

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



Degradación de contaminantes emergentes, empleando materiales semiconductores del tipo $MFeO_3$ (M=La, Bi): evaluación de la actividad fotocatalítica y estudio de secuestradores de especies

Por

Rodrigo Gabriel Vázquez Velázquez

Como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Noviembre, 2016

**DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES,
EMPLEANDO MATERIALES SEMICONDUCTORES DEL TIPO
MFEO₃ (M=LA, BI): EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA Y ESTUDIO DE SECUESTRADORES DE
ESPECIES.**

Aprobación de la tesis:

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Director de tesis

Dra. Elvira Zarazúa Morín

Revisor interno

Dra. Diana Berenice Hernández Uresti

Co-director de tesis

Dr. César Antonio Juárez Alvarado

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

San Nicolás de los Garza, N.L. Noviembre de 2016



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Oficio SEP-688-2016

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que el **I.Q. Rodrigo Gabriel Vázquez Velázquez**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 24 de octubre del 2016

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado



**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO**

C.c.p. Archivo.
Rtp.

Av. Universidad S/N Cd. Universitaria Apdo. Postal 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tels.: (81) 14424400 ext. 4447 y 4448, 83294000 ext. 7216,7234
Http://fic.uanl.mx/
Correo:subpos@uanl.mx

FO-SEP-01





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

DR. CESAR ANTONIO JUAREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL, UANL
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente me permito certificar que la tesis titulada **“Degradación de contaminantes emergentes, empleando materiales semiconductores del tipo MFeO₃ (M= La, Bi): Evaluación de la actividad fotocatalítica y estudio de secuestradores de especies”**, presentada por el estudiante Rodrigo Gabriel Vázquez Velázquez, como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, cumple satisfactoriamente con los requisitos establecidos para su revisión por parte del comité de evaluación.

Por lo cual, se propone como revisor interno a la Dra. Elvira Zarazúa Morín y como revisor externo a la Dra. Diana B. Hernández Uresti, Co-director de esta tesis e Investigador titular de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

En base a lo anterior le pido su apoyo para comenzar los trámites correspondientes para continuar con el proceso formal para la titulación del estudiante.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me es grato despedirme, quedando a sus órdenes.

Atentamente

“Alere Flamman Veritatis”

Ciudad Universitaria, 13 de Octubre del 2016

Dr. Daniel Sánchez Martínez
Director de tesis



“Educación de clase mundial,
un compromiso social”

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza. Nuevo León, México. C.P. 66455
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil de la UANL
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado

En atención a su oficio en el que se me informa que fui designado como Evaluador de la Tesis **"Degradación de contaminantes emergentes empleando materiales semiconductores del tipo $MFeO_3$ ($M= La, Bi$): Evaluación de la actividad fotocatalítica y estudio de secuestradores de especies"**, que presenta el I.Q. **Rodrigo Gabriel Vázquez Velázquez**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular, le retiro mis distinguidas consideraciones y un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria, a 20 de Octubre del 2016


Dra. María Elvira Zarazúa Morín
Revisor de Tesis



Visión
2020
UANL

"Educación de clase mundial,
un compromiso social"

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66455
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FCFM

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente reciba un afectuoso saludo y en atención a su oficio que me notifica como Evaluador de la Tesis titulada "**Degradación de contaminantes emergentes, empleando materiales semiconductores del tipo $MFeO_3$ (M=La, Bi): Evaluación de la actividad fotocatalítica y estudio de secuestradores de especies**", la cual fue realizada por el I.Q. **Rodrigo Gabriel Vázquez Velázquez** como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Además, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la Tesis del sustentante, dictaminó que la misma es **APROBADA**.

Sin más por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración.

Atentamente
"Alere Flamman Veritatis"
Ciudad Universitaria, 20 de Octubre de 2016

Dra. Diana Berenice Hernández Uresti
Codirectora de Tesis



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

Tesista: RODRIGO GABRIEL VAZQUEZ VELÁZQUEZ

Tema de la tesis: DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES, EMPEANDO MATERIALES SEMICONDUCTORES DEL TIPO $MFeO_3$ ($M=La, Bi$): EVA - LUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA Y ESTUDIO DE SE - CUESTRADORES DE ESPECIES.

Este documento certifica la corrección DEFINITIVA
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales:

(NINGUNA)

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, a 24 de OCTUBRE de 2016



Resumen

Rodrigo Gabriel Vázquez Velázquez

Fecha de graduación: Noviembre, 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio: Degradación de contaminantes emergentes, empleando materiales semiconductores del tipo $MFeO_3$ ($M=La, Bi$): evaluación de la actividad fotocatalítica y estudio de secuestradores de especies.

Número de páginas: 115

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Área de estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método del Estudio: En la presente investigación se evaluó el efecto del método de síntesis en las propiedades morfológicas del $BiFeO_3$ y $LaFeO_3$, así mismo en la actividad fotocatalítica de ambos materiales. Para propósitos comparativos, se prepararon por el método de estado sólido. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por Difracción de rayos X (DRX), la caracterización se complementó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), el valor de energía de banda prohibida (E_g) se determinó por Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERS). El área superficial se determinó por el método BET.

La actividad fotocatalítica de ambos materiales se evaluó en las reacciones de degradación de diferentes contaminantes emergentes: dos medicamentos (tetraciclina TC 20 ppm, ciprofloxacina CP 25 ppm) y dos colorantes (azul de metileno AM a 10 ppm, índigo carmín

IC a 20 ppm). Para determinar el mecanismo de las especies participantes durante el proceso de oxidación de las moléculas de los contaminantes orgánicos, se añadieron a la reacción secuestradores de especies o “scavengers” como: isopropanol, KI, benzoquinona y catalasa.

Contribuciones y Conclusiones: Se obtuvo el BiFeO_3 y LaFeO_3 por el método de estado sólido y coprecipitación. De manera general, ambos materiales presentaron buena actividad fotocatalítica; sin embargo, el método por coprecipitación mostró los mejores resultados en las pruebas de degradación fotocatalítica de los colorantes y medicamentos empleados como modelos de contaminantes. Así mismo, dentro de los materiales, el BiFeO_3 logró el mayor porcentaje de degradación en comparación con el LaFeO_3 .

Con base en el análisis del seguimiento de las especies que influyen durante la actividad fotocatalítica, la oxidación de las moléculas orgánicas ocurre principalmente por el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$)

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Daniel Sánchez Martínez

DEDICATORIA

A MI PAPÁ, ARTURO VÁZQUEZ CÁRDENAS.

A MI MAMÁ, JUANA VELÁZQUEZ MEDINA

A MIS HERMANOS, MIRIAM Y ARTURO VÁZQUEZ VELÁZQUEZ.

GRACIAS POR SU APOYO INCONDICIONAL EN TODO MOMENTO.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primeramente a Dios por permitirme llegar hasta esta etapa de mi vida y haber logrado cumplir un objetivo más en mi formación profesional.

Un especial agradecimiento a la Dra. Leticia Torres Guerra, por darme la oportunidad de pertenecer a este gran grupo de trabajo, del cual me llevo un cúmulo de aportaciones.

A mi asesor el Dr. Daniel Sánchez Martínez por su paciencia y apoyo en todo momento de mi estancia en la maestría. Gracias por sus enseñanzas, ya que fueron un pilar importante para culminar esta investigación.

De igual manera a la Dra. Elvira Zarazúa, Dra. Edith Luévano y la Dra. Diana Hernández un agradecimiento por su apoyo y disponibilidad para atenderme.

A mis compañeros y doctores del departamento de Ecomateriales y Energía, por mostrar siempre buena disponibilidad en todas las cuestiones.

A mis amigos entrañables Linda Rodríguez, Laura Ochoa, Sergio David López, Ali Margot, Martha Estefanía, Mónica Vázquez, Teresa Montalvo, por brindarme su amistad y pasar ratos divertidos a lo largo de la maestría.

CONTENIDO

1.INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Problemática.....	1
1.2. Contaminantes emergentes.....	4
1.2.1. Medicamentos.....	5
1.2.1.1. Ciprofloxacina.....	7
1.2.1.2. Tetraciclina.....	8
1.2.2. Colorantes.....	9
1.2.2.1. Azul de metileno.....	10
1.2.2.2. Índigo carmín.....	11
1.3. Procesos avanzados de oxidación.....	12
1.3.1. Fotocatálisis heterogénea.....	14
1.4. Semiconductores.....	16
1.4.1. Materiales semiconductores con estructura tipo perovskita.....	17
1.4.1.1. Materiales con estructura del tipo FeO_3 (ferratos).....	19
1.5. Métodos de química suave.....	19
1.6. Uso de secuestradores de especies o “scavengers”.....	20
1.7. Antecedentes.....	22
1.8. Hipótesis.....	26
1.9. Objetivo general.....	26
1.10. Actividades específicas.....	27
2. EXPERIMENTACIÓN.....	28
2.1. Síntesis del ferrato de bismuto (BiFeO_3).....	28
2.1.1. Método cerámico o de estado sólido.....	28
2.1.2. Método de coprecipitación.....	29

2.2. Síntesis del ferrato de lantano (LaFeO_3).....	30
2.2.1. Método cerámico o de estado sólido.....	30
2.2.2. Método de coprecipitación.....	31
2.3. Caracterización del ferrato de bismuto (BiFeO_3) y ferrato de lantano (LaFeO_3).....	32
2.3.1. Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.....	32
2.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	34
2.3.3. Análisis de área superficial por la técnica Branauer Emmett Teller (método BET).....	36
2.3.4. Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) por Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD).....	40
2.3.5. Distribución del tamaño de partícula.....	42
2.4. Actividad fotocatalítica.....	43
2.4.1. Pruebas fotocatalíticas.....	44
2.4.2. Análisis del contenido de carbón orgánico total (TOC), por sus siglas en ingles.....	45
2.4.3. Determinación de especies participantes en la oxidación de las moléculas orgánicas.....	47
2.4.4. Estabilidad de los materiales.....	49
3. RESULTADOS.....	50
3.1. Síntesis de BiFeO_3 por el método de estado sólido y coprecipitación.....	50
3.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.....	50
3.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	53
3.1.3. Análisis de área superficial por la técnica Branauer Emmett Teller (BET).....	54
3.1.4. Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) por Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD).....	57
3.1.5. Distribución de tamaño de partícula.....	58
3.2. Actividad fotocatalítica.....	59

3.2.1. Análisis del contenido de carbón orgánico total, (TOC) por sus siglas en ingles.....	64
3.2.2. Estabilidad del material BiFeO ₃ , mediante ciclos sucesivos de radiación.....	65
3.2.3. Determinación de especies participantes en la oxidación de las moléculas orgánicas6.....	67
3.2.3.1. Mecanismos de degradación.....	73
3.3. Síntesis del LaFeO ₃ por el método de estado sólido y coprecipitación.....	80
3.3.1. Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.....	81
3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	83
3.3.3. Análisis de área superficial por la técnica Branauer Emmett Teller (BET).....	85
3.2.4. Cálculo de la energía de banda prohibida (Eg) por Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD).....	87
3.2.5. Distribución de tamaño de partícula.....	88
3.4. Actividad fotocatalítica.....	89
3.4.1. Análisis del contenido de carbón orgánico total, (TOC) por sus siglas en ingles.....	94
3.4.2. Determinación de especies participantes en la oxidación de las moléculas orgánicas.....	95
4. CONCLUSIONES.....	100
5. BIBLIOGRAFÍA.....	102

