



# **BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**COLEGIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

**EVALUACIÓN DE ÓXIDO DE CALCIO EN LA  
FOTODEGRADACIÓN DE RODAMINA 6G EMPLEANDO  
LUZ ULTRAVIOLETA**

## **T E S I S**

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**P R E S E N T A :**

**EDGAR PUENTE LÓPEZ**

DIRECTOR DE TESIS :

DRA. MARÍA DE LOURDES RUÍZ PERALTA

Co-DIRECTOR DE TESIS:

DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

NOVIEMBRE 2016



## Agradecimientos

En primer lugar a mi mamá, *Araceli*, la persona más importante en mi vida, por tu amor y cariño, por educarme y transmitirme el deseo por estudiar como un camino hacia una vida mejor. Te amo.

A mi hermana, *Ana Karen*, por tu apoyo y cariño, que a pesar de no haber sido el mejor hermano para ti, siempre has estado conmigo. Te quiero.

A mi pequeño hermano, *Amauri*, que con tu llegada cambiaste mi vida, enseñándome cosas nuevas, pero más que nada a crecer como persona. Te adoro.

A mi papá, *Miguel*, por tu apoyo y guía, que a pesar de no estar presente físicamente a lo largo de estos años, nunca dejaste de estar con nosotros.

A la *Dra. María De Lourdes Ruíz Peralta*, por enseñarme el valor del trabajo duro y a no rendirme; por ser una persona digna de confianza y apoyo.

Al *Dr. Manuel Sánchez Cantú* por abrirme las puertas de su laboratorio y darme la oportunidad de trabajar a su lado. Por su guía, consejos y conocimiento.

A aquellas personas que a largo de los años han demostrado ser parte importante de mi vida:

*Nayeli*, por ser alguien en quien confiar, creer en mí, por tu cariño, y estar conmigo cuando más lo necesité. Gracias por ser una verdadera amiga.

*Berenice*, por tu amistad y cariño, sin tu ayuda esto no habría sido posible, por eso y más, estaré agradecido contigo siempre.

*Eloina*, quien en tan poco tiempo te convertiste en alguien especial para mí, por tu real y sincera amistad, gracias.

A *David, Carlos y Michel*, mis amigos más cercanos, con quienes he pasado momentos inolvidables, acompañándome en diferentes etapas de mi vida, por su amistad y apoyo incondicional, muchas gracias amigos.

También quiero agradecer a esas personas que han contribuido de modo significativo en mi vida: a la *Dra. Lydia Pérez Díaz*, por sus sabios consejos y ayuda durante mi estancia en el laboratorio. *Adriana* por ser una confidente y escucha durante momentos complicados, siempre tuviste algo valioso que decirme. *Don Jorge*, por su amabilidad y apoyo a mi familia a lo largo de estos años.

Me siento inmensamente afortunado de haber coincidido con todas y cada una de estas maravillosas personas. Les estaré agradecido siempre.

## Índice de Contenido

<b>Resumen</b> .....	1
<b>Introducción</b> .....	3
<b>Objetivos</b> .....	5
<b>Capítulo I: Antecedentes</b> .....	6
1.1 Contaminación de aguas por colorantes.....	7
1.2 Clasificación de colorantes .....	9
1.2.1 Xantenos.....	11
1.2.2 Rodaminas.....	11
1.2.3 Rodamina 6G.....	12
1.3 Principales métodos de eliminación de colorantes .....	13
1.4 Procesos de oxidación avanzada .....	15
1.4.1 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada .....	17
1.5 Fotocatálisis heterogénea .....	18
1.5.1 Parámetros que regulan la cinética fotocatalítica.....	20
1.6 Fotosensibilización mediante colorantes .....	23
1.7 Materiales fotocatalizadores no convencionales.....	27
1.8 Cal .....	28
1.8.1 Óxido de calcio .....	28
1.8.2 Propiedades físicas y químicas del CaO.....	29
1.9 Bibliografía .....	32
<b>Capítulo II: Metodología</b> .....	37
2.1 Síntesis de CaO.....	38
2.1.1 Preparación de agua decarbonatada.....	38
2.1.2 Síntesis de Ca(OH) <sub>2</sub> a partir de la calcinación-hidratación de Cal hidratada comercial .....	39
2.1.3 Tratamiento térmico de Ca(OH) <sub>2</sub> .....	40
2.2 Técnicas de caracterización.....	41
2.2.1 Difracción de Rayos X.....	41
2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	45

2.3.3 Análisis Termogravimétrico.....	48
2.3.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa.....	50
2.3.5 Espectroscopia por absorción UV-visible.....	53
2.4 Evaluación fotocatalítica .....	55
2.4.1 Efecto de la temperatura de calcinación .....	57
2.4.2 Efecto de la cantidad de catalizador .....	58
2.4.3 Prueba de adsorción.....	59
2.5 Bibliografía .....	60
<b>Capítulo III: Resultados y discusión .....</b>	<b>61</b>
3.1 Difracción de Rayos X .....	62
3.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	67
3.3 Análisis Termogravimétrico.....	69
3.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa.....	72
3.5 Pruebas fotocatalíticas.....	76
3.5.1 Efecto de la temperatura de calcinación .....	78
3.5.2 Efecto de la cantidad de catalizador .....	80
3.5.3 Efecto del pH .....	82
3.6 Mecanismo de fotodegradación .....	85
3.6 Bibliografía .....	87
<b>Conclusiones .....</b>	<b>90</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>93</b>
Anexo A.1 Curva de calibración.....	94

# Índice de Figuras

## Capítulo I

<b>Figura 1.1</b> Estructura molecular de xanteno .....	11
<b>Figura 1.2</b> Estructura molecular de rodaminas.....	12
<b>Figura 1.3</b> Estructura química de Rodamina 6G .....	13
<b>Figura 1.4</b> Geometría molecular de Rodamina 6G.....	13
<b>Figura 1.5</b> Esquema de los cuatro pilares que han tenido un gran impacto en el desarrollo de la fotocatalisis heterogénea.....	19
<b>Figura 1.6</b> Fotoexcitación de una partícula de semiconductor seguido de eventos de recombinación electrón-hueco .....	20
<b>Figura 1.7</b> Esquema que muestra el papel de las partículas de fotocatalizador en el proceso de fotosensibilización .....	25
<b>Figura 1.8</b> Esquema que muestra el mecanismo de fotosensibilización de TiO <sub>2</sub> mediante colorante .....	26
<b>Figura 1.9</b> Estructura cristalina del CaO .....	31

## Capítulo II

<b>Figura 2.1</b> Decarbonatación de agua desionizada .....	39
<b>Figura 2.2</b> Hidratación controlada de CaO. ....	40
<b>Figura 2.3</b> Características básicas de experimento típico de XRD. ....	42
<b>Figura 2.4</b> Diferentes planos atómicos y sus espaciamientos d en un cristal cubico simple .....	43
<b>Figura 2.5</b> Difractómetro de Rayos X .....	44
<b>Figura 2.6</b> Diagrama esquemático de tipos de interacción producidos como resultado de las interacciones del haz de electrones con un sólido.....	46
<b>Figura 2.7</b> Diagrama esquemático que muestra los componentes básicos de un Microscopio Electrónico de Barrido. ....	47
<b>Figura 2.8</b> Microscopio Electrónico de Barrido .....	48
<b>Figura 2.9</b> Instrumentación general para el análisis térmico .....	49
<b>Figura 2.10</b> Equipo de Análisis Termogravimétrico.....	50
<b>Figura 2.11</b> Reflexión sobre una superficie sólida: especular y difusa .....	50

<b>Figura 2.12</b> Espectrofotómetro de amplio rango.....	53
<b>Figura 2.13</b> Esquema del espectrofotómetro de doble haz Varian Cary 100 .....	55
<b>Figura 2.14</b> Sistema de fotocatalisis.....	56
<b>Figura 2.15</b> Espectrofotómetro UV-visible .....	57

### Capítulo III

<b>Figura 3.1</b> Patrones de Difracción de Rayos X que corresponden a: A) Cal hidratada comercial; B) $\text{Ca(OH)}_2$ obtenido del proceso de calcinación-hidratación controlada .....	63
<b>Figura 3.2</b> Patrones de Difracción de Rayos X del $\text{Ca(OH)}_2$ y muestras de CaO calcinadas en el rango de 500-800°C.....	64
<b>Figura 3.3</b> Patrones de Difracción de Rayos X de: A) CaO calcinado a 700°C; B) muestra tomada después del período de adsorción; C) muestra tomada al final de la fotocatalisis .....	66
<b>Figura 3.4</b> Micrografías típicas SEM de las muestras calcinadas de CaO a diferentes temperaturas .....	68
<b>Figura 3.5</b> Termograma y primera derivada de las muestras de $\text{Ca(OH)}_2$ y Cal hidratada.....	71
<b>Figura 3.6</b> Espectros de Reflectancia Difusa para las muestras de CaO calcinadas a temperaturas de A) 500°C, B) 600°C, C) 700°C, e D) 800°C.....	72
<b>Figura 3.7</b> Imagen que muestra los iones de baja coordinación en la superficie del CaO.....	74
<b>Figura 3.8</b> Espectro de absorción característico de Rodamina 6G (R6G) a 15 ppm.....	76
<b>Figura 3.9</b> Curva de decoloración que muestra el equilibrio adsorción-desorción de R6G sobre CaO después de 60 minutos en oscuro.....	77
<b>Figura 3.10</b> Curvas de decoloración de la R6G utilizando CaO calcinado a diferentes temperaturas .....	80
<b>Figura 3.11</b> Curvas de decoloración de R6G utilizando diferentes cantidades de CaO calcinado a 700°C .....	82

<b>Figura 3.12</b> Curvas de pH de la muestra TT700 e NaOH obtenidas del monitoreo de la degradación de R6G bajo radiación ultravioleta.....	83
<b>Figura 3.13</b> Curvas de decoloración de la muestra TT700 e NaOH en la degradación de R6G bajo radiación ultravioleta. ....	84
<b>Figura 3.14</b> Esquema que muestra el mecanismo de fotodegradación .....	86

## Índice de Tablas

### Capítulo I

<b>Tabla 1.1</b> Características típicas de aguas residuales textiles sin tratar .....	8
<b>Tabla 1.2</b> Ventajas y desventajas de los métodos físico-químicos empleados en la eliminación de colorantes de los efluentes industriales.....	14
<b>Tabla 1.3</b> Ventajas y desventajas de los métodos biológicos en la decoloración de efluentes industriales .....	16
<b>Tabla 1.4</b> Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.....	18
<b>Tabla 1.5</b> Trabajos realizados con materiales que incorporan Ca en su estructura, en la degradación de colorantes orgánicos.....	27

### Capítulo II

<b>Tabla 2.1</b> Características de la reflectancia especular y difusa .....	51
<b>Tabla 2.2</b> Diseño experimental para la variación del tratamiento térmico del $\text{Ca(OH)}_2$ .....	58
<b>Tabla 2.3</b> Diseño experimental para la variación de masa de fotocatalizador ....	58

### Capítulo III

<b>Tabla 3.1</b> Tamaños promedio de cristal de las muestras calcinadas .....	65
<b>Tabla 3.2</b> Porcentaje de pérdida en masa de las muestras de $\text{Ca(OH)}_2$ y Cal hidratada .....	69
<b>Tabla 3.3</b> Masa de $\text{Ca(OH)}_2$ empleado en la obtención de CaO considerando la pérdida en peso .....	70

## Resumen

En el presente trabajo se sintetizó CaO mediante el proceso de calcinación-hidratación utilizando Cal hidratada para obtener Ca(OH)<sub>2</sub> el cual se calcinó a diferentes temperaturas.

El CaO resultante fue evaluado en la fotodegradación de Rodamina 6G bajo luz ultravioleta; se evaluó el efecto de la temperatura de calcinación, la cantidad de catalizador y pH.

Los materiales fueron caracterizados mediante: Difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétrico, Microscopia Electrónica de Barrido, y Espectroscopia de Reflectancia Difusa.

Mediante Difracción de Rayos X se confirmó la presencia de la fase portlandita atribuida al Ca(OH)<sub>2</sub> después del proceso de calcinación-hidratación controlada de Cal hidratada. Por otra parte, las muestras calcinadas presentan los picos de difracción característicos del CaO, con un incremento del tamaño promedio de cristal en relación al incremento de temperatura como consecuencia del proceso de sinterización. Además, el análisis del catalizador durante y al final de la fotocatalisis, reveló que la fase activa fue Ca(OH)<sub>2</sub>.

El análisis mediante Microscopia Electrónica de Barrido reveló un cambio de morfología en las muestras de CaO calcinadas. A menor temperatura se observa un aglomerado de micropartículas de forma irregular, las cuales conforme aumenta la temperatura adquieren una forma ligeramente esférica.

El Análisis Termogravimétrico permitió determinar la temperatura mínima requerida para calcinar Ca(OH)<sub>2</sub> y obtener CaO; además de proporcionar la pérdida en peso exacta a una temperatura concreta, lo que fue de utilidad para evaluar cantidades específicas de CaO en las pruebas fotocatalíticas.

Con el análisis de Espectroscopia de Reflectancia Difusa, se logró determinar el valor de la banda prohibida de las muestras de CaO (5.35-5.53 eV), atribuido a estados de superficie (excitones superficiales) asociados con los iones óxido (O<sup>2-</sup>) coordinados de forma incompleta.

Las pruebas fotocatalíticas, demostraron que existe un efecto de la temperatura de calcinación de las muestras de CaO en la degradación de Rodamina 6G. Esto es debido al proceso de activación de superficie y sinterización, que influyen en la actividad de hidratación del óxido, adsorción del colorante y CO<sub>2</sub>. Por otra parte, el efecto de la cantidad de catalizador fue relacionado con el efecto pantalla, es decir, por la dispersión de luz dentro de la solución, debido al aumento en la concentración de partículas de catalizador.

Finalmente, el mecanismo de degradación de Rodamina 6G fue propuesto por una combinación de iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) presentes a pH alcalinos, los cuales son especies oxidantes que muestran extrema reactividad con moléculas orgánicas, además de un mecanismo de sensibilización del Ca(OH)<sub>2</sub> por colorante. Este hecho se sustenta con las pruebas de fotólisis, adsorción en oscuro y el experimento realizado con NaOH.

## Introducción

El sector productivo encargado de la transformación de las materias primas, contribuye de manera significativa a la incorporación de productos químicos tóxicos en el medio ambiente, las industrias que se destacan son la textil y de teñido, que aportan en gran medida a la contaminación del agua; prueba de ello es que hasta la fecha existen más de 100,000 colorantes disponibles comercialmente, de los cuales, la mayoría son difíciles de degradar debido a su estructura compleja y origen sintético.

Aunque los colorantes aniónicos son los más comunes en la industria de teñido textil, los colorantes catiónicos han incrementado su importancia debido al desarrollo de fibras sintéticas. La Rodamina 6G ( $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ) es uno de los colorantes catiónicos usualmente utilizados en fibras de poliéster, lana, seda y fibras acrílicas. No obstante, posee una estructura mucho más rígida que otros compuestos orgánicos, por lo cual una de sus propiedades químicas más interesantes es su fotoestabilidad. Por lo tanto, la eliminación de este colorante en aguas residuales textiles es de gran preocupación ambiental.

La fotocatalisis es un proceso que pertenece al área de procesos de oxidación avanzada (AOPs, *por sus siglas en inglés*), y ha ganado importancia en el área de tratamiento de aguas residuales debido a que se puede lograr la mineralización completa de contaminantes en condiciones de temperatura y presiones moderadas. En las últimas décadas, varios materiales semiconductores han sido ampliamente estudiados como fotocatalizadores, entre ellos varios óxidos ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ , y  $CeO_2$ ), y sulfuros, tales como  $CdS$  y  $ZnS$ .

Sin embargo, se han propuesto nuevos materiales no semiconductores con propiedades aislantes en la degradación de contaminantes orgánicos; como por ejemplo aluminatos de magnesio, hidróxidos dobles laminares, y alúmina en la degradación de compuestos fenólicos.

Entre estos materiales destacan aquellos que poseen calcio en su estructura. Ejemplo de ello, lo ha realizado Zhang, quien reportó la actividad

fotocatalítica que presentan nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , con un valor de banda prohibida de 5.7 eV, en la degradación de azul de metileno bajo radiación visible. Además, Song *et al.*, han reportado que un composito NiO-CaO tratado térmicamente a distintas temperaturas y una mezcla de NiO y CaO (700°C), presentan una similar y mayor actividad fotocatalítica que el NiO y el CaO actuando de forma aislada en la degradación de azul de metileno bajo luz visible. De forma parecida, proponen un mecanismo de fotocatalisis basado en la absorción de luz visible por parte del material, aunado a su fotosensibilización mediante el colorante.

En otro trabajo de investigación, Devarahosahalli *et al.*, emplearon CaO como fotocatalizador en la degradación del tinte índigo carmín bajo la presencia de radiación visible y ultravioleta. Sus resultados mostraron que en presencia de radiación ultravioleta (254 nm), se logró la degradación del tinte con mayor rapidez y en menor tiempo. Sin embargo, es necesaria una radiación de mayor energía para promover la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción en el CaO (valor de banda prohibida de 5 a 8 eV). Por lo que un mecanismo de sensibilización por colorante es posible.

## Objetivos

### Objetivo general

Determinar el efecto del tratamiento térmico de  $\text{Ca(OH)}_2$  para la obtención de  $\text{CaO}$ , el cual se evaluará como fotocatalizador en la degradación de Rodamina 6G.

### Objetivos específicos

- Obtener hidróxido de calcio puro ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) a partir de la calcinación-hidratación controlada de Cal hidratada comercial.
- Analizar la descomposición y estabilidad térmica de  $\text{Ca(OH)}_2$  y Cal hidratada por medio del Análisis Termogravimétrico (TGA, *por sus siglas en inglés*).
- Tratar térmicamente el  $\text{Ca(OH)}_2$  para la obtención de  $\text{CaO}$  a temperaturas de 500, 600, 700 y 800°C para su posterior caracterización por medio de Difracción de Rayos X (XRD, *por sus siglas en inglés*) con el fin de determinar la pureza y tamaños promedio de cristal.
- Analizar la morfología de las muestras de  $\text{CaO}$  mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, *por sus siglas en inglés*).
- Determinar el tipo y valor de banda prohibida de los materiales mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS, *por sus siglas en inglés*).
- Evaluar las muestras de  $\text{CaO}$  como fotocatalizador en la degradación de Rodamina 6G empleando luz ultravioleta.

# Capítulo I

---

# Antecedentes

*“Comprender las cosas que nos rodean es la mejor preparación  
para comprender las cosas que hay más allá.”*

*Galileo Galilei, astrónomo y físico italiano*

En este primer capítulo se describe la problemática de la contaminación de aguas residuales por colorantes, las características principales de los colorantes textiles, las variables que afectan la eficiencia fotocatalítica, el mecanismo de fotodegradación y finalmente las características generales de algunos materiales no convencionales aplicados a procesos de degradación como  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{CaO}$ .

## **1.1 Contaminación de aguas por colorantes**

Debido al avance de la ciencia y la tecnología, se ha creado una mayor demanda de compuestos químicos que pueden ser empleados en distintos procesos industriales. Los colorantes orgánicos han surgido como nuevos productos químicos que pueden emplearse en grandes cantidades para la producción de diversos productos, incluyendo cuero, cosméticos, papel, impresión, plásticos, productos farmacéuticos, alimentos y textil, sin embargo, debido a su amplio uso, se han convertido en una parte integral de los efluentes industriales.

La industria textil por sí sola representa dos tercios de la producción total de materia colorante, por lo que es considerada como una de las mayores amenazas para el medio ambiente, ya que emplea una variedad de productos químicos y grandes cantidades de agua en todo su proceso de fabricación, por ejemplo, alrededor de 200 litros de agua son necesarios para producir un kilogramo de tejido textil; el agua se utiliza principalmente para: (a) la aplicación del colorante sobre el tejido y (b) lavar los tejidos textiles obtenidos [1]. De hecho, de las 450,000 toneladas de tintes orgánicos producidos anualmente en todo el mundo más de un 11% se pierden en los efluentes durante los procesos de fabricación y teñido [2].

Estos efluentes contienen grandes cantidades de agentes químicos que causan daño al medio ambiente, incluyendo sólidos suspendidos y disueltos, demanda biológica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), hedor y color, el cual puede interferir con la penetración de la luz solar,

retardando la fotosíntesis e inhibir el crecimiento de la biota acuática [3]. Las características típicas de los efluentes textiles se muestran en la Tabla 1.1.

Los colorantes en agua también pueden afectar la salud humana debido a que son tóxicos y cancerígenos, además de causar hemorragias, ulceraciones en la piel, náuseas, irritación severa y dermatitis [4].

**Tabla 1.1** Características típicas de aguas residuales textiles sin tratar [5].

Parámetro	Rango
<b>pH</b>	6-10
<b>Temperatura (°C)</b>	35-45
<b>Sólidos totales (mg/L)</b>	8,000-12,000
<b>DBO (mg/L)</b>	80-6,000
<b>DQO (mg/L)</b>	150-12,000
<b>Sólidos suspendidos totales (mg/L)</b>	15-8,000
<b>Sólidos disueltos totales (mg/L)</b>	2,900-3,100
<b>Cloro (mg/L)</b>	1,000-6,000
<b>Sodio (mg/L)</b>	70%
<b>Elementos traza (mg/L)</b>	
<b>Fe</b>	<10
<b>Zn</b>	<10
<b>Cu</b>	<10
<b>As</b>	<10
<b>Ni</b>	<10
<b>B</b>	<10
<b>F</b>	<10
<b>Mn</b>	<10
<b>V</b>	<10
<b>Hg</b>	<10
<b>PO<sub>4</sub></b>	<10
<b>Cn</b>	<10

Parámetro	Rango
Grasas y aceites (mg/L)	10-30
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	<5
Amoniaco libre (mg/L)	<10
SO <sub>4</sub> (mg/L)	600-1000
Nitrógeno Total Kjeldahl (mg/L)	70-80
Color (Pt-Co)	50-2,500

En este aspecto, se han utilizado diversos métodos para eliminar el color del agua; entre estas tecnologías se incluyen la biodegradación, coagulación, adsorción, procesos de oxidación avanzada (APO's, *por sus siglas en inglés*) y membranas [5].

## 1.2 Clasificación de colorantes

Muchos tintes naturales han sido sustituidos en gran medida por colorantes sintéticos que fueron desarrollados a finales del siglo XIX. Existen miles de colorantes comercializados bajo diferentes nombres (más de 100 para algunos de ellos), de modo que a veces resulta difícil reconocer con rapidez y precisión un colorante específico, por lo que existen varios sistemas de clasificación; los más empleados se basan en su estructura química, sus fuentes (naturales o sintéticos), estructura nuclear (referente a su carga eléctrica, aplicables en la tinción de tejidos y núcleos celulares), y clasificación industrial [6].

- Sistema de índice de color (IC): Los colorantes se indican por medio de su índice de color (IC), usando dos sistemas: mediante el número constitucional IC y el nombre genérico IC. El número constitucional IC es un número de cinco dígitos para identificar un colorante de estructura conocida (por ejemplo, IC 11110), y el nombre genérico IC indica la categoría química, el color, y un número de identificación (por ejemplo, IC Disperse Red 1). Sin

embargo, el IC no proporciona cierta información de sus propiedades y algunos colorantes no lo poseen.

