preparación de la suspensión	13
3.1.4	Preparación de las películas	14
3.1.5	Sinterización de las películas	15
3.2	Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas de TiO ₂ en la remoción de cobre en soluciones cianuradas	15
3.2.1	Selección y montaje de la celda de remoción de cobre	15

3.2.2	Preparación de los electrodos	16
3.2.3	Preparación del electrolito y montaje de la prueba	17
3.3	Preparación de películas con diferentes relaciones anatasa/rutilo soportadas sobre acero inoxidable	17
3.3.1	Preparación de las suspensiones anatasa/rutilo	17
3.3.2	Evaluación de las películas obtenidas en la reducción fotoelectrolítica de Cu	18
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	19
4.1	Preparación de la suspensión de TiO ₂ fase Anatasa	19
4.2	Evaluación de la actividad fotoelectrolítica de las películas de TiO ₂ en la remoción de cobre en soluciones cianuradas	20
4.3	Preparación de las suspensiones Anatasa/Rutilo	22
4.4	Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas con diferentes relaciones Anatasa/Rutilo en la remoción de cobre en soluciones cianuradas	24
5.	CONCLUSIONES	27
6.	RECOMENDACIONES	28
	BIBLIOGRAFÍA	29
	ANEXOS	32

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Parámetros considerados para garantizar una suspensión estable.	9
Tabla 2.	Parámetros considerados en el proceso	10
Tabla 3.	Variables evaluadas en la deposición electroforética	14
Tabla 4.	Relaciones A/R de las suspensiones preparadas	18
Tabla 5.	Estudio del efecto del pH en la estabilidad de las suspensiones obtenido mediante pruebas de sedimentación realizadas	19

LISTA DE GRÁFICAS

- Gráfica 1.** Movilidad electroforética de las partículas de anatasa a diferentes pH 20
- Gráfica 2.** Porcentaje de remoción de cobre obtenido con películas con diferentes variables de preparación. (a) pH, (b) campo eléctrico (V/cm), (c) tiempo (s), (d) concentración de sólidos (%p/p). 21
- Gráfica 3.** Movilidad electroforética para suspensiones de anatasa/ rutilo con diferente dosificación de dispersante. (a) 0 % p/p dispersante, (b) 0.1 % p/p dispersante, (c) 0.3 % p/p dispersante, (d) 0.5 % p/p dispersante,(e) 1 % p/p dispersante 23
- Gráfica 4.** Remoción fotoelectrolítica de cobre en soluciones cianuradas de 669 ppm 25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Celda de electrólisis general y trayectoria seguida por la reacción de reducción de cobre y oxidación de cianuro, utilizando como fotoánodo una película de TiO_2 .	5
Figura 2.	Diagrama de bandas de energía prohibida (band-gap) para la anatasa de 3.2 eV y del rutilo de 3.0 eV.	6
Figura 3.	Celda de deposición electroforética general.	7
Figura 4.	Diagrama de flujo del desarrollo experimental utilizado en este estudio	11
Figura 5.	Celda de deposición electroforética	12
Figura 6.	Montaje de la celda de remoción fotoelectrolítica	16

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A.	DRX de la fase anatasa, rutilo y del Degussa P-25	33
ANEXO B.	Desarrollo experimental para determinar las mejores variables durante la deposición electroforética	37
ANEXO C.	Remoción de cobre en soluciones cianuradas para determinación del voltaje de trabajo	38
ANEXO D.	Prueba de sedimentación para la determinación de la estabilidad de la suspensión de anatasa a diferentes pH	39
ANEXO E.	Adecuación de las películas para la utilización como fotoánodos en la celda fotoelectrolítica para remoción de cobre	42
ANEXO F.	Normatividad ambiental para sustancias clasificadas como peligrosas en vertimientos líquidos en Colombia	43

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN ANATASA/RUTILIO EN FOTOÁNODOS DE TiO_2 SOBRE SU ACTIVIDAD EN LA FOTOELECTRÓLISIS DE COBRE EN SOLUCIONES CIANURADAS *

AUTORES: LIZCANO BELTRÁN, Erika Milena, y, PERALTA RUIZ, Yeimmy Yolima **

PALABRAS CLAVES: Deposición Electroforética, TiO_2 , Anatasa, Rutilo, Fotoelectrólisis, Remoción de Cobre.

DESCRIPCIÓN:

La deposición electroforética es un proceso coloidal confiable y de bajo costo que puede ser utilizado para adherir polvos de material cerámico a sustratos delgados y recubrimientos. Partiendo de Anatasa y Rutilo comercial se prepararon películas por medio de la técnica de deposición electroforética soportadas sobre acero inoxidable AISI- SAE 304 para ser empleadas como fotoánodos en la reducción fotoelectrolítica de iones de cobre en soluciones cianuradas.

Las variables estudiadas en el presente trabajo fueron: pH de la suspensión, campo eléctrico aplicado, concentración de sólidos en suspensión, concentración de dispersante, relación anatasa/rutilo y tiempo de deposición, las anteriores variables influyen en las propiedades morfológicas, estructurales y principalmente, en la actividad fotoelectrolítica de las películas.

El comportamiento fotoelectrolítico de las películas TiO_2 /Acero preparadas se evaluó mediante electrólisis fotoasistida con el fin de determinar la capacidad de remoción de cobre en soluciones cianuradas. Las películas que presentaron las características fotoelectrolíticas más adecuadas para su empleo como fotoánodos, fueron seleccionadas para su evaluación en la variación de la relación Anatasa/Rutilo y posteriormente se emplearon en la remoción de cobre con luz ultravioleta. La película con una relación Anatasa/Rutilo de 80/20 %p/p alcanzó la mayor remoción de las películas propuestas con un 38 % de remoción de cobre.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Dionisio Laverde Cataño, y, Prospero Acevedo Peña.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF RELATION ANATASE/RUTILE IN PHOTOANODES OF TiO₂ ON ITS ACTIVITY IN THE PHOTOELECTROLYSIS OF COPPER IN CYANIDED SOLUTIONS *

AUTHORS: LIZCANO BELTRÁN, Erika Milena, and, PERALTA RUIZ, Yeimmy Yolima **

KEY WORDS: Deposition electrophoretic, TiO₂, Anatase, Rutile, Photoelectrolysis, Copper removing.

DESCRIPTION:

Electroforetic deposition is a trustable colloidal process of low cost that can be utilized to adherer ceramic material dust to thin substrates and recovering. Based in commercial Anatase and Rutile films were prepared by the electroforetic deposition technique support on stainless steel 304 to be employed like photoanodes in metallic ions remotion.

The analyzed variables in this work were: pH, applied electric field, solid concentration. Dispersant concentration, Anatase/Rutile relation and deposition time. These variables have influence on morphologic, structural properties and principally on photocatalytic activity of the films.

Photoelectric behavior of the TiO₂/Steel films prepared was evaluated by photoelectrolysis with the aim of determinate remotion capacity of copper in cyanided waters. The films that presented ideal photoelectric characteristic to be employed as photoanodes were selected for evaluation of Anatase/Rutile relation variation and ahead were utilized to copper remotion with light UV. The film with a relation Anatase/Rutile of 80/20 %p/p reached the greater removal of the propose films with a 38 % of copper remotion.

* Degree Project.

** Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemistry Engineering. Directors: Dionisio Laverde Cataño, and, Prospero Acevedo Peña.

INTRODUCCIÓN

La presencia de cianuros y metales pesados en efluentes, está relacionada con procesos de gasificación de carbón y galvanizados, para los cuales el uso de complejos cianometálicos es esencial. En este sentido, las actividades antrópicas ocasionan la introducción de varios centenares de millones de toneladas por año de metales pesados en el medio ambiente. Este tema de importancia ambiental no está resuelto en la actualidad. Lo cual es de gran relevancia debido a que muchas especies metálicas son conocidas por sus efectos nocivos para la salud, por ejemplo: cromo, mercurio, cobre, níquel, cadmio y otros.

Entre las diferentes técnicas alternativas para remover iones metálicos presentes en efluentes industriales, los procesos fotocatalíticos han demostrado ser una alternativa eficiente ^[1]. 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. Una alternativa al fotocatalizador suspendido es usarlo en forma de depósitos de película delgada sobre un sustrato fijo. Además, si este sustrato es un material conductor, es posible emplear electrólisis fotoasistida, que gracias a la diferencia de potencial impuesta entre el electrodo semiconductor y el contraelectrodo conductor, presenta un efecto sinérgico que lleva a un incremento en la velocidad de remoción de los contaminantes en solución.

Cabe resaltar que el material más comúnmente empleado para estos fines es el TiO_2 , debido a su gran actividad fotocatalítica, estabilidad y economía. Uno de los materiales comerciales, basados en TiO_2 , que ha mostrado muy buena actividad fotocatalítica en diferentes aplicaciones, incluyendo la remoción de iones metálicos en soluciones contaminadas, es el TiO_2 Degussa P-25 ^[2].

Se han realizado diferentes estudios a este material ^[3,4,5], buscando determinar el por qué de su gran actividad, incluso superior a materiales preparados en el laboratorio por el método de sol-gel. Existe un común acuerdo entre diferentes investigadores, en que la actividad superior del Degussa P-25 es debido a que el material está constituido por dos fases cristalinas, Anatasa y Rutilo, en una relación de 70-80/30-20, respectivamente ^[6,7].

Diferentes trabajos de investigación han sido enfocados en la obtención de diferentes relaciones Anatasa/Rutilo por medio del incremento de la temperatura de sinterización del TiO₂ preparado ^[8,9], sin embargo, sus resultados no son satisfactorios, debido a que esta etapa ocasiona además de la variación de la relación Anatasa/Rutilo, un incremento en el tamaño de los aglomerados del material, y una disminución de la porosidad y área superficial, que conlleva al detrimento de la actividad del material ^[9].

Entre las distintas técnicas propuestas en la literatura científica para la preparación de películas con TiO₂, la que mayor proyección tiene para su aplicación a escala industrial, debido a su relativo bajo costo y reproducibilidad, es la deposición electroforética (EPD, *Electrophoretic Deposition*). Aunque no ha sido extensivamente empleada en la preparación de fotoánodos, los resultados logrados con esta técnica son promisorios, pues se ha demostrado que es posible preparar fácilmente por EPD películas de óxidos semiconductores a partir de suspensiones coloidales estables. Las películas formadas por EPD han exhibido gran estabilidad y desempeño fotoelectroquímico, como lo demuestran los estudios realizados por Jun-Ho Yum ^[10]. Además una de las ventajas, o quizás la más importante de esta técnica, es que está no se encuentra limitada a un solo tipo de material en particular, lo que permite la preparación de películas multicomponentes.

Por estas razones, en el presente trabajo se muestra el empleo de la técnica de EPD para la formación de películas de TiO₂ sobre sustratos de acero, y su evaluación en la remoción fotoelectrolítica de Cu en soluciones cianuradas. Además se determinarán las

mejores variables de operación para la preparación de películas por EPD. Adicionalmente, se obtendrán películas con diferentes relaciones anatasa/rutilo, partiendo de materiales particulados comerciales, y la interacción A/R será evaluada en la remoción fotoelectrolítica de Cu.

