



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

**“Evaluación de cal hidratada comercial en la
fotodegradación de Rodamina 6G empleando luz UV”**

TESIS

Presentada para obtener el título de:

Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Presenta:

Alejandra Berenice Galindo Rodríguez

Asesor:

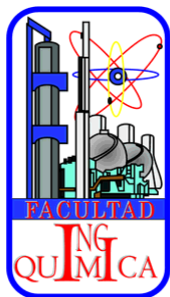
Dr. Manuel Sánchez Cantú

Co-asesor:

Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta

Puebla, Pue.

2016





BUAP

Oficio No. FIQ/AC/622/2016
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C. ALEJANDRA BERENICE GALINDO RODRÍGUEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental cuyo título es el siguiente:

“EVALUACIÓN DE CAL HIDRATADA COMERCIAL EN LA FOTODEGRADACIÓN DE RODAMINA 6G EMPLEANDO LUZ UV”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA**

Director de Tesis: M.C. DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ
Co-Directora de Tesis: DRA. MARÍA DE LOURDES RUÍZ PERALTA

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

ATENTAMENTE
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., 20 de Junio del 2016

R. Vázquez
M.I.C. MA. GPE. TITA VAZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p Director de Tesis: M.C. DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ
Co-Directora de Tesis: DRA. MARÍA DE LOURDES RUÍZ PERALTA
Minutario Facultad de Ingeniería Química



Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251



**Benemérita Universidad Autónoma de
Puebla**
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

C.P. José Juan Morales Rodríguez
Director de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente

ASUNTO:
AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Ambiental

Alejandra Berenice Galindo Rodríguez

Quién presenta como tema de tesis:

Evaluación de cal hidratada comercial en la fotodegradación de Rodamina 6G empleando luz UV


La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 15 de Noviembre de 2016


Director de Tesis
Dr. Manuel Sánchez Cantú

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por haberme permitido vivir hasta este día, por haberme dado la fortaleza para seguir a delante en aquellos momentos de debilidad y brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Le doy gracias a mis padres, por brindarme todo su amor, por todo el apoyo a lo largo de mi vida, por los valores que me han inculcado y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida.

A mi hermano, por ser parte de mi vida, por su entusiasmo, valor y coraje. Por llenar mi vida de alegrías y amor cuando más lo he necesitado.

Al Dr. Manuel Sánchez Cantú, por la dirección de este trabajo, por las facilidades que me otorgo y la oportunidad de crecer profesionalmente.

A la Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta, por todo el apoyo, paciencia, disponibilidad y generosidad por compartir su experiencia y conocimiento acerca del tema.

De igual manera agradezco al Dr. Félix Aquino, por abrir mi panorama y porque sin su apoyo no hubiera podido estudiar en la universidad.

También me gustaría agradecer a los profesores que contribuyeron en mi formación académica y profesional, por la confianza, apoyo, consejos, tiempo y por haber compartido conmigo su conocimiento, en especial: Dra. Lidia Pérez, Dra. María Hernández, Dr. Álvaro Sampieri y a los profesores Araceli García y Antonio Herrera.

A Edgar Puente por haber sido un excelente compañero de tesis y amigo, por haberme tenido la paciencia necesaria y por motivarme a seguir adelante en los momentos de desesperación.

A mis amigos por brindarme su amistad, confianza, por soportar mis ratos de histeria, por haberme apoyado en las buenas y en las malas, sobre todo por su paciencia y por haber hecho de esta etapa universitaria un trayecto de vivencias que nunca olvidare. Gracias a: Aurelia Castro, Nayeli López, Erika Cuaya, Beatriz Pérez, Gerardo Morales, Miriam Rosas, Claudia Gómez, Pamela Salvador, Veredith Sánchez y Salvador Guevara.

A todos gracias

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVO GENERAL.....	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	6
1.1 Situación del agua.....	7
1.2 Contaminación de aguas por colorantes	7
1.2.1 Rodamina 6G.....	9
1.3 Legislación Mexicana.....	10
1.4 Principales métodos de eliminación de colorantes	12
1.4.1 Procesos Avanzados de Oxidación.....	12
1.5 Fundamentos de la fotocatalisis.....	13
1.5.1 Fotocatalisis heterogénea.....	15
1.5.2 Fotoreacción catalizada	15
1.5.3 Fotorreacción sensibilizada	16
1.5.4 Parámetros que influyen en la fotocatalisis	18
1.6 Materiales no semiconductores.....	20
1.7 Cal.....	22
1.8 Hidróxido de calcio.....	23
1.8.1 Método de obtención de la cal hidratada	23
REFERENCIAS	25
CAPÍTULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
2.1 Síntesis de los materiales	31

2.1.1 Cal Hidratada Comercial (CHC)	31
2.1.2 Síntesis del CaO.....	31
2.1.3 Síntesis del CaCO ₃	31
2.1.4 Síntesis del Ca(OH) ₂	32
2.2 Técnicas de caracterización	33
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	33
2.2.2 Análisis Termogravimétrico (TG)	34
2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	35
2.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)	36
2.3 Evaluación fotocatalítica.....	36
2.3.1 Sistema de reacción	36
2.3.2 Prueba de fotólisis.....	37
2.3.3 Prueba de adsorción.....	38
2.3.4 Pruebas fotocatalíticas	38
2.3.5 Determinación de la eficiencia de decoloración	38
2.3.6 Prueba de Carbono Orgánico Total (COT).....	39
2.4 Parámetros de estudio	39
2.4.1 Evaluación de los materiales con calcio en su estructura	40
2.4.2 Efecto de la cantidad de catalizador	40
REFERENCIAS	41
CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	42
3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	43
3.2 Análisis Termogravimétrico (TG)	47
3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	51

3.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (EDS)	52
3.5 Pruebas de la actividad fotocatalítica.....	54
3.5.1 Prueba de fotólisis.....	55
3.5.2 Prueba de adsorción.....	56
3.5.3 Evaluación de los materiales con calcio en su estructura	57
3.5.4 Efecto de la cantidad de catalizador	58
3.5.5 Efecto en el pH	60
3.5.6 Propuesta de fotodegradación.....	64
REFERENCIAS	66
CONCLUSIONES.....	69
ANEXOS	72
Anexo A.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	73
Anexo A.2 Análisis termogravimétrico (TG).....	74
Anexo A.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	75
Anexo A.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)	77
Anexo A.5 Teoría Kubelka-Munk	78
Anexo A.6 Espectroscopía por absorción molecular UV-visible.....	79
Anexo A.7 Curva de calibración	81
Anexo A.8 Carbono orgánico Total (COT).....	82
REFERENCIAS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura. 1.1 Estructura química de Rodamina 6G	9
Figura. 1.2 Condiciones particulares de descarga	11
Figura. 1.3 Propiedades de un buen fotocatalizador.....	14
Figura. 1.4 Diagrama esquemático del principio de fotocatálisis	16
Figura. 1.5 Proceso de fotosensibilización	18

CAPÍTULO II

Figura. 2.1 Añejamiento del CaCO_3	32
Figura. 2.2 Sistema de decarbonatación de agua.....	33
Figura. 2.3 Hidratación controlada del CaO	33
Figura. 2.4 Difractómetro de Rayos X	34
Figura. 2.5 Equipo de Análisis Termogravimétrico	35
Figura. 2.6 Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido	35
Figura. 2.7 Equipo de Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	36
Figura. 2.8 Sistema de reacción para la degradación de R6G	37
Figura. 2.9 Espectrofotómetro UV-Vis	39

CAPÍTULO III

Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la CHC	44
Figura 3.2 Ficha JCPDS #87-0673 correspondiente al $\text{Ca}(\text{OH})_2$	45
Figura 3.3 Ficha JCPDS #88-1807 correspondiente al CaCO_3	45
Figura 3.4 Ficha JCPDS #78-0649 correspondiente al CaO	45
Figura 3.5 Patrones de difracción en polvo de Rayos X de las muestras que contienen en calcio.....	46
Figura 3.6 Análisis termogravimétrico de la Cal Hidratada Comercial	48
Figura 3.7 Análisis termogravimétrico del Carbonato de Calcio	49
Figura 3.8 Micrografías de las muestras: a) CHC, b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, c) CaO y d) CaCO_3	51

Figura 3.9 Espectros de reflectancia difusa: a) CHC, b) Ca(OH)_2 , c) CaO y d) CaCO_3	53
Figura 3.10 Espectro de absorción característico de R6G a 5 ppm.....	54
Figura 3.11 Resultados de la prueba de fotólisis.....	55
Figura 3.12 Resultados de la prueba de adsorción.....	56
Figura 3.13 Curva de decoloración para los diferentes materiales con calcio en su estructura.....	58
Figura 3.14 Curva de decoloración para la variación en la cantidad del catalizador.....	60
Figura 3.15 Curvas de pH del Ca(OH)_2 y del NaOH(1M) obtenidas del monitoreo de la degradación de R6G bajo radiación UV.....	61
Figura 3.16 Curva de decoloración de las muestras de Ca(OH)_2 y del NaOH en la fotodegradación de R6G bajo radiación UV.....	62
Figura 3.17 Resultados de la prueba de carbono orgánico total (TOC) de R6G.....	63
Figura 3.18 Esquema que muestra el mecanismo propuesto para la fotodegradación de R6G.....	65

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I

Tabla 1.1 Trabajos realizados empleando materiales que contienen calcio como fotocatalizador.....	21
---	----

CAPÍTULO II

Tabla 2.1 Condiciones para la vevaluación de los fotocatalizadores.....	40
Tabla 2.2 Condiciones para la variación en cantidad del fotocatalizadores.....	40

CAPÍTULO III

Tabla 3.1 Tamaño promedio de cristal.....	47
Tabla 3.2 Porcentaje en pérdida en masa de la CHC, Ca(OH)_2 y CaCO_3	48

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la fotodegradación de Rodamina 6G bajo irradiación de luz ultravioleta empleando cal hidratada comercial (CHC) como fotocatalizador. Asimismo, se examinaron tres materiales más con calcio en su estructura (CaO , Ca(OH)_2 y CaCO_3). Debido a que el CaO es un material precursor en la obtención de Ca(OH)_2 y a los reportes de este como fotocatalizador, mientras que la CHC consiste en una mezcla de Ca(OH)_2 y CaCO_3 en fase calcita.

Las técnicas de caracterización empleadas para los cuatro materiales con calcio en su estructura fueron Difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétrico, seguido por Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Reflectancia Difusa. Mientras que la evaluación de la actividad fotocatalítica de Rodamina 6G, se realizó por medio de espectroscopía de absorción UV-vis y el grado de mineralización se determinó mediante el empleo de Carbono Orgánico Total.

Mediante Difracción de Rayos X (DRX) se identificó la presencia de la fases portlandita correspondiente al Ca(OH)_2 después del proceso de calcinación- hidratación controlada de la CHC y carbonato de calcio, en fase calcita atribuida a la reacción del Ca(OH)_2 con humedad y CO_2 , produciendo CaCO_3 y agua; como primera y segunda fases cristalinas. A su vez, permitió identificar a cada material a ser evaluado en su fase cristalina pura.

El Análisis termogravimétrico (TG), permitió cuantificar la pérdida en masa en los diferentes intervalos de temperatura y determinar la estabilidad térmica de la CHC, para fijar la temperatura mínima requerida de calcinación de esta en la obtención de CaO ; así mismo proporciona la pérdida en peso a una temperatura concreta, para evaluar cantidades específicas de CaO en las pruebas fotocatalíticas.

Por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se analizó y comparo la morfología de cada material, observando que para la CHC y el Ca(OH)_2 no se observa una morfología de partícula definida, sin embargo las partículas se encuentran formadas por otras más pequeñas unidas entre sí, lo cual se atribuye al proceso de hidratación.

La técnica de Espectroscopía de Reflectancia Difusa (EDS), determinó el valor de banda prohibida (E_g) de estos cuatro materiales con calcio en su estructura (4.93-5.75 eV), permitiendo descartar dicho valor en la excitación por la radiación, 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 fotocátalisis típico de un material semiconductor; ya que estos materiales presentan una naturaleza aislante.

La evaluación del proceso fotocatalítico de los materiales que contienen calcio se llevó a cabo utilizando una suspensión del fotocatalizador dispersado en la fase líquida mediante agitación magnética en un reactor de 250 mL irradiado con luz ultravioleta. El Ca(OH)_2 alcanzó un porcentaje del 50% de degradación en comparación de la CHC que mostró una eficiencia del 25%, atribuyendo la actividad catalítica a la generación de grupos hidróxilo en la superficie. A continuación, se llevó a cabo un estudio en la cantidad de catalizador óptimo para la obtención del mayor porcentaje de actividad catalítica y se obtuvo un porcentaje de mineralización del 61%. La actividad catalítica del material fue atribuida a la sensibilización indirecta del colorante y una combinación de iones hidróxido (OH^-) presentes en pH alcalino, los cuales son especies oxidantes que presentan extrema reactividad con moléculas orgánicas. El Ca(OH)_2 , mostró ser una estrategia novedosa, de la que existe poca información para ser empleado como fotocatalizador en el tratamiento de aguas contaminadas por colorantes orgánicos.

INTRODUCCIÓN

Los problemas de contaminación en los cuerpos de agua debido a las descargas de contaminantes orgánicos se ha convertido en una preocupación creciente. Dentro de estos contaminantes destacan los colorantes, que son ampliamente utilizados en diferentes sectores de la industria tales como la textil, cosmética y de alimentos.

Hoy en día se producen más de 7×10^5 toneladas de colorantes por año, de los cuales dos tercios son empleados en la industria textil y cerca del 1 al 20% de éstos se pierde durante el proceso de teñido, siendo liberados directamente en los cuerpos receptores de agua generando un enorme problema de contaminación; ya que incluso concentración de colorantes de hasta de 1 mg/L son visibles y reducen la transparencia. Lo que impide la penetración de la luz en las corrientes, imposibilitando que se lleven a cabo las reacciones fotosintéticas, alteando la estética de los cuerpos de agua y permaneciendo en el medio ambiente por un largo periodo de tiempo. Debido a las complejas estructuras moleculares de los colorantes, que los hacen más estables y difíciles de degradar, por lo que muchos de estos presentan una naturaleza tóxica y/o cancerígena. Entre estos colorantes destaca la Rodamina 6G (R6G), perteneciente a la familia de xantenos, caracterizados por exhibir una fuerte fluorescencia. Se encuentra clasificado como un colorante de tipo catiónico, empleado por su facilidad de aplicación y durabilidad. Empleado para teñir fibras de poliéster, lana, seda y fibras acrílicas. Conocido por sus efectos adversos en el ser humano y en el medio ambiente.

Por esta razón, existen numerosos métodos para la eliminación de contaminantes, tales como los tratamientos físicos, químicos y biológicos. Sin embargo, estas técnicas no son suficientes para remover los contaminantes orgánicos, ya que son técnicas no destructivas con los contaminantes, tienen un bajo intervalo de degradación con altos niveles de contaminantes, son ineficientes con altas concentraciones de estos y resultan en la producción de desechos secundarios.

En consecuencia, han surgido nuevas técnicas para el tratamiento de aguas, entre los que destacan los procesos de oxidación avanzada (APOs, *por sus siglas en inglés*), como posibles tecnologías para realizar esta tarea ya que son técnicas novedosas, económicas, amigables con el ambiente y pueden asegurar la remoción total del contaminante. Entre ellas

destaca la fotocatalisis heterogénea que ha ganado gran interés debido a cantidad de atributos y su potencial para reemplazar los métodos convencionales de tratamiento. Este método asegura la remoción total de los contaminantes.

Aunque existen numerosas publicaciones empleando materiales semiconductores, estos materiales presentan algunos inconvenientes entre los que destaca la baja eficiencia en las transiciones fotoelectrónicas. Por lo cual muchos de éstos son dopados aumentando el costo en su producción y reduciendo su aplicación.

En la actualidad han surgido reportes de materiales no semiconductores con propiedades aislantes evaluados con éxito en la fotodegradación de distintas moléculas orgánicas, como la Al_2O_3 , los hidróxidos dobles laminares (LDHs, *por sus siglas en inglés*) y la espinela. Entre estos materiales se encuentran los compuestos que contienen calcio en su estructura; siendo el caso del CaO y compositos de este, evaluados en la degradación de azul de metileno, índigo carmín y rodamina B, mostrando un mayor porcentaje de degradación bajo luz ultravioleta.

Una propuesta poco estudiada, dentro de los materiales que contiene calcio en su estructura se encuentra el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ del cual *Zhang* reportó la evaluación de este, sintetizado por un método de precipitación de tamaño nanométrico, con un valor de banda prohibida de 5.7 eV como fotocatalizador. Los resultados mostraron su capacidad de fotodegradación de una solución de Azul de Metileno, en la región del visible, en el que se propone la fotosensibilización indirecta por el colorante.

Considerando lo anterior, en este trabajo se propone el estudio de la cal hidratada comercial, que se compone esencialmente de hidróxido de calcio, en la fotodegradación de Rodamina 6G bajo irradiación de luz ultravioleta.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la degradación de Rodamina 6G empleando Cal hidratada comercial como fotocatalizador.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ◆ Caracterizar la Cal hidratada comercial mediante Difracción de Rayos X (DRX) para determinar su pureza.
- ◆ Estudiar la descomposición y estabilidad térmica de la Cal hidratada comercial, mediante Análisis Termogravimétrico (TG)
- ◆ Analizar la morfología del material mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- ◆ Determinar el valor de banda prohibida (E_g) de la Cal hidratada comercial mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD).
- ◆ Evaluar la Cal hidratada comercial, como fotocatalizador en la degradación de Rodamina 6G (R6G), baja irradiación de luz UV.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

*«La mente que se abre a una
nueva idea jamás volverá a su
tamaño original »*

– Albert Einstein

1.1 Situación del agua

Uno de los mayores retos a hacer frente por parte de la humanidad durante este nuevo milenio es la crisis del agua, que afectará la salud humana, la producción de alimentos, el desarrollo industrial, el mantenimiento de los ecosistemas naturales, su biodiversidad e incluso la estabilidad social y política.

Cabe señalar que los desastres debido a la crisis del agua, tanto en número como en consecuencias se incrementaron como resultado del desarrollo industrial como principal motor de crecimiento y desarrollo económico. Por lo que es de importancia mencionar el empleo del agua a nivel mundial, en donde un 70% se aplica en el sector agrícola (incluyendo el riego, la ganadería y la acuicultura), un 11% en el sector municipal (incluye el uso doméstico) y en el sector industrial, del cual cerca de un 19% del agua extraída se emplea en la industria [1]. De este porcentaje, la industria textil, papelera y de procesamiento de alimentos, generan aguas residuales que contiene un gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Entre estos contaminantes destacan los colorantes, debido a su presencia que es fácilmente detectable por el ojo humano y sus afectaciones en la estética de la transparencia del agua, diseñados para ser altamente resistentes y difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento. Así mismo el color es un parámetro importante en la determinación de las propiedades físicas del agua, ya que puede brindar una indicación rápida de la calidad de ésta.

1.2 Contaminación de aguas por colorantes

En 1856, William Henry Perkin patentó el primer colorante sintético (malveína), generando un enorme interés en la búsqueda de nuevos colorantes y dando lugar a la aparición de fábricas de color. Desde entonces se han producido más de 100,000 colorantes comerciales, generándose en la actualidad 7×10^5 toneladas de éstos por año, de los cuales dos tercios son empleados en la industria textil [2]. Sin embargo, cerca del 1 al 20% de éstos se pierde durante el proceso de teñido [3], siendo liberados directamente en los cuerpos receptores de agua generando un impacto negativo, no solo sobre el medio ambiente, sino sobre la salud humana.

Dentro de los impactos perjudiciales se encuentra que sin un tratamiento adecuado los colorantes pueden permanecer en el ambiente durante un largo período de tiempo. Ejemplo de esto, es el Azul 19, que cuenta con un tiempo de vida de aproximadamente 46 años a pH 7 y 25°C [4], causando daños a la flora y fauna del medio. Por esta razón, es importante profundizar en las características físicas y químicas de estos nocivos contaminantes.

Los colorantes son generalmente pequeñas moléculas que comprenden dos componentes principales: el grupo cromóforo (responsable del color) y el grupo funcional, encargado de unir el colorante a la fibra [5]. Los colorantes se dividen generalmente en diferentes clases dependiendo de sus características físicas, químicas, biológicas, y de compatibilidad de acuerdo al tipo de fibra; que además atribuyen características especiales y efectos tóxicos.

Entre las principales categorías de colorantes se encuentran, los del grupo azo, que son empleados entre un 60-70% en las industrias, los cuales se caracterizan por tener un grupo azo ($-N = N-$), donde al menos uno de los átomos de nitrógeno se encuentra unido a un grupo aromático (anillos de naftaleno o benceno).

Dentro de esta categoría, destacan los colorantes de tipo catiónico (colorantes básicos) que se caracterizan por tener un grupo amino cuaternario que puede ser parte integral del sistema conjugado. Estos colorantes se encuentran fuertemente fijados a la fibra por atracción electrostática y no migran fácilmente. Además, la carga positiva puede encontrarse localizada en el grupo amonio (presentando una alta intensidad de color) o puede encontrarse distribuida como una carga deslocalizada sobre el catión colorante tal como en xantenos [6].

Los colorantes catiónicos se caracterizan por ser solubles en agua, con tonos muy brillantes, empleados convencionalmente en la industria textil, para el teñido de fibras de tipo: acrílicas, nylon modificado y poliésteres modificados; con un porcentaje de fijación del 97-98% [6] y generando contaminación por colorantes exhibiendo una alta toxicidad acuática, cuando son aplicados incorrectamente debido a los procedimientos de indebida manipulación y limpieza. Así mismo, presentan una naturaleza tóxica, causando efectos nocivos como dermatitis, irritación de la piel y cáncer [7].