- Clasificación basada en su estructura química: De acuerdo con su estructura química, la naturaleza de los cromóforos, y el sistema IC, los colorantes se pueden clasificar en 22 grupos: nitroso, nitro, monoazo, diazo, estilbena, diarilmetano, triarilmetano, xanteno, acridina, quinolina, metino, tiazol, indamina, indofenol, azina, oxazina, tiazina, aminocetona, antraquinona, indigoide, ftalocianina y pigmentos inorgánicos.
- Clasificación basada en su fuente: Existen dos fuentes de colorantes: (1) naturales y (2) sintéticas. Los colorantes naturales son de origen vegetal, tales como raíces, cortezas, bayas, hojas, hongos y líquenes. Los tintes naturales también se pueden dividir en cuatro subcategorías: colorantes de origen animal (A), colorantes curcuminoides (C), colorantes fenólicos naturales (N), y tintes de plantas (P).
- Clasificación basada en su estructura nuclear o carga eléctrica: Aunque esta clasificación no es muy común, en algunas referencias y para fines particulares, los colorantes se pueden categorizar como catiónicos o aniónicos.
- Clasificación basada en su aplicación industrial: Los colorantes se utilizan principalmente en la industria textil, por lo que la clasificación en función del proceso de teñido es muy popular. De acuerdo con esto, los tintes pueden ser divididos en 10 grupos: dispersos, ácidos, básicos, directos, de tina, reactivos, de azufre, mordientes, solventes y colorantes azoicos.

### 1.2.1 Xantenos

Un xanteno es un compuesto orgánico heterocíclico y de color amarillo que muestra una fluorescencia intensa y se basan en estructuras tipo fluoresceína. Se utilizan como sondas moleculares para aplicaciones bioanalíticas y para la creación de imágenes celulares, en la cirugía láser, como insecticida y en la detección de drogas [7]. Está formado por dos anillos de benceno unidos por un anillo central de pirano con un átomo de oxígeno. Esta estructura química se utiliza para sintetizar numerosos fármacos y para preparar colorantes de la clase de fluoresceínas y eosinas (ver Figura 1.1).

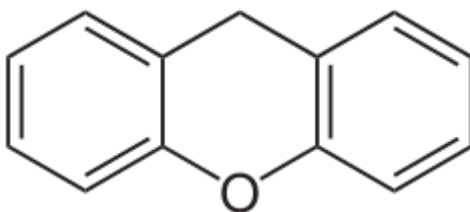
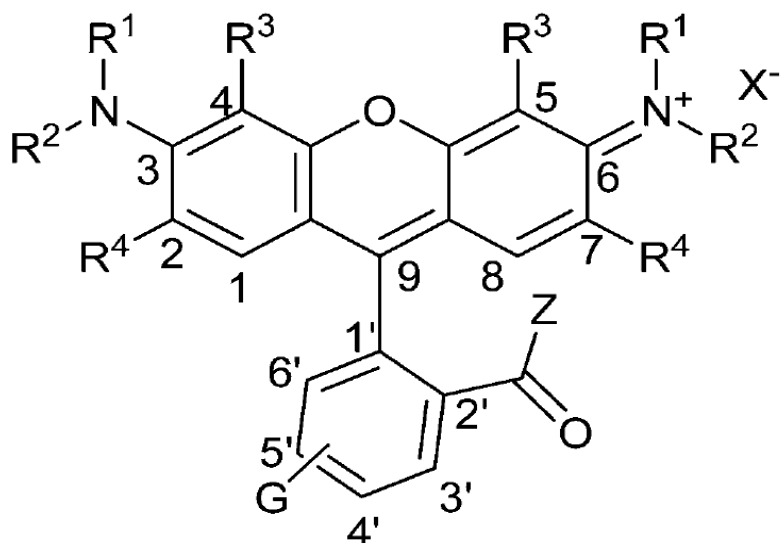


Figura 1.1 Estructura molecular de xanteno [7].

### 1.2.2 Rodaminas

Las rodaminas son colorantes fluoróforos que pertenecen a la familia de los xantenos; debido a sus excelentes propiedades de fotoestabilidad y fotofísicas, las rodaminas se utilizan en colorantes láser, normas de fluorescencia, pigmentos y sondas fluorescentes para caracterizar superficies de nanopartículas poliméricas, detección de polímeros-bioconjugados, estudios de adsorción de oligonucleótidos en látex, dinámica de micelas, y en formación de imágenes en células vivas [8]. Dependiendo del sustituyente G, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> e incluso del contraión X<sup>-</sup> (usualmente Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ó ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) en su estructura molecular, el colorante presentará diferentes propiedades fotofísicas en disolución (véase Figura 1.2), tales como distintos máximos de absorción y emisión ( $\lambda_{abs}^{max}$ ,  $\lambda_{em}^{max}$ ), tiempo de fluorescencia ( $\tau$ ) y rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\phi$ ).



**Figura 1.2** Estructura molecular de rodaminas [8].

### 1.2.3 Rodamina 6G

En este aspecto, la rodamina 6G (R6G) con fórmula molecular  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  es un colorante xanteno monocatiónico de color púrpura rojizo oscuro que muestra absorción en la región visible del espectro electromagnético y se utiliza a gran escala en la industria textil para teñir seda, algodón, lana, fibras, papel, cuero, plástico, y como agente de rastreo en estudios sobre la contaminación del agua [7].

La molécula posee una estructura más rígida (ver Figura 1.3) que la de otros compuestos orgánicos y le otorga una de sus propiedades químicas más interesantes, su fotoestabilidad. Su estructura consta de dos grupos cromóforos, un grupo dibenzopireno (xanteno), y un grupo carboxifenilo inclinado aproximadamente  $90^\circ$  con respecto al anillo xanteno (ver Figura 1.4), por lo tanto, los enlaces- $\pi$  de los dos grupos cromóforos en la Rodamina 6G no están conjugados [9]. El espectro de absorción de la Rodamina 6G en solución acuosa se caracteriza por tres bandas principales, un máximo en la región visible alrededor de 527 nm a causa de los grupos cromóforos, responsables del color (derivados de anillos aromáticos conectados por grupos azo), y dos más en la región UV ( $\lambda_{max} = 246 \text{ nm}$  y  $\lambda_{max} = 275 \text{ nm}$ ) las cuales representan las

absorción de las estructuras tipo benceno y naftaleno en la molécula, respectivamente [10].

En cuanto a sus efectos adversos, la carcinogenicidad, toxicidad reproductiva, la neurotoxicidad y la toxicidad crónica a seres humanos y animales de la Rodamina 6G se ha demostrado experimentalmente [11], por lo tanto, su eliminación de los efluentes industriales es de gran importancia ambiental.

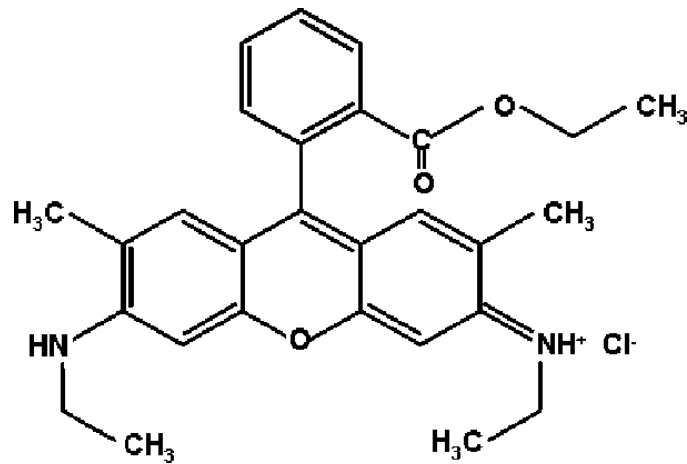


Figura 1.3 Estructura química de Rodamina 6G (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl) [7].

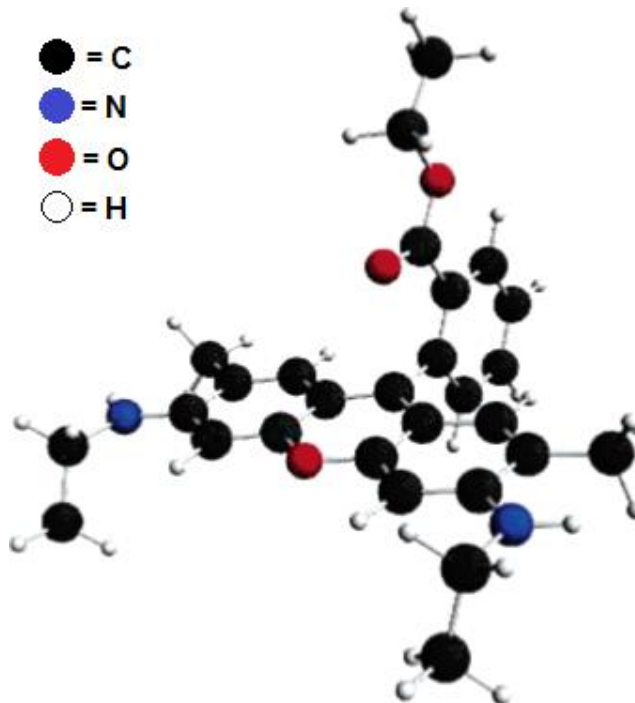


Figura 1.4 Geometría molecular de Rodamina 6G [9].

### 1.3 Principales métodos de eliminación de colorantes

La operación de una unidad típica de tratamiento de aguas residuales utiliza una combinación de diversos procesos biológicos, físicos y químicos. Tradicionalmente, se han aplicado diversas tecnologías basadas en tratamientos físico-químicos para la eliminación de color de los efluentes textiles, algunos de cuales incluyen floculación en combinación con flotación, electroflotación, floculación con  $\text{Fe(II)/Ca(OH)}_2$ , filtración por membrana, destrucción electroquímica, intercambio iónico, irradiación, precipitación fotoquímica, oxidación, ozonización y adsorción con carbón activado [12]. La Tabla 1.2 muestra las ventajas y desventajas de estos métodos.

**Tabla 1.2** Ventajas y desventajas de los métodos físico-químicos empleados en la eliminación de colorantes de los efluentes industriales [12].

<b>Métodos físico/químicos</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Reactivos Fenton</b>	Decoloración eficaz de colorantes solubles e insolubles	Generación de lodos
<b>Ozonización</b>	Su aplicación en estado gaseoso no altera el volumen del efluente	Corta duración (20 min)
<b>Fotoquímico</b>	No hay producción de lodos	Formación de subproductos
<b>NaOCl</b>	Inicia y acelera la escisión del grupo azo	Liberación de aminas aromáticas
<b>Curcubituril</b>	Capacidad de sorción para diversos colorantes	Alto costo
<b>Destrucción electroquímica</b>	Compuestos de degradación no peligrosos	Alto costo eléctrico
<b>Carbón activado</b>	Eliminación de amplia variedad de colorantes	Alto costo
<b>Turba</b>	Excelente adsorbente debido a su estructura celular	Menores áreas de superficie específica que el carbón activado
<b>Astillas de madera</b>	Capacidad de sorción de colorantes ácidos	Requiere largos tiempos de retención

<b>Métodos físico/químicos</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Gel de sílice</b>	Eficaz en la eliminación de colorantes básicos	Reacciones secundarias evitan su aplicación comercial
<b>Filtración por membrana</b>	Elimina distintos tipos de colorantes	Generación de lodo concentrado
<b>Intercambio iónico</b>	Regeneración: sin pérdida de adsorbente	No es efectivo para todo tipo de colorantes
<b>Irradiación</b>	Oxidación efectiva a escala de laboratorio	Gran requerimiento de oxígeno disuelto
<b>Coagulación electrocinética</b>	Económicamente factible	Alta generación de lodos

Otras posibilidades de carácter biotecnológico se basan en tratamientos biológicos, tanto aerobios como anaerobios, o bien en enzimas producidas por hongos ligninolíticos en cultivos in vivo e in vitro [13]. La aplicación de microorganismos a la degradación de aguas que contienen tintes sintéticos es una opción interesante por las ventajas derivadas del tratamiento biológico, ya que son procesos relativamente económicos y pueden permitir la degradación parcial o total de los componentes iniciales. La Tabla 1.3 muestra las ventajas y desventajas de los tratamientos biológicos en la eliminación de colorantes en efluentes textiles.

## **1.4 Procesos de oxidación avanzada**

La oxidación avanzada se utiliza en diversas aplicaciones como en el tratamiento de aguas residuales, reciclaje de agua, reutilización indirecta de agua potable y producción de agua potable. En comparación con otras tecnologías (por ejemplo, filtración por membrana, adsorción o intercambio iónico) los compuestos orgánicos en el agua son degradados en lugar de ser solo transformados en diferentes fases [15].

**Tabla 1.3** Ventajas y desventajas de los métodos biológicos en la decoloración de efluentes industriales [14].

<b>Métodos biológicos</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Proceso aeróbico</b>	Eliminación de color y disminución de DQO	Tiempos largos de retención, y sustrato de eliminación específico.
<b>Proceso anaerobio</b>	Aplicable a una gran variedad de colorantes complejos, y el biogás producido se utiliza para la generación de vapor	Fase de aclimatación de larga duración
<b>Unicelular (hongos, algas, bacterias)</b>	Buena eficiencia para la eliminación de colorantes específicos, volúmenes pequeños y bajas concentraciones	Alto costo de mantenimiento de cultivos, y no aplicable a grandes volúmenes de agua

En las últimas dos décadas, una gran cantidad de trabajos de investigación se han llevado a cabo en el desarrollo de nuevas tecnologías, especialmente en el área de procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés) para la degradación de contaminantes recalcitrantes complejos, su mineralización completa o como tratamiento previo. Los procesos de oxidación avanzada se definen como métodos redox que implican la generación y el uso de especies de oxígeno altamente reactivas, tales como radicales hidroxilo ( $HO^\bullet$ ), superóxido ( $O_2^-$ ), y perhidroxilo ( $HO_2^\bullet$ ), los cuales actúan como fuertes oxidantes en la destrucción de compuestos que no pueden ser degradados por oxidantes convencionales, tales como oxígeno gaseoso, ozono y cloro. Estos radicales altamente reactivos reaccionan con los constituyentes disueltos, lo cual inicia una serie de procesos de oxidación que finalizan hasta que los constituyentes son completamente mineralizados a  $CO_2$ ,  $H_2O$ , ácidos minerales o sales. Debido a esto, diferentes AOPs se han desarrollado y

probado en la degradación de diferentes contaminantes (compuestos inorgánicos y orgánicos) presentes en las aguas residuales [15].

Una vez que los radicales hidroxilo son generados, los radicales pueden atacar todos los compuestos orgánicos e inorgánicos. Debido a la naturaleza del sustrato existen tres tipos diferentes de posibles ataques:

Los radicales  $HO^\bullet$  pueden:

- Extraer un átomo de hidrógeno de la estructura del contaminante (alquenos, alcoholes, etc.)
- Formar parte de la estructura del contaminante (compuestos aromáticos, olefinas, etc.)
- Transferir su electrón no apareado a otros sustratos (carbonatos, bicarbonatos, etc.)

#### **1.4.1 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada**

Los procesos de oxidación avanzada se subdividen en aquellos que emplean o no una fuente de radiación UV, así como, si son procesos homogéneos o heterogéneos en la formación de las especies oxidantes. La Tabla 1.4 muestra la clasificación de los APOs.

**Tabla 1.4** Clasificación de los procesos de oxidación avanzada [16].

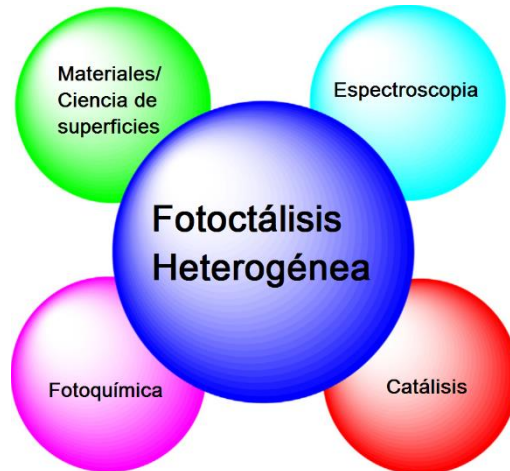
No fotoquímicos	Fotoquímicos
Procesos homogéneos	
<b>Ozonización</b>	Fotólisis
<b>Ozonización con peróxido de hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Fenton (Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	UV/O <sub>3</sub>
<b>Oxidación con aire húmedo</b>	UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Oxidación electroquímica</b>	Foto-Fenton (Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)
Procesos heterogéneos	
<b>Oxidación catalítica con aire húmedo</b>	Fotocatálisis heterogénea
<b>Fenton ozonización catalítica</b>	

## 1.5 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es el campo interdisciplinario de la ciencia que se originó a partir de la intersección de varias áreas de la Química y la Física, y en cierta medida de la Fotobiología (fotosíntesis natural). Desde un punto de vista histórico, la fotocatálisis heterogénea se basa en cuatro pilares básicos: (i) catálisis heterogénea, (ii) fotoquímica, (iii) espectroscopia molecular de moléculas adsorbidas y espectroscopia de estado sólido, junto con (iv) ciencia de los materiales y ciencia de superficies de semiconductores y aislantes (ver Figura 1.5).

Actualmente, el término “fotocatálisis” se describe como un 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 luz y está implicada en la transformación química de los participantes en la reacción, mientras que, un “fotocatalizador” es la sustancia capaz de producir, mediante absorción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja, transformaciones químicas de los participantes en la reacción, a través de repetidas interacciones

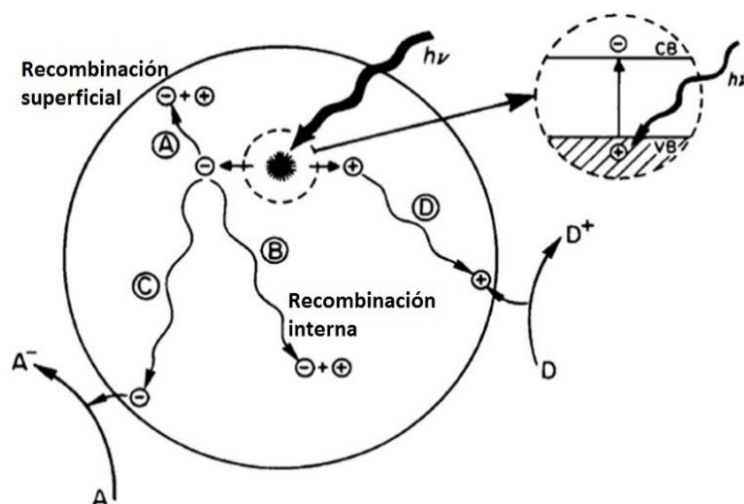
con ellos y su capacidad para regenerar su composición química después de tales interacciones [17].



**Figura 1.5** Esquema de los cuatro pilares que han tenido un gran impacto en el desarrollo de la fotocatalisis heterogénea [17].

La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diversos medios: en fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o soluciones acuosas. El paso inicial en la fotocatalisis heterogénea es la generación de un par electrón-hueco por la activación del material fotocatalítico mediante luz. El par electrón-hueco fotogenerado puede participar en diferentes reacciones redox que conducen a la formación de especies reactivas (radicales hidroxilo) que pueden mediar la degradación de los componentes orgánicos. Este proceso puede lograr la mineralización de los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono y ácidos minerales. Se ha demostrado que una amplia gama de componentes orgánicos tales como alifáticos, aromáticos, colorantes y agentes tensoactivos pueden ser completamente mineralizados mediante el proceso de fotocatalisis.

Una vez que la excitación se produce a través de la banda prohibida hay tiempo suficiente para que el par electrón-hueco creado pueda ser transferido a las especies adsorbidas sobre la superficie del semiconductor [18]. La Figura 1.6 ilustra la promoción de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción debido a la absorción de luz con energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor.



**Figura 1.6** Fotoexcitación de una partícula de semiconductor seguido de eventos de recombinación electrón-hueco [18].

Después de la excitación, los caminos que puede seguir el par electrón-hueco generado son variados. La recombinación del par electrón-hueco puede ocurrir en (A) la superficie o (B) en el seno de la partícula del semiconductor. La migración de los electrones fotogenerados hacia la superficie del semiconductor puede conducir a la reducción de un aceptor de electrones “A”, ilustrado por la reacción (C). Además, la migración de los huecos fotogenerados hacia la superficie lleva a cabo la oxidación de un donador de electrones “D”, reacción (D). Las reacciones (C) y (D) son los dos procesos básicos en fotocatalisis. El proceso de transferencia de electrones es más eficiente si la especie ha sido previamente adsorbida sobre la superficie del fotocatalizador.

### 1.5.1 Parámetros que regulan la cinética fotocatalítica

La eficiencia de un fotocatalizador depende de la competición en la interfase de los diferentes procesos que implican pares electrón-hueco y su desactivación por recombinación. En este contexto, existen parámetros intrínsecos y extrínsecos al fotocatalizador que afectan a la cinética y mecanismo de las reacciones en medios acuosos. La fase cristalográfica, la cara del cristal expuesta, el tamaño de los cristales, y la presencia de dopantes, impurezas y vacancias pueden ser considerados como factores intrínsecos, mientras que el medio y las condiciones fotocatalíticas (pH de la solución,

contaminantes y su concentración inicial, presencia de impurezas en el sistema, intensidad de la radiación, dosis de catalizador y velocidad de flujo) son parámetros extrínsecos [19]. A continuación, se describen algunos de los parámetros de mayor importancia.

### **Masa de catalizador**

Ya sea de forma estática, en suspensión o en fotorreactores de flujo dinámico, se ha encontrado que las velocidades iniciales de reacción ( $v$ ) son directamente proporcional a la masa  $m$  de catalizador. Sin embargo, por encima de un cierto valor de  $m$ , el valor de la velocidad de reacción se estabiliza y se convierte en independiente de  $m$ . Este límite depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotorreactor. Por ejemplo, se encontró que para 1.3 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> en lecho fijo y 2.5 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> de suspensión, estas cantidades son límites que corresponden a la máxima cantidad de TiO<sub>2</sub> en la que todas las partículas (es decir, toda la superficie expuesta) son completamente iluminadas [20]. Para mayores cantidades de catalizador, se produce un efecto pantalla entre las partículas en exceso, que enmascara parte de la superficie fotosensible. Para poder aplicar un material como fotocatalizador es necesario determinar, esta masa óptima con el fin de evitar exceso de catalizador y garantizar una absorción total de fotones.

### **Cristalinidad y área superficial**

La velocidad de reacción  $v$  es dependiente del área superficial y la cristalinidad del material fotocatalizador. En general, cuanto mayor sea el área de la superficie del fotocatalizador, mayor es su actividad fotocatalítica; esto es porque cuando el área superficial específica es alta, la cantidad de moléculas de contaminante adsorbidas sobre la superficie también es alta, por lo tanto, una gran cantidad de sustrato rodea y reacciona con los pares electrón-hueco fotogenerados. En este aspecto, se podría suponer que una mayor área superficial podría inducir la generación de una mayor cantidad de pares electrón-

hueco, sin embargo, en fotocatalisis, sólo una parte de las partículas fotocatalíticas pueden absorber fotones incidentes y el resto no son parte del proceso de fotoabsorción [21].

Por otra parte, si el tamaño de partícula se hace pequeño, la distancia que los pares electrón-hueco fotogenerados tienen que migrar para llegar a sitios de reacción en la superficie se vuelve más corta, lo que resulta en una disminución de la probabilidad de recombinación y por lo tanto aumenta la actividad fotocatalítica. Además, una mayor área superficial junto con una densidad superficial constante del fotocatalizador, conduce a una mayor velocidad de reacción de los pares electrón-hueco con las moléculas de contaminante; esto es debido a una disminución de la probabilidad de recombinación y un mayor número de moléculas de contaminante rodeándolos.

No obstante, una disminución en el tamaño de partícula también incrementa los defectos y el límite de grano, que a su vez aumentan la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco, disminuyendo así la fotoactividad del material. En la superficie de un cristal existen sitios con defectos en donde el orden de largo alcance de la red cristalina es interrumpido, y es en estos defectos donde ocurre la recombinación de los portadores de carga. De esta manera, una alta área superficial o baja cristalinidad de un material fotocatalizador produce una menor actividad fotocatalítica debido a un aumento en la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco.

