

**ESTUDIO DE FOTOCATALIZADORES
NANOESTRUCTURADOS [SrAl₂O₄:Ln_x Y
TiO₂] PARA LA POSIBLE ELIMINACIÓN DE
Cr⁶⁺ EN EFLUENTES DE TENERÍA.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

**MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA

ING. BIOQUÍMICO, FRANCISCO JAVIER AGUIRRE CEDILLO

DIRECTOR DE TESIS

DR. LUIS ARMANDO DÍAZ TORRES

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. EDUARDO DE JESÚS COUTIÑO GONZÁLEZ

LEÓN, GUANAJUATO, NOVIEMBRE, 2019.

AGRADECIMIENTOS

Con especial dedicatoria a mis padres y hermanas, por su apoyo incondicional y por haberme dado la confianza que siempre necesité para poder seguir y salir adelante, sin ellos esto no hubiese sido posible.

Al Dr. Luis Armando Díaz Torres por darme su confianza y la oportunidad de desarrollar esta investigación de inicio a fin, por ser el director y orientador de este trabajo, por la paciencia y la dedicación realizando importantes aportaciones para el desarrollo del mismo.

Al Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González, quien fue mentor, asesor y guía del proyecto, participando activamente dentro del mismo con importantes aportaciones y confianza en mi persona, quien además confió en mi como persona.

Al CIO y a su personal en general, que fueron base para poder desarrollar la investigación.

Al CIDETEQ por haberme abierto las puertas dentro del posgrado Interinstitucional, para que yo pudiese realizar una estancia inicial con ellos. En particular los Drs. Fabricio Ayala e Irma Robles por sus aportaciones y correcciones a lo largo de todo el proyecto.

Al CIATEC por haberme permitido realizar algunas caracterizaciones en sus instalaciones.

A mis amigos y personas cercanas que siempre estuvieron al pendiente de mí e hicieron que este trabajo fuera más agradable.

Gracias...

RESUMEN

Es bien sabido que la disponibilidad promedio anual de agua en el mundo es de aproximadamente 1,386 millones de km^3 , de estos el 97.5% es agua salada, el 2.5%, es decir 35 millones de km^3 es agua dulce, pero casi el 70% de esta no está disponible para consumo humano debido a que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo. Del agua que técnicamente está disponible para consumo humano, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración. Se estima que solamente el 0.77% se encuentra como agua dulce accesible al ser humano. En la actualidad, la preocupación por la protección del agua, el medio ambiente y sobre todo la salud humana está creciendo exponencialmente, debido a que cada vez son más las áreas en el planeta que sufren una grave contaminación de este vital líquido. Uno de los principales problemas actuales de la contaminación del agua, son las industrias, en específico los efluentes que estas desechan. Dependiendo el giro de la industria, los efluentes que se desechan contienen una gran variedad de contaminantes, materia orgánica, minerales, compuestos recalcitrantes, colorantes, metales pesados, etc.

Dada la gran variedad de contaminantes presentes en los fluentes, podemos mencionar algunos que son de mayor riesgo que otros, como por ejemplo, los metales pesados y los compuestos recalcitrantes, como los colorantes. La peligrosidad de estos, radica en que por lo general son altamente tóxicos y moléculas no biodegradables [1].

Dicho lo anterior, una de las industrias que más genera este tipo de contaminantes, es la industria de la curtiduría. La industria curtidora, es una industria especializada en el procesamiento de pieles, en donde dentro del mismo proceso utilizan una gran cantidad de colorantes y sobre todo una fuerte cantidad de Cromo, el cual al momento de ser desechado, lo hace en su estado de oxidación hexavalente, Cr^{6+} , siendo este tóxico y un cancerígeno para el ser humano [2]. Debido a que los desechos son líquidos, el Cr^{6+} en solución es muy difícil de remover y eliminar, la reducción de este metal a su forma reducida Cr^{3+} es una técnica efectiva en el tratamiento de efluentes industriales, sobre todo el beneficio de que el Cr^{3+} exhibe una baja toxicidad y una facilidad superior para ser extraído del medio en el que se encuentra.

El problema principal a esta contaminación, es que los tratamientos actuales, no

remueven por completo el contaminante, ya que la mayoría son procesos físicos. Una de las alternativas para esta problemática, son los procesos de reducción avanzada fotocatalíticos solares. Una técnica que utiliza un material semiconductor que, inmerso en la solución se activa con la energía solar, entrando en contacto con los contaminantes alterándolos químicamente y volviéndolos fáciles de extraer, lo cual se convierte en una alternativa económica, ecológica y eficaz.

Dentro de la fotocatalisis, uno de los materiales mayormente utilizados es el dióxido de titanio (TiO_2) para la degradación de contaminantes, partiendo de aquí, se han reportado una gran cantidad de fotocatalizadores semiconductores; WO_3 , SnO_2 , Bi_2O_3 , ZnO , CdO , por mencionar algunos. El problema con algunos de estos fotocatalizadores es que no son muy estables bajo la irradiación. Es decir, tienen espacios de bandas estrechas y, a menudo se ven afectados por la corrosión fotoeléctrica. En el caso particular del TiO_2 el principal inconveniente es la necesidad de utilizar luz UV para su activación ($\lambda < 385 \text{ nm}$) [3]. Por estos motivos, la búsqueda de nuevos materiales fotocatalizadores amistosos, que se pueden remover fácilmente del agua (después de tratar las aguas contaminadas), es un tema de investigación en la moderna Ingeniería Ambiental. En trabajos anteriores se ha demostrado que materiales base SrAl_2O_4 son capaces de degradar totalmente el colorante azul de metileno en solución acuosa, y además de esto son fáciles de separar del agua por métodos físicos simples [4]. La matriz como tal del aluminato de estroncio es aislante, con un ancho de banda amplio (5.2 eV) [5]. Cuando está dopado con tierras raras (TR) como Eu, o Dy, se forman defectos estructurales que son beneficiosos para las propiedades fotocatalíticas, ya que estos ayudan para aumentar el tiempo de recombinación del par electrón-hueco que genera la radiación incidente en el material [6].

Por todo lo anterior, la contaminación del agua debido al uso de tintes y cromo como impermeabilizante de las pieles es una problemática actual. El undécimo Informe sobre Sustancias Carcinogénicas del Programa Nacional de Toxicología clasifica a los compuestos de Cr^{6+} como sustancias reconocidas como carcinogénicas en seres humanos. Por lo tanto, en este trabajo se plantea el desarrollo de nuevos fotocatalizadores que permitan o ayuden a eliminar los contaminantes antes mencionados. Así, se estudió la actividad fotocatalítica de los aluminatos de estroncio dopado con tierras raras (TR) y del dióxido de titanio con un cambio estructural tratando de hacerlo mejor para el proceso fotocatalítico, utilizando efluentes sintéticos con concentraciones de Cr^{6+} conocidas.

INDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN	III
INDICE DE CONTENIDO.....	V
INDICE DE TABLAS	VIII
INDICE DE FIGURAS	IX
CAPÍTULO 1. INTRODUCCION.....	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Definición del Problema	2
1.2.1. Antecedentes del Problema	2
1.2.2. Planteamiento del Problema.	3
1.2.3. Justificación.....	3
1.2.4. Objetivos	5
1.2.5. Hipótesis	5
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Importancia del agua.....	6
2.2. Tratamiento y uso del agua residual	6
2.3. Procesos para la destrucción de contaminantes orgánicos	7
2.4. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).....	9
2.5. Fotocatálisis	9
CAPÍTULO 3: TRATAMIENTO DE AGUAS	11
3.1.1. Procesos físicos o primarios.	12
3.1.2. Procesos biológicos o secundarios	12

3.1.3. Procesos químicos o terciarios	13
3.2. Procesos de oxidación avanzada (POA).....	13
3.2.1. Clasificación de los POAs	14
3.2.2. Ventajas e inconvenientes de los POAs fotoquímicos	15
3.3. Fotocatálisis heterogénea	17
3.3.1. Características del foto-catalizador.....	25
CAPÍTULO 4: SEMICONDUCTORES.....	27
4.1. Estructura electrónica.....	27
4.2. Estructura de bandas	27
4.3. Estados localizados por impurezas y vacancias	30
4.3.1. Absorción de luz.....	32
4.3.2. Interfaz líquido – semiconductor	34
4.3.3. Nivel de Fermi entre el sólido y la solución	35
4.3.4. Band gap de algunos semiconductores útiles en fotocatálisis	36
4.3.5. Consideraciones para la elección de un material base para fotocatálisis en medios acuosos.....	37
CAPÍTULO 5: FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	38
5.1. Control del proceso	41
5.2. Aplicaciones potenciales en fotocatálisis	46
5.3. Fotocatálisis solar.....	48
CAPÍTULO 6: CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES Y DEL EFLUENTE A TRATAR.....	49
6.1. Técnicas de caracterización para los fotocatalizadores	50
6.1.1. Difracción de rayos x.....	50
6.1.2. Espectroscopía de energía dispersa (EDS)	52

6.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	52
6.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)	53
6.1.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia.....	54
6.2. Caracterización de un efluente de tenería.....	54
6.2.1. DQO. NMX-AA-030/1-SCFI-2012	56
6.2.2. El <i>pH</i>	57
6.2.3. Cromo hexavalente. NMX-AA-044-SCFI-2014.....	57
6.2.4. Sólidos sedimentables. NMX-AA-034-SCFI-2015.....	57
6.3. Evaluación fotocatalítica.....	58
CAPÍTULO 7: RESULTADOS Y DISCUSION.....	59
7.1. Estructura y morfología de SrAl ₂ O ₄ :Eu(1%),Er(1%),Dy(2%) y TiO ₂ ...	59
7.2. Análisis DRS	64
7.3. Caracterización del efluente de tenería.....	69
7.3.1. Determinación de solidos sedimentables, sólidos volátiles y sólidos totales	70
7.3.2. Determinación de la demanda química de oxígeno	72
7.4. Evaluación fotocatalítica en base a la reducción de cromo hexavalente..	75
7.5. Curva de calibración.....	77
7.6. CONCLUSIONES.....	85
7.7. RECOMENDACIONES	86
7.8. REFERENCIAS.....	87

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Procesos para la destrucción de contaminantes en efluentes industriales	8
Tabla 3.2. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes	14
Tabla 3.3. Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada.....	14
Tabla 3.4. Clasificación del procesos de oxidación avanzada.....	15
Tabla 3.5. Ventajas e inconvenientes de los POAs fotoquímicos	15
Tabla 4.6. Ancho de banda de algunos semiconductores importantes en fotocátalisis..	37
Tabla 7.7. Valores estimados del banda gap, por el método de Tauc, para las muestras de aluminatos producidas en este trabajo.....	68
Tabla 7.8. Determinación de sólidos totales.....	71
Tabla 7.9. Determinación de sólidos volátiles totales.....	72
Tabla 7.10. Determinación de DQO en el efluente de curtiduría.....	73
Tabla 7.11. Caracterización del efluente de tenería comparado con los límites máximos permisibles según las normas mexicanas.....	74
Tabla 7.12. Valores Nominal y Estimado (ecuación 2) de la concentración de Cr^{6+} en las soluciones de referencia sintéticas.....	80

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales.....	7
Figura 3.2. Representación de la excitación de los electrones de un semiconductor.....	18
Figura 3.3. Eventos de la excitación y relajación en un fotocatalizador.....	19
Figura 3.4. Diagrama energético para las bandas de conducción y valencia de los diferentes semiconductores y valores de sus correspondientes energías de band gap.....	20
Figura 3.5. Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatálisis heterogénea.....	21
Figura 3.6. Diagrama de las distancias tecnológicas existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.....	23
Figura 4.7. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c). El sombreado indica los estados ocupados por electrones; E_c y E_v son las energías de conducción y valencia respectivamente.....	29
Figura 4.8. Energía de los estados localizados introducidos por algunos dopantes en silicio ($E_g = 1.12$ eV). La línea punteada indica la energía de Fermi en el material sin dopar. Los elementos insertos en círculos son aceptores y los recuadrados son donadores. Los números son los valores de energía (en eV) medidos desde E_C para los donadores y desde E_V para los aceptores. Notar que Ag actúa como dador ($E_d = 0.77$ eV) y como aceptor ($E_a = 0.74$ eV).....	30

Figura 4.9. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínsecos, tipo n y tipo p.....	31
Figura 4.10. Pares electrón – hueco fotogenerados	32
Figura 4.11. Espectros de absorción de TiO ₂ con distinta estructura cristalina..	33
Figura 4.12. Interfaz semiconductor electrolito	35
Figura 5.13. a) Determinación cualitativa de la remoción del color con SrAl ₂ O ₄ :Ln _x . b) Espectros de absorción durante la degradación de metileno utilizando SrAl ₂ O ₄ :Ln _x y luz solar, espectros tomados a diferentes tiempos.....	42
Figura 5.14. Degradación de 175 mg/L de azul de metileno bajo irradiación solar (a) y degradación de 175 mg/L de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta (b).	43
Figura 5.15. Aplicaciones potenciales en fotocatalisis	46
Figura 6.16. Patrón de difracción según el orden de la materia	50
Figura 6.17. Interacción de rayos X con un grupo de átomos ordenados	51
Figura 7.18. Patrón de difracción de rayos x del aluminato de estroncio puro y dopado con iones lantánidos calcinado en atmosfera de aire. a) aluminato puro después de la síntesis por combustión y después del tratamiento térmico. b) aluminato dopado después de la síntesis por combustión y del tratamiento térmico, y c) aluminato dopado después de la síntesis de combustión y del tratamiento térmico. Las líneas verticales en color negro corresponden a la referencia de la fase monoclinica de SrAl ₂ O ₄ (JCPDS. 34-0379)	60
Figura 7.19. Patrón de difracción de rayos x del dióxido de titanio. Las líneas rojas corresponden a la fase cristalina rutilo encontrado en la base de datos PDF	

00-001-1292 y las líneas azules corresponden al TiO_2 sintetizado.....	61
Figura 7.20. Micrografía SEM de SrAl_2O_4 , antes del tratamiento térmico 1 μm ..	62
Figura 7.21. Micrografía SEM de SrAl_2O_4 después del tratamiento térmico 1 μm ..	62
Figura 7.22. Micrografías SEM de SrAl_2O_4 : Eu (1%), Er (1%), antes del tratamiento térmico. La escala de las micrografías es de 1 μm	62
Figura 7.23. Micrografías SEM de SrAl_2O_4 : Eu (1%), Er (1%) después del tratamiento térmico. La escala de las micrografías es de 1 μm	63
Figura 7.24. Micrografía SEM de SrAl_2O_4 : Eu (1%), Er (1%), Dy (2%), antes del tratamiento térmico. La escala de las micrografías es de 1 μm	63
Figura 7.25. Micrografías SEM de SrAl_2O_4 : Eu (1%), Er (1%), Dy (2%) después del tratamiento térmico. La escala de las micrografías es de 1 μm	63
Figura 7.26. Micrografías SEM de dióxido de titanio. Escala de las micrografías es de 1 μm	64
Figura 7.27. Espectro de absorbancia y transiciones electrónicas de SrAl_2O_4 y SrAl_2O_4 : Eu (1%), Er (1%).....	65
Figura 7.28. Determinación del ancho de banda por el método de Tauc de SrAl_2O_4	65
Figura 7.29. Determinación del ancho de banda por el método de Tauc de SrAl_2O_4 : Eu (1%), Er (1%).....	66
Figura 7.30. Espectro de absorbancia de SrAl_2O_4 : Eu(1%),Er(1%),Dy(2%) con tratamiento térmico en aire.....	67
Figura 7.31. Determinación del ancho de banda por el método Tauc de la muestra SrAl_2O_4 : Eu(1%),Er(1%),Dy(2%) con tratamiento térmico en	

aire.....	67
Figura 7.32. Espectro de absorbancia del fotocatalizador de TiO ₂	69
Figura 7.33. Determinación del band gap ara el fotocatalizador de TiO ₂ utilizando el modelo de Tauc.....	69
Figura 7.34. Cuantificación de solidos sedimentables totales	71
Figura 7.35. Espectro de absorción de las soluciones sintéticas de cromo hexavalente a diferentes concentraciones	76
Figura 7.36. Absorciones máximas de las soluciones de referencia de cromo hexavalente.....	78
Figura 7.37. Reducción de Cr (VI) a Cr(III) utilizando SrAl ₂ O ₄ :Eu(1%),Er(1%),Dy(2%) e irradiación UV con una longitud de onda de 254 nm.....	81
Figura 7.38. Reducción de Cr (VI) a Cr (III) utilizando TiO ₂ e irradiación UV.....	81
Figura 7.39. Espectro de absorción de cromo hexavalente y trivalente a diferentes pH.....	82
Figura 7.40. Espectro de fluorescencia de la reacción del ácido teraftálico con el fotocatalizador	84

CAPÍTULO 1. INTRODUCCION

1.1. Antecedentes

Existen aproximadamente 12 mil kilómetros cúbicos de agua contaminada en el planeta y 2.2 millones de personas mueren por enfermedades relacionadas a la falta de agua limpia. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), unos 1.100 millones de personas no tienen acceso al agua potable. Las industrias textiles, del papel y plásticos usan colorantes en sus productos y consumen grandes volúmenes de agua. Como resultado generan cantidades considerables de aguas residuales coloreadas. Existen más de 10,000 tipos de colorantes disponibles comercialmente y se producen 7×10^5 toneladas de desechos anualmente [7].

Por su diseño, los colorantes son moléculas muy resistentes a la degradación por la exposición a la luz, calor y agentes oxidantes, además de que los metales pesados que pueden estar contenidos en ellas, son en muchas ocasiones tóxicos. Las ineficiencias en los sectores de tratamiento generan baños de colores y cantidades impresionantes de metales no biodegradables, tóxicos e inhibidores, los cuales se pierden en los canales de agua constituyendo un impacto acumulativo, persistente, tóxico, carcinógeno y perjudicial para la supervivencia de la flora, fauna y la matriz ambiental (suelo y agua) [8]. El color es el primer contaminante en reconocerse en las aguas residuales. La presencia de pequeñas cantidades de colorantes en el agua, menos de 1 ppm es altamente visible e indeseable. Se han usado varios métodos para la remoción de colorantes, materia orgánica y metales pesados del agua como: adsorción sobre carbono activado, ultrafiltración, coagulación por agentes químicos y resinas de adsorbentes sintéticos.

Estos métodos solo transfieren el compuesto orgánico del agua a otra fase creando una fuente secundaria de contaminación [9]. Los procesos de descomposición microbiológica o enzimática, biodegradación y ozonización también se han utilizado para la remoción de colorantes en las aguas residuales. Estos procesos tradicionales son inefectivos debido a la alta estabilidad química de los colorantes. Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), como la fotocatalisis heterogénea, presentan una alternativa eficiente para la degradación de este tipo de contaminantes antes mencionados obteniendo una completa mineralización de la materia orgánica a CO_2 y H_2O . Para la fotocatalisis heterogénea es muy importante tener una gran cantidad de sitios activos, lo cual se logra obteniendo partículas muy pequeñas, pero estas a su vez generan dificultad en su filtración una vez terminado el proceso de fotodegradación [10].

Para evitar estas desventajas es necesario un fotocatalizador que haga perfectamente el proceso de recombinación de los pares electrón – hueco, y que actúen como agentes reductores u oxidantes.

Es por eso que en este trabajo utilizaremos un catalizador sintético dopado con iones lantánidos. Para así de esta manera aumentar su eficiencia fotocatalítica. Adicionalmente estos materiales resultan fotoactivos con luz solar. De ahí que se pretenda investigar acerca de fotocatalisis solar como técnica para remover efluentes contaminantes resultantes de algunas industrias. De esta forma se espera contribuir en la preservación del medio ambiente a través de la purificación de uno de los recursos más importantes, y a la vez el más contaminado: el agua.

1.2. Definición del Problema

1.2.1. Antecedentes del Problema

La contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de

actividades humanas. En la actualidad la más importante, sin duda, es la provocada por el hombre. El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso de agua, una gran generación de residuos muchos de los cuales van a parar al agua y el uso de medios de transporte fluviales y marítimos que, en muchas ocasiones, son causa de contaminación de las aguas. Muchas actividades industriales liberan grandes cantidades de efluentes, contaminados, al ambiente. Actualmente nos encontramos en la zona de Guanajuato, en donde la principal fuente emisora de efluentes contaminantes es la industria de las pieles, siendo más específico, en León Guanajuato. La fotocatálisis es un proceso avanzado que puede ser utilizado para el tratamiento de las aguas residuales que están contaminadas por los residuos de las empresas antes mencionadas. Se emplea la luz solar que llega a la superficie terrestre para generar algunas reacciones químicas que dan lugar a la eliminación de los compuestos contaminantes [11]. Dadas las características de solubilidad y estabilidad de los contaminantes, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles en la remoción de estos contaminantes. De ahí que una alternativa más promisoría será la degradación por fotocatálisis.

1.2.2. Planteamiento del Problema.

El volumen del azul de cromo hexavalente generado en las industrias de curtiembre, la naturaleza tóxica y cancerígena de este contaminante y su persistencia en el medio ambiente lo ha convertido en un problema emergente de salud pública. De no hacer un tratamiento efectivo, los efluentes de las empresas antes mencionadas pueden causar problemas a la salud de las personas al estar en contacto con estos efluentes de manera directa o indirecta.

1.2.3. Justificación

La fotocatálisis, constituye una de las alternativas de tratamiento para efluentes contaminantes. Los tratamientos convencionales resultan en algunos casos

inadecuados por el rango de concentraciones manejadas por estos o necesitan un tratamiento adicional para lograr el objetivo. La fotocátalisis con radiación solar o artificial, resulta ser un proceso efectivo para el tratamiento de aguas residuales por la oxidación y eliminación de los contaminantes, aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, evita cambios de pH drásticos, y además, mejora las propiedades organolépticas del agua tratada, elimina efectos sobre la salud y preocupaciones ambientales a diferencia de los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro [12].

Mediante el proceso de fotocátalisis es posible remover la mayor parte de materia orgánica y reducir el cromo que se encuentra presente en las industrias ya mencionadas anteriormente. Este proceso de oxidación avanzada, ha sido aplicado con éxito en el tratamiento de efluentes con distintas problemáticas, como elevada carga orgánica o presencia de compuestos tóxicos.

La implementación de la fotocátalisis tiene algunas ventajas respecto a los procesos convencionales; los contaminantes se transforman químicamente, y se puede obtener la mineralización completa debido a una oxidación no selectiva. Desde un punto de vista económico existe la necesidad de impulsar un desarrollo sostenible que considere la satisfacción de las necesidades de generaciones futuras.