1.2.1 Rodamina 6G

En la actualidad, la familia de rodaminas es de gran importancia comercial debido a sus tonalidades fluorescentes rojas y violetas asociadas con su capacidad para atraer la atención, debido a la extraordinaria brillantez de los colores resultantes. El particular interés en este trabajo es la rodamina 6G, la cual pertenece a la familia de xantenos, caracterizados por exhibir una fuerte fluorescencia. La cual es un polvo color rojo pardo, que se encuentra clasificado como un colorante de tipo catiónico, empleado por su facilidad de aplicación y durabilidad.

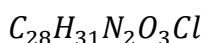
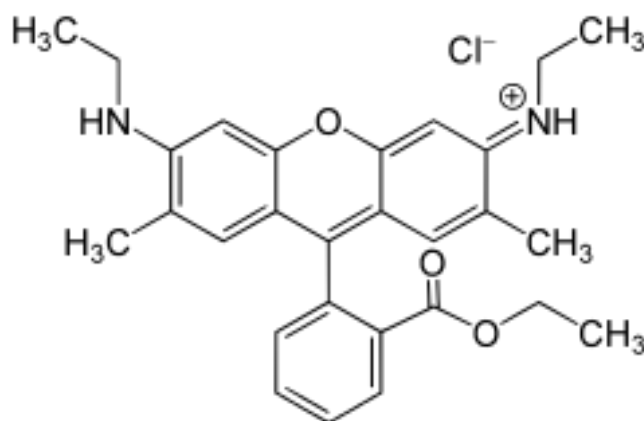


Figura 1.1 Estructura química de Rodamina 6G

En la Figura 1.1 se presenta la estructura química de Rodamina 6G (también conocida como R6G, Rh6G, C.I. Pigmento Rojo 81, C.I. Pigmento Rojo 169), la cual es un colorante utilizado para teñir fibras de poliéster, lana, seda y fibras acrílicas [8]. Sin embargo, es difícil de degradar y estable a la luz natural. Se caracteriza por exhibir tres bandas principales, la banda a 523 nm responsable del componente cromóforo (encargada de determinar el color del colorante derivado de los anillos aromáticos conectados por los grupos azo) y dos más en 246 nm y 275 nm que representan la absorción del benceno y naftaleno, respectivamente [9].

Es importante mencionar que la familia de las rodaminas es conocida por sus efectos adversos en el ser humano como irritación de la piel, los ojos, las vías respiratorias [10,11]. Mientras que su presencia en agua potable puede causar sarcoma de tejidos transmitido por

vía subcutánea, que es altamente cancerígeno [11] y puede causar carcinogenicidad reproductiva, toxicidad para el desarrollo neurotoxicidad y toxicidad crónica hacia los seres humanos y los animales se han demostrado experimentalmente [11,12].

1.3 Legislación Mexicana

La poca disponibilidad del agua dulce para el uso humano y mantenimiento de los ecosistemas ha provocado una serie de problemas con respecto a la calidad, servicios de abastecimiento, competencia entre las actividades productivas, cambio climático y vulnerabilidad de los ecosistemas. En consecuencia, se han implementadas una serie de normas y métodos para la preservación y confrontación de la problemáticas en torno a la contaminación y preservación del agua dulce. Entre éstas destacan las normas Oficiales Mexicanas (NOM), las cuales son regulaciones técnicas de observancia obligatoria expedida por las Dependencias de la Administración Pública Federal, que establecen reglas, especificaciones, atributos, característica a un producto, sistema, servicio o método de operación[13].

Así la secretaria de medio ambiente y recursos naturales (SEMARNAT) es la encargada de establecer normas en el sector ambiental con el fin de instaurar características, criterios y procedimientos para proteger y promover el mejoramiento del medio ambiente y la preservación de los recursos naturales. Mediante la disposición de una serie de parámetros físicos, químicos y biológicos; así como sus niveles máximos permitidos, regulan la calidad del agua conforme a la Ley de Aguas Nacionales y su Reglamento. Por lo cual, es apropiado señalar aquellas normas dirigidas al control en las descargas de aguas residuales en los cuerpos de agua. Enfatizando las normas orientadas a la problemática de los colorantes provenientes de las industrias que pueden provocan efectos adversos en los cuerpos de hídricos y ecosistemas, entre las que destacan las siguientes normas en el tema del control de descargas de aguas contaminadas por colorantes.

La NOM-001-SEMARNAT-1996, como norma primordial en las reglamentaciones mexicanas sobre el tema del agua, ya que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Además de

señalarnos una serie de especificaciones, métodos de prueba, grado de concordancia y recomendaciones internacionales.

Por su parte, la NOM-CCA-014-ECOL/1993, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil [14], instituyendo una serie límites y especificaciones en las descargas de aguas, destacando parámetros como pH, Demanda Química de Oxígeno, Sólidos sedimentables, Grasa y Aceites, etc.). Adicionalmente, señala condiciones particulares de descarga en el caso de que se identifiquen vertidos que a pesar del cumplimiento de los límites máximos permisibles establecidos en esta norma causen efectos negativos en los cuerpos receptores; y propone establecer límites máximos permisibles si se considera necesario, en los siguientes parámetros:

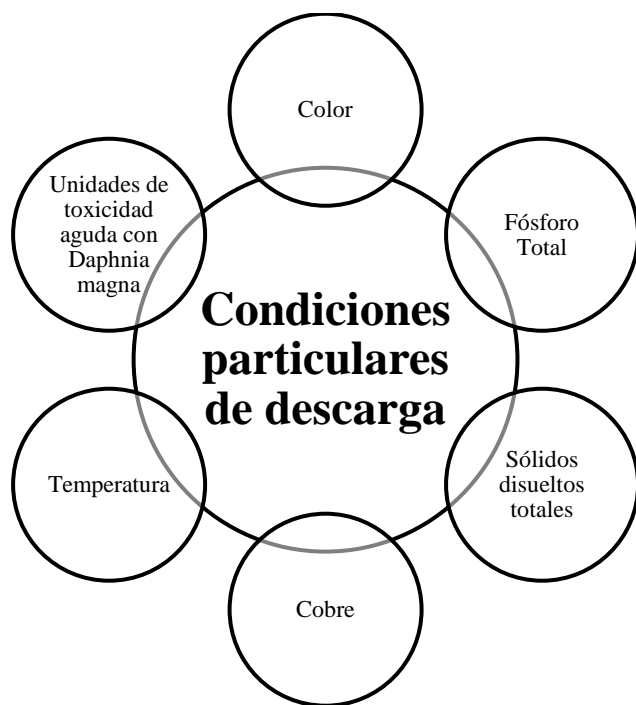


Figura. 1.2 Condiciones particulares de descarga

Siendo evidente que no existe un lineamiento concreto para el caso del color; ya que solo se encuentra mencionado como una condición particular. Por tal motivo es imprescindible la búsqueda de nuevas alternativas para la eliminación de colorantes en agua y la preservación de los cuerpos de agua.

1.4 Principales métodos de eliminación de colorantes

La naturaleza físicamente tóxica y cada vez mayor en la tasa de producción de colorantes debido al crecimiento industrial ha llevado a la necesidad de un tratamiento eficaz de los efluentes, por lo que se han desarrollado una amplia gama de métodos para reducir sus impactos entre los que pueden mencionarse los métodos físicos, químicos y biológicos.

Los métodos físicos tales como el carbón activado, adsorción, ósmosis inversa y ultrafiltración. Sin embargo, estos procesos no son destructivos y se limita a la transferencia de los contaminantes a otros medios provocando una contaminación secundaria [15]. Mientras los métodos químicos como la cloración, ozonización, precipitación química, han demostrado ser costosos, ya que requieren altas dosis de productos químicos y producen grandes cantidades de lodos.

Los métodos biológicos implican conocer el tipo de organismos a ser empleado (bacterias, hongos y levaduras) de acuerdo al ambiente y su resistencia. Debido al grado de compuestos aromáticos presentes en las moléculas de colorante y la estabilidad de los mismos, y los procesos biológicos hoy en día no es eficaz para la eliminación total de colorantes [15,16].

1.4.1 Procesos Avanzados de Oxidación

En la actualidad se han desarrollado procesos más eficaces para la destrucción de los contaminantes encontrados en los cuerpos de agua, entre los que destacan los procesos de oxidación avanzada (AOPs, *por sus siglas en inglés*), como una opción atractiva debido a su capacidad para la degradación parcial o total de una amplia gama de contaminantes a través de reacciones de oxidación y/o reducción en aire y/o agua mediante el empleo de radicales hidroxilo. Estos radicales se pueden producir con la ayuda de uno o más oxidantes primarios (por ejemplo, ozono, peróxido de hidrógeno, oxígeno), fuentes de energía (por ejemplo, luz ultravioleta) o catalizadores (por ejemplo dióxido de titanio).

Dentro de los AOPs destaca la fotocatalisis, la cual es una técnica respetuosa con el medio ambiente y presenta considerables ventajas, entre las que destaca: la destrucción del contaminante en lugar de simplemente transferirlo a otra fase (por ejemplo, adsorción con

carbón activación, burbujeo de gas) sin el uso de oxidantes potencialmente peligrosos (por ejemplo, ozono, cloro, etc.) [15]. Este proceso puede llevarse a cabo en condiciones ambiente (el oxígeno atmosférico se utiliza como oxidante y de la luz solar se puede utilizar como fuente de luz), y por lo general conduce a completar la mineralización de los contaminantes orgánicos en CO_2 y H_2O [17].

1.5 Fundamentos de la fotocatalisis

La fotocatalisis se define como “el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de los rayos de luz (ultravioleta, visibles o radiación infrarroja) en presencia de un fotocatalizador que absorbe la luz y está implicado en la transformación química de los participantes en la reacción” [18]. La aceleración por la fotoreacción en presencia del catalizador, también puede llevarse a cabo por medio de una fotosensibilización, que se define como “un proceso por el cual ocurre una alteración fotoquímica y fotofísica que se lleva a cabo en una entidad molecular como respuesta de la absorción inicial de radiación por otra entidad molecular llamada fotosensibilizador [19].

Algunas de las razones por la que la fotocatalisis se encuentra atrayendo la atención, es debido a su compromiso ambiental:

- ◆ El proceso degrada a los contaminantes a sus formas no tóxicas
- ◆ No es necesario un tratamiento secundario
- ◆ Bajo costo

En la Figura 1.3 se muestra en términos generales las propiedades deseadas en un fotocatalizador [18]:

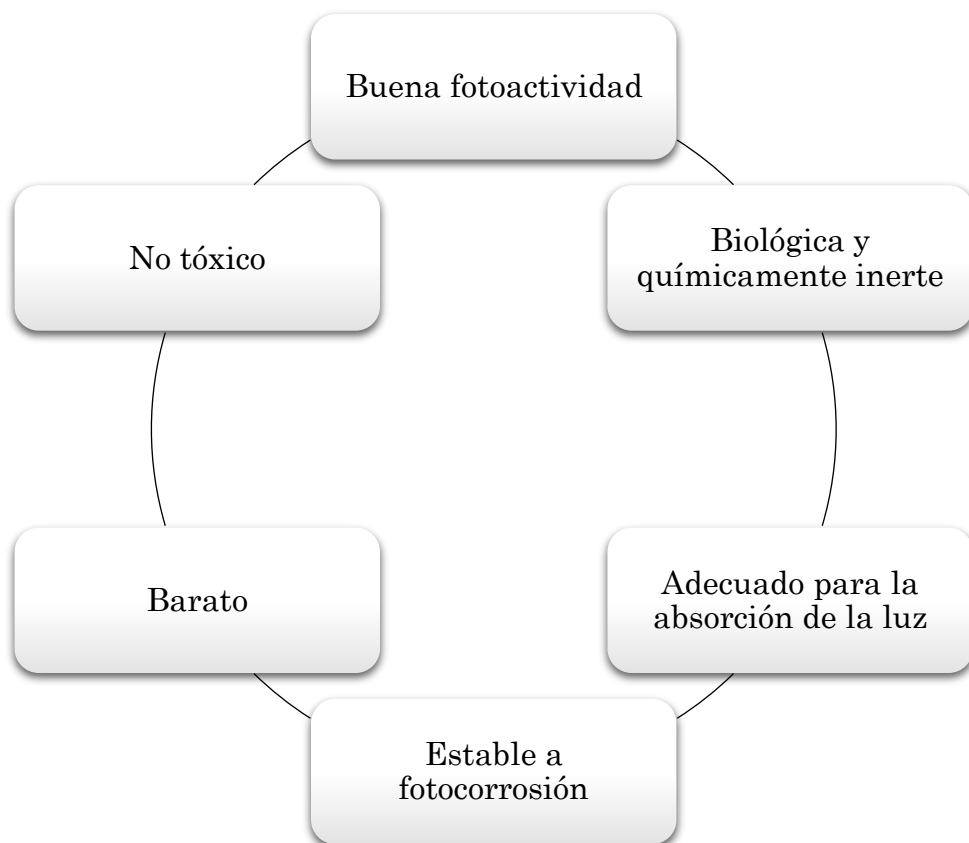


Figura.1.3 *Propiedades de un buen fotocatalizador*

Los fotocatalizadores se pueden distinguir en dos categorías; (i) catalizadores homogéneos, definidos como aquellos catalizadores que se encuentran en la misma fase que la de los reactivos y (ii) catalizadores heterogéneos, en la cual los reactivos se encuentran presentes en una fase diferente de la mezcla de reacción. Las ventajas de los catalizadores heterogéneos son que pueden separarse fácilmente de la mezcla de reacción y se pueden reutilizar [20].

Por tal motivo el desarrollo de nuevos fotocatalizadores como una alternativa a los materiales semiconductores ha sido objeto de investigaciones para la degradación de diversos contaminantes orgánicos que sean de bajo costo, fácil disponibilidad y amigable con el ambiente.

1.5.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que ha ganado amplia atención debido a su eficiencia en la degradación y mineralización de los compuestos recalcitrantes, así como la posibilidad de emplear ya sea luz UV/ o solar. Por lo cual, la fotocatalisis muestra tener un excepcional potencial para la eliminación de contaminantes y purificación del agua. Sin embargo, todavía hay una necesidad de determinar la utilidad práctica de esta técnica en una escala comercial.

El proceso general de la catálisis, se puede enumerar en cinco pasos [21]:

1. Transferencia de las sustancias reaccionantes en la fase fluida a la superficie
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos
3. Reacción en la fase adsorbida
4. Desorción del producto (s)
5. Eliminación de los productos de la región de interfaz

En un sistema de fotocatalisis heterogénea, la reacción puede tener lugar en la superficie del catalizador o mediante transformaciones en una molécula fotoinducida. Dependiendo el lugar donde se produce esta excitación inicial, así la fotocatalisis puede dividirse en dos clases de procesos, las cuales se explican a continuación.

1.5.2 Fotoreacción catalizada

La Figura 1.3 muestra un diagrama que es empleado con frecuencia para ilustrar los procesos fotocatalíticos heterogéneos de compuestos orgánicos e inorgánicos. Este consiste en la absorción de un fotón con un valor mayor o igual que la energía de banda prohibida (ΔE) del material semiconductor. A continuación, puede excitarse un electrón (e^-) de la banda de valencia (VB) transfiriéndose a la banda de conducción (CB) generando un hueco (h^+) en la banda de valencia y promoviendo posibles reacciones con los contaminantes orgánicos. Es decir, creando pares de electrón- hueco.

Esta excitación de las bandas del material producirá especies reductoras (electrones de la banda de conducción (e_{cb}^-)) y especies oxidantes (huecos en banda de valencia (h_{vb}^+)).

Tal como se ilustra los electrones de la banda de conducción reaccionan con el O_2 para producir radicales aniones superóxido $O_2^{\bullet -}$, resultando en la degradación oxidativa de los compuestos. Mientras que los huecos pueden reaccionar con las moléculas absorbidas en la superficie del semiconductor, siendo el caso del H_2O produciendo radicales HO^{\bullet} ó directamente oxida a los compuestos orgánicos en sus radicales[22-25].

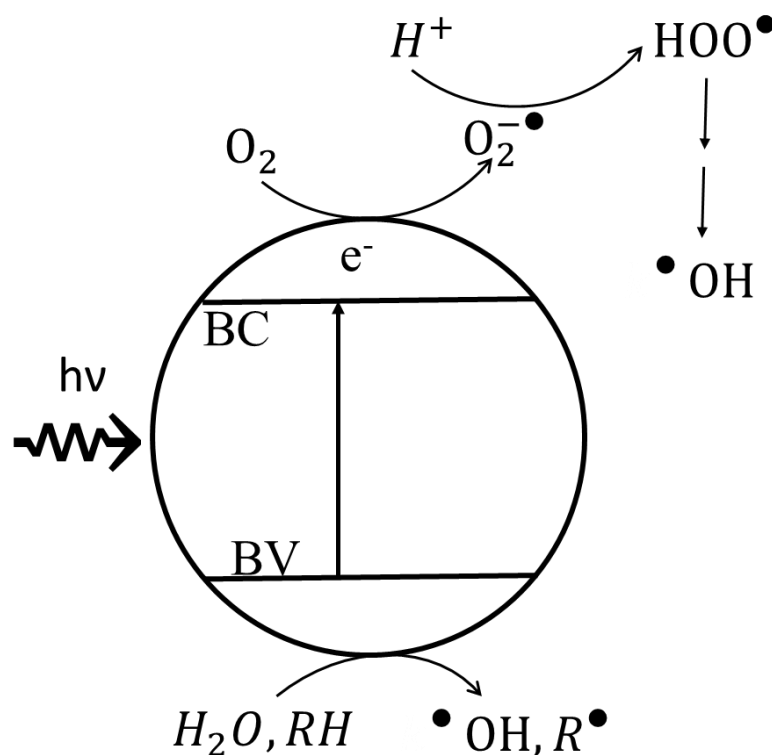


Figura. 1.4 Diagrama esquemático del principio de fotocatalisis

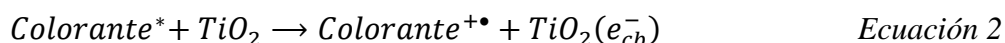
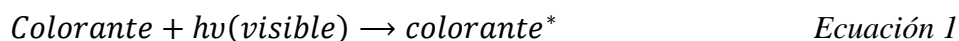
1.5.3 Fotorreacción sensibilizada

El proceso de fotosensibilización desarrolla un papel importante para diversos propósitos tecnológicos que abarcan el desarrollo del celdas solares, la producción de hidrogeno, la fotografía, la electrografía y en la degradación de contaminantes orgánicos para el tratamiento de aguas residuales.

Al respecto, T. Watanabe *et al.* [26] en 1977 reportó la transferencia de electrones desde el colorante adsorbido (Rodamina B) en su estado excitado a la banda de conducción del CdS, conduciendo a la N-desetilación (eliminación del grupo metilo de una molécula) del

colorante. Destacando que esto permitiría una mejorar la eficiencia fotoquímica y enriqueciendo con su investigación el proceso de sensibilización para el tratamiento de colorantes en aguas contaminadas.

En esta estrategia, el fotocatalizador no absorbe la luz directamente, sino que es adsorbido por las molécula antena (colorante u otra especie con color) que actúan como receptora para absorber la energía de la luz en el sistema. Permitiendo inyectar electrones a partir de los estados excitados de las moléculas adsorbidas en la banda de conducción del semiconductor iniciando una serie de reacciones fotoquímicas, como se muestra en las ecuaciones (1) y (2).



La Figura 1.5 representa el proceso fotoquímico para la degradación de un colorante, el cual inicia con: (a) excitación del colorante por la absorción de la luz, en lugar de las partículas del semiconductor, (b) inyección de electrones a partir del colorante excitado en la banda de conducción del catalizador, (c) captura de los electrones inyectados por los sitios de la superficie del material, (d) búsqueda de los e_{bc}^- por aceptores de electrones tales como O_2 , y (e) serie de reacciones intermediarias con los radicales, para producir especies oxidantes tales como H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} y $^{\bullet}\text{OH}$, responsables de la degradación y mineralización del contaminante [22-25].

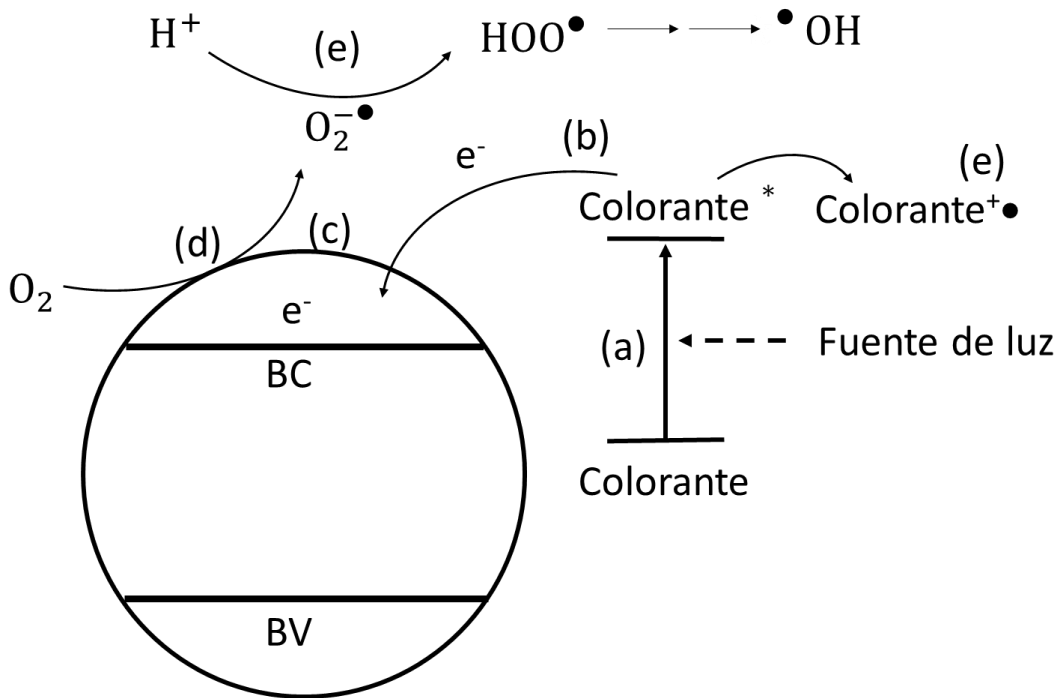
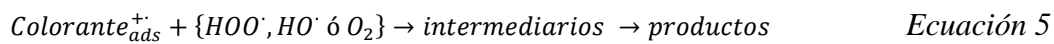
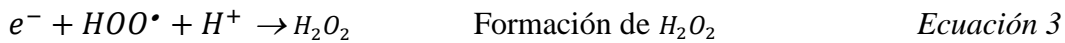


Figura. 1.5 Proceso de fotosensibilización

La formación de radicales HO^\bullet se lleva a cabo mediante las reacciones mostradas (ecuaciones 3 y 4), seguidos de la reacción 5:



Este enfoque simple e interesante permite extender la absorción de un material catalizador hacia la región del visible, mediante la fotosensibilización de un colorante apropiado.