Consecuentemente, la cristalinidad y tamaño de partícula son dos factores importantes que rigen la fotoactividad de un fotocatalizador. La cristalinidad y área superficial de las nanopartículas se debe optimizar con el fin de lograr la máxima eficiencia fotocatalítica. En resumen, cuando la velocidad de reacción en la superficie de un fotocatalizador es mayor que la tasa de recombinación, entonces, un fotocatalizador de mayor área superficial es mejor; por otro lado, cuando la tasa de recombinación predomina, un fotocatalizador de menor área pero con mayor cristalinidad es beneficioso [21].

## **Efecto del pH**

La carga superficial de un fotocatalizador es dependiente del pH de la solución debido a su naturaleza altamente anfótera; en consecuencia, afecta a la adsorción y a las reacciones fotocatalíticas de los contaminantes. Por ejemplo, el azul de metileno es preferentemente adsorbido y fácilmente degradado por  $\text{TiO}_2$  de forma fotocatalítica en soluciones alcalinas porque la molécula de colorante y la superficie del  $\text{TiO}_2$  poseen cargas opuestas; por otra parte, sólo en soluciones ácidas se obtuvieron menores porcentajes de degradación [22]. La carga superficial del  $\text{TiO}_2$  se puede modificar mediante la adsorción de diversos productos químicos cargados tales como fosfatos, EDTA, entre otros [23]; por lo que el potencial zeta del  $\text{TiO}_2$  cambió después de la adsorción de los productos químicos cargados y afectan la adsorción y la reacción fotocatalítica de los contaminantes.

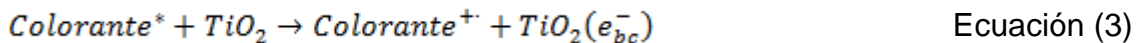
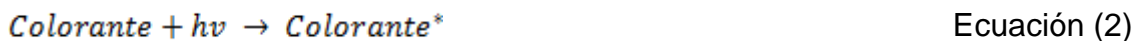
## **1.6 Fotosensibilización mediante colorantes**

La transformación química de contaminantes orgánicos requiere un sistema fotoquímico en el que la luz de cierta longitud de onda sea absorbida por uno de los componentes, ya sea el contaminante orgánico y/o el fotocatalizador. En este aspecto, la excitación de una molécula de colorante se logra mediante la absorción de un fotón, el cual puede promover un electrón desde el orbital molecular ocupado más alto de mayor energía que contiene electrones (HOMO, por sus siglas en inglés), hacia el orbital molecular desocupado más bajo de menor energía que no contiene electrones (LUMO, por sus siglas en inglés). Por lo tanto, en cuanto a absorción de luz se refiere, la brecha energética HOMO-LUMO de una molécula es análoga a la banda prohibida de un material semiconductor [24].

Una estrategia prometedora para ampliar la fotorespuesta de un material fotocatalizador con un valor amplio de banda prohibida en la región visible del espectro electromagnético es absorber luz visible mediante colorantes u otras especies con color. Ejemplo de este sistema fotoquímico se ilustra con el  $\text{TiO}_2$ , el

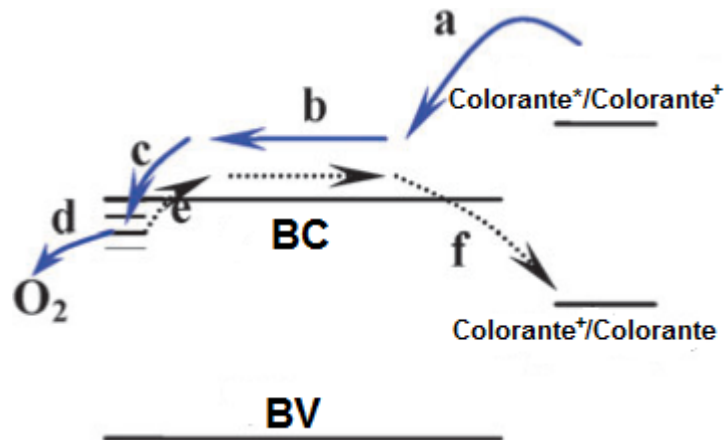
cual, debido a su amplio valor de banda prohibida (3.2 eV para la fase anatasa), puede solamente absorber luz UV ( $\lambda < 387$  nm), sin embargo, al tomar ventaja de su capacidad de absorber luz visible, diversos colorantes orgánicos se han degradado con éxito en suspensiones acuosas de  $\text{TiO}_2$  bajo irradiación visible y en presencia de  $\text{O}_2$  [25]. De forma análoga, se ha reportado la transferencia de electrones desde el colorante adsorbido (Rodamina B) en su estado excitado a la banda de conducción de polvos de CdS, lo cual produce la N-desetilación del colorante [26].

La fotosensibilización por colorantes, generalmente consiste de un material semiconductor y una molécula antena (colorante u otra especie con color) que se adsorbe sobre la superficie del material fotocatalizador. Una vez adsorbido, el colorante puede absorber luz para ser excitado, y las especies excitadas pueden inyectar electrones dentro de la banda de conducción del fotocatalizador, creando electrones disponibles en su banda de conducción ( $e_{bc}^-$ ) y la moléculas antena oxidadas realizan la separación de cargas (Ecuación 2 y 3).



De acuerdo a la Figura 1.7, debido a la naturaleza deslocalizada de los electrones en la banda de conducción del semiconductor, los electrones inyectados son capaces de migrar fácilmente lejos del colorante a los sitios superficiales de captura del material fotocatalizador (b), donde son atrapados y estabilizados (c). Una captura de superficie de este tipo podría obstaculizar la recombinación de carga entre los electrones y los colorantes oxidados, ya que los electrones atrapados tienen que superar una barrera energética para liberarse (e) y migrar hacia los sitios donde se ha adsorbido el colorante oxidado que son generalmente diferentes de los sitios de captura (f). Por otra parte, los electrones capturados pueden fácilmente ser atraídos por los aceptores de electrones adsorbidos en la superficie, tal como el  $\text{O}_2$  (d), siempre y cuando, el

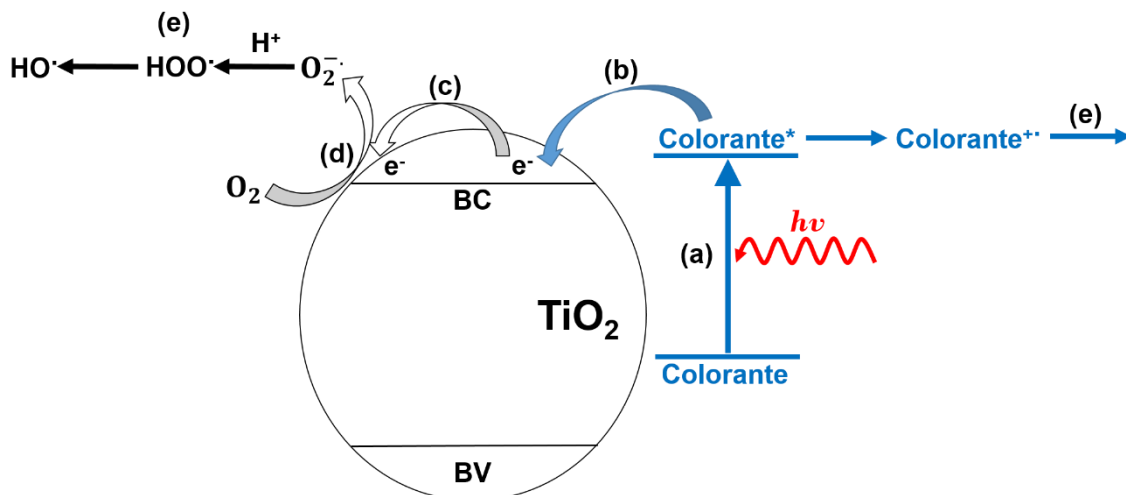
nivel de los sitios de captura esté por encima del potencial de reducción de los aceptores [27].



**Figura 1.7** Esquema que muestra el papel de las partículas de fotocatalizador en el proceso de fotosensibilización. Las flechas continuas indican la separación de cargas y las flechas punteadas indican la recombinación de cargas [27].

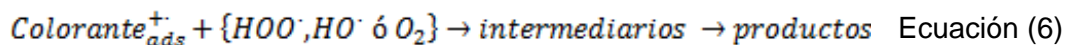
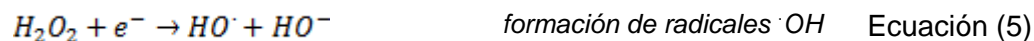
Las reacciones de los radicales siguientes a la separación de cargas, pueden conducir a la degradación redox de los contaminantes orgánicos, es decir, mediante la presencia del colorante oxidado ( $Colorante^+$ ) y las especies de oxígeno altamente activas (por ejemplo,  $O_2^- / OOH^-$  a través de la reducción de  $O_2$  por los electrones de la banda de conducción en el fotocatalizador), el colorante sensibilizador (pudiendo ser por sí mismo el contaminante a degradar) y otros contaminantes que coexisten pueden ser oxidados a  $CO_2$ ,  $H_2O$  y otros productos.

En este enfoque, como se ilustra en la Figura 1.8, estos procesos fotoquímicos generalmente incluyen los siguientes pasos: (a) excitación del colorante mediante absorción de luz, (b) inyección de electrones en la banda de conducción del fotocatalizador, (c) migración de los electrones fotogenerados sobre la superficie y su captura por los sitios superficiales, (d) reducción de los aceptores de electrones tales como  $O_2$  adsorbidos en la superficie, y (e) las subsecuentes reacciones de los radicales generados [27].



**Figura 1.8** Esquema que muestra el mecanismo de fotosensibilización de  $\text{TiO}_2$  mediante colorante [27].

La formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  se lleva a cabo mediante las reacciones mostradas por las Ecuaciones 4 y 5, seguidos de la reacción 6:



En este mecanismo el colorante sensibiliza su propia transformación oxidativa mediante la formación indirecta de radicales hidroxilo; mientras que, la presencia de partículas de  $\text{TiO}_2$  juega un papel importante, ya que transportan los electrones hacia los aceptores de electrones previamente adsorbidos sobre su superficie.

## 1.7 Materiales fotocatalizadores no convencionales

En los últimos años se han propuesto materiales fotocatalizadores no convencionales, respecto de aquellos que han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades como materiales semiconductores [28]. Estos nuevos materiales se caracterizan principalmente por poseer un amplio valor de banda prohibida y por consiguiente ser catalogados como materiales aislantes. Algunos de estos fotocatalizadores no convencionales que se han empleado en la degradación de colorantes orgánicos son los aluminatos de magnesio [29, 30], hidróxidos dobles laminares [31], y alúmina en la degradación de compuestos fenólicos [32].

Entre estos materiales destacan aquellos que incorporan calcio en su estructura, como lo son  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$  y materiales compositos. La Tabla 1.5 muestra de forma resumida los trabajos realizados recientemente en la degradación de colorantes orgánicos empleando estos nuevos materiales fotocatalizadores.

**Tabla 1.5** Trabajos realizados con materiales que incorporan Ca en su estructura, en la degradación de colorantes orgánicos.

Material	Condiciones		% eficiencia	Mecanismos propuesto
<b>CaO</b> <b>[33]</b>	-Índigo carmín (5-50 ppm-100 mL) -Luz visible, UV (254 y 365 nm)	-Catalizador: 0.03-0.12 g -Tiempo: 90- 150 min	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tipo material semiconductor</li> <li>• Generación pares electrón-hueco</li> </ul>
<b>CaO</b> <b>NiO-CaO</b> <b>[34]</b>	-Rodamina B (4.42 ppm-50 mL) -Luz visible, UV (254 y 365 nm)	-Catalizador: 0.5 g -Tiempo: 120 min	~100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No determinado</li> <li>• Distinto a un semiconductor</li> <li>• Baja área superficial</li> </ul>

Material	Condiciones		% eficiencia	Mecanismos propuesto
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b> <b>[35]</b>	-MB (10 ppm- 100 mL) -Luz visible	-Catalizador: 300 mg -Tiempo: 1 hr	95	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotogeneración de radiales ·OH</li> <li>• Fotosensibilización por colorante</li> </ul>
<b>Composito NiO-CaO</b> <b>[36]</b>	-MB (10 ppm- 300 mL) -Luz visible	-Catalizador: 1.2 g -Tiempo: 9.5 hrs	88	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absorción de luz visible</li> <li>• Fotosensibilización por colorante</li> </ul>
<b>Mezcla NiO-CaO</b> <b>[37]</b>	-MB (10 ppm- 250 mL) -Luz visible	-Catalizador: 1 g -Tiempo: 180 min	96.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Micro uniones p-n en la interface NiO-CaO</li> <li>• Generación pares electrón-hueco</li> </ul>

## 1.8 Cal

La cal es una sustancia extremadamente versátil que ha sido utilizada por más de dos mil años en la construcción, agricultura, fabricación de productos químicos, y recientemente, en el control de la contaminación y tratamiento de aguas [38]. El término cal no se refiere a una sustancia en particular. Más bien, hace referencia a dos sustancias, cal viva y cal hidratada. Cal viva es óxido de calcio, CaO, y cal hidratada es hidróxido de calcio Ca(OH)<sub>2</sub>. Estas sustancias son algunas veces confundidas con piedra caliza, que se compone principalmente de calcita, CaCO<sub>3</sub>.

### 1.8.1 Óxido de calcio

El óxido de calcio (CaO) se obtiene por descomposición de piedra caliza en un proceso llamado calcinación. Cuando el carbonato de calcio se calienta en un horno a temperaturas de 800 a 1000°C, se descompone en óxido de calcio y dióxido de carbono, tal como se muestra en la Ecuación 7. De forma similar, la descomposición térmica de hidróxido de calcio produce óxido de calcio y agua a

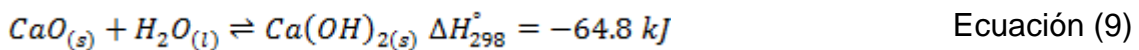
temperaturas por encima de los 400°C (Ecuación 8). Ambas reacciones son fácilmente reversibles y la “recarbonatación” de la cal viva se producirá en presencia de CO<sub>2</sub>.



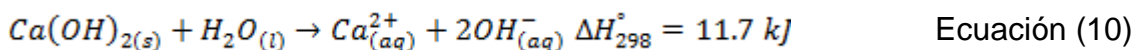
La pureza de la cal viva depende de la composición de la piedra caliza de la cual se deriva. La piedra caliza no es 100% calcita, y siempre contiene algo de carbonato de magnesio que se descompone a aproximadamente 450 °C. Por lo tanto, la cal viva contiene un pequeño porcentaje de MgO. Se dice que la cal viva de alta pureza posee 95% o más de CaO [38].

### 1.8.2 Propiedades físicas y químicas del CaO

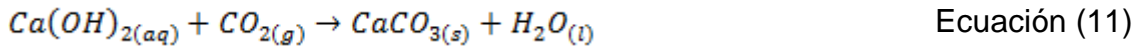
La propiedad química más conocida de la cal viva es su uso como fuente barata de iones hidróxido. El CaO reacciona vigorosamente con agua en un proceso conocido como “apagado”, produciendo hidróxido de calcio y la liberación de calor (Ecuación 9).



El hidróxido de calcio es conocido como cal apagada y cal hidratada. La cal hidratada es un polvo seco hecho mediante la adición de suficiente agua a la cal viva con el fin de satisfacer su afinidad química hacia el agua. La solubilidad del hidróxido de calcio en agua pura es lo suficientemente baja como para ser considerado muy poco soluble (Ecuación 10).

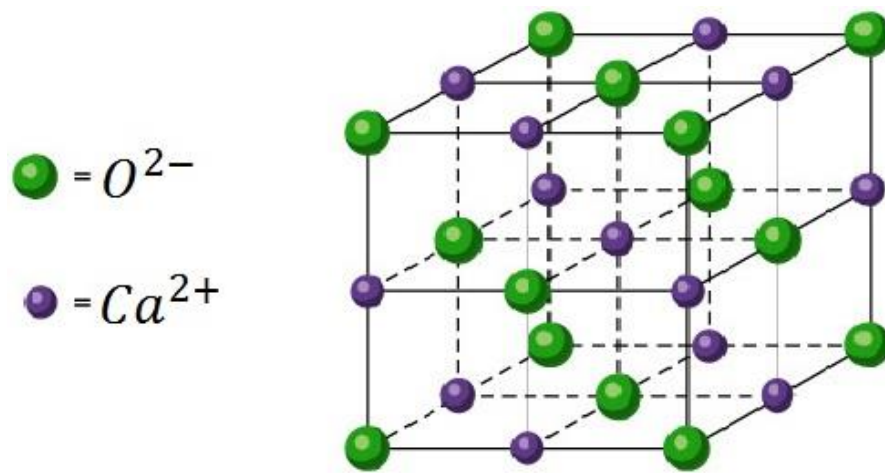


Al igual que el óxido de calcio, el hidróxido de calcio reacciona con dióxido de carbono. La reacción requiere humedad y produce carbonato de calcio y agua (Ecuación 11).



Entre sus propiedades físicas, el óxido de calcio destaca al ser un sólido blanco que exhibe propiedades típicas de un material aislante debido a su amplio valor de banda prohibida de 7.7 eV [39], con una gravedad específica que varía de 3.2-3.4, siendo el valor más grande cuanto mayor es la temperatura de calcinación; funde a 2570°C y hierve a 2850°C [38].

El CaO está presente en forma de cristales incoloros, transparentes y cúbicos, esto debido a que cristaliza en la estructura tipo cloruro de sodio (NaCl), una estructura que puede considerarse como la interpenetración de dos estructuras cúbica centrada en las caras (fcc, face-centered cubic), una formada por iones de calcio y otra formada por iones de oxígeno. La estructura del óxido de calcio en la Figura 1.9 muestra como la disposición cubica centrada en las caras de los cationes (las esferas más pequeñas) es fácilmente evidente con las esferas más grandes (aniones), las cuales llenan lo que se conoce como los huecos octaédricos de la red. La estructura tipo NaCl se caracteriza también por una disposición que permite a cada catión tener seis aniones equidistantes como iones vecinos y a cada anión tener seis cationes equidistantes vecinos. Por lo tanto, se dice que tanto los iones de calcio y oxígeno tienen un número de coordinación de seis [40].



**Figura 1.9** Estructura cristalina del CaO formada por la interpenetración de dos estructuras cúbicas centrada en las caras [40].

## 1.9 Bibliografía

- [1] Ntuli, F., Ikhu-Omoregbe, D. & Kuipa, P. K., 2009. Characterization of Effluent from Textile Wet Finishing Operations. WCECS, Volumen 1, pp. 1-6.
- [2] Rauf, M. & Asheaf, S. S., 2009. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. Chemical Engineering Journal, Volumen 151, pp. 10-18.
- [3] Hamdaoui, O., 2006. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. Journal of Hazardous Materials, Volumen 135, pp. 264-273.
- [4] Tüfekci, N., Sivri, N. & Toroz, İ., 2007. Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, Volumen 7, pp. 97-103.
- [5] Ghaly, A. & Ananthashankar, R., 2014. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. Journal of Chemical Engineering & Process Technology, Volumen 5, pp. 1-19.
- [6] Nikfar, S. & Jaberidoost, M., 2014. Dyes and Colorants. Encyclopedia of Toxicology, Volumen 2, pp. 252–261.
- [7] Zaleschi, L. & Secula, M. S., 2014. Removal of Rhodamine 6G from Aqueous Effluents by Electrocoagulation in a Batch Reactor: Assessment of Operational Parameters and Process Mechanism. Water Air Soil Pollut, pp. 1-14.
- [8] Beija, M. & Afonso, C. A. M., 2009. Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes. Chemical Society Reviews, Volumen 38, pp. 2410-2433.
- [9] Jensen, L. & Schatz, G. C., 2006. Resonance Raman Scattering of Rhodamine 6G as Calculated Using Time-Dependent Density Functional Theory. Physical Chemistry A Letters, Volumen 110, pp. 5973-5977.
- [10] Dükkancı, M., Gündüz, G. & Yılmaz, S., 2010. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst

- prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 181, pp. 343-350.
- [11] Hood, R. D., Jones, C. L. & Ranganathan, S., 1989. Comparative Developmental Toxicity of Cationic and Neutral Rhodamines in Mice. *Teratology*, Volumen 40, pp. 143-150.
- [12] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, Volumen 77, pp. 247-255.
- [13] López, C., Moreira, M. T., Feijoo, G. & Lema, J. M., 2007. Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles. *Afinidad*, Volumen 64, pp. 561-573.
- [14] Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N. & Suman Raj, D. S., 2005. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Volumen 4, pp. 245-273.
- [15] Saharan, V. K., Pinjari, D. V. & Gogate, P. R., 2014. Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview. En: *Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuses*: Elsevier Ltd., pp. 141-191.
- [16] Atalay, S. & Ersöz, G., 2016. Advanced Oxidation Processes. En: *Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants*: Springer, pp. 23-34.
- [17] Emeline, A., Kuznetsov, V., Ryabchuk, V. & Serpone, N., 2013. Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology. En: *Solar Photocatalysis*: Elsevier, pp. 1-47.
- [18] Simonsen, M. E., 2014. Heterogeneous Photocatalysis. En: *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*. Amsterdam: Elsevier, pp. 140-170.

- [19] Hernández-Ramírez, A. & Medina-Ramírez, 2015. Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications. New York: Springer.
- [20] Herrmann, J.-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, Volumen 53, pp. 115-129.
- [21] Banerjee, A., Pai, M. R. & Tripathi, A., 2012. Fundamentals and Applications of the Photocatalytic Water Splitting Reaction. En: *Functional Materials*. Amsterdam, ed. Banerjee: Elsevier, pp. 579-606.
- [22] Hasnat, M. A., Siddiquey, I. A. & Nuruddin, A., 2005. Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and an anionic dye. *Dyes and Pigments*, Volumen 66, pp. 185-188.
- [23] Wang, W. Y. & Ku, Y., 2007. Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO<sub>2</sub> and Nafion-coated TiO<sub>2</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Volumen 302, pp. 261–268.
- [24] McEvoy, A., Markvart, T. & Castañer, L., 2012. *Practical Handbook of Photovoltaics*. Segunda ed. Waltham: Academic Press
- [25] Wu, T., Hidaka, H. & Serpone, N., 1998. Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersions. *The Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 102, pp. 5845-5851.
- [26] Watanabe, T., Takirawa, T. & Honda, K., 1977. Photocatalysis through Excitation of Adsorbates. 1. Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to CdS. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(19), pp. 1845-1851.
- [27] Chen, C., Ma, W. & Zhao, J., 2010. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society Reviews*, Volumen 39, pp. 4206–4219.
- [28] Ibrahim Gaya, U., 2014. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. New York: Springer.

- [29] Nassar, M. Y., Samir, I. & Ahmed, I. S., 2014. A novel synthetic route for magnesium aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) particles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volumen 131, pp. 329-334.
- [30] Li, F.-t., Zhao, Y. & Liu, Y., 2011. Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nanopowders. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 173, pp. 750-759.
- [31] Seftel, E. M., Popovici, E. & De Witte, K., 2008. Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volumen 113, pp. 296-304.
- [32] Tzompantzi, F., Piña, Y. & Mantilla, A., 2014. Hydroxylated sol–gel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light. *Catalysis Today*, Volumen 220-222, pp. 49-55.
- [33] Devarahosahalli Veeranna, K., Theeta Lakshamaiah, M. & Thimmasandra Narayan, R., 2014. Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine Dye Using Calcium Oxide. *International Journal of Photochemistry*, Volumen 2014.
- [34] Kornprobst, T. & Plank, J., 2012. Photodegradation of Rhodamine B in Presence of CaO and NiO–CaO Catalysts. *International Journal of Photoenergy*, Volumen 2012, pp. 6.
- [35] Zhang, S., 2014. A new nano-sized calciumhydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes. *RCS Advances*, Volumen 4, pp. 15835-15840.
- [36] Song, L., Zhang, S. & Chen, B., 2009. Highly active NiO–CaO photocatalyst for degrading organic contaminants under visible-light irradiation. *Catalysis Communications*, Volumen 10, pp. 421-423.
- [37] Song, L. & Zhang, S., 2010. A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-sensitive NiO–CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 174, pp. 563-566.