2. MARCO TEÓRICO

El TiO_2 es estudiado por su eficiencia fotocatalítica y remediación de aguas contaminadas, pero el uso de este fotocatalizador en polvo, suspendido en el medio a descontaminar, requiere la incorporación de una etapa de separación y recuperación del fotocatalizador; una alternativa al fotocatalizador suspendido es usarlo en forma de depósitos de película delgada sobre un sustrato metálico, donde es posible usar la película de TiO_2 en la electrólisis fotoasistida empleada en el proceso de descontaminación de aguas. La fotoelectrólisis se considera una técnica amigable con el ambiente ya que no tiene generación de residuos secundarios tóxicos a los efluentes. La película de TiO_2 es empleada como fotoánodo en la celda de remoción fotoelectrolítica; logra no sólo la reducción del metal y deposición del mismo sobre el cátodo, sino también la fotodegradación del cianuro que se oxida a CO_2 y NO_3^- , como se muestra en la figura 1, sin embargo, dependiendo de las condiciones de operación pueden obtenerse otros productos intermedios de la oxidación como cianatos (OCN^-), que son unas mil veces menos tóxicos que el cianuro y que posteriormente se pueden oxidar por completo ^[11].

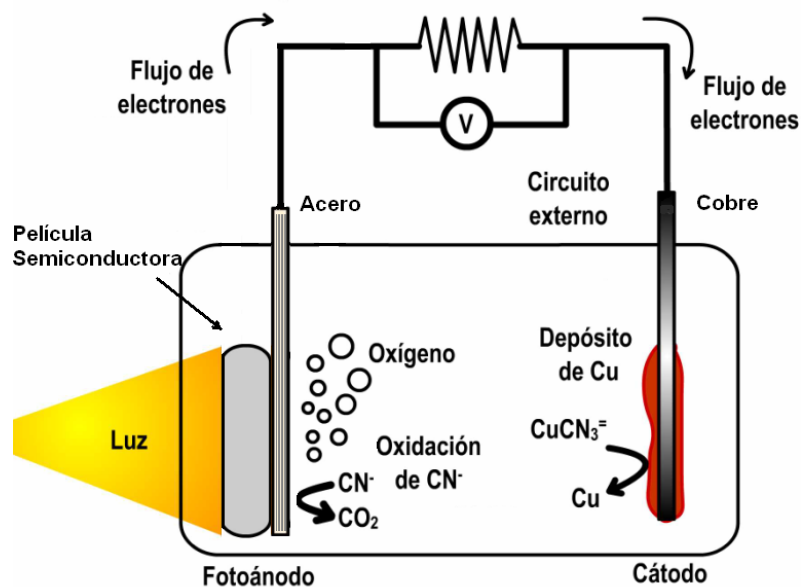


Figura 1. Celda de fotoelectrólisis general, donde se ilustra la trayectoria seguida por la reacción de reducción de cobre y oxidación de cianuro, utilizando como fotoánodo una película de TiO_2

La fotoelectrólisis es una técnica que aún se encuentra en etapa de incubación, que requiere de un mayor número de investigaciones fundamentales y aplicadas que permitan su maduración. Entre los campos de investigación más relevantes para su desarrollo tecnológico, se encuentra el de la ciencia y procesamiento de los materiales, pues la eficiencia de las celdas fotoelectrolíticas, es función de las propiedades de los materiales constituyentes de los fotoelectrodos. Hasta el momento, el TiO_2 es el material que se ha empleado con mayor frecuencia en celdas fotoelectrolíticas, gracias a sus propiedades únicas, como alta estabilidad, alta actividad como fotocatalizador y su relativo bajo costo.

Hudson ^[12] ha estudiado el efecto cristalino del TiO_2 y sus fases polimórficas, en la degradación del cianuro y remoción de iones metálicos, encontrando que las formas cristalinas del TiO_2 muestran actividad fotoelectrolítica superior a la del TiO_2 amorfo, debido a la velocidad de recombinación de pares electrón-hueco fotoexcitados que ocasionan los defectos presentes en la película.

El fotoánodo basado en TiO_2 que ha mostrado muy buena actividad fotoelectrolítica para la remoción de diferentes contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos, es el elaborado con Degussa P-25, el cual posee dos fases polimórficas en diferentes proporciones, la Anatasa y el Rutilo. La anatasa posee una amplia banda de energía prohibida (band-gap) de 3.2 eV y el rutilo de 3.0 eV entre la banda de conducción y la de valencia, estas dos bandas surgen de los niveles atómicos de los electrones de valencia, como se muestra en la figura 2. Bajo la iluminación con fotones de mayor energía que la banda de energía prohibida, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción creando pares electrón-hueco altamente reactivos. Los estudios morfológicos muestran que el incremento en la actividad fotoelectrolítica de la mezcla anatasa/ rutilo, es debido a los efectos sinérgicos que existen al estar en contacto estas dos fases. Esta interacción positiva entre la anatasa y el rutilo mejora la separación de los pares electrón- hueco disminuyendo la recombinación y aumentando la fotoactividad de la mezcla.

Entre las distintas técnicas propuestas en la literatura científica para la preparación de fotoánodos con TiO_2 , la que mayor proyección tiene para su aplicación a escala industrial, es la deposición electroforética (EPD, *Electrophoretic Deposition*).

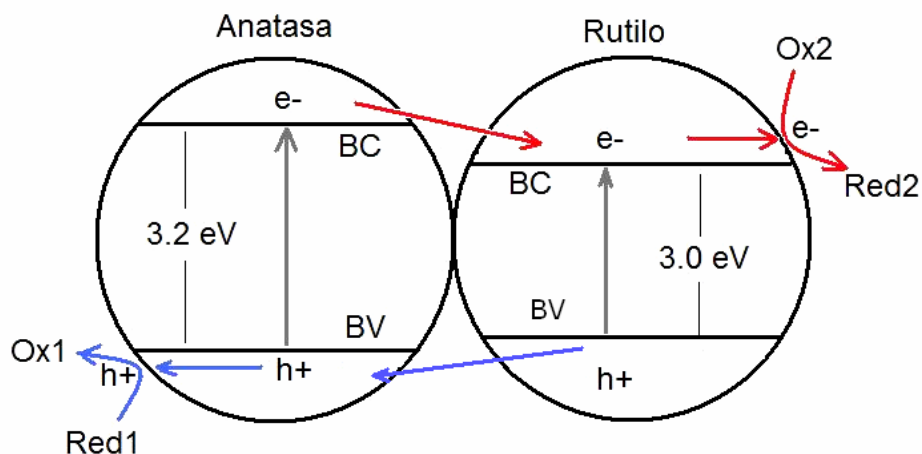


Figura 2. Diagrama de bandas de energía prohibida (band-gap) para la anatasa de 3.2 eV y del rutilo de 3.0 eV.

2.1 Deposición electroforética (EPD)

La técnica de deposición electroforética es un proceso coloidal donde las partículas son directamente afectadas por un campo eléctrico de corriente directa. El campo eléctrico provoca el movimiento de las partículas cargadas hacia el electrodo con carga opuesta, donde las partículas son depositadas para formar la película. Puede presentarse dos tipos de deposición electroforética dependiendo sobre qué electrodo ocurre la deposición. Cuando las partículas están cargadas positivamente, la deposición sucede sobre el cátodo, y el proceso es conocido como deposición electroforética catódica. La deposición de partículas cargadas negativamente, sobre el electrodo positivo (ánodo), es conocida como deposición electroforética anódica.

Como se muestra en la Figura 3, se lleva a cabo una deposición electroforética anódica donde las partículas están cargadas negativamente y se observa la migración de las mismas hacia el electrodo de carga opuesta.

De forma general se puede decir que la técnica de EPD es una combinación de dos tipos de procesos: La electroforesis, que es el movimiento de las partículas cargadas bajo la influencia de un campo eléctrico, y la deposición, que es la coagulación de las partículas en una masa densa ^[13].

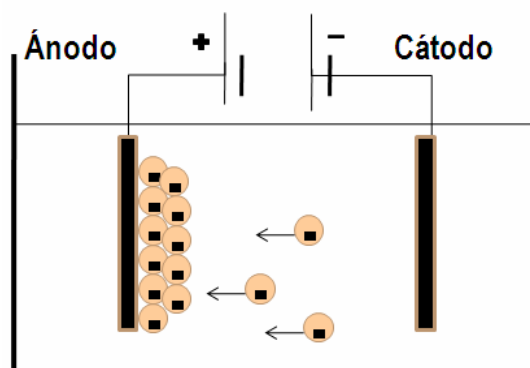


Figura 3. Celda de deposición electroforética general. Migración de las partículas hacia el electrodo cargado positivamente y formación de la película sobre el sustrato metálico, este tipo de deposición electroforética es anódica.

Existen tres pasos para la formación de una película densa; el primero y más crítico es la creación de una suspensión estable y cargada. Se recomienda que sea no acuosa, ya que el agua no debe ser utilizada como solvente de la suspensión, porque a voltajes de deposición superiores a 3 voltios, ésta se electroliza, produciendo burbujas de hidrógeno y oxígeno, las cuales desestabilizan la continuidad de la suspensión. Sin embargo, se están desarrollando estudios utilizando agua, ya que evitaría el consumo de compuestos orgánicos que posteriormente serán vertidos a los efluentes. El segundo, es la deposición de las partículas en suspensión. La formación de la película es afectada por el campo eléctrico, los gradientes de composición química y la resistividad de la suspensión a medida que la película se forma. Finalmente, la película es sustraída de la suspensión, secada y sinterizada, para mejorar su adhesión entre las partículas y el sustrato ^[14].

2.1.1 Factores que influyen en la EPD

Dos grupos de parámetros determinan las características de este proceso: (i) relacionados a la suspensión, y (ii) relacionados al proceso, incluyendo los parámetros físicos tales como la naturaleza eléctrica de los electrodos, las condiciones eléctricas (relación voltaje/intensidad, tiempo de deposición, etc.) ^[15].

2.1.1.1 Parámetros relacionados a la suspensión

Con respecto a las propiedades de la suspensión, muchos parámetros son considerados, tales como la naturaleza fisicoquímica de las partículas y el medio líquido, las propiedades superficiales de los polvos, y la influencia del tipo y concentración de aditivos, principalmente dispersantes. En la tabla 1 se encuentran listados algunos de estos.

Tabla 1. Parámetros considerados para garantizar una suspensión estable.

Parámetros	Características
<i>Tamaño de partícula</i>	Entre 1-20 μm , se pueden obtener buenos depósitos, lo importante es que las partículas permanezcan completamente dispersas y estables para que la deposición sea homogénea.
<i>Constante dieléctrica del líquido</i>	La concentración iónica del líquido debe mantenerse baja. Se han reportado buenos resultados para el proceso de EPD para valores de constantes dieléctricas entre 12-25.
<i>Conductividad de la suspensión</i>	Si la suspensión es muy conductiva el movimiento de las partículas será muy lento, y si la suspensión es muy resistiva pierden estabilidad, lo ideal es un intermedio.
<i>Viscosidad de la suspensión</i>	Se recomienda que la viscosidad del solvente empleado para formar la suspensión sea baja, para que permita la movilidad de las partículas durante la EPD.
<i>Potencial Zeta</i>	Es importante que las partículas suspendidas tengan valores de carga superficial elevados y uniformes.
<i>Estabilidad de la suspensión</i>	Las suspensiones estables no muestran tendencia a flocular, la sedimentación es lenta y forma depósitos densos y fuertemente adherentes durante la EPD.
<i>Concentración de sólidos en suspensión</i>	La fracción en volumen del sólido en suspensión juega un rol muy importante, particularmente para EPD de multicomponente.