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.- Principales sustancias tóxicas empleadas en las industrias textiles en México.....	2
Tabla 2.- Presencia de medicamentos en cuerpos de agua, agua residual y lodos.....	3
Tabla 3.- Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.....	13
Tabla 4.- Potenciales redox de agentes oxidantes.....	14
Tabla 5.- Sustancias empleadas en la identificación de especies.....	22
Tabla 6.- Clasificación de las isotermas de adsorción.....	37
Tabla 7.- Cantidad requerida de cada sustancia en gr. empleados en la degradación de los contaminantes emergentes.....	48
Tabla 8.- Valores obtenidos para el tamaño de cristal y distorsión de la red del BiFeO_3	53
Tabla 9.- Valores de área superficial y diámetro medio de poro para la muestra de BiFeO_3	56
Tabla 10.- Porcentajes de mineralización alcanzados durante la degradación del BiFeO_3	65
Tabla 11.- Valores obtenidos para el tamaño de cristal y distorsión de la red del LaFeO_3	83
Tabla 12.- Valores de área superficial y diámetro medio de poro del LaFeO_3	86
Tabla 13.- Porcentajes de mineralización alcanzados durante la degradación de los colorantes y medicamentos empleando LaFeO_3	95
Tabla 14.- Especies identificadas durante la degradación empleando BiFeO_3 y LaFeO_3 como fotocatalizadores.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Diferentes tipos de contaminantes emergentes.....	5
Figura 2.- Diferentes tipos de medicamentos.....	6
Figura 3.- Estructura moléculas de la ciprofloxacina.....	7
Figura 4.- Estructura molecular de la tetraciclina.....	8
Figura 5.- Estructura molecular del azul de metileno.....	10
Figura 6.- Estructura molecular del índigo carmín.....	11
Figura 7.- Esquema del proceso fotocatalítico junto con el proceso de generación del par hueco-electrón y el proceso de recombinación.....	15
Figura 8.- Estructura de la perovskita del tipo ABO_3	18
Figura 9.- Síntesis de $BiFeO_3$ por estado sólido.....	29
Figura 10.- Metodología realizada en la síntesis de $BiFeO_3$ por coprecipitación.....	30
Figura 11.- Síntesis del $LaFeO_3$ por estado sólido.....	31
Figura 12.- Síntesis del $LaFeO_3$ por coprecipitación.....	32
Figura 13.- Difractómetro de Rayos-X.....	33
Figura 14.- Microscopio electrónico de barrido (MEB) de bajo vacío equipado con una sonda de microanálisis EDS.....	36

Figura 15.- Diferentes isothermas de adsorción.....	38
Figura 16.- Analizador de área superficial, BELLSORP II.....	39
Figura 17.- Espectrofotómetro de UV-Visible-NIR.....	41
Figura 18.- Analizador del tamaño de distribución de partícula NANO-flex.....	43
Figura 19.- Reactor empleado en el proceso fotocatalítico.....	43
Figura 20.- Analizador de carbono orgánico total.....	46
Figura 21.- Difractograma de la fase obtenida de BiFeO ₃ por coprecipitación y estado sólido.....	51
Figura 22.- Micrografías del BiFeO ₃	54
Figura 23.- Isothermas de adsorción y desorción del BiFeO ₃ por coprecipitación y estado sólido.....	55
Figura 24.- Espectros de reflectancia difusa de las muestras de BiFeO ₃ , obtenidos por el método de estado sólido y coprecipitación.....	57
Figura 25.- Gráficas correspondientes al tamaño de distribución de partícula del BiFeO ₃ , sintetizado por estado sólido y coprecipitación.....	58
Figura 26.- Cinéticas de degradación de azul de metileno (10 ppm) por BiFeO ₃ (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación, bajo radiación visible.....	60
Figura 27.- Cinética de degradación del índigo carmín (20 ppm) por BiFeO ₃ (200mg) obtenido por estado sólido y coprecipitación.....	61
Figura 28.- Cinética de degradación de Ciprofloxacina (20 ppm) empleando BiFeO ₃ (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.....	63

Figura 29.- Cinética de degradación de la tetraciclina (20 ppm) empleando BiFeO_3 (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.....	64
Figura 30.- Ciclos sucesivos de radiación para la degradación de índigo carmín.....	66
Figura 31.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación del azul de metileno por coprecipitación.....	68
Figura 32.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación del índigo carmín por coprecipitación.....	69
Figura 33.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación de ciprofloxacina por coprecipitación.....	70
Figura 34.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación de la tetraciclina por coprecipitación.....	72
Figura 35.- Espectro de absorbancia del azul de metileno con BiFeO_3 por coprecipitación.....	74
Figura 36.- Mecanismo de degradación del azul de metileno.....	75
Figura 37.- Espectro de absorbancia del azul de metileno con BiFeO_3 por coprecipitación.....	76
Figura 38.- Mecanismo de degradación del índigo carmín.....	76
Figura 39.- Espectro de absorbancia de la ciprofloxacina con BiFeO_3 por coprecipitación.....	77
Figura 40.- Mecanismo de degradación de la ciprofloxacina.....	78
Figura 41.- Espectro de absorbancia de la tetraciclina con BiFeO_3 por coprecipitación.....	79
Figura 42.- Mecanismo de degradación de la tetraciclina.....	80
Figura 43.- Difractograma de la fase obtenida de LaFeO_3 por coprecipitación y estado sólido....	81

Figura 44.- Micrografías del LaFeO_3	84
Figura 45.- Isotermas de adsorción y desorción del LaFeO_3	86
Figura 46.- Espectros de reflectancia difusa de las muestras de LaFeO_3	87
Figura 47.- Gráficas del tamaño de distribución de partícula del LaFeO_3	88
Figura 48.- Cinéticas de degradación de azul de metileno (10 ppm) por LaFeO_3 (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación, bajo radiación visible.....	89
Figura 49.- Cinética de degradación del índigo carmín (20 ppm) por LaFeO_3 (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.....	91
Figura 50.- Cinética de degradación de Ciprofloxacina (20 ppm) empleando LaFeO_3 (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.....	92
Figura 51.- Cinética de degradación de la tetraciclina (20 ppm) empleando LaFeO_3 (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.....	93
Figura 52.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación del azul de metileno por coprecipitación empleando LaFeO_3	96
Figura 53.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación del índigo carmín por coprecipitación empleando LaFeO_3	97
Figura 54.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación de la tetraciclina por coprecipitación empleando LaFeO_3	98

1.- INTRODUCCIÓN

1.1. Problemática

Actualmente existen varios problemas a nivel mundial, por el abastecimiento de agua, debido a que la mayoría de los cuerpos de agua se encuentran sumamente contaminados y las plantas tratadoras no son suficientes para disminuir este problema. Un sector que aporta una gran cantidad de contaminantes debido a sus actividades es el sector de la industria textilera, que posee una relación estrecha con el empleo de los colorantes. Se estima que, a nivel mundial, hay alrededor de 100 000 colorantes y se producen al año mas de 700 000 toneladas de fibras. Los principales grupos de colorantes empleados en las industrias textiles son los denominados “azo”[1].

México no es la excepción, pues muchos de los cuerpos de agua suelen estar contaminados por los residuos de los colorantes provenientes de las industrias textiles, porque al no haber una legislación más severa, muchas veces se vierten a los ríos residuos de manera indiscriminada y deliberada. Según “Green Peace”, en el estado de Aguascalientes y en el municipio de San Juan del Rio, Querétaro, se encuentran las dos principales fábricas textiles encargadas del teñido y lavado de mezclilla: *Lavamex* y *Kaltex*, respectivamente. Los estudios llevados a cabo por dicha organización han demostrado la presencia de sustancias peligrosas en los ríos aledaños, que son tóxicos para la vida acuática y persistentes por mucho tiempo después de haber sido liberados al medio, las cuales se muestran en la tabla 1[2].

Tabla 1.- Principales sustancias tóxicas empleadas en las industrias textiles en México

Lavamex	Kaltex
Nonilfenol (NP)	Hexa (metoximetil) melamina
Nonilfenoles etoxilados (NPEs)	Bencenos triclorados
Surfinol 104 (TMDD)	Ftalato (DEHP)

Fuente: “Green Peace”.

Por otro lado, se suma la creciente preocupación de la comunidad científica por el aumento en los niveles de contaminación en el agua, debido a los fármacos o medicamentos y productos de uso higiénico.

La contaminación del agua por los fármacos ya sea desinflamatorios, antibióticos, anticonceptivos, etc., Se ha convertido en un conjunto de sustancias cada vez más presentes en los caudales de los grandes ríos. Los fármacos son sustancias que tomamos con cierta frecuencia y que excretamos a través de la orina y las heces, por lo que llegan al agua residual y a las plantas depuradoras, donde los tratamientos son insuficientes para extraer los residuos farmacológicos en su totalidad, por lo que éstos acaban viajando hasta los ríos, los lagos, mares, acuíferos, etc., donde los peces, los crustáceos y miles otros de especies marinas terminan consumiendo el resto de ese medicamento que los humanos desechamos. En la tabla 2 se muestra la presencia de fármacos en los cuerpos de agua de algunos países, a nivel mundial. Recientemente esta clase de contaminantes ha sido investigada, debido a sus efectos negativos observables sobre el medio acuático, principalmente en los peces, ya que anteriormente no habían podido ser detectados debido a sus concentraciones muy bajas, por lo que se les conoce como contaminantes emergentes.

Tabla 2.- Presencia de medicamentos en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos

País	Fármacos	Fuente
Alemania	Sulfapiridina, sulfametoxazol, trimetoprima, azitromicina, claritromicina, roxitromicina.	Lodos.
EE. UU	Carbamazepina, difenhidramina, fluoxetina, ciprofloxacina, claritromicina, clindamicina, ácido clofibrico, diclofenaco, tetraciclina	Lodos
China	mestranol, ácido salicílico, ácido clofibrico, ibuprofeno, naproxeno, genfibrozil,	Ríos
Francia	Ornidazol, sulfametoxazol, sulfametacina, ácidos pipemídico, oxolínico, nalidíxico, norfloxacino, ofloxacino, ciprofloxacina, flumequina	Ríos.
España	Metronidazol, ranitidina, codeína, trimetoprima, atenolol, eritromicina, paroxetina, propranolol, carbamazepina, fluoxetina, ketorolaco, paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco, ácido mefenámico, indometacina	Efluente hospitalario.
Noruega	Paracetamol, metoprolol, diclofenaco, ibuprofeno, ciprofloxacina, sulfametoxazol, tetraciclina.	Efluentes hospitalarios y de plantas de tratamiento.

1.2. Contaminantes emergentes

Hoy en día existe un creciente interés por el estudio de una nueva clase de contaminantes a los que se les ha denominado como emergentes, ya que suelen ser compuestos orgánicos de distinto origen o naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente había pasado desapercibida debido a que se encuentran en concentraciones muy bajas, causando serios problemas ambientales y de riesgo para la salud.