- [38] Watkins, K. W., 1983. Chemical of the Month. *Journal of Chemical Education*, 60(1), pp. 60-63.
- [39] Weber, M. J., 2003. *Handbook of Optical Materials*. New York: CRC Press.
- [40] Karukstis, K. K. & Van Hecke, G. R., 2003. *Chemistry Connections*. Segunda ed. New York: Elsevier

# Capítulo II

---

# Metodología

*“El éxito está en el lado opuesto del fracaso.”*

*T. J. Watson, fundador de la IBM*

En este capítulo se presenta la metodología que se llevó a cabo para la obtención del CaO. Se describe de manera detallada el método de síntesis empleado, posteriormente, se explican las técnicas de caracterización y equipos de medición utilizados; finalmente se puntualiza la descripción del procedimiento y etapas de las pruebas fotocatalíticas realizadas, empleando como molécula problema Rodamina 6G.

## **2.1 Síntesis de CaO**

La síntesis de óxido de calcio (CaO), consistió en obtener hidróxido de calcio puro ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a partir de un material precursor (Cal hidratada comercial) mediante el proceso de calcinación-hidratación controlada [1]. Posteriormente, el hidróxido de calcio resultante fue sometido a tratamiento térmico con el fin de obtener muestras de óxido de calcio a distintas temperaturas.

### **2.1.1 Preparación de agua decarbonatada**

En la obtención de hidróxido de calcio puro, se preparó y utilizó agua decarbonatada durante el proceso de calcinación-hidratación controlada, con el fin de evitar una posible contaminación con  $\text{CO}_2$  y consecuentemente la presencia de  $\text{CaCO}_3$ . El agua decarbonatada se preparó dentro de un sistema cerrado, en el cual, se hirvieron 200 mL de agua desionizada dentro de un matraz de tres bocas durante dos horas, flujo de nitrógeno y agitación magnética constante, tal como se muestra en la Figura 2.1.



**Figura 2.1** Decarbonación de agua desionizada.

### **2.1.2 Síntesis de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a partir de la calcinación-hidratación de Cal hidratada comercial**

El material precursor que se empleó en la obtención de hidróxido de calcio puro fue Cal hidratada, adquirida de la empresa Cales Santa Emilia S.A. de C.V., ubicada en Perote, Veracruz, México. La Cal hidratada comercial se compone principalmente de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , sin embargo, posee porcentajes variables de  $\text{CO}_2$  (5.29%) en forma de  $\text{CaCO}_3$ , además de  $\text{MgO}$  y  $\text{SiO}_2$  [2]. Con la finalidad de partir de un material puro ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) en la obtención de  $\text{CaO}$ , y minimizar la presencia de fases no deseadas se procedió a un procesos de purificación del material precursor.

El procedimiento consistió en calcinar 2 g de Cal hidratada comercial a 800°C durante dos horas. Consecutivamente, se procedió con la hidratación controlada del CaO resultante a temperatura ambiente en un matraz de bola con 200 mL de agua decarbonatada, flujo de nitrógeno y agitación magnética constante durante una hora (véase Figura 2.2). Finalmente, la solución se filtró y el sólido obtenido fue secado a 120°C durante 20 minutos.



**Figura 2.2** Hidratación controlada de CaO.

### **2.1.3 Tratamiento térmico de $\text{Ca(OH)}_2$**

La obtención de las distintas muestras de CaO se realizó mediante el tratamiento térmico del  $\text{Ca(OH)}_2$ . El tratamiento térmico se llevó a cabo durante dos horas a temperaturas de 500, 600, 700 y 800°C en una mufla Terlab modelo TE-M12D, bajo una atmósfera estática de aire, y con una rampa de calentamiento de 0.5 °C/s.

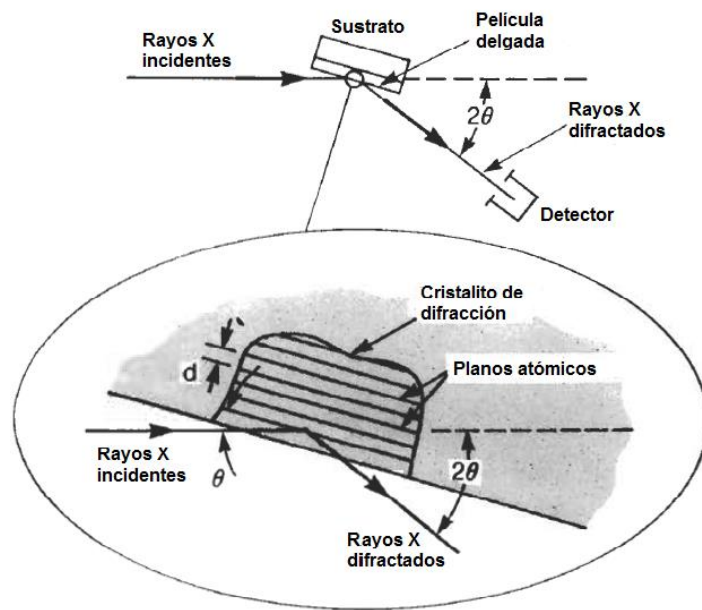
## 2.2 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales se refiere a la identificación de un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc. Existen para ello distintas técnicas de caracterización, de acuerdo al interés que despierte dicho material. Una vez conocidas las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones. A continuación, se presentan las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo de tesis.

### 2.2.1 Difracción de Rayos X

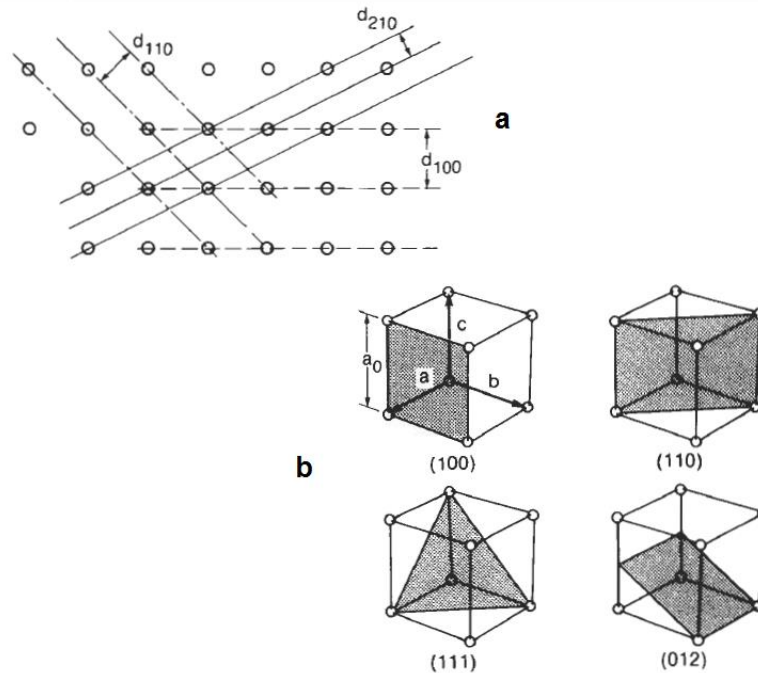
La difracción de rayos X (XRD, *por sus siglas en inglés*) es una poderosa técnica utilizada para identificar de forma única las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales (estado de deformación, tamaño de grano, composición de la fase, orientación preferida, y la estructura de defectos) de estas fases. Esta técnica es también empleada para determinar el grosor de películas delgadas, multicapas, disposiciones atómicas en materiales amorfos (incluyendo polímeros) y en las interfaces [3].

La Figura 2.3 muestra las características básicas de un experimento de XRD, donde el ángulo de difracción  $2\theta$  es el ángulo entre los rayos X incidentes y los difractados. En un experimento típico, la intensidad difractada se mide como una función de  $2\theta$  y la orientación de la muestra, lo que da como resultado el patrón de difracción. La longitud de onda de los rayos X es comúnmente de 0.7-2Å, correspondientes a energías de 6-17 keV.



**Figura 2.3** Características básicas de experimento típico de XRD [2].

Los cristales consisten en planos de átomos que están separados a una distancia  $d$  (véase Figuras 2.3 y 2.4), pero pueden resolverse en muchos planos atómicos, cada uno con una separación  $d$  diferente. Para distinguir entre estas, se introduce un sistema de coordenadas para el cristal cuya unidad de vectores  $a$ ,  $b$ , y  $c$  son las aristas de la celda unitaria (véase Figura 2.4 b). Para la familia de cristales cúbicos, éstos forman un sistema ortogonal. Cualquier plano atómico ahora se puede distinguir de forma única por sus índices de Miller, los cuales, son número enteros que representan los inversos de los puntos de intersección con los ejes  $a$ -,  $b$ -, y  $c$ -. Por lo tanto, un plano  $(hkl)$  intercepta los ejes cristalográficos en  $a/h$ ,  $b/k$ , y  $c/l$ ; ejemplos se muestran en la Figura 2.4.



**Figura 2.4** Diferentes planos atómicos y sus espaciamentos  $d$  en un cristal cúbico simple (a); y los índices de Miller de planos atómicos en un cristal cúbico simple (b). Como un ejemplo a considerar el plano (012). Este intercepta los ejes a-, b-, y c- en  $\infty$ , 1, y  $\frac{1}{2}$ , respectivamente, de esta forma,  $h=1/\infty=0$ ,  $k=1/1=1$ , y  $l=1/(1/2)=2$  [2].

La separación  $d$  entre los planos (hkl) se denota como  $d_{hkl}$ , y para cristales cúbicos, está dada por la Ecuación 12, donde  $a_0$  es la constante de red del cristal (véase Figura 2.4).

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Ecuación (12)}$$

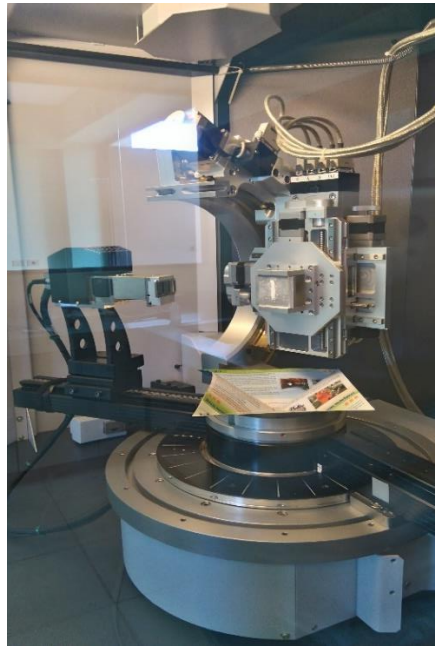
Cuando existe interferencia constructiva de los rayos X dispersados por los planos atómicos en un cristal, un pico de difracción es observado. La condición para la interferencia constructiva de los planos con espacio  $d_{hkl}$  es dado por la ley de Bragg (Ecuación 13).

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad \text{Ecuación (13)}$$

Donde  $\theta_{hkl}$  es el ángulo entre los planos atómicos y el haz incidente de rayos X difractados (véase Figura 2.3). Para que la difracción sea observada, el detector debe posicionarse de modo que el ángulo de difracción sea  $2\theta$ , y el cristal debe estar orientado de modo que la normal al plano de difracción sea coplanar con los rayos X incidentes y difractados, por lo que el ángulo entre el plano de difracción y los rayos X incidentes es igual al ángulo de Bragg  $\theta_{hkl}$ .

El análisis de difracción de rayos X para las muestras de CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, y Cal hidratada, se llevó a cabo con el fin de determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, cotejando los patrones de difracción obtenidos con una base de datos de fichas cristalográficas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards).

El equipo empleado fue un difractómetro de rayos X marca Bruker D8 Discover Series 2 (véase Figura 2.5) con un haz de filamento de cobre con una longitud de onda de 1.5408 Å. Las muestras se analizaron en un intervalo de 5-70° de 2-Theta, con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de paso de 0.6 segundos.

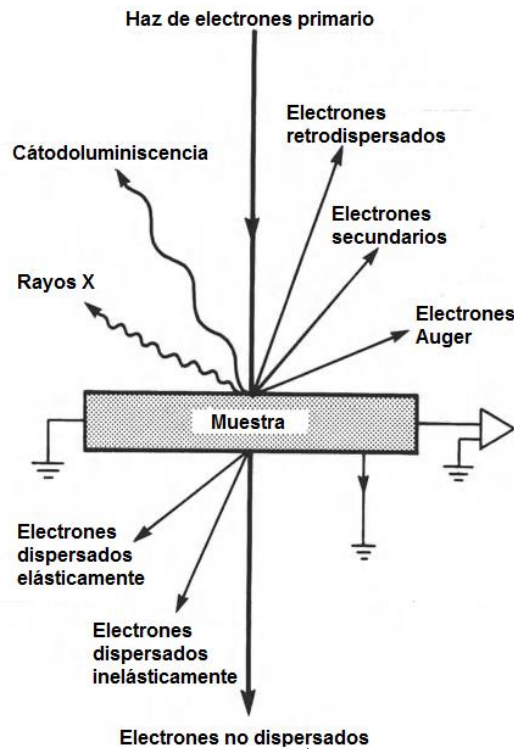


**Figura 2.5** Difractómetro de Rayos X.

### 2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *por sus siglas en inglés*) se basa en la irradiación de electrones sobre un sólido generalmente da lugar a una variedad de señales que pueden proporcionar información importante sobre la estructura, composición y propiedades electrónicas de los materiales. Las señales principales producidas por la interacción de los electrones primarios (es decir, incidente o haz) con un sólido se ilustran en la Figura 2.6. Por lo tanto, cuando los electrones primarios son retrodispersados del sólido con poca o ninguna pérdida de energía, producen electrones retrodispersados; y cuando los electrones primarios pierden energía, pueden producir electrones secundarios. La disipación de la energía de los electrones primarios en una variedad de excitaciones electrónicas puede dar lugar a (1) la emisión de electrones Auger, (2) la emisión de característicos fotones de rayos X, (3) la generación de pares electrón-hueco que pueden conducir a catodoluminiscencia (CL), es decir, la emisión de fotones en los rangos espectrales del ultravioleta, visible, e infrarrojo, y (4) efectos térmicos, incluyendo señales de ondas térmicas (acústica de electrones) [4].

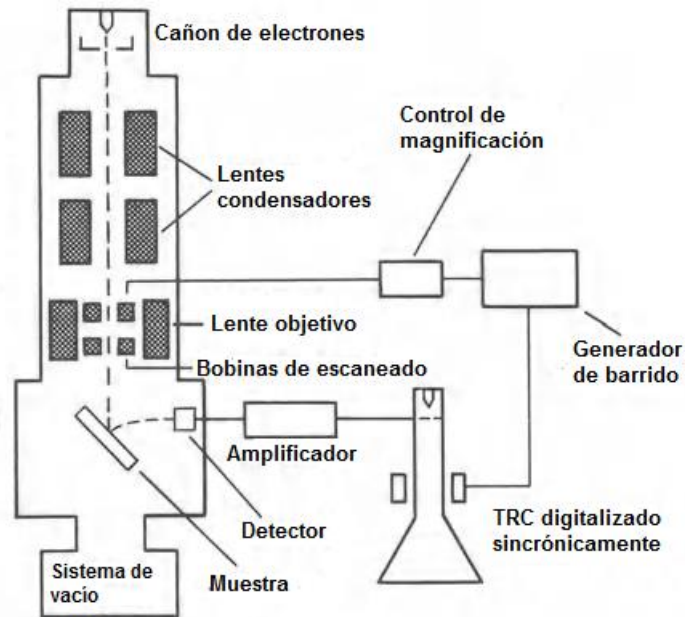
Los electrones secundarios proporcionan el modo de imagen de electrones secundarios utilizados más habitualmente para caracterizar las características topográficas de las superficies sólidas. Los electrones retrodispersados proporcionan contraste debido al número atómico del material, es decir, información cualitativa sobre la uniformidad de composición. Bajo apropiadas condiciones de operación, los electrones retrodispersados pueden también brindar información cristalográfica relativa a la canalización de electrones.



**Figura 2.6** Diagrama esquemático de tipos de interacción producidos como resultado de las interacciones del haz de electrones con un sólido [3].

Los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido son ilustrados en la Figura 2.7. El principio fundamental del SEM es análogo al acoplamiento de dos tubos de rayos catódicos (TRCs). Por lo tanto, la columna óptica de electrones (incluyendo el cañón de electrones, las lentes electromagnéticas, y la cámara de muestras) desempeña el papel de un TRC que contiene un espécimen; el detector, la unidad de visualización, y la unidad operativa desempeñan el papel del otro TRC. La columna óptica de electrones produce un haz de electrones enfocado finamente que puede ser escaneado en forma de trama sobre la superficie de la muestra. Diversas formas de energía física generadas por la muestra como resultado de las interacciones del haz de electrones con el sólido se convierten en señales eléctricas que pueden ser amplificadas, procesadas, y visualizadas o almacenadas de algún modo. Como fuente de electrones, se utiliza ya sea un cañón de electrones termoiónico o un

cañón de emisión de campo, el cual puede contener un cátodo de tungsteno o de lantano hexaboruro (LaB<sub>6</sub>).



**Figura 2.7** Diagrama esquemático que muestra los componentes básicos de un Microscopio Electrónico de Barrido.

La morfología de todas las muestras de CaO fueron analizadas mediante en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV con un voltaje de aceleración de 20 keV (véase Figura 2.8). Para realizar el análisis las muestras se montaron en una porta muestras sobre una cinta de carbono de doble cara y fueron recubiertas con una capa de oro en un equipo marca Denton vacuum modelo desk V-Standard, con el fin de mejorar la conductividad eléctrica, y obtener mejores imágenes.

Las imágenes de las muestras fueron tomadas empleando electrones secundarios. Se realizaron diferentes tomas sobre los sitios de interés, y de esta forma captar la morfología de las muestras.

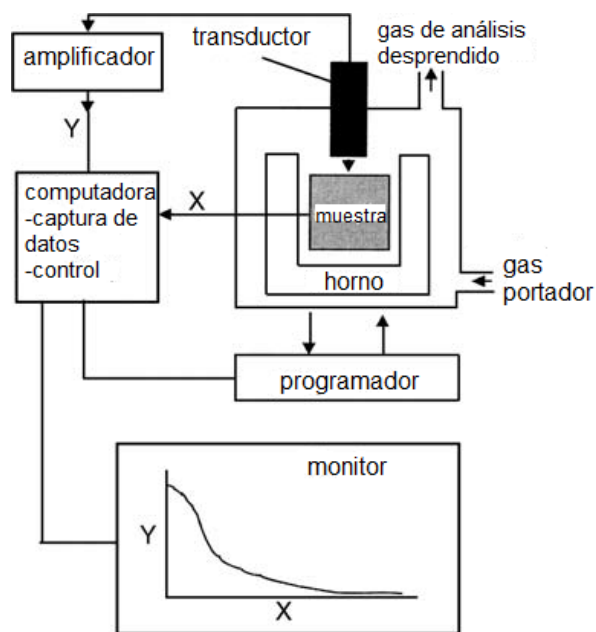


**Figura 2.8** Microscopio Electrónico de Barrido.

### **2.3.3 Análisis Termogravimétrico**

En un análisis termogravimétrico (TGA, *por sus siglas en inglés*) se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmosfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta la temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [5].

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría (véase Figura 2.9) constan de 1) una microbalanza sensible, también llamada termobalanza; 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva y 4) un sistema computarizado para el control del instrumento, y la adquisición y el proceso de los datos. Las características de las curvas (picos, discontinuidades y cambios de pendiente) están relacionadas con eventos térmicos.



**Figura 2.9** Instrumentación general para el análisis térmico [5].

El análisis termogravimétrico se realizó sobre el material precursor (Cal hidratada comercial) y de la muestra de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  obtenida del proceso de calcinación-hidratación controlada de Cal hidratada. El objetivo de obtener un registro continuo de la pérdida en masa con respecto al aumento de temperatura de ambas muestras, fue conocer la temperatura a partir de la cual se puede obtener óxido de calcio y pesar cantidades específicas de muestra considerando la pérdida en masa en un punto determinado de temperatura. Para esto, se recurrió al uso de un equipo marca TGAi 1000 Instrument Specialists Incorporated (véase Figura 2.10), bajo las condiciones de análisis siguientes: un flujo de aire a 20 mL/min, una rampa de calentamiento de 10 °C/min, y un intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C.

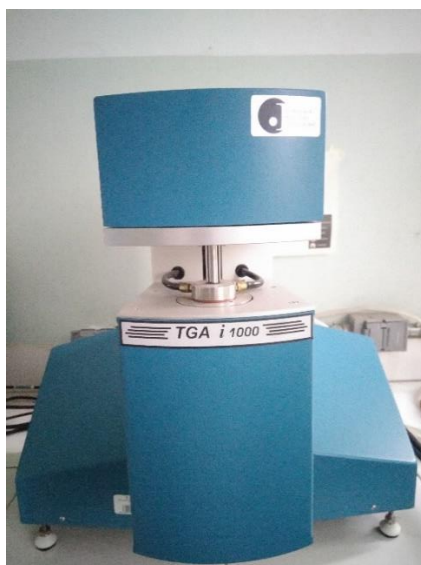


Figura 2.10 Equipo de Análisis Termogravimétrico.

### 2.3.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa (*DRS*, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite medir el espectro de absorción característico de un material en polvo o cristalino. Cuando un haz de radiación incide sobre una superficie sólida, no pulimentada y opaca (o que transmite la radiación muy débilmente) tiene lugar el fenómeno de la reflexión tanto especular (regular) como difusa (véase Figura 2.11).

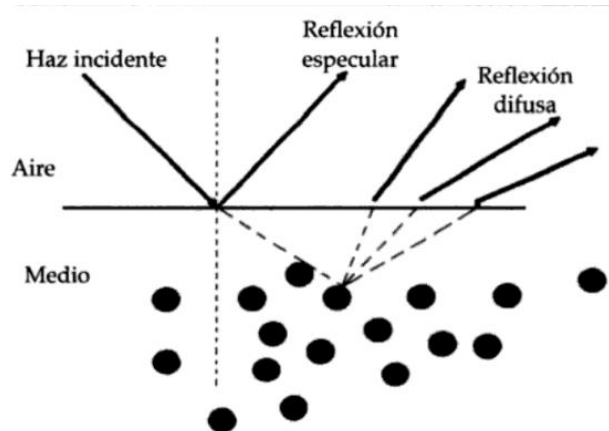


Figura 2.11 Reflexión sobre una superficie sólida: especular y difusa [6].

Las características de ambas reflexiones se encuentran resumidas en la Tabla 2.1, en ella se observa que la principal diferencia entre ambas es el ángulo al que emerge la radiación reemitida por la muestra; mientras que en la reflexión especular, se produce para un valor del ángulo bien definido, en la reflexión difusa, la radiación reflejada es independiente de la dirección. En este último caso la superficie donde incide la radiación se considera constituida por multitud de pequeñas superficies especulares donde se origina la reflexión regular, la suma de todas ellas da lugar a la reflexión difusa [6].