2.1.1.2 Parámetros relacionados con el proceso

Una vez los parámetros relacionados con la suspensión han sido fijados, los parámetros de proceso pueden ser alterados convenientemente para alcanzar la deposición requerida. Como se presenta a continuación, los parámetros más influyentes sobre la deposición electroforética son los parámetros de proceso tales como el voltaje aplicado, el tiempo de deposición y la conductividad del sustrato. En la tabla 2 se encuentran listados algunos de estos.

Tabla 2. Parámetros considerados en el proceso

Parámetros	Características
<i>Tiempo de deposición</i>	Este factor afecta la cantidad depositada. Para EPD a voltaje constante esta dependencia es lineal durante las primeras etapas de la deposición y posteriormente disminuye a medida que se incrementa el espesor del depósito.
<i>Voltaje aplicado</i>	Afecta la velocidad de deposición y la morfología de la película resultante.
<i>Conductividad del sustrato</i>	Los sustratos no conductores llevan a películas poco homogéneas.

2.2 Deposición EPD multicomponente

La ventaja de la deposición electroforética es que no está limitada a un solo tipo de material en particular, esta técnica permite depositar varios materiales diferentes a la vez, solo deben cumplir con las condiciones necesarias mínimas para llevar a cabo la deposición electroforética multicomponente, las cuales son:

- Mantener la estabilidad de la suspensión
- Las partículas debe tener movilidad alta y llevar a una velocidad razonable la deposición
- La conductividad de la suspensión debe generar un deposito uniforme
- La movilidad de los componentes debe ser similar, así, también lo será la relación en composición obtenida en el deposito

La última condición indica que se debe buscar el medio necesario donde los materiales tengan exceso de carga superficial lo mas alta posible y similar, además de cuidar que la conductividad de la suspensión sea baja. Esto último porque son las partículas las que deben transportar la corriente, y no los iones, de no ser así; no habrá deposición, o será poco uniforme.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

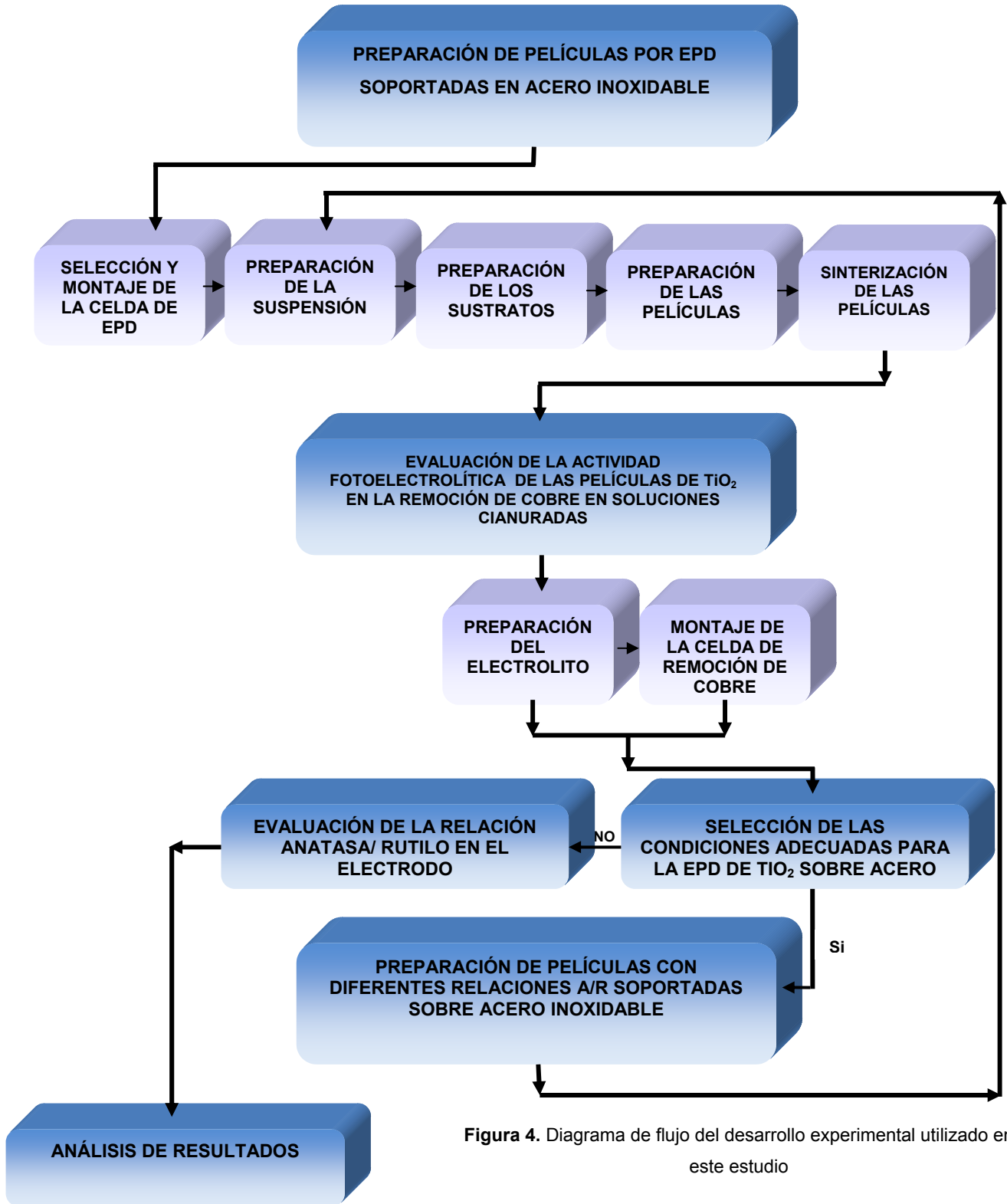


Figura 4. Diagrama de flujo del desarrollo experimental utilizado en este estudio

3.1 Preparación de películas por deposición electroforética soportadas en acero inoxidable

3.1.1 Selección y montaje de la celda de deposición electroforética

El diseño seleccionado para la preparación de las películas consiste en una celda rectangular en acrílico con dimensiones de 5x2x2 cm con 20 ml de volumen como, la cual posee un estribo con agujero que permite atornillar uno de los electrodos de trabajo (cátodo), y un estribo ranurado donde se introduce una pieza metálica que soporta el ánodo (película) por medio de un caimán. La pieza metálica está compuesta por tres láminas de cobre en forma de T de 20x4x3 mm, unidas por una varilla de acero inoxidable. En la figura 5 se puede observar el montaje completo de la celda. Los electrodos se conectaron a una fuente de voltaje continuo Hewlett Packard modelo 17-15-A de 24 voltios.

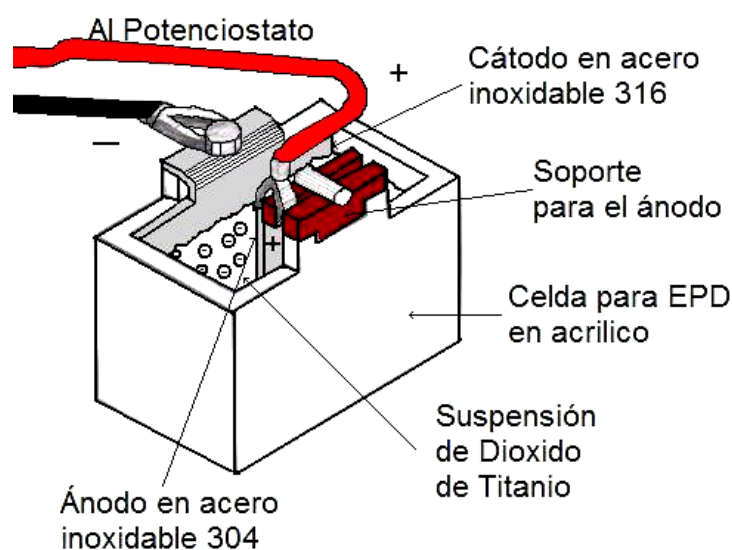


Figura 5. Celda de deposición electroforética.

3.1.2 Preparación de los sustratos

El material elegido como sustrato fue acero inoxidable AISI-SAE 304, éste se seleccionó por sus características de resistencia a la corrosión, economía y porque mantiene sus propiedades dentro de un amplio rango de temperatura. Todos los electrodos que se utilizaron como sustrato para la preparación de las películas fueron sometidos a un riguroso proceso de limpieza. Primero las láminas de acero fueron limpiados por medio de abrasivos para eliminar contaminantes y óxidos, a continuación, puestos dentro de un baño de ultrasonido durante 15 minutos en agua destilada para remover cualquier impureza; se secaron y se almacenaron, luego antes de hacer la deposición, se sumergieron 15 minutos en etanol, y 4 minutos en una solución 0.01M de hidróxido de sodio, procedimiento similar al informado en la literatura científica ^[16], posteriormente se secaron y se pesaron.

3.1.3 Preparación de la suspensión

En el estudio para preparar la suspensión se tuvieron en cuenta todas las variables que influyen en la deposición multicomponente, variables fundamentales a la hora de obtener una suspensión estable. La suspensión se preparó con TiO₂ comercial particulado fase anatasa (en el anexo A se muestra una pequeña caracterización de este material) de la siguiente forma: Inicialmente se dispuso de una solución acuosa al 5% v/v de 2-propanol, posteriormente se adicionó TiO₂ fase anatasa en polvo, se agitó y fue puesta en un baño ultrasonido durante 15 minutos.

La suspensión se preparó a un pH constante de 7, fue necesaria la adición de NaOH 0,01 M para alcanzar este valor debido a que la solución presenta un pH natural de 6. La movilidad electroforética que presentan las partículas en suspensión es negativa, y se determinó empleando un equipo Zeta-Meter 3.0+, esta movilidad indicó que la deposición electroforética a realizar es de carácter anódico.

3.1.4 Preparación de las películas

Después de someter los sustratos a un pretratamiento, descrito en 3.1.2, las películas fueron preparadas mediante la técnica de deposición electroforética, y el uso de la celda descrita inicialmente, se preparó una serie de películas que fueron empleadas para evaluar las siguientes variables importantes durante la EPD, sobre su actividad en la remoción fotoelectrolítica de iones de Cu en soluciones cianuradas:

- pH
- Concentración de sólidos
- Campo eléctrico aplicado
- Tiempo de deposición

Los valores de estas variables se especifican a continuación en la tabla 3.

Tabla 3. Variables evaluadas en la deposición electroforética.