Es importante mencionar, el beneficio económico de usar radiación solar para promover la reacción, con lo cual, se ahorrarían costos inherentes al uso de luz UV artificial; y para efluentes industriales, la reducción en el pago de las tasas retributivas; aparte del beneficio ambiental asociado a la reducción de contaminantes y la generación de conocimiento sobre aplicaciones de este tipo para tratar residuos de colorantes. El proyecto es importante, porque permitirá disminuir la contaminación causada por mezclas de productos químicos utilizados en empresas curtidoras, tenerías y posiblemente de industrias textiles, que en muchos casos son descargados a los alcantarillados públicos de la

ciudad sin ningún nivel de tratamiento adecuado provocando la contaminación de mares, ríos y represas.

1.2.4. Objetivos

Objetivo General

Sintetizar un fotocatalizador de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$

Objetivos Específicos.

- a) Caracterizar de manera óptica, morfológica y estructural dicho catalizador.
- b) Evaluar la actividad fotocatalítica del catalizador para emplearlo en la reducción del cromo hexavalente
- c) Comparar la actividad del material sintetizado con la actividad del TiO_2

1.2.5. Hipótesis

Este trabajo se centra en la reducción del cromo hexavalente a su similar con estado de oxidación 3+, por métodos fotocatalíticos, los cuales resultan ser un método factible, rápido y económico. Los atractivos de esta tecnología son muchos. En el caso ideal, se alimenta con energía solar, se destruye totalmente el contaminante, y emplea como insumo básico un material sintetizado que pretende ser económico, insoluble y no tóxico como fotocatalizador.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1. Importancia del agua

El agua es empleada de diversas formas prácticamente en todas las necesidades humanas, ya sea para subsistir o para producir o intercambiar bienes y servicios. En la tierra existen aproximadamente 1,385,000,000 km³ de agua, de los cuales el 97% es salada, el 2.08% se encuentra congelada en los polos y tan solo el 0.62% se encuentra disponible [13]. Del cual el 65% es destinado al sector agrícola, el 25% al industrial y el 10% al consumo doméstico (PNUM, 2000). Sin embargo el volumen de consumo de agua potable en el año 2010 fue de 79.8 km³ en los cuales produjeron 7.44 km³ de aguas residuales municipales y 6.01 km³ industriales de estas solo se trataron 2.64 km³ y 1.07 km³ respectivamente [14]. El costo de metro cubico de agua residual tratada varía entre \$1.48 a 5.00 por m³ dependiendo del nivel y tipo de tratamiento. Comparando estos costos con las tarifas promedio de agua potable que fluctúan entre el \$4.00 y 14.00 por m³ se hace evidente el potencial del reúso del agua residual [15].

2.2. Tratamiento y uso del agua residual

Las aguas residuales contaminadas, son las que han perdido su calidad como resultado de su uso en diversas actividades. Se trata de aguas con un alto contenido en elementos contaminantes, que a su vez van a contaminar aquellos sistemas en los que son evacuadas.

Se consideran aguas residuales a los líquidos que han sido utilizados en las actividades diarias de una ciudad (domesticas, comerciales, industriales y de servicios). Comúnmente las aguas residuales suelen clasificarse como:

- Aguas residuales municipales. Residuos líquidos transportados por el alcantarillado de una ciudad o población y tratados en una planta de tratamiento municipal.

- Aguas residuales industriales. Las aguas residuales provenientes de las descargas de industria de manufactura.

Las primeras corresponden a las que son manejadas en los sistemas de alcantarillado urbano y rural, en tanto que, las industriales se refieren a descargas directamente en mantos acuíferos. En la Figura 1 se discuten los principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales son: lodos activados con un porcentaje de 54.7%, lagunas de estabilización 14.3%. Primario avanzados 5% y dual 5.2% entre otros.

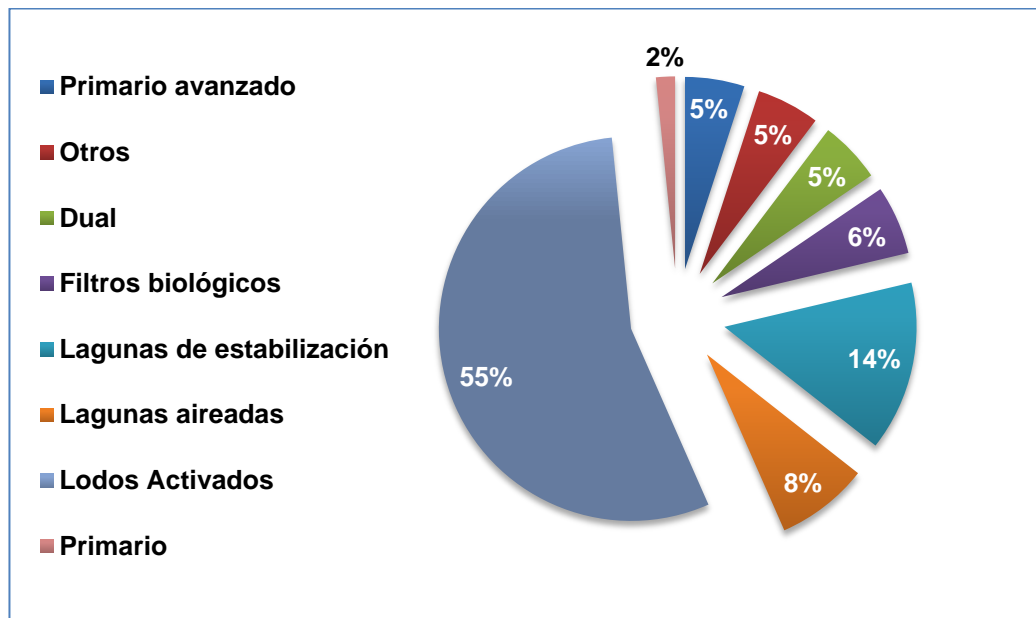


Figura 1: Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales [14].

2.3. Procesos para la destrucción de contaminantes orgánicos

La remoción de contaminantes en aguas residuales industriales ha incrementado su atención debido a sus efectos nocivos sobre las aguas receptoras. Y algunos métodos de remediación han sido desarrollados. Técnicas físicas tradicionales como: adsorción sobre carbón activado, ultrafiltración, osmosis inversa, coagulación por agentes químicos y resinas de intercambio iónico sobre adsorbente sintética, se han usado para la remoción de contaminantes como los

colorantes [9]. Estos métodos solo transfieren el contaminante del agua a otra fase, creando así una contaminación secundaria. Esto requerirá un tratamiento adicional de los desechos sólidos y la regeneración del adsorbente, lo cual genera un costo adicional al proceso. La descomposición microbiológica o enzimática, biodegradación, procesos avanzados de oxidación como reacciones catalíticas con foto-Fenton, procesos H₂O₂-UV, se ha utilizado para la remoción de los contaminantes antes mencionados [16].

En algunos casos la presencia de compuestos tóxicos y compuestos industriales, en el medio ambiente requieren la aplicación de nuevas tecnologías. Los procesos de oxidación avanzada (POA) serán en el futuro una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.). Entre estos procesos los de mayor perspectiva son los de la foto-oxidación, como es el caso de la fotocatalisis heterogénea.

Tabla 1: Procesos para la destrucción de contaminantes en efluentes industriales

Procesos de destrucción de contaminantes en efluentes.	Proceso	Aplicación
Oxidación térmica	La materia orgánica se destruye transformándose a CO ₂ y agua.	Se producen subproductos por la combustión incompleta
Procesos de oxidación convencionales	Utilizan reactivos como ozono, hipocloritos, permanganatos y peróxidos.	Puede llegar a ser costoso por la demanda de reactivos y la separación del medio en el que se encuentran
Fotocatalisis heterogénea	Degradan la materia orgánica y reducen metales pesados	Es fotoestable, puede reutilizarse pero es un proceso no selectivo.

2.4. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

Una tecnología actual para el tratamiento de aguas residuales son los procesos de fotoactividad de materiales sintéticos, esta tecnología pertenece a los procesos de oxidación avanzada (POA) para la destrucción de especies nocivas dentro de los efluentes industriales [17]. Los POA se definen como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH). Los cuales son altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E=2.8V$); característica que los hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos, principalmente por abstracción de hidrogeno.

2.5. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (Visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre solido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

La reacción de fotocatálisis se inicia cuando el semiconductor absorbe un fotón de igual o de mayor energía que la de su band gap (banda de energía prohibida) promoviendo que un electrón de la banda de valencia pase a la banda de conducción, generando aun así un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción. De esta manera se generan los pares de electrón – hueco, los cuales emigran por el sólido llegándose a recombinar si se encuentran de nueva cuenta. Estos pares electrón – hueco sirven como agentes reductores u oxidantes al encontrarse con grupos superficiales o moléculas absorbidas sobre la superficie del semiconductor [16].

Este proceso es controlado por varios parámetros que influyen directamente para que el proceso sea más eficiente: la intensidad de la luz, la naturaleza y concentración del contaminante, la temperatura de reacción y la concentración

de fotocatalizador. Cabe mencionar que estos parámetros serán descritos en secciones posteriores.

CAPÍTULO 3: TRATAMIENTO DE AGUAS

Las aguas residuales industriales, llevan inmersas una gran cantidad de contaminantes, los cuales presentan acciones muy complejas sobre el medio ambiente, afectando por completo el desarrollo natural de los ecosistemas por el cambio de condiciones tales como la toxicidad, olor, color, entre otras. La contaminación del agua debido al uso de tintes y cromo como impermeabilizante de las pieles es una problemática actual [17]. El undécimo Informe sobre Sustancias Carcinogénicas del Programa Nacional de Toxicología clasifica a los compuestos de cromo (VI) como sustancias reconocidas como carcinogénicas en seres humanos, en animales de machos expuestos al cromo (VI) también se han observado daño de los espermatozoides y del sistema reproductivo. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que los compuestos de cromo (VI) son carcinogénicos en seres humanos [18].

Este tipo de agua contaminadas con colorantes y cromo (VI) normalmente son tratadas por métodos convencionales, medios físicos. Sin embargo, la efectividad de estos procesos se está viendo seriamente limitada en los últimos años principalmente por restricciones cada vez más severas. Estas restricciones son debido al mayor conocimiento del impacto de los contaminantes en el ambiente, la disminución de la disponibilidad de agua, y al aumento de la demanda tanto humana como industrial, lo cual significa mayores caudales de agua residual a tratar. Además de esto, este tipo de moléculas son difícilmente biodegradables y difíciles de eliminar por los métodos convencionales. En respuesta a esta creciente demanda ambiental para el tratamiento de aguas residuales de la industria se han desarrollado en los últimos años nuevas tecnologías, que tienen en cuenta en su aplicación factores fundamentales como la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del sistema; la factibilidad de reúso, la economía y la eficiencia de los procesos, y sus rangos de aplicación.

En esta tesis se trabajó con las aguas residuales de la industria de las tenerías y

curtidurías, las cuales tienen como característica principal la presencia de un alto contenido de compuestos orgánicos y cromo (VI), ambos altamente tóxicos.

Por esta razón optaremos por procesos de oxidación más eficientes llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA), los cuales son aplicados generalmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia. Este es el caso de las aguas con concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables muy altas ($> 1\text{g/L}$), o muy bajas ($< 5\text{ mg/L}$).

3.1. Procesos convencionales para el tratamiento de efluentes

Actualmente, existen una gran cantidad y variedad de procesos y tecnologías disponibles para el tratamiento de contaminantes presentes en aguas residuales de origen industrial.

3.1.1. Procesos físicos o primarios.

Estos, se basan en operaciones unitarias de separación en las cuales no se produce una alteración de la estructura química del contaminante, lo que permite la recuperación y en algunos casos la reutilización de los subproductos generados durante el proceso.

Este proceso o conjunto de procesos tienen como misión separar por medios físicos las partículas en suspensión que existan en el agua a tratar. Pueden ser procesos de decantación, homogenización; cribado o filtración, coagulación, floculación, precipitación y neutralización.

3.1.2. Procesos biológicos o secundarios

Son procesos biológicos empleados para eliminar la materia orgánica biodegradable. Pueden agruparse en procesos aerobios y anaerobios.

En estos procesos se utilizan microorganismos para degradar la materia orgánica presente, el agua se hace circular a través de un lecho de arena que contiene un film de microorganismos, estos aprovechan la materia orgánica del efluente

como nutrientes y generan subproductos inocuos que pueden ser eliminados posteriormente.

El principal inconveniente de este método es la fragilidad de los microorganismos y los tiempos de retención del efluente, además se tiene que tener en cuenta que no toda la materia orgánica es biodegradable y por lo tanto una parte permanece.

3.1.3. Procesos químicos o terciarios

Son procesos que se utilizan para sustraer los contaminantes que no han sido eliminados en las fases de tratamientos anteriores. Son generalmente tratamientos un poco más caros que el resto debido a que eliminan contaminantes más específicos.

En la actualidad existen tres subgrupos de tratamientos químicos que son:

- Procesos de oxidación clásicos
- Procesos electroquímicos
- Procesos de oxidación avanzada (POAs), que se emplean en esta tesis.

3.2. Procesos de oxidación avanzada (POA)

El principal punto a tener en cuenta para que haya una eficiente remoción del contaminante, es saber y conocer la naturaleza del mismo. Para que la remoción sea efectiva, los tratamientos convencionales muchas veces eran combinados, como la oxidación química, la absorción, la osmosis inversa, la ultrafiltración y el tratamiento biológico.

Es por eso que los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante, como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical puede ser

generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable. En la Tabla 2, se mencionan algunos de los agentes oxidantes más de mayor a menor potencial, en donde se encuentra el radical hidroxilo, antes mencionado.

Tabla 2: Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [19].

ESPECIE		E _o (V, 25°C)	
Flúor	3.03	Radical perhidroxilo	1.70
Radical hidroxilo	2.8	Permanganato	1.68
Oxígeno atómico	2.42	Dióxido de cloro	1.57
Ozono	2.07	Acido hipocloroso	1.49
Peróxido de hidrogeno	1.78	Cloro	1.36

Actualmente los estudios se enfocan en la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso de oxidación: pH, temperatura, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante, y agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción

3.2.1. Clasificación de los POAs

Los POAs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la Tabla 3 se indican algunos de los más utilizados actualmente.

Tabla 3: Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada [20].

Ozonización	Oxidación en agua sub / supercrítica
Ozono / peróxido de hidrogeno	Fotólisis de ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton	Ultravioleta / peróxido de hidrogeno

Oxidación electroquímica	Ultravioleta / Ozono
Plasma no térmico	Fotólisis / Fenton
Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Tabla 4: Clasificación de procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización con peróxido de hidrogeno	Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío
Procesos Fenton	UV/H ₂ O ₂ .
Oxidación electroquímica	UV/O ₃
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionados
Plasma no térmico	Fotocatálisis homogénea
Descarga electrohidráulica y ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Una de las razones que han hecho que los POAs sean objeto de un interés cada vez mayor, es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de fotones, con el consiguiente ahorro energético y las ventajas medioambientales que ello supone. Por lo tanto tienen una mayor interés los POAs fotoquímicos [20]. En la Tabla 4, se muestran algunos de los POAs, comparando los no fotoquímicos y los fotoquímicos, en donde los de mayor interés actualmente son los últimos mencionados.

3.2.2. Ventajas en inconvenientes de los POAs fotoquímicos

El interés de estos procesos puede estar en utilizarlos como tratamiento final de las aguas residuales después de que éstas hayan sido conducidas de las plantas de tratamientos convencionales, pero también presentan ventajas y desventajas que se tienen que tomar en cuenta a la hora de seleccionar el tipo de proceso a

utilizar; algunas se describen en la Tabla 5.

El objetivo principal de los POAs, es tratar diferentes tipos de aguas residuales, principalmente aquellas que provienen de la producción de saborizantes, colorantes, fármacos o pesticidas, ya que estas se caracterizan por su dificultad para ser tratadas por métodos físicos y biológicos debido a sus propiedades recalcitrantes al ser moléculas de difícil degradación.

Tabla 5: Ventajas e inconvenientes de los POAs fotoquímicos

Ventajas	Desventajas
Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.	El principal inconveniente de los POAs es su elevado coste por el uso de reactivos caros y/o el elevado consumo energético.
No forman subproductos que requieren posterior procesamiento.	
Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.	La utilización de luz no artificial supone un determinado coste energético.
Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.	
Mejoran las calidades organolépticas del agua tratada.	
Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.	

Por lo mencionado en la tabla anterior, el objeto de estudio de la presente investigación será el proceso fotocatalítico, debido a la naturaleza del

contaminante y la no selectividad del proceso, lo cual se cree que de cierta forma será más eficiente.

3.3. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis puede definirse como el “cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos”. Cabe mencionar que el fotocatalizador no debe alterarse químicamente, debe permanecer intacto a pesar de que si interviene en la reacción química. El proceso fotocatalítico se basa en la absorción de energía mediante un sólido, generalmente un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede ocurrir en dos formas [21]:

- Por excitación directa del semiconductor
- Por excitación inicial de moléculas

La fotocatálisis heterogénea en semiconductores presenta peculiaridades que la diferencian de la catálisis enzimática por ejemplo, principalmente en la termodinámica del proceso.

Un catalizador es aquel que modifica la velocidad de reacción (acelerándola o retardándola) y sobre todo la energía de activación de una reacción química. En este sentido, la fotocatálisis debe reconocerse como un concepto completamente diferente al de catálisis [22]. La fotocatálisis comienza cuando los fotones incidentes en el semiconductor, excitan los electrones de las últimas capas, provocando transiciones energéticas de la banda de valencia a la banda de conducción, lo cual deja un hueco positivo en la banda de valencia (Figura 2).

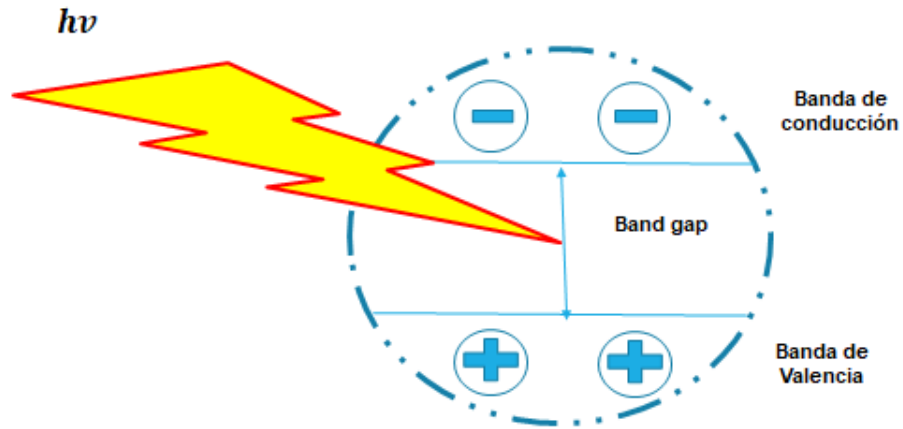


Figura 2: Representación de la excitación de los electrones de un semiconductor.

En la Figura 3, se muestra el proceso fotocatalítico de una partícula de un material semiconductor. Una parte de los portadores de carga, son atrapados inmediatamente después de la transición por defectos en la estructura cristalina de la superficie en donde serán capturados por especies adsorbidas en donde se iniciarán las reacciones de óxido-reducción. Cuando éste es excitado con luz suficientemente energética, en estas condiciones, se crean pares electrón – hueco (- / +) cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con los compuestos adsorbidos. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor (por ejemplo, O₂ y materia orgánica, respectivamente).

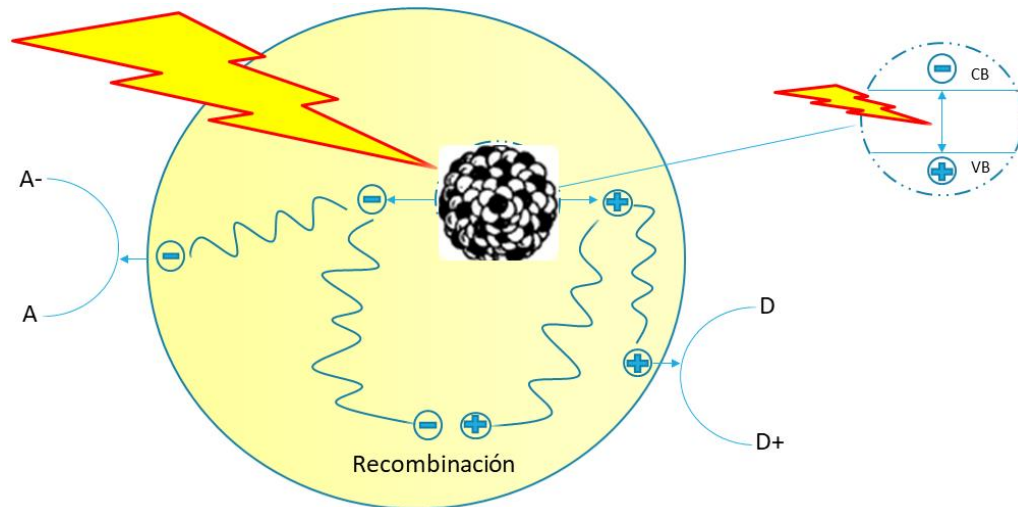


Figura 3: Eventos de excitación y relajación en un fotocatalizador [23].

Existe una fuerza que impulsa a los electrones hacia la interfaz del semiconductor, dicha energía se le denomina “Band gap” [24]. En la Figura 4, se muestra el nivel energético de algunos materiales que usualmente se utilizan dentro del proceso fotocatalítico, es importante saberlo para poder determinar la cantidad energética posible para que el semiconductor se active, dicho lo anterior se necesita de una energía igual o más alta que la energía del band gap del semiconductor.