Un aspecto que hay que considerar es que estos compuestos están diseminados en el ambiente y se han llegado a detectar en fuentes de abastecimiento de agua, en cuerpos de agua subterránea e incluso en el suministro de agua potable. Se conoce muy poco acerca de ellos en cuanto a su presencia, los posibles impactos y su tratamiento. Éstos generalmente no suelen estar regulados, considerándolos como fuertes candidatos para regulaciones futuras, dependiendo de las investigaciones sobre los efectos potenciales en la salud, así como los datos de monitoreo con respecto a su incidencia en el medio. En la figura 1 se muestran algunas clases de contaminantes emergentes. Dentro de los contaminantes emergentes que han generado mucho interés por sus elevados índices de presencia en el agua destacan los colorantes y los medicamentos. Éstos ingresan al medio, ya sea por las descargas de agua residual provenientes de las industrias textiles o por residuos hospitalarios, de igual manera que por el vertido deliberado hacia el drenaje.



Figura 1.- Diferentes tipos de contaminantes emergentes

1.2.1. Medicamentos

Otro gran grupo de contaminantes clasificados como emergentes son los medicamentos. Existe una amplia variedad de fármacos, a nivel mundial, tratando padecimientos específicos (ver la figura 2). Es debido a esto que su alta presencia en el medio se ha considerado como un potencial riesgo para los organismos terrestres y acuáticos. Gracias al avance en la aplicación de tecnologías avanzadas de medición, ha sido posible la identificación y detección en cantidades de ng/L de una amplia variedad de medicamentos en el medio acuático.

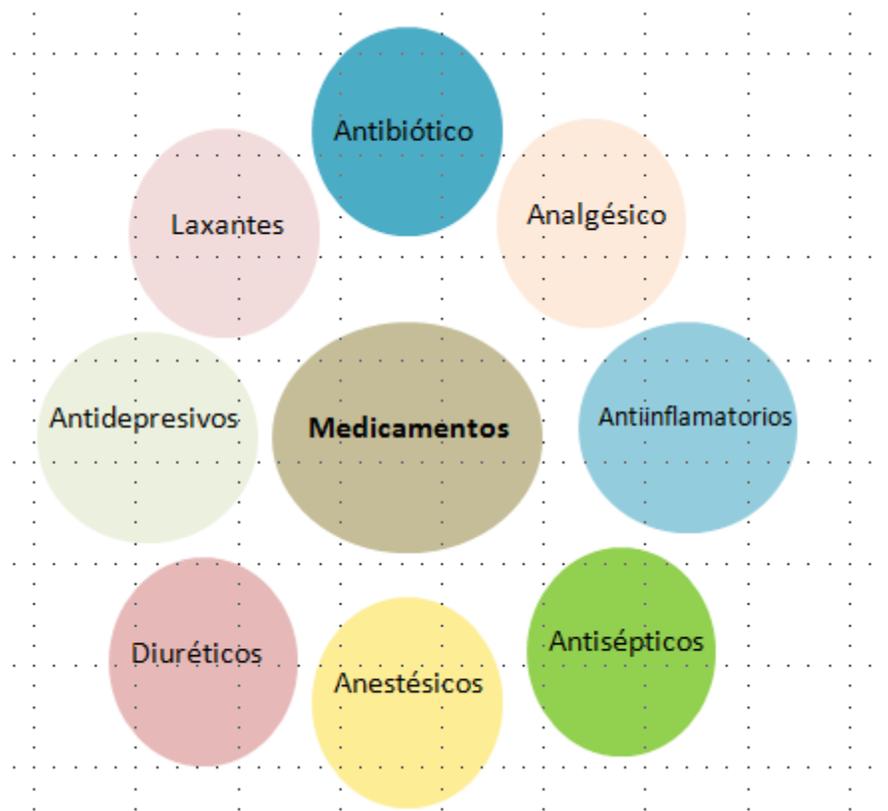


Figura 2.- Diferentes tipos de medicamentos.

Los medicamentos llegan principalmente a los cuerpos de agua por la excreción de heces fecales y vías urinarias, a través del sistema de drenaje. También se han encontrado trazas de estos contaminantes en los suelos, el agua superficial, en los suministros de agua potable, en el agua oceánica y en los sedimentos, entre otros.

Los medicamentos constituyen un serio problema ambiental, ya que al ingresar al agua estos contaminantes son extremadamente resistentes a los procesos biológicos de degradación y a los tratamientos de plantas convencionales. Como ocasionan efectos adversos a los organismos vivos y debido a su baja concentración, se requieren herramientas o técnicas más elaboradas y sofisticadas para su determinación precisa. [3]. Existen pocas investigaciones relacionadas con el estudio de la remoción de estos

contaminantes presentes en el agua, en comparación con otros contaminantes, generándose una gran área de investigación; por ejemplo, en procesos fotocatalíticos, entre otros. Tampoco existe una normatividad más severa que regule la descarga de estos tipos de contaminantes.

1.2.1.1. Ciprofloxacina

La ciprofloxacina es uno de los antibióticos que mayormente se prescriben. Pertenece al grupo de las fluoroquinonas (ver figura 3). De acuerdo en la Coalición Global en la Investigación del Agua, el ciprofloxacín es considerado un compuesto de alta prioridad. Según investigaciones realizadas, el promedio de la concentración de este medicamento en las descargas de agua residual oscila alrededor de 1.44 $\mu\text{g/L}$ [4].

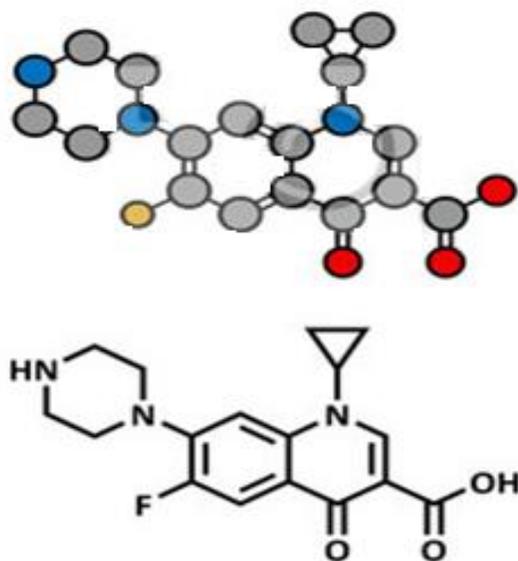


Figura 3.- Estructura moléculas de la ciprofloxacina

1.2.1.2. Tetraciclina

Otro medicamento ampliamente utilizado en diversas áreas es la tetraciclina, (ver figura 4). Debido a su amplia utilización, este medicamento se encuentra dentro de la clasificación de los contaminantes con una alta prioridad. Al igual que la ciprofloxacina, la principal forma de contaminación de los cuerpos de agua se da mediante la excreción. Otra forma es la incorrecta disposición de estos antibióticos sin el tratamiento apropiado, originando su permanencia en el agua o en el suelo durante años[5].

Recientemente se han detectado trazas de tetraciclina en la mayoría de los cuerpos de agua, ríos, lagos y el agua subterránea, en los que la mayoría son fuentes de agua potable para el consumo humano. La presencia elevada de este fármaco en el medio ambiente incrementa la preocupación por su capacidad de fomentar la selección de bacterias resistentes, las que en periodos largos de tiempo ocasionarán fuertes impactos en los ecosistemas[6].

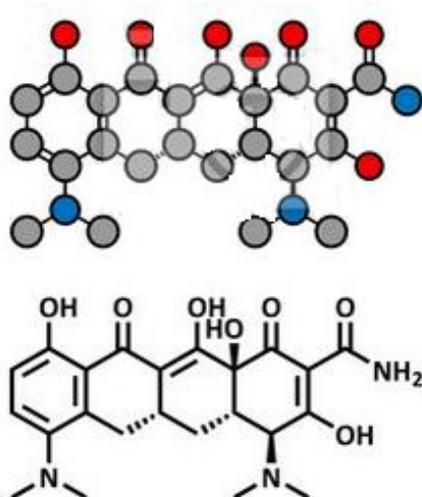


Figura 4.- Estructura molecular de la tetraciclina

1.2.2. Colorantes.

Recientemente se ha incrementado el problema por el teñido de los cuerpos de agua debido a la presencia de colorantes en su superficie. Los colorantes se emplean principalmente en la industria textil, siendo ésta la principal fuente de contaminación. A pesar de no ser catalogados del todo como contaminantes emergentes, los efectos adversos de los colorantes en los cuerpos de agua son cada vez más visibles, poniendo en riesgo no sólo la vida acuática, sino también la de los seres humanos.

Se estima que cerca del 15% al 20% de la producción mundial total de colorantes se pierde durante el proceso de teñido, liberándose en los efluentes textiles y ocasionando un fuerte problema de contaminación [7]. De acuerdo con las pruebas realizadas por la Asociación Ecológica y Toxicológica de la Industria Manufacturera de Colorantes y pigmentos (ETAD por sus siglas en inglés), más del 90% de los 4000 colorantes normalmente usados en los procesos industriales muestran algún nivel de toxicidad [8].

Hoy en día la mayoría de las moléculas de los colorantes son de origen sintético, presentando algunas propiedades como: alta solubilidad en el agua y una alta resistencia a la acción de agentes químicos. Comercialmente, a nivel mundial, cerca del 50% de los colorantes y pigmentos son azocompuestos ($R-N=N-R'$)[9]. Existe una amplia gama de colorantes utilizados para el teñido de prendas de ropa; sin embargo, los colorantes que más sobresalen son: el índigo carmín y el azul de metileno, ya que éstos suelen emplearse especialmente para la ropa de mezclilla, que es la tela más utilizada en el mundo.

1.2.2.1. Azul de metileno.

Uno de los colorantes que más resalta por sus usos es el azul de metileno, ya que se emplea para teñir algodón, madera y seda. Este colorante ingresa al medio acuático mediante el agua de descarga proveniente de las actividades industriales. Su presencia en el medio acuático ha ocasionado serios problemas a los organismos que ahí se desarrollan. Debido a su estructura molecular compleja, las plantas de tratamiento tienen un bajo porcentaje de remoción de este contaminante, ocasionando que sea vertido sin ser tratado.

Adicionalmente, puede causar serios daños a los seres humanos, ocasionándoles padecimientos como náuseas, vómito, sudoración excesiva, confusión mental y metahemoglobinemia [10]. En la figura 5 se presenta la molécula correspondiente al azul de metileno.

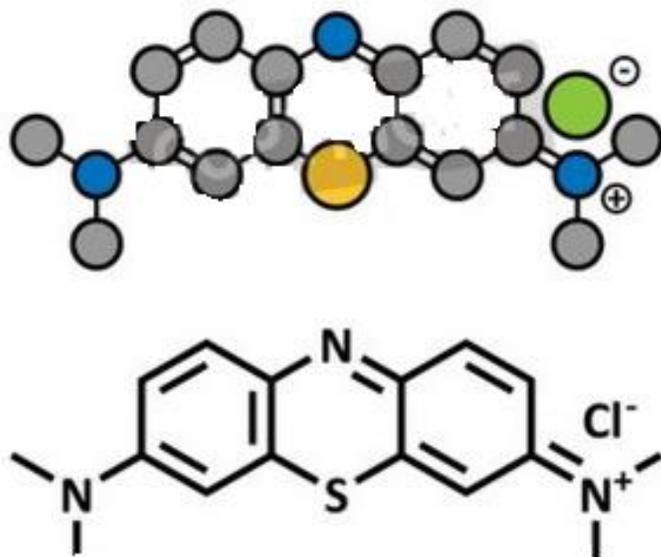


Figura 5.- Estructura molecular del azul de metileno

1.2.2.2. Índigo carmín.