VARIABLES	pH	CAMPO ELECTRICO (V/cm)	TIEMPO DE DEPOSICION (s)	CONCENTRACION DE SOLIDOS (g/l)
NIVELES EVALUADOS	5	5	40	20
	6	6	50	30
	7	7	60	40
	8	-	-	50
	9	-	-	60

Las variables anteriores se evaluaron con los set de pruebas de las tablas (Ver Anexo B) en el set de pruebas 1 se realizó el estudio del efecto del pH, en este set se dejaron constantes el campo eléctrico, el tiempo de deposición y la concentración de sólidos. De las películas preparadas se seleccionó la que presentaba un depósito más homogéneo, siendo esta la variable respuesta para la selección del pH de trabajo.

De la misma manera se realizó con las otras variables como se observa en las tablas del anexo B. Posteriormente a estos ensayos, las películas obtenidas se dejaron secar al ambiente durante 2 horas para luego proceder al proceso de sinterización.

3.1.5 Sinterización de las películas

En esta etapa las películas se sometieron a un proceso térmico de sinterización a una temperatura de 450 °C (esta temperatura se seleccionó ya que no ocurre cambio de fase del TiO₂ de anatasa a rutilo); este proceso mejora la adherencia entre las partículas del depósito lo cual influye en la actividad fotoelectrolítica de las películas. Para todos los casos, el tiempo de permanencia fue de media hora, la temperatura de sinterización se alcanzó con una rampa de calentamiento de 5 °C por minuto así mismo el enfriamiento.

3.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas de TiO₂ en la remoción de cobre en soluciones cianuradas

Para determinar las mejores condiciones durante la deposición electroforética se utilizó como criterio de selección la reducción fotoelectrolítica de cobre a partir de soluciones cianuradas.

3.2.1 Selección y montaje de la celda de remoción de cobre

El diseño seleccionado para la reducción fotoelectrolítica de cobre fue una celda rectangular en acrílico con dimensiones de 4x4x6 cm y un volumen total de 96 ml, la cual está provista de un agujero en una de sus caras, que permite la iluminación del

ánodo; además consta de una tapa doblemente perforada que admite la entrada de dos caimanes, los cuales sujetan el ánodo y el cátodo respectivamente.

Se utilizó como ánodo las películas preparadas con TiO_2 y como cátodo láminas rectangulares de cobre, ya que obtiene una mayor ventana de potencial y mayores cargas en la reducción de cobre en soluciones cianuradas ^[17]. En la figura 5 se puede ver el montaje completo de la celda. Los electrodos se conectaron a una fuente regulada de voltaje continuo para la realización de la prueba.

3.2.2 Preparación de los electrodos

Los electrodos de cobre utilizados como cátodo en la celda de remoción de cobre, fueron sometidos a un proceso de limpieza, inicialmente fueron sumergidos durante 5 minutos en ácido nítrico al 25%, luego se lavaron con agua destilada y se secaron, posteriormente se sometieron a un proceso de pulido con lijas No. 400 y No. 1500. Para eliminar las trazas de Carburo de Silicio de las lijas y la grasa que quedaba en la superficie del electrodo se hizo un lavado con 2-propanol y nuevamente con agua destilada.

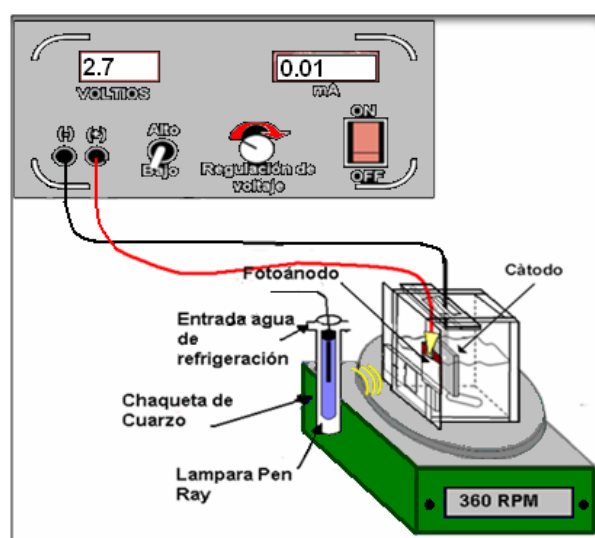


Figura 6. Montaje de la celda de remoción fotoelectrolítica

3.2.3 Preparación del electrolito y montaje de la prueba

Para la reducción fotoelectrolítica de cobre se preparó una solución cianurada utilizando CuCN y KCN con una concentración final aproximada de 700 ppm de Cu y un pH de 10. Se presentó mucha dificultad en la preparación de esta solución, debido a que una diferencia mínima en la cantidad de reactivos afecta sustancialmente la concentración de cobre en la solución. Sin embargo se cuidó de mantener la concentración del electrolito constante para cada set de pruebas realizado (la concentración de esta solución fue señalada para cada set de pruebas).

En todos los ensayos se utilizó 50 ml de solución suministrando una agitación continua de 360 rpm. Los ensayos de reducción fotoelectrolítica tuvieron una duración de una hora y media, en total oscuridad durante los cuales la celda fue irradiada con una fuente de luz UV de 5,5 W (lámpara Pen Ray). Además fue abastecido un voltaje continuo de 2,7 V, este voltaje fue seleccionado a partir de un estudio preeliminar ilustrado en el anexo C.

La concentración inicial y final (finalizada la prueba) de la solución se determinó por medio de espectroscopía de absorción atómica, el cambio de concentración de Cu en la solución, se utilizó como variable respuesta en el estudio que determinó las mejores variables durante la deposición electroforética.

3.3 Preparación de películas con diferentes relaciones anatasa/rutilo soportadas sobre acero inoxidable

3.3.1 Preparación de las suspensiones anatasa/rutilo

Partiendo de TiO₂ particulado fase anatasa y rutilo respectivamente, se determinó la dosificación de dispersante aniónico Tirón (C₆H₄O₈S₂Na₂, 4,5-Dihydroxy-1,3 benzenedisulfonic acid disodium SALT) para la preparación de una suspensión estable,

por medio de pruebas de sedimentación y medición de la movilidad electroforética de las partículas. El Tirón ha probado ser muy efectivo para la dispersión de óxidos [18,19,20,21], por eso se seleccionó en este estudio.

Las dosificaciones de dispersante evaluadas fueron: 0,1, 0,3, 0,5 y 1 % p/p. Mediante las pruebas de sedimentación y medición de la movilidad electroforética de las partículas en suspensión, se evaluó qué cantidad de Tirón era necesaria para dispersar adecuadamente la anatasa y el rutilo. Para la medición de la movilidad electroforética de las partículas en suspensión, se realizaron 100 lecturas con el Zeta-Meter 3.0+, con una desviación estándar no mayor a 1, como lo recomienda el equipo.

Se prepararon suspensiones con las relaciones A/R que muestra la tabla 4 y con el procedimiento ya descrito en 3.1.3. Posteriormente se prepararon las películas de la misma forma descrita en 3.1.4.

Tabla 4. Relaciones A/R de las suspensiones preparadas

Suspensión	Relación Anatasa/Rutilo
1	100% / 0%
2	0% / 100%
3	50% / 50%
4	75% / 25%
5	80% / 20%

3.3.2 Evaluación de las películas obtenidas en la reducción fotoelectrolítica de Cu

Las películas obtenidas se evaluaron siguiendo el protocolo utilizado con las películas de anatasa (99% pureza). Con esta evaluación se determinó la relación anatasa/rutilo que ofreció películas con mayor fotoactividad para la reducción fotoelectrolítica de cobre a partir de soluciones cianuradas en este estudio.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Preparación de la suspensión de TiO₂ fase Anatasa

Para la preparación de la suspensión de TiO₂ fase anatasa el primer paso fue determinar a qué pH se obtenían suspensiones estables, esto se determinó mediante pruebas de sedimentación (Ver Anexo D), en la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos para el estudio del efecto del pH en las estabilidad de la suspensión de TiO₂ fase anatasa.

Tabla 5. Estudio del efecto del pH en la estabilidad de las suspensiones, obtenido mediante pruebas de sedimentación realizadas.

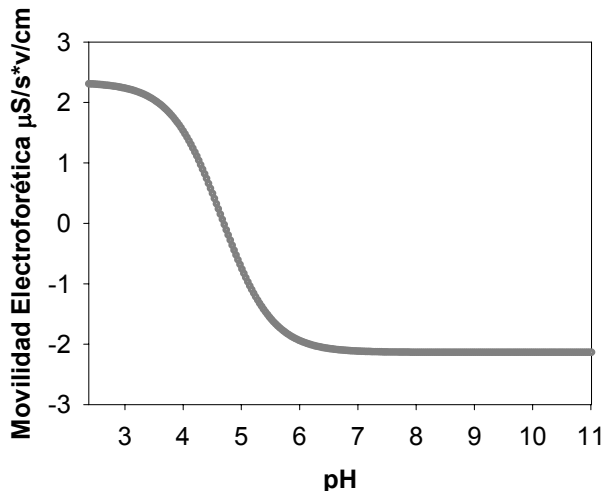
pH	Estabilidad de la suspensión
3	Muy baja
4	Baja
5	Regular
6	Muy buena
7	Excelente
8	Buena
9	Buena
10	Regular

La variación de movilidad electroforética de las partículas de Anatasa en suspensión, en función del pH, se muestra en la gráfica 1.

En la gráfica 1, las partículas a partir de pH 7 presentan una movilidad electroforética alta, en este valor de pH fue donde se encontró una suspensión más estable. Aunque el rango de pH básico presentó una movilidad electroforética casi constante, el incremento de la conductividad de la suspensión a medida que aumenta el pH, disminuye la estabilidad de la suspensión ^[15]. Además en la gráfica 1 también se puede observar el

carácter negativo de las movilidades electroforéticas de las partículas en la suspensión que llevó a realizar una deposición electroforética anódica.

La medición nos brindó el valor de la movilidad electroforética de las partículas en suspensión a diferentes pH, lo que fue fundamental para determinar en qué rango de pH la movilidad de las partículas era la más alta (variable fundamental en la estabilidad de una suspensión) y qué tipo de deposición electroforética se realizaría. A pesar de que esta prueba nos dio muchos referentes para la preparación de una suspensión estable, también se necesitó de la prueba de estabilidad que nos mostró indirectamente el efecto de la conductividad en la estabilidad de las suspensiones en diferentes pH.