1.5.4 Parámetros que influyen en la fotocatalisis

El proceso de degradación fotocatalítica es sensible a numerosos factores, por consiguiente es necesario abordar algunos de estos parámetros, ya que afectan directamente la eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos y el diseño de los catalizadores.

◆ Masa del fotocatalizador

Si bien es cierto que las reacciones fotocatalíticas se rigen por la eficiencia en la generación de fotones y se ve limitada por la transferencia de masa, muchos autores remarcan la importancia en la masa del catalizador. Remarcando que el límite depende de las condiciones de trabajo en el reactor y de su geometría. Así enfatizan la importancia de que todas las partículas del catalizador se encuentren expuestas a la luz, ya que el uso de una cantidad mayor de catalizador provocara un efecto pantalla de las partículas en exceso, cubriendo la superficie fotosensible. Para las aplicaciones, la masa óptima del catalizador tiene que ser elegido en orden (i) para evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) para asegurar una absorción total de fotones eficientes [27].

Nam et al.[28] reportó que la tasa de desaparición del naranja de metilo con diferentes cantidades del catalizador, muestra un desvanecimiento del colorante conforme se aumentó la cantidad del catalizador. Resaltando que el uso de la cantidad óptima del catalizador para las reacciones fotocatalíticas; evitar el efecto pantalla de las partículas en exceso pueden producir, causando que la superficie del catalizador no sea expuesto a la iluminación. Por lo tanto el aumento de la carga de catalizador más allá de un cierto límite no podía aumentar de manera efectiva la velocidad de reacción fotocatalítica.

◆ Tipo y concentración de contaminante

Mediante el aumento de la concentración del colorante, la constante de decoloración (k) disminuye [29]. En consecuencia, la concentración inicial de tinte puede afectar a la velocidad de la fotodegradación en base a dos aspectos principales:

- Alta tasa del colorante, los sitios más activos pueden estar cubiertos con iones del colorante. Lo que puede conducir a la disminución en la producción de radicales HO• en la superficie del catalizador. Evidenciando que el aumento de la concentración de colorante hará que el proceso sea menos eficaz por la disminución de la eficiencia de la degradación[30,28].
- *Zhu et al.*[31] advirtió que la longitud de la trayectoria de los fotones que entran en la solución disminuye a medida que la concentración inicial del

colorante aumenta. Mientras que para concentración más baja, aumenta el número de fotones absorbidos por el catalizador.

◆ Efecto del pH

El pH es uno de los parámetros significativos en la fotocatalisis para la degradación de colorantes, ya que puede influir en la velocidad de reacción del colorante, así mismo induce cambios en el potencial de banda plana y en la capacidad de adsorción del colorante sobre la superficie del semiconductor [32].

En este sentido, el cambio de carga de la superficie de acuerdo al pH puede ser explotado para favorecer la adsorción de las especies activas. En principio, la degradación de sustratos aniónicos es favorecida en un pH bajo en el que la superficie está cargada positivamente y la adsorción de los sustratos es más fuerte. *Carneiro, et al.*[33] reportó que para el Anaranjado 16 (colorante aniónico) la tasa de degradación es mayor en soluciones alcalinas y disminuye si el pH de la solución se reduce debido a la oxidación del H_2O/OH^{\bullet} .

1.6 Materiales no semiconductores

Tradicionalmente los materiales semiconductores son empleados como fotocatalizadores. Sin embargo, estos materiales presentan algunos inconvenientes entre los que destaca la baja eficiencia en las transformaciones fotoelectrónicas. En consecuencia, muchos son dopados, aumentando el costo en su producción y reduciendo su campo de aplicación. Un ejemplo de semiconductores empleados en la eliminación de contaminantes orgánicos, es el CdS, considerado como un prometedor fotocatalizador porque cuenta con un valor de banda prohibida de 2.42 eV, que responde a la energía de luz visible. Sin embargo, no es adecuado para la fotodegradación de contaminantes orgánicos debido a su inestabilidad y fotocorrosión, causando la destrucción del catalizador y liberando iones de cadmio a los efluentes de descarga [34].

Es por esto que en los últimos años, materiales considerados como aislantes se encuentran atrayendo el interés de los investigadores debido a resultados exitosos en el campo de la fotodegradación de distintas moléculas orgánicas, tales materiales incluyen la Al_2O_3 [35], hidróxidos dobles en capas[36] y espinela [37].

Dentro de estos materiales destacan aquellos con calcio en su estructura como es el caso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y del CaO (compositos de este material). En la Tabla 1.1 se resumen algunos de los trabajos realizados empleando materiales que contienen calcio como fotocatalizadores.

Tabla 1.1 Trabajos realizados empleando materiales que contienen calcio como fotocatalizador

Nombre del artículo	Fotocatalizador empleado	Resultado
A new nano-sized calciumhydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	La relación más alta de fotodegradación, es cuando se añade 3.75 g L^{-1} del catalizador en solución de MB a 5 mg/L obteniendo un porcentaje de degradación de 95%, bajo luz visible por una hora. Proponiendo un mecanismo de sensibilización por colorante.
A comparative study on Photocatalytic degradation of Violet GL2B azo dye using CaO and TiO_2 nanoparticles	CaO	Con un porcentaje de degradación del 97%, en presencia de luz visible, empleando CaO (0.5 g/100 mL) en solución de violeta GL2B (30 ppm) durante 120 min. Proponiendo un mecanismo de tipo semiconductor.
Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using calcium oxide	CaO	Degradación del 98%, empleando 0.12 g de CaO , en solución de índigo carmín (5 mg/100 mL), con una fuente de luz UV (254 nm) durante 90 min. Proponiendo un mecanismo de tipo semiconductor.

Nombre del artículo	Fotocatalizador empleado	Resultado
Photocatalytic degradation of methylene blue using calcium oxide	CaO	Se obtuvo un porcentaje del 60% en la fotodegradación, cuando se añade 0.040 gr de CaO en solución de azul de metileno $2 \times 10^{-5} M$, empleando luz visible por 70 min. Proponiendo un mecanismo de sensibilización por colorante.
Photodegradation of Rhodamine B in presence of CaO and NiO-CaO catalysts	NiO-CaO y CaO	Encontrando que el CaO se obtiene cerca de un 100% en porcentaje de degradación. Empleando 10 mg/mL del catalizador, en 10^{-5} mol/L de rodamina B, empleando una lámpara de luz UV (254 y 365 nm) durante 120 min. Proponiendo un mecanismo distinto al de un semiconductor.

1.7 Cal

La cal es una sustancia de gran versatilidad, cuyo aspecto físico es en forma de polvo color blanco y ha sido empleado en la construcción, agricultura e industria química. Los usos de este material se han expandido a lo largo de las épocas y en los 90's se redescubrió de manera innovadora en aplicaciones ambientales para el control de contaminantes y el tratamiento de aguas.

El término *cal* es a menudo empleado de forma inadecuada para referirse a productos de la piedra caliza, generando confusión. Por lo cual es importante aclarar que el termino *cal* no se refiere a una sola sustancia en particular, ya que incluye los términos cal viva y cal hidratada. La cal viva es óxido de calcio (CaO) mientras que la cal hidratada es hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) [38].

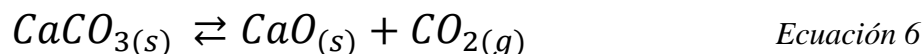
1.8 Hidróxido de calcio

Dentro de estos materiales con estructura de calcio se encuentra el hidróxido de calcio, el cual es un material inofensivo para los seres vivos, de amplia disponibilidad y barato. Éste ha sido utilizado como: aditivo alimentario, neutralizador de agua ácida y suelos, yeso, mortero y en la elaboración de acero [39]. También es empleado en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de iones de metales, así como para la eliminación de aceite empleado como coagulante/floculante [40,41].

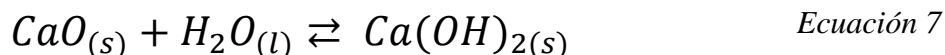
Cabe señalar, que el hidróxido de calcio es un sólido en forma de polvo, alcalino (pH 12.5-12.8), se clasifica como una base fuerte y exhibe una brecha de banda prohibida de 5.7 eV [42].

1.8.1 Método de obtención de la cal hidratada

La cal hidratada se obtiene a partir del óxido de calcio, como resultado de la descomposición de piedra caliza, en un proceso denominado “calcinación”; en el cual el carbonato de calcio es tratado térmicamente a una temperatura entre 800-1000°C, descomponiéndose en óxido de calcio y dióxido de carbono.



La reacción es fácilmente reversible y la “recarbonatación” de cal viva se producirá en presencia de CO₂. A continuación, el CaO puede ser empleado en la hidratación del mismo, reaccionando vigorosamente con el agua en un proceso denominado “apagado” en el cual se produce hidróxido de calcio y desprendiendo gran cantidad de calor.



Así el hidróxido de calcio se puede descomponer en óxido de calcio y agua a temperaturas superiores a 400°C. El Ca(OH)₂ reacciona con la humedad y dióxido de carbono, produciendo carbonato de calcio y agua [38, 39].



Por todo lo anterior, es importante señalar que la producción de la cal actualmente no solo se lleva a cabo por grandes empresas comerciales, sino también por pequeñas unidades de fabricación en menor escala, por lo cual es difícil la estimación de la producción de este producto. De acuerdo a cifras estimadas en el año 2012 se generaron 346 millones de toneladas en todo el mundo [43]. En consecuencia la cal es un producto con un precio relativamente bajo a la venta, de fácil adquisición y de fácil transporte.

REFERENCIAS

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), «Water Uses,» 2013. [En línea]. Available: http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm. [Último acceso: 08 08 2016].
- [2] P. Nigam, I. M. Banat y D. Singh, «Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes,» *Process Biochemistry*, vol. 31, pp. 435-442, 1996.
- [3] O. F. López, E. C. Paris y C. Ribeiro, «Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, p. 800–808, 2014.
- [4] O. J. Hao, H. Kim y P. C. Chang, «Decolorization of wastewater.,» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 30, pp. 449-505, 2000.
- [5] D. R. Waring y G. Hallas, *The Chemistry and Application of Dyes.*, New York: Plenum Press, 1990.
- [6] M. Clark, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.
- [7] M. A. Salleh, D. K. Mahmoud y W. A. Karim, «Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review,» *Desalination*, 280 (2011), pp. 1–13, vol. 280, pp. 1-13, 2011.
- [8] R. F. Yunus y Y. M. Zheng, «Electrochemical removal of rhodamine 6G by using RuO₂ coated Ti DSA,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 7466-7473, 2009.
- [9] M. Dükkancı, G. Gündüz y S. Yılmaz, «Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, pp. 343-350, 2010.
- [10] J. Rochat, P. Demenge y J. C. Perat, «Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B » *Toxicological European Research*, vol. 1, pp. 23-26, 1978.

- [11] R. Jain, M. Mathur y S. Sikarwar, «Removal of the hazardous dye Rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments,» *Journal of Environmental Management*, vol. 85, pp. 956-964, 2007.
- [12] D. Kornbrust y T. Barfknecht, «Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays,» *Environmental Mutagenesis*, vol. 7, p. 101–120, 1985.
- [13] SEMARNAT, «SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES,» 20 Enero 2015. [En línea]. Available: <http://www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/normas-oficiales-mexicanas>. [Último acceso: 10 julio 2016].
- [14] Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, « NOM-CCA-014-ECOL/1993,» *Diario Oficial de la Federación*, 18 Octubre 1993.
- [15] H. Zangeneh, A. A. Zinatizadeh y M. Habibi, «Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 26, pp. 1-36, 2015.
- [16] T. Robinson, G. McMullan y R. Marchant, «Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,» *Bioresource Technology*, vol. 77, pp. 247-255, 2001.
- [17] F. Shahrezaei, Y. Mansouri y A. A. Zinatizadeh, «Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanoparticles,» *Powder Technology*, vol. 221, pp. 203-212, 2012
- [18] M. Mishra y D. M. Chun, « α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, pp. 126-141, 2015.
- [19] International union of pure and applied chemistry, «Glossary of Terms Used in Photochemistry,» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 79, p. 293–465, 2007

- [20] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar y A. A. Beenackers, «Photocatalytic degradation for environmental applications,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, pp. 102-116, 2001.
- [21] J. M. Herrmann, «Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, p. 461–468, 2010.
- [22] T. Wu, G. Liu y J. Zhao, «Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rodamina B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 5845-5851, 1998.
- [23] A. Ajmal, I. Majeed y R. N. Malik, «Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview,» *Royal Society of Chemistry*, vol. 4, pp. 37003-37026, 2014.
- [24] J. Zhao, C. Chen y W. Ma, «Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation,» *Topics in Catalysis*, vol. 35, pp. 269-278, 2005.
- [25] C. Chen, W. Ma y J. Zhao, «Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation,» *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 4206-4219, 2010.
- [26] T. Watanabe, T. Takizawa y K. Honda, «Photocatalysis through excitation of adsorbates 1. Highly efficient N-Deethylation of Rodamine B adsorbed to CdS,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, p. 1845, 1977.
- [27] J. M. Herrmann, «Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications,» *Topics in Catalysis*, vol. 34, pp. 49-65, 2005.
- [28] W. Nam, J. Kim y G. Han, «Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor,» *Chemosphere*, vol. 47, pp. 1019-1024, 2002.
- [29] A. H. Mahvi, M. Ghanbarian y S. Nasser, «Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles,» *Desalination*, vol. 239, p. 309–316, 2009.
- [30] H. Zangeneh, A. A. Zinatizadeh y M. Habibi, «Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A

- comparative review,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 26, pp. 1-36, 2015.
- [31] H. Zhu, R. Jiang y Y. Fu, «Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation,» *Desalination*, vol. 486, pp. 41- 48, 2012.
- [32] E. C. Ilinoiu, R. Pode y F. Manea, «Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO₂ modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, pp. 270-278, 2013.
- [33] P. A. Carneiro, M. E. Osugi y J. J. Sene, «Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes,» *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 3807-3820, 2004.
- [34] A. Di Paola, E. García y G. Marci, «A survey of photocatalytic materials for environmental remediation,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211, pp. 3-29, 2012.
- [35] F. Tzompantzi, Y. Piña, A. Mantillab, O. Aguilar-Martínez, F. Galindo-Hernández, X. Bokhimi y A. Barrera, «Hydroxylated sol–gel Al₂O₃ as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light,» *Catalysis Today*, vol. 220– 222, p. 49– 55, 2014.
- [36] S. J. Xia, F. X. Liu y Z. M. Ni, «Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 405, pp. 195-200, 2013.).
- [37] M. Y. Nassar, I. S. Ahmed y I. Samir, «A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using sol–gel auto combustion method and their photocatalytic properties,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 131, p. 329–334, 2014.
- [38] A. Dowling, J. O’Dwyer y C. C. Adley, «Lime in the limelight,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 92, pp. 13-22, 2015.
- [39] N. Hiroyasu , T. Hidekazu , K. Daisuke , S. Hiroshi y K. Masaya , «A role for calcium hydroxide and dolomite in water: Acceleration of the reaction under ultraviolet light,» *Chemosphere*, vol. 101, pp. 8-14, 2014.

- [40] V. Vimonsesa, B. Jina, C. W. Chowc y C. Saint, «Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, pp. 941-947, 2009.
- [41] Y. Fu y D. Chung, «Coagulation of oil in water using sawdust, bentonite and calcium hydroxide to form floating sheets,» *Applied Clay Science*, vol. 53, p. 634–641, 2011.
- [42] S. Zhang, «A new nano-sized calcium hydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes,» *RSC Advances*, vol. 4, pp. 15835-15840, 2014.
- [43] K. W. Watkins, «Lime,» *Journal of Chemical Education*, vol. 60, pp. 60-63, 1983.

CAPÍTULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

*«Todo parece imposible,
hasta que se hace ».*

– Nelson Mandela

En este capítulo se describe la metodología seguida en este trabajo. Así como la síntesis empleados para la obtención de los catalizadores con calcio en su estructura (óxido de calcio, carbonato de calcio e hidróxido de calcio, respectivamente). A su vez, se describen las técnicas de caracterización físico-químicas aplicadas para el estudio de estos materiales.

Finalmente se describe el procedimiento de las pruebas para la evaluación de la actividad fotocatalítica, empleando como molécula problema Rodamina 6G.

2.1 Síntesis de los materiales

2.1.1 Cal Hidratada Comercial (CHC)

La Cal hidratada comercial se adquirió de la empresa Cales Santa Emilia S.A. de C.V., ubicada en Perote, Veracruz, México. La cual se vende en sacos de 25 Kg de papel y se utilizó como se recibió sin purificación adicional. Ésta se caracterizó por Análisis Termogravimétrico (TG), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD).

2.1.2 Síntesis del CaO

El óxido de calcio se obtuvo, a partir de la calcinación de la Cal hidratada comercial a 800°C durante 2 horas en una atmósfera estática de aire dentro de una mufla Terlab modelo TE-M12D. El cual se caracterizó por medio de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD).

2.1.3 Síntesis del CaCO₃

El método de preparación del carbonato de calcio se llevó a cabo por coprecipitación de acuerdo al trabajo de José Planell [1], para lo cual se prepararon dos soluciones de 100 mL, una de K₂CO₃ (1M) y otra de Ca(NO₃)₂·4H₂O(0.5M). Las soluciones preparadas se agregaron en buretas separadas y después fueron agregadas por goteo en un vaso de precipitados que contenía 90 ml de agua desionizada bajo agitación constante, manteniendo un pH de 11. Una vez precipitado el material, la solución resultante con el material suspendido se añejó en un reactor de vidrio enchaquetado por un tiempo de 17 horas a una

temperatura de 60°C bajo agitación constante (véase Figura 2.1). Posteriormente, fue filtrado y secado a 120°C durante una hora. Una vez seco el material se caracterizó por medio de Análisis Termogravimétrico (TG), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Reflectancia Difusa (EDS).



Figura. 2.1 Añejamiento del CaCO_3

2.1.4 Síntesis del $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La obtención de hidróxido de calcio puro se llevó a cabo por el método de calcinación-hidratación controlada del CaO de acuerdo a la metodología empleada por Lizbeth Cano [2] mediante la calcinación de 2 gramos de Cal hidratada comercial a 800°C durante dos horas en una atmósfera estática de aire dentro de una mufla Terlab modelo TE-M12D con una rampa de calentamiento de 0.5 °C/s de 25 a 1000°C.

Por separado se preparó agua decarbonatada colocando 250 mL de agua desionizada en un matraz de bola sobre una parrilla de calentamiento permitiendo la ebullición del líquido durante 2 horas bajo agitación contante y flujo de nitrógeno (ver Figura 2.2).



Figura. 2.2 Sistema de decarbonatación de agua

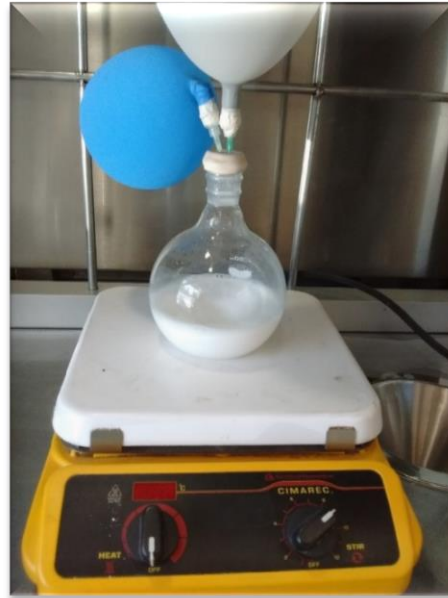


Figura. 2.3 Hidratación controlada del CaO

A continuación, se procedió con la hidratación del óxido de calcio a temperatura ambiente adicionando el CaO (obtenido mediante la calcinación de la CHC) a un matraz de bola con 200 ml de agua decarbonatada el cuál se cerró con un tapón de caucho y mantuvo bajo agitación constante durante una hora con una atmósfera de nitrógeno para evitar la contaminación con el CO₂ atmosférico (véase Figura 2.3). Por último, la suspensión se filtró y secó a 120°C por 20 minutos. Para su caracterización por Análisis Termogravimétrico (TG), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras que contienen calcio en su estructura (CHC, Ca(OH)₂, CaO y CaCO₃) fueron analizadas en un difractómetro de rayos X marca Bruker D8 Discover Serie 2 con un haz de electrones provenientes de un filamento de Cu cuya longitud de onda K α_1 es de

1.54060 Å. Las muestras se midieron en un intervalo de entre 5 y 70°, con un tamaño de paso 2θ de 0.04° y un tiempo de recuento de 0.6 s por punto (Figura 2.4).