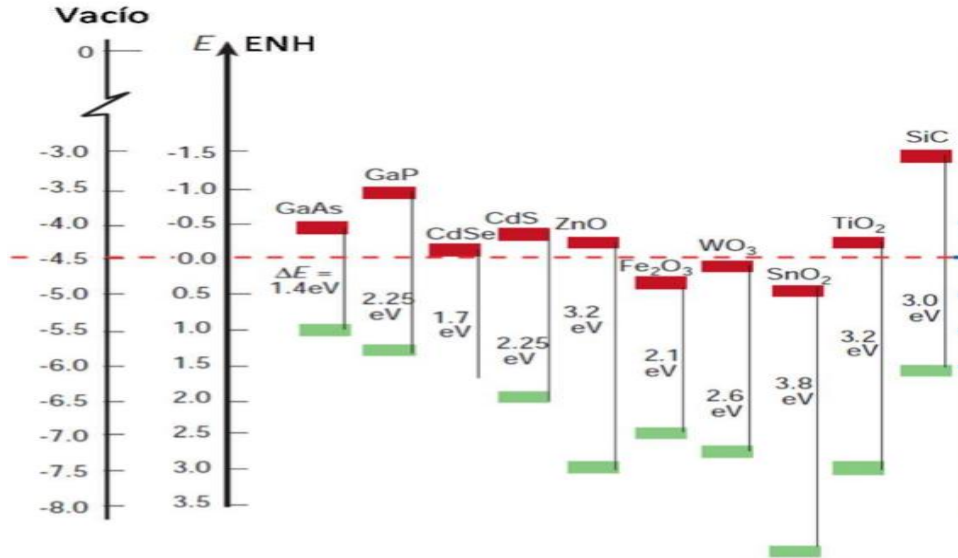


Figura 4: Diagrama energético para las bandas de conducción y valencia de los diferentes semiconductores y valores de sus correspondientes energías de band gap

Conociendo la fotocatalisis, nos damos cuenta que es una corriente que está creciendo conforme las necesidades y las complejidades de los problemas van surgiendo. Entre los fotocatalizadores que se han investigado el TiO₂ constituye el fotocatalizador modelo, debido a su alta eficiencia, bajo costo y disponibilidad. El inconveniente es que la amplia brecha entre bandas lo hace muy complicado para poder ser utilizado mediante luz solar, es decir, solo se puede utilizar el 5% de la radiación solar.

Dicho todo lo anterior, la fotoactividad se determina por la interacción entre las características electrónicas y superficiales de un semiconductor; y frecuentemente se estima por rendimiento cuántico del mismo. Este parámetro se define como el cociente de la rapidez de los eventos foto inducidos y el flujo de los fotones absorbidos. Sin embargo, la estimación exacta de los fotones absorbidos en sistemas reales es imposible de obtener debido a la gran dispersión de luz. Por razones prácticas muchos estudios suponen que toda la radiación se absorbe, y se define un índice alternativo denominado eficiencia fotónica, la cual es el cociente de la rapidez de los eventos fotocatalíticos y el

flujo de fotones (25).

Por diversas razones, la fotocatalisis heterogénea es uno de los POAs más utilizados para el tratamiento de aguas, lo cual ha sido modelo estudio en los últimos años debido a diversos factores que facilitan el uso y la eficacia del proceso.

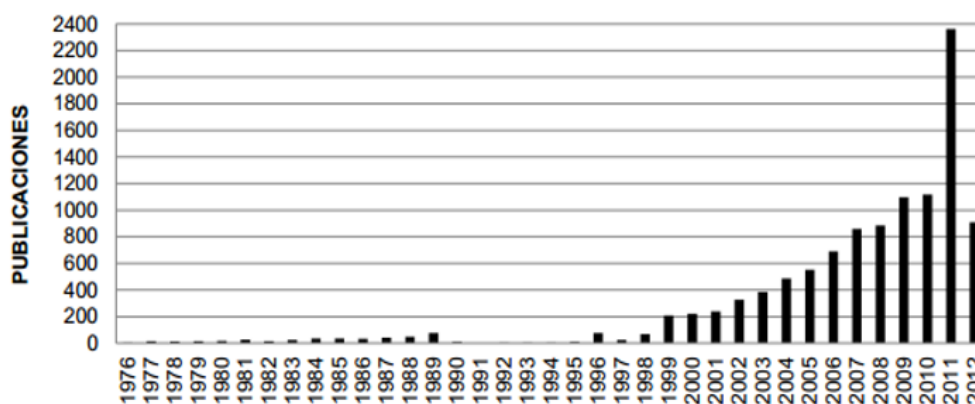


Figura 5: Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea [26].

La Figura 5 muestra el crecimiento del número de referencias relacionadas con eliminación fotocatalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire.

Como ya se ha indicado, la fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de tecnologías denominadas POAs, conjuntamente con otros procesos basados también en la generación de radicales oxidantes. A su vez, este grupo es sólo una fracción de las herramientas desarrolladas por el hombre para el tratamiento de aguas. Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocatalisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas

de fotocátalisis con posibilidades de éxito:

➤ *Contaminantes no biodegradables.* Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor.

➤ *Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos.* Una de las principales ventajas de la fotocátalisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.

➤ *Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.* La fotocátalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada es imprescindible para el completo desarrollo comercial de la tecnología, o tecnologías asociadas al proceso, y debe asumir los riesgos inherentes en estos casos [27].

En la Figura 6, se ilustra algunas de las tecnologías más utilizadas para la eliminación de la materia orgánica total, en función del caudal generado de aguas residuales. Y tomando en cuenta los parámetros a considerar antes descritos, podemos darnos cuenta que la fotocátalisis heterogénea sigue siendo uno de los procesos ideales, puesto que los contaminantes que se generan en las empresas curtidoras son recalcitrantes y los volúmenes generados en ellas dentro de la región son moderados.

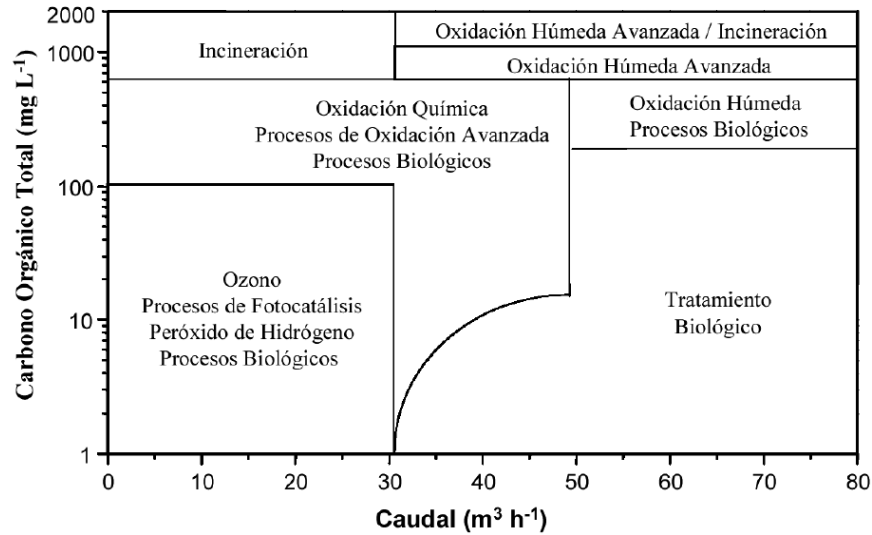


Figura 6: Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar [28].

Existe un gran número de materiales con propiedades idóneas para ser utilizados como catalizadores y así llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas, como por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Muchos de estos materiales no son muy costosos e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano [29].

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. La presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo

metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de tierras raras.

Debido a la complejidad que representa el tratamiento de los residuos en líquidos, estas nuevas tecnologías de fotocátalisis están tomando mucha importancia para el tratamiento de efluentes contaminados. Dicha tecnología presenta ventajas sobre las técnicas utilizadas actualmente. Los tratamientos primarios y secundarios permiten disminuir la carga orgánica bajando los niveles de la demanda química de oxígeno (DQO), pero son ineficaces en la eliminación del color y la toxicidad [30].

Por mucho tiempo se utilizó el dióxido de titanio como fotocatalizador a pesar de las limitaciones que presentaba para el proceso, si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son adecuadamente elevados. La idea de la generación de los pares electrón – hueco (e-h) utilizando fotocatalizadores que se irradian con luz ultravioleta – visible cada vez toma más importancia. Dichos pares se pueden disociar actuando como portadores libres interactuando con las moléculas en el agua y las absorbidas en el fotocatalizador [31].

Por tal motivo, la síntesis y el uso de materiales fotocatalíticos que sean amigables con el ambiente y sean funcionales para tratar los efluentes industriales actualmente es un área de oportunidad.

Sin embargo, el desarrollo de materiales semiconductores que cumplan con las características antes mencionadas no es un tema sencillo, ya que deben de tener un ancho de banda suficiente para absorber todo o gran parte, del espectro solar. Por lo tanto, lo ideal es tener un material con un ancho de banda mayor que 1.23 eV pero menor que 3.5 eV con el fin de que pueda tener actividad bajo todo el espectro de la irradiación solar.

Existen materiales que pueden cumplir las funciones antes mencionadas. Materiales como los óxidos metálicos $MgAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ y $BaAl_2O_4$, muestran ser buenos candidatos como fotocatalizadores. Estos tienen una alta estabilidad química y térmica, propiedades luminiscentes y vacancias de catión/anión, que permiten su uso como catalizadores debido a su capacidad para generar pares de hueco/electrón en su superficie bajo condiciones de irradiación con luz.

El método de síntesis tiene un papel importante en la preparación de los materiales, ya que dependiendo de la síntesis, se pueden determinar propiedades como la cristalinidad, tamaño de partícula, homogeneidad y el área superficial. Por otro lado, la síntesis y la utilización de fotocatalizadores que sean amigables con los sistemas biológicos es un área de oportunidad. Si los fotocatalizadores se encuentran en forma de polvos de tamaño micrométrico, la separación del fotocatalizador de agua es más simple, lo que hace asequible el proceso de limpieza de las aguas residuales [32].

Habiendo dicho lo anterior, se han propuesto dos fotocatalizadores con el fin de resolver la problemática antes mencionada, se hará una mejora del TiO_2 y el compuesto $SrAl_4O_2:Eu^{2+},Er^{3+},Dy^{3+}$, ya que ambos crean portadores libres (electrón o hueco), los cuales promueven la fotocatalisis en la superficie del material bajo irradiación UV. Este compuesto ha sido utilizado con éxito para la oxidación fotocatalítica azul de metileno [31].

3.3.1. Características del foto-catalizador.

En general, las características apropiadas para un fotocatalizador y para su óptimo funcionamiento dentro de la remediación o tratamiento de aguas residuales son las siguientes; una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos.

Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido modificado al ser sintetizado de una manera diferente, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores.

CAPÍTULO 4: SEMICONDUCTORES

El proceso fotocatalítico se basa en la transferencia de cargas en la interface formada entre un semiconductor irradiado y una solución acuosa. En dicha interface existe una densidad de carga totalmente diferente a la del semiconductor y la solución. Así, en esta interface se produce un campo eléctrico, el cual a su vez promueve el proceso de la transferencia de cargas entre el semiconductor y la solución acuosa.

La interfaz entre la solución y el semiconductor tiene como característica que la distribución de la carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. A continuación se dará una descripción de dicha interfaz a partir de la estructura electrónica del semiconductor y de la distribución de iones en la solución.

4.1. Estructura electrónica

Los materiales semiconductores forman parte de una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es mucho menor que la de los metales; todas las propiedades generales de estos materiales, y sus numerosas aplicaciones, han sido descritas en numerosas publicaciones [33 – 34].

En esta sección solo nos enfocaremos en los aspectos relevantes para la fotocatalisis, especialmente en la generación de pares electrón-hueco por absorción de fotones y la distribución de estados electrónicos en la superficie.

4.2. Estructura de bandas

La mayoría de los semiconductores que son de interés fotocatalítico son óxidos metálicos, en donde los átomos forman una red tridimensional. El solapamiento de los orbitales atómicos se extiende más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; lo que conlleva a una configuración de estados

deslocalizados demasiado próximos entre sí, formando bandas de estados electrónicos permitidos.

Entre estas bandas hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” (BP) o *gap*.

Dentro de los fines de la fotocatalisis, y casi todas las propiedades químicas y físicas de los materiales, las bandas que limitan el *gap* son las bandas de valencia (BV, que son las de menor energía) y las bandas de conducción (BC que son las de mayor contenido energético). Estas dos bandas surgen del solapamiento de los orbitales atómicos de los electrones que se encuentran en la banda de valencia. Dependiendo de su nivel de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital, HOMO*, y *lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*).

Se sabe que existe una cantidad enorme de niveles electrónicos, al igual que átomos en la red. Si contemplamos una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y entonces la configuración electrónica se expresa como bandas en cuestión de la densidad de estados. La función de la densidad de estados de energía (DEE) representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía [35].

En el estado fundamental, y a 0°K, los electrones en un metal ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, E_F (energía de Fermi), quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados, véase la Figura 7 a).

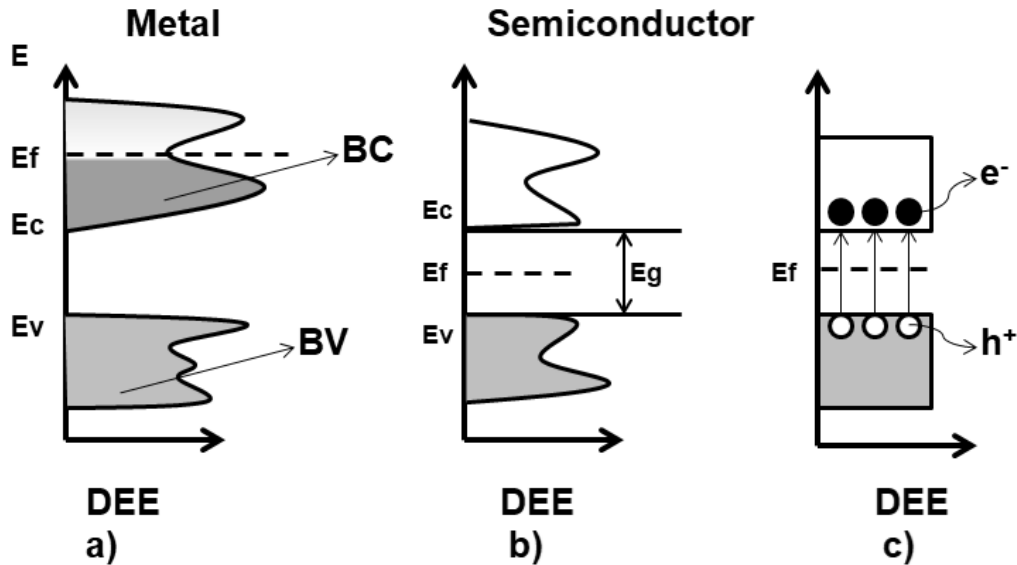


Figura 7: Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c). El sombreado indica los estados ocupados por electrones; E_c y E_v son las energías de conducción y valencia respectivamente [35].

La energía de Fermi, E_F , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F cae dentro de la banda de conducción (Figura 7a), mientras que para semiconductores y aislantes cae en la banda de energía prohibida, Figura 7b).

En otras palabras, para los materiales semiconductores, el gap es demasiado pequeño como para que sea posible excitar y promover los electrones de las bandas de valencia hacia las bandas de conducción. La diferencia entre un semiconductor y un aislante se establece por el ancho de la banda de energía prohibida, $E_g = E_c - E_v$. La conductividad de un metal está muy relacionada con la existencia de los portadores de carga presentes en el metal, es decir, son electrones que están presentes en la banda de conducción parcialmente llena, a

diferencia de los semiconductores y aislantes, en donde los electrones que se encuentran en la banda de conducción han dejado huecos positivos en la banda de valencia. Electrones (e_{bc}^-) y huecos (h_{bv}^+) tienen cargas opuestas.

4.3. Estados localizados por impurezas y vacancias

La idea de sustituir algunos átomos del sólido con impurezas (del orden de 1 átomo cada 10⁹ átomos del huésped) introduce niveles localizados cuya energía cae dentro del *gap* (Figura 8).

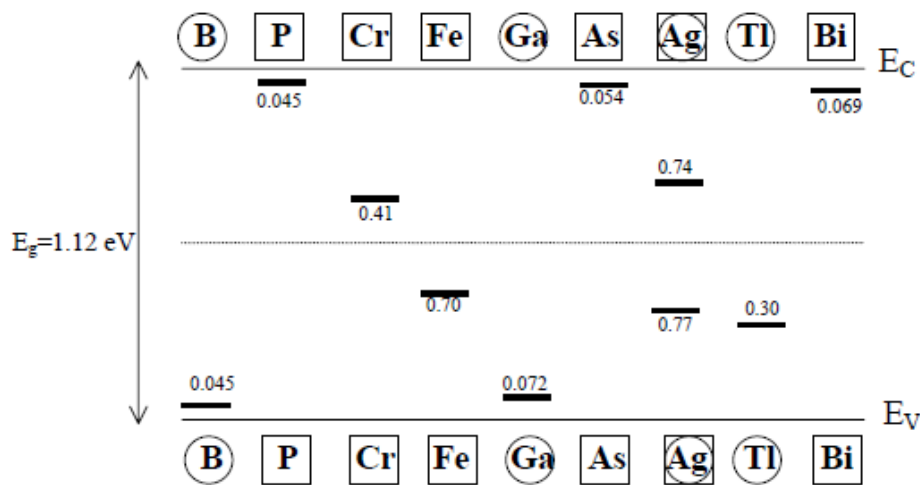


Figura 8: Energía de los estados localizados introducidos por algunos dopantes en silicio ($E_g = 1.12 \text{ eV}$). La línea punteada indica la energía de Fermi en el material sin dopar. Los elementos insertos en círculos son aceptores y los recuadrados son donadores. Los números son los valores de energía (en eV) medidos desde E_C para los donadores y desde E_V para los aceptores. Notar que Ag actúa como dador ($E_d = 0.77 \text{ eV}$) y como aceptor ($E_a = 0.74 \text{ eV}$).

La presencia de las impurezas donadoras antes mencionadas aumenta la densidad de electrones en BC. En los materiales semiconductores; específicamente los de tipo n, los portadores de carga son en su gran mayoría electrones (Figura 9), que introducen niveles localizados con energías E_d , proximoas a E_C . Las impurezasceptoras, con carencia de electrones con

respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía, E_a , próxima a E_V . Todos estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos (disminuye la concentración de electrones) en BV . En estos semiconductores, de tipo p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos.

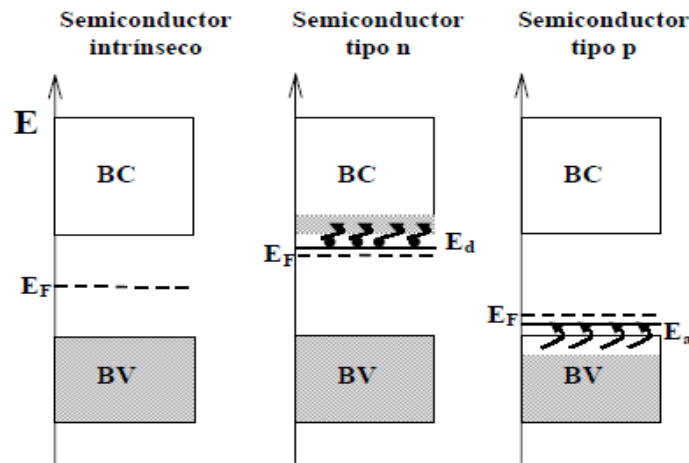


Figura 9: Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p.

La posición relativa del nivel de Fermi (potencial químico de los portadores de carga) depende de la concentración de electrones y huecos, es decir, del dopaje del semiconductor [36].

Los defectos en el material, a los cuales también se les denomina vacancias, también introducen estados localizados ionizables. Este tipo de vacancias existen en varios óxidos metálicos (ZnO , $SrAl_2O_4$, Fe_2O_3 y TiO_2 , CdS) donde además se consideran estables. En el caso del TiO_2 , que formalmente debiera escribirse TiO_{2-x} , las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. En la realidad, estos iones Ti^{3+} actúan como donadores de electrones, y el material es un semiconductor tipo n [37].

4.3.1. Absorción de luz

El proceso de fotoexcitación, se refiere a la absorción de fotones de energía mayor que E_g , dicho proceso promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia (Figura 10). Los pares e_{bc}^- y h_{bv}^+ fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa).

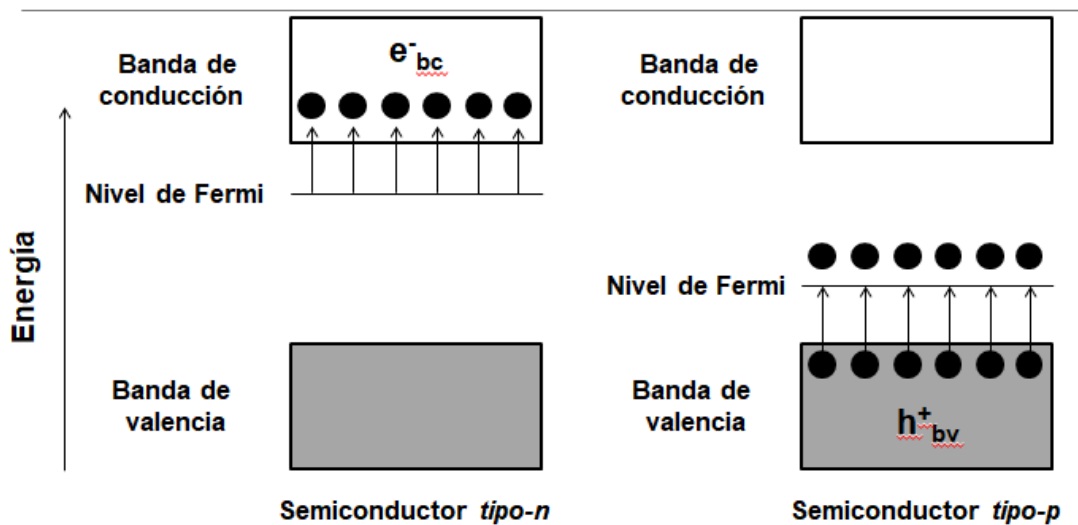


Figura 10: Pares electrón – hueco fotogenerados.

La recombinación puede ser evitada parcialmente al suministrarle un campo eléctrico o energía que separe los electrones de los huecos espacialmente, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en el material. Estos centros de captura de portadores en su mayoría son creados por los dopantes dentro del material semiconductor. Es importante hacer notar que también existen centros de captura superficiales, los cuales en el caso de

nanopartículas se convertirán en los centros mayoritarios respecto de los centros de captura dentro de las nanopartículas. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden presentarse por tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. Sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogénea.

La capacidad de absorción del material semiconductor determina la capacidad de ser utilizado. La absorción de fotones de energía menor que E_g es prácticamente nula, y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del orden de $\lambda = E_g/hc$, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz [38 - 39]. En los materiales más eficientes para fotocatalisis, la absorción, α , varía abruptamente cuando cambia la longitud de onda, y por ende su energía de band gap, E_g .