Otro de los colorantes ampliamente usado por la industria textil es el índigo carmín, que ha sido considerado como uno de los colorantes de la clase indigoide altamente tóxico (ver figura 6). El índigo es uno de los grupos más largos de contaminantes que han sido encontrados en las descargas de agua de la industria textil, principalmente. Este compuesto está clasificado como un material ambientalmente peligroso, porque sus descargas contaminan seriamente los cuerpos de agua mediante la coloración excesiva, ocasionando problemas al ecosistema y perturbación a la vida acuática.

Este colorante también suele usarse como un aditivo en tabletas farmacéuticas y cápsulas, como indicador redox en química analítica y como indicador microscópico en biología, entre otras aplicaciones [11].

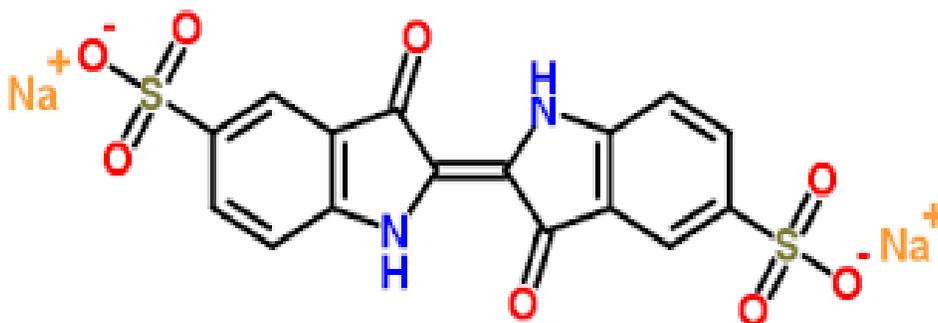


Figura 6.- Estructura molecular del índigo carmín

1.3. Procesos avanzados de oxidación

Mediante tratamientos físicos, químicos y biológicos, llevados a cabo en plantas tratadoras es posible limpiar el agua proveniente de diversas fuentes. Desafortunadamente, los tratamientos resultan ineficientes en la remoción de los contaminantes emergentes; es por eso que se ha buscado la manera de crear e implantar nuevas técnicas que muestren gran respuesta para combatir este problema. Recientemente muchas investigaciones se han enfocado en estudiar la elevada eficiencia de una clase nueva de técnicas denominadas procesos avanzados de oxidación.

Los procesos avanzados de oxidación cada vez han sido más ampliamente utilizados para la remediación de cuerpos de agua. Son procesos fisicoquímicos cuya principal característica es la generación de una especie altamente oxidante, como es el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$), buscando así la manera de convertir al contaminante en CO_2 y agua o en productos menos nocivos para el medio ambiente [12].

Éstos procesos suelen clasificarse en fotoquímicos y no fotoquímicos. En los procesos no fotoquímicos se genera el radical ($\text{OH}\bullet$), mediante la adición de especies químicas, en ausencia de irradiación luminosa. Caso contrario a los procesos fotoquímicos, cuya característica es la utilización de fotones para poder llevarse a cabo [13]. En la tabla 3 se presenta la clasificación de los procesos avanzados de oxidación, así como las técnicas empleadas.

Tabla 3.- Clasificación de los procesos avanzados de oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH)	Oxidación en agua sub/supecrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis γ y tratamientos con haces de electrones	UV/O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionados
Descarga electrohidráulica-Us	Fotocatálisis heterogénea

Fuente: Procesos avanzados de oxidación.

Algunas de las ventajas que poseen estos procesos avanzados es que se logra la mineralización completa del contaminante; es decir, la destrucción de la molécula orgánica. De igual manera, se consigue la eliminación de compuestos resistentes a tratamientos biológicos o fisicoquímicos, como los materiales recalcitrantes y, por último, son eficaces cuando se trabaja con contaminantes en concentraciones muy bajas [14]. En la tabla 4 se muestran algunos de los potenciales rédox de sustancias altamente oxidantes, destacando el radical hidroxilo, con un potencial de 2.8 [15].

Tabla 4.- Potenciales redox de agentes oxidantes.

Especie	$E^0(V, 25\text{ }^\circ\text{C})$	Especie	$E^0(V, 25\text{ }^\circ\text{C})$
Flúor	3.03	Permanganato	1.68
Radical hidróxilo	2.8	Dióxido de cloro	1.57
Oxígeno atómico	2.42	Ácido hipocloroso	1.49
Ozono	2.07	Cloro	1.36
Peróxido de hidrógeno	1.78	Bromo	1.09
Radical perhidróxido	1.7	Yodo	0.54

Fuente: Procesos avanzados de oxidación en la degradación de contaminantes en el agua.

Para la descontaminación del agua se ha recurrido a los procesos fotoquímicos, debido a su capacidad para absorber luz del espectro electromagnético; además, una ventaja que presenta ante los procesos no fotoquímicos es la capacidad de oxidar la materia orgánica presente en el agua contaminada. Dentro de estos procesos fotoquímicos, y con base en investigaciones, sobresale la fotocatalisis heterogénea, que es una técnica sumamente efectiva para la eliminación de cualquier contaminante orgánico, siendo además una tecnología más sustentable.

1.3.1. Fotocatalisis heterogénea.

Dentro de los procesos avanzados de oxidación, una técnica novedosa, eficiente, limpia e inofensiva para el medio ambiente es la fotocatalisis heterogénea, la que cada vez es más empleada debido a su gran respuesta para eliminar contaminantes orgánicos dentro del agua residual.

El proceso emplea un sólido semiconductor que presenta una banda de energía prohibida (E_g), encargándose de absorber energía radiante (ultravioleta o visible), que puede ser igual o superior a dicha banda. El proceso inicia con la generación de pares hueco-electrón; esto ocurre cuando el semiconductor es incidido por una energía superior a su banda de energía prohibida (E_g). Un electrón (e^-) se desplaza de su banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco (h^+) en la BV, permitiendo que se lleven a cabo las reacciones foto-reductivas y foto-oxidativas [16]; sin embargo, dentro del proceso de fotocatalisis existe un fenómeno no deseado en el que los electrones que no lleguen a la banda de conducción pierden la energía, originándose el proceso de recombinación. De igual manera, tanto huecos como electrones que no participen en la recombinación pueden reducir u oxidar las especies químicas en la superficie del fotocatalizador o reaccionar con las moléculas del agua, generando radicales ($OH\bullet$)[17].

En la figura 7 se representa el fenómeno de fotocatalisis heterogénea, con los procesos involucrados.

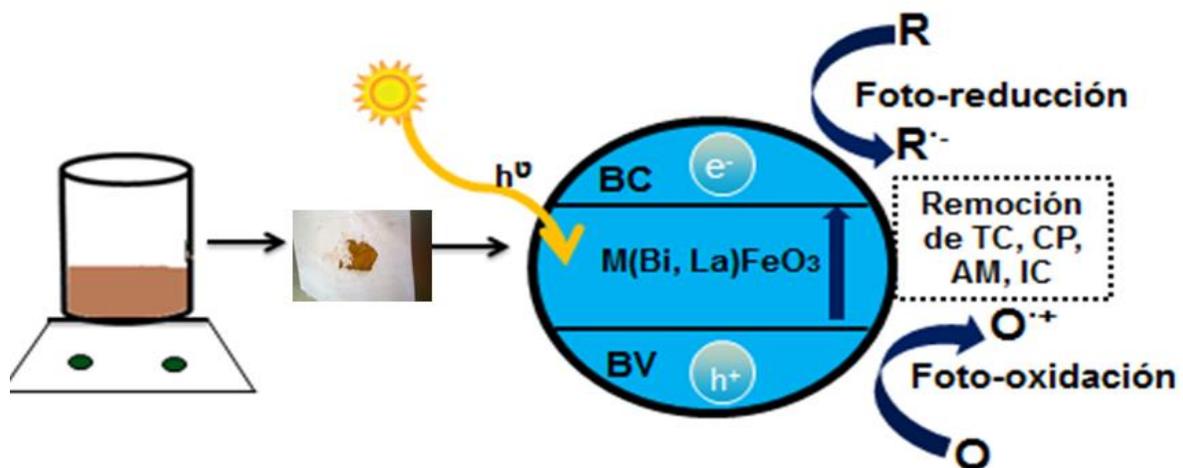


Figura 7.- Esquema del proceso fotocatalítico, junto con el proceso de generación del par hueco-electrón y el proceso de recombinación.

1.4. Semiconductores.

Como se mencionó previamente, la fotocatalisis heterogenea emplea materiales semiconductores; sin embargo, no todos pueden ser adecuados para aplicaciones fotocatalíticas. Un semiconductor apropiado debe presentar las siguientes características: un apropiado “band gap” (en un intervalo de 1.7-3.2 eV), una absorción eficiente de luz, alta capacidad de carga y ser químicamente estable, entre otras [18].

Sin duda alguna, el material más ampliamente usado en el campo de la fotocatalisis es el dióxido de titanio (TiO_2). Este compuesto presenta una alta inercia ante la fotocorrosión y su costo es bajo; sin embargo, presenta una gran limitante, ya que la longitud de onda a la cual este material es activado corresponde a la radiación ultravioleta, puesto que su banda de energía prohibida es de 3.2 eV, inhibiendo sus potenciales aplicaciones.

Gracias al entendimiento y continuo estudio de estos materiales ha sido posible el desarrollo de importantes investigaciones para la fabricación de nuevos materiales semiconductores, cuya característica principal es que pueden ser activados por la radiación comprendida en el espectro visible. Entre los materiales semiconductores están: el antes mencionado TiO_2 , el ZnO , el Fe_2O_3 , el CdS y el ZnS [18].

Dentro de esta gran gama de materiales semiconductores, aquellos que han demostrado buenas propiedades en procesos fotocatalíticos son las denominadas perovskitas, cuya fórmula general es ABO_3

1.4.1. Materiales semiconductores con estructura tipo perovskita.

Dentro de la gran familia de nuevos materiales que se han investigado y elaborado, los materiales con estructura tipo perovskita han sobresalido, debido a su elevada actividad fotocatalítica. Su fórmula general es la del tipo ABO_3 , donde A es ocupado por un metal alcalino o de tierras raras y B representa un metal de transición [19].

Estos materiales han llamado la atención por sus propiedades estructurales, que les permiten la incorporación de iones dentro de su estructura, observándose una mejora en sus propiedades fotocatalíticas. Generalmente se obtienen por el método tradicional o de estado sólido, cuya característica primordial es que se llevan a cabo a temperaturas altas, originando un gasto de energía, es por eso que se busca la implementación de métodos de síntesis alternos como son los métodos de química suave [20].

En la figura 8 se presenta la estructura típica de un material tipo perovskita, de fórmula general ABO_3 .