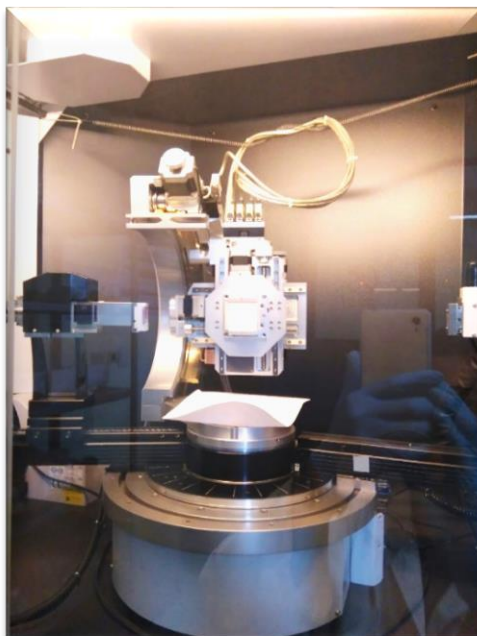


Figura. 2.4 Difractómetro de rayos X

Las fases cristalinas fueron identificadas mediante un proceso de indexación utilizando las fichas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards), las cuales proporcionan información de difracción de polvos sólidos orgánicos e inorgánicos de diferentes y gran cantidad de patrones de diversos materiales cristalinos.

2.2.2 Análisis Termogravimétrico (TG)

Dicho análisis se llevó a cabo en un TGAi 1000, el cual se hizo funcionar bajo un flujo de aire (20 ml/ min) a una rampa de calentamiento de 10 °C/ min desde una temperatura ambiente hasta 1000 °C. En la determinación, se utilizó ~40 mg de muestra seca en polvo fino (véase Figura 2.5).

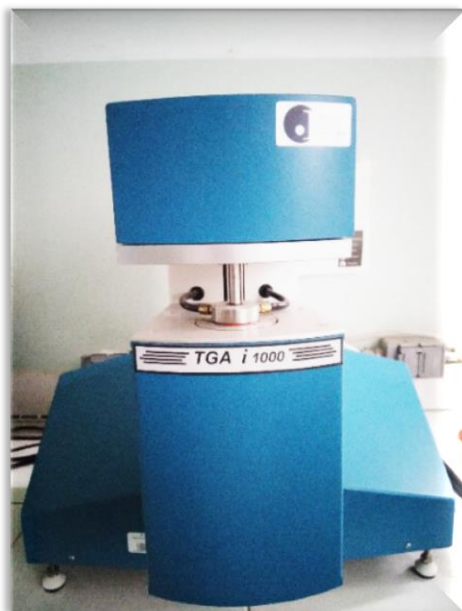


Figura. 2.5 Equipo de Análisis Termogravimétrico

2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis de Microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo para cada uno de los catalizadores, empleando un JEOL JSM-6610LV con un voltaje de aceleración de 20 keV (Figura 2.6). Las imágenes de las muestras descubiertas fueron tomadas usando señales de electrones secundarios.

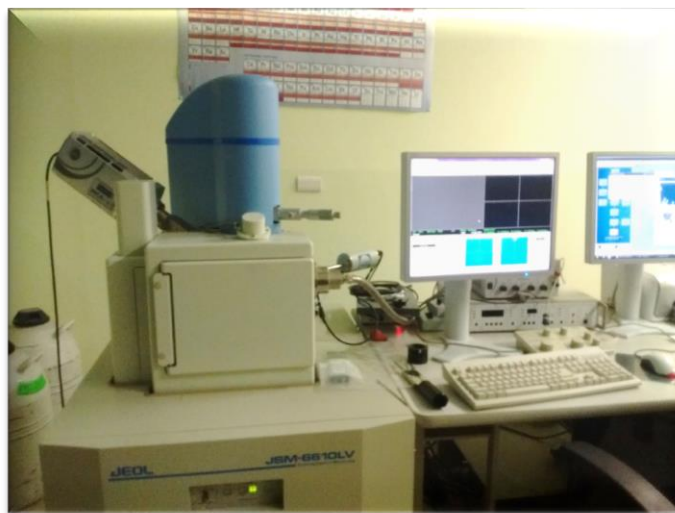


Figura. 2.6 Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido

2.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)

Los espectros de reflectancia de las muestras se registraron en un espectrofotómetro Cary-5000 Varian (Agilent) (Figura 2.7) equipado con una esfera de integración. Se empleó politetrafluoroetileno (material de Halon) como referencia estándar. El valor de banda prohibida se calculó utilizando el formalismo Kubelka- Munk [3].



Figura. 2.7 Equipo de Espectroscopia de Reflectancia Difusa

2.3 Evaluación fotocatalítica

2.3.1 Sistema de reacción

La evaluación del proceso fotocatalítico de los materiales que contienen calcio se llevó a cabo utilizando una suspensión de partículas finas del fotocatalizador dispersado en la fase líquida mediante agitación magnética en un vaso de precipitado de 250 mL irradiado con luz ultravioleta empleando una lámpara UVP-XX-15S de Hg con una potencia eléctrica de 15 W (254 nm; $\sim 5,3 \text{ W m}^{-2}$). Bajo condiciones atmosféricas y flujo de aire, como se puede observar en la Figura 2.8.

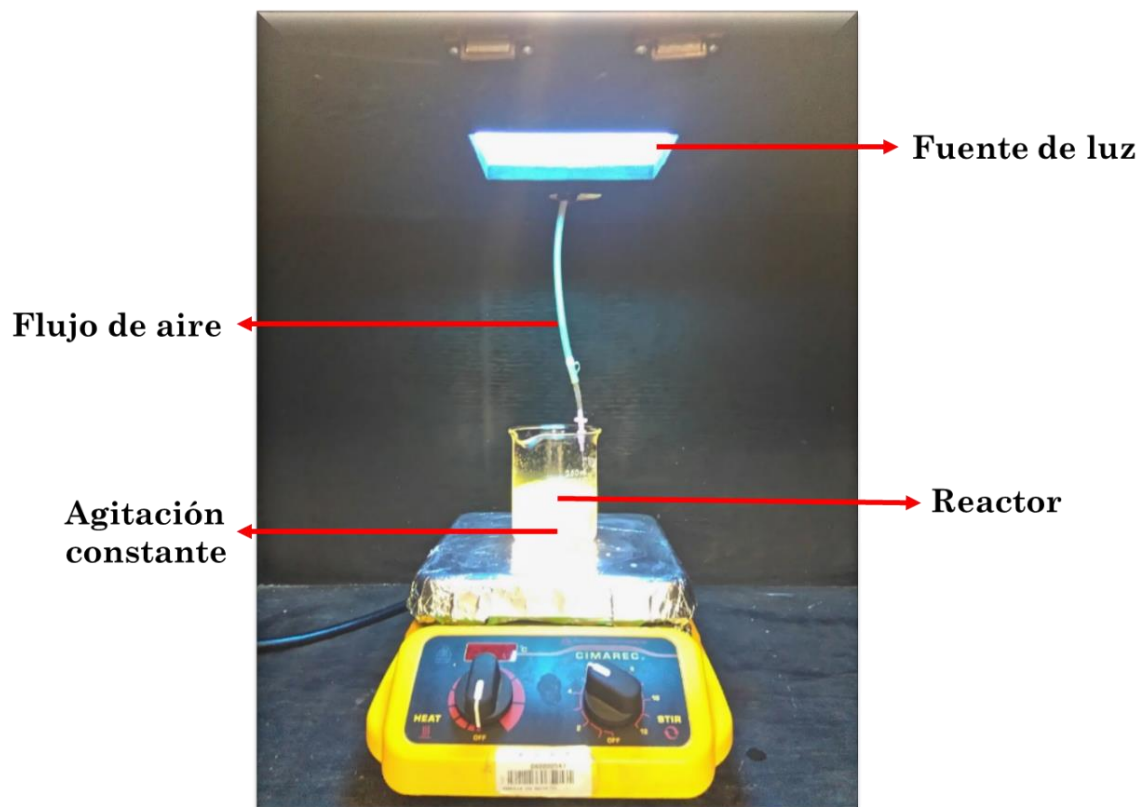


Figura. 2.8 Sistema de reacción para la degradación de R6G

Previamente a la reacción fotocatalítica, se suministró un flujo de aire contante al reactor a una velocidad de flujo de 10 mL/min durante una hora, para favorecer la producción de los radicales HO^{\bullet} . La cantidad del catalizador se estableció de acuerdo a bibliografía [4] que asemeja las condiciones de trabajo, de acuerdo al tipo de contaminante.

2.3.2 Prueba de fotólisis

Los métodos fotolíticos para la eliminación de contaminantes disueltos en solución acuosa se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para que estas reaccionen [5].

Por consiguiente la prueba de fotólisis fue monitoreada utilizando 5 ppm de R6G en solución acuosa, con flujo de aire contante y sin la presencia del catalizador. Con el fin de

verificar el grado de decoloración de la R6G debido a la influencia de la radiación incidente. Comprobando la estabilidad de la molécula de R6G después de 240 min de irradiación.

2.3.3 Prueba de adsorción

La prueba de adsorción se llevó a cabo mediante la dispersión de 0.075 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 150 mL de R6G (5ppm) con agitación magnética y flujo de aire. Con el fin de determinar el equilibrio de adsorción-desorción del colorante sobre el catalizador.

2.3.4 Pruebas fotocatalíticas

La actividad catalítica de los materiales se estudió mediante la degradación de Rodamina 6G, denominada R6G ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$; ~ 99%; *Sigma Aldrich*) y empleada como colorante contaminante representativo. Los estudios de fotocatalisis se llevó a cabo mediante la dispersión de una cantidad específica del catalizador en fase líquida de 150 mL de R6G (5ppm) por medio de agitación constante en la oscuridad durante 30 min para alcanzar un equilibrio de adsorción / desorción, del colorante sobre la superficie. La solución de la mezcla se mantuvo bajo condiciones atmosféricas y el flujo de aire.

Pasados los 30 minutos de los procesos de adsorción-desorción la suspensión fue irradiada durante cuatro horas, con luz ultravioleta. A intervalos de tiempo regulares se recolectaron alícuotas y se centrifugaron para separar el catalizador sólido de la solución. Con el objetivo de determinar la concentración de nuestro colorante (R6G).

2.3.5 Determinación de la eficiencia de decoloración

Para supervisar los procesos de degradación de los diferentes catalizadores, se recolectaron alícuotas a intervalos regulares, las cuales fueron centrifugadas para separar la fase sólida de la solución. A continuación se analizaron por espectroscopía de absorción UV-Vis, empleando un espectrofotómetro Varian Cary 100 UV-vis (Figura 2.9). La fotodegradación del colorante R6G fue seguida mediante la evolución de la absorbancia óptica a $\lambda=526$ nm.

La eficiencia de la decoloración se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde C_0 es la concentración inicial del colorante y C es la concentración en tiempo determinado[6].

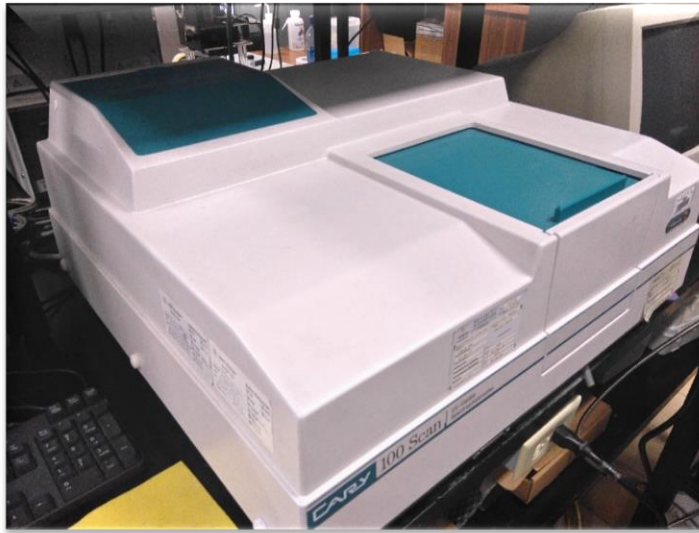


Figura. 2.9 Espectrofotómetro UV-Vis

2.3.6 Prueba de Carbono Orgánico Total (COT)

La cantidad de carbono orgánico presente en la solución después de la reacción se determinó en la muestra de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empleando un analizador de carbono orgánico total TOC-V modelo CSH marca Shimadzu, con una oxidación catalítica en Pt en 680°C .

2.4 Parámetros de estudio

Para el presente trabajo se realizaron las siguientes variaciones con la finalidad de determinar, el mejor fotocatalizador con calcio en su estructura y su masa óptima en la que presente el mayor porcentaje de degradación del colorante (R6G).

2.4.1 Evaluación de los materiales con calcio en su estructura

En la primera etapa se procedió a trabajar sobre la evaluación de actividad fotocatalítica de la degradación de Rodamina 6G de los cuatro materiales que contienen calcio, bajo las condiciones apreciadas en la Tabla 2.1, con el objetivo de compáralas bajo las mismas condiciones.

Tabla 2.1 Condiciones para la evaluación de los fotocatalizadores

Fotocatalizador	Masa empleada (g)	Tiempo (min)	Concentración de R6G
CHC	0.075	240	5 ppm
Ca(OH) ₂	0.075	240	5 ppm
CaCO ₃	0.075	240	5 ppm
CaO	0.075	240	5 ppm

2.4.2 Efecto de la cantidad de catalizador

A continuación se procedió a trabajar sobre las variaciones en la cantidad de masa del fotocatalizador con mayor porcentaje en fotodegradación, como puede observarse en la Tabla 2.2. Con el fin de estudiar el comportamiento en la degradación del colorante variando sólo el parámetro de masa en un rango de 0.030-0.090 g. Permitiendo establecer la mejor condición en masa para ser empleado el fotocatalizador.

Tabla 2.2 Condiciones para la variación en cantidad del fotocatalizador

Fotocatalizador	Masa en empleada (g)	Tiempo (min)	Concentración de R6G
Fotocatalizador con mayor porcentaje de degradación (Ca(OH) ₂)	0.030	240	5 ppm
	0.042	240	5 ppm
	0.053	240	5 ppm
	0.075	240	5 ppm
	0.090	240	5 ppm

REFERENCIAS

- [1] J. L. Planell, Obtención de (R)-4-Feniloxazolidin-2-ona quiral a partir de (R)-2- Amino-2-Feniletanol utilizando catalizadores heterogéneos, Puebla: BUAP, 2013.
- [2] L. Cano, Determinación de la estabilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como catalizador en la síntesis de (R)-4-feniloxazolidin-2-ona quiral a partir de (R)-2-amino-2-feniletanol, Puebla: BUAP, 2015
- [3] G. Kortum, W. Braun y G. Herzog, «Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy,» *Angewandte Chemie*, vol. 2, pp. 333-404, 1963
- [4] A. Escobedo, D. Téllez y M. d. L. Ruiz, «Green method for producing hierarchically assembled pristine porous ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 151, pp. 282-287, 2015.
- [5] S. Malato, M. I. Maldonado y J. Blanco, Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocátalisis solar, Madrid: Ciemat, 2001.
- [6] S. K. Kansal, M. Singh y D. Sud, «Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, pp. 581-590, 141.

CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

*«La ausencia de una prueba no
es la prueba de una ausencia ».*

– Carl Sagan

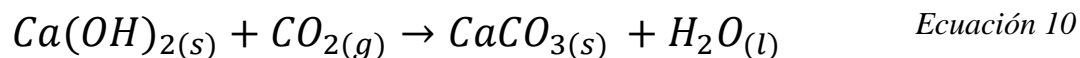
En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX). A continuación se presentan los termogramas obtenidos del Análisis termogravimétrico (TG), seguido por las micrografías obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y, posteriormente se exhiben los espectros alcanzados a partir de Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD), que permite calcular el valor de banda prohibida.

Por último, presentan las curvas de decoloración de obtenidos en la evaluación de la actividad fotocatalítica de Rodamina 6G, de los diversos parámetros de estudio. Así mismo se incluye los resultados de las mediciones de pH, carbono orgánico total (COT) y se propone un mecanismo para la degradación fotocatalítica de R6G.

3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la cal hidratada comercial (CHC) por los patrones de difracción en polvo de rayos X.

La Figura 3.1, muestra el difractograma correspondiente a la CHC, revelando que esta se compone de dos fases cristalinas; hidróxido de calcio en fase portlandita y carbonato de calcio, en fase calcita, los cuales fueron identificados por sus reflexiones características, de acuerdo a las fichas JCPDS con número 87-0673 y 88-1807, respectivamente. La presencia de carbonato de calcio en la CHC, es atribuida a la reacción del hidróxido de calcio con humedad y dióxido de carbono, produciendo carbonato de calcio y agua [1], como se puede observar en la ecuación 10.



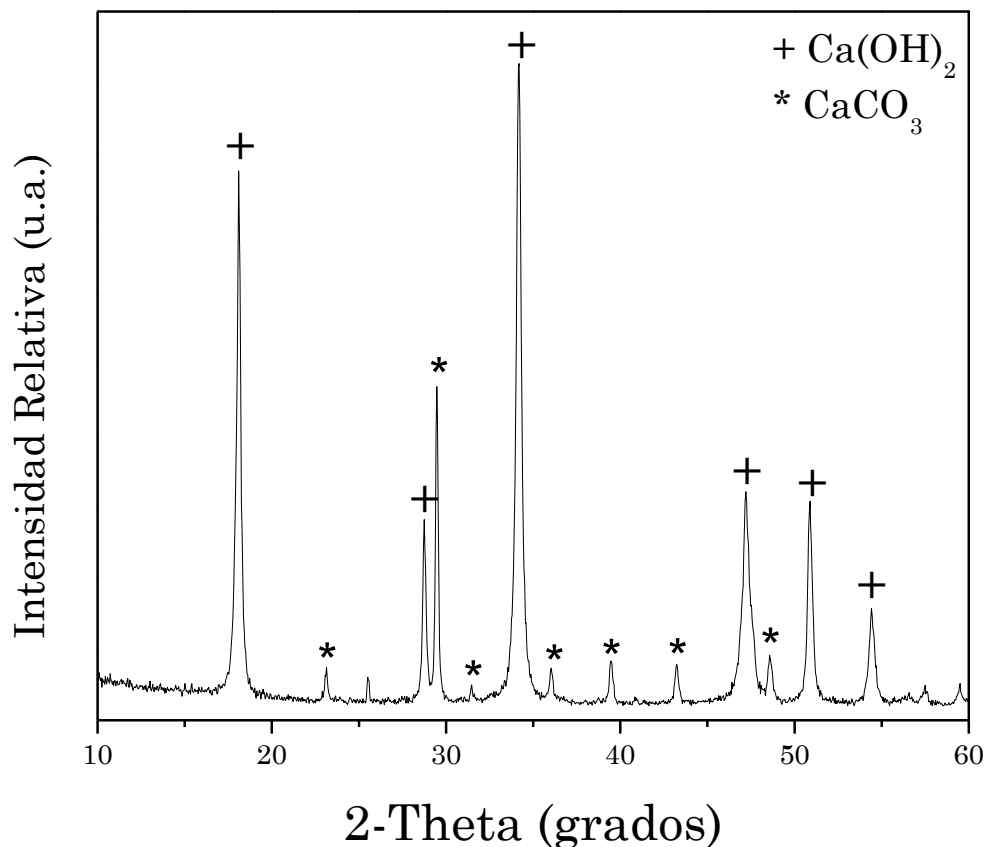


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la CHC

Puesto que en una reacción catalítica es importante conocer cuál es la fase activa, se llevó a cabo la preparación de ambos materiales por separado, los cuales fueron analizados por difracción de rayos X para verificar su correspondencia a las fases identificadas en la CHC.

Dicho lo anterior, se procedió a la síntesis del hidróxido de calcio a partir de la calcinación-hidratación controlada de la CHC debido al alto grado de pureza con el que es obtenido, eliminando la presencia del CaCO_3 . Las señales se identificaron mediante el empleo de la ficha JCPDS # 87-0673, presentada en la Figura 3.2, la cual corresponde al Ca(OH)_2 contenida en la CHC.

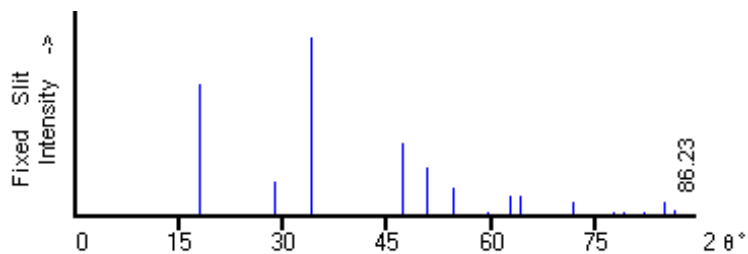


Figura 3.2 Ficha JCPDS #correspondiente al $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A su vez, se sintetizó el CaCO_3 por el método de coprecipitación, el cual permitió obtener carbonato de calcio en su fase calcita, identificando las reflexiones características de acuerdo a la ficha JCPDS #88-1807, presente en la Figura 3.3.