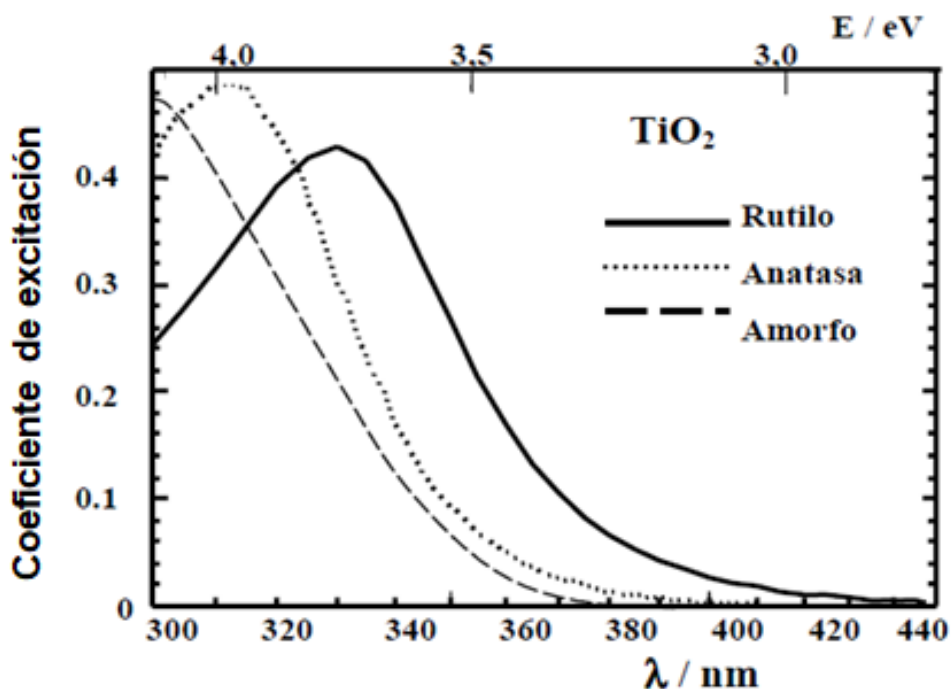


Figura 11: Espectros de absorción del TiO_2 con distinta estructura cristalina [40].

La Figura 11 muestra los espectros de extinción, que son proporcionales a los espectros de absorción, de las diferentes fases del dióxido de titanio. Los semiconductores útiles para fotocatalisis son aquellos que tienen una banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta, es decir, $E_g < 3,5$ eV. Si se busca excitar al semiconductor con luz solar, la cola de la banda de absorción deberá solaparse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre.

4.3.2. Interfaz líquido – semiconductor

Como ya se ha mencionado, el contacto entre un semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Se genera así un gradiente de potencial tanto del lado de la solución como del sólido.

El modelo que fue aceptado para representar y esquematizar la interfaz semiconductor-líquido es el de tres capas. En este modelo sobre la superficie del material semiconductor se forma una capa, denominada capa de Helmholtz, ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados, o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución. Esto es debido a las cargas opuestas en el semiconductor (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores), las cuales no están localizadas solamente en el plano de la interfaz (semiconductor – líquido), sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia adentro del semiconductor.

El comportamiento de las cargas en las tres regiones (semiconductor, capa de Helmholtz, solución electrolítica) es diferente para cada región, véase la Figura 12. Esto se debe literalmente a las distintas concentraciones de portadores de carga en cada capa. Las que además son mucho menores en los semiconductores si los comparamos con los metales. ($10^{15} - 10^{19}$ frente a $\sim 10^{23}$ cm^{-3}).

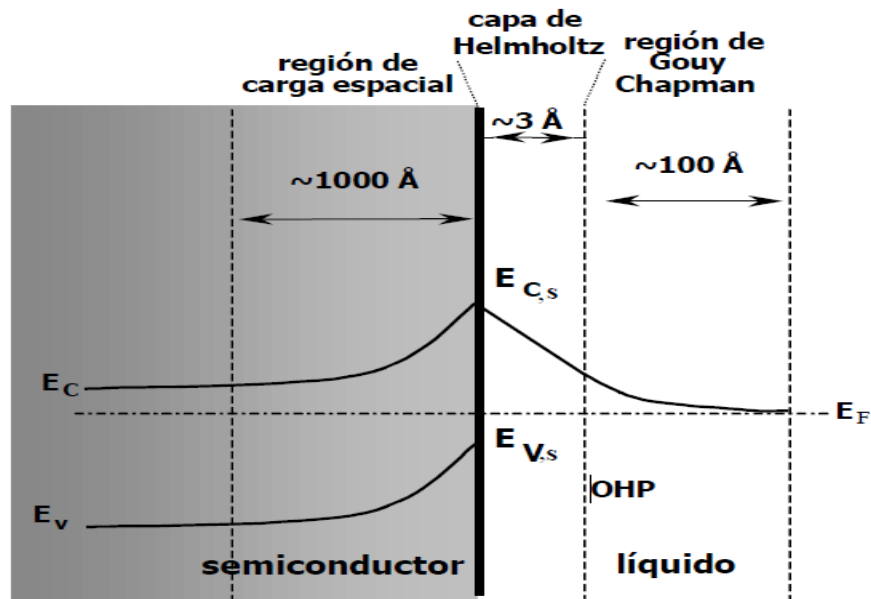


Figura 12: Interfaz semiconductor electrolito.

En el semiconductor la carga se distribuye en la denominada capa de carga espacial. Recordemos que la interfaz del semiconductor – líquido se divide en tres zonas: la región de carga espacial en el semiconductor, la región de Hemholtz entre el sólido y el plano externo de Hemholtz (OHP, la mínima distancia de acercamiento de iones adsorbidos a la superficie), y la región de Gouy Chapman en la solución, Figura 12. La región de carga espacial se extiende dentro del semiconductor y su extensión dependerá tanto de la acoplamiento redox en la solución como del grado de dopaje y de otros parámetros del material. La región de Hemholtz depende principalmente de la composición de la solución, mientras que la extensión de la región de Gouy Chapman (o capa difusa) depende de la concentración del electrolito [41].

4.3.3. Nivel de fermi entre el sólido y la solución

Cuando se conecta un semiconductor con una solución, los niveles de Fermi de las dos fases se igualan en algún punto, esto debido a la transferencia de carga (en la dirección adecuada). Cuando el semiconductor se pone en contacto con

una solución acuosa, dentro de la interfaz, la transferencia de cargas genera cargas netas en las dos partes, en el semiconductor y en la solución. Ahí, es donde existen fenómenos adicionales que en cierto modo, fijan el potencial en la superficie del sólido.

Si la transferencia de carga hacia la solución produce un déficit de electrones en las cercanías de la superficie, el nivel de Fermi del sólido baja hasta igualarse con el de la solución [42]. En cambio, el nivel de Fermi de la solución permanece prácticamente constante, porque la densidad de estados ocupados es suficientemente grande (en este sentido, el comportamiento de la interfaz semiconductor-líquido es análoga al de la unión semiconductor-metal), Figura 12.

4.3.4. Band gap de algunos semiconductores útiles en fotocatalisis

La Tabla 6 muestra el Band gap de compuestos del tipo MX_n , donde M es un metal en estado de oxidación positivo y X es un calcógeno (elemento del grupo 16 de la Tabla Periódica), en estado de oxidación -2 . Estos son algunos de los semiconductores más importantes para su uso en fotocatalisis. Es importante señalar que muchos semiconductores utilizados para procesos fotocatalítico no están incluidos en la Tabla 6; esto debido a que tienen valores demasiado pequeños de ancho de banda prohibida, es decir, tienen un E_g que requiere radiación infrarroja para excitarse; y además en presencia de agua o en soluciones acuosas son muy inestables. Los sulfuros y seleniuros son altamente sensibles a la oxidación, ya sea por acción de oxidantes disueltos, o inclusive por la acción oxidante del propio solvente, especialmente en medio ácido. Recordemos que nos interesan procesos catalíticos para su uso en tratamiento de agua contaminada, es decir, estos catalizadores serian empleados en medios acuosos. Finalmente, los óxidos metálicos son termodinámicamente más estables frente a la oxidación [43].

Tabla 6: Ancho de banda de algunos semiconductores importantes en fotocatalisis.

Semiconductor	TiO ₂ rutilo	TiO ₂ anatasa	ZnO	Fe ₂ O ₃	ZnS	CdS	ZnSe	SrAl ₂ O ₄
Eg [eV]	3.03	3.2	3.35	2.2	3.68	2.43	2.58	3.0

4.3.5. Consideraciones para la elección de un material base para fotocatalisis en medios acuosos.

La aplicación fotocatalítica en medios acuosos, requiere de varias consideraciones al momento de la elección de un material base, dichas consideraciones son las siguientes:

- El potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica.
- Activación con radiación dentro del intervalo UV-Vis para aprovechar la radiación solar.
- Resistencia a la fotocorrosión.
- Baja toxicidad.
- Catálisis de la reacción de reducción de oxígeno.
- Estabilidad química en medios acuosos.

CAPÍTULO 5: FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido, el cual generalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial, entre el sólido excitado y la solución, es donde tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas, los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso de reducción $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$. Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V) [44]. Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

Por las razones y puntos antes mencionados, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, una ventaja de la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos mencionados anteriormente, es que se trata de un proceso no selectivo que puede emplearse para tratar, inclusive, mezclas complejas de contaminantes [45]. Además, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le da un importante y significativo valor medioambiental [46 – 47]; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976 [48].

Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferentes. En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, sólo unos pocos grupos científicos trabajan en el tema; no se vislumbraba todavía una aplicación concreta. La segunda etapa, de mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, coincide con una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua [49 – 50]. El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. En esta situación, a finales de los 80, como resultados de extrapolaciones muy optimistas de los resultados obtenidos hasta entonces, llegó a considerarse al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos. La tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Se registra una profusión de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global. Se obtuvieron resultados alentadores al estudiar sistemas casi reales, simultáneamente con otros resultados negativos o dudosos, y se genera así mucha confusión en la percepción del público no científico. La cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocatalisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente,

puede resultar viable y competitiva.

En años recientes, el estudio sobre la posible eliminación de contaminantes en agua utilizando materiales semiconductores y procesos fotocatalíticos ha experimentado un crecimiento constante debido a básicamente dos cosas: el gran potencial de dichos procesos a un bajo costo, y su posible impacto ambiental.

El uso de los materiales antes mencionados, para la eliminación de colorantes y reducción de metales pesados en efluentes de tenería, es una propuesta limpia y renovable. Siendo así, en los últimos años, se han desarrollado más de 140 materiales diferentes, entre todos ellos óxidos metálicos, perovskitas y oxinitrilos, solo por mencionar algunos. Sin embargo, la eficiencia de estos aún se encuentra sin aclarar por completo, ya que en muchos aspectos, quedan aún mecanismos que no están identificados por completo, como la transferencia de cargas entre los semiconductores, la dependencia entre la macroestructura y sus características electrónicas en la fase, etc. Por ello existe una gran área de oportunidad para desarrollar materiales semiconductores modificados para su posible aplicación en fotocátalisis bajo radiación solar [51 – 52].

Algunos de los materiales que han tenido mayor relevancia en el proceso fotocatalítico son los aluminatos, la utilización de estos ha sido amplia, desde la fotocátalisis hasta sensores. Como ya lo mencionamos antes, existen muchos reportes de este tipo de materiales para diferentes aplicaciones. En 2007 Zhang y colaboradores, sintetizaron $BaAl_2O_4$ y $SrAl_2O_4$, con pos-tratamiento térmico en atmósfera reductora de hidrógeno, con la finalidad de incrementar su capacidad de fotoabsorción mediante la introducción de defectos superficiales en el material. Realizaron pruebas antes y después de aplicar el tratamiento térmico a los materiales; y reportaron que los materiales expuestos al tratamiento reductor incrementan en un 90% su capacidad de absorción en el intervalo de 200 a 2500 nm. Este resultado lo asocian con las vacancias de O_2 generadas mediante el

tratamiento reductor [53].

Asimismo, Zakharchuk y colaboradores, sintetizaron el SrAl_2O_4 por un método simple de combustión, en donde incluyen un tratamiento térmico a 1770°C en una atmosfera de aire, llegaron a la conclusión de que se comporta como un semiconductor mixto, que presenta un incremento en contribuciones electrónicas tipo n y p, dependiendo de las condiciones reductoras y oxidantes durante el tratamiento térmico, respectivamente [54].

5.1. Control del proceso

En la primera sección, se discutieron los aspectos básicos y fundamentales del proceso. De allí surge con claridad que, para llegar a la completa mineralización de un determinado contaminante, pueden aparecer y desaparecer previamente toda una serie de compuestos intermedios de la reacción. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen, hasta la completa desaparición de todos los compuestos no deseables, aún en el caso de tener inicialmente un único contaminante. Un ejemplo de este proceso es el que aparece representado en la Figura 13, donde se presenta la degradación del colorante azul de metileno bajo irradiación con luz solar, de la cual fueron medidos los espectros de absorción de la solución bajo irradiación cada 10 minutos de exposición. Dicho esto, la Figura 13 muestra cualitativamente la degradación del colorante con respecto al tiempo de exposición a la irradiación solar, se observa cómo se pierde la coloración, en donde se presume que al perderse la coloración, es decir, teniendo una solución transparente el colorante se ha degradado en su totalidad.

El espectro de absorción de la Figura 13, permite identificar cualitativa y cuantitativamente las especies y sus concentraciones, que subsisten en la

solución conforme transcurre el tiempo, presumiendo que cuando ya no existen picos de absorción se debe a que las especies orgánicas que generaban dichos picos, han sido completamente destruidas.

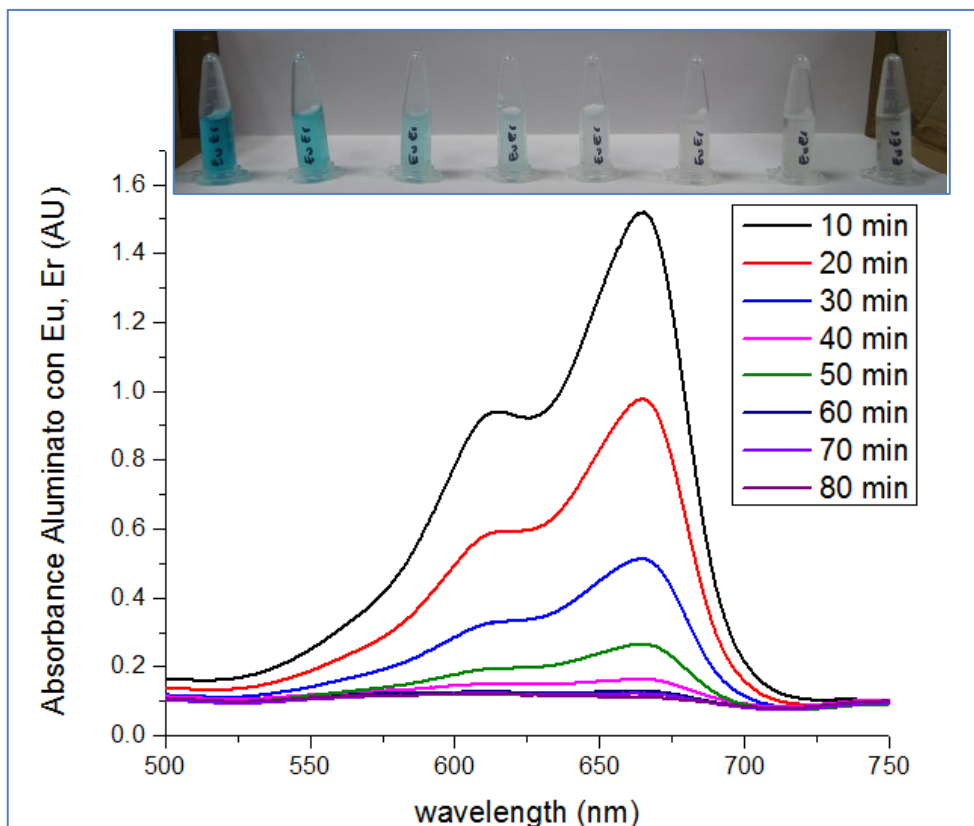


Figura 13: a) Determinación cualitativa de la remoción del color con $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ln}_x$. b) Espectros de absorción durante la degradación de metileno utilizando $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ln}_x$ y luz solar, espectros tomados a diferentes tiempos.

Otro ejemplo con relación a lo antes mencionado, se muestra en la Figura 14, en donde bajo diferentes fuentes de irradiación y en presencia de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ln}_x$ como fotocatalizador en suspensión, la foto-descomposición del colorante azul de

metileno, la cual es medida utilizando los espectros de absorción de cada una de las muestras

Las diferencias son significativas, puesto que en los dos experimentos se utilizaron diferentes tipos de irradiación, en el primer caso (Figura 14a) se utilizó radiación solar, con un tiempo de exposición de 80 minutos, tomando muestras con intervalos de tiempo de 10 minutos cada una. A diferencia del segundo caso (Figura 14b) en donde la irradiación fue solamente luz ultravioleta ($\lambda = 354 \text{ nm}$) con un tiempo de exposición de 300 minutos tomando muestras con intervalos de tiempo de 30 minutos cada una. Se puede observar cualitativa y cuantitativamente la destrucción total y en un tiempo más corto del colorante utilizando una intensidad mayor, es decir, luz solar. Esto es debido a una cantidad mayor de fotones absorbidos por el fotocatalizador, los cuales son aprovechados en el proceso y mejora la velocidad de degradación del colorante.

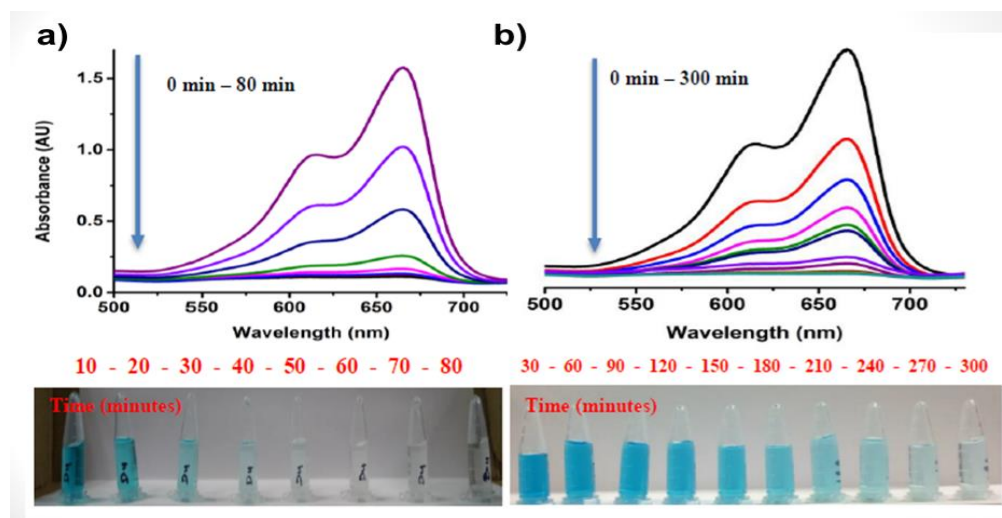


Figura 14: Degradación de 175 mg/L de azul de metileno bajo irradiación solar (a) y degradación de 175 mg/L de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta (b).

En definitiva, en las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la mera desaparición de los contaminantes; es imprescindible también

la conversión de, si no es todo, al menos una parte del carbono inorgánico a carbono orgánico, en forma de CO_2 . El final del proceso debe ser la mineralización completa, con el fin de asegurar que cualquier contaminante y cualquier producto intermedio sean eliminados por completo. Puede considerarse aceptable la degradación parcial del contaminante si al final de cuentas el producto final es inocuo. Es por esto, que para un adecuado seguimiento del proceso fotocatalítico se utiliza una amplia variedad de mediciones químicas; algunas las más importantes se describen brevemente a continuación.

Demanda Química de Oxígeno (DQO). Es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Su determinación se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

Determinación de productos inorgánicos. El seguimiento del proceso de fotocátalisis también puede realizarse indirectamente, midiendo el pH, o las concentraciones de iones inorgánicos como cloruro, nitrato, nitrito, fosfato, amonio y sulfato, entre otros, que resultan de la eliminación u oxidación de los heteroátomos presentes en la estructura química de los contaminantes degradados como resultado del proceso oxidativo. En muchos casos, la determinación de la variación de la concentración de los iones respecto a tiempo es una manera simple y barata de llevar a cabo el control del proceso. Existen varias metodologías para estas determinaciones, que van desde métodos rápidos y precisos que requieren instrumentación importante, hasta simples valoraciones volumétricas.

Características del catalizador. En secciones anteriores, se discutieron las

características más importantes para un fotocatalizador, en general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, y de ser posible una forma esférica de las partículas. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. El aluminato de estroncio parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoabsorción y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica ha sido dopado con diversos iones lantánidos, intentado sensibilizarle a longitudes de onda mayores (luz visible). Intentos similares para extender la sensibilidad en el visible se han intentado con para el dióxido de titanio.

Intensidad de la radiación. La Figura 15 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares [55] aun cuando aumente la intensidad de la radiación [56 – 57].

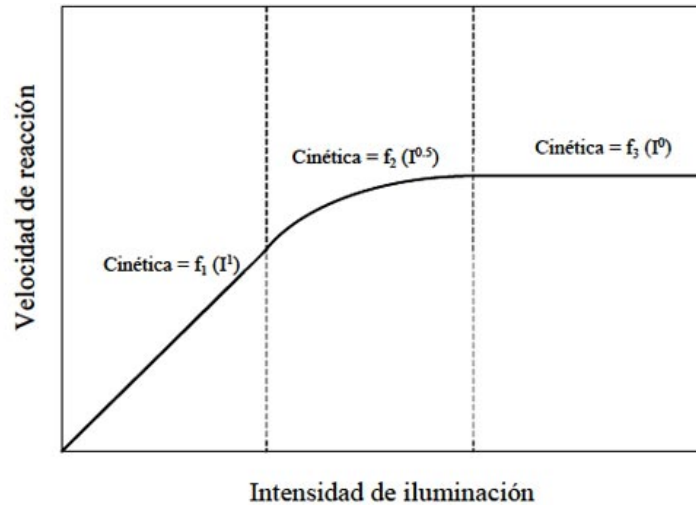


Figura 15: Cinética del proceso

5.2. Aplicaciones potenciales en fotocatalisis

En esta sección centraremos nuestra en las potenciales aplicaciones de las tecnologías que aprovechan la luz del sol para poder remediar las aguas residuales, que contienen contaminantes que no son biodegradables, y que pensar en un tratamiento biológico resulta imposible.

Cuando se utiliza radiación solar, solo se podrán tratar aquellos residuos que se adapten a un modo de recirculación con cargas discontinuas, lo que significa que el tratamiento debe ser independiente del proceso de generación de agua residual. Dentro de este marco, la experiencia acumulada en los últimos años [58] muestra que el proceso de fotocatalisis puede ser aplicado, entre otros, al tratamiento de los siguientes contaminantes en agua.

- Fenoles.
- Productos farmacéuticos.
- Compuestos orgánicos.
- Eliminación de iones metálicos.