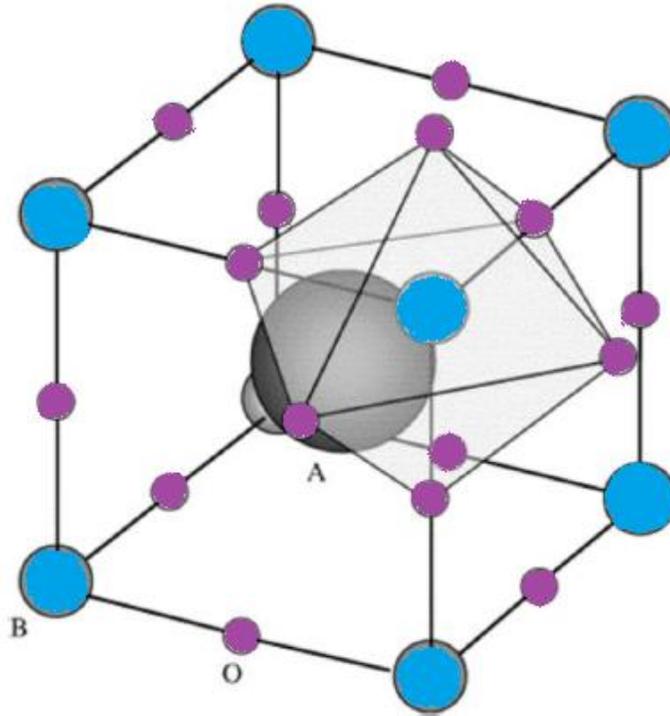


Figura 7.- Estructura de la perovskita del tipo ABO₃. ●: Metal alcalino (A); ● metal de transición (B); ● ion óxido (O₃).

Con base en eso, diversos semiconductores con estructura tipo perovskita, como la familia de los tantalatos (Ta₂O₇), titanatos (TiO₃), niobatos (Nb₂O₇) y el óxido de wolframio (WO₃), entre otros, se han probado en reacciones fotocatalíticas [21]. Dentro de estos materiales, los semiconductores basados en hierro (AFeO₃), tales como: BiFeO₃, LaFeO₃, y YFeO₃ denominados como ferratos, han atraído considerablemente la atención debido a sus bandas de energía capaces de absorber energía visible, de tal manera que son pocos los estudios enfocados en estos tipos de materiales, especialmente para el caso del LaFeO₃, por lo que las investigaciones hacia esta familia de perovskitas son de gran importancia.

1.4.1.1. Materiales con estructura del tipo FeO_3 (ferratos)

Los materiales óxidos del tipo perovskita, compuestos de Fe han atraído considerablemente la atención, debido a que presentan ferroelectricidad y ferromagnetismo, lo que les permite ser aplicados en la fabricación de nuevos dispositivos, además de sus características estructurales, magnéticas y su baja conductividad eléctrica, entre otros. Las propiedades de estos materiales están influenciadas en función del método de síntesis empleado para su obtención [22].

Con base en la bibliografía se describe una serie de métodos para la obtención de dichos materiales, tales como el método por estado sólido, hidrotermal, sol-gel y la microemulsión. Existen pocos reportes para la obtención de este tipo de materiales por el método de coeprecipitación y menos para la aplicación en la degradación, principalmente de medicamentos, haciéndolo un material importante a investigar y evaluar su desempeño en procesos fotocatalíticos.

1.5. Métodos de química suave.

Los materiales con estructura tipo perovskita, como son los ferratos (FeO_3), han sido sintetizados por métodos convencionales o comúnmente denominados como de estado sólido. Éstos se caracterizan por su tratamiento térmico a altas temperaturas. Es por esto que hoy en día nuevos métodos alternos a éste han sido desarrollados para la preparación de estos compuestos.

Dentro de estos métodos alternos se encuentran los métodos de química suave. Éstos se caracterizan por llevarse a cabo a temperaturas moderadas y donde existe un control de la reacción en todo momento. Dentro de los métodos de química suave se pueden mencionar:

hidrotermal[23], sol-gel [24], coprecipitación [25], entre otros; siendo este último uno de los métodos mas empleados debido a su simplicidad, pues se emplean períodos de reacción cortos, se obtienen materiales con alta homogeneidad y de tamaños muy pequeños, así como materiales con grandes áreas superficiales [26].

Con base en lo anterior, parte del trabajo de esta investigación es sintetizar los materiales por el método de coprecipitación, realizar la caracterización de sus diversas propiedades fisicoquímicas y, principalmente, evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación de contaminantes emergentes; así mismo, se pretende realizar un estudio de los secuestradores de especies (scavengers) durante las pruebas fotocatalíticas, para profundizar más en detalle al determinar la especie química que favorece la degradación de los contaminantes orgánicos empleados.

1.6. Uso de secuestradores de especies o “scavengers”.

Durante el proceso de degradación de cualquier contaminante orgánico es indispensable conocer el mecanismo por el cual está siendo reducido a compuestos como CO₂, agua, y compuestos con menor peso molecular. Es necesario identificar los productos intermediarios que se lleguen a estar formando para que se pueda establecer la posible ruta donde está ocurriendo el rompimiento de la molécula orgánica. Algunas de las técnicas auxiliares para estas determinaciones son: la espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), la espectrofotometría de rayos infrarrojos (IR) y la cromatografía de líquidos.(HPLC, por sus siglas en inglés).

Además de los productos intermediarios que se pueden detectar durante las pruebas fotocatalíticas, es posible la determinación de especies que favorezcan la degradación del

contaminante orgánico, por lo que investigaciones recientes han puesto particular atención a este último punto.

Los principales estudios aseveraban que el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) era el causante de la actividad fotocatalítica [27]; sin embargo, posteriores análisis han demostrado que no sólo el radical $\text{OH}\cdot$ tiene una influencia en dichos procesos, si no que radicales como el peróxido (H_2O_2), el superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) y los huecos (h^+) también están presentes en los procesos fotocatalíticos, los que permitirán establecer el mecanismo de degradación.

Las primeras investigaciones con base en el estudio de los “scavengers” permitieron conocer cuál era la especie que se generaba durante las pruebas fotocatalíticas mediante la adición de sustancias o reactivos, las que actúan de manera selectiva, identificando y aislando la especie; en particular (h^+ , $\text{O}_2\cdot^-$, H_2O_2 , y $\text{OH}\cdot$). Con base en esto, para la determinación de estas especies, en la tabla 5 se muestran las sustancias y/o reactivos empleados, de acuerdo con reportes relacionados con la determinación de especies.

Tabla 5.- Sustancias empleadas en la identificación de especies

Sustancia	Especie
Yoduro de potasio (KI)	h^+
Isopropanol, acetonitrilo como solvente	$OH\cdot$
Benzoquinona	$O_2\cdot$
Catalasa	H_2O_2

Fuente: *Palominos et al [28], Ana et al [29]*.

1.7. Antecedentes.

Debido a las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, los compuestos de hierro han sido ampliamente aplicados, ya sea en la fabricación de sensores y de atenuadores, etc. De igual manera, al formar parte de la familia de las perovskitas y a su baja energía de banda prohibida, son catalogados como potenciales fotocatalizadores que pueden ser activados por luz visible. Ahí radica la creciente investigación y el empleo de este tipo de materiales. A continuación se presenta una serie de antecedentes relacionados con el uso de los compuestos denominados ferratos, así como su aplicación en procesos fotocatalíticos, también se presentan algunos de los reportes que hay acerca del uso de los “scavengers” o secuestradores de especies en los procesos fotocatalíticos.

La síntesis por estado sólido ha sido el método comúnmente usado para la obtención de materiales altamente cristalinos, debido a que se llevan a cabo a temperaturas muy elevadas, lo que ocasiona un gran gasto de energía; por eso se han buscado nuevos métodos

de síntesis alternos a éste, como son los métodos de química suave. Algunas referencias se muestran a continuación:

En 2011, *M. Yasin Shami et al* [30] sintetizaron polvos puros de BiFeO_3 por el método de coprecipitación, empleando Bi_2O_3 y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a 400°C . La investigación se centró en evaluar las propiedades estructurales y morfológicas, la resistividad eléctrica, la ferroelectricidad y magnetización. Los polvos obtenidos no fueron evaluados en ninguna actividad fotocatalítica.

Posteriormente, en 2014, *F.A.Fabian et al*[31] sintetizaron partículas de $\text{La}(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_3$ por el método de coprecipitación, empleando $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ y MnCl_2 como precursores. Los polvos obtenidos fueron analizados para determinar sus propiedades estructurales, así como también sus propiedades magnéticas mediante mediciones de magnetización. Como en el caso anterior, ninguno de los polvos obtenidos fue evaluado en procesos fotocatalíticos. Con base en lo anterior se observa, que por el método de coprecipitación no hay reportes donde los materiales obtenidos por tal método sean aplicados en algún proceso fotocatalítico, como por ejemplo, en la degradación de compuestos orgánicos.

Como es bien sabido, el método de síntesis influye en gran medida en las propiedades finales de los materiales obtenidos; por lo tanto, se presentan en función de esta información las siguientes referencias:

En 2013, *Chunxue Hao et al* [32] sintetizaron nanopartículas de BiFeO_3 por tres métodos de síntesis: hidrotérmal, sol-gel y sales fundidas, obteniéndose partículas en nanómetros, submicrómetros y micrómetros. Los polvos obtenidos fueron aplicados en la degradación

de la rodamina B, empleando una lámpara de Xenon de 300 Watts. Los polvos que mejores resultados obtuvieron fueron los sintetizados por sol-gel, ya que lograron obtener partículas de un tamaño aproximado de 200 nm, al degradar un 60% del colorante. La propiedad a la que se le atribuyó esta actividad fue al tamaño de partícula, ya que en tamaños menores se incrementa la superficie de sitios activos, disminuyendo la distancia de los portadores de llegar a la superficie de los sitios activos.

En 2012, S. *Thirumalairajan et al* [33] sintetizaron microesferas de LaFeO_3 por el método de hidrotermal, asistido con ácido cítrico. Su evaluación se llevó a cabo en la degradación de la rodamina B, empleando una lámpara de luz visible de 150 watts. El tratamiento térmico fue calcinar las muestras a 800°C , variando el periodo de tiempo 6, 12, 18 y 24hr. Los resultados indicaron que la muestra que obtuvo el mejor porcentaje de degradación fue la calcinada por un lapso de 12 horas, logrando un 90% de degradación.

Por otro lado, uno de los aspectos principales en los que se está enfocando esta investigación es en identificar las especies participantes en las reacciones fotocatalíticas, las que se pueden monitorear o identificar mediante el empleo de secuestradores de carga “scavenger”. En función de este tipo de estudios, existen pocos reportes que abordan este tema, por lo que es un área de oportunidad para seguir investigando. Enseguida se mencionan algunas de las investigaciones más relevantes, en función de este tipo de estudios. Las primeras investigaciones fueron llevadas a cabo por:

Barreto et al [34], en 1994. Su estudio se centró en buscar un método para determinar la presencia del radical $\text{OH}\cdot$ *in vitro*, en reacciones de carácter biológico, por lo que propusieron el ácido tereftálico. Gracias a estas aportaciones permitieron que *Ishibashi et al*

[35] emplearan el ácido tereftálico así como la curamina, como secuestradores del radical $\text{OH}\cdot$, en reacciones fotocatalíticas.