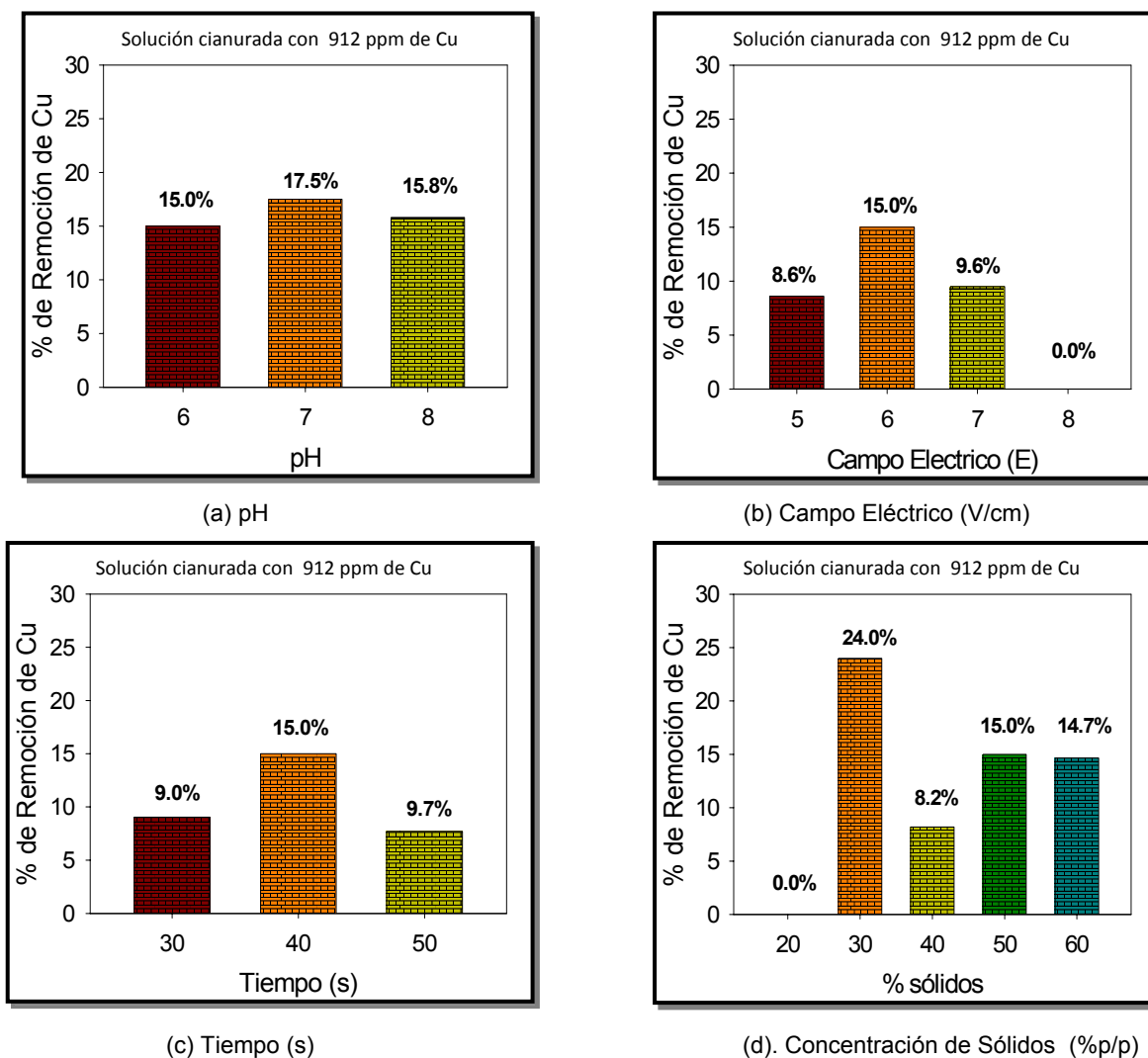
Gráfica 1. Movilidad electroforética de las partículas de anatasa a diferentes pH

4.2 Evaluación de la actividad fotoelectrolítica de las películas de TiO_2 en la remoción de cobre en soluciones cianuradas

El criterio seleccionado para elegir las mejores condiciones durante la deposición electroforética fue la actividad fotoelectrolítica de las películas de TiO_2 en la remoción de cobre presente en soluciones cianuradas. En la gráfica 2, se muestra el resultado de la reducción fotoelectrolítica de iones de Cu obtenidos al usar como fotoánodo las

películas preparadas con TiO_2 fase anatasa por EPD con diferentes variables de preparación.

En la gráfica 2. (a) se puede observar que la película que presenta mayor porcentaje de remoción de Cu es la de pH 7, en la (b) la película preparada con un campo eléctrico de 6 v/cm, en la (c) la preparada con un tiempo de deposición de 40 segundos y en la (d) la preparada con una concentración de sólidos de 30% p/p.



Gráfica 2. Porcentaje de remoción de cobre obtenido con películas con diferentes variables de preparación. (a) pH, (b) campo eléctrico (V/cm), (c) tiempo (s), (d) concentración de sólidos (%p/p).

La película con 30% p/p en sólidos presentó la mayor remoción de cobre, esta actividad puede estar relacionada al hecho de que es la película más delgada, facilitando el transporte de los electrones a través de la película hacia el sustrato (un depósito delgado disminuye la resistencia al paso de los electrones), brindando mayor actividad para la remoción de los iones de Cobre en solución.

4.3 Preparación de las suspensiones Anatasa/Rutilo

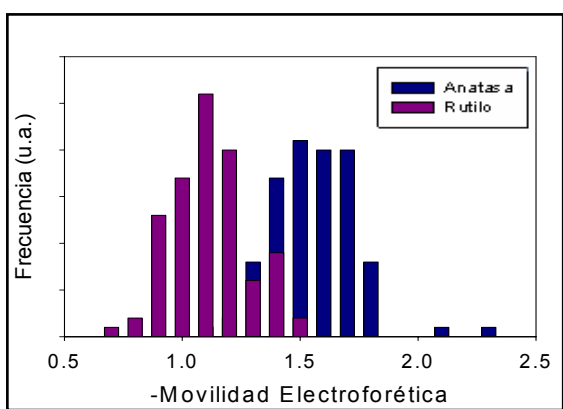
El primer paso para la preparación de suspensiones estables de anatasa y Rutilo, fue la determinación de la dosificación de dispersante, se realizó la medición de la movilidad electroforética de las partículas contenidas en suspensión, obteniéndose los resultados que se muestran en la gráfica 3.

En la gráfica 3 se muestran diagramas de barras que representan la distribución de la movilidad electroforética de las partículas de Anatasa (azul) y Rutilo (violeta), debido que para la deposición electroforética de multicomponentes es necesario que la movilidad de ambas partículas sea muy similar, se empleó un dispersante aniónico conocido comercialmente como Tirón ($C_6H_4O_8S_2Na_2$, 4,5-Dihydroxy-1,3 benzenedisulfonic acid disodium SALT), buscando una dosificación de Tirón que lleve a obtener suspensiones de Anatasa y Rutilo con un movilidad electroforética muy similar. Por esta razón se evaluaron diferentes porcentajes de dosificación.

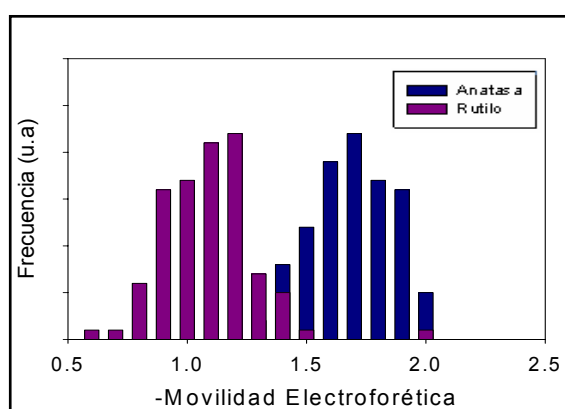
Como se observa en la gráfica 3 (a) las movilidades electroforéticas tanto de anatasa como de rutilo difieren en su valor y no garantizarían el depósito uniforme de los dos materiales, en la gráfica 3 (b) la movilidad electroforética del rutilo aumentó como consecuencia de la cantidad de dispersante que se agregó, pero también hubo una disminución de la movilidad electroforética de la anatasa. En la gráfica 3 (c) se observa un acercamiento de los valores de movilidad electroforética tanto de la anatasa como el rutilo, causada por el dispersante, en la gráfica 3 (d) las movilidades electroforéticas

tanto de la anatasa como la del rutilo tienen un valor muy similar a causa del dispersante, esto convierte a 0,5 la cantidad de dispersante adecuada para preparar una suspensión muy estable con estos dos óxidos.

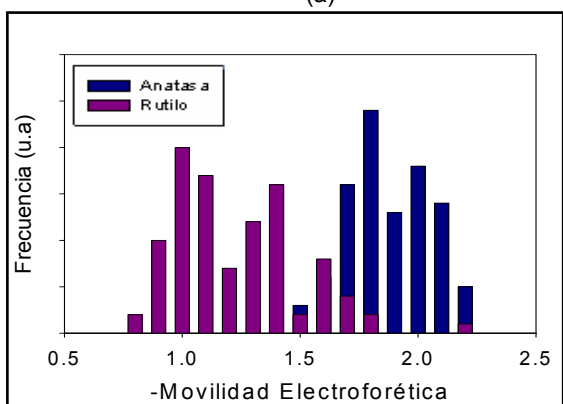
Finalmente, en la gráfica 3 (e) se observa que las movilidades de la anatasa como del rutilo difieren en su valor y no se presenta una superposición, puede que la suspensión sea estable pero no generaría un depósito homogéneo por la diferencia tan sustancial del valor de las movilidades. En el anexo D se ilustran las pruebas de sedimentación para estas suspensiones, donde se observa la estabilidad de las soluciones a través del tiempo para cada dosificación de Tiron.



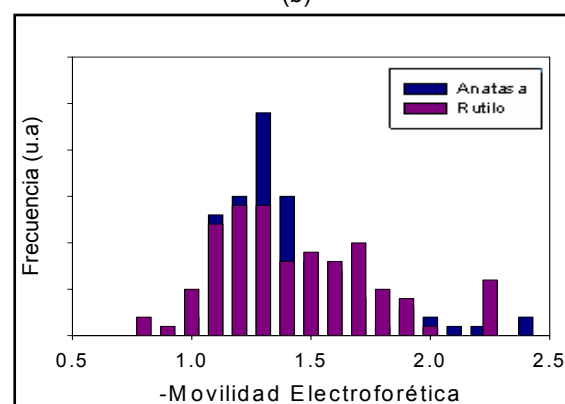
(a)



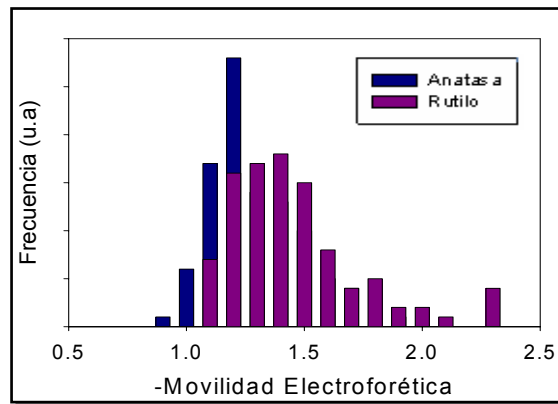
(b)



(c)



(d)