En este trabajo nos enfocamos en el último caso de agentes contaminantes. Si bien hasta ahora nos hemos centrado en la oxidación de materia orgánica, la fotocátalisis también es una forma de acelerar una reacción de óxido – reducción de un material inorgánico. Es posible reducir los iones metálicos tóxicos, en algunos casos reduciéndolos tanto como sea posible, hacia el estado metálico, lo cual facilita en gran medida su extracción del medio acuoso. Es más, es posible acoplar simultáneamente la reducción de iones metálicos con la oxidación de contaminantes orgánicos, para la remoción simultánea de ambos. En otras palabras, mientras más alta sea la concentración de los compuestos orgánicos será más rápida también la velocidad de reducción de metales y por otro lado, una alta concentración de metales, hará más rápida la oxidación de materia orgánica [59].

La remoción fotocatalítica de los metales depende mucho del potencial de reducción para cada uno de los metales. El requisito de factibilidad está también vinculado con un aumento de la insolubilidad al reducirse; de manera que no es realmente imprescindible llegar al estado metálico.

Por ejemplo, la aplicación que es objeto de estudio de este trabajo es la reducción de Cr (VI) a Cr (III). El potencial para la reducción fotocatalítica del cromo es muy sensible al pH, el proceso es más eficiente por debajo de un pH 2. En estas condiciones se forma Cr^{+3} , que al oxidarse e hidratarse es soluble en agua. Además es necesario neutralizar parcialmente la acidez, hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 5$, para precipitar el óxido de cromo (III) hidratado, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

La velocidad de reducción de Cr (VI) juega un papel muy importante, debido a que es muy sensible a la naturaleza del reductor orgánico que se oxida simultáneamente. Obviamente mientras sea más fácil oxidar el compuesto orgánico, la velocidad de reducción será mayor, pero depende totalmente de la calidad del agua a tratar; así pueden presentar velocidades muy diferentes dependiendo en gran medida de la composición química de la solución, es decir,

de la naturaleza de los contaminantes.

El Aluminato de Estroncio Cristalino es un material que recientemente ha sido utilizado para degradar contaminantes orgánicos en agua mediante irradiación luminosa. Este cerámico puede presentarse en diversos polimorfos, cada uno de ellos con estructuras cristalinas y electrónicas claramente distinguibles. Las estructuras cristalinas más comunes, y estables, de esos aluminatos de estroncio son la fase monoclinica (SrAl_2O_4) y la fase ortorrómbica ($\text{Sr}_4\text{Al}_7\text{O}_{25}$). La primera parece ser la más activa desde el punto de vista fotocatalítico, y han sido sin duda la más estudiada [60].

5.3. Fotocatálisis solar

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea es la posibilidad de aprovechar la radiación solar. Sin embargo, a diferencia de la luz artificial, la intensidad de la radiación solar no es constante ya que se ve afectada por factores meteorológicos, varía diariamente y estacionalmente, y depende de la localización geográfica. Por otro lado como ya se ha mencionado, mediante técnicas de fotocatalisis heterogénea se puede tratar un elevado número de compuestos orgánicos no biodegradables que aparecen presentes en aguas residuales. El proceso es capaz, en la gran mayoría de casos, de conseguir una mineralización completa del carbono orgánico existente en el medio: Más aun, en muchas aplicaciones comerciales no será necesario alcanzar el 100% de mineralización, ya que mucho antes se habrá alcanzado siempre un nivel suficiente de bio-asimilación, o niveles aceptables de bio-toxicidad por metales, lo que va a permitir transferir el agua al proceso de tratamiento principal. Un buen indicador del momento adecuado para transferir las aguas de un proceso a otro es la toxicidad residual del efluente durante el proceso de mineralización.

CAPÍTULO 6: CARACTERIZACION DE LOS FOTOCATALIZADORES Y DEL EFLUENTE A TRATAR.

En trabajos anteriores se ha demostrado que materiales basados en aluminatos de estroncio degradan totalmente el azul de metileno en solución acuosa y además de esto es fácil de separar del agua por métodos físicos simples [32, 34]. La matriz como tal del aluminato de estroncio es aislante, con un band gap de (5.2 eV). Cuando están dopados con tierras raras (TR) como Eu, o Dy, se forman defectos estructurales que son beneficiosos para las propiedades fotocatalíticas, ya que estos ayudan para aumentar el tiempo de recombinación del par electrón-hueco [61]. Aunque las propiedades fotocatalíticas del $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Er^{3+} , Dy^{3+} han sido estudiadas, este material aun contiene tierras raras, las cuales son normalmente caras. Sin embargo, materiales como BaZrO_3 son aún más costosos y tóxicos para ciertas especies de algas y peces. En el caso del conocido TiO_2 ha demostrado la posibilidad de mejorar su absorción en la región del espectro visible [62]. Esto aunado con la ventaja de ser un material de bajo costo, aun en cantidades industriales, incrementa el potencial del TiO_2 para ser empleado en plantas de tratamiento de aguas residuales en escalas mayores [63].

La contaminación del agua debido al uso de tintes y cromo como impermeabilizante de las pieles es una problemática actual. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que los compuestos de cromo (VI) son carcinogénicos en seres humanos. El undécimo Informe sobre Sustancias Carcinogénicas del Programa Nacional de Toxicología clasifica a los compuestos de cromo (VI) como sustancias reconocidas como carcinogénicas en seres humanos. En machos de animales expuestos al cromo (VI) también se han observado daño de los espermatozoides y del sistema reproductivo. Por lo tanto el desarrollo de nuevos fotocatalizadores para eliminar los contaminantes antes mencionados es crucial. En este trabajo se estudió la

actividad fotocatalítica de los aluminatos de estroncio dopado con TR y del dióxido de titanio, utilizando efluentes sintéticos con concentraciones de Cr (VI) conocidas.

6.1. Técnicas de caracterización para los fotocatalizadores

A continuación se presentan las técnicas de caracterización más comúnmente utilizadas que permiten estudiar las propiedades ópticas, de estructura y morfológicas de los fotocatalizadores producidos.

6.1.1. Difracción de rayos x

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de las ondas cuando se interaccionan con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras, hasta las ondas electromagnéticas, como la luz y por supuesto también los rayos X. Estos patrones de difracción pueden variar dependiendo del estado en que se encuentre la materia que se analiza, véase la Figura 16.

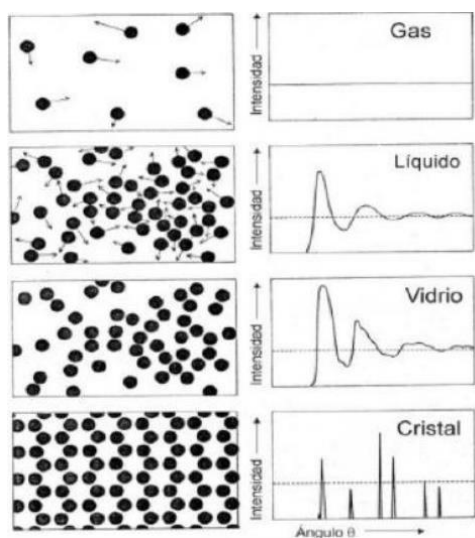


Figura 16: Patrón de difracción según el orden de la materia

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en

los materiales cristalinos, por lo que esta técnica es utilizada como un método para explorar la naturaleza de ordenamiento interatómico de los cristales. La difracción de Rayos X es comúnmente utilizada para identificar compuestos o fases de materiales cristalinos. Tal es el caso de los aluminatos dopados y sin dopar, así como del TiO_2 producidos en este trabajo. En esta técnica, un haz de rayos-X se hace incidir sobre la muestra en polvo, de tal manera que los cristales que conforman la muestra interaccionan con el haz, el cual es difractado de acuerdo al arreglo atómico de la estructura de los cristales. El haz difractado es registrado por medio de un detector de rayos-X. La difracción registrada de estos rayos-X corresponde a los planos cristalinos de la estructura de los cristales que constituyen el polvo. Estos planos de los materiales cristalinos difractan en primer orden los rayos-X de acuerdo a la ley de Bragg; $\lambda = 2d \sin(\theta)$ donde λ es la longitud de onda de los rayos-X; d es la distancia interplanar, y θ es el ángulo donde ocurre la interferencia constructiva de los haces difractados.

El arreglo experimental comúnmente empleado en esta técnica es el de Bragg-Brentano, donde el haz incide a un ángulo θ respecto a la dirección del plano normal a la muestra y el detector se localiza en un ángulo 2θ respecto al plano en cuestión, véase Figura 17.

La fase cristalina de todos los polvos fotocatalizadores generados en este trabajo se analizó mediante difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro D2 PHASER con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$).

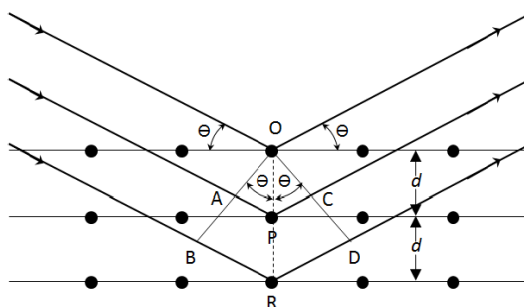


Figura 17: Interacción de rayos X con un grupo de átomos ordenados

6.1.2. Espectroscopía de energía dispersa (EDS)

Los polvos de los materiales nanoestructurados generados en este trabajo fueron estudiados mediante un detector de EDS, Oxford Instruments X – Max 80 mediante el software AZtec, acoplado en un microscopio electrónico de barrido Jeol, JSM – 7800F, utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV. Este sistema EDS básicamente es un detector de rayos-X. Este detector captura los rayos X que se producen en la muestra bajo observación, cuando se hace incidir un haz de electrones de alta energía (>10 keV). El haz de electrones es el haz del microscopio electrónico de barrido (SEM) que se usa para observar la muestra. Los electrones incidentes en la muestra excitan los átomos de la muestra y generan la emisión de rayos-X, con una longitud de onda (λ) característica de los elementos presentes en la muestra. Estos rayos X con características de los niveles energéticos de los átomos; así es posible identificar los elementos que constituyen la muestra. Además, si se cuenta con perfiles estándares de concentración, es posible también determinar la estequiometría del material analizado. La precisión de este sistema es del orden de $\pm 5\%$, de tal manera que los resultados obtenidos son cualitativos y semi-cuantitativos.

6.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

SEM (por sus siglas en inglés *Scanning electron microscopy*) es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características morfológicas y microestructurales de objetos sólidos. Estas técnicas, inclusive permiten observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales biológicos. Otra característica importante del SEM es que podemos observar muestras en tres dimensiones [64].

El poder de resolución en el microscopio electrónico de barrido (SEM) depende de varios factores, tales como la dimensión del haz de electrones, la difusión del mismo en la muestra antes de la emisión de los electrones secundarios, y la corriente estabilizada de la lente. La disminución del haz puede realizarse de

diversas formas. Se pueden ampliar filamentos apuntados o usando elevado potencial de kV. Por ejemplo a una potencia de 1 kV, la resolución es 140 nm, mientras que a 30 kV, la resolución les 20 nm (200 A). Se puede prevenir la difusión del haz de electrones en la muestra, aumentando la potencia de la corriente. Finalmente, la alimentación de corriente debe ser muy estable, del orden de 1 parte en 100.000, para conseguir alta resolución [65].

La morfología y el tamaño de grano de todos los materiales producidos en este trabajo fueron analizados haciendo uso de microscopia electrónica de barrido en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7800F usando 200 kV de voltaje de aceleración.

6.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

La espectroscopia de reflectancia difusa estudia la radiación reflejada en una muestra opaca, la cual puede ser especular o difusa. La reflectancia especular viene descrita en las leyes de Fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores bajos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda. La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones a partir de la superficie bajo estudio como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión; predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son regularmente absorbentes a la longitud de onda incidente, y cuando la penetración de la radiación es generada en relación a la longitud de onda.

La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s .

Para estudiar la absorción óptica de los catalizadores, los espectros de absorción de los materiales sintetizados se obtuvieron utilizando el espectrómetro CARY 5000i de Agilent, con una esfera integradora de 2", en el modo de reflectancia difusa, en un rango de longitudes de onda de 250 a 1800 nm.

6.1.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) se registraron con un espectrofluorómetro ACTON Spectrapro 2300i acoplado a una lámpara de xenón de 150 W como fuente de excitación. Y un fotomultiplicador acoplado a un monocromador como sistema de detección de la emisión proveniente de las muestras. . El fotomultiplicador se hizo funcionar a un voltaje de 700 V para todas las muestras. El sistema se controla mediante una PC con el software Spectrasuite de Acton Research. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

6.2. Caracterización de un efluente de tenería

El curtido es el proceso mediante el cual las pieles de los animales (bovinos, ovinos y porcinos) se transforman en cuero mediante sales de Cr^{+3} . Dicho proceso convierte a la piel en un material estable, impidiendo su degradación. El cromo que no es absorbido por el cuero, se recicla para su reutilización.

Una vez secos los cueros se someten a diversos procesos de ablandamiento quedando listos para su terminación o acabado final. Allí, se les aplican diversos productos que en combinación con procesos mecánicos, hacen que el cuero sea más durable y resistente, ya que este es la materia prima para la fabricación y manufactura de productos tales como prendas de vestir y sobre todo calzado.

Una de las principales preocupaciones relacionadas con su procesamiento es el uso de técnicas de producción que disminuyan la contaminación residual, sea sólida o líquida. En el proceso solo una parte es transformada en cuero, el resto

es eliminado bajo forma de desecho sólido o como parte del efluente en solución posterior al curtido [66].

La dificultad que presenta el uso de sales de Cr en el curtido es la cantidad de curtiembre que no se fija y de desecha, y que además permanece en los reflujos y los lodos de depuración de la misma planta industrial, lo cual impide la utilización de los materiales residuales, principalmente de este metal. La magnitud de este residual dependerá de la eficiencia del proceso particular del curtido y es determinada por algunas variables: la oferta del metal, el tiempo de operación, la temperatura y el pH del baño de curtido.

En estos efluentes, el Cr puede encontrarse como hexavalente Cr^{6+} (en forma de ion cromato CrO_4^{2-} o del ion dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; o como trivalente Cr^{3+} ; este último es más estable y 1.000 veces menos tóxico que el Cr^{6+}). En la mayoría de casos, el nivel de Cr total que se encuentra en los cuerpos de agua es bajo (10 $\mu\text{g/L}$). Dado que en el rango de pH en los que se encuentra el agua, el Cr^{3+} se encuentra en la forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que es insoluble. Por otro lado, el Cr^{6+} es soluble predominando en la forma de CrO_4^{2-} , y a pH ácidos solo existe el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Sin embargo, cuando se vierten en los ríos estos efluentes, la contaminación puede alcanzar concentraciones superiores a los 25 $\mu\text{g/L}$.

La industria tiene un enorme impacto, dadas las características de los efluentes que elimina; ello determinó que se hicieran esfuerzos para el desarrollo en el área de los insumos químicos, para responder con productos menos agresivos.

Este enfoque implica modificar el concepto de utilización y preservación de los recursos naturales, corregir acciones de gestión productiva con escaso o ningún control, fomento en la inversión y reconversión tecnológica mediante beneficios tributarios, basados en el decreto 1594 de 1984, que establece como límite máximo permisible 0.5 mg/L de Cr^{6+} para vertimiento [67].

Los efluentes de curtiembres descargados a una red de alcantarillado provocan incrustaciones de carbonato de calcio y gran deposición de sólidos en las

tuberías, y esto solo por mencionar algunos problemas. Sin embargo, la presencia de sulfuros y sulfatos también acelera el deterioro de materiales de concreto o cemento. LO que finalmente permite la filtración de los contaminantes de Cromo al subsuelo y posiblemente hasta los depósitos subterráneos de agua.

En esta parte, Si la carga contaminante presenta sustancias tóxicas y es descargada a una planta de tratamiento, puede interferir con el proceso biológico de la planta. En lugares donde no existen plantas de tratamiento, estos contaminantes afectan la calidad del cuerpo de agua receptor y causan su deterioro.

El curtido al cromo, en León, Guanajuato, México, es el método más utilizado, alrededor del 80% de las industrias curtidoras lo usan y solo 20% emplea taninos vegetales. El agua residual de baños de curtido al cromo generalmente no se recupera, éste efluente presenta alta concentración de cromo (3 y hasta 10 g/L) así como componentes desengrasantes, aminas, cloruros, sulfuros y sodio, condición que identifica a un efluente altamente contaminante.

En la región entre los municipios de León y San Francisco del Rincón, Guanajuato - México [68], se localiza la mayor cantidad de industrias curtidoras (650). En la mayoría de curtidurías se requieren alternativas para tratar y recuperar los efluentes residuales de proceso.

En la caracterización de un efluente residual influye un gran número de factores, entre los más importantes que podemos mencionar, están:

6.2.1. DQO. NMX-AA-030/1-SCFI-2012

Son los parámetros utilizados para medir la materia orgánica presente en el efluente. La demanda química de oxígeno (DQO) del agua, medida a través del método del dicromato, puede ser considerada como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno, por ejemplo: la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de constituyentes orgánicos a productos inorgánicos finales. El grado en el cual los resultados de prueba se aproximan al valor teórico

depende principalmente de qué tan completa es la oxidación.

Un gran número de compuestos orgánicos se oxidan en una proporción de 90 % a 100 %. Para aguas en las que estos compuestos predominan, tales como las descargas municipales, el valor de DQO es una medida realista de la demanda de oxígeno teórica. Para otro tipo de aguas, que contienen grandes cantidades de ciertas sustancias difíciles de oxidar, bajo las condiciones de prueba, el valor de DQO es una medida pobre de la demanda de oxígeno teórica. Éste puede ser el caso de algunas descargas industriales.

6.2.2. El pH

Es un parámetro de importancia que indica la intensidad de la acidez o alcalinidad del efluente. Generalmente los efluentes de las curtiembres presentan variaciones entre 2,5 y 12,0. Las variaciones de pH afectan considerablemente la vida acuática de las corrientes receptoras.

6.2.3. Cromo hexavalente. NMX-AA-044-SCFI-2014

Las sales de cromo hexavalente Cr^{+6} se utilizan ampliamente en procesos industriales del acero, pinturas, colorantes y cerámicas. Las sales de cromo trivalente se utilizan en la industria textil para colorantes, en la industria de la cerámica y el vidrio, en la industria curtidora y en fotografía. El cromo en sus dos estados de oxidación se utiliza en diversos procesos industriales por tanto puede estar presente en las aguas residuales de dichas empresas.

El método de detección de Cr^{6+} se basa en una reacción donde el cromo hexavalente Cr^{+6} reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido, para dar un complejo color rojo violeta, de composición desconocida, que es determinado espectrofotométricamente a 540 nm. La intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente.

6.2.4. Sólidos sedimentables. NMX-AA-034-SCFI-2015

Todas las aguas contienen sustancias disueltas en cantidades variables que dependen de su origen. El agua puede contener varios tipos de sólidos, entre

ellos, sólidos disueltos y sólidos suspendidos.

Los sólidos y sales disueltas pueden afectar adversamente la calidad de un cuerpo de agua, un efluente, o un proceso de varias formas. En plantas potabilizadoras por ejemplo, el análisis de sólidos disueltos es un importante indicador de la efectividad de procesos de tratamiento del agua.

El principio de este método se basa en la medición cuantitativa de los sólidos y sólidos disueltos, así como la cantidad de materia orgánica, contenidos en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. La cuantificación se basa en , la evaporación y calcinación de la muestra filtrada o no, en su caso, a temperaturas específicas, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el cálculo del contenido de estos.

6.3. Evaluación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se realizó bajo radiación UV (o luz solar), el fotocatalizador se suspendió en la solución de Cr (VI) y se agitó durante 15 minutos en la oscuridad para obtener una buena dispersión, después de agitar en la oscuridad las lámparas de UV, centradas en $\lambda = 254$ nm, se encendieron mientras se mantenía la agitación en el tubo de cuarzo de 20 mL en volumen. Posteriormente, se extrajeron regularmente alícuotas líquidas y se centrifugaron a 4,000 rpm para que no tuvieran partículas suspendidas en la solución. El espectro de absorbancia de cada alícuota se midió regularmente en el rango de 200 a 800 nm por medio de un espectrofotómetro Cary-60 Agilent UV-vis, con el fin de observar cómo las bandas de absorción típicas de Cr (VI) (255, 352, 440 nm) se están reduciendo conforme transcurre el tiempo bajo irradiación de la muestra. EL mismo proceso se realizó bajo irradiación Solar, en un día soleado de León, Guanajuato, a las 12:00 pm, aproximadamente.

CAPÍTULO 7: RESULTADOS Y DISCUSION

7.1. Estructura y morfología de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}(1\%),\text{Er}(1\%),\text{Dy}(2\%)$ y TiO_2

Para mejorar la actividad catalítica del aluminato de estroncio monoclinico, SrAl_2O_4 , se ha realizado sustitución de una pequeña fracción de los cationes del "óxido puro" con cationes diferentes. Esto conduce a modificaciones pequeñas en la red cristalina original, lo que a su vez genera defectos cristalinos, vacancias de electrones o de iones, los cuales a su vez generan nuevos sitios de generación de portadores y/o de atrapamiento de portadores. Esto modifica favorablemente su actividad catalítica. Los centros activos en un sistema de este tipo podrían ser cualquiera de los átomos de oxígeno cerca del dopante o el propio dopante [27]. Así, se realizaron pruebas, empleando Erblio, Europio y Disprosio como dopantes. Los reportes demuestran que es importante dar un tratamiento térmico a los materiales para que la cristalinidad alcance una fase definida y estable [43]. Por lo que se empleó un tratamiento térmico en una atmósfera de aire para obtener una fase monoclinica definida [6,23,31,42,43], y en atmósfera reductora de carbón para obtener adicionalmente la reducción del Eu^{3+} a Eu^{2+} [25,26,31].

La Figura 18 muestra los patrones de XRD de los materiales $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Er}^{3+},\text{Dy}^{3+}$, en las dos atmosferas de tratamiento térmico, así como del aluminato obtenido en el proceso de combustión y antes de los tratamientos térmicos en distintas atmosferas. Cuando se comparan con el patrón estándar de SrAl_2O_4 monoclinico (JCPDS34-0379), podemos ver que los picos de difracción en los tres casos coinciden con los del estándar de la fase monoclinica SrAl_2O_4 (JCPDS34-0379). La estructura del SrAl_2O_4 monoclinico proporciona canales fáciles para que los iones lantánidos (Eu^{2+} , Er^{3+} , y Dy^{3+}) sustituyan al Sr^{2+} en el huésped, y se obtenga una única fase cristalina al realizar el dopaje con los lantánidos. No se observa un cambio significativo en los picos de difracción para

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}(1\%),\text{Er}(1\%),\text{Dy}(2\%)$, lo que indica que la incorporación de una pequeña cantidad de iones lantánidos no presenta una influencia significativa en cuanto a la fase cristalina del huésped. Esto puede deberse similitud de radio iónico entre lantánidos y estroncio.