Otro grupo de investigadores centró sus estudios en el análisis de las posibles especies participantes en las reacciones fotocatalíticas para la degradación de fármacos. En 2007 *R. Palominos et al* [36] emplearon TiO_2 para evaluar su actividad en la degradación del antibiótico fluoquinona variando el pH de la solución; además, para identificar las posibles especies que estén interviniendo, añadieron isopropanol, benzoquinona, aniones yoduro y acetonitrilo, los cuales reaccionan con h^+ , O_2^- , $\text{OH}\cdot$. Concluyeron que la oxidación de la fluoquinona depende de la solución, obteniéndose un 80% de degradación a un pH 6. De igual manera, el análisis reveló que los huecos (h^+) tienen una influencia mayor en la oxidación de dicho antibiótico y que una posible descarboxilación de la flumequinona puede ser el primer paso en la oxidación de la molécula.

De igual manera, *Palominos et al* [37], en 2009 estudiaron la degradación del antibiótico tetraciclina, así como las especies que pudieran intervenir durante la reacción, para esto se prepararon suspensiones acuosas conteniendo TiO_2 y ZnO bajo luz solar simulada. Cada solución se preparó a pH distintos. Se empleó una lámpara de Xenon de 250 W y se añadió benzoquinona, isopropanol y aniones yoduro para conocer la principal especie involucrada. De acuerdo con sus resultados para el caso del TiO_2 , la oxidación de molécula está influenciada por la participación directa de los huecos (h^+), con una contribución del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$); mientras que, en el caso del ZnO , la oxidación se deriva principalmente del radical hidroxilo.

En 2011 *Xander Van Doorslaer et al*[38] emplearon el TiO₂-P25 en la degradación del moxifloxacin. Primeramente, las cinéticas de degradación fueron investigadas variando las condiciones operacionales durante la reacción, tales como la concentración inicial del fármaco, la concentración del catalizador, etc. Posteriormente, para llevar a cabo la determinación de las especies se añadieron a la reacción dos “scavengers” como son: el isopropanol y el yoduro de potasio (KI), a concentraciones diferentes. Con base en sus resultados, concluyeron que los huecos son las especies dominantes, contribuyendo con un 63% en la degradación del moxifloxacin, mientras que los radicales hidroxilo lo hacen con un 24%.

Otra investigación fue la llevada a cabo por *Li et al* en 2009[39]. Sintetizaron bromuro de plata (AgBr) sobre un sustrato magnético, evaluando su actividad en la degradación del colorante naranja ácido 7. Para el estudio de las especies como los huecos (h⁺), el radical hidroxilo (OH[•]), el radical peróxido (H₂O₂) y superóxido (O₂⁻), añadieron KI, isopropanol, catalasa y azida, respectivamente. Concluyeron que los huecos fueron las especies que mayormente participaron en la reacción de degradación del colorante, empleando el AgBr como fotocatalizador.

1.8. Hipótesis.

La determinación de las principales especies involucradas en las pruebas fotocatalíticas serán monitoreadas por el uso de secuestradores de especies, lo que permitirá conocer el mecanismo de degradación de los contaminantes orgánicos. Además el uso de materiales semiconductores con estructura tipo perovskita de fórmula MFeO₃ (M=La, Bi) empleados

como fotocatalizadores, demostraran ser buenos candidatos para la remoción de contaminantes emergentes en medio acuoso para la limpieza del agua vía fotocatalisis.

1.9. Objetivo general.

Preparar BiFeO_3 y LaFeO_3 por los métodos de estado sólido y coprecipitación, para caracterizar sus propiedades fisicoquímicas y evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación de diversos contaminantes emergentes: dos medicamentos, tetraciclina y ciprofloxacina (TC y CP), y dos colorantes: azul de metileno e índigo carmín (AM e IC). Además, se identificarán las principales especies involucradas en el proceso fotocatalítico de degradación, mediante el empleo de secuestradores de carga “scavengers”.

2.0. Actividades específicas.

1.- Sintetizar BiFeO_3 y LaFeO_3 por los métodos: estado sólido y coprecipitación. Además de caracterizar de sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia UV visible (E_g) y análisis de área superficial (BET).

2.- Evaluar la actividad fotocatalítica del BiFeO_3 y LaFeO_3 en la degradación de los medicamentos (ciprofloxacina, tetraciclina) y los colorantes (azul de metileno e índigo carmín), mediante el seguimiento a las pruebas fotocatalíticas de degradación de los contaminantes orgánicos, empleando la técnica por espectroscopía de Uv-vis. Así como determinar el grado de mineralización de los contaminantes orgánicos mediante el análisis

de carbón orgánico total (COT) y la estabilidad de los materiales mediante ciclos sucesivos de radiación

3.- Determinar la participación de especies altamente reactivas ($\cdot\text{OH}$, O_2^- y h^+) durante las pruebas fotocatalíticas de degradación de contaminantes orgánicos en un medio acuoso.

4.- Analizar los resultados logrados durante el desarrollo del presente proyecto de investigación y publicar 2 artículos científicos en revistas internacionales indexadas, así como la asistencia a congresos nacionales y/o internacionales para exponer los resultados del proyecto desarrollado.

CAPITULO 2. EXPERIMENTACIÓN.

El método de síntesis utilizado para esta investigación se encuentra dentro de la clasificación de química suave. Este tipo de método se caracteriza por llevarse a cabo bajo condiciones moderadas de temperatura y se tiene control en todo momento de la reacción; por otro lado, se empleó con propósitos comparativos para esta investigación el método tradicional o de estado sólido, cuya característica principal son sus tratamientos térmicos a temperaturas elevadas.

2.1. Síntesis del ferrato de bismuto (BiFeO_3).

2.1.1. Método cerámico o de estado sólido.

Para la síntesis del BiFeO_3 por estado sólido se pesaron las cantidades estequiométricas correspondientes de Bi_2O_3 (Sigma Aldrich, 99% de pureza) y Fe_2O_3 , (Sigma Aldrich, 99% de pureza) siendo éstas 0.74 gr. y 0.25 gr., respectivamente. Ambos óxidos fueron

homogeneizados en un mortero de ágata aproximadamente durante 15 minutos, añadiendo al mismo tiempo acetona, para lograr una homogeneización más efectiva.

Se utilizó un crisol de platino para llevar a cabo la calcinación, a una temperatura de 800°C durante una hora, a una velocidad de calentamiento de 5°C.m⁻¹. En la figura 9 se describe el procedimiento seguido en la síntesis del BiFeO₃ por estado sólido.



Figura 9.- Síntesis de BiFeO₃ por estado sólido.

2.1.2. Método de coprecipitación.

Para la síntesis del BiFeO₃ se pesaron las cantidades estequiométricas siguientes: 1.29 gr. de nitrato de hierro nonahidratado Fe (NO₃)₃ • 9H₂O (Sigma Aldrich 99% de pureza) y 1.55 gr. de nitrato de bismuto pentahidratado Bi (NO₃)₃ • 5H₂O. (Sigma Aldrich 99% de pureza) Ambas sales fueron disueltas en 70 ml de agua destilada bajo agitación constante. Posteriormente, se añadió ácido nítrico (HNO₃) hasta observarse una solución incolora o transparente.

Por otra parte, se preparó una solución 2M de NaOH disolviendo la cantidad 8 gr. del reactivo antes mencionado en 80 ml de agua destilada. Esta solución se usó como agente

precipitante en la solución inicial, añadiéndose de manera paulatina hasta ajustar el pH a un valor de 12, que se mantuvo a 30°C, con agitación constante durante 30 minutos.

Una vez pasado el tiempo señalado, se incrementó la temperatura a 80°C, en un lapso de 45 minutos, para transformar los hidróxidos en ferritas.

Finalmente, se le realizaron lavados a la solución de BiFeO_3 , hasta alcanzar un pH neutro y los precipitados fueron recuperados posteriormente, mediante un proceso de secado en un horno eléctrico, a 100°C y homogeneizados en un mortero de ágata. Los polvos obtenidos fueron calcinados en un crisol de porcelana, a una temperatura de 500°C durante 3 horas, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. En la figura 10 se observa de manera visual el procedimiento llevado a cabo para la síntesis del BiFeO_3

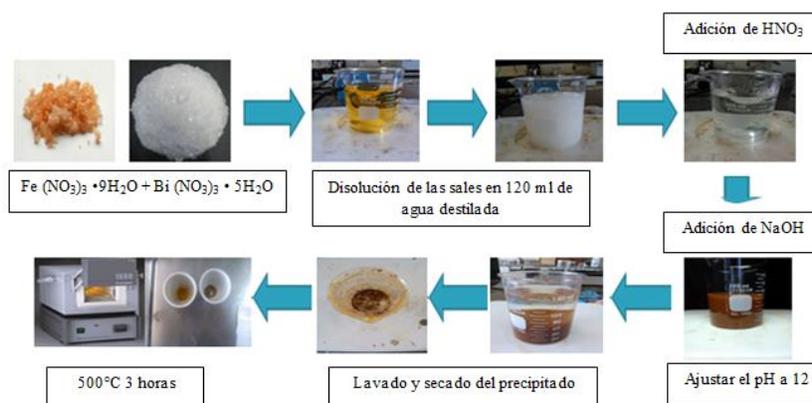


Figura 10.- Metodología realizada en la síntesis de BiFeO_3 por coprecipitación.

2.2. Síntesis del ferrato de lantano (LaFeO_3).

2.2.1. Método cerámico o de estado sólido.

En el caso del LaFeO_3 por estado sólido, se pesaron las cantidades estequiométricas correspondientes al La_2O_3 (Sigma Aldrich, 99% pureza) y del Fe_2O_3 (Sigma Aldrich 99%), siendo éstas 0.67 gr. y 0.32 gr., respectivamente. Ambos óxidos se mezclaron y homogeneizaron en un mortero de ágata, aproximadamente en 15 minutos, añadiendo al mismo tiempo acetona para lograr una homogeneización más efectiva.

Se utilizó un crisol de platino para llevar a cabo la calcinación a niveles de temperaturas superiores a 1000°C , durante 24 horas, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En la figura 11, se muestran las etapas del proceso llevado a cabo para la síntesis del LaFeO_3 por estado sólido.



Figura 11.- Síntesis del LaFeO_3 por estado sólido.

2.2.2. Método de coprecipitación.

Para el caso de la perovskita LaFeO_3 , sintetizada por el método de coprecipitación, se pesaron las cantidades estequiométricas siguientes: 1.78 gr. de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma Aldrich,

99% de pureza) y 1.66 gr. de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma Aldrich, 99% de pureza). El procedimiento se inició con la disolución de ambas sales en 20 ml de agua destilada, con agitación constante; posteriormente, una solución 2M de hidróxido de sodio (NaOH) se añadió lentamente, hasta un pH de 13, cuya función fue la de actuar como un agente precipitante.

Una vez alcanzado el pH deseado de la solución de LaFeO_3 , los precipitados fueron recolectados y lavados varias ocasiones por centrifugación, hasta lograr un pH neutro, para la completa remoción del nitrato de sodio (NaNO_3).