**Tabla 2.1** Características de la reflectancia especular y difusa [6].

<b>Reflectancia especular</b>	<b>Reflectancia difusa</b>
Reflexión desde una superficie pulida (superficie frontal)	Reflexión desde una superficie mate o rugosa
Virtualmente la radiación no penetra en la muestra	La radiación pasa al interior de la muestra. Existe absorción, refracción, reflexión y difracción antes de reemerger a la superficie
Los ángulos de incidencia y reflexión son iguales. El haz incidente y reflejado están situados en el mismo plano	La radiación reflejada emerge en todos los ángulos y direcciones desde la superficie

Al incidir la radiación sobre una superficie sólida, formada por partículas empaquetadas de tamaño igual o superior a dos veces la longitud de onda de la radiación incidente (hecho que generalmente se cumple en sólidos, cuando se utiliza radiación UV-Visible), tendrá lugar el fenómeno de reflexión, tanto regular como difusa, por el contrario, si el tamaño de las partículas fuese inferior al mencionado valor, se produce el fenómeno óptico de dispersión.

En todo lo expuesto hasta este momento no se ha considerado ningún proceso de absorción de radiación por la muestra sólida, es decir, la superficie está constituida por un sólido no absorbente (superficie blanca) toda la radiación es reemitida; pero si el medio absorbe selectivamente a determinadas longitudes de onda, la composición de la radiación reflejada difiere considerablemente de la del haz incidente. La medida de la radiación reemitida,

en ambos casos, por la superficie sólida, se lleva a cabo midiendo la relación de las intensidades incidente y reflejada, el parámetro  $R$  que se denomina reflectancia por su analogía con el término transmitancia, se utiliza para cuantifica dicha relación (Ecuación 14).

$$R = \frac{J}{I} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde  $J$  representa la intensidad de la radiación reemitida por la muestra sólida e  $I$  la intensidad de la radiación incidente. La variación de este parámetro en función de la longitud de onda, representa el espectro de reflectancia, y se puede utilizar para medir el color de la superficie sólida.

La espectroscopía basada en medidas de la reflectancia difusa se puede utilizar como técnica cuantitativa siempre que se asuman los principios de la ecuación de Kubelka-Munk, dicha ecuación, similar a la ley de Beer, pretende asemejar la medida de la reflectancia con las medidas de la transmitancia o absorbancia. La función de Kubelka-Munk,  $F(R)$ , responde a la Ecuación 15 [6].

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación (15)}$$

En donde  $R$  es la reflectancia absoluta,  $k$  es el coeficiente de absorción molar y  $s$  es el coeficiente de dispersión. La Ecuación X demuestra la existencia de una relación lineal entre concentración y  $F(R)$ , siempre que se asuman las premisas que se han utilizado para su deducción:

- El coeficiente de dispersión debe permanecer constante al variar la longitud de onda.
- La muestra debe ser poco absorbente.
- La contribución de la reflectancia especular deber ser mínima (evitando las superficies pulidas).

- La capa dispersora, donde tiene lugar la medida de la reflectancia, debe tener un espesor infinito (1-3 mm).

Los espectros de reflectancia difusa de las diferentes muestras de CaO, se obtuvieron con un espectrofotómetro de amplio rango Varian (Agilent), modelo Cary-5000 equipado con una esfera de integración, en un intervalo de 800 a 200 nm (véase Figura 2.12); se utilizó politetrafluoroetileno (material Halon) como estándar de referencia. El valor de banda prohibida se calculó empleando el formalismo Kubelka-Munk [7].



**Figura 2.12** Espectrofotómetro de amplio rango.

### **2.3.5 Espectroscopia por absorción UV-visible**

La espectroscopia por absorción en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. Por lo general, la absorción de radiación ultravioleta o visible es resultado de la excitación de los electrones de enlace. Debido a esto, las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlaces de la especie en estudio. Por tanto, la espectroscopía de absorción es valiosa para identificar grupos funcionales en una molécula. Pero lo más importante son las

aplicaciones de la espectroscopía de absorción ultravioleta y visible en la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes [8].

Esta técnica se basa en la medición de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de  $b$  cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer (Ecuación 16).

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{Ecuación (16)}$$

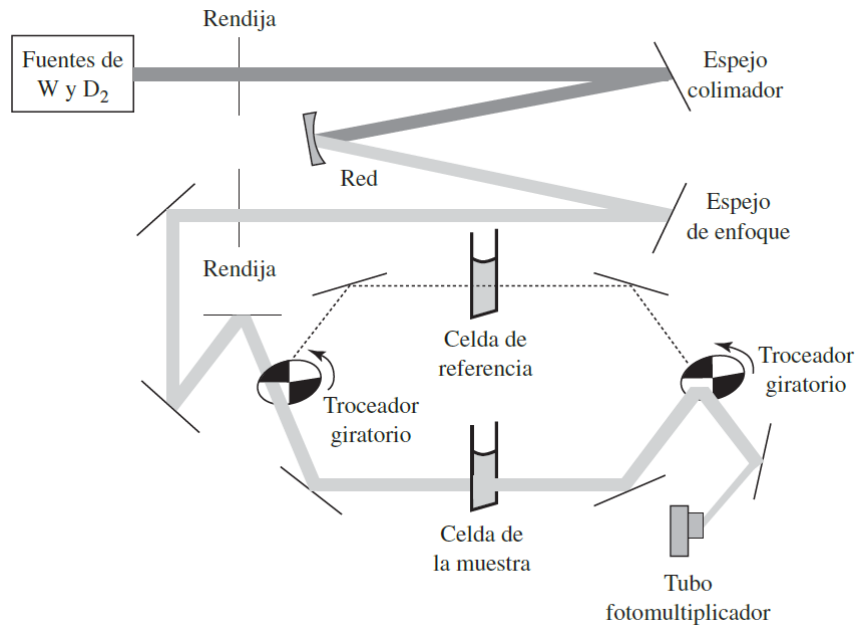
Donde:

Potencia radiante incidente, $P_0$	Potencia radiante en watts que incide en la muestra
Potencia radiante transmitida, $P$	Potencia radiante que transmite la muestra
Absorbancia, $A$	$\log(P_0/P)$
Transmitancia, $T$	$P/P_0$
Longitud de trayectoria de la muestra, $b$	Longitud sobre la que ocurre la atenuación
Concentración del absorbente, $c$	Concentración en unidades especificadas
Absortividad, $a$	$A/(bc)$
Absortividad molar, $\epsilon$	$A/(bc)$

La ley de Beer es fundamental en los métodos ópticos de análisis, ya que nos permite calcular la concentración de una sustancia a partir de la medición de la radiación absorbida por una disolución de la misma.

En la Figura 2.13 se ilustra el esquema de un instrumento de doble haz, en el cual, la radiación proveniente de una de las fuentes atraviesa una rendija de entrada en el monocromador de red. Después de que sale del monocromador, un dispositivo divide la radiación en dos haces, el cual contiene un segmento transparente y un segmento pulido además de los dos segmentos

oscuros. Después de que los haces atraviesan las celdas, un segundo dispositivo los recombina y chocan contra el tubo fotomultiplicador en momentos diferentes. El tubo fotomultiplicador ve la siguiente sucesión: haz de la muestra, oscuridad, haz de la referencia, oscuridad. Las dos señales de salida se amplifican y su cociente, o bien, el logaritmo de su cociente, se determina de manera electrónica y se representa mediante un dispositivo de lectura [8].



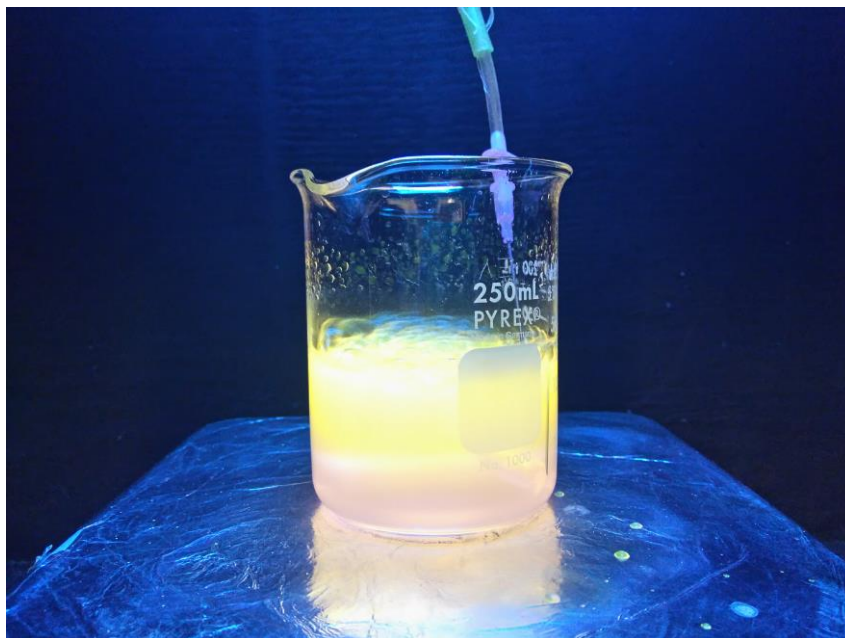
**Figura 2.13** Esquema del espectrofotómetro de doble haz Varian Cary 100 para la región UV-visible [8].

## 2.4 Evaluación fotocatalítica

La evaluación del proceso fotocatalítico de las muestras de CaO se llevaron a cabo empleando una solución de 150 mL de Rodamina 6G (R6G) (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl; 99%; Sigma Aldrich) a 5 ppm como colorante contaminante. Se empleó una lámpara UVP-XX-15S de Hg con una potencia eléctrica de 15 W, la cual proporcionó luz ultravioleta de alta energía (254 nm).

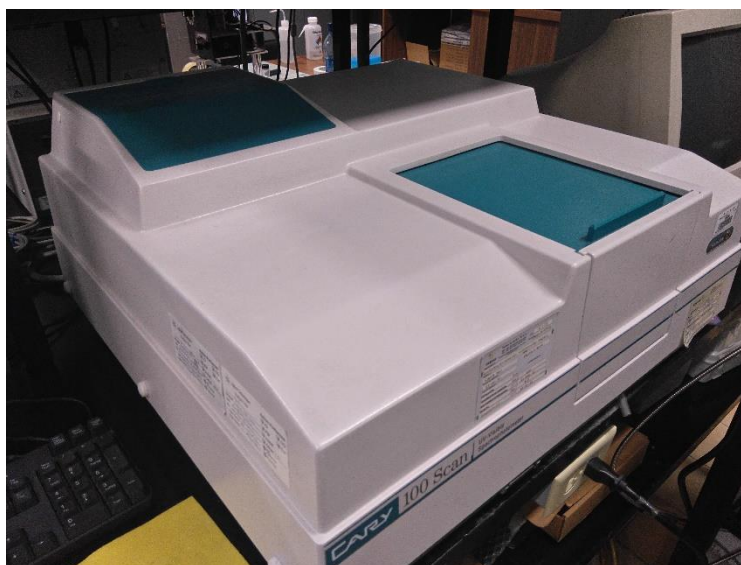
Antes de la reacción fotocatalítica, se suministró aire dentro del reactor a una velocidad de flujo de 20 mL/min durante una hora; posteriormente, el catalizador fue añadido a la solución acuosa, la cual fue agitada magnéticamente en oscuro durante 30 minutos para lograr el equilibrio adsorción/desorción del

colorante sobre su superficie. A continuación, la mezcla fue irradiada durante cuatro horas, en ese período de tiempo se colectaron alícuotas de 7 mL de solución a intervalos regulares de 5 minutos durante la primera media hora de adsorción en oscuro y los primeros treinta minutos de irradiación, cada 10 minutos durante la media hora siguiente de irradiación, y finalmente cada 30 minutos durante las tres horas restantes. Las alícuotas se centrifugaron para separar el sólido de la solución. La Figura 2.14 muestra el sistema de fotocatalisis empleado. Con el fin de cuantificar la concentración de R6G, su espectro de absorción fue medido en un espectrofotómetro Varian Cary100 UV-visible que se muestra en la Figura 2.15. La cantidad de catalizador empleada durante la evaluación de la temperatura de calcinación fue de 0.0750 g de CaO (véase Tabla 2.2) y posteriormente se evaluó el efecto de la cantidad de catalizador (véase Tabla 2.3).



**Figura 2.14** Sistema de fotocatalisis.

Previo a los experimentos fotocatalíticos, se efectuó una prueba de fotólisis, con la finalidad de estudiar la fotoestabilidad del colorante R6G a lo largo de las cuatro horas de irradiación ultravioleta.



**Figura 2.15** Espectrofotómetro UV-visible.

#### **2.4.1 Efecto de la temperatura de calcinación**

En la primera etapa de la evaluación fotocatalítica, se evaluó la fotodegradación de R6G empleando diferentes muestras de CaO, obtenidas mediante la calcinación del  $\text{Ca(OH)}_2$  a temperaturas de 500, 600, 700 y 800°C. La cantidad de catalizador empleada fue de 0.0750 g de CaO para cada temperatura de calcinación considerando la pérdida en masa específica durante la descomposición térmica del  $\text{Ca(OH)}_2$  a dicha temperatura.

Con el fin de facilitar su identificación, los códigos de muestra empleados fueron TT500, TT600, TT700 y TT800, los cuales, están en función de la temperatura de calcinación para cada muestra de CaO, tal como se observa en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Diseño experimental para la variación del tratamiento térmico del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

<b>Código de muestra</b>	<b>Temperatura tratamiento térmico</b>	<b>Masa de CaO en evaluación fotocatalítica</b>	<b>Concentración R6G</b>
TT500	500 °C	0.0750 g	5 ppm
TT600	600 °C	0.0750 g	5 ppm
TT700	700 °C	0.0750 g	5 ppm
TT800	800 °C	0.0750 g	5 ppm

#### 2.4.2 Efecto de la cantidad de catalizador

Consecutivamente, una vez determinada la temperatura de tratamiento térmico que proporcionó el mejor rendimiento fotocatalítico, el siguiente paso consistió en mantener constante este parámetro y variar la masa del material fotocatalizador.

Las cantidades en masa del material fotocatalizador fueron 0.0530, 0.0750, 0.0975 y 0.1200 g de CaO, las cuales fueron identificadas con los códigos de muestra C1, C2, C3 y C4, respectivamente, tal como se muestra en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3** Diseño experimental para la variación de masa de fotocatalizador.

<b>Código de muestra</b>	<b>Temperatura tratamiento térmico</b>	<b>Masa de CaO en evaluación fotocatalítica</b>	<b>Concentración R6G</b>
C1	Óptimo	0.0530 g	5 ppm
C2	Óptimo	0.0750 g	5 ppm
C3	Óptimo	0.0975 g	5 ppm
C4	Óptimo	0.1200 g	5 ppm

### **2.4.3 Prueba de adsorción**

Adicionalmente, con el fin de determinar hasta qué punto el catalizador adsorbe el colorante sobre su superficie y en qué punto comienza el proceso de fotocatalisis, se realizó una prueba en oscuro durante 60 minutos bajo las condiciones óptimas de temperatura de calcinación, cantidad de catalizador y una concentración de R6G de 5 ppm.

## 2.5 Bibliografía

- [1] Cano Díaz, L., 2015. Determinación de la estabilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$  como catalizador en la síntesis de (R)-4-feniloxazolidin-2-ona quiral a partir de (R)-2-amino-2-feniletanol, Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [2] Cardoso, F. A., Fernandes, H. C., Pileggi, R. G. & Cincotto, M. A., 2009. Carbide lime and industrial hydrated lime characterization. *Powder Technology*, 195(2), pp. 143–149.
- [3] Brundle, C. R., Wilson, S. & Evans, C., 1992. *Encyclopedia of Materials Characterization*. Oxford: Manning.
- [4] Yacobi, B. G., Holt, D. B. & Kazmerski, L. L., 1994. *Microanalysis of Solids*. New York: Springer Science+ Business Media.
- [5] Leng, Y., 2008. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Singapore: JohnWiley & Sons.
- [6] Pérez Conde, C., 1996. *Sensores ópticos*. Valencia: Universidad de Valencia.
- [7] Braun, W., Kortüm, G. & Herzog, G., 1963. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *Angewandte Chemie*, 2(7), pp. 333-404.
- [8] Skoog, D. A., Holler, E. J. & Crouch, S. R., 2008. *Principios de análisis instrumental*. Sexta ed. México: Cengage Learning.

# Capítulo III

---

## Resultados y discusión

*“No debemos dejar de explorar, porque al final de nuestra exploración llegaremos a nuestro punto de partida y conoceremos el lugar por primera vez.”*

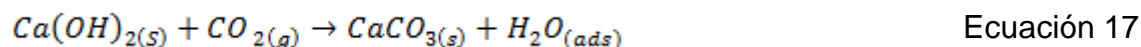
*T. S. Eliot, poeta y crítico literario anglo-estadounidense*

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización y de las evaluaciones fotocatalíticas llevadas a cabo en la degradación de Rodamina 6G (R6G). En primer lugar, se presenta los resultados de Difracción de Rayos X (XRD), posteriormente, se muestran las imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), seguido de los termogramas derivados del Análisis Termogravimétrico (TGA), así como, los valores de banda prohibida calculados mediante la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS). Finalmente, se presentan las curvas de decoloración de los distintos parámetros estudiados, y las mediciones de pH realizadas.

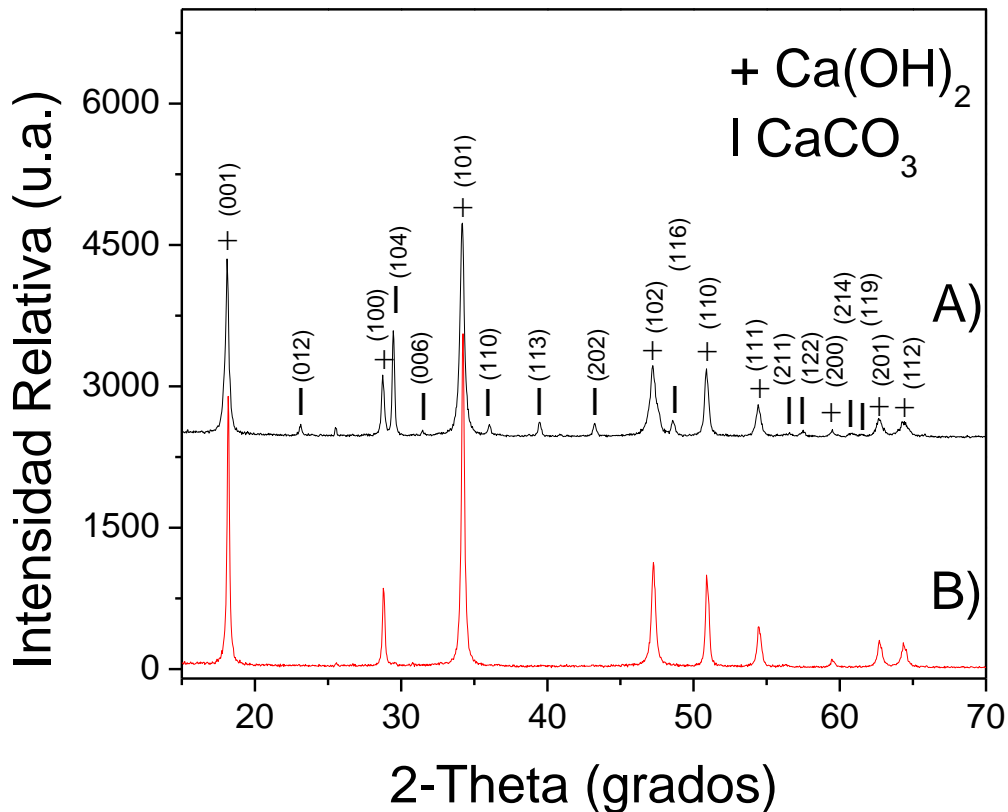
### 3.1 Difracción de Rayos X

En el difractograma de la Figura 3.1 se muestra los patrones de difracción de rayos X para las muestras de Cal hidratada comercial (precursor), y del compuesto derivado de éste, mediante el proceso de calcinación-hidratación controlada.

Dicho análisis revela que la Cal hidratada comercial se compone de dos fases cristalinas (véase Figura 3.1 (A)). Las reflexiones de la fase cristalina predominante corresponden a la fase Portlandita del hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), el cual se identificó con base en la ficha JCPDS #87-0673; del mismo modo, la fase secundaria se identificó como calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (PDF #88-1807). La presencia de  $\text{CaCO}_3$  se debe al proceso de carbonatación, en el cual el dióxido de carbono de la atmósfera es lentamente adsorbido en la superficie del hidróxido de calcio para posteriormente formar carbonato de calcio (Ecuación 17) [1].

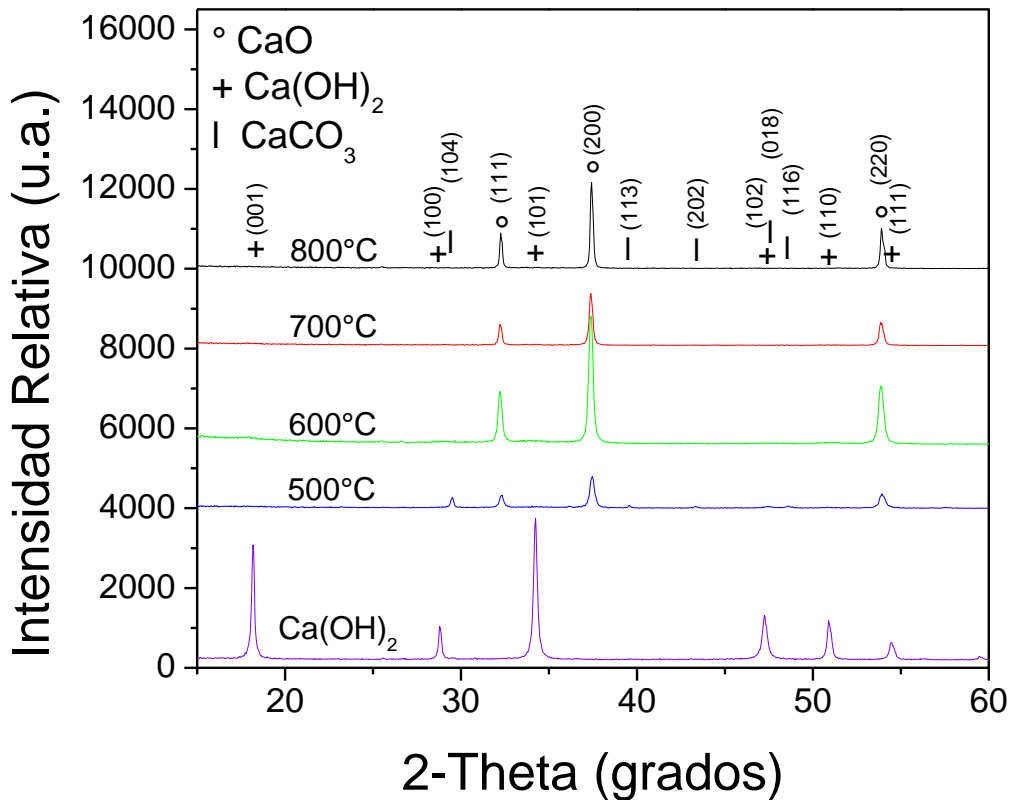


Por otra parte, la Figura 3.1 (B) muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra obtenida a partir de Cal hidratada comercial después del proceso de calcinación-hidratación controlada con el fin de eliminar la presencia de  $\text{CaCO}_3$ . La señales identificadas pertenecen a  $\text{Ca(OH)}_2$  (PDF #87-0673) con un tamaño promedio de cristal de 35.5 nm, determinado por medio del plano cristalino (101).



**Figura 3.1** Patrones de Difracción de Rayos X que corresponden a: A) Cal hidratada comercial; B)  $\text{Ca(OH)}_2$  obtenido del proceso de calcinación-hidratación controlada.