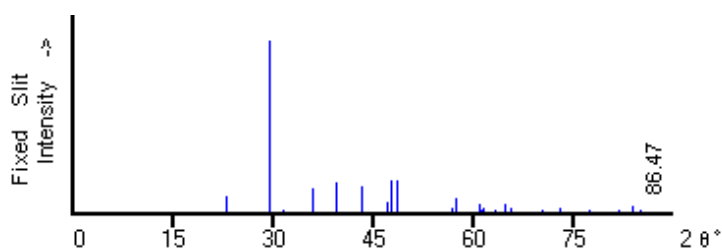


Figura 3.3 Ficha JCPDS #88-1807 correspondiente al CaCO_3

Por último, se presenta en la Figura 3.4, la ficha JCPDS #78-0649 correspondiente al CaO, conseguido a partir de la calcinación de CHC. El cual fue integrado como uno de los materiales a ser evaluados, debido a que la cal hidratada se obtiene a partir del óxido de calcio y la presencia de calcita es atribuida a la contaminación por CO_2 atmosférico del CaO. Así mismo existen numerosos reportes de la actividad fotocatalítica de este material.

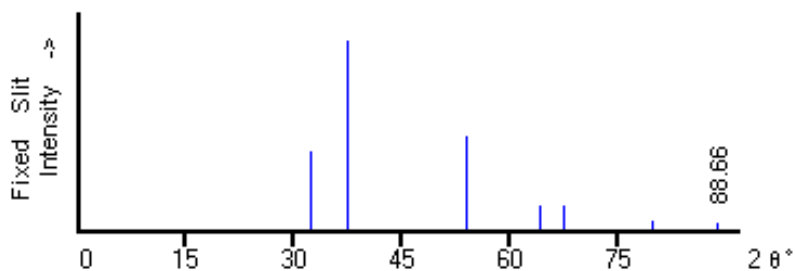


Figura 3.4 Ficha JCPDS #78-0649 correspondiente al CaO

En la Figura 3.5 se presentan los patrones de difracción en polvo de rayos X de las cuatro muestras que contienen calcio (CHC, Ca(OH)₂, CaCO₃ y CaO) que fueron evaluadas como fotocatalizadores. Siendo sintetizadas las tres últimas en sus fases cristalinas puras, reconocidas de acuerdo a las reflexiones características según las fichas JCPDS.

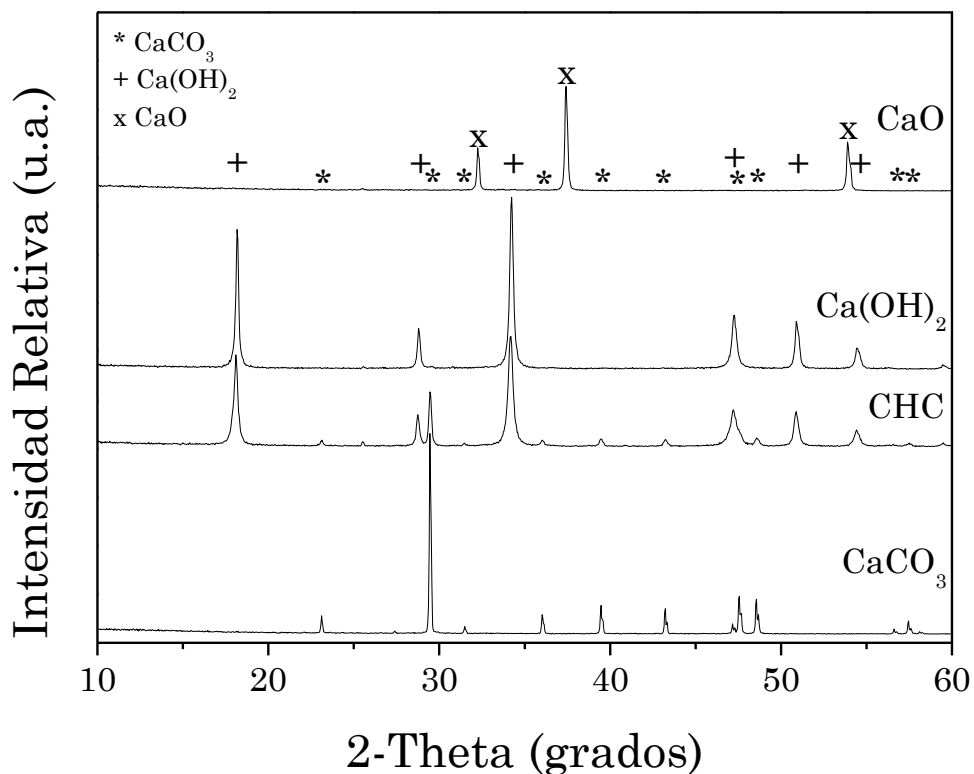


Figura. 3.5 Patrones de difracción en polvo de Rayos X de las muestras a ser evaluados como fotocatalizadores

El tamaño promedio de cristal se calculó a partir de la ecuación de Scherrer (Ecuación 12) empleando las reflexiones de mayor intensidad:

$$L = 0.9\lambda/\beta \cos \theta \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde L es el tamaño de cristal en angstroms (Å), λ es la longitud de la onda de la radiación utilizada, β es el ensanchamiento debido al tamaño de partícula y θ es el ángulo de difracción de Bragg [2].

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados del cálculo del tamaño promedio de cristal, realizado a partir de la reflexión principal de cada compuesto. Se identificó para la CHC un valor de 254 y 499 Å correspondientes al $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3^*$, respectivamente; mientras que el $Ca(OH)_2$ puro presentó un tamaño de cristal promedio, determinada en la reflexión (101), con valor de 352 Å. La diferencia de tamaños de cristal, se asignó crecimiento de partículas más grandes a partir de aquellas de menor tamaño [3]. Por otro lado, el CaO mostró un valor de 400 Å de acuerdo a la reflexión (200). Por último el $CaCO_3$ presento un tamaño de cristal de 663 Å de acuerdo con la reflexión (104), el cual fue mayor en contraste con el tamaño de cristal del $CaCO_3^*$.

Tabla 3.1 *Tamaño de cristal promedio*

<i>Muestra</i>	$L_{(101)}, \text{Å}$	$L_{(200)}, \text{Å}$	$L_{(104)}, \text{Å}$
<i>CHC</i>	254	-	-
$Ca(OH)_2$	352	-	-
$CaCO_3^*$	-	-	499
<i>CaO</i>	-	400	-
$CaCO_3$	-	-	663

* *Contenido en cal*

3.2 Análisis Termogravimétrico (TG)

En esta sección se presentan los termogramas obtenidos a partir del Análisis Termogravimétrico (TG), permitiendo determinar la estabilidad térmica y cuantificar la pérdida en masa en los diferentes intervalos de temperatura.

En las Figuras 3.6 se presentan el termograma y su primera derivada pertenecientes a la muestra de CHC. En la cual se identifican tres transiciones térmicas para ambas muestras. Por otra parte, en la Tabla 3.2 se presenta el intervalo de temperatura de dichas transiciones térmicas y el porcentaje en pérdida en masa correspondiente.

Tabla 3.2 Porcentaje en pérdida en masa de CHC

Muestra	% Pérdida (I) 25-315°C	% Pérdida (II) 315-457°C	% Pérdida (III) 544-758°C	% Pérdida total
CHC	0.76	18.08	9.25	28.09
	% Pérdida (I) 570-810°C			% Pérdida total
CaCO ₃	45.48			45.48

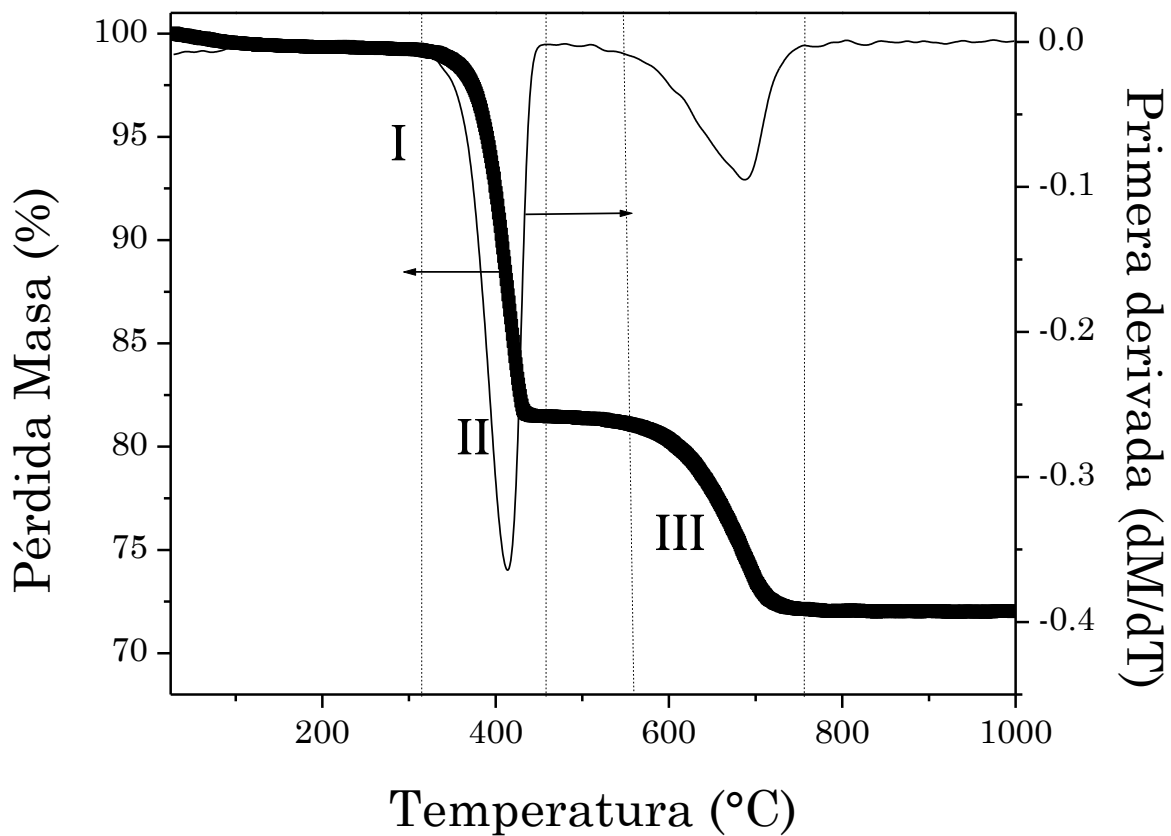


Figura. 3.6 Análisis termogravimétrico de la Cal Hidratada Comercial

De acuerdo a las Figuras 3.6 y a la Tabla 3.2 los tres intervalos de pérdida en masa corresponden según *Richardson* [4] a:

- ◆ Primera transición térmica (I), es asignada a la eliminación de agua fisisorbida en la superficie del material.

- ◆ Segunda transición térmica (II), se atribuyó a la deshidroxilación del hidróxido de calcio.
- ◆ Tercera transición térmica (III), que corresponde a la descarbonatación de la calcita y la deshidroxilación completa del hidróxido de calcio.

Es importante señalar que a 457-544°C se observa una meseta en el termograma de la CHC, que se atribuye a la presencia de CaCO_3 como resultado de la descomposición termina del Ca(OH)_2 .

Así mismo, en la figura 3.7 se muestra el resultado del análisis termogravimétrico correspondiente a la muestra de CaCO_3 en su fase calcita, en la cual, se observan una única perdida en masa como se señala en la Tabla 3.2. Se encuentra reportado que la descomposición térmica del CaCO_3 comienza a 600 y finaliza a 800°C [5], lo cual concuerda con los resultados obtenidos. Por último, se aprecia que a temperaturas mayores de 800°C, se observa una estabilidad relativa y se presume la formación de CaO .

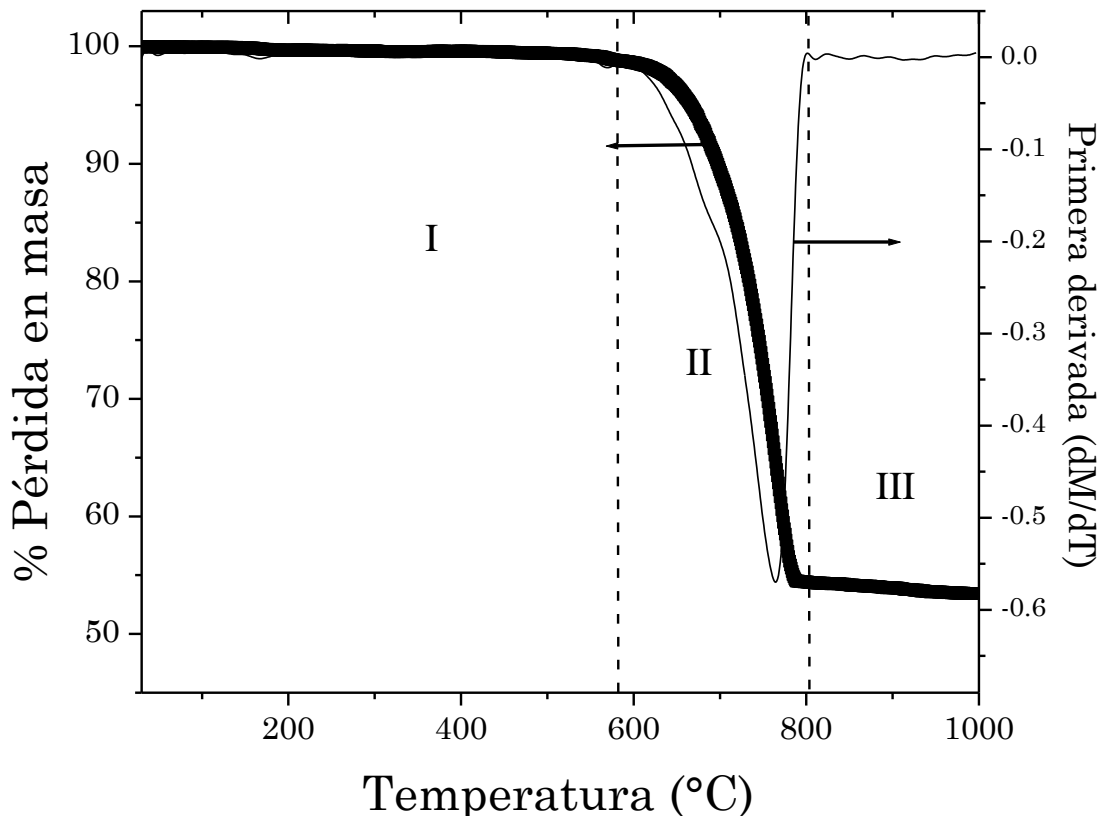


Figura. 3.7 Análisis termogravimétrico del Carbonato de Calcio

El termograma de la CHC y del CaCO_3 demuestra que la temperatura mínima requerida para asegurar la completa descomposición térmica de la muestra y obtener CaO es 800°C , por consecuencia a esta temperatura se calcinó la CHC para su posterior rehidratación controlada, en la obtención de Ca(OH)_2 puro.

Además dicho análisis permitió el cálculo del porcentaje de pérdida en masa para obtener la cantidad en gramos requerida para la evaluación del CaO en las pruebas fotocatalíticas. Por lo que se considere un excedente con el fin de obtener una cantidad específica de CaO .

3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En esta sección se muestran las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) mediante la incidencia de electrones secundarios sobre las muestras que contienen calcio en su estructura.

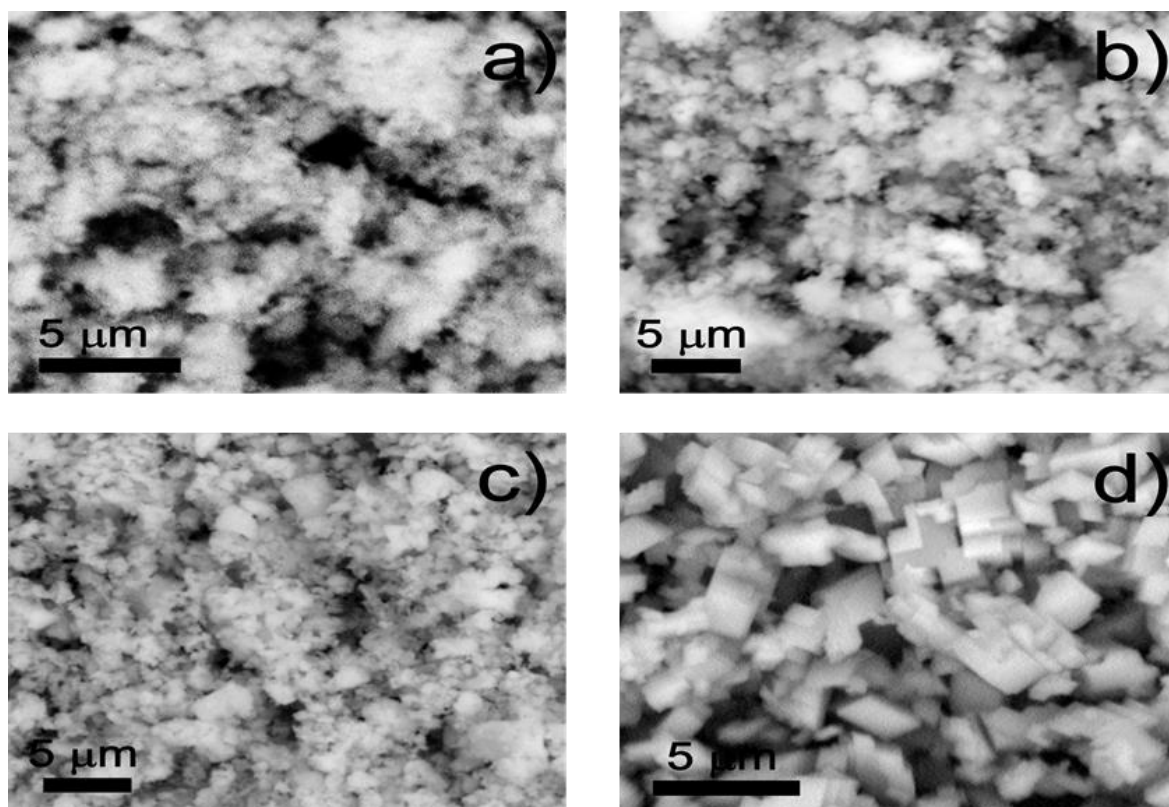


Figura. 3.8 Micrografías de las muestras: a) CHC, b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, c) CaO , y d) CaCO_3

En la Figura 3.8 se observa en el inciso a) y b), las micrografías pertenecientes a la CHC y al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en donde no se observa una morfología definida y un irregular tamaño de partícula menor a $5 \mu\text{m}$. Así mismo, es importante mencionar que estas partículas individuales se encuentran formadas por otras más pequeñas unidas entre sí, lo cual se atribuye al proceso de hidratación [6, 7]. El tamaño de partícula de la cal hidratada es generalmente resultado de la formación de la cal a partir de la reacción de hidratación del CaO y el cambio resultante es la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Por otra parte, el inciso c) perteneciente al CaO calcinado a 800°C a partir de CHC, presenta una apariencia de aglomerados de partículas esféricas [8]. Mientras, que el inciso d) correspondiente al CaCO₃ exhibió cristales romboédricos bien definidas de calcita [9].

Como puede apreciarse en la Tabla 3.1, el CaO exhibe un tamaño menor de cristal respecto al CaCO₃. Atribuida a la conversión de la calcita a CaO, donde el CO₂ es expulsado de la estructura cristalina del carbonato, por energía intensa en forma de calor, y se mantiene un enlace Ca-O, que es más pequeño que el del carbonato [7]. Así mismo se ha reporta que el CaO presenta una disminución gradual del área al incrementar la temperatura de tratamiento térmico [8].

3.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (EDS)

En la Figura 3.9 se presentan los resultados obtenidos por medio de espectroscopía de reflectancia difusa de las muestras que contienen calcio. Esta técnica es empleada para obtener el valor de banda prohibida (E_g) de materiales no soportados [10]. La determinación del valor de brecha prohibida de cada material con calcio en su estructura, fue realizada mediante el formalismo Kubelka–Munk ($F(R_\infty)$) (Anexo 5).

Así la figura 3.9 muestra los valores obtenidos de banda prohibida obtenidos en el rango de 4.93 a 5.75 eV para las cuatro muestras con calcio en su estructura, presentando naturaleza aislante. Por lo que el efecto de la actividad catalítica no podría ser atribuido al excitado por la radiación al catalizador, llevándose a cabo un mecanismo distinto de fotodegradación al proceso de fotocatalisis típico de un material semiconductor.

El inciso a) muestra el espectro de reflectancia difusa de la CHC el cual presentó un valor de banda prohibida estimado en 5.75 eV. A su vez, para el caso del espectro del Ca(OH)₂ (inciso b)) se calculó un valor de energía de banda prohibida en 5.69 eV. Cabe mencionar que *S. Zhang* [11] estimó un valor de 5.7 eV. Por medio de mediciones XPS y estudios teóricos (análisis en la densidad de estados) indicando que la parte superior de la banda de valencia se compone de orbitales O-2p y la sección inferior de la banda de conducción se compone de orbitales Ca-3d en el Ca(OH)₂ la estructura [12].

Por otro lado, el CaO (inciso c)) se estimó una brecha de energía prohibida de 5.57 eV, el cual es considerado como un material de banda indirecta, con un valor de brecha de energía prohibida de 6.8 a 7.1 eV, para un monocristal de CaO [13,14]. Del cual *Zecchina et al.* [15] indica que las bandas de absorción se producen a 281 y 225 nm, es decir 4.40 y 5.51 eV para el CaO; tales bandas son atribuidas a estados de superficie (excitones superficiales) asociados con los iones óxido (O^{2-}) coordinados de forma incompleta sobre la superficie del material, como resultado de la calcinación.

Por último, en la figura 3.9d, perteneciente a la calcita polimorfo del $CaCO_3$, fue estimado un valor banda prohibida en 4.93 eV considerándose como un material de banda indirecta de acuerdo a lo reportado por diversos autores [16-18]. Éste es un valor cercano al reportado previamente por *Skinner et al.* [17] quien determinó un valor de 5.07 eV. Este valor sugiere un comportamiento aislante.