Finalmente, los precipitados se pusieron a secar en una parrilla eléctrica a 100°C y posteriormente calcinados a una temperatura de 800°C en un periodo de 24 horas, en un crisol de porcelana. En la figura 12 se presenta el procedimiento llevado a cabo durante la síntesis del LaFeO_3

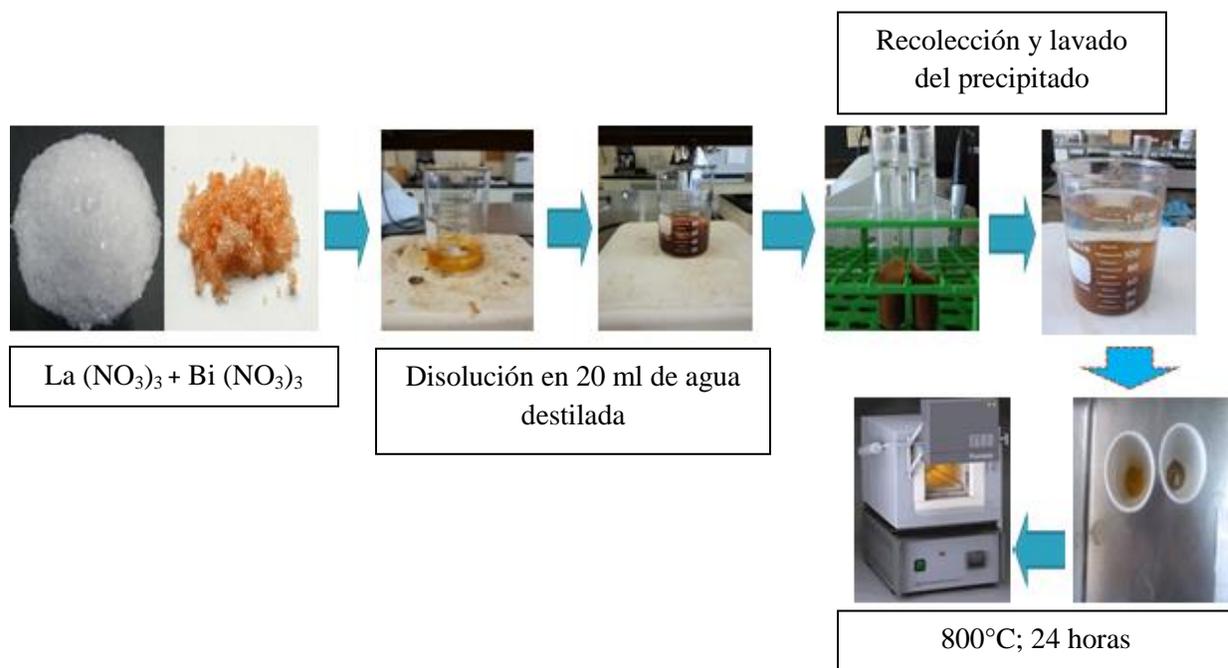


Figura 12.- Síntesis del LaFeO_3 por coprecipitación.

2.3. Caracterización del ferrato de bismuto (BiFeO_3) y ferrato de lantano (LaFeO_3).

2.3.1. Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.

La técnica de difracción de rayos-X es de suma importancia para la caracterización estructural de materiales cristalinos, tales como los metales, los cerámicos, los polímeros, etc. Una de las características del patrón de difracción de rayos-X es proporcionar las características del sistema cristalino, así como también conocer la estructura interna del cristal o la fase que está presente en la muestra mediante la intensidad de los rayos difractados, comprobando si se logró obtener el material seleccionado.

Básicamente, esta técnica consiste en la incidencia de un haz de rayos-X sobre el cristal, ocasionando que los átomos que conforman al cristal dispersen a la onda incidente produciéndose, de tal forma, el fenómeno de difracción [40].

Para esta investigación, los polvos se analizaron por difracción de rayos-X en polvos, empleando un difractómetro BRUCKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación de $\text{Cu } k_{\alpha}$ ($\lambda_{\text{RX}} = 1.5418 \text{ \AA}$) con un tamaño de paso de 0.05° , un tiempo de 0.5 segundos por cada paso y mediciones en intervalos 2θ de 10 a 70° (ver figura 13). La muestra en polvos fue colocada en un portamuestras de acrílico, para su análisis. Durante el período de análisis, la muestra se hace girar en dirección al haz de rayos X incidente, para tener una mayor homogeneidad durante la recolección de los datos.

De igual manera, mediante la difracción de rayos X es posible llevar a cabo análisis semi cuantitativo de fases empleando el método de Rietveld, llevar a cabo estudios de transformación de fases (desde temperatura ambiente hasta 1300°C), entre otros [41].



Figura 13.- Difractómetro de Rayos-X.

Otra de las ventajas que ofrece esta técnica es la posible cuantificación indirecta del tamaño del cristalito, mediante la ecuación de Debye-Scherrer, en la que se debe considerar que el ensanchamiento del pico de difracción se origina por el tamaño del cristal de la muestra [42]. A continuación se presenta la ecuación de Scherrer, para el cálculo del tamaño del cristalito:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dónde:

L = es el tamaño de cristalito en nanómetros.

k = constante de Scherrer, usualmente se emplea el valor de 0.89.

λ = longitud de onda en nanómetros.

β = ancho de pico sobre la escala 2θ en su altura media, radianes.

θ = ángulo de Bragg en grados.

2.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Mediante esta técnica es posible conocer las propiedades morfológicas de los materiales sintetizados; es decir, analizar los materiales respecto a su morfología y, además, determinar de manera indirecta el tamaño de partícula que presenten.

El microscopio electrónico de barrido, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un material u objeto. Este equipo puede estar formado por varios detectores como son: un detector de electrones secundarios, para obtener imágenes de alta resolución; un detector de electrones retrodispersados, que permite la obtención de imágenes de composición topográfica de la superficie y un detector de energía dispersiva, cuya función es coleccionar los rayos-X generados en la muestra y realizar una identificación de los elementos presentes en la misma [43]. Algunas otras aplicaciones de esta técnica son: determinación de espesores de recubrimiento, determinación del tamaño de partícula, análisis elemental por EDS (identificando elementos desde el carbono hasta el einstenio), obtener un análisis de fases por electrones retrodispersados, realizar un mapeo elemental y en línea por EDS, entre otros.

Para esta investigación se utilizó un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, JEOL JSM-6490LV, equipado con una sonda de microanálisis de EDS (Espectroscopía por

Dispersión de Energía) (ver figura 14). La preparación de la muestra se llevó a cabo primeramente, depositando los polvos en una cinta de carbón, los cuales fueron posteriormente recubiertos mediante una aleación de oro-paladio con una recubridora DENTON VACUUM modelo Desk IV aproximadamente durante dos minutos (para evitar que durante el análisis el haz incidente no se reflejara y se puedan obtener micrografías claras). Posteriormente se colocan en el microscopio y se hace un mapeo de las zonas a diferentes magnificaciones para observar su morfología.



Figura 14.- Microscopio electrónico de barrido (MEB) de bajo vacío equipado con una sonda de microanálisis EDS.

2.3.3. Análisis de área superficial por la técnica Branauer Emmett Teller (método BET).

El área superficial es un parámetro muy importante en la síntesis de óxidos semiconductores empleados como fotocatalizadores, ya que compuestos con elevadas áreas superficiales favorecen el área de contacto de las partículas que se añaden a la superficie

del material, obteniendo una mejora en su desempeño; por ejemplo, en procesos fotocatalíticos.

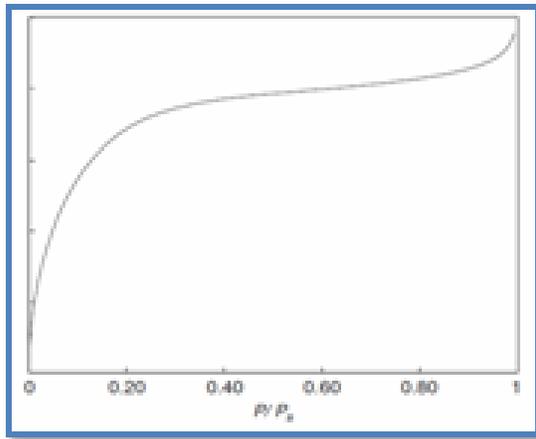
El proceso principal en el que se fundamenta esta técnica es la fisisorción o adsorción física. Este fenómeno se basa en que las moléculas gaseosas se adhieren a la superficie a presiones menores, en comparación con la presión de vapor. La forma de analizar o interpretar este fenómeno es mediante una isoterma de adsorción.

En esta isoterma de adsorción se representa la medición de la cantidad adsorbida contra la presión adsortiva, a temperatura constante. Usualmente, la presión está expresada como una proporción de la presión adsortiva, P , a la presión de vapor saturada en el líquido P_s . Los isotermas de adsorción están clasificados del tipo I hasta el tipo VI, de acuerdo con la clasificación desarrollada por de Boer, codificada por Brunauer y complementada por Gregg y Sing (ver figura 15). En la tabla 6 se presenta la descripción de cada uno de los diferentes tipos de isotermas del I-VI.

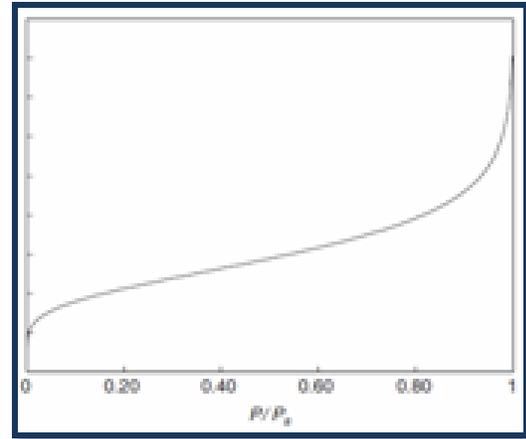
Tabla 6.- Clasificación de las isotermas de adsorción.

Tipo de isoterma	Descripción
I	Materiales extremadamente porosos (microporosos)
II	Materiales posiblemente macroporosos con una energía de adsorción alta
III	Materiales posiblemente porosos con una energía de adsorción baja
IV	Materiales mesoporosos con alta energía de adsorción
V	Materiales mesoporosos con baja energía de adsorción
VI	Si la temperatura está por encima del triple punto de adsorción es favorable la formación de una capa sólida

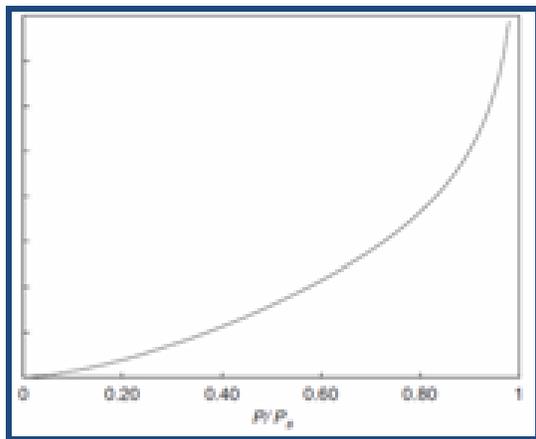
Fuente: Brunauer et al[44].