La Figura 3.2 presenta el patrón de rayos X de las muestras en polvo del hidróxido de calcio obtenido y las muestras tratadas térmicamente derivadas de éste en el rango de 500-800°C. Cuando la muestra de hidróxido de calcio fue calcinada a 500°C las señales características del CaO (PDF #78-0649) y  $\text{CaCO}_3$  en su forma calcita (PDF #88-1807) fueron identificadas. Esto se debe a que el CaO es producido mediante la deshidroxilación del  $\text{Ca(OH)}_2$ , mientras que la calcita presente se debe a la contaminación del CaO por el  $\text{CO}_2$  atmosférico. Por otra parte, a medida que la temperatura de tratamiento térmico fue incrementada solo las reflexiones de CaO fueron identificadas.



**Figura 3.2** Patrones de Difracción de Rayos X del  $\text{Ca(OH)}_2$  obtenido y muestras de  $\text{CaO}$  calcinadas en el rango de  $500\text{-}800^\circ\text{C}$ .

Los tamaños promedio de cristal fueron determinados mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 18) empleando las reflexiones de mayor intensidad [2]:

$$L_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{(B(\theta) \cos \theta)} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde  $K$  es el factor de forma (un valor de 0.9 fue usado),  $L$  es el tamaño promedio de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación  $K\alpha$  del Cu,  $B(\theta)$  es la anchura total a media altura de la reflexión más intensa (FWHM, *por sus siglas en inglés*),  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $hkl$  son los índices de Miller. Los tamaños promedio de cristal calculados se muestran en la Tabla 3.1, en donde se aprecia un incremento de tales valores desde  $274$  a  $475 \text{ \AA}$  ( $500$  y  $800^\circ\text{C}$ , respectivamente)

proporcional al aumento de la temperatura de tratamiento térmico, esto es atribuido al proceso de sinterización de las partículas [3].

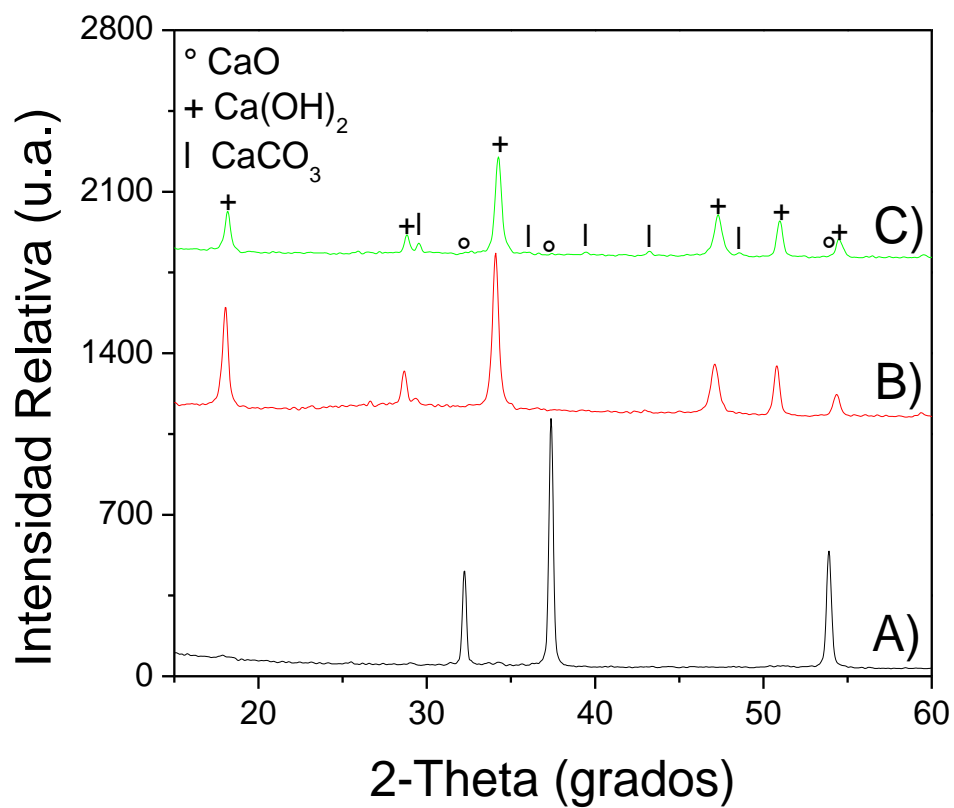
**Tabla 3.1** Tamaños promedio de cristal de las muestras calcinadas.

Temperatura (°C)	$L_{(200)}$ (Å)
500	274
600	297
700	360
800	475

Con la finalidad de proponer un mecanismo de reacción correcto, una muestra del catalizador fue tomada después del tiempo de adsorción en oscuro (30 min) y al final de la prueba fotocatalítica (el catalizador sólido fue recuperado mediante filtración en forma de pasta húmeda sin secar para evitar la modificación del catalizador) para visualizar la modificación del material en cada etapa. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.3.

Inicialmente, CaO (700°C) fue identificado como la fase cristalina principal (véase Figura 3.3 (A)), sin embargo, después del período de adsorción en oscuro las reflexiones características del CaO desaparecieron dando como resultado su transformación a Ca(OH)<sub>2</sub>, además de calcita como fase secundaria (véase Figura 3.3 (B)). El tamaño promedio de cristal del hidróxido de calcio fue de 22 nm. Este resultado indica que aunque CaO fue inicialmente añadido al sistema de reacción, la fase activa real al comienzo de la irradiación fue hidróxido de calcio.

Por otra parte, al final de la reacción fotocatalítica la fase cristalina remanente fue Ca(OH)<sub>2</sub>, tal como se muestra en la Figura 3.3 (C), el cual mostró una disminución del tamaño promedio de cristal:  $L_{(101)} = 20.9$  nm. Este efecto se explica en términos de la mineralización del colorante, el cual causa lixiviación en el fotocatalizador, así como, la identificación de una alta cantidad de calcita en la muestra final con respecto a la muestra tomada previo a la irradiación, lo cual es también es atribuido a la lixiviación del hidróxido de calcio.



**Figura 3.3** Patrones de Difracción de Rayos X de: A) CaO calcinado a 700°C; B) muestra tomada después del período de adsorción; C) muestra tomada al final de la fotocatalisis.

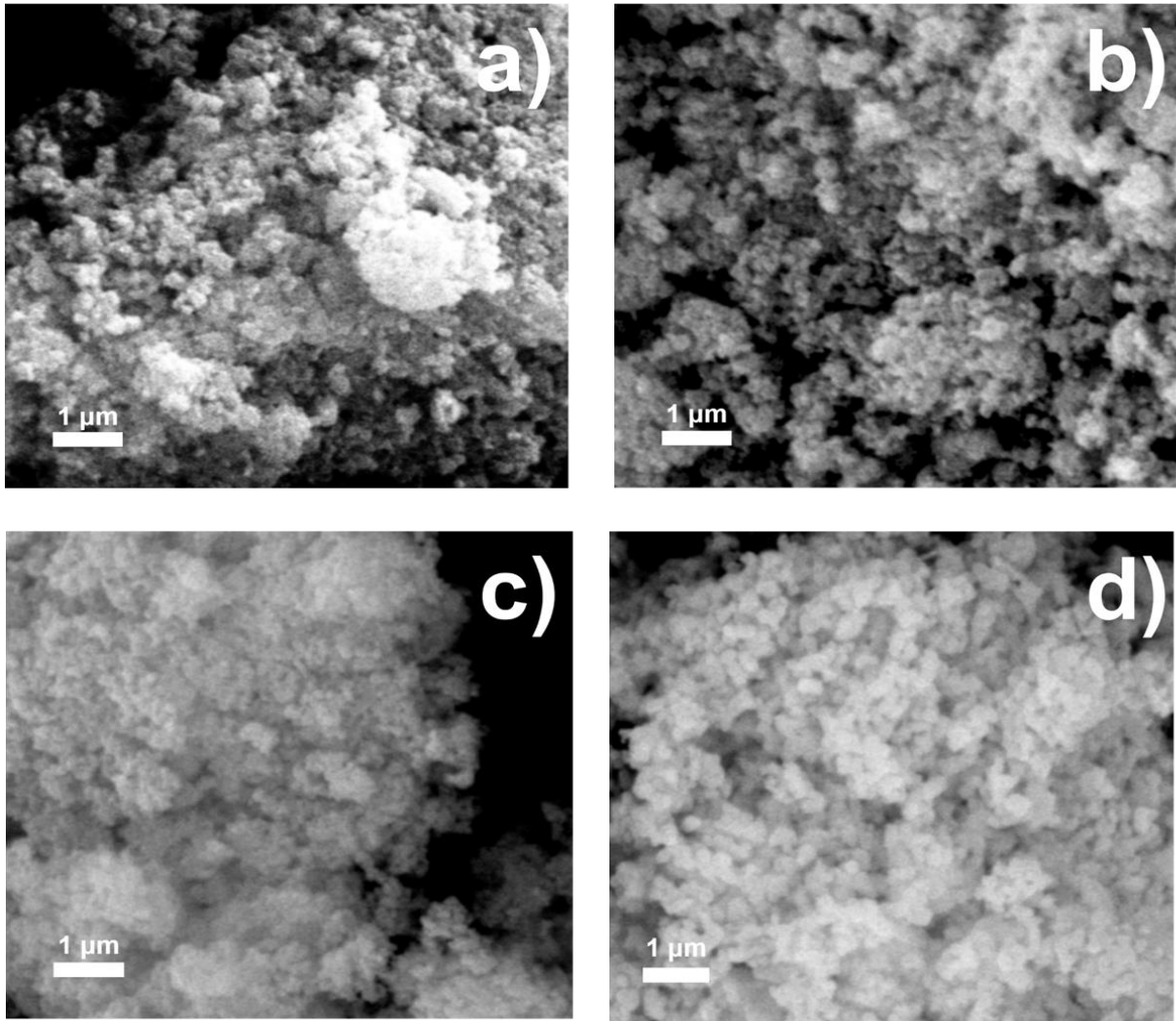
## 3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, *por sus siglas en inglés*) mediante la incidencia de electrones secundarios sobre las muestras de CaO se presentan en la Figura 3.4.

En la micrografía de la Figura 3.4 inciso a) correspondiente a la muestra de CaO calcinada a 500°C, pueden observarse aglomerados de partículas asimétricas, relacionado con el hecho que a esta temperatura la estructura cristalina del CaO posee imperfecciones que se relacionan con una mayor área superficial y un menor tamaño promedio de cristal [4] (véase Tabla 3.1).

Por otra parte, la micrografía del inciso b) correspondiente a la temperatura de calcinación de 600°C, no muestra cambios muy evidentes en su morfología con respecto a la muestra de 500°C. Sin embargo, la morfología del CaO a 700°C (inciso c)) cambia ligeramente a agregados de micropartículas con una forma ligeramente esférica, lo cual es atribuido al proceso de sinterización [5].

Finalmente, en el inciso d) se observa la micrografía de la muestra de CaO calcinada a 800°C. En donde se aprecia un aglomerado de partículas esféricas con tamaños menores a 1  $\mu\text{m}$ . A esta temperatura el CaO presenta el mayor tamaño promedio de cristal con respecto a las tres muestras anteriores, tal como se muestra en la Tabla 3.1. Este fenómeno ha sido previamente reportado [6] en donde se afirma que el óxido de calcio presenta una disminución gradual del área específica al incrementar la temperatura de tratamiento térmico.



**Figura 3.4** Micrografías típicas SEM de las muestras calcinadas de CaO a diferentes temperaturas: a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, y d) 800°C.

### 3.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico y su primera derivada pertenecientes a las muestras de  $\text{Ca(OH)}_2$  y Cal hidratada se muestran en la Figura 3.5, en donde se identificaron tres transiciones térmicas para ambas muestras. La Tabla 3.2 presenta detalladamente el intervalo de temperatura de dichas transiciones y su pérdida en masa correspondiente.

**Tabla 3.2** Porcentaje de pérdida en masa de las muestras de  $\text{Ca(OH)}_2$  y Cal hidratada.

<b>Muestra</b>	<b>% Pérdida (I) 25-311°C</b>	<b>% Pérdida (II) 311-452°C</b>	<b>% Pérdida (III) 545-749°C</b>	<b>% Pérdida total</b>
Cal hidratada	0.78	17.74	9.04	27.56
	<b>% Pérdida (I) 25-355°C</b>	<b>% Pérdida (II) 355-460°C</b>	<b>% Pérdida (III) 533-695°C</b>	<b>% Pérdida total</b>
$\text{Ca(OH)}_2$	0.93	20.32	3.03	24.28

Un aspecto importante a destacar es que en los termogramas de ambas muestras existe una meseta previa a la tercera pérdida en masa que va de 452 a 545°C para la Cal hidratada y de 460 a 533°C para el  $\text{Ca(OH)}_2$ , lo cual se debe a la presencia de  $\text{CaCO}_3$  como resultado de la descomposición térmica del  $\text{Ca(OH)}_2$ . De acuerdo a la Figura 3.5 y a la Tabla 3.2 los tres intervalos de pérdida en masa identificados según la bibliografía reportada [7] son debidos a:

- I. La primera transición térmica es asignada a la eliminación del agua débilmente enlazada y adsorbida en la superficie del material.
- II. La segunda transición térmica se atribuye a la deshidroxilación (pérdida de aniones  $\text{HO}^-$ ) del hidróxido de calcio.
- III. La tercera pérdida en masa corresponde a la descomposición térmica de calcita.

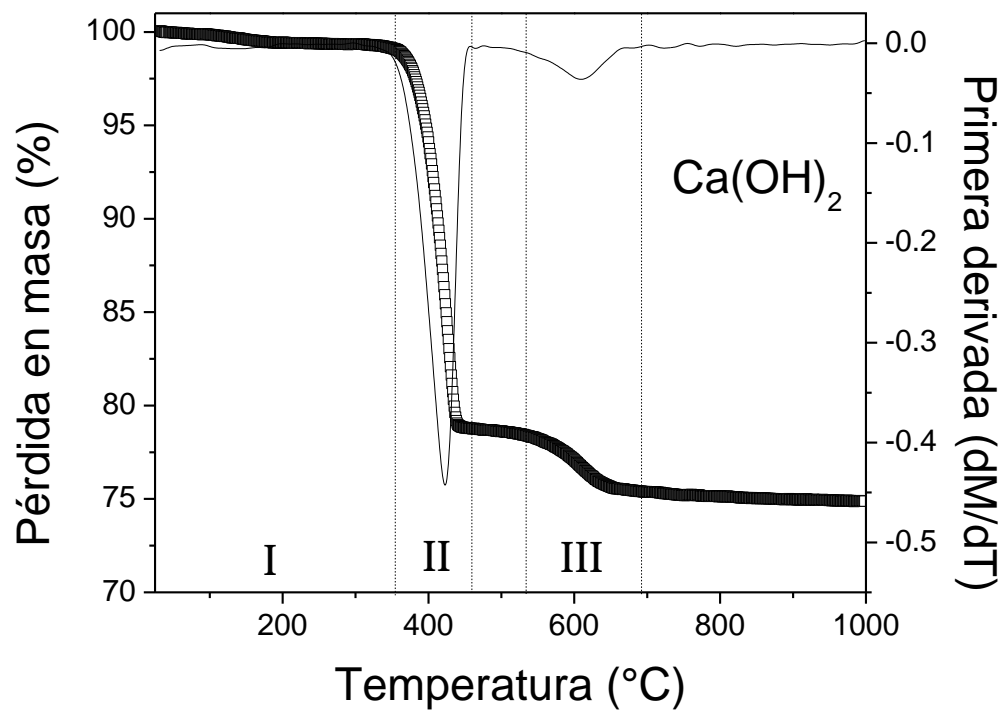
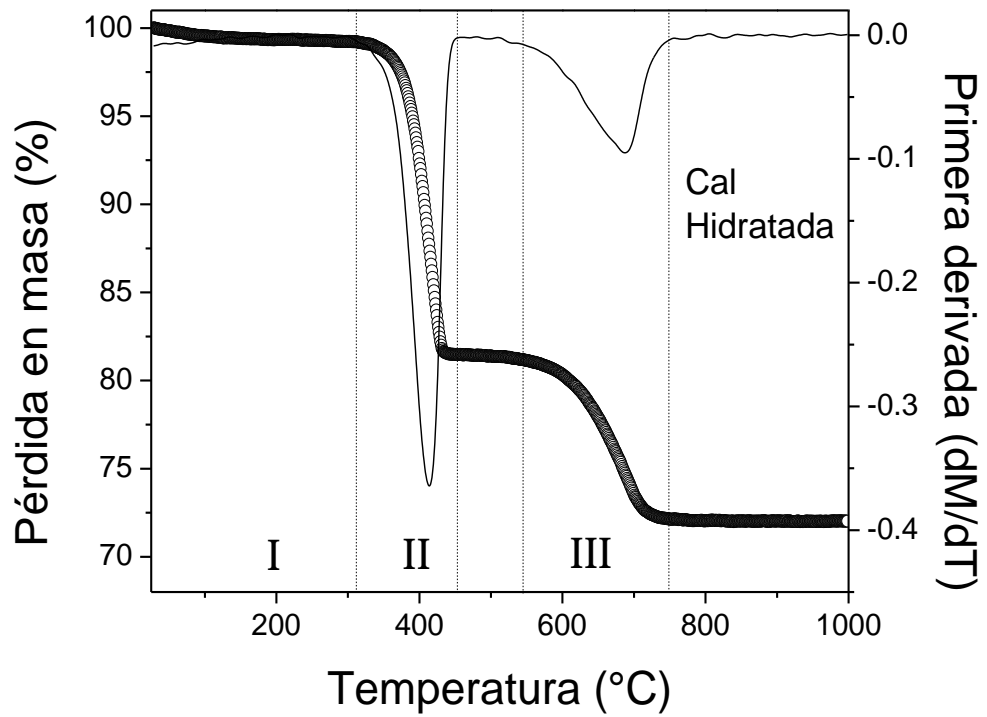
El termograma de la Cal hidratada demuestra que la temperatura mínima requerida para asegurar la completa descomposición térmica de la muestra y

obtener CaO es 800°C (véase Figura 3.5), por lo que esta fue la temperatura a la que se calcinó dicha muestra para su posterior rehidratación controlada. Otra cuestión importante que se debe destacar, es que el rango de temperatura de descarbonatación para la muestra de Cal hidratada (545-749°C) es mucho mayor que la del Ca(OH)<sub>2</sub> (533-695°C), esto debido, a que los tamaños de los cristales de calcita deben ser más pequeños en el Ca(OH)<sub>2</sub> que los que se encuentran en la Cal hidratada, requiriendo menor energía para su descomposición.

Finalmente, del termograma del Ca(OH)<sub>2</sub> (véase Figura 3.5) se determinaron los porcentaje de pérdida en masa para cada una de las temperaturas de calcinación y de esta forma considerar el excedente correspondiente con el fin de obtener una cantidad específica de CaO para las pruebas fotocatalíticas. La Tabla 3.3 muestra la cantidades de Ca(OH)<sub>2</sub> utilizadas en el tratamiento térmico.

**Tabla 3.3** Masa de Ca(OH)<sub>2</sub> empleado en la obtención de CaO considerando la pérdida en peso.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% Pérdida</b>	<b>Masa de CaO requerida (g)</b>	<b>Masa de Ca(OH)<sub>2</sub> empleada (g)</b>
<b>500</b>	21.83	0.0750	0.0959
<b>600</b>	23.38		0.0978
<b>700</b>	25.09	0.0530	0.0707
		0.0750	0.1001
		0.0975	0.1301
		0.1200	0.1602
<b>800</b>	25.31	0.0750	0.1004

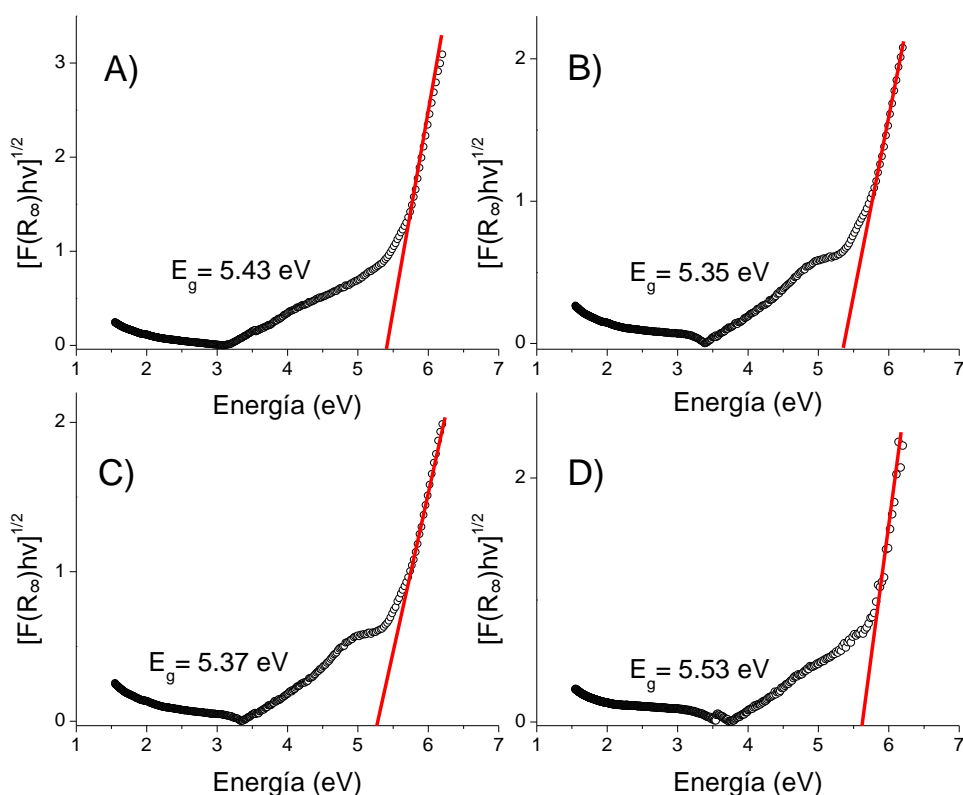


**Figura 3.5** Termograma y primera derivada de las muestras de Ca(OH)<sub>2</sub> y Cal hidratada.

### 3.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Los valores de banda prohibida de las muestras de CaO fueron calculados a partir de la modificación de la función Kubelka-Munk ( $F(R_\infty)$ ) (Ecuación 19) donde los valores posibles de  $j$  son  $\frac{1}{2}$  y 2 para las transiciones directas e indirectas permitidas, respectivamente. De esta forma, la gráfica de la parte izquierda de la Ecuación 17 frente a la energía de la luz incidente ( $h\nu$ ) da una línea recta, de la cual, una extrapolación a  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/j} = 0$  permite obtener el valor de la banda prohibida [8]. El valor de  $j$  seleccionado fue 2, debido a que el CaO presenta una banda prohibida de tipo indirecto [9].