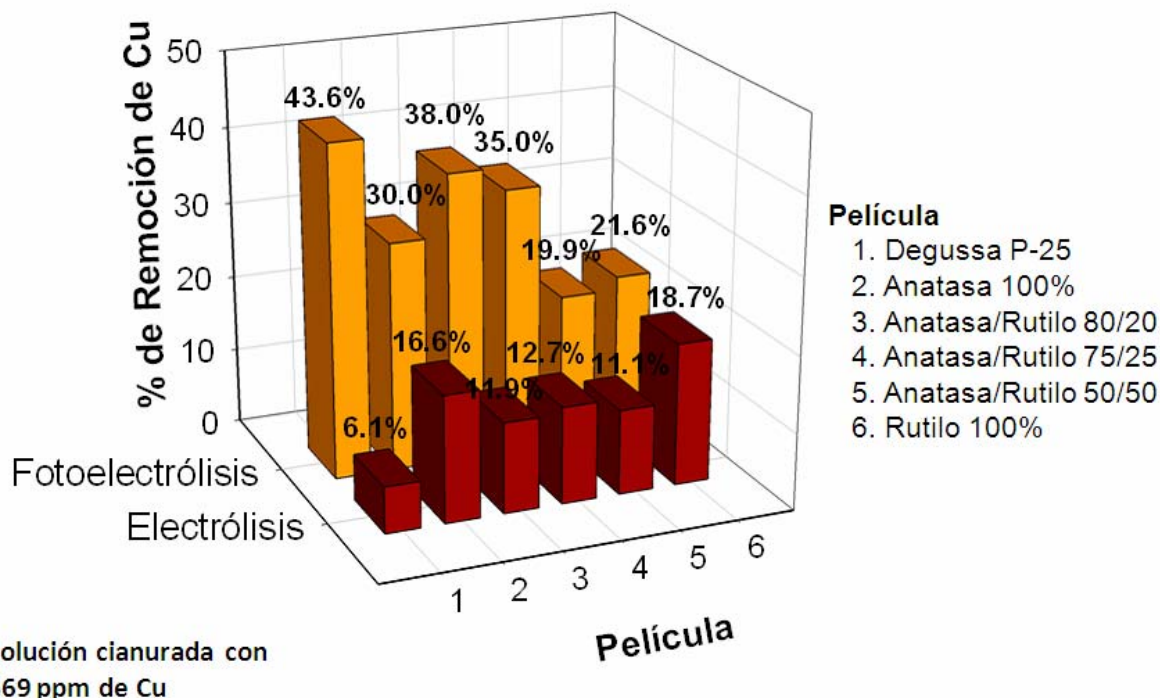
(e)

Gráfica 3. Movilidad electroforética para suspensiones de anatasa/ rutilo con diferente dosificación de dispersante. (a) 0 % p/p dispersante, (b) 0.1 % p/p dispersante, (c) 0.3 % p/p dispersante, (d) 0.5 % p/p dispersante, (e) 1 % p/p dispersante

4.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas con diferentes relaciones Anatasa/Rutilo en la remoción de cobre en soluciones cianuradas

Las películas preparadas con las diferentes relaciones Anatasa/Rutilo (ver tabla 5) y con las mejores condiciones encontradas para la EPD fueron evaluadas en la remoción fotoelectrolítica de Cobre en soluciones cianuradas. En la gráfica 4 se muestra el porcentaje de remoción de Cu logrado con cada una de estas películas, en ausencia (electrólisis) y presencia (fotoelectrólisis) de iluminación.

En la gráfica 4 se puede observar la actividad de las películas en reducción electrolítica y fotoelectrolítica de cobre en una solución cianurada. Como aparece en la figura se realizaron electrólisis y fotoelectrólisis esto con el fin de comprobar la actividad del TiO_2 en presencia de luz UV y de descartar la posible influencia del acero utilizado como sustrato de las diferentes películas.



Gráfica 4. Remoción fotoelectrolítica de cobre en soluciones cianuradas de 669 ppm Cu

En la gráfica 4 se observa un notorio incremento en el porcentaje de remoción de cobre comparando las electrólisis y las fotoelectrólisis, esto indica que la película fue adecuadamente aislada (Ver Anexo E) y que la remoción de cobre fue debida al efecto fotocatalítico del dióxido de titanio, y no es ocasionado por las fracciones de acero en contacto con la solución. Además, en un experimento no mostrado en este trabajo, donde se evaluó una lámina de acero calcinada a 450°C, se encontró que la remoción de Cu con este electrodo no varía en presencia de luz UV.

De acuerdo con los resultados mostrados en la gráfica 4 en las fotoelectrólisis las películas 2 y 6 que fueron preparadas únicamente con fase anatasa y rutilo respectivamente, presentan un bajo porcentaje de remoción de cobre comparado con las películas 1, 3, 4 y 5. Las películas con mayor porcentaje de remoción de cobre, y de esta forma con mejor actividad fotoelectrolítica, son las que presentan mezclas de las

fases cristalinas anatasa y rutilo, lo cual concuerda con los resultados informados en la literatura científica ^[21]. Según los cuales entre la anatasa y el rutilo existe una interacción que mejora la separación de los pares electrón- hueco disminuyendo la recombinación y aumentando la fotoactividad del material.

De las películas propuestas en el desarrollo experimental la mejor actividad fotocatalítica se encontró en la película 3 con una relación Anatasa/Rutilo 80/20 %p/p y una remoción de cobre del 38.0%. Sin embargo, con la película 1, preparada con Degussa P-25* comercial 75/25 %p/p (ver una pequeña caracterización de material en el anexo A), se obtuvo un porcentaje de remoción de cobre del 43.6%.

Gracias a la técnica de deposición electroforética fue posible la preparación de películas con diferentes relaciones anatasa/ rutilo, la presencia de estas dos fases incrementó la actividad fotoelectrolítica de las películas como se observó en los anteriores resultados, y resaltó lo promisorio de esta técnica de preparación de películas; debido a que presentó un bajo costo, reproducibilidad y la facilidad de depositar dos materiales simultáneamente. Cabe resalta que para la preparación de las diferentes películas, se utilizaron materiales comerciales disponibles en el laboratorio, y de una actividad no informada en la literatura, a diferencia del Degussa P-25.

* Debido a que el Degussa P-25 presenta una movilidad electroforética positiva a pH Natural (aprox 5), y a que la adición de Tirón en 0,5% en peso llevaba a una suspensión inestable, la película de este material se formó mediante EPD-Catódica, en ausencia de Tirón.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo al estudio realizado de las variables de operación para la preparación de películas por deposición electroforética se encuentran los mejores resultados a pH igual a 7, campo eléctrico igual a 6 V/cm, concentración de sólidos suspendidos igual a 30 g/l y tiempo de deposición igual a 40 s; donde las películas obtienen mayor actividad fotoelectrolítica para la reducción fotoelectrolítica de iones de cobre en soluciones cianuradas.

Para llevar a cabo la deposición electroforética multicomponente con anatasa y rutilo, fue necesaria la adición del dispersante, el cual elevó la movilidad electroforética del rutilo, haciendo que tuviera carga similar a la anatasa, favoreciendo la estabilidad de la mezcla. De igual forma, la estabilidad de la suspensión de rutilo 100 % mejoró con ayuda del dispersante.

Por medio de la técnica de deposición electroforética se pudo preparar películas de anatasa y rutilo con diferentes relaciones de porcentaje en peso. La película obtenida con una composición de 80/20 %p/p de anatasa y rutilo respectivamente, muestra mayor actividad fotoelectrolítica, ya que presenta 38 % de remoción de cobre en soluciones cianuradas de 669 partes por millón de cobre.

La deposición electroforética es una técnica promisoriosa y que presenta múltiples ventajas, una de las más importantes y que fue parte fundamental de este trabajo, es que esta técnica no se encuentra limitada a un solo tipo de material en particular, lo que permitió la preparación de películas multicomponentes, como las preparadas con diferentes relaciones A/R en este estudio.

6. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio minucioso sobre dispersantes aniónicos, ya que para la deposición electroforética anódica de multicomponentes es necesario que la movilidad de todas las partículas sea muy similar, y el dispersante cumple este objetivo, aumentando o disminuyendo las movilidades de las partículas.

Mejorar el diseño del sistema planteado para la remoción de cobre, ya que presento falencias en variables que influyen claramente en su eficiencia, tales como: relación de áreas anódicas y catódicas, distancia entre los electrodos, material de elaboración de la celda, conexión entre los alambres conductores con los electrodos y con el potencióstato, entre otras; ya que la remoción obtenida hasta el momento con esta celda, no cumple con los regímenes exigidos por las leyes ambientales colombianas (Ver Anexo F).

Realizar un completo estudio para los fotoánodos, ya que hay muchos factores que afectan su actividad, tales como: tipo de material utilizado para la formación de la película, tamaño de partícula del material, tipo de sustrato, relación de los materiales a depositar, entre otros.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Augugliaro, V. Loddo, G. Marc`i, L. Palmisano, M.J.López-Muñoz, J. Catal. 166 (1997) 272.
- [2] GOODENOUGH, J. B. In: "Photochemistry, Photocatalysis and Photoreactors", NATO-ASI, Series G, Schiavello, M. (ed), Reidel, Dordrecht, 146, 3, 1985.
- [3] SUN.,B,SMIRNIOTIS.,P.Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation.Catalisys Today. Vol 88 (2003) 49-59.
- [4] KANNA.,M,WONGNAWA.,Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method: characterization and photocatalytic study.Materials Chemistry and Physics. Vol 110(2008) 166-175.
- [5] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [6] Bo Sun, Panagiotis G. Smirniotis. Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation, Catalysis Today 88 (2003) 49–59
- [7] A.K. Datye, G. Riegel, J.R. Bolton, M. Huang, M.R. Prairie,J. Solid State Chem. 115 (1995) 236.
- [8] KUMAR.,K. FRAY.,D.NAIR.,J. MIZUKAMI.,F. OKUBO.,T. Enhanced anatase to rutile phase transformation without exaggerated particle growth in nanostructured titania tin oxide composites. Scripta Materialia. Vol 57 (2007) 771-774.
- [9] HSIANG.,H.CHUNG LIN.,S. Effects of aging on nanocrystalline anatase to rutile phase transformation kinetics. Ceramics International. Vol 34(2008) 557-561.
- [10] Jun-Ho Yum, Seok-Soon Kim, Dong-Yu Kim, Yung-Eun Sung, Electrophoretically deposited TiO₂ photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol. A 173 (2005) 1-6.

- [11] J. Aguado, R. van Grieken, M.J. López-Muñoz, J. Marugán, Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts, *Catalysis Today*, 75, (2002)
- [12] S.P. Hudson, M. Shirkhazadeh, C.A. Pickles, Photocatalytic oxidation of cyanide ions by alkoxy-derived titanium oxide coatings, *Trans. Inst. Mining Metall.* 109 (2000) 137–140.
- [13] Omer O. Van der Biest y Luc J. Vandeperre, Electrophoretic deposition of materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 327-352.
- [14] C.A. Randall, J. Van Tassel, A. Hitomi, A. Daga, R. N. Basu, M. Lanagan, Usos del dispositivo electrocerámico de deposición electroforética, *Journal of Materials Education*, vol 22, (2000) 133-148.
- [15] Laxmidhar Besra, Meilin Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 1-61.
- [16] S. Yamamoto, T. Sumita, Sugiharuto, A. Miyashita, H. Naramoto, *Thin Solid Films* 401(2001) 88.
- [17] PEDRAZA C., RODRIGUEZ F., Selección y caracterización electroquímica de un sistema catódico para la remoción de cobre en soluciones cianuradas. Tesis de pregrado. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander (2008).
- [18] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, *Thin Solid Films* 392 (2001) 338.
- [19] J. Manriquez, L.A. Godínez, Tuning the structural, electrical and optical properties of Ti(III)- oped nanocrystalline TiO₂ films by electrophoretic deposition time, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3402-3413.
- [20] L. Jiang, L. Gao, Effect of Tiron adsorption on the colloidal stability of nano-sized alumina suspension, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 157-161.