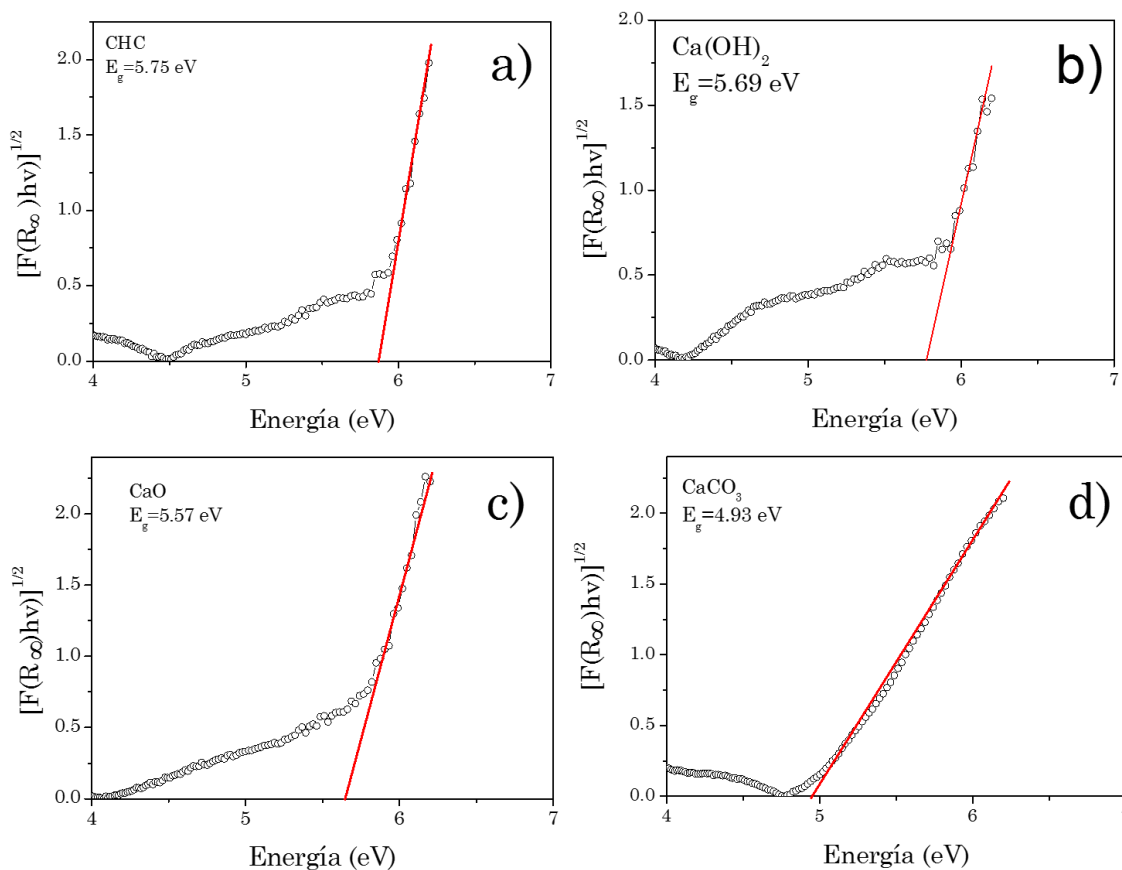


Figura. 3.9 Espectros de reflectancia difusa: a) CHC, b) $Ca(OH)_2$, c) CaO y d) $CaCO_3$

3.5 Pruebas de la actividad fotocatalítica

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica de las cuatro muestras con contenido en calcio, así como el estudio en la cantidad de catalizador de la mejor muestra que presente mayor fotoactividad y el efecto del pH.

Dado que la evolución de la degradación de Rodamina 6G se asignó por medio de espectroscopia UV-vis, se tomó en como referencia el espectro característico de R6G con una concentración de 5 ppm (véase figura 3.10), en la cual se observa en el intervalo de 200 a 700 nm tres bandas características ubicadas en 246, 275 y 523 nm [19], siendo esta última la más intensa. El cambio de concentración durante la reacción se siguió mediante la medida de la intensidad de esta banda, ya que se ha reportado como la característica para la R6G, con respecto al tiempo de iluminación.

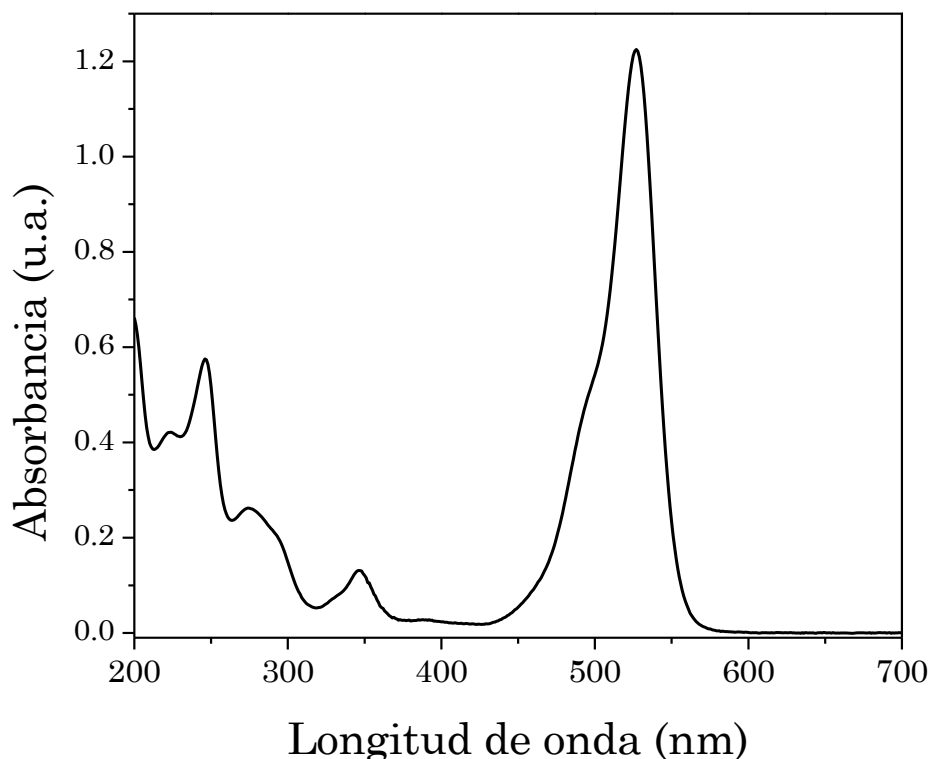


Figura 3.10 Espectro de absorción característico de R6G a 5 ppm

3.5.1 Prueba de fotólisis

La prueba de fotólisis se realizó con el fin de verificar el grado de decoloración de la R6G debido a la incidencia de radiación, bajo iluminación de una lámpara de luz UV de la solución acuosa del colorante a 5 ppm, sin presencia de catalizador.

Así en la figura 3.11 se observan los resultados de la evaluación de fotólisis con respecto al tiempo. En la imagen puede colaborarse que la molécula de Rodamina 6G no es destruida aún después de 240 minutos de ser expuesta a una fuente de radiación ultravioleta de alta energía (254 nm) no mostrando cambio en su concentración, por lo que este hecho asegura que el proceso de degradación es debido a la influencia del catalizador.

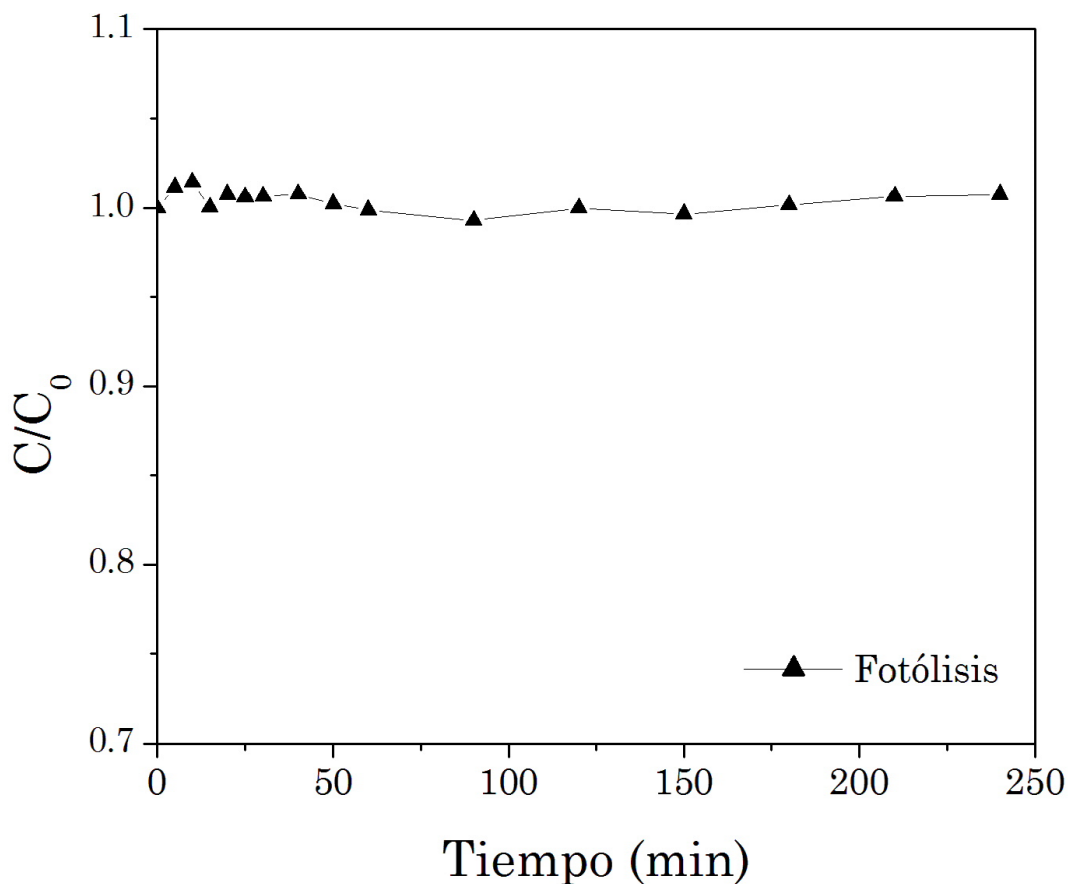


Figura 3.11 Resultados de la prueba de fotólisis

3.5.2 Prueba de adsorción

En la figura 3.12, se muestran el resultado de la prueba de adsorción que se llevó a cabo mediante la dispersión de 0.075 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 150 mL de solución acuosa de Rodamina 6G a 5 ppm, sin fuente de irradiación de luz. En esta prueba se tomaron alícuotas de 6 mL en intervalos de 5 minutos, a continuación fueron centrifugados para su posterior análisis en el espectrofotómetro UV-vis. Los resultados de las absorbancias se graficaron con respecto al tiempo.

Con este estudio en oscuridad se mostró que la adsorción alcanza un estado de equilibrio antes de la primera media hora, por lo cual para todos los experimentos posteriores se estableció un tiempo de 30 min para el catalizador sintetizado.

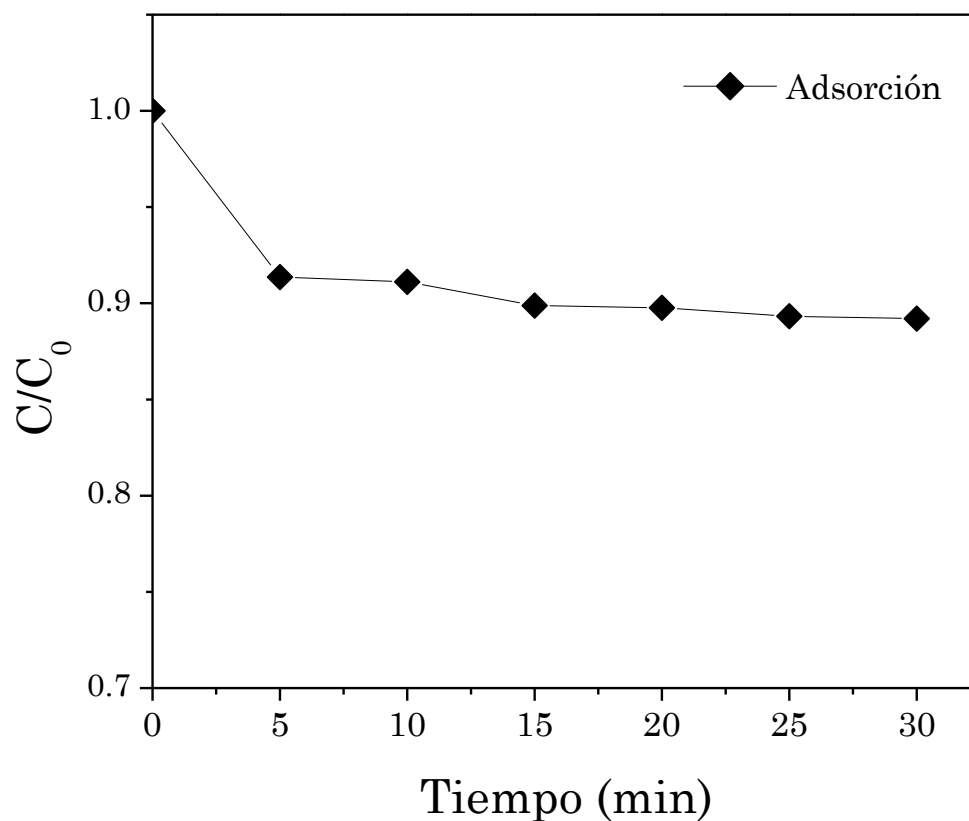


Figura 3.12 Resultados de la prueba de adsorción

3.5.3 Evaluación de los materiales con calcio en su estructura

Se llevó a cabo la evaluación en la actividad de degradación fotocatalítica utilizando cuatro diferentes catalizadores con calcio en su estructura (CHC, Ca(OH)_2 , CaO y CaCO_3), como puede apreciarse en la Figura 3.13, los cuales fueron irradiados con una fuente de luz ultravioleta, durante 240 minutos. Cabe señalar que en todos los casos se empleó una cantidad de catalizador de 0.0750 g en una solución acuosa de Rodamina 6G a 5ppm. La prueba de fotólisis comprobó la alta fotoestabilidad del colorante; por lo que este hecho asegura que el proceso de degradación es debido a la influencia del catalizador. Para el caso del CaCO_3 , CHC, CaO no se exhibió fotoactividad relevante mostrando porcentajes de eficiencia de 13, 25 y 33%, respectivamente. Sin embargo, el Ca(OH)_2 mostró una eficiencia del 50%.

Como se evidenció por el análisis de DRX (ver Figura 3.1), aunque la cal hidratada es considerada como Ca(OH)_2 , esta consiste en una mezcla de Ca(OH)_2 y calcita (CaCO_3). Por lo que la actividad catalítica es atribuida a la generación de grupos hidróxilo en la superficie y se descarta como fase activa al CaCO_3 .

La baja eficiencia del CaO calcinado a partir de la CHC a 800°C , es atribuida a la temperatura de calcinación de este, ya que a medida que se incrementa la temperatura su reactividad con el agua disminuye debido a un aumento en el tamaño promedio de cristal[8] (ver, Tabla 3.1). Como consecuencia una disminución gradual del área superficial y una superficie menos activa, disminuyendo la actividad de hidratación y la formación de CaCO_3 producto del proceso de carbonatación, en el cual el CO_2 de la atmósfera es lentamente adsorbido en la superficie del Ca(OH)_2 , resultado de la hidratación del CaO .

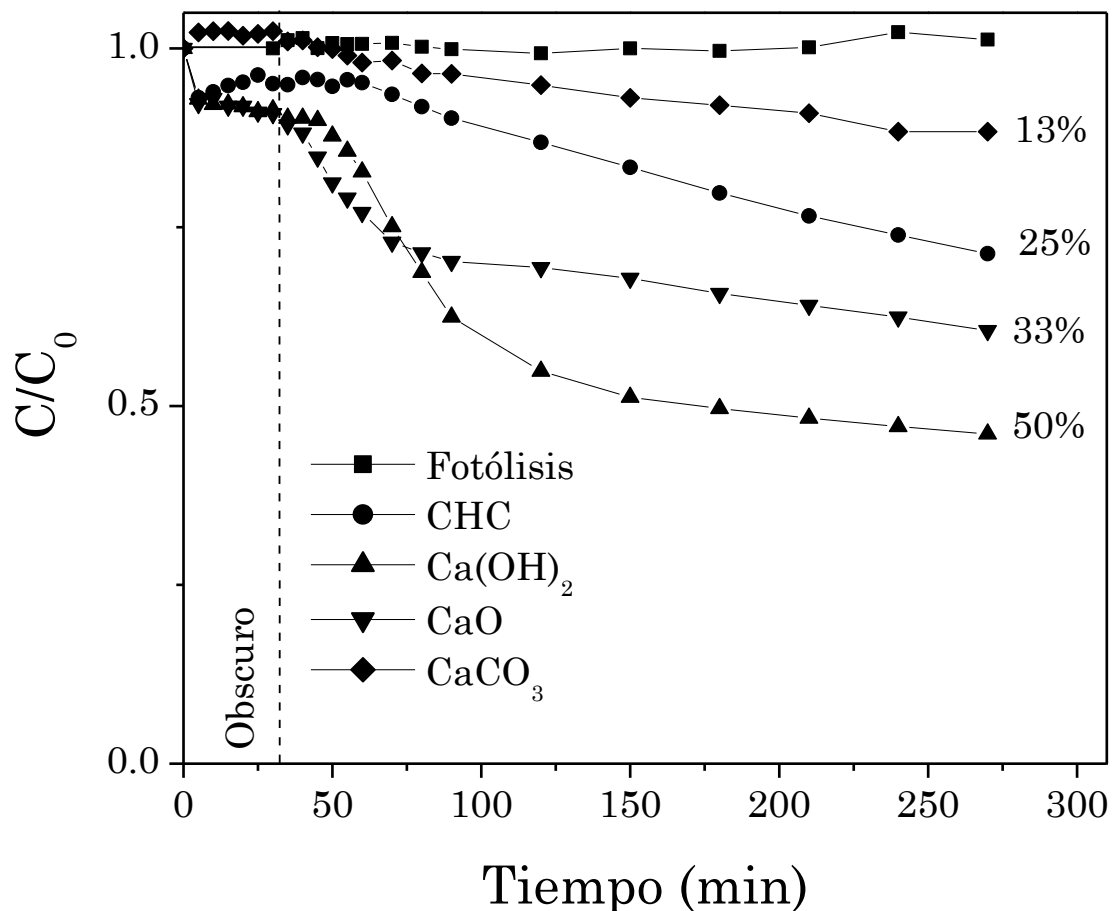


Figura 3.13 Curva de decoloración para los diferentes materiales con calcio en su estructura

3.5.4 Efecto de la cantidad de catalizador

Como se observó en la figura 3.13, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ exhibió la más alta tasa de fotoactividad, por consecuencia los próximos experimentos fueron llevados a cabo utilizando este material como catalizador.

De ahí, que en la Figura 3.14 se muestran la curva de decoloración para la variación de la cantidad en el catalizador, empleando un intervalo de 0.030 a 0.090 g. Se observó un aumento en la eficacia de degradación del 19 al 50% cuando la masa de catalizador aumentó de 0.030 g a 0.075 g, lo cual se atribuyó a un incremento del número de los sitios activos, como se observa de manera similar en TiO_2 [20]. Por el contrario, para los valores menores

de 0.075 g, se observa una eficiencia menor al 40.67%, lo cual presume a la baja concentración, en el número de sitios activos, siendo la tasa de degradación proporcional a la concentración del catalizador [21]. Finalmente, el empleo de valores superiores en masa del catalizador, como es el caso de la concentración de 0.090 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, presentó un porcentaje de degradación de 49.58%; es decir una disminución en la eficacia fotocatalítica. Este comportamiento puede ser atribuido a un “efecto pantalla” ya que la alta turbidez de la mezcla debido a la alta concentración en masa del fotocatalizador disminuye la penetración de la luz [22].

La tendencia hacia la aglomeración (interacción partícula-partícula) también aumenta a alta concentración de sólidos, lo que resulta en una reducción de la superficie disponible para la adsorción del colorante y la absorción de luz y, por tanto, una caída en la tasa de degradación fotocatalítica. Aunque el número de sitios activos en solución aumentará con la carga del catalizador, parecerá que se alcanza un punto en el que la penetración de luz se ve comprometida debido a la concentración excesiva de partículas. La compensación entre estos dos fenómenos opuestos da como resultado una carga óptima del catalizador para la reacción fotocatalítica[22], para este trabajo las condiciones óptimas fueron de 0.075g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Para las aplicaciones, la masa óptima del catalizador tiene que ser elegido en orden (i) para evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) para asegurar una adsorción del colorante.