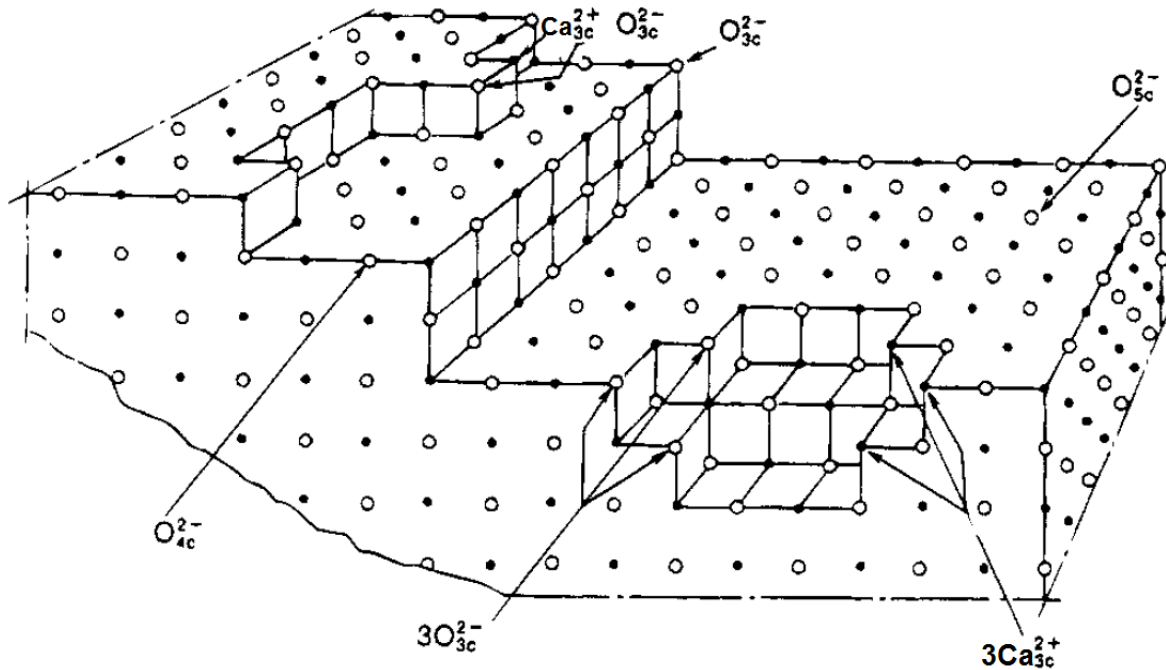
$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/j} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación (19)}$$



**Figura 3.6** Espectros de Reflectancia Difusa para las muestras de CaO calcinadas a temperaturas de A) 500°C, B) 600°C, C) 700°C, e D) 800°C (función Kubelka-Munk modificada contra la energía de excitación).

En la Figura 3.6 se muestran los valores de banda prohibida obtenidos en el rango de 5.35 a 5.53 eV para las muestras de CaO tratadas térmicamente a distintas temperaturas. Estos valores difieren del valor teórico y experimental reportados de 7.1 y 6.8 eV, respectivamente, para un monocristal de CaO [10, 11]. Estudios sistemáticos en los espectros de reflectancia difusa de óxidos de metales alcalinotérreos en polvo tales como MgO, CaO, SrO, y BaO [12-14], revelaron que las bandas de absorción fueron fuertemente desplazadas hacia la región de longitudes de onda mayores con relación al valor de banda prohibida cuando las muestras se trataron en vacío a altas temperaturas (770-1070 K). Las bandas de absorción se producen a 281 y 225 nm (4.40 y 5.51 eV) para el CaO [12]; tales bandas han sido atribuidas a estados de superficie (excitones superficiales) asociados con los iones óxido ( $O^{2-}$ ) coordinados de forma incompleta y presentes en la superficie de los microcristales.

El número de coordinación para iones óxido en materiales en bulto es 6, sin embargo, los iones superficiales pueden mostrar números de coordinación de 5, 4, e incluso 3 con los cationes (véase Figura 3.7); por lo que, un número de coordinación bajo corresponde a una menor frecuencia de absorción. Esto se debe a la presencia de imperfecciones que conduce a excitones ligados, asociados con iones de la superficie, cuya frecuencia de absorción es menor que la de los excitones libres característicos en materiales en bulto [12].



**Figura 3.7** Imagen que muestra los iones de baja coordinación en la superficie del CaO [15].

En general, la energía de un excitón es igual a la energía requerida para formar un par electrón-hueco ( $E_g$ ), menos la energía de enlace debido a la interacción Coulombiana. Por lo tanto, la energía del excitón será dada por:

$$E_n = E_g - \frac{R_x}{\eta^2} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde,  $R_x$  es la constante de Rydberg del átomo de hidrógeno (13.6 eV),  $E_g$  es el valor de la banda prohibida, y  $\eta$  es el número cuántico principal de los estados ligados. Siempre que la energía del fotón sea igual a  $E_n$ , los excitones pueden ser formados. La probabilidad para la formación de excitones se espera sea alta, debido a que es energéticamente favorable su formación en comparación con los pares electrón-hueco libres [16].

Por otra parte, la Figura 3.6 revela un incremento gradual en el valor de banda prohibida en función de la temperatura para las muestras tratadas de 600 a 800°C. El incremento de dicho valor es debido al efecto del sinterizado que trae consigo un cambio en las propiedades físicas del material, como lo son el aumento de tamaño de cristal (véase Tabla 3.1) y disminución del área superficial. Se ha

encontrado que, todas las bandas de absorción del CaO disminuyen en intensidad como un efecto del sinterizado, en línea con la hipótesis de que toda la absorción observada se debe a una propiedad de superficie. Por lo que, las bandas de frecuencias bajas características de iones óxido de baja coordinación son erosionadas preferencialmente, debido a la destrucción de las imperfecciones locales y caras de los cristales [12].

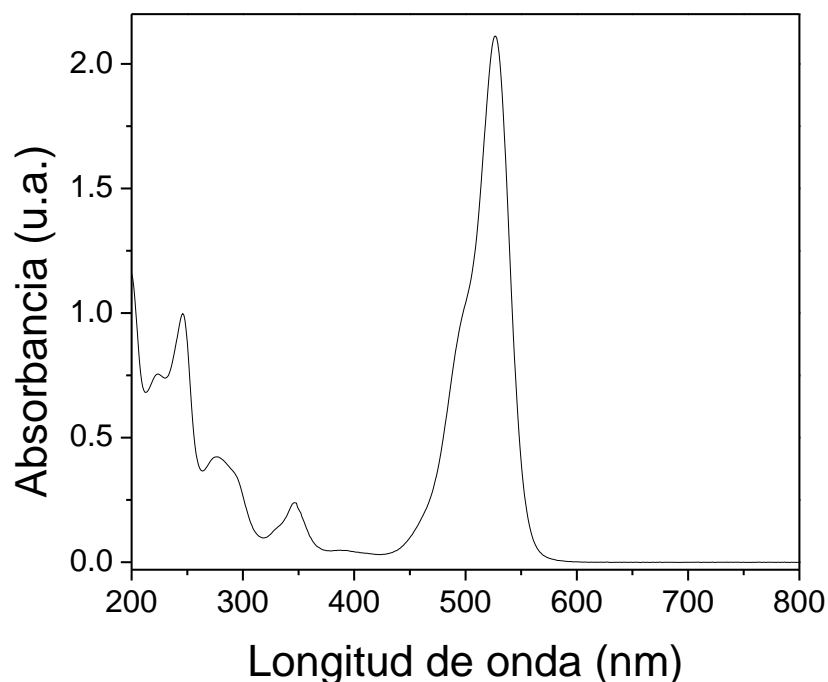
Sin embargo, la muestra de CaO tratada térmicamente a 500°C presenta un valor de banda prohibida mayor (5.43 eV) en comparación con las muestras tratadas a 600 y 700°C (5.35 y 5.37 eV, respectivamente), dicho aumento se debe a la desactivación de los excitones superficiales por adsorción de CO<sub>2</sub>, ya que a esta temperatura el proceso de activación de superficie predomina sobre el proceso de sinterizado, lo que conduce a un incremento del área superficial y a una mayor generación de iones superficiales de baja coordinación [3,15]. El difractograma de la Figura 3.2 confirma la contaminación por CO<sub>2</sub> debido a la presencia de CaCO<sub>3</sub> en la muestra de CaO a 500°C.

Con CO<sub>2</sub>, los modos más fuertemente adsorbidos serán aquellos que impliquen los iones óxido de la superficie, produciendo especies de carbonato monodentadas o bidentadas. La cantidad relativa de los distintos modos dependerá de la instauración de coordinación de la superficie. Aunque el proceso global ( $O^{2-} + CO_2 \rightarrow CO_3^{2-}$ ) no se acompaña de transferencia de electrones, habrá una redistribución de carga, y al mismo tiempo los estados de superficie originales son destruidos y nuevos son formados. Por lo tanto, con CO<sub>2</sub> el potencial Madelung en la superficie después de la quimisorción llegar a ser similar al que existe en el material en bulto, por esta razón los excitones superficiales absorben a frecuencias mayores [12].

### 3.5 Pruebas fotocatalíticas

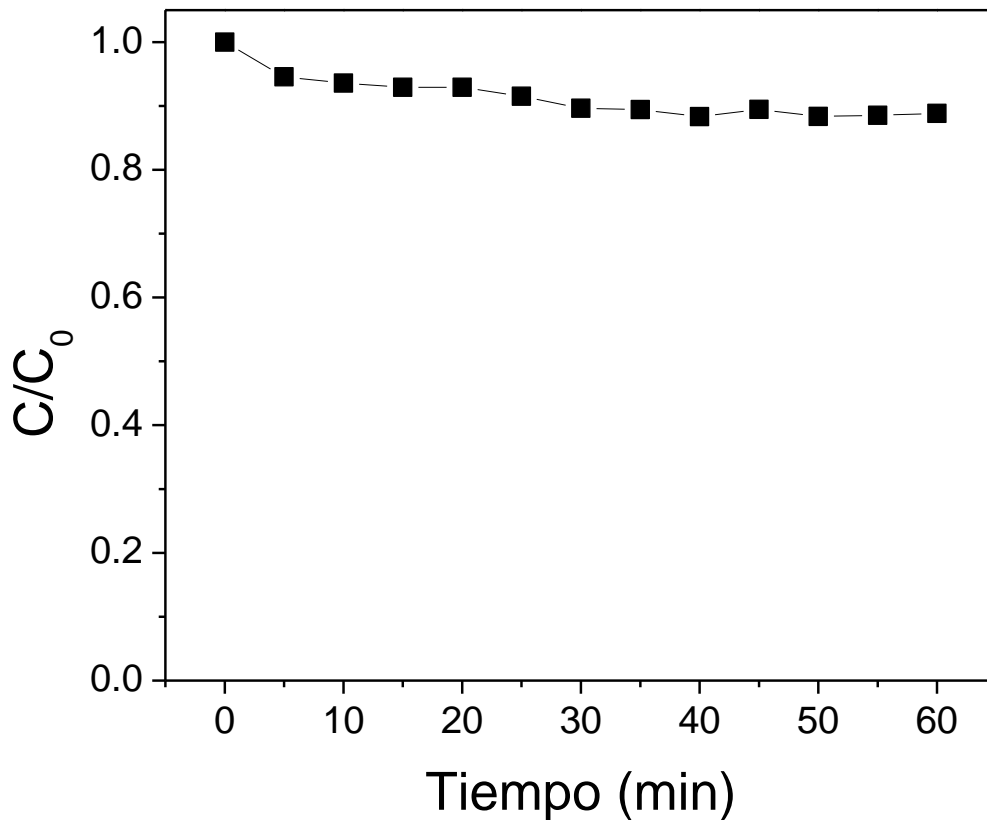
En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la evaluación fotocatalítica de las muestras de CaO, evaluando el efecto de la temperatura de tratamiento térmico, cantidad del catalizador, y efecto pH.

Dado que la evolución de la degradación de Rodamina 6G se monitoreó mediante espectroscopia de absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible, primero se tomó como punto de referencia el espectro característico de la R6G con una concentración de 5 ppm tal como se muestra en la Figura 3.8, en la cual, se observa en el intervalo de 200 a 800 nm sus tres bandas principales de absorción ubicados a 246, 275 y 527 nm, siendo ésta última la más intensa [17]. Es importante mencionar que el cambio de concentración durante las reacciones fotocatalíticas se siguió mediante la disminución de la intensidad de la banda a 527 nm.



**Figura 3.8** Espectro de absorción característico de Rodamina 6G (R6G) a 15 ppm.

En primer lugar, la Figura 3.9 muestra la prueba de adsorción en oscuro empleando una solución de R6G con una concentración de 5 ppm en presencia de 0.0750 g de CaO tratado térmicamente a 700°C. Tal prueba indicó que el equilibrio adsorción-desorción del colorante sobre la superficie del material es alcanzado después de 30 minutos, corroborando este hecho durante un tiempo extendido de una hora.



**Figura 3.9** Curva de decoloración que muestra el equilibrio adsorción-desorción de R6G sobre CaO después de 60 minutos en oscuro.

### 3.5.1 Efecto de la temperatura de calcinación

La Figura 3.10 presenta los resultados de la curva de decoloración para la prueba de fotólisis llevada a cabo sin la presencia de catalizador, y de las muestras de CaO etiquetadas como TT500, TT600, TT700 y TT800 en referencia a la temperatura de tratamiento térmico de 500, 600, 700 y 800°C, respectivamente (véase Tabla 2.2). En todos los casos se empleó una cantidad de catalizador de 0.0750 g en una solución acuosa de R6G a 5 ppm. La prueba de fotólisis comprobó la alta fotoestabilidad del colorante, el cual después de 240 minutos de radiación ultravioleta de alta energía (254 nm) no mostró cambio en su concentración; por lo tanto este hecho asegura que el proceso de degradación es debido a la influencia del catalizador.

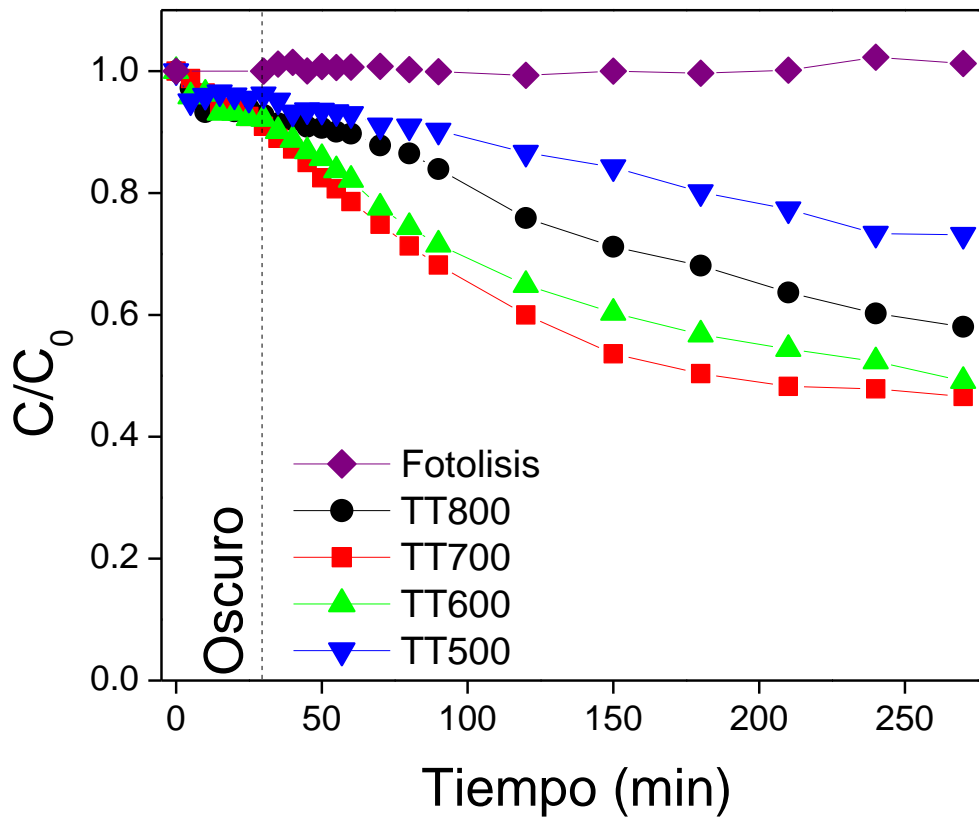
Por otra parte, las muestras de CaO calcinadas TT500, TT600, TT700 y TT800 mostraron porcentajes de degradación de 23.9, 46.6, 48.7 y 37.4%, respectivamente, siendo la muestra de CaO calcinada a 700°C (TT700) la de mayor eficiencia fotocatalítica.

La baja eficiencia de la muestra TT500 se atribuyó a la temperatura de calcinación, en la cual, el proceso de activación de superficie predomina sobre el proceso de sinterizado, lo que se traducen en un incremento del área superficial [3] y con ello una mayor actividad fotocatalítica, debido a que se adsorbe una mayor cantidad de moléculas de colorante y oxígeno [18]. Sin embargo, el difractograma de la Figura 3.2 muestra que a 500°C la muestra se compone de CaO como fase principal y CaCO<sub>3</sub> como fase secundaria, por lo que aun antes de que el catalizador sea añadido al reactor fotocatalítico ya existe envenenamiento sobre su superficie por CO<sub>2</sub> atmosférico. Una vez dentro de la solución, la adsorción de CO<sub>2</sub> continua debido al flujo de aire constante y la mineralización del colorante (generación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O); aunado a esto, la superficie altamente activa del material propiciaría una mayor velocidad de hidratación debido a que las partículas de CaO poseen una mayor cantidad de superficie interna, por lo que una gran proporción de la hidratación del óxido y precipitación del hidróxido ocurre en los capilares y poros de las partículas [19], estos eventos simultáneos se

traducen en una menor superficie disponible para la adsorción de moléculas de colorante necesarias para el proceso de sensibilización y generación de especies oxidantes [20].

Por otra parte, la muestra TT800 mostró una mayor eficiencia fotocatalítica que la muestra TT500, esto debido a la mayor temperatura de calcinación del CaO, ya que a medida que incrementa la temperatura su reactividad con el agua disminuye debido a un aumento en el tamaño promedio de cristal, tal como se muestra en la Tabla 3.1, por lo que el arreglo de los átomos en el cristal se hace más regular, los defectos presentes se reducen y disminuye la distorsión de la red, la estructura del cristal se hace más densa y la red cristalina es más perfecta [4]. La micrografía de la Figura 3.4 d) confirma este efecto, ya que a 800°C se observa una morfología de pequeños aglomerados esféricas con tamaños menores a 1  $\mu\text{m}$ . Es por ello que la adsorción de  $\text{CO}_2$  también se ve desfavorecida. El difractograma de la Figura 3.2 muestra que a 800°C la fase cristalina presente es únicamente CaO. Como consecuencia, una menor área superficial y una superficie menos activa disminuye la actividad de hidratación y el grado de envenenamiento de la superficie, lo que favorece la adsorción de las moléculas de colorante y oxígeno en comparación con la muestra TT500.

Finalmente, las muestras de CaO calcinadas a temperaturas intermedias (TT600 y TT700) mostraron un aumento en el rendimiento fotocatalítico en comparación al de las dos muestras anteriores, siendo la muestra TT700 la de mayor eficiencia. La explicación a este hecho, es que a la temperatura de 700°C se logra el punto óptimo entre el proceso de activación de la superficie del óxido y el proceso de sinterizado [3], lo que minimiza la formación de  $\text{CaCO}_3$  y favorece la adsorción del colorante y moléculas de oxígenos sobre la superficie del hidróxido de calcio formado durante la reacción fotocatalítica. El difractograma de la Figura 3.3 muestra que la fase activa del fotocatalizador es  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como consecuencia del proceso de hidratación del CaO, además de  $\text{CaCO}_3$  como fase secundaria producto de la presencia de  $\text{CO}_2$  en la solución.



**Figura 3.10** Curvas de decoloración de la R6G utilizando CaO calcinado a diferentes temperaturas.

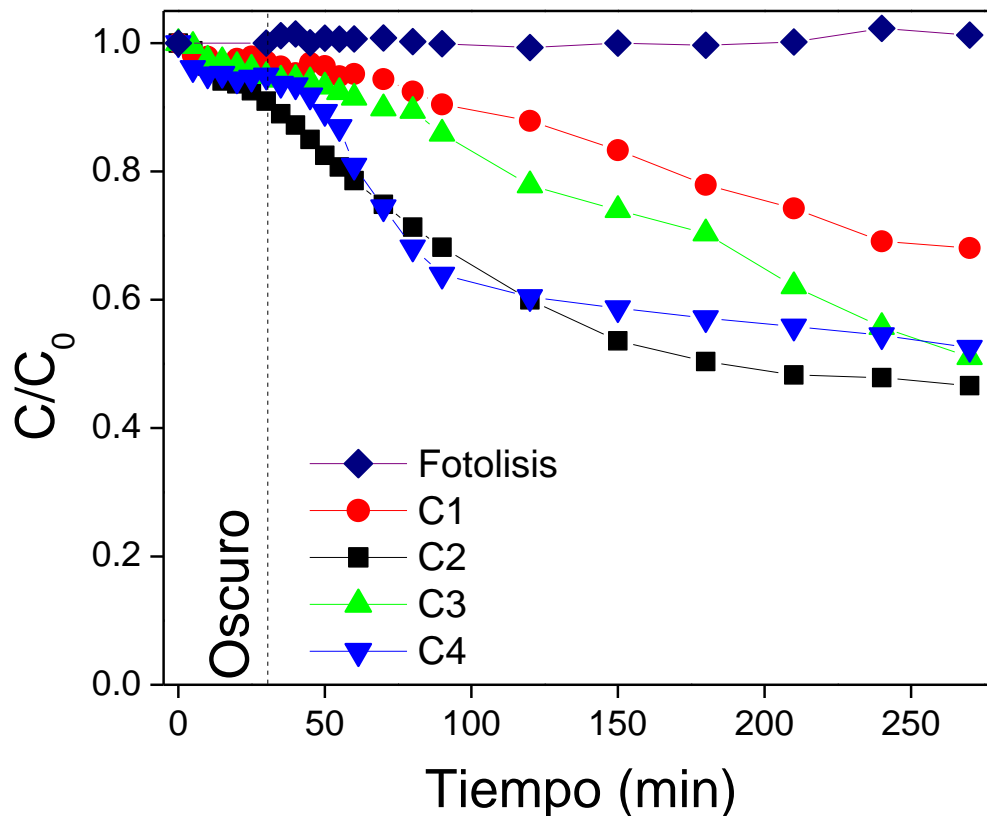
### 3.5.2 Efecto de la cantidad de catalizador

Una vez determinada la temperatura óptima de calcinación (700°C) se evaluó el efecto de la cantidad de CaO a esta temperatura. Las cantidades evaluadas de CaO fueron de 0.0530, 0.0750, 0.0975 y 0.1200 g y etiquetadas como C1, C2, C3 y C4, respectivamente (véase Tabla 2.3). En la Figura 3.11 se muestran las curvas de decoloración para las diferentes cantidades de CaO evaluadas en la degradación de R6G. Los porcentajes de degradación obtenidos fueron de 29.9, 48.7, 46.1 y 44.6% para las muestras C1, C2, C3 y C4, respectivamente.

Un incremento en el porcentaje de degradación de 29.9 a 48.7% fue observado cuando la cantidad de fotocatalizador fue incrementada de 0.0530 a 0.0750 g (C1 y C2, respectivamente). Esta mejora en el porcentaje de degradación se atribuyó al aumento de sitios activos sobre la superficie del material, efecto que ha sido observado de forma similar para  $\text{TiO}_2$  [21]. Sin embargo, a medida que se incrementa la cantidad de CaO por encima de 0.0750 g se encontró una disminución en el porcentaje de degradación. Este comportamiento puede explicarse debido a que la tasa de degradación fotocatalítica aumenta proporcionalmente a la dosis de catalizador y después disminuye a dosis altas debido a la dispersión de luz y el efecto pantalla [22].

La tendencia a la aglomeración también aumenta a alta concentración de sólidos, lo que resulta en una reducción del área superficial disponible para la adsorción del colorante. Aunque el número de sitios activos en la solución se incrementa con la masa del catalizador, llega un punto donde la penetración de la luz se ve comprometida debido a la excesiva concentración de partículas. El equilibrio entre estos dos fenómenos opuestos resulta en una óptima dosis de catalizador en la reacción fotocatalítica [22], para este caso en particular fue de 0.0750 g de CaO calcinado a  $700^\circ\text{C}$ .