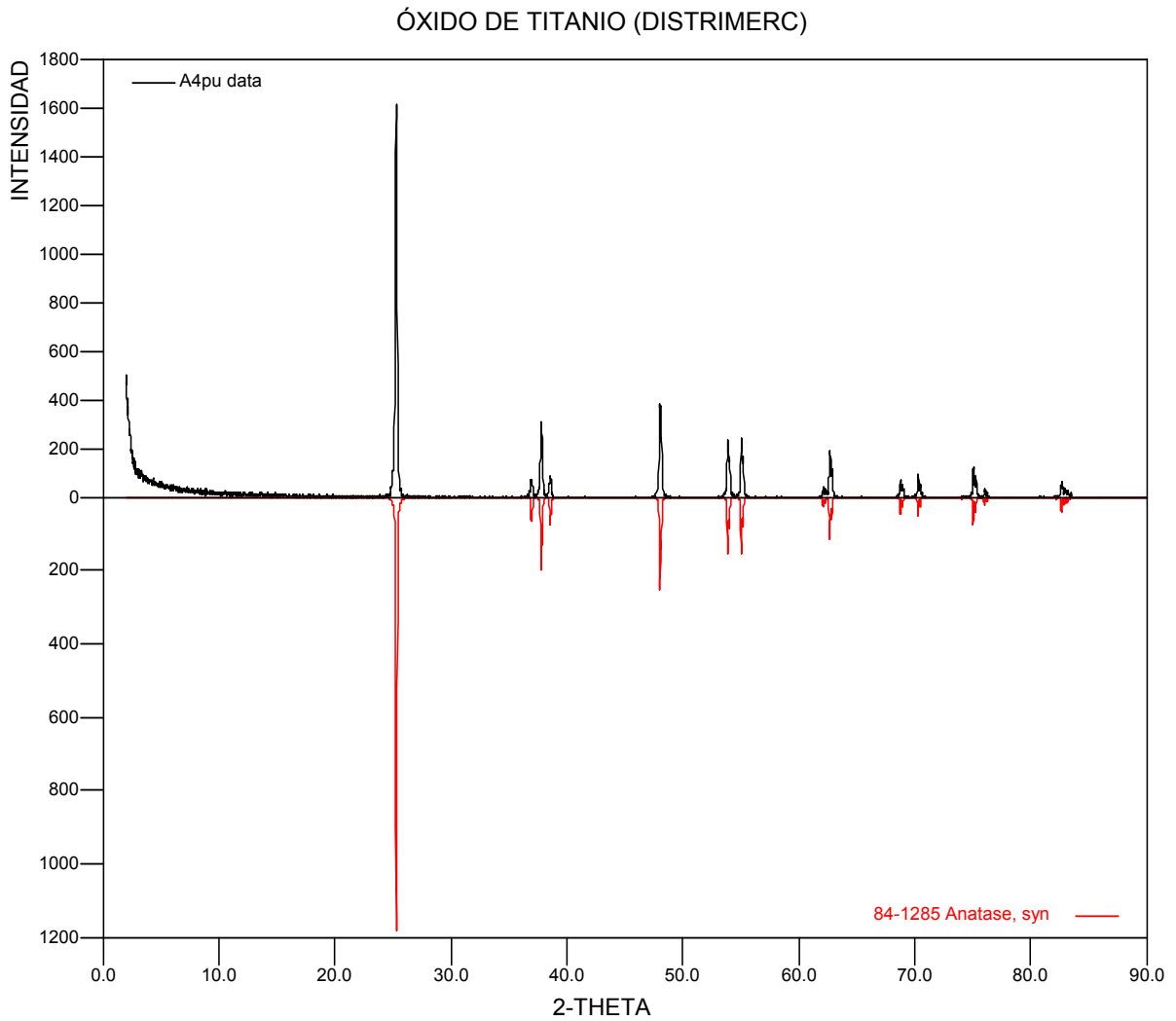
[21] M. Zarbov, I. Schuster, L. Gal-or, Methodology for selection of charging agents for electrophoretic deposition of ceramic particles, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 813-817.

[22] SUN, B; Smirniotis, P; Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles aqueous photooxidation. *Catalysis Today*. Vol 88 (2003) 49-59.

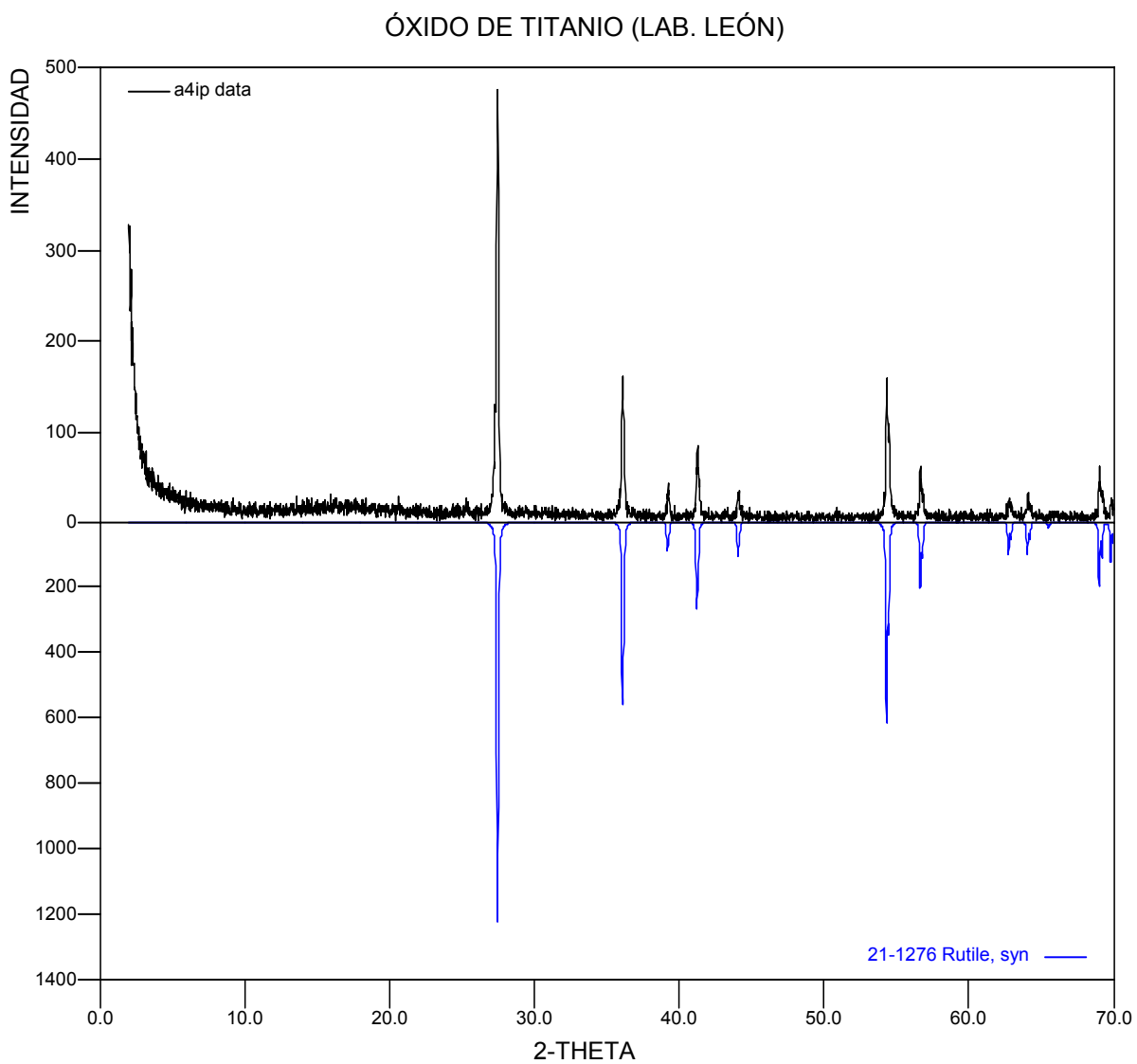
ANEXOS

ANEXO A

Difractograma de la anatasa utilizada en la preparación de las películas



Difractograma del rutilo utilizado en la preparación de las películas



Para estimar la fracción de anatasa y rutilo en el DRX mostrado a continuación, el porcentaje en peso de anatasa se determinó mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$w_a = \frac{1}{1 + 1.265 * \frac{I_R}{I_A}}$$

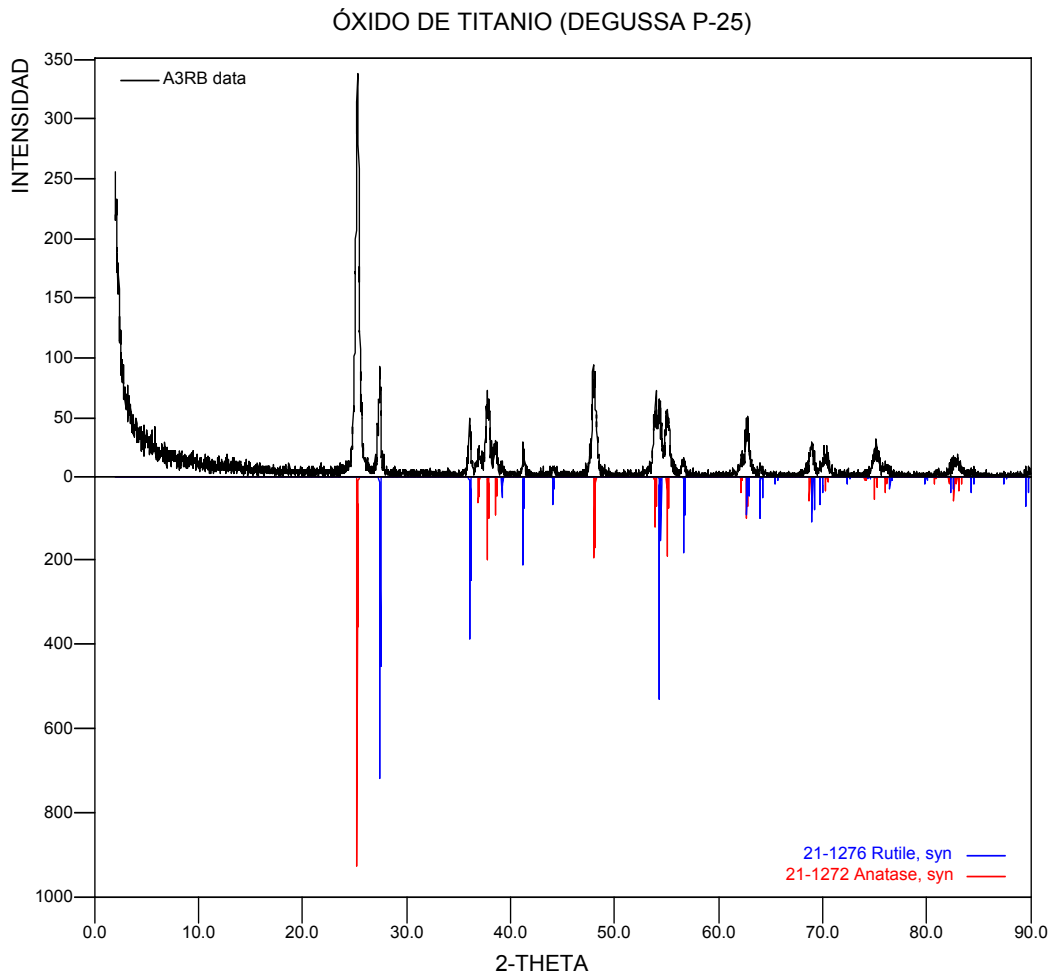
Donde:

w_A corresponde al porcentaje en peso de anatasa presente.