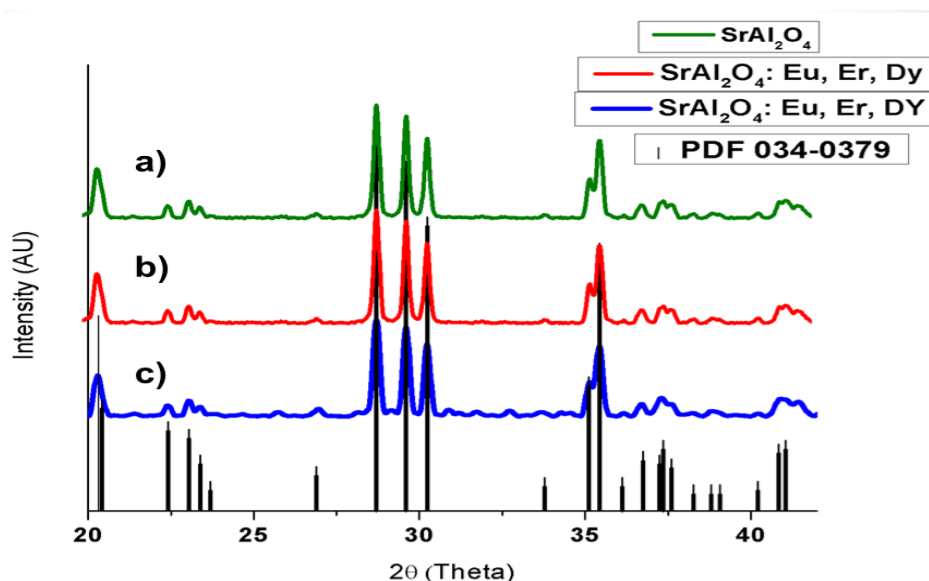


Figura 18: Patrón de difracción de rayos x del aluminato de estroncio puro y dopado con iones lantánidos calcinado en atmosfera de aire. a) aluminato puro después de la síntesis por combustión y después del tratamiento térmico. b) aluminato dopado después de la síntesis por combustión y del tratamiento térmico, y c) aluminato dopado después de la síntesis de combustión y del tratamiento térmico. Las líneas verticales en color negro corresponden a la referencia de la fase monoclinica de SrAl_2O_4 (JCPDS. 34-0379).

En cuanto al dióxido de titanio, sintetizado en este trabajo, este presentó una mezcla de fases, siendo la fase dominante la fase rutilo, véase Figura 19.

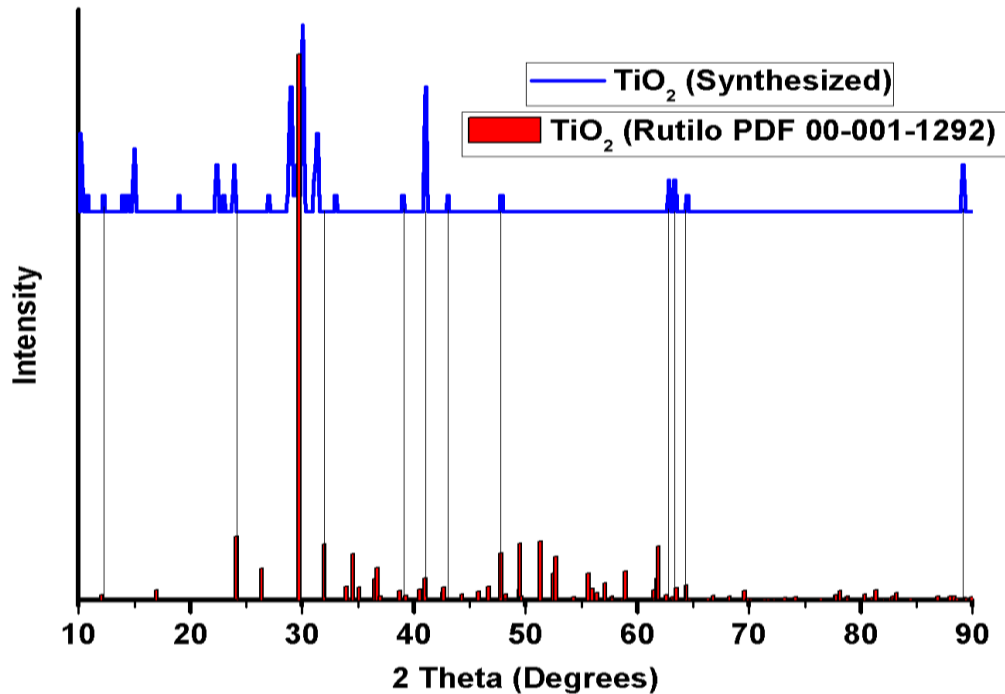


Figura 19: Patrón de difracción de rayos x del dióxido de titanio. Las líneas rojas corresponden a la fase cristalina rutilo encontrado en la base de datos PDF 00-001-1292 y las líneas azules corresponden al TiO₂ sintetizado.

La morfología de los polvos de SrAl₂O₄ puros y dopados con Eu y Er, así como con dopados con Eu, Er, Dy, antes y después del tratamiento térmico en aire, se ilustran en las micrográficas de SEM de las Figuras 20 a 25. Estas micrográficas SEM muestran morfologías típicas de la síntesis por el método de combustión y su posterior tratamiento térmico a altas temperaturas [7, 8]. Todas las muestras presentan granos irregulares y de diferentes tamaños después del tratamiento térmico en el aire, donde podemos ver escamas micro y nanoestructuradas irregulares de diferentes tamaños alrededor de 29.4 +/- 8.3 μm. Los copos muestran grietas, vacíos y poros formados por la liberación de gases durante la reacción de combustión.

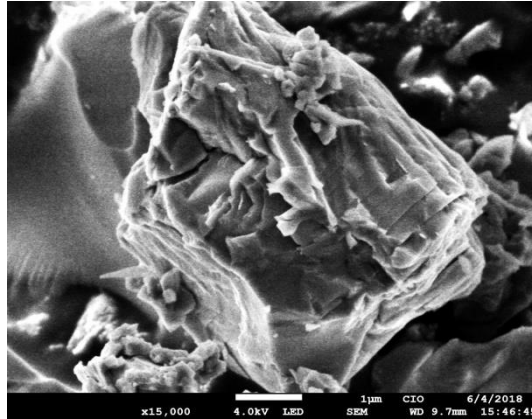


Figura 20: Micrografía SEM de SrAl₂O₄, antes del tratamiento térmico 1 μm

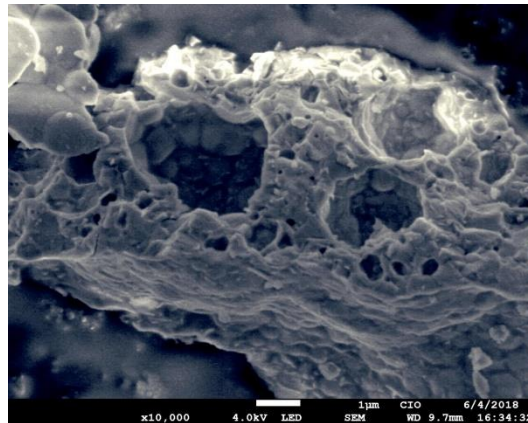


Figura 21: Micrografía SEM de SrAl₂O₄ después del tratamiento térmico 1 μm

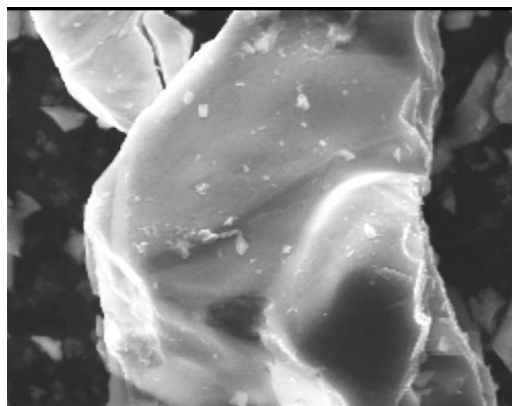


Figura 22: Micrografías SEM de SrAl₂O₄: Eu (1%), Er (1%), antes del tratamiento térmico. La escala de las micrografías es de 1 μm

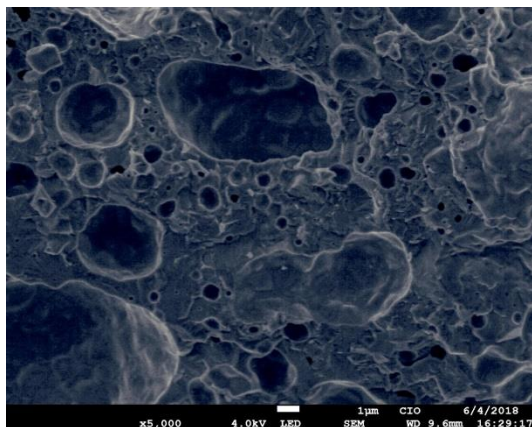


Figura 23: Micrografías SEM de SrAl₂O₄: Eu (1%), Er (1%) después del tratamiento térmico. La escala de las micrografías es de 1 μm

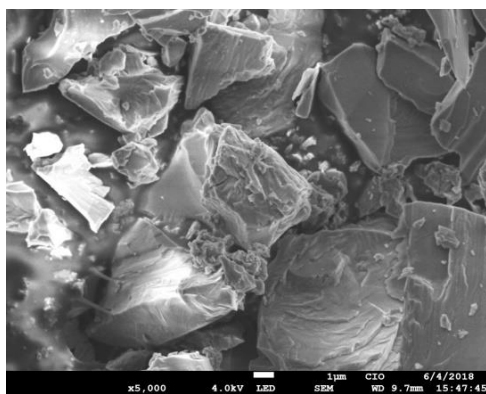


Figura 24: Micrografía SEM de SrAl₂O₄: Eu (1%), Er (1%), Dy (2%), antes del tratamiento térmico. La escala de las micrografías es de 1 μm

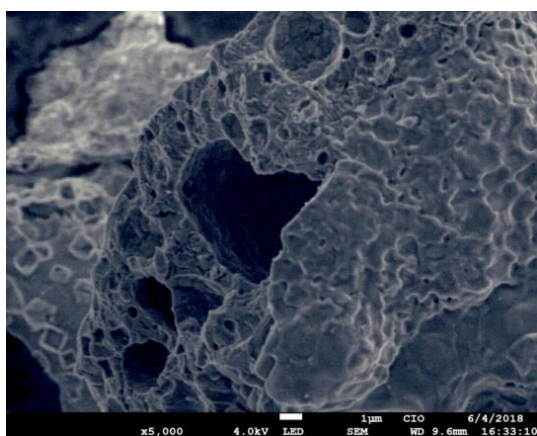


Figura 25: Micrografías SEM de SrAl₂O₄: Eu (1%), Er (1%), Dy (2%) después del tratamiento térmico. La escala de las micrografías es de 1 μm

Para la síntesis de dióxido de titanio, las micrografías muestran cuasi-esferas de tamaños en el intervalo de 0.4 – 1.5 μm (Figura 26).

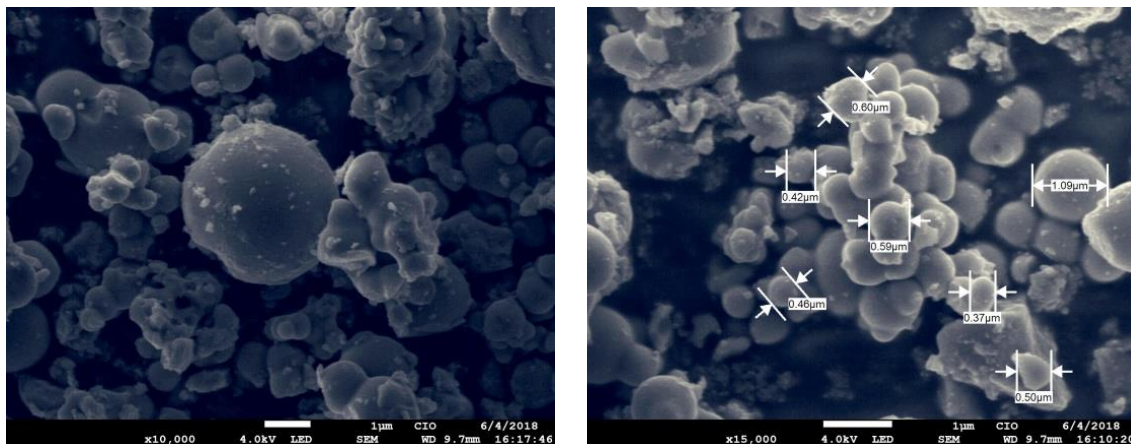


Figura 26: Micrografía SEM del dióxido de titanio. Escala de las micrografías es de 1 μm .

7.2. Análisis DRS

La Figura 27 muestra el espectro de absorción de la muestra SrAl_2O_4 no dopada así como del SrAl_2O_4 dopado con Eu y Er. La muestra no dopada exhibe una absorción débil en la región ultravioleta (ventana de absorción del europio) y no hay absorción en el espectro visible, este es un resultado esperado teniendo en cuenta que esta muestra no tiene dopantes. La muestra SrAl_2O_4 : Eu(1%),Er (1%) presentan una alta absorción en el ultravioleta-visible, así como las bandas de absorción características de las transiciones de excitación de los iones lantánidos correspondientes.

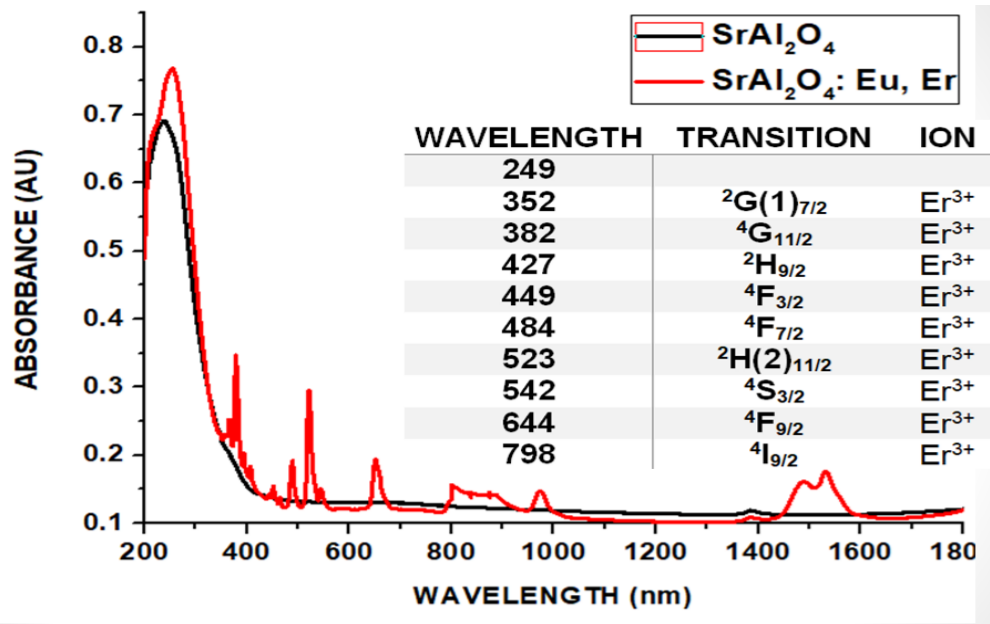


Figura 27: Espectro de absorbancia y transiciones electrónicas de $SrAl_2O_4$ y $SrAl_2O_4: Eu (1\%), Er (1\%)$

Una vez obtenidos los espectros de absorbancia, se utiliza el método de Tauc para obtener el band gap (E_g) de cada material. En las Figuras 28 y 29 se observan las gráficas de Tauc del aluminato puro y del aluminato dopado con europio y erbio.

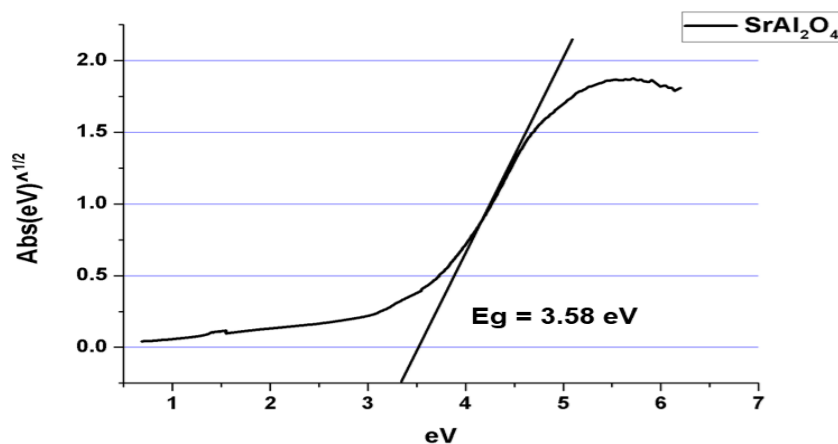


Figura 28: Determinación del ancho de banda por el método de Tauc de $SrAl_2O_4$

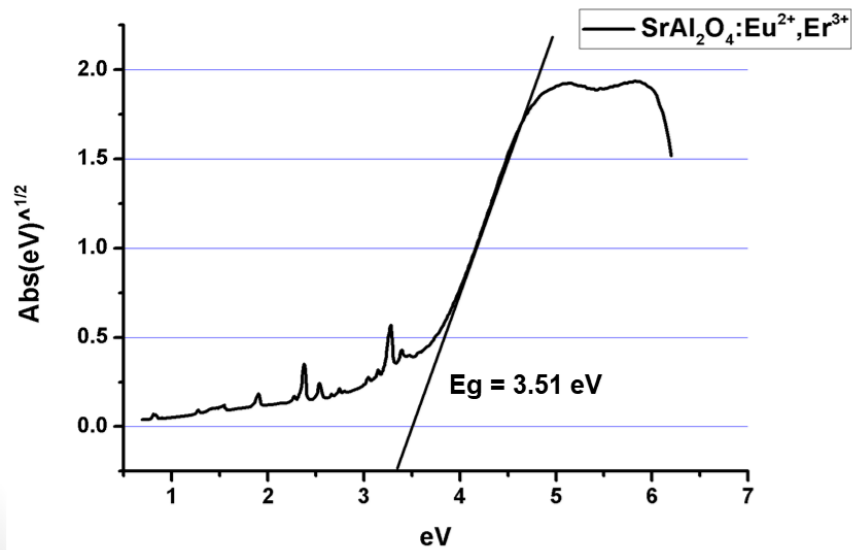


Figura 29: Determinación del ancho de banda por el método de Tauc de SrAl₂O₄: Eu (1%), Er (1%)

El material que presenta un mayor band gap es el SrAl₂O₄ sin dopantes con un Eg de 3.58 eV y el que presenta el menor band gap es el SrAl₂O₄:Eu(1%), Er(1%) con un Eg de 3.51 eV.

Para el caso de la muestra de SrAl₂O₄:Eu(1%),Er(1%),Dy(2%), con tratamiento térmico en aire, las Figuras 30 y 31 muestran el espectro de absorción y la gráfica de Tauc con la estimación del band gap, respectivamente.

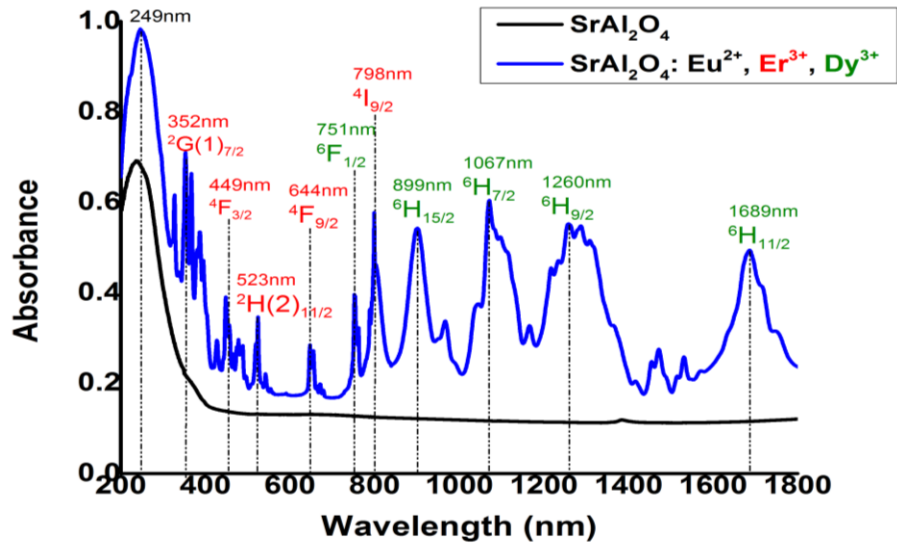


Figura 30: Espectro de absorbancia de SrAl₂O₄: Eu(1%),Er(1%),Dy(2%) con tratamiento térmico en aire

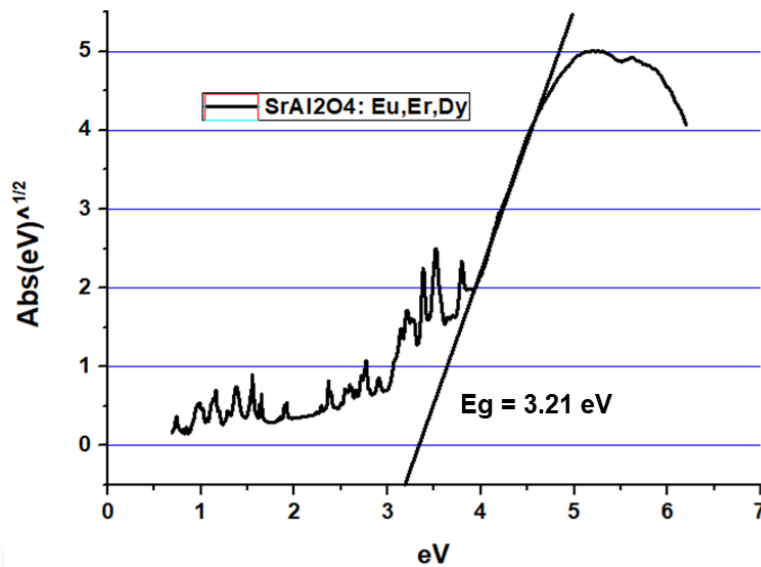


Figura 31: Determinación del ancho de banda por el método Tauc de la muestra SrAl₂O₄: Eu(1%),Er(1%),Dy(2%) con tratamiento térmico en aire

Los valores de band gap para los distintos materiales fotocatalizadores producidos, después de calcinaciones en atmosferas de aire, se resumen en la Tabla 7. De esta forma, al tener el valor del band gap y de la banda de

conducción o de valencia, se puede obtener el valor de la banda de valencia o conducción faltante, y a partir de esto determinar el posicionamiento del band gap de cada material. Al obtener el posicionamiento del band gap, se puede saber cómo se comportan los materiales para la disociación de agua.