Es por ello que, una mayor cantidad de catalizador más allá del óptimo da lugar a una distribución no uniforme de la luz, de modo que la absorción de luz por parte del colorante se ve implicada.



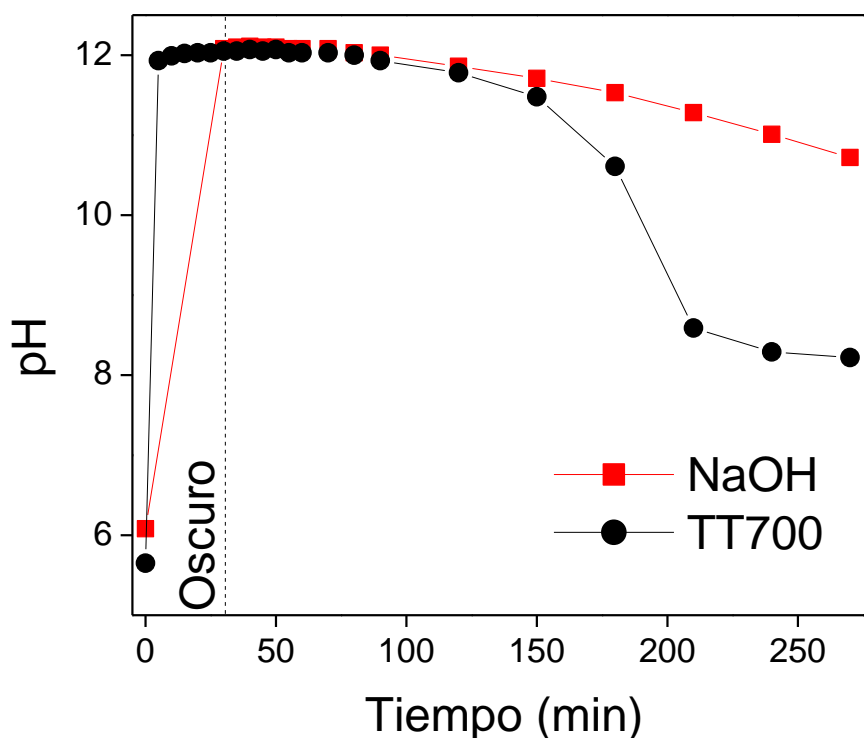
**Figura 3.11** Curvas de decoloración de R6G utilizando diferentes cantidades de CaO calcinado a 700°C.

### 3.5.3 Efecto del pH

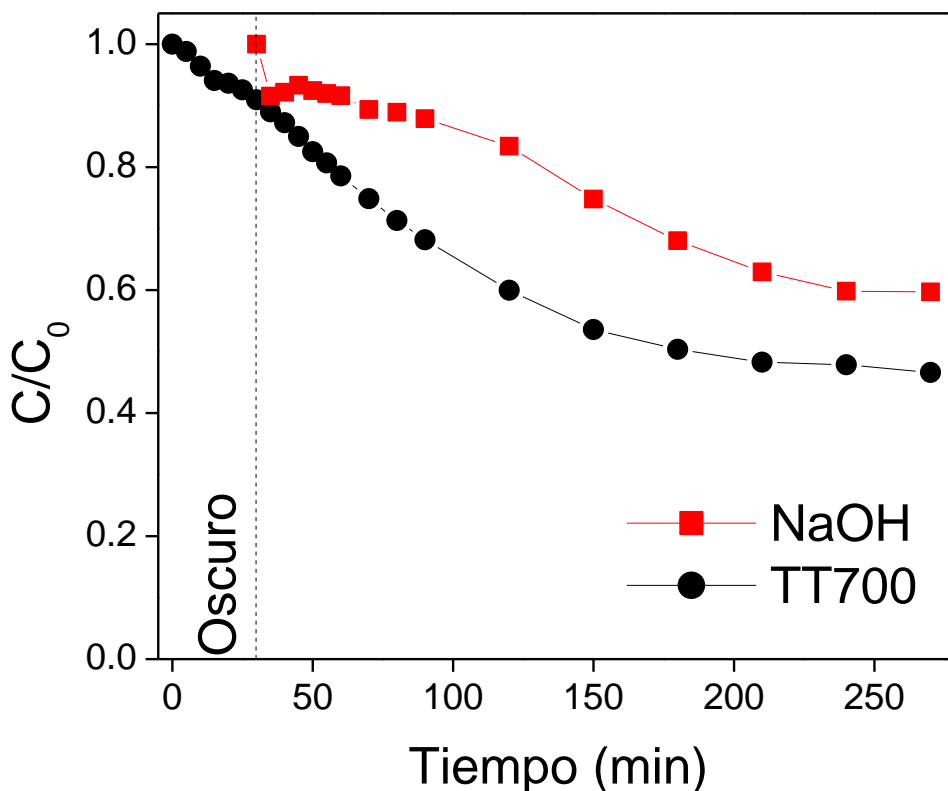
La Figura 3.12 muestra el cambio del pH monitoreado durante la degradación de R6G para la muestra TT700 (CaO 700°C). El pH inicial medido fue de 5.6 para la solución acuosa de R6G; una vez que el catalizador fue añadido el valor del pH incremento, alcanzando un máximo de 12, esto se debe a la hidratación del CaO y formación del  $\text{Ca(OH)}_2$ , el cual en solución acuosa muestra un pH alcalino ( $\text{pH} = 12.5\text{-}12.8$ ) [23]. Posteriormente, este valor de pH se mantuvo relativamente constante hasta los 90 minutos del experimento fotocatalítico, tiempo a partir del cual comenzó la disminución del pH hasta un valor mínimo de

8.2 al final de la prueba. Esta disminución de pH puede ser atribuida a la mineralización del colorante.

Con el fin de verificar si el proceso de degradación fue llevado a cabo sobre la superficie del catalizador y no por el pH alcalino de la solución, se realizó un experimento en el que una solución acuosa de R6G a 5 ppm, le fue añadida 1.6 mL de NaOH 1M para alcanzar un pH de 12, posteriormente fue irradiada con luz ultravioleta durante 240 minutos. La Figura 3.12 muestra que el cambio de pH para esta prueba es menor y menos abrupto, alcanzado un pH final de 10.7, lo que está relacionado con un menor porcentaje de degradación. La Figura 3.13 confirma este hecho, en donde se comparan las curvas de decoloración de la muestra TT700 y de NaOH. El porcentaje de degradación para el NaOH fue de 40.2%, un valor menor en comparación al de la muestra TT700 que fue de 48.7%.



**Figura 3.12** Curvas de pH de la muestra TT700 e NaOH obtenidas del monitoreo de la degradación de R6G bajo radiación ultravioleta.



**Figura 3.13** Curvas de decoloración de la muestra TT700 e NaOH en la degradación de R6G bajo radiación ultravioleta.

La prueba fotocatalítica con NaOH, demostró que existe una relación entre la degradación de R6G y la disminución del pH. Esto es debido a que los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) liberados por sustancias altamente alcalinas como KOH, NaOH e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  son radicales libres altamente oxidantes que muestran extrema reactividad con moléculas orgánicas [24]. Por lo que, la degradación de la R6G en el caso de la muestra TT700, está relacionada con el pH alcalino que genera el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formado por la rehidratación del CaO (véase difractograma de la Figura 3.3); este proceso de degradación a pH básico se debe a la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  formados por la reacción entre iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  [25].

Sin embargo, en la curva de decoloración de la muestra TT700 de la Figura 3.13, se observa que posee una pendiente más inclinada que la curva de decoloración del NaOH, lo que se traduce en una mayor velocidad de

degradación, y finalmente en un mayor porcentaje de degradación. Por lo que se asume que ocurre un proceso de sensibilización por colorante en la superficie del material sólido, lo cual no es posible en el sistema homogéneo del NaOH.

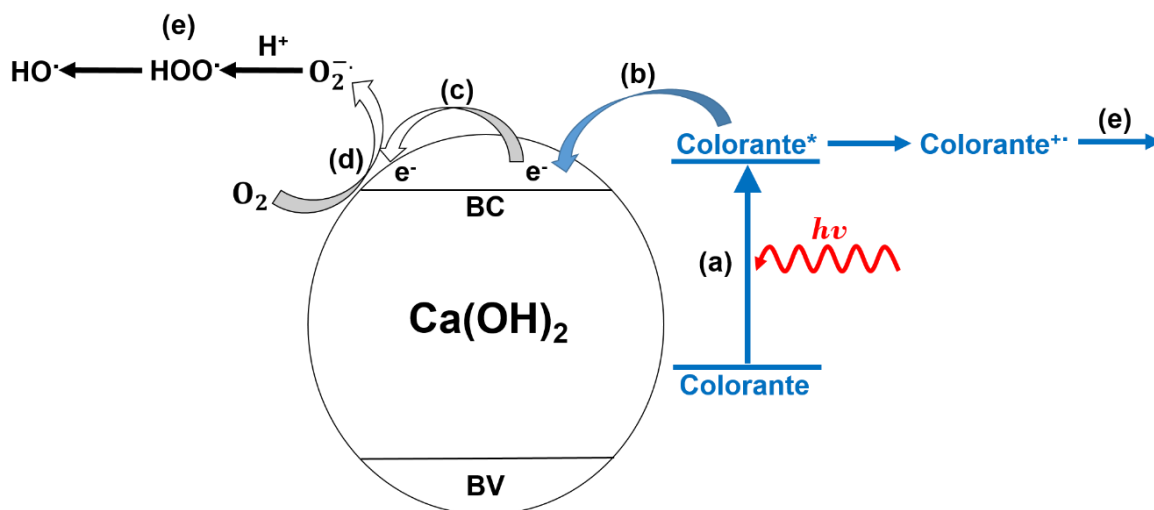
### **3.6 Mecanismo de fotodegradación**

Debido a que las muestras de óxido de calcio en el análisis de Espectroscopia de Reflectancia Difusa (véase Figura 3.6) presentaron valores de banda prohibida en el rango de 5.35 a 5.53 eV, y el valor reportado para el  $\text{Ca(OH)}_2$  es de 5.7 eV [26], el cual se encontró como la fase activa durante el proceso de fotodegradación (véase Figura 3.3) como consecuencia de la hidratación de CaO, no es posible que la energía de la radiación ultravioleta empleada durante la fotocatalisis (4.88 eV) sea suficiente para generar la excitación de los electrones de la banda valencia hacia la banda de conducción del material, produciendo pares electrón-hueco y por consiguiente comenzar el proceso de fotocatalisis típico de un material semiconductor [27].

Aunado a este hecho, la prueba de adsorción en oscuro para la muestra de CaO calcinada a 700°C (véase Figura 3.9) descarta la posibilidad de que la disminución en la concentración del colorante en las curvas de decoloración sea puramente debida a un proceso de adsorción, ya que después de 60 minutos se logra el equilibrio de adsorción-desorción de las moléculas de R6G sobre la superficie del hidróxido de calcio. Por consecuencia, un mecanismo de sensibilización por colorante [20, 28] fue propuesto para explicar la degradación de R6G, donde las moléculas de colorante en estados excitados y previamente adsorbidas sobre la superficie pueden inyectar electrones dentro de la banda de conducción del material [29]. Esto es posible debido a que bajo radiación ultravioleta, la molécula de Rodamina 6G presenta tres bandas de absorción: a 246, 275 y 527 nm, tal como se muestra en el espectro de absorción de la Figura 3.7.

El mecanismo de fotodegradación propuesto se presenta en la Figura 3.14. En este enfoque, los procesos fotoquímicos incluyen los siguientes pasos: (a)

excitación de la molécula de R6G, adsorbida previamente en la superficie del material, mediante absorción de luz, (b) inyección de electrones en la banda de conducción del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (c) migración de los electrones fotogenerados sobre la superficie y su captura por los sitios superficiales, (d) reducción de los aceptores de electrones tales como  $\text{O}_2$  adsorbidos en la superficie, y (e) las subsecuentes reacciones de los radicales generados con las mismas moléculas del colorante desestabilizadas [28, 29].



**Figura 3.14** Esquema que muestra el mecanismo de fotodegradación de R6G iniciado por la inyección de electrones desde moléculas del colorante en estado excitado y previamente adsorbidas hacia la banda de conducción del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### 3.6 Bibliografía

- [1] Lyons, A., 2014. *Materials for Architects and Builders*. Quinta ed. New York: Routledge.
- [2] Waseda, Y., Matsubara, E. & Shinoda, K., 2011. *X-Ray Diffraction Crystallography*. London: Springer.
- [3] Mikhail, R. S., 1963. Activation and Sintering Behavior of Calcium Oxide-the Effect of Hydration on the Surface Area of the Oxide Produced by Thermal Decomposition. *J. Phys. Chem.*, 67(10), pp. 2050–2054.
- [4]. Huisheng, S., Yujing, Z. & Wenwen, L., 2002. Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime. *Cement and Concrete Research*, Volumen 32, pp. 789–793.
- [5] Sánchez Cantú, M., Pérez Díaz, L. M., Rosales, R. & Ramírez, E., 2011. Commercial Hydrated Lime as a Cost-Effective Solid Base for the Transesterification of Wasted Soybean Oil with Methanol for Biodiesel Production. *Energy Fuels*, Volumen 25, pp. 3275–3282.
- [6] Milne, C. R., Silcox, G. D., Pershing, D. W. & Kirchgessner, D. A., 1990. Calcination and sintering models for application to high-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(2), pp. 139–149.
- [7] Richardson, D. F., 1927. Analysis of Hydrated Lime by a Thermochemical Method. *Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), pp. 625-629.
- [8] Kisch, H., 2015. *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH
- [9] Naeemullah, y otros, 2014. Shift of band gap from indirect to direct and optical response of CaO by doping S, Se, Te. *Computational Materials Science*, Volumen 91, pp. 43-49.
- [10] Daude, N., Jouanin, C. & Gout, C., 1977. Electronic Band Structure of Magnesium and Calcium Oxides. *Physical Review B*, 15(4), pp. 2399-2405.
- [11] Whited, R. C. & Walker, W. C., 1969. Exciton Spectra of CaO and MgO. *Physical Review Letters*, 22(26), pp. 1428-1430.

- [12] Zecchina, A., Lofthouse, M. G. & Stone, F. S., 1975. Reflectance Spectra of Surface States in Magnesium Oxide and Calcium Oxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Volumen 71, pp. 1476-1490.
- [13] Zecchina, A. & Stone, F. S., 1976. Reflectance Spectra of Surface States in Strontium Oxide and Barium Oxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Volumen 72, pp. 2364-2374.
- [14] Zecchina, A. & Stone, F. S., 1978. Reflectance Spectra of Carbon Monoxide Adsorbed on Alkaline Earth Oxides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Volumen 74, pp. 2278-2292.
- [15] Hattori, H., 1995. Heterogeneous Basic Catalysis. *Chem. Rev.*, 95(3), pp. 537-558.
- [16] Fox, M., 2001. *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford University Press.
- [17] Dükkancı, M., Gündüz, G. & Yılmaz, S., 2010. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 181, pp. 343-350.
- [18] Banerjee, S. & Tyagi, A. K., 2012. *Functional Materials: Preparation, Processing and Applications*. London: Elsevier.
- [19] Birss, F. W. & Thorvaldson, T., 1955. The Mechanism of the Hydration of Calcium Oxide. *Canadian Journal of Chemistry*, 33(5), pp. 881-886.
- [20] Sugyeong, B., Sujeong, K., Seockheon, L. & Wonyong, C., 2014. Dye decolorization test for the activity assessment of visible light photocatalysts: Realities and limitations. *Catalysis Today*, Volumen 224, pp. 21-28.
- [21] Manikandan, D., Rupa, A. V., Divakar, D. & Revathi, S., 2007. Photocatalytic degradation of tatrazine dye using TiO<sub>2</sub> catalyst: Salt effect and kinetic studies. *Indian Journal of Chemical Technology*, Volumen 14, pp. 71-78.

- [22] Ahmed, S., 2011. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollut*, 215(1), pp. 3–29.
- [23] Farhad, A. & Esfahan, Z. M., 2005. Calcium hydroxide: a review. *International Dental Journal*, Volumen 55, pp. 293–301.
- [24] Siqueira Jr, J. F. & Lopes, H. P., 1999. Mechanisms of antimicrobial activity of calcium hydroxide: a critical review. *Int Endod J.*, 32(5), pp. 361-369.
- [25] Guillard, C., 2003. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volumen 158, pp. 27–36.
- [26] Zhang, S., 2014. A new nano-sized calcium hydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes. *RSC Adv.*, 4(13), pp. 15835-15840.
- [27] Herrmann, J. M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, Volumen 55, pp. 115-129.
- [28] Rochkind, M., Pasternak, S. & Paz, Y., 2015. Using Dyes for Evaluating Photocatalytic Properties: A Critical Review. *Molecules*, 20(1), pp. 88-110.
- [29] Chuncheng, C., Wanhong, M. & Jincal, Z., 2010. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society Reviews*, Volumen 39, pp. 4206-4219.

# Conclusiones

---

*“No hay secretos para el éxito. Éste se alcanza preparándose,  
trabajando arduamente y aprendiendo del fracaso.”*

*Colin Powel, militar y político estadounidense*

Con base en los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

1. Los valores del tamaño promedio de cristal de las muestras de CaO calcinadas mostraron un aumento relacionado con el incremento de temperatura de calcinación como consecuencia del proceso de sinterización.
2. Las muestras calcinadas de CaO mostraron un cambio en su morfología a medida que incrementó la temperatura de calcinación, pasando de aglomerados de micropartículas irregulares a aglomerados de partículas esféricas, atribuido a la sinterización de las muestras.
3. Los resultados del Análisis Termogravimétrico de las muestras de Cal hidratada e  $\text{Ca(OH)}_2$  exhibieron tres intervalos de descomposición térmica, los cuales son característicos de este tipo de compuestos.
4. Los valores de banda prohibida de las muestras calcinadas fueron asociados con los iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) coordinados de forma incompleta sobre la superficie del material, como resultado del proceso de calcinación.
5. Se encontró que la fase activa del catalizador durante la reacción fotocatalítica fue  $\text{Ca(OH)}_2$  como fase principal, y  $\text{CaCO}_3$  como fase secundaria.
6. El efecto de la temperatura de calcinación del CaO sobre la degradación de R6G fue atribuido al proceso de activación de superficie y sinterizado, siendo a  $700^\circ\text{C}$  el punto óptimo entre estos dos procesos.

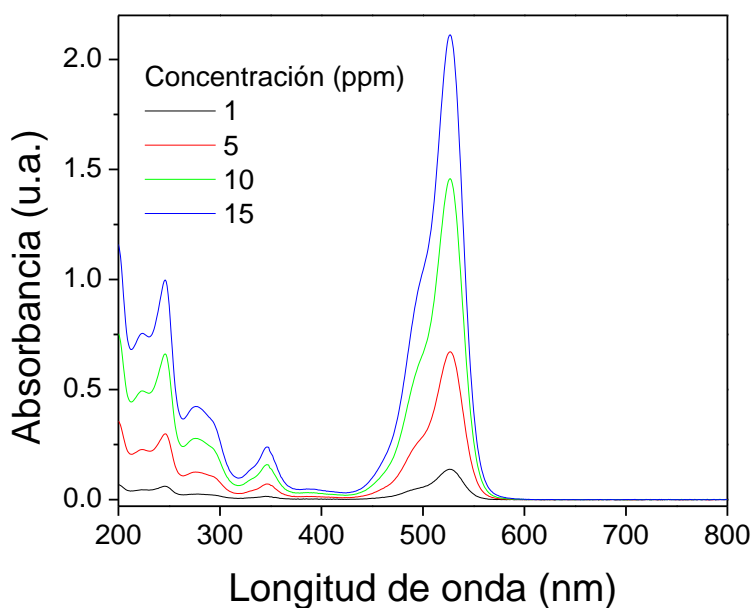
7. La disminución del rendimiento fotocatalítico relacionado con el aumento en la cantidad de catalizador se debió a la dispersión de la radiación UV por la mayor concentración de partículas sólidas de catalizador en la solución acuosa.
8. La prueba con NaOH demostró que es posible la degradación de R6G bajo condiciones alcalinas, debido a la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  formados por la reacción entre iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ .
9. La degradación de R6G en presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , mostró un mayor porcentaje de degradación con respecto al NaOH y una pendiente más inclinada de la curva de decoloración, lo que se traduce en una mayor velocidad de degradación.
10. El proceso de fotodegradación de R6G en presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fue explicado mediante la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  generados por la reacción entre iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  debido al pH alcalino que genera el material en solución acuosa, aunado a un proceso de fotosensibilización por colorante y la generación de especies oxidantes.
11. La degradación de R6G pudo ser fotogenerado empleando un material de amplia disponibilidad, barato y no tóxico, el cual podría ser utilizado como una alternativa sostenible en los Proceso de Oxidación Avanzada.

# Anexos

---

## Anexo A.1 Curva de calibración

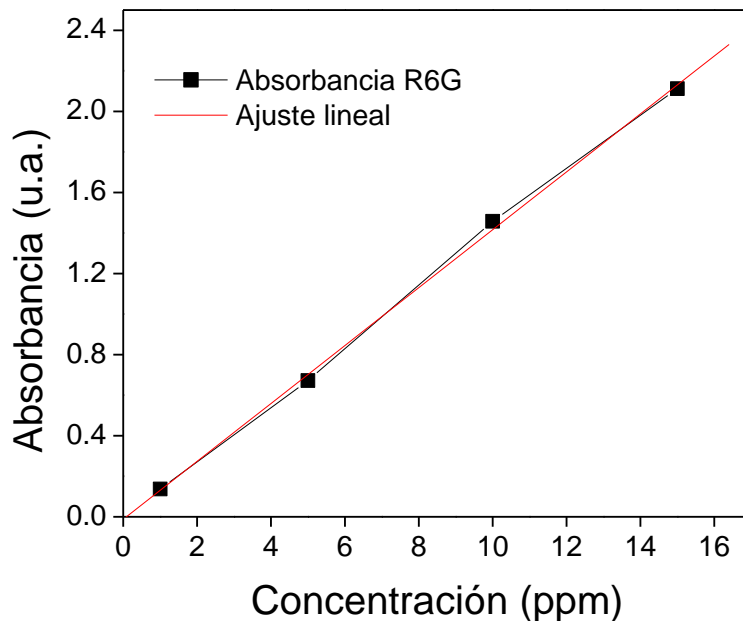
Con la finalidad de monitorear el cambio de concentración de R6G durante las evaluaciones fotocatalíticas se elaboró una curva de calibración. Para realizar dicha curva se prepararon disoluciones patrón con concentraciones conocidas de R6G (1, 5, 10, 15 ppm). La Figura 1 muestra los espectros de absorción medidos para dichas soluciones.



**Figura 1.** Espectro de absorción de R6G a diferentes concentraciones.

La Figura 2 muestra la curva de calibración elaborada, en la cual los valores de absorbancia se representan gráficamente frente a la concentración de las disoluciones patrón. Se realizó la regresión lineal de los puntos a considerar, logrando un ajuste lineal de  $r^2 = 0.99933$ . Posteriormente, la ecuación de la línea recta (Ecuación 1) se utilizó para determinar el cambio de concentración del colorante durante las pruebas fotocatalíticas, debido a que los valores de absorbancia son directamente proporcional a la intensidad de color, el cual a su

vez lo es respecto de la concentración de la especie que genera el color en cuestión [1].



**Figura 2.** Curva de calibración para determinar la concentración de R6G.

$$x = \frac{(y + 0.01218)}{0.14284}$$

Ecuación 1

## Bibliografía

[1] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R., 2005. Fundamentos de Química Analítica. Octava ed. Ciudad de México: Thomson.