I_R corresponde a la intensidad más fuerte del rutilo

I_A corresponde a la intensidad más fuerte del rutilo

Difractograma del TiO_2 Degussa P-25 utilizado en la preparación de las películas



Para el DRX del Degussa p25 utilizado en el estudio, el pico con mayor intensidad para la anatasa esta en $2\theta = 25 \pm 1^\circ$, y para el rutilo en $2\theta = 28 \pm 1^\circ$. El porcentaje de anatasa presente en este material es de 74.9 %.

La composición en peso de este material es 75 % anatasa y 25% rutilo.

ANEXO B

DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LAS MEJORES VARIABLES DURANTE LA DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

Diseño experimental en la selección del pH.

Set 1	pH	5	6	7
		P1	P2	P3

E(v/cm)	T(s)	Cs(g/l)
6	40	50

Diseño experimental en la selección del campo eléctrico

Set 2	E	5	6	7
	(v/cm)		P4	P5

pH	T(s)	Cs(g/l)
Set 1	40	50

Diseño experimental en la selección del campo tiempo de deposición

Set 3	T (s)	40	50	60
		P7	P8	P9

E(v/cm)	T(s)	Cs(g/l)
Set 2	40	50

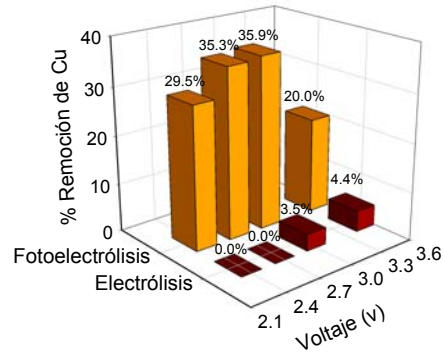
Diseño experimental en la selección de concentración de sólidos

Set 4	Cs (g/l)	20	30	40	50	60
		P11	P12	P13	P14	P15

pH	E(v/cm)	T(s)
Set 1	Set 2	Set 3

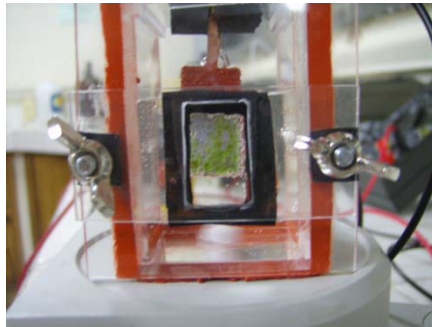
ANEXO C

Remoción de cobre en soluciones cianuradas para determinación del voltaje de trabajo.



Resultados de remoción de Cu a diferentes voltajes y una concentración de 977 ppm de Cu

El estudio realizado para obtener el voltaje adecuado de trabajo durante la fotoelectrólisis se lleva a cabo con una película de pH= 8 y manteniendo una concentración de cobre en solución de 980 ppm; en esta fase preliminar del comportamiento fotoelectrolítico de las películas de anatasa, obtiene que al ser aplicados potenciales de 2.7 y 3.0 voltios, se obtiene un porcentaje de remoción de cobre de 35.3% y 35.9% respectivamente; de tal manera se elige un potencial a aplicar de 2.7 v, ya que a menores potenciales aplicados se favorece más la reacción de reducción de cobre en solución y se evita la formación de complejos y reacciones secundarias, como se muestra en la siguiente imagen.



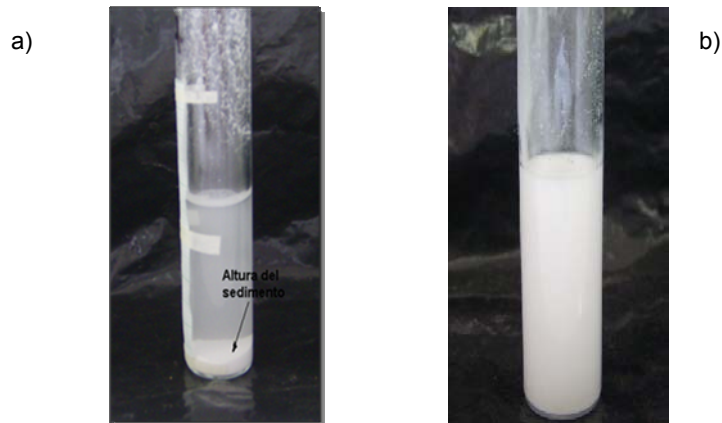
Formación de complejos sobre el fotoánodo

ANEXO D

Prueba de sedimentación para la determinación de la estabilidad de la suspensión de anatasa a diferentes pH

Las pruebas de sedimentación realizadas para la determinación de las suspensiones de anatasa a diferentes pH consistieron en la medición de la altura del sedimento de anatasa en un tubo de ensayo durante un tiempo controlado. Se seleccionaron 10 tubos de ensayo de igual tamaño, a los cuales se les realizó una limpieza minuciosa para evitar la contaminación de las suspensiones y se les adhirió papel milimetrado en las paredes para facilitar la medición. En cada uno de ellos se preparó una suspensión de anatasa con una concentración de 50g/l de sólidos en agua/propanol al 5% v/v, posteriormente se cambió el pH de cada una de las suspensiones agregando una solución de HCl al 5% v/v y 0.01M de NaOH respectivamente.

Los tubos se rotularon con el pH de la suspensión que contenían y se llevaron durante 15 minutos a un baño ultrasonido. A continuación se colocaron uno por uno y de manera paralela en una superficie lisa para poder así realizar la medición de la cantidad de sedimento a través del tiempo como se observa en la figura.



a) Tubo de ensayo donde se puede ver el óxido sedimentado después de media hora de tiempo transcurrido de la prueba y b) tubo de ensayo con una suspensión estable

En la tabla se puede observar la cantidad de sedimento depositado durante varios tiempos de medición.

pH	Frecuencias de las mediciones del sedimento			
	5 min	10 min	20 min	30 min
3	1 mm	3 mm	5 mm	6 mm
4	1 mm	2mm	3 mm	4 mm
5	0 mm	1 mm	2 mm	3 mm
6	0 mm	0 mm	0 mm	1mm
7	0 mm	0 mm	0 mm	1 mm
8	0 mm	0 mm	0 mm	1 mm
9	0 mm	0 mm	0 mm	1 mm
10	0 mm	0 mm	0 mm	1 mm

Cantidad de sedimento depositado durante varios tiempos de medición

Como muestran los resultados de la tabla, los valores de pH donde hubo menor sedimentación fueron los básicos. Se selecciono el pH 7 debido a que es un pH muy cercano al pH natural de la suspensión, esto evita tener que agregar exceso de solución de NaOH que puede generar resultados no deseados al momento de realizar otras pruebas. Este resultado fue tomado como referente para la determinación de la estabilidad de la suspensión y además fue comprobado con la medición de la movilidad electroforética de las partículas (ver grafica 1) donde se obtuvo el mismo resultado.

Para las suspensiones de anatasa y rutilo preparadas con distintas dosificaciones de dispersante, también se realizó esta prueba, para comprobar la estabilidad de las suspensiones a través del tiempo. Como se ilustra en la tabla, la anatasa siempre tuvo una buena estabilidad en todas las dosificaciones tratadas, pero en el rutilo fue fundamental la adición de Tirón para lograr suspensiones estables.

Dosificación de dispersante (%p/p sólidos en suspensión)	Frecuencias de las mediciones del sedimento				Estabilidad de la suspensión
	5 min	10 min	20 min	30 min	
0	0 mm	0 mm	1 mm	3 mm	Buena
0.1	0 mm	0mm	1 mm	2.5 mm	Buena
0.3	0 mm	0 mm	1 mm	2 mm	Muy Buena
0.5	0 mm	0 mm	0 mm	1mm	Excelente
1	0 mm	1 mm	2 mm	4 mm	Regular

Resultados de la prueba de sedimentación para la anatasa

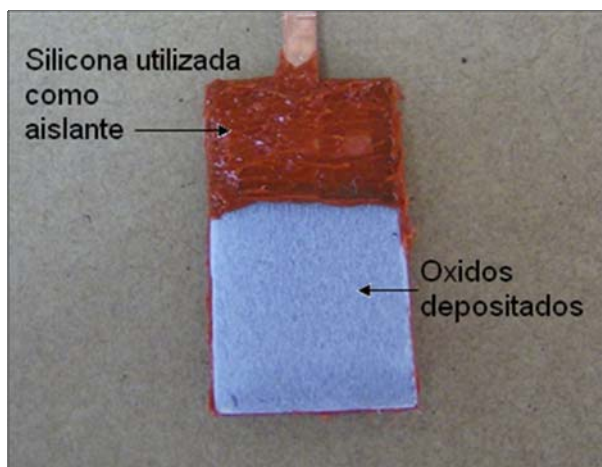
Dosificación de dispersante (%p/p sólidos en suspensión)	Frecuencias de las mediciones del sedimento				Estabilidad de la suspensión
	5 min	10 min	20 min	30 min	
0	4 mm	5 mm	7 mm	10 mm	Muy Mala
0.1	2 mm	4mm	6 mm	8 mm	Mala
0.3	2 mm	3 mm	4 mm	5 mm	Regular
0.5	0 mm	0mm	1 mm	2 mm	Muy Buena
1	0 mm	2 mm	3 mm	3 mm	Buena

Resultados de la prueba de sedimentación para el rutilo

ANEXO E

Adecuación de las películas para la utilización como fotoánodos en la celda fotoelectrolítica para remoción de cobre.

Las películas preparadas por la técnica de EPD, fueron sometidas a un proceso de aislamiento para descartar la posible influencia del acero utilizado como sustrato. Para dicho aislamiento se utilizó silicona comercial resistente a altas temperaturas, se realizó el aislamiento por todas las caras restantes diferentes a la cubierta por el depósito de TiO_2 , en la figura se ve una película que se utilizó fotoánodo en la celda fotoelectrolítica para remoción de cobre.



Película adecuada para ser utilizado como fotoánodo en la reducción fotoelectrolítica de cobre

ANEXO F

Normatividad ambiental para sustancias clasificadas como peligrosas en vertimientos líquidos en Colombia.

Parámetro	Expresada como	Norma
Cianuro	CN (mg/L)	1
Zinc	Zn (mg/L)	5
Cobre	Cu (mg/L)	3
Grasas y aceites	G.A.(mg/L)	20
Níquel	Ni (mg/L)	2
pH	pH (Unidades de pH)	6 – 9
Sólidos Totales	ST (mg/L)	1000
Temperatura	T (°C)	< 30
Turbidez	TB (NTU)	5
Conductividad	CD (mS/cm)	12

Normas para vertimientos según decreto 1594/84 en Colombia