Tabla 7: valores estimados del band gap, por el método de Tauc, para las muestras de aluminatos producidas en este trabajo.

MATERIAL	BAND GAP (eV)
SrAl₂O₄	3.58
SrAl₂O₄: Eu (1%), Er (1%)	3.51
SrAl₂O₄: Eu (1%), Er (1%), Dy (2%)	3.21

En las Figuras 32 y 33 se observa el espectro de absorbancia de la muestra TiO₂, así como el band gap de la misma muestra, respectivamente. Esta muestra presenta una absorción en la región ultravioleta y una extensión de la misma banda hacia el espectro visible, lo cual mejora ligeramente el ancho de banda del fotocatalizador, de 3.3eV a 3.1eV, este es un resultado esperado teniendo en cuenta que esta muestra está elaborada con un método de síntesis diferente.

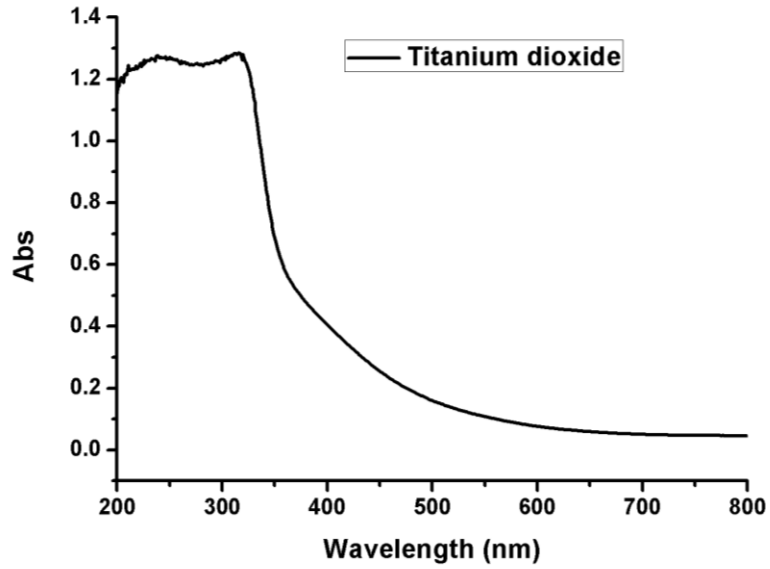


Figura 32: Espectro de absorbancia del fotocatalizador de TiO_2

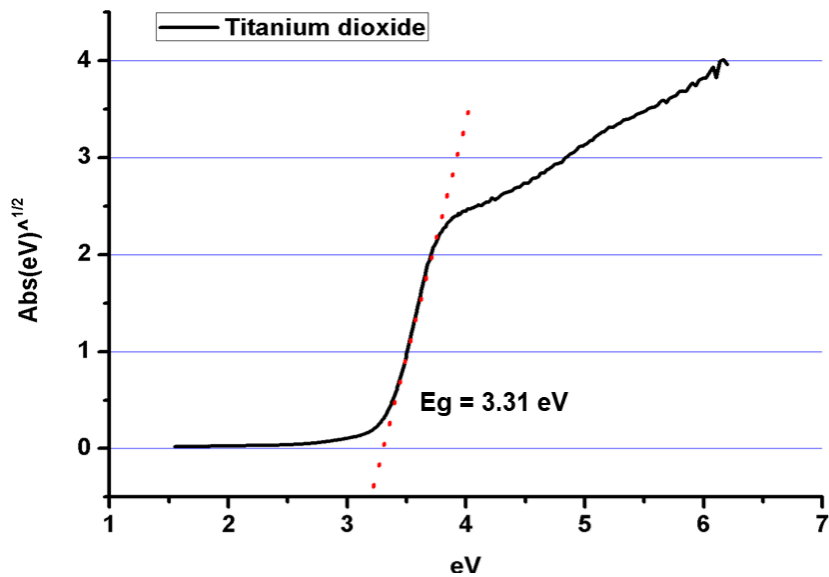


Figura 33: Determinación del band gap para el fotocatalizador de TiO_2 utilizando el modelo de Tauc.

7.3. Caracterización del efluente de tenería

La muestra de un efluente de tenería fue analizada para conocer algunos

parámetros fisicoquímicos de interés, y tener una idea de la calidad de la misma al comparar lo que en base a las normas de límites máximos permisibles está establecido. Se analizó: pH, conductividad, DQO, cromo hexavalente, y sólidos, todos los análisis se realizaron de acuerdo con las Normas Oficiales Mexicanas de 1993 en su versión corregida 1999.

El análisis de conductividad y pH se realizaron con el uso de electrodos. El cromo hexavalente se analizó por determinación UV/visible del complejo colorido producido por la reacción con difenilcarbocida (NOM-AA-44, 1981). La concentración de cromo total se determinó por espectrometría elemental en un equipo de plasma modelo ICP, Iris Intrepid.

7.3.1. Determinación de sólidos sedimentables, sólidos volátiles y sólidos totales

Todas las aguas contienen sustancias disueltas en cantidades variables que dependen de su origen. El agua puede contener varios tipos de sólidos, entre ellos, sólidos disueltos y los sólidos suspendidos. Los sólidos y sales disueltas pueden afectar adversamente la calidad de un cuerpo de agua, un efluente o un proceso de varias formas, en plantas potabilizadoras por ejemplo el análisis de sólidos disueltos son importantes como indicadores de la efectividad de los procesos de tratamiento del agua.

La cantidad de sólidos sedimentables se realizó colocando un litro del efluente contaminado (Figura 34) y dejándolo reposar por un periodo largo de tiempo, con el fin de que todas las partículas más pesadas que no son solubles, se precipitaran y de cierta forma poderlas medir en base al volumen del embudo.



Figura 34: Cuantificación de sólidos sedimentables totales

Para los sólidos totales, se utilizaron muestras de 5 ml del efluente, en donde se sometieron a una temperatura de 120°C con el fin de evaporar la mayoría de los compuestos volátiles que pudieran estar presentes dentro de la muestra. Posteriormente se pesaron los crisoles y se obtuvo el peso de los sólidos totales, los cuales, se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Determinación de sólidos totales

Material	Peso constante	Volumen de muestra	Peso constante (muestra)	Sólidos totales
Crisol 1	33.8522 gr	5 ml	33.8993 gr	0.0471 gr
Crisol 2	34.7658 gr	5 ml	34.8141 gr	0.0483 gr

Para los sólidos volátiles, se utilizaron muestras diferentes, de 5 ml y de 10 ml del efluente, en donde se sometieron a una temperatura de 550°C con el fin de

evaporar todos los sólidos suspendidos que pudieran estar presentes dentro de la muestra. Posteriormente se pesaron los crisoles y se obtuvo el peso de los sólidos totales, los cuales, se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Determinación de sólidos volátiles totales.

Material	Peso constante	Volumen de muestra	Peso constante (muestra)	Sólidos volátiles
Crisol 1	20.2441 gr	10 ml	20.2464 gr	0.0023 gr
Crisol 2	20.2156 gr	5 ml	20.2166 gr	0.001 gr

7.3.2. Determinación de la demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) del agua, medida a través del método del dicromato, puede ser considerada como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno, por ejemplo: la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de constituyentes orgánicos a productos inorgánicos finales.

El efluente que se obtuvo para hacer el análisis antes mencionado mostro los siguientes valores, cabe mencionar que para la caracterización de este parámetro se hicieron diluciones del efluente, con el fin de observar si había una saturación o no del reactivo utilizado y tener diferentes puntos de referencia dentro del análisis utilizado. En la tabla 10, se muestran los resultados antes mencionados.

Tabla 10: Determinación de DQO en el efluente de curtiduría.

DILUCIONES	SAF			PROMEDIO	DQO
1-100	4.9	4.5	4.8	4.73	8,160
1-80	4.8	4.6	4.6	4.66	9,216
1-60	4.6	4.9	4.6	4.7	5,760
1-20	4.3	4.5	4.5	4.43	4,480.32
1-10	4.5	4.1	4.2	4.26	3,040.032
BLANCO	4.9	4.9	4.9	4.9	
ESTANDAR	3.2	3.2	3.1	3.16	835.2

Dados los resultados obtenidos, se puede descartar las diluciones más grandes (1-100 y 1-80), debido a que se aleja mucho de los valores obtenidos en las diluciones más pequeñas (1-60, 1-20 y 1-10).

Para determinar el valor de la demanda química de oxígeno, se utilizó la siguiente ecuación:

Ecuación 1: Determinación de DQO

$$DQO = \frac{8000[0.12][Vol. Muestra - Vol. Bco]}{2}$$

Dado que solo se tomaron las concentraciones de 1-10 a 1-60, se sacó un promedio de las tres concentraciones obtenidas de DQO para poder reportar un valor estándar.

En la Tabla 11 se muestran los resultados de la caracterización general del

efluente de curtiduría, en donde se hace mención de todos los resultados obtenidos a partir de la caracterización del efluente, se puede mencionar lo siguiente.

Tabla 11: Caracterización del efluente de tenería comparado con los límites máximos permisibles según las normas mexicanas.

PARAMETRO/UNIDAD (mg/L)	REAL	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE	NOM
pH	3.64	7-9	
Sólidos sedimentables	3	1-2	NMX-AA-004-SCFI-2013
Sólidos totales	9420	100-150	NMX-AA-034-SCFI-2001
DQO	4426	100-160	NMX-AA-030-2-SCFI-2011
Cromo total	60	1-1.5	NMX-AA-044-SCFI-2001

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla anterior, se puede concluir que los parámetros que fueron analizados en el efluente, sobre pasan en gran cantidad los permitidos por las NOM, es decir, los valores reales, están muy por encima de los límites máximos permisibles.

Con respecto a la cantidad de sólidos sedimentables que está prácticamente en el límite permitido, se puede concluir que, una gran mayoría de las partículas esta disuelta en el efluente, por lo que, el objeto de este trabajo es el empleo del catalizador antes mencionado para la conversión de las fracciones de cromo hexavalente a cromo trivalente, el cual es insoluble.

La cantidad de materia orgánica que pudimos encontrar mediante el análisis de DQO es elevada con respecto a lo que la norma marca, pero es una cantidad importante para el proceso fotocatalítico, porque siendo así, se pueden generar muchas más especies oxidantes dentro del efluente.

Cabe mencionar que los valores de cromo total que se encontraron fueron de 60 mg/L y que para los fines del proyecto, se evaluara la actividad fotocatalítica del semiconductor tomando ese rango de concentración aproximadamente, pero se trabajara directamente con cromo hexavalente.

7.4. Evaluación fotocatalítica en base a la reducción de cromo hexavalente

Con el fin de evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados, se realizó la reducción fotocatalítica del cromo (VI) a cromo (III) en soluciones acuosas sintéticas, que con respecto a la caracterización del efluente, se utilizaran soluciones sintéticas con valores de acuerdo al efluente antes mencionado, uno superior, uno inferior y uno aproximadamente igual, las cuales serían 10, 50 y 100 mgL⁻¹ respectivamente. Esto con el fin de recrear el efluente con las concentraciones de cromo lo más parecidos a lo real y evaluar así el fotocatalizador sintéticas. Dichos experimentos se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo, utilizando soluciones preparadas a partir de un precursor que es el dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) de concentraciones conocidas, 10, 50 y 100 mgL⁻¹ y 1.75 mgL⁻¹ de los fotocatalizadores. La actividad fotocatalítica se realizó bajo radiación UV, el fotocatalizador se suspendió en la solución de Cr (VI) y se agitó durante 15 minutos en la oscuridad para obtener una buena dispersión, después de agitar en la oscuridad las lámparas UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) se encendieron mientras se mantenía la agitación en el tubo de cuarzo de 20 mL en volumen.

Posteriormente, se extrajeron regularmente alícuotas líquidas y se centrifugaron a 4,000 rpm para que no tuvieran partículas suspendidas en la solución. El espectro de absorbancia de cada alícuota se midió regularmente en el intervalo

de 200-800 nm por medio de un espectrofotómetro Cary-60 Agilent UV-vis, con el fin de observar cómo las bandas de absorción típicas de Cr (VI) (255, 352, 440 nm) se reducen con el tiempo.

Las mediciones de absorbancia en la Figura 35 se realizaron en base a la NMX-AA 044-SCFI-2001, elaborando muestras sintéticas de Cr^{6+} , con el fin de poder elaborar una curva de calibración, para posteriormente, poder evaluar cualquier solución con concentración desconocida del contaminante Cr^{6+} .

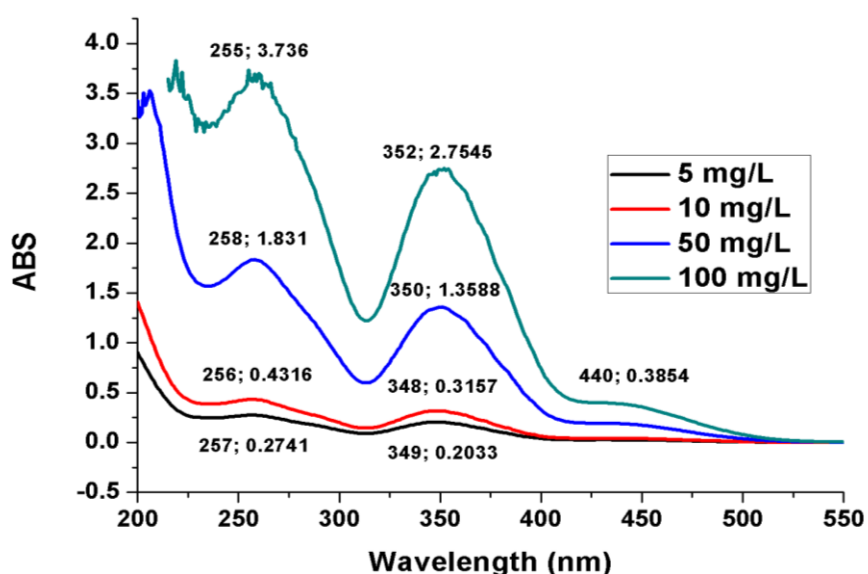


Figura 35: Espectro de absorción de las soluciones sintéticas de cromo hexavalente a diferentes concentraciones [68].

El método descrito en la norma antes mencionada se basa en una reacción donde el cromo hexavalente Cr^{6+} reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para dar un complejo color rojo-violeta, de composición desconocida, que es determinado espectrofotométricamente a 540 nm. La intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente.

7.5. Curva de calibración

Empleando una disolución de referencia de cromo hexavalente de concentración de masa $[\text{Cr}^{+6}] = 5 \text{ mg/L}$ de Cr^{+6} se prepararon las siguientes disoluciones de calibración en el intervalo de concentración de masa de 0,1 mg/L a 1,0 mg/L Cr^{6+} , es decir, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 mg/L. Para la curva de calibración es necesario tener un intervalo de concentraciones para poder hacer un ajuste lineal a partir de ahí.

Se ajustó el pH entre 9,3 y 9,7 adicionando 1 mL de una disolución buffer más 0,6 mL de la disolución de hidróxido sodio 5 mol/L o 1 mol/L. Posteriormente se ajustó a pH de $2,0 \pm 0,5$ agregando 0,25 mL (5 gotas) de ácido fosfórico y de acuerdo al pH del estándar.

Se transfirió una alícuota de cada disolución de referencia a la celda de 1 cm de paso óptico de luz, y se midió su absorbancia a 540 nm. Posterior a esto, se construyó una curva de calibración que se muestra en la Figura 36, graficando la absorbancia en un intervalo de 400 a 600 nm contra la concentración de masa de cromo hexavalente en mg/L de la muestra, siendo la absorción máxima a 540 nm.

Para compensar las posibles pérdidas de Cr^{+6} durante las operaciones analíticas se debe seguir el mismo procedimiento a las disoluciones de referencia de Cr^{+6} que el que se realiza a la muestra con concentración desconocida.

Se tomaron los puntos máximos de absorción de cada disolución de referencia, en la Figura 36 y para ajustar y determinar la ecuación que se adapte a la curva de calibración, mostrada en la Grafica 1.

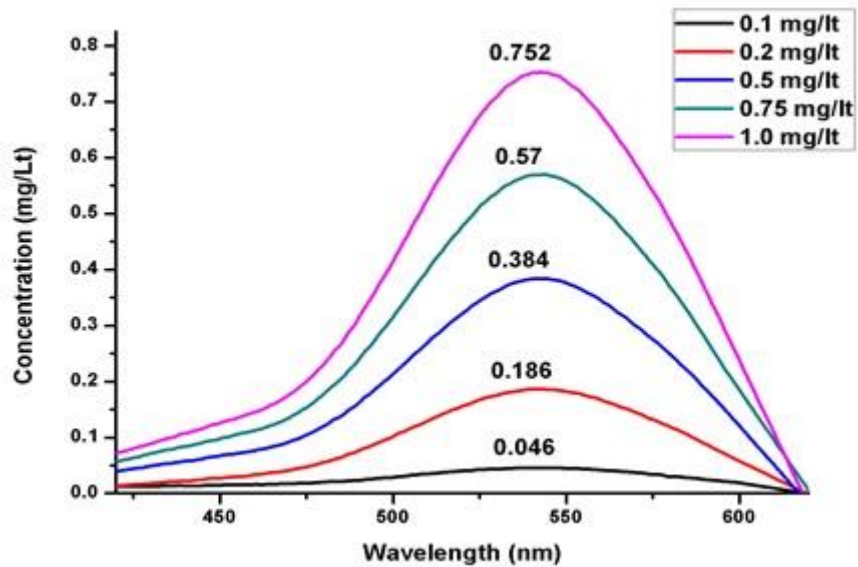
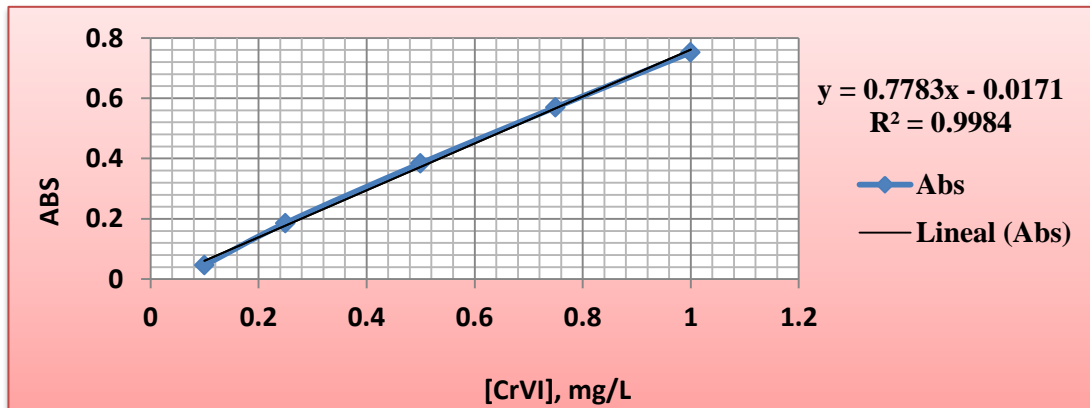


Figura 36: Absorbancias máximas de las soluciones de referencia de cromo hexavalente



Gráfica 1: Ajuste lineal de las absorciones máximas de las soluciones de referencia contra la concentración de Cr^{6+} .

La Figura 36 muestra las absorciones máximas de las diferentes concentraciones sintéticas antes mencionadas, las cuales serán necesarias para poder hacer una

curva de calibración que será elaborada con respecto a la NMX-AA-044-SCFI-2001, la cual, se podrá utilizar mediante un ajuste lineal, para poder determinar las concentraciones de los efluentes de curtiduría en base al cromo hexavalente.

Como se mencionó anteriormente, en la Grafica 1 muestra el ajuste lineal que se hizo para las absorciones máximas, a 540 nm, de las soluciones de referencia, mediante la cual se obtuvo la ecuación de la pendiente que representa dicho ajuste y que podremos ocupar para la cuantificación del contenido de Cr^{6+} en muestras arbitrarias que sean procesadas por el mismo método de reacción con 1,5-difenilcarbazida.

Ecuación 2: Ajuste lineal en base a la ecuación de la pendiente

$$\gamma(\text{Cr}^{6+}) = \frac{\alpha(\lambda) - a}{b} * \frac{VM}{Va} \quad (2)$$

Dónde:

- b es la pendiente;
- a es la ordenada al origen;]
- $\alpha(\lambda)$ es la absorbancia del Cr^{6+} a la longitud de onda λ , y;
- $\gamma(\text{Cr}^{6+})$ es la concentración de masa de Cr^{6+} , expresada en mg/L de Cr^{6+}
- VM es la alícuota de la muestra en mL
- Va es el volumen del aforo en mL

Dicha ecuación se empleó para determinar las concentraciones de cromo hexavalente de las soluciones sintéticas que se prepararon anteriormente y que fueron medidas por el método descrito por la norma antes mencionada. Como se observa en la Tabla 12 existe una buena estimación de la concentración nominal de Cr^{6+} con que se prepararon las soluciones sintéticas de referencia. Se observa que a mayor concentración Cr^{6+} la ecuación es menos exacta, en comparación con las concentraciones bajas de Cr^{6+} .

Tabla 12: Valores Nominal y Estimado (ecuación 2) de la concentración de Cr⁶⁺ en las soluciones de referencia sintéticas.

Muestra sintética	Concentración Cr⁶⁺ Nominal [mg/L]	Concentración Cr⁶⁺ Estimada, (Ecuación 2) [mg/L]
1	100 mg/L	88 mg/L
2	50 mg/L	42.75 mg/L
3	10 mg/L	9.47 mg/L
4	5 mg/L	5.007 mg/L

Una vez obtenida la curva de calibración y los valores nominales de acuerdo con la Ecuación 2 y las absorciones máximas de las disoluciones de referencia de Cr⁶⁺, se procedió a la evaluación de la reducción fotocatalítica de Cr⁶⁺ en una solución sintética de concentración conocida de. Desde luego la reducción fotocatalítica se fue evaluada con los fotocatalizadores fabricados y bajo irradiación de luz ultravioleta a 254 nm.

La reducción del Cr (VI) a Cr (III) se estimó utilizando el intervalo de absorbancia de 200-500 nm. La reducción se evaluó de 0 a 90 minutos bajo luz ultravioleta (254 nm) y las curvas de absorbancia para las alícuotas extraídas, a intervalos de 15 minutos, se muestran en las Figuras 37 y 38, para los catalizadores SrAl₂O₄:Eu(1%),Er(1%),Dy(2%), y TiO₂, respectivamente.