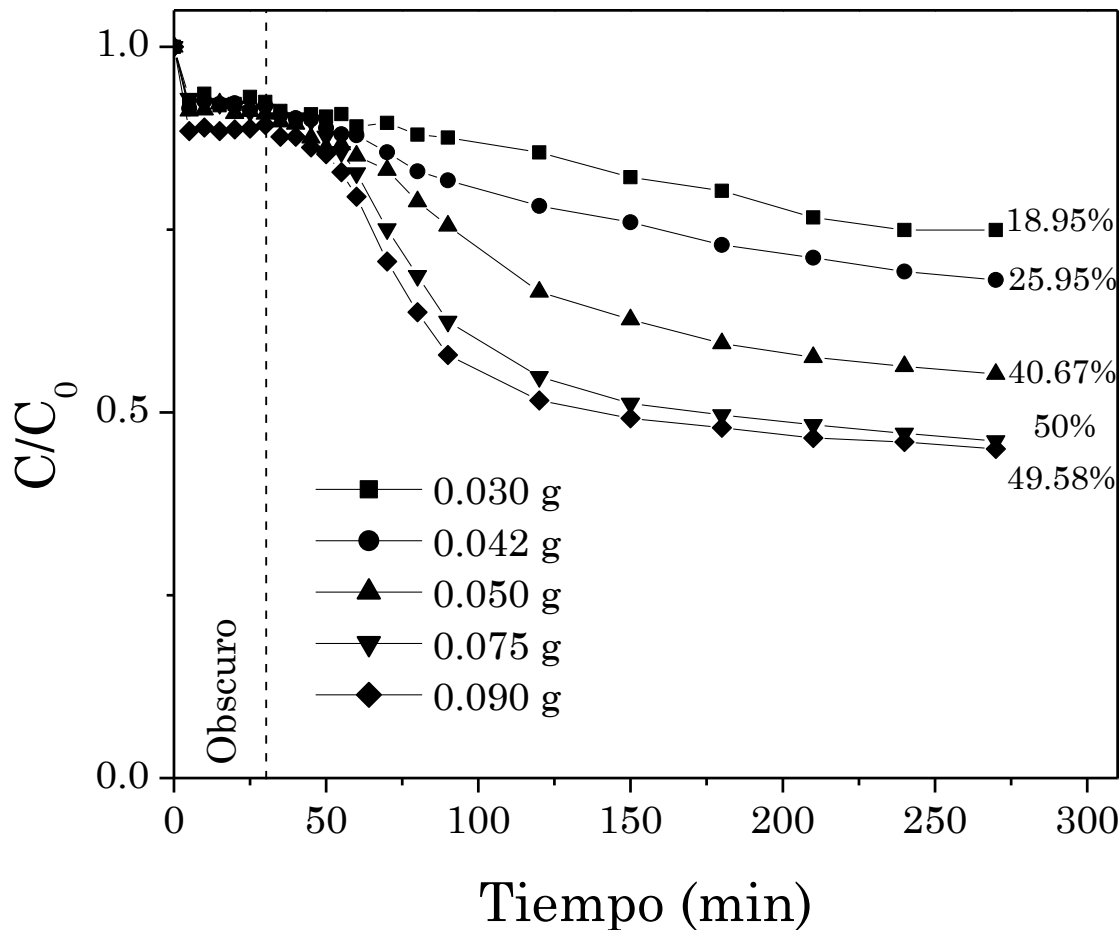


Figura 3.14 Curva de decoloración para la variación en la cantidad del catalizador

3.5.5 Efecto en el pH

La figura 3.15 muestra el monitoreo en el valor de pH del Ca(OH)_2 durante la degradación de R6G, durante 240 minutos de irradiación de luz ultravioleta. Durante los experimentos realizados en la fotodegradación de Rodamina 6G el pH inicial de la solución acuosa de Rodamina 6G fue de 6.5 y cuando se añadió el Ca(OH)_2 se observó un aumento, alcanzando un pH máximo de 12.08. Posteriormente, este valor se mantiene constante hasta los 90 minutos del experimento de fotodegradación, donde se observa un cambio de pH a 11.65 a partir de este tiempo se observa una disminución del pH hasta un valor mínimo de 8.24 al final de la prueba. Esta disminución de pH puede ser atribuida a la mineralización del colorante.

Para verificar si el proceso de degradación es llevado a cabo sobre la superficie del catalizador y no por efecto del pH alcalino de la solución, se realizó un experimento en el cual se ajustó dicho valor en la solución acuosa de Rodamina 6G a 5 ppm con una solución concentrada de NaOH (1M) hasta alcanzar un pH de 12, en seguida fue irradiada con una fuente de luz ultravioleta durante 240 minutos. En la Figura 3.15 puede apreciarse que ocurre un cambio de pH menor y menos abrupto, alcanzando un pH final de 10.7, lo que puede relacionarse con un menor porcentaje de degradación.

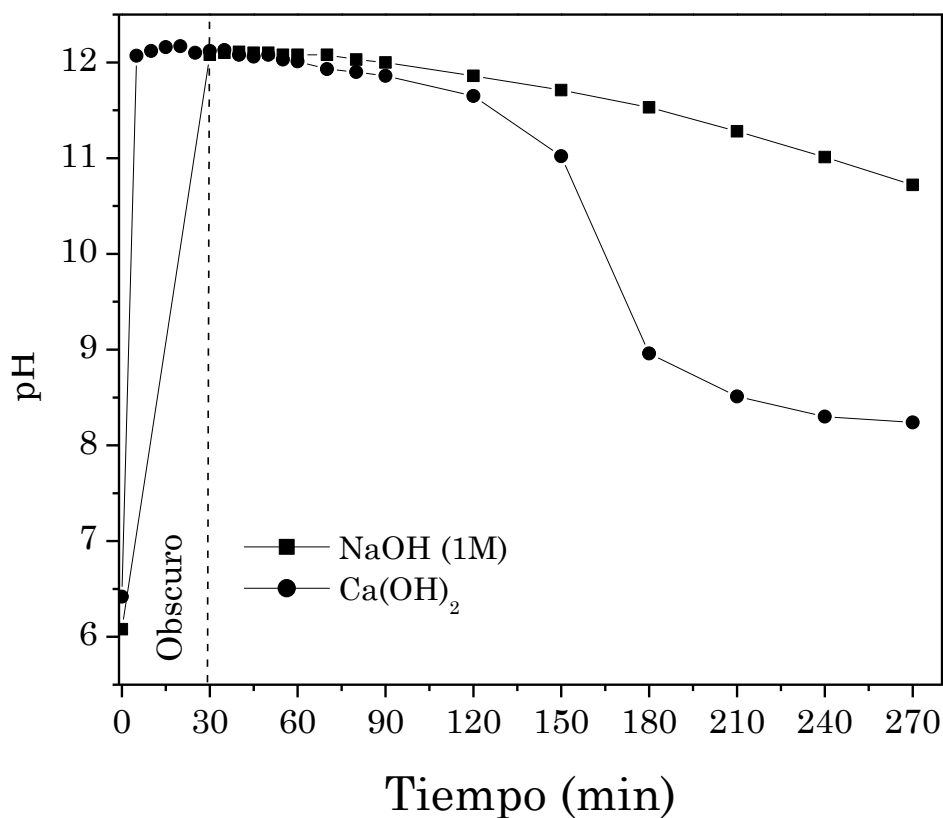


Figura 3.15 Curvas de pH del Ca(OH)₂ y del NaOH (1M) obtenidas del monitoreo de la degradación de R6G bajo radiación UV

La Figura 3.16 que comparan las curvas de decoloración del Ca(OH)₂ y del NaOH, confirmando que el proceso de degradación fue llevado a cabo sobre la superficie del material. Ya que se observa un porcentaje de degradación del 40% para el NaOH, un valor menor en comparación al de la muestra de Ca(OH)₂ con un porcentaje de eficiencia del 50%. Una vez irradiada la suspensión con el catalizador, se observa una degradación de la R6G

después de 10 minutos de irradiación, mientras que para el experimento ajustado con el NaOH se observa después de 60 minutos. De estos resultados concluimos que la reacción se llevó a cabo inicialmente en la superficie del sólido. Por consecuencia la disminución en los valores de pH son producto de la degradación fotocatalítica, indicando ser un proceso de mineralización.

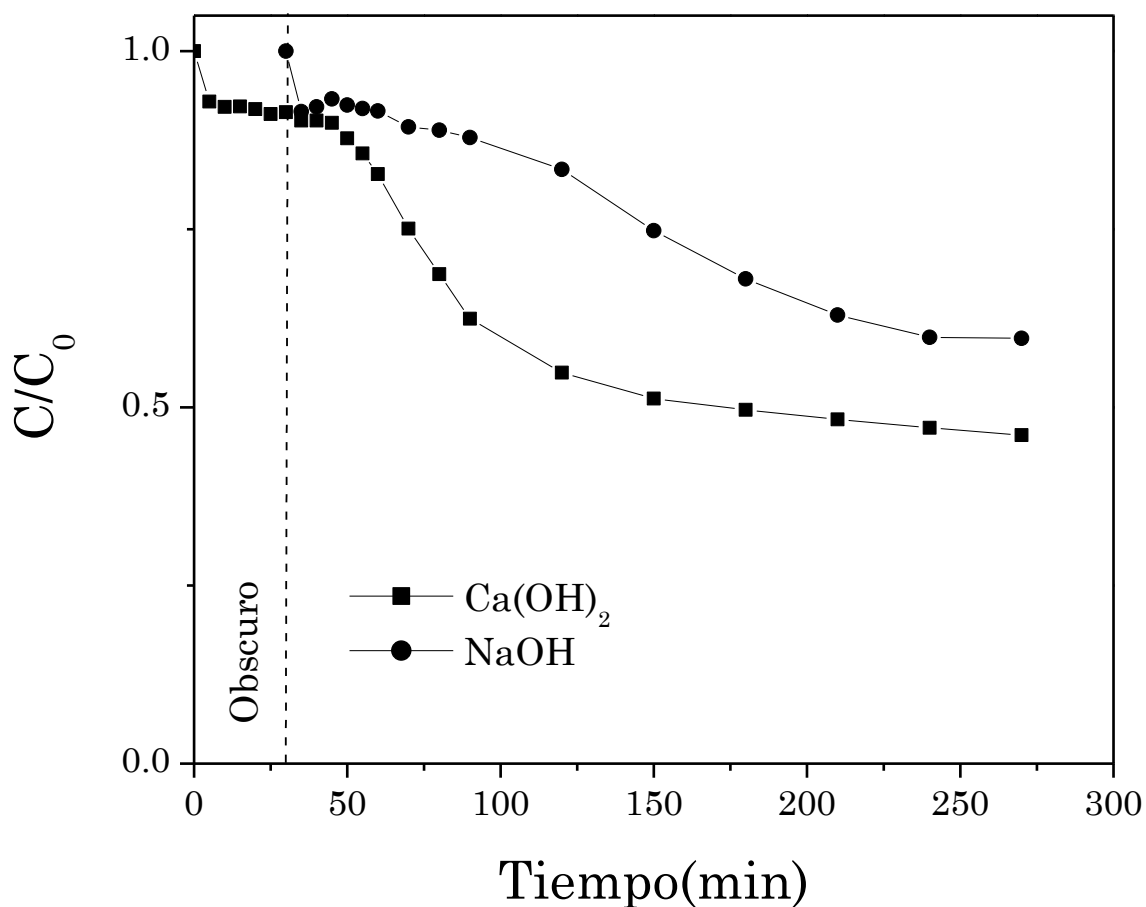


Figura 3.16 Curva de decoloración de las muestras de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e NaOH en la fotodegradación de R6G bajo radiación UV

La prueba de la actividad de fotodegradación con el NaOH, demostró que existe una relación entre la degradación de R6G y la disminución de pH. Esto se atribuye a que los iones hidroxilo (OH^-) liberados por sustancias altamente alcalinas como el NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son radicales libres altamente oxidantes que muestran extrema reactividad con moléculas orgánicas [23]. Por lo que la degradación de la R6G para el caso de la muestra $\text{Ca}(\text{OH})_2$, está

relacionado con el pH alcalino que genera el $\text{Ca}(\text{OH})_2$; este proceso de degradación a pH básico se debe a la formación de radicales HO^\bullet por reacciones entre OH^- y H^+ [24].

Así mismo, la Figura 3.16, se muestra la curva de decoloración del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual posee una pendiente más inclinada que la curva de decoloración del NaOH , lo que se acusa en una mayor velocidad de degradación, y un mayor porcentaje de degradación. Asumiendo que ocurre un proceso de sensibilización por colorante en la superficie del material sólido.

Por todo lo anterior, en la Figura 3.17 se muestran el análisis de carbono orgánico total (TOC) de la solución de R6G irradiada empleando como fotocatalizador el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en el cual se aprecia una disminución continua del carbón orgánico que indica la mineralización final de un 61% de Rodamina 6G, después de 240 minutos de irradiación UV. Esto es de gran importancia ya que con esto se demuestra que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no solo degrada a la R6G sino también es capaz de mineralizarla.

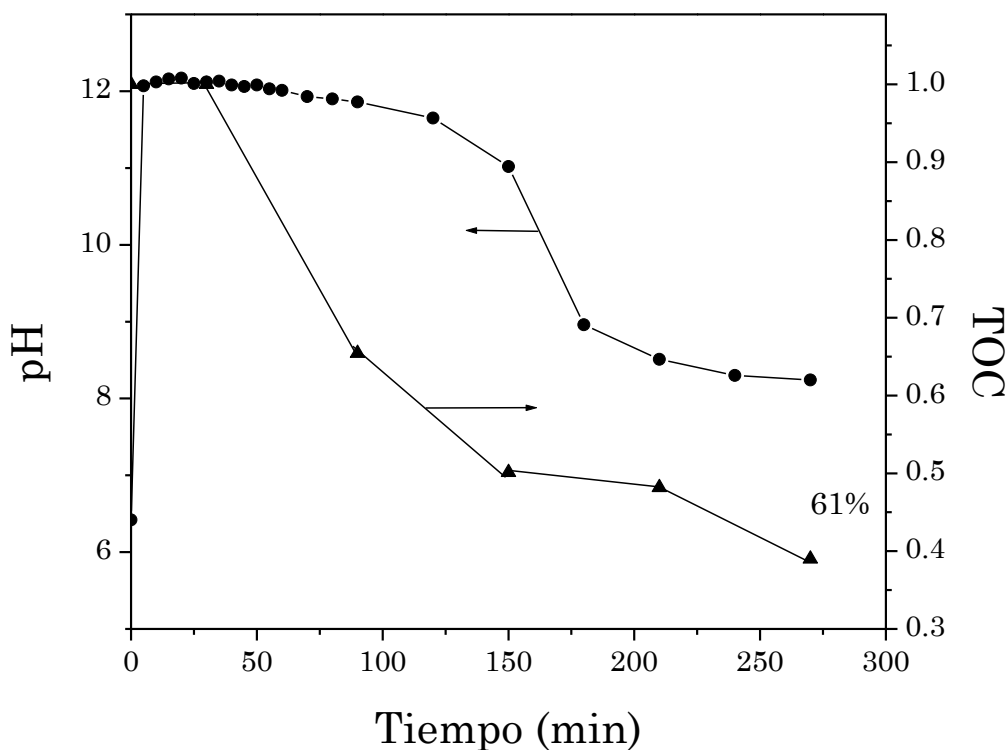


Figura 3.17 Resultados de la prueba de carbono orgánico total (TOC) de R6G

3.5.6 Propuesta de fotodegradación

Debido a la amplia banda prohibida de 5.69 eV (véase Figura 3.9) del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dicho material podría no ser excitado por la radiación, 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 fotocátalisis típico de un material semiconductor [25].

Dicho lo anterior, existen diversos mecanismos para inducir la degradación de los colorantes [26]. Destacando por este caso en particular un mecanismo de sensibilización por colorante [27, 28] 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 523 nm [17], tal como se muestra en el espectro de absorción de la Figura 3.12.

El mecanismo de fotodegradación propuesto se presenta en la Figura 3.18. En este sentido, 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 O_2 adsorbidos en la superficie, y (e) las subsecuentes reacciones de los radicales generados con las mismas moléculas del colorante desestabilizadas [26,30].

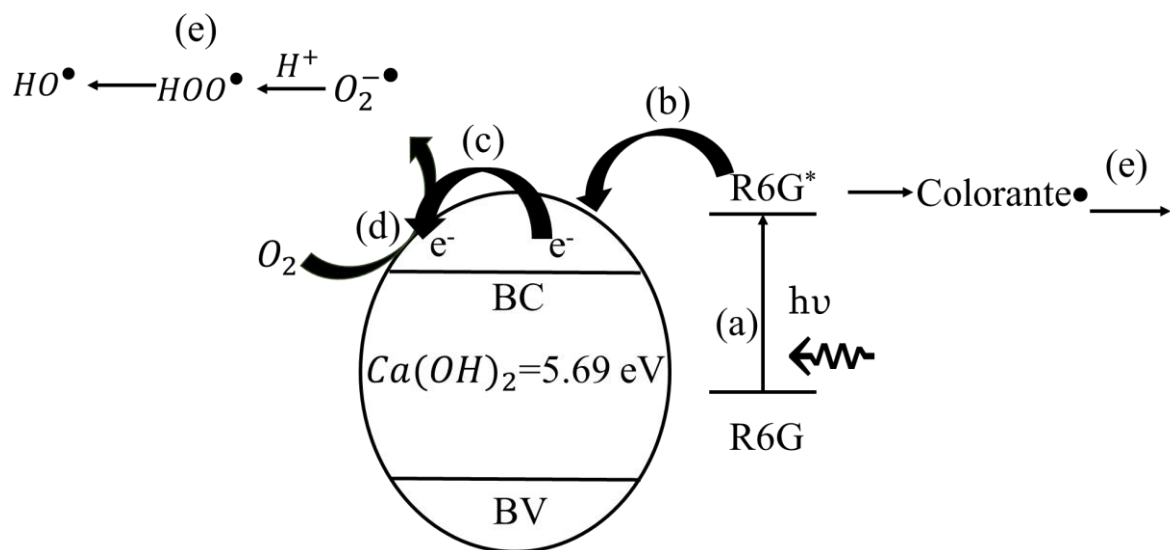


Figura 3.18 Esquema que muestra el mecanismo propuesto para la fotodegradación de R6G

REFERENCIAS

- [1] K. W. Watkins, «Lime» *Journal of Chemical Education*, vol. 60, pp. 60-63, 1983.
- [2] L. V. Azaroff y M. J. Buerger, *The Powder Method in X-ray Crystallography*, New York: McGraw-Hill, 1958
- [3] F. Rouquerol, J. Rouquerol y K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous*, London: Academic Press, 1999.
- [4] D. F. Richardson, «Analysis of hydrated lime by a thermo-chemical,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, p. 625–629, 1927.
- [5] L. Xiang-guo , Y. Lu y B.-g. Ma, «Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA,» *Arabian Journal of Chemistry*, 2013.
- [6] S. C. Liang, J. P. Zhang y L. S. Fan, «Electrostatic Characteristics of Hydrated Lime Powder during Transport,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, pp. 2748-2755, 1996.
- [7] E. Sabah, O. Özdemir y S. Koltka, «Effect of ball mill grinding parameters of hydrated lime fine grinding on consumed energy,» *Advanced Powder Technology*, vol. 24, pp. 647-652, 2013.
- [8] C. R. Milne, G. D. Silcox y D. W. Pershing, «Calcination and Sintering Models for Application to High-Temperature, Short-Time Sulfation of Calcium-Based Sorbents,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 29, pp. 139-149, 1990.
- [9] D. F. Richardson, «Analysis of hydrated lime by a thermo-chemical,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, p. 625–629, 1927
- [10] D. G. Barton, M. Shtein y R. D. Wilson, «Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 630-640, 1999.
- [11] Z. Shujuan , «A new nano-sized calciumhydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes,» *RSC Advances*, p. 15835–15840, 2014.
- [12] C. C. Dharmawardhana, A. Misra y W. Y. Ching, «Quantum Mechanical Metric for Internal Cohesion in Cement Crystals,» *Csientific Reports*, vol. 4, pp. 1-8, 2014.

- [13] N. Daude, C. Jouanin y C. Gout, « Electronic Band Structure of Magnesium and Calcium Oxides,». *Physical Review B*, vol 15, pp. 2399-2405, 1977.
- [14] R.C. Whited y W.C. Walker, « Exciton Spectra of CaO and MgO,». *Physical Review Letters*, vol 22, pp. 1428-1430, 1969.
- [15] A. Zecchina, M. G. Lofthouse y F. S. Stone, «Reflectance Spectra of Surface States in Magnesium Oxide and Calcium Oxide,» *Journal Homepage*, pp. 1476-1490, 2012.
- [16] S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque and F. F. Maia, "Electronic and optical properties of CaCO₃ calcite, and excitons in Si@ CaCO₃ and CaCO₃@ SiO₂ core-shell quantum dots," *Journal of Physics D*, vol. 40, pp. 5747-5752, 2007.
- [17] A. J. Skinner and J. P. LaFemina, "Strusture and bonding of calcite: A theoretical study," *American Mineralogist*, vol. 79, pp. 205-214, 1994.
- [18] F. M. Hossain, G. E. Murch and I. V. Belova, "Electronic, optical and bonding properties of CaCO₃ calcite," *Solid State Communications*, vol. 149, pp. 1201-1203, 2009.
- [19] M. Dükkancı, G. Gündüz y S. Yılmaz, «Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, pp. 343-350, 2010.
- [20] A.V. Rupta, D. Manikandan, D. Divaka, "Photocatalytic degradation of tratrazine dye using TiO₂ catalyst: salt effect and kinetic studies," *Indian Journal of Chemical Technology*, vol.14, pp.71-81, 2007.
- [21] K. Selvam, M. Muruganandham y I. Muthuvel, «The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 128, pp. 51-57, 2007.
- [22] S. Ahimed, M.G. Rasul, W.N. Martens, "Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of Phenols and dyes in wastewater: A review," *Water Air Soil Pollut*, vol.215, pp. 3-29, 2011.
- [23] J. Siqueira y H. Lopes, <<Mechanisms of antimicrobial activity of calcium hydroxide: a critical review,>> *International Endodontic Journal*, vol. 32, pp.361-369,1999.