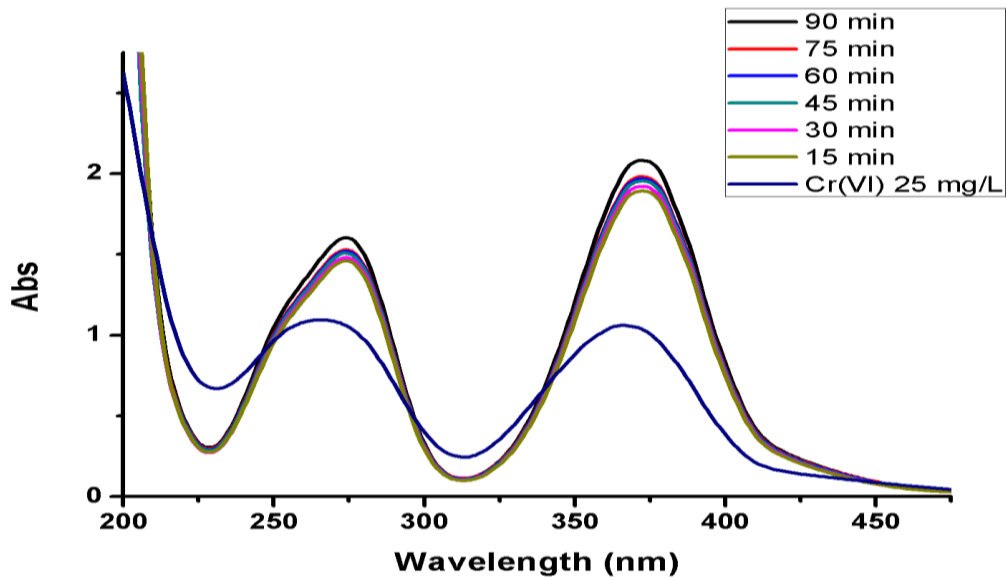


Figura 37: Reducción de Cr (VI) a Cr(III) utilizando SrAl₂O₄:Eu(1%),Er(1%),Dy(2%) e irradiación UV con una longitud de onda de 254 nm.

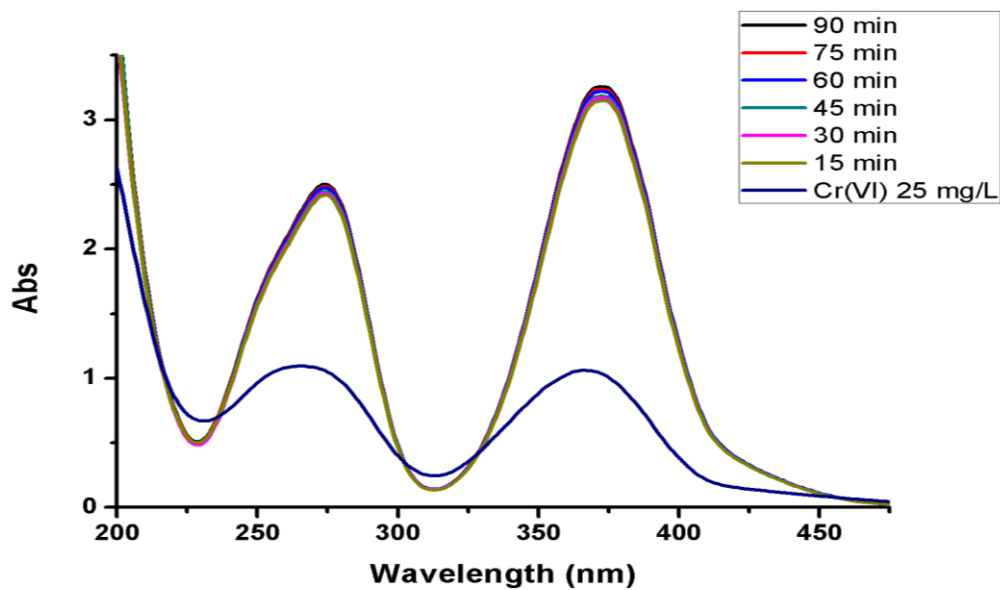


Figura 38: Reducción de Cr (VI) a Cr (III) utilizando TiO₂ e irradiación UV

Como se observa en las Figuras 37 y 38 , los picos de absorción para el cromo hexavalente se presentan en 255 y 355 nm, aproximadamente. La concentración nominal de Cr^{6+} en la solución sintética inicial era de 25 mg/L. Conforme la concentración de cromo hexavalente va disminuyendo, la concentración de cromo trivalente aparece aumentando en concentración con respecto al tiempo.

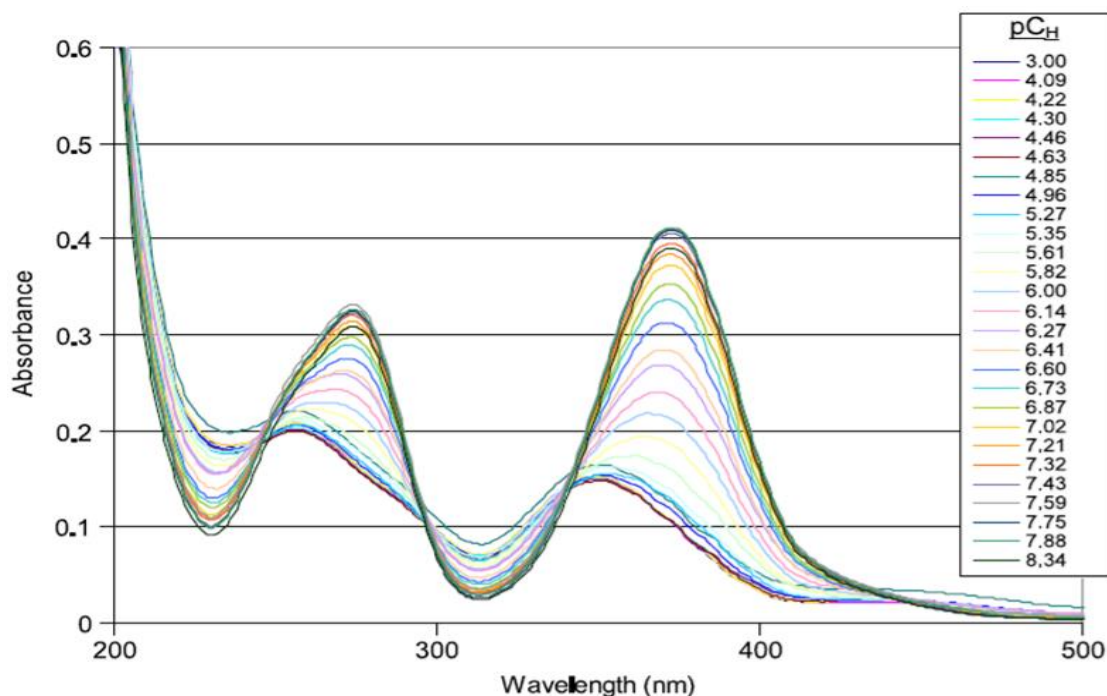


Figura 39: Espectros de absorción de cromo hexavalente y trivalente a diferentes pH.

Con el fin de referenciar lo anterior, en la Figura 39 muestran las bandas de absorbancia dentro del intervalo 200 – 500 nm de los diferentes estados de oxidación del cromo a diferente pH. Se pueden identificar las mismas bandas con respecto a la Figura 38, haciendo referencia a que las soluciones sintéticas están sufriendo un cambio en el estado de oxidación, y efectivamente con respecto al tiempo, se va reduciendo el cromo hexavalente a cromo trivalente [59].

Con el fin de entender la reducción del cromo hexavalente, la generación de agentes radicales se determinó mediante el uso de Ácido Teraftálico (TA). Además, la presencia de radicales $\text{OH}\cdot$ se detectó mediante una técnica de fluorescencia. Es bien sabido que TA es un carroñero para agujeros (h^+), anión superóxido (O_2^-) y radicales $\text{OH}\cdot$ respectivamente [60-61].

La Figura 40 muestra los espectros de fluorescencia de la mezcla SrAl_2O_4 : Eu(1%), Er(1%), Dy(2%) + TA. La emisión máxima centrada a 427 nm se origina a partir de productos fluorescentes formados durante la fotocatalisis, y se debe a la interacción entre los radicales $\text{OH}\cdot$ y TA [61]. El aumento de la intensidad de emisión en la banda antes mencionada con respecto al tiempo (10 a 60 min) confirma la generación de radicales $\text{OH}\cdot$. Después de este tiempo, la intensidad de emisión disminuye probablemente debido a la degradación de TA.

El aumento en la intensidad de emisión de 0 a 60 min confirma la generación de $\text{OH}\cdot$. Dicho lo anterior, se puede concluir en la Figura 40 que, conforme el tiempo de exposición aumenta, los productos fluorescentes que forma el ácido teraftálico y el fotocatalizador, se hacen cada vez más presentes, es decir, existe una mayor concentración de ellos. Dichos productos son formados por la presencia de los radicales hidroxilo, por lo tanto, el aumento del tiempo de exposición genera una mayor cantidad de estos radicales.

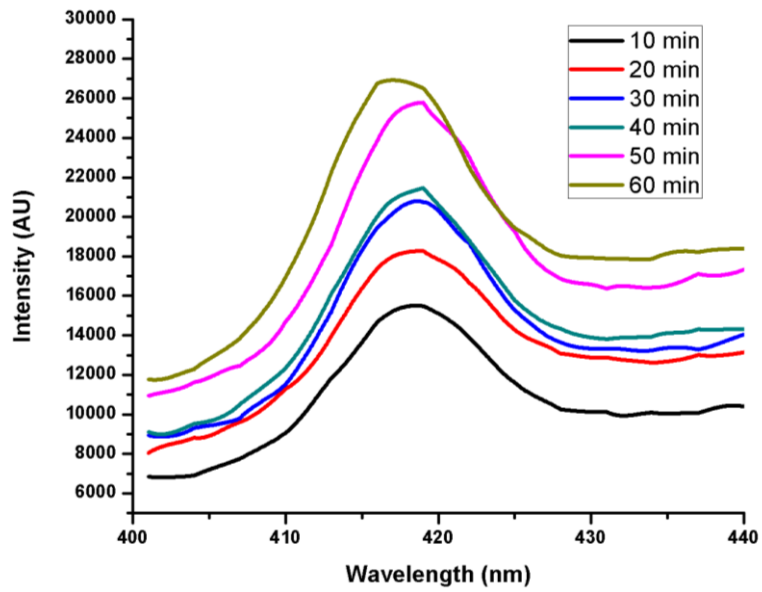


Figura 40: Espectro de fluorescencia de la reacción del ácido teraftálico con el fotocatalizador

7.6. CONCLUSIONES

Los procesos avanzados de oxidación permiten destruir una gran variedad de compuestos tóxicos que son persistentes a la degradación convencional. Estos procesos se han venido desarrollando desde la década de los ochenta y han probado ser efectivos en la destrucción de muchos contaminantes orgánicos, y transforación redox metales pesados. De los procesos avanzados de oxidación, dos tecnologías foto-oxidativas son prometedoras en el tratamiento de aguas residuales: la fotocatalisis heterogénea mediada por semiconductores como es el caso el aluminato de estroncio.

Los materiales de aluminato de estroncio dopados con iones lantánidos se prepararon por un método de combustión simple, seguido de un tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 1150°C. Mientras que el TiO_2 se preparó por un método en fase de solución. La actividad fotocatalítica se midió utilizando una concentración de Cr^{6+} hexavalente 25 mgL^{-1} y 35 mg de catalizador en soluciones acuosas 20 mL. La reducción de Cr^{6+} fue evaluada durante 90 minutos, con el fin de corroborar la actividad fotocatalítica de los materiales bajo irradiación UV (254 nm). Los resultados obtenidos sugieren el potencial de los aluminatos de estroncio dopados con lantánidos para la limpieza de aguas contaminadas Cr^{6+} , así como con colorantes sintéticos, como resultado de los procesos de curtido en las tenerías de la región. La mejor actividad fotocatalítica se logró con $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Er,Dy}$ como fotocatalizador, debido a que los iones de lantánidos promueven la creación de trampas en la superficie del material, y en consecuencia los portadores de carga fotogenerados permanecen más tiempo disponibles antes de su recombinación.

7.7. RECOMENDACIONES

- Para completar una evaluación fotocatalítica técnica se requiere llevar a cabo más investigación, como es el análisis utilizando el espectro electromagnético solar, una vez corroborando que el proceso es factible, así como determinar de mejor manera la posibilidad de recuperar el cromo para su posterior uso o bien, para disponerlo de acuerdo a las normativas, esto con el fin de dilucidar a profundidad los fenómenos presentes dada la complejidad del contaminante o contaminantes presentes en el efluente, realizar determinaciones de la cinética química que sigue el catalizador cuando está inmerso en la solución, evaluar las eficiencias de remoción de cromo hexavalente y materia orgánica, determinar los ciclos de uso del fotocatalizador, seleccionar y probar un efluente real de baja concentración y demostrar cumplimiento con la legislación en materia ambiental para el reúso del efluente tratado. Sólo en esas circunstancias se puede proceder a la valoración de la factibilidad económica y ambiental del uso de estos fotocatalizadores para el tratamiento de efluentes de tenerías.

Un punto importante dentro de la factibilidad técnica para el proceso planteado es descartar la combinación de efluentes de distintas procedencias en el mismo que se está tratando. En las norma se establecen los límites máximos permisibles para los metales pesados presentes. De igual manera se debe asegurar el cumplimiento de las soluciones tratadas con normas mexicanas para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales y al sistema de alcantarillado (NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT 1996 respectivamente).

7.8. REFERENCIAS

- [1] Berrow, M.L. & J.C. Burridge. "Persistence of metal residues in sewage sludge treatments on two different solids". *International Conference Heavy Metals in the Environmental Analysis Chemistry* 39: 173 – 177. 1990
- [2] E. Duarte, J. Olivero, and B. E. Jaramillo, "Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosan obtenido de desechos de camarón," *Sci. Tech.*, vol. XV, no. 42, pp. 290-295, 2009.
- [3] J. Duarte. *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes organicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de dióxido de titanio*. Universidad Autonoma de Madrid. 33 – 34. 2013
- [4] Diaz-Torres, C. R). *Enhancing the Photocatalytic activity of Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu²⁺, Dy³⁺ persistent phosphors by codoping with Bi³⁺ ions*. *Photochemistry and Photobiology*, 92, 231 - 237. (2016).
- [5] M. C. Adán Delgado. "Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar". *Tesis doctoral*. Universidad Autónoma de Madrid (2008).
- [6] Ochai y Fujishima. "TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and future prospect" *Japanese Journal of Applied Physics*. 44(12) 8269 – 8285. 2005
- [7] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. (2010) "Adsorption methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70 – 80.
- [8] Foo, K., Hameed, B. (2009). "An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process". *J. Hazard. Mater.* 171, 54 – 60.
- [9] Akpan, U., Hameed, B. (2009) "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysis" A review. *J. Hazard. Mater.* 170, 520 – 529.

- [10] Chong, M., Jin, B., Chow, W., Saint, C. (2010) "Recent developments in photocatalytic water treatments technology". A review. *Water. Res.* 44, 2997 – 3027.
- [11] Zhong J., Ma D, He Y, Chen Q. (2009) "Sol-gel preparation and photocatalytic performance of $TiO_2/SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ toward the oxidation of gaseous benzene" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 52, no. 1, pp. 140–145
- [12] Jiménez, B. (2001) "La contaminación Ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. Editorial Limusa pp. 33.
- [13] CONAGUA, "Estadísticas del agua en México", Edición 2011.
- [14] Escalante, A. (2006). "Tecnologías y usos de las aguas residuales en México". Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México. Pp 8 – 10.
- [15] Doménech, X., Jardim, F., Litter, M. (2001) "Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes.
- [16] Gaya, Y., Abdullah, A. (2008). "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide". A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. Rev.* 9, 1 – 12.
- [17] Valencia. "Remojo de pieles mediante vacío" Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas. Tesis maestría 2009.
- [18] Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC). "Agency for Toxic Substances and Disease Registry" Division of Toxicology and Human Health Sciences
- [19] Huang, C. P., Dong, Ch. and Tang, Z., 1993. *Waste Management*, 13, 361-377.
- [20] Legrini, O., Oliveros. E., and Braun, A. M., 1993. "Photochemical processes for water treatment". *Chem. Rev.*, 93, 671-698.

- [21] Domènech X., Jardim W.F. y Litter M.I. (2001). *Procesos avanzados de oxidación para eliminación de contaminantes. Capítulo de libro Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*
- [22] Ohtani B. (2010). *Photocatalysis A to Z- What we know and what we do not know in a scientific sense. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 11, 157-178*
- [23] Linsebigler A.L, Lu G., John T. Yates, J.Y Jr. (1995). *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chem. Rev., 95, 735-758.*
- [24] Domènech X., Jardim W.F. y Litter M.I. (2001). *Procesos avanzados de oxidación para eliminación de contaminantes. Capítulo de libro Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.*
- [25] Hernández M.A. (2014). *Producción de hidrógeno por degradación de compuestos orgánicos en agua mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea. Tesis. Maestría en Ingeniería Ambiental. UNAM. México.*
- [26] *Estado del arte de la fotocatálisis solar como técnica para la remoción d efluentes químicos provenientes de laboratorios pg., 56*
- [27] Huang, C. P., Dong, Ch. and Tang, Z., 1993. *Waste Management, 13, 361-377*
- [28] Garcés Giraldo, L., & Peñuela Mesa, G. (2005). *Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas. Revista Lasallista de investigación, 2(2), 21-25.*
- [29] García, C., Oliva, J., & Díaz-Torres, L. (2015). *Photocatalytic Activity of LaSr₂AlO₅:Eu Ceramic Powders. Photochemistry and Photobiology (91), 505-509.*
- [30] Fujishima, A. & Honda, K. (1972). *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature 238, 37-38.*
- [31] García, C., Díaz-Torres, L., Oliva, J., Romero, M., & Hirata, G. (2015). *Effect of Eu³⁺ concentration on the photocatalytic activity of LaSr₂AlO₅ powders. Inorganic Chemistry Communications (59), 63-67.*

- [32] A.B. Ellis, M.J. Geselbracht, B.J. Johnson, G.C. Lisensky y W.R. Robinson, "General Chemistry, A Materials Science Companion"; American Chemical Society, Washington DC, 1993.
- [33] R. Hoffmann, "Solids and Surfaces", VCH Publishers, 1988.
- [34] P.A. Cox, "The Electronic Structure and Chemistry of Solids" Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
- [35] N.S. Lewis, M.L. Rosenbluth, "Photocatalysis, Fundamentals and Applications"; N. Serpone, E. Pelizzetti, Caps. 3 y 4, Eds.; John Wiley, New York, 1989.
- [36] A.J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem*, 100, 13061, (1996).
- [37] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", 2a edición, Cap. 3, Dover, New York, 1975.
- [38] C. K. Seeger, "Semiconductor Physics", 6a edición, Cap. 11, Springer-Verlag, Berlín, 1997.
- [39] J. Rodríguez, M. Gómez, J. Edher, G. A. Niklasson y C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 365, 120 (2000).
- [40] M.A. Blesa, P.J. Morando y A.E. Regazzoni, *Chemical Dissolution of Metal Oxides*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1994).
- [41] R. Memming, "Photoelectrochemical Solar Energy Conversion" *Topics in Current Chemistry* 143 Springer Verlag, Berlin 1988.
- [42] S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes". Editorial Plenum Press. Nueva York, EEUU (1980)
- [43] Ismail, A. A. & Bahnemann, D. W. (2014). Solar Energy Materials & Solar Cells Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 128, 85–101.
- [44] Ismail, A. a. & Bahnemann, D. W. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 128, 85–101.
- [45] Zhang, L.-W., Wang, L. & Zhu, Y.-F. (2007). Synthesis and Performance of BaAl₂O₄ with a Wide Spectral Range of Optical Absorption. *Adv. Funct. Mater.*

17, 3781–3790.

[46] Zakharchuk, K. V., Yaremchenko, a. a. & Fagg, D. P. (2014). *Electrical properties and termal expansion of strontium aluminates*. *J. Alloys Compd.* 613, 232–237.

[47] J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2,.540-550, Moscow, Russia, (1994).

[48] D.F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622. *Kluwer Academic Publishers* (1991)

[49] J. Blanco y S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. *Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería* 1996.

[50] J.H. Carey, J. Lawrence .y H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16(6), 697-701 (1976).

[51] Al-Ekabi y N Serpone, *J. Phys. Chem.*, 92, 5726-5731 (1988).

[52] A. Hussain y N. Serpone, *J. Phys. Chem.*, 92, 5726-5731 (1988)

[53] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona y E. García, *Solar Energy*, 66(2), 169-182 (1999).

[54] D. Curco, S. Malato, J. Blanco y J. Giménez, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44, 199-217 (1996).

[55] J. Giménez, D. Curcó y M.A. Queral, *Catalysis Today*, 54, 229-244 (2000).

[56] J. Blanco, S. Malato, P. Fernández, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J.C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Brunotte, S. Tratzky, N. Dischinger, K.H. Funken, C. Sattler, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J.F. Mendez y C.M. Rangel, *Solar Energy*, 67(4-6), 317-330 (2000)

[57] Garcés Giraldo, L., & Peñuela Mesa, G. (2005). *Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas*. *Revista Lasallista de investigación*, 2(2), 21-25.

[58] Garcés Giraldo, L., Mejía Franco, E., & Santamaría Arango, J. (2004). *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. *Revista Lasallista de investigación*, 1(1), 83-92.

- [59] Pacurariu, C., Lazau, I., Ecsedi, Z., Lazau, R., Barvinschi, P., & Marginean, G. (2007). *New synthesis methods of MgAl₂O₄ spinel*. *Journal of the European Ceramic Society* (27), 707-710.
- [60] García, C., Diaz-Torres, L., Salas, P., Guzman, M., & Angeles-Chavez, C. (2015). *Photoluminescent and photocatalytic properties of bismuth doped strontium aluminates blended with titanium dioxide*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 1369-8001.
- [61] <http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema%2003.pdf>
- [62] GÓMEZ, L. et al. *Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada*. En: *Ingeniería Química*. Madrid. No. 371; (sep. 2000); p. 211-216
- [63] MALATO RODRÍGUEZ, Sixto et al. *Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar*. Madrid: Ciemat, 2001; 189 p.
- [64] Goldstein, J., Yakowitz, H. (1997). *“Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion microprobe analysis*. New York: Plenum Press.
- [65] Reimer, I. (1985). *“Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis”*. New York: Springer, vol. 45.
- [66] Kato E.. *Sustentabilidad del desarrollo industrial en la cuenca del Río Turbio basada en la capacidad de carga contaminante*. CIATEC. 1, 4-14 (2001).
- [67] *Institute of Applied Chemistry and Environmental Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng City, Jiangsu Province 224002, People’s Republic of China*