- [24] C. Guillard, H. Lachheb y A. Houas, «Influence of chemical structure of dyes, of pH and inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 158, pp. 27-36, 2003.
- [25] J. Zhao, C. Chen y W. Ma, «Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation,» *Topics in Catalysis*, vol. 35, pp. 269-278, 2005.
- [26] M. Rochkind, S. Pasternak y Y. Paz, «Using dyes for evaluating photocatalytic properties: A critical review,» *Molecules*, vol. 20, pp. 88-110, 2015.
- [27] J. Yu, J. Ran, «Facile preparation and enhanced photocatalytic H₂- production activity of Cu(OH)₂ cluster modified TiO₂,» *Energy Environ Science*, vol. 4, pp.1364-1371, 2011.
- [28] J. Moon, C. Y. Yun, K.W. Chung, Jongheop Y. «Photocatalytic activation of TiO₂ under visible light using Acid Red 44,» *Catalysis Today*, vol. 87, pp. 77-86, 2003.
- [29] C. Chen, W. Ma y J. Zhao, «Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation,» *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 4206-4219, 2010.

CONCLUSIONES

«El científico no tiene por objeto un resultado inmediato. El no espera que sus ideas avanzadas sean fácilmente aceptadas. Su deber es sentar las bases para aquellos que están por venir y señalar el camino».

– Nikola Tesla

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

1. El análisis por Difracción de Rayos X evidenció que la Cal hidratada comercial se compone de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 en su fase calcita, respectivamente.
2. El Análisis Termogravimétrico permitió identificar tres transiciones térmicas de la CHC, siendo de vital importancia para cuantificar la pérdida en masa; lo que permitió asegurar la obtención del CaO puro para la síntesis del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y obtener una cantidad específica en masa del CaO en la prueba de fotoactividad de diferentes catalizadores con calcio en su estructura.
3. Las micrografías mostraron un tamaño irregular de partícula y una morfología no definida para la CHC, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ atribuidas al proceso de hidratación del CaO.
4. Mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa se determinó el valor de banda prohibida (E_g), de los cuatro materiales que contienen calcio en su estructura.
5. Se encontró que la fase activa de la CHC durante el proceso de fotodegradación fue el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un porcentaje de degradación del 50% atribuida a la generación de grupos hidróxilo en la superficie y se descarta al CaCO_3 .
6. A una masa de 0.075 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se presentó el mayor porcentaje de eficacia (50%) en la degradación de R6G, lo que se atribuyó a un incremento en el número de sitios activos; siendo la tasa de degradación proporcional a la concentración del catalizador.
7. La disminución del rendimiento fotocatalítico en la evaluación de la cantidad óptima del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se relacionó con el aumento en la cantidad del catalizador debido al efecto pantalla, ya que la turbidez de la mezcla debido a la alta concentración en masa del fotocatalizador disminuye la penetración de la luz.
8. La prueba con NaOH mostró que es posible la degradación de R6G bajo condiciones alcalinas, debido a la formación de radicales HO^\bullet formados por la reacción entre iones OH^- y H^+ .
9. Se concluyó que la fotodegradación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se llevó a cabo en su superficie. Por consecuencia, la disminución en los valores de pH son producto de la degradación fotocatalítica, indicando ser un proceso de mineralización en el que se obtuvo un 61%.
10. El proceso de fotodegradación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en solución de R6G fue explicado mediante la formación de radicales HO^\bullet formados por la reacción entre

iones OH^- y H^+ debido a el pH alcalino del catalizador en solución acuosa, sumado a un proceso de fotosensibilización por colorante.

11. Los resultados evidenciaron que el $Ca(OH)_2$ es una alternativa sostenible y el potencial para la eliminación de colorantes en aguas contaminada por colorantes.

ANEXOS



Anexo A.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) permite identificar las fases cristalinas presentes en los materiales, así como medir sus propiedades estructurales y es capaz de suministrar información cuantitativa y cualitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

Es una técnica no destructiva con la muestra a analizar, la cual se mueve hasta obtener un polvo fino homogéneo.

Los componentes básicamente empleados incluyen: una fuente, un monocromador encargado de seleccionar el intervalo de longitud de onda de la radiación incidente, un soporte para la muestra, un detector de radiación o transductor, un procesador de la señal y un dispositivo de lectura.

La técnica consiste en la medición de la intensidad de los rayos X dispersados a partir de cristales (ver Figura A.1). Las ondas dispersadas en el átomo en diferentes posiciones llegan al detector con un desplazamiento de fase, produciendo patrones de interferencia constructiva, dependiendo del ángulo y las posiciones atómicas relativas[1].

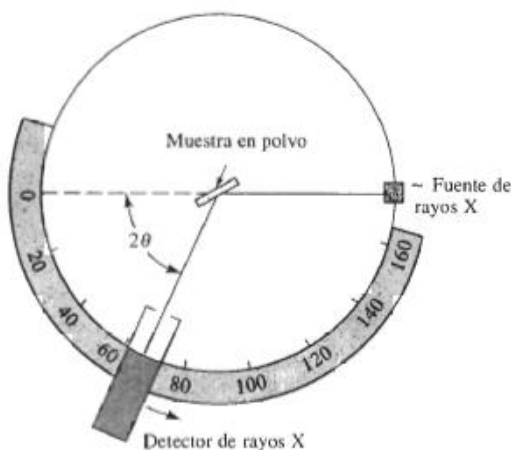


Figura A. 1 Diagrama de un difractómetro

La ecuación de Bragg permite obtener acceso a la información estructural por medio de un conjunto de planos de la red:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Ecuación 11

Donde n es llamada el orden de difracción y es igual al número de longitudes en diversas trayectorias entre los rayos dispersos por planos adyacentes, λ es la longitud de onda del fotón incidente, d es la distancia interplanar, y θ es el ángulo de difracción.

Anexo A.2 Análisis termogravimétrico (TG)

Es una herramienta que se basa en un registro continuo de la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra [2], mientras se somete una muestra a una atmósfera controlada.

El equipo consiste (ver Figura A.2) en una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

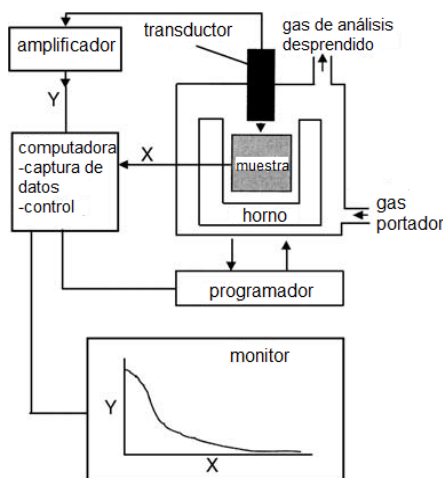


Figura A.2 Componentes de un equipo de análisis termogravimétrico

En esta técnica se emplean muestras sólidas, cuando es posible en forma de polvo finamente molido y uniforme. Este análisis proporciona información de las reacciones de descomposición y oxidación y procesos tales como la vaporización, sublimación y desorción.

Una característica fundamental del análisis termogravimétrico es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso como descomposiciones, sublimaciones, reducciones, desorción, absorción, etc. El resultado obtenido de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfico conocido como termograma o curva de descomposición térmica.

En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. Asimismo, se suele representar la curva de la primera derivada (DTG) de la curva TG frente al tiempo o a la temperatura, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. Esta permite identificar con mayor claridad la temperatura inicial y final de los procesos.

Anexo A.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEB) es una técnica que permite la exploración y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos. Mediante la obtención de una imágenes con gran detalle y alta profundidad de campo de forma rápida que nos proporcionara información sobre la morfología del analito.

Este instrumento realiza un barrido mediante el rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y, en consecuencia, se produce en la superficie distintos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y rayos X característicos [2].

Los electrones secundarios proporcionan una imagen de la morfología superficial de la muestra. Mientras los electrones retrodispersados brindan una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X, proporcionan espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

Los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido (ver Figura A.3), consiste en un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, así mismo emplea un sistema de lentes condensadores y objetivo encargados de reducir el tamaño de paso del haz sobre la muestra. El barrido se lleva a cabo mediante dos pares de bobinas localizadas entre los lentes objetivos; en donde se llevara a cabo un desvío en la dirección del haz en la dirección x y otro desvío en la dirección y sobre la muestra. La

imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado.

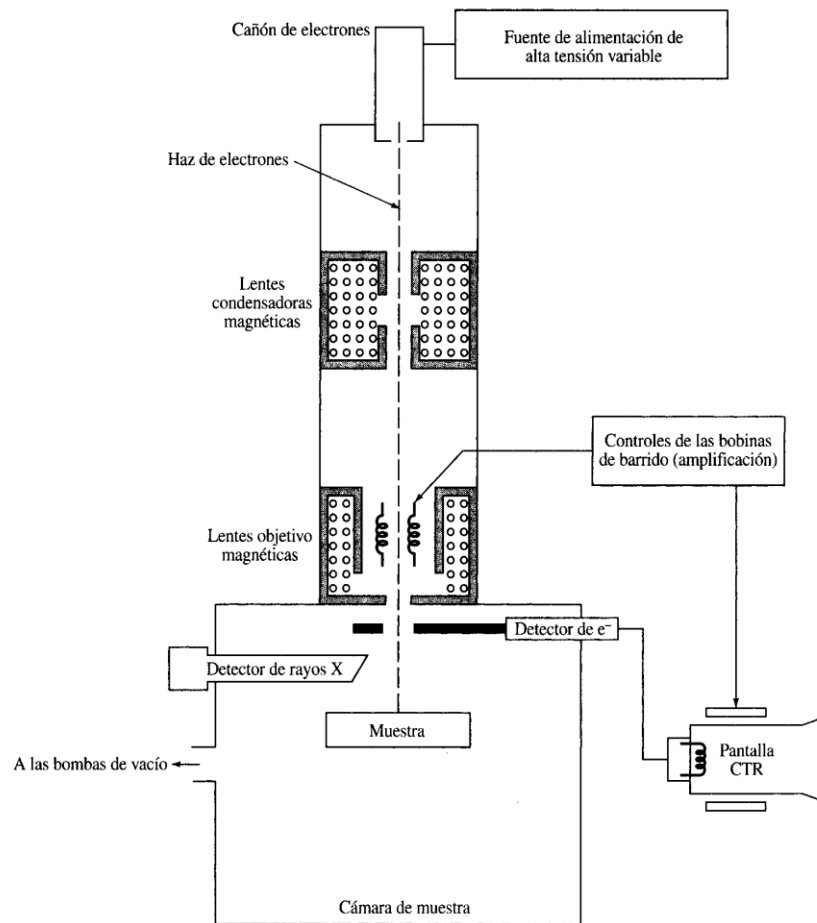


Figura A. 3 Diagrama esquemático de un Microscopio Electrónico de Barrido

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

Anexo A.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)

Los espectros de absorción óptica se han utilizado ampliamente como una de las herramientas más importantes en el estudio de la banda prohibida (E_g) y la estructura de bandas en semiconductores [3]. En la actualidad existen diversas técnicas para medir esta propiedad óptica, entre las que se encuentra la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD). La cual es una técnica no destructiva, de gran aplicación para muestras en forma de polvos, con superficies porosas, no homogéneas, proporcionando además información sobre el estado de oxidación.

Cuando un rayo de luz incide sobre un material (Figura A.4), este se propaga a través del espesor del medio, donde el haz es desviado por refracción, reflexión, difracción, y difusión en un gran número de puntos de su trayectoria, por lo que solo una parte del haz de luz se devuelve a la superficie y el espectro emitido resultante constituye el espectro de reflectancia.

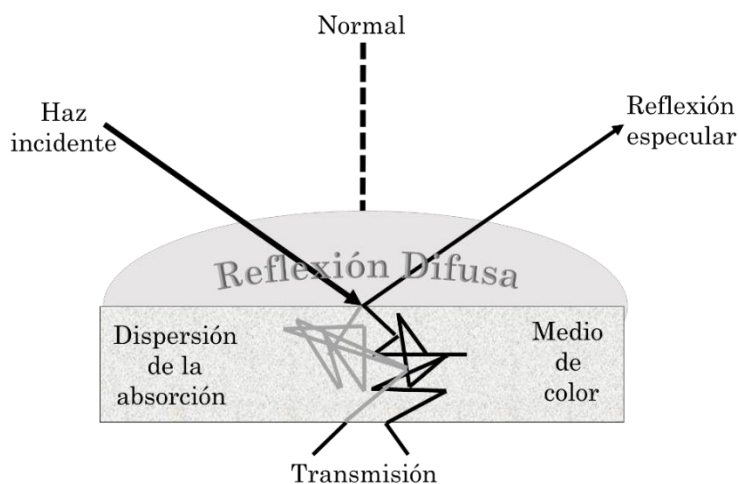


Figura A.4. Interacción entre la luz y la materia

Las mediciones DRS se consiguen utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, con un accesorio especial llamada esfera de integración. Este accesorio proporciona la capacidad de recoger un espectro de reflectancia cuantitativo de gran dispersión o muestras de forma irregular. La espectroscopia 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.

Anexo A.5 Teoría Kubelka-Munk

En 1931, Kubelka-Munk propusieron un modelo que utiliza un coeficiente de dispersión efectivo S y un coeficiente de absorción K eficaz para describir las propiedades ópticas de una muestra de polvo compacto y suficientemente grueso como para que toda la luz incidente sea absorbida o dispersada, considerándola sin luz. Esta teoría de transferencia de radiación, se lleva a cabo bajo la consideración:

$$\begin{aligned} -di &= -(S + K)idx + Sjdx && \text{Ecuación 12} \\ dj &= -(S + K)jdx + Sidx \end{aligned}$$

Dónde: i y j = Son las intensidades de la luz que viaja dentro de la muestra hacia las superficies iluminadas y no iluminadas; dx = Segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz; S y K = Son los coeficientes de dispersión y absorción K-M, estas cantidades no tiene significado físico directo, representan porciones de luz dispersada y absorbida, respectivamente, por unidad de longitud vertical [4].

Para el caso límite de una muestra infinitamente gruesa, el espesor y soporte de la muestra no tienen ninguna influencia sobre el valor de reflectancia (R). En este caso, la ecuación Kubelka-Munk en cualquier longitud de onda se convierte en:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde $F(R_{\infty})$, es llamada la función Kubelka-Munk, donde:

$$R_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}} \quad \text{Ecuación 14}$$

La estructura de bandas parabólica, el ancho de banda E_g , y el coeficiente de absorción α donde sus valores posibles son:

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^{1/2} \text{ banda directa} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^2 \text{ banda indirecta} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde α es el coeficiente linear de absorción del material, $h\nu$ es la energía del fotón y C_1 es la constante de proporción. Cuando el material es dispersado de manera perfectamente difusa, el coeficiente de absorción K-M; K es igual a $2\alpha(K = 2\alpha)$. En este caso, consideramos K-M el coeficiente de dispersión S como constante respecto a la longitud de onda, empleando las ecuaciones (15) y (16) obtenemos, para cada caso:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_1(h\nu - E_g) \text{ banda directa} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/2} = C_1(h\nu - E_g) \text{ banda indirecta} \quad \text{Ecuación 18}$$

Por lo tanto, obtenemos $F(R_\infty)$ de la ecuación (13) y graficamos $[F(R_\infty)h\nu]^n$ contra $h\nu$, permitiéndonos obtener el ancho de banda.

Anexo A.6 Espectroscopía por absorción molecular UV-visible

La espectroscopía por absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético es usada 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 molecular 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 [6].

La espectroscopía por absorción molecular 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.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{Ecuación 19}$$

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, ε	$A/(bc)$

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 A.5 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 troceador divide la radiación en dos haces. El troceador contiene un segmento transparente y un segmento pulido además de los dos segmentos oscuros. Después de que los haces atraviesan las celdas, un segundo troceador 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 [7].

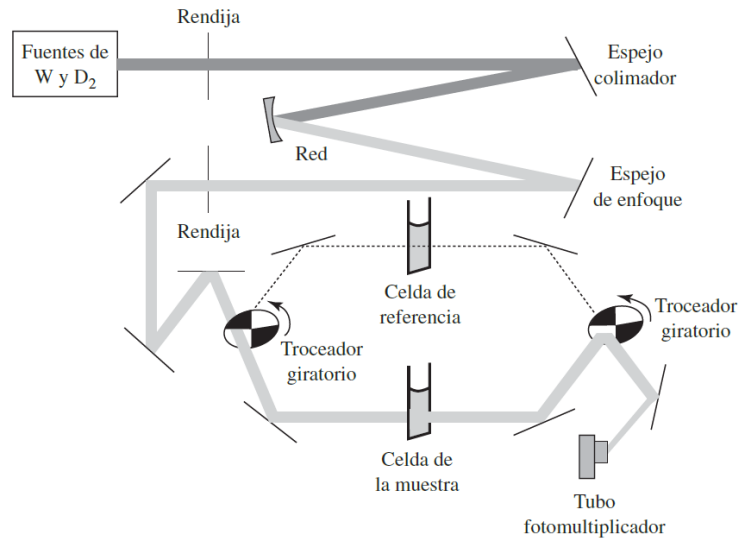


Figura A.5. Esquema del espectrofotómetro de doble haz Varian Cary 100 para la región UV-visible

Anexo A.7 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 A.6 muestra los espectros de absorción medidos para dichas soluciones.

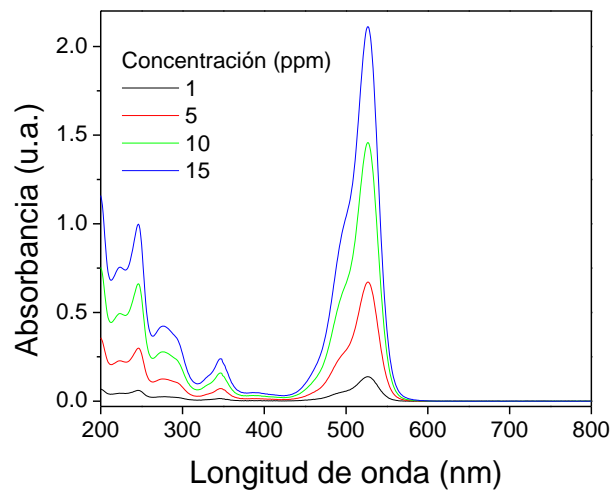


Figura A.6. Espectro de absorción de R6G a diferentes concentraciones

La Figura A.7 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 20) 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 [2].

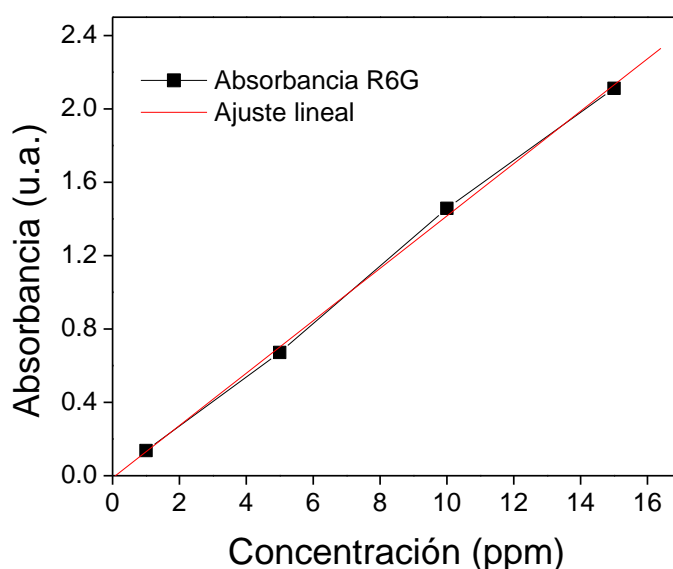


Figura 7. Curva de calibración para determinar la concentración de R6G

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

Ecuación 20

Anexo A.8 Carbono orgánico Total (COT)

Esta caracterización es aplicada con el fin de determinar el grado de mineralización de los componentes y dar seguimiento al proceso fotocatalítico. El carbono orgánico total mide la cantidad de dióxido de carbono producida en la mineralización total de una muestra. Se utiliza para detectar residuos de producto y proceso en el agua de enjuague final y monitoreo de la calidad de agua para beber, aguas tratadas, subterráneas, superficiales, efluentes, lixiviados y aguas residuales

El método para determinar el COT se basa en una oxidación catalítica a 680°C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO₂. Este dióxido de carbono se transporta empleando una corriente de aire y es medido en un analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR). De esta forma se calcula el carbón total (TC). El carbón inorgánico (IC), que contempla básicamente CO₂ disuelto, carbonatos y bicarbonatos se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO₂ y el cual es analizado por el infrarrojo no dispersivo (NDIR). El TOC se establece por la diferencia entre la cantidad de carbono total y el carbono inorgánico (TC-IC) o aproximando el carbono orgánico no purgable (NPOC) se obtiene a partir de una acidificación de la muestra, para eliminar todo el IC y una posterior agitación para eliminar todo el carbono orgánico purgable, entonces la muestra acidificada y agitada se introduce en el tubo de combustión donde es oxidada para formar CO₂ [7].

REFERENCIAS

- [1] A. Hernández y I. Medina, Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization, and environmental applications, New York: Springer, 2015
- [2] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, Principios de análisis instrumental, Madrid: McGRAW-HILL, 2001.
- [3] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, New Jersey: Prentice-Hill, 1971.
- [4] L. Yang, B. Kruse y S. J. Miklavcic, «Revised Kubelka–Munk theory. II. Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media,» Journal of the Optical Society of America, vol. 21, pp. 1942-1952, 2004.
- [5] A. Hernández- Ramírez y I. Medina-Ramírez, Photocatalytic semiconductors, New York: Springer, 2015.
- [6] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, Principios de análisis instrumental, Madrid: McGRAW-HILL, 2001.
- [7] Shimadzu, «shimadzu.com,» shimadzu, [En línea]. Available: www.icra.cat/files/equipament/SCT-UAQ%2005_2.pdf. [Último acceso: 7 octubre 2016].