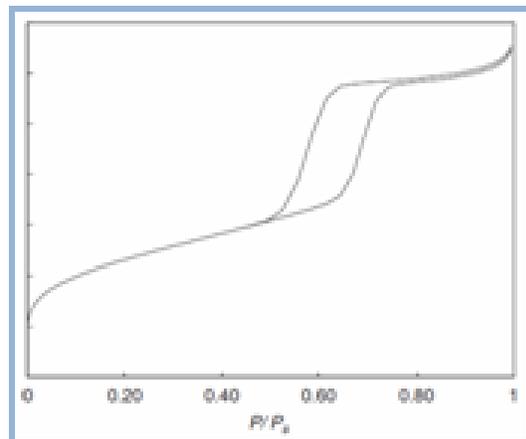
Isoterma del tipo I



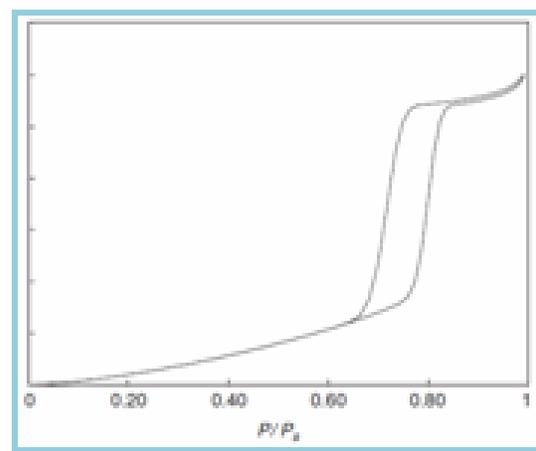
Isoterma del tipo II



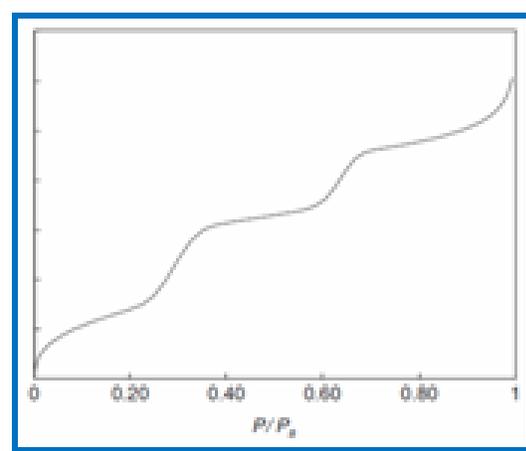
Isoterma del tipo III



Isoterma del tipo IV



Isoterma del tipo V



Isoterma del tipo VI

Figura 15.- Diferentes isothermas de adsorción.

Para esta investigación se empleó un equipo analizador de área superficial JAPAN BELSORP II (ver figura 16), que tiene la resolución para medir áreas por debajo de $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaños de distribución de poros de 0.35-200 nm de diámetro, brindándole una mayor precisión de análisis en comparación con otros equipos. Otra característica se basa en utilizar un método novedoso de medición, sin necesidad de llevar el control del nivel de nitrógeno líquido. De igual manera, en este equipo se pueden analizar hasta 3 muestras independientes.

Para el análisis de las muestras, éstas se pusieron a desgasificar durante 12 horas, a una temperatura de 300°C . Después de este paso, las muestras se colocaron en la estación de análisis para llevar a cabo la medición del área superficial.

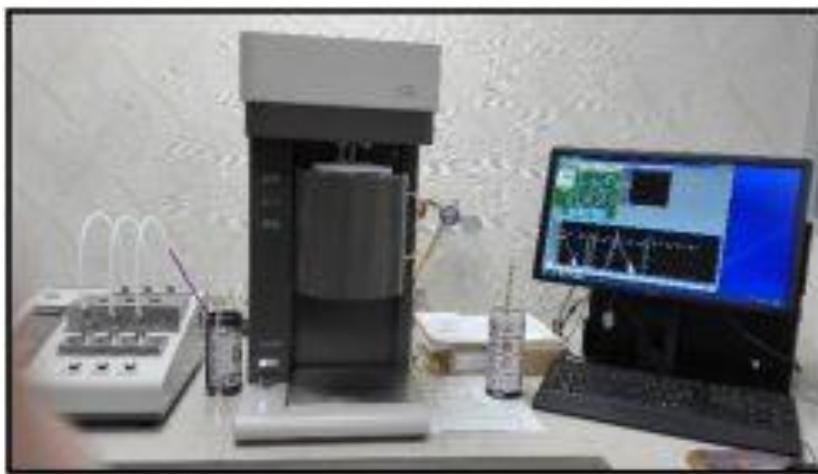


Figura 16.- Analizador de área superficial, BELLSORP II.

2.3.4. Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g), por Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD).

Esta técnica se basa en el fenómeno de reflectancia; es decir, la radiación reflejada por la muestra, que puede ocurrir de dos maneras: especular o difusa. Hablando específicamente de la reflectancia difusa, ésta tiene lugar en todas las direcciones de la superficie a consecuencia de los fenómenos de absorción y dispersión, la característica principal se basa en la que los materiales de la superficie reflectante presentan un alto grado de absorción respecto a la longitud de onda incidente y la radiación es grande en relación con la longitud de onda [45]. Generalmente la reflectancia difusa suele explicarse mediante la teoría de Kubelka-Munk [46].

El espectrofotómetro empleado fue el modelo Agilent Technologies Cary 5000 Series UV-vis-NIR (ver figura 17) extendiendo su posibilidad de medición hasta 3300 nm, haciéndolo una poderosa herramienta de análisis para la investigación de materiales. El equipo cuenta con una esfera de integración, que se utiliza para medir la reflectancia y transmitancia de las muestras; así mismo, este equipo es capaz de medir la transmitancia del vidrio y la membrana. Además, la esfera de integración puede analizar el Chrominance, la diferencia de color y blancura.



Figura 17.- Espectrofotómetro de UV-Visible-NIR.

Para llevar a cabo este análisis, las muestras se colocaron en unas celdas de cuarzo, para su medición (las celdas cuentan con un sello hermético para evitar que se pierda muestra durante el análisis y pueda interferir en los resultados). Para el análisis se seleccionó una longitud de onda en un intervalo de 200-700 nm. Posteriormente, una vez identificados los espectros de absorbancia, se procedió a determinar la longitud de onda de mayor absorción, partiendo de la gráfica de A vs λ .

Para conocer el valor de la longitud de onda se trazó una pendiente en el punto de máxima absorción, la que se extrapolo hasta el eje de las abscisas (x). Una vez realizado lo anterior para obtener el valor de banda de energía prohibida (E_g), se sustituyeron los resultados obtenidos en la siguiente ecuación [47]:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda}$$

Dónde:

λ =Longitud de onda de la luz excitada.

E_g = Energía de banda prohibida.

2.3.5. Distribución del tamaño de partícula.

Mediante esta técnica fue posible estimar la distribución del tamaño de partículas de diversas muestras, principalmente sólidas; además, se pudo obtener el tamaño de partícula promedio. Para llevar a cabo este análisis se utilizó un equipo cuyo modelo es NANO-Flex In-situ particle size analyzer (ver figura 18). Este equipo tiene la particularidad de realizar mediciones de partículas a través de una amplia gama de concentraciones, con la mínima cantidad de volumen necesario de la muestra. Otra característica que presenta es la compatibilidad de utilizar cualquier solvente y las mediciones de partículas oscilan dentro de intervalos de 0.8-6500 nanómetros.

El análisis de las muestras se llevó a cabo realizando una suspensión de los polvos o muestras a analizar, utilizando agua destilada para lograr una suspensión más homogénea de las partículas y obtener una medición adecuada del análisis. El analizador con el que se llevó a cabo el análisis emite una señal óptica que se presentaba en la pantalla de la laptop indicando una “campana” de distribución. De igual manera, es posible determinar el potencial Z empleando en conjunto el equipo Stabino.



Figura 18.- Analizador del tamaño de distribución de partícula NANO-flex.

2.4. Actividad fotocatalítica.

El tipo de reactor empleado en las pruebas fotocatalíticas fue un reactor tipo Batch. Este tipo de reactores se caracteriza por permitir la suspensión del material, pudiendo aprovechar en su totalidad sus propiedades (morfológicas, estructurales y superficiales). A continuación, en la figura 19 siguiente, se muestran las partes de las que consta el reactor empleado para las pruebas fotocatalíticas.

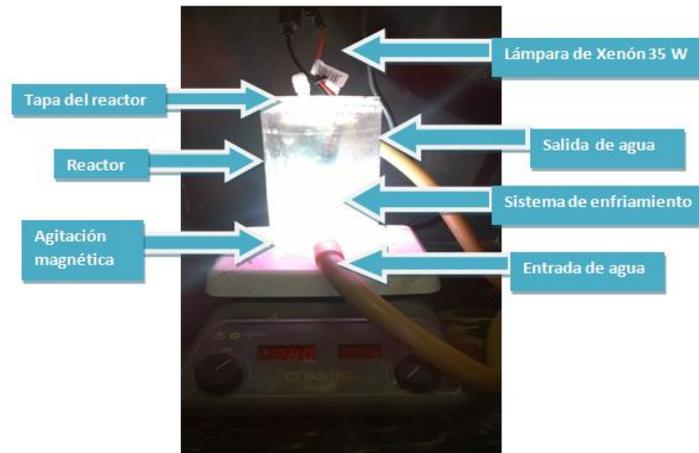


Figura 19.- Reactor empleado en el proceso fotocatalítico.

2.4.1. Pruebas fotocatalíticas.

Para llevar a cabo las pruebas fotocatalíticas y evaluar el desempeño de los materiales sintetizados en la degradación de los contaminantes orgánicos, se utilizaron como modelos de contaminantes dos colorantes: índigo carmín (IC) (Sigma Aldrich, contenido del colorante 85%) y azul de metileno (AM) (Sigma Aldrich, contenido del colorante >82%) y dos medicamentos: tetraciclina (TC) (Sigma Aldrich, $\geq 98.0\%$) y ciprofloxacina (CP) (Sigma Aldrich, $\geq 98.0\%$).

El proceso fotocatalítico se describe a continuación:

- Antes de realizar las pruebas fotocatalíticas e iniciar el proceso de degradación de los contaminantes, se realizaron curvas de calibración de cada uno de los colorantes y medicamentos en el espectrofotómetro UV-vis, esto con el objetivo de identificar a qué longitud de onda se presenta la banda de máxima absorción de cada contaminante, para ir monitoreando su disminución durante el proceso fotocatalítico. Para los colorantes AM e IC, la longitud de onda a monitorear es 665 nm y 610 nm respectivamente; mientras que para la CP y TC, sus longitudes de onda son: 270 nm y 365 nm, respectivamente.

- Primeramente se preparó la solución del colorante y/o medicamento, de acuerdo con la concentración seleccionada; azul de metileno (10 ppm), índigo carmín (20 ppm), ciprofloxacina (10 ppm) y tetraciclina (20 ppm), utilizando un matraz de aforación de 200 ml, en una relación 1:1; esto es, 200 ml de la solución con 200 mg del fotocatalizador.

- Se pesó la cantidad de 200 mg del material, que se transfirió al reactor tipo Batch y posteriormente se añadió la solución previamente preparada.
- Se montó el reactor dentro de la caja diseñada para las pruebas fotocatalíticas y se dejó en oscuridad durante 1 hora, para lograr el equilibrio adsorción-desorción. Transcurrido ese tiempo, se tomó una primera muestra, se encendió la lámpara y se comenzó la toma de alícuotas cada media hora, durante 4 horas.
- Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas a 2500 rpm, aproximadamente, durante 10 minutos, para separar la fase líquida del material y así llevar a cabo su análisis.
- Finalmente, las muestras se analizaron en el espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35) siendo las longitudes de onda seleccionada para los colorantes, de 200 a 700 nm y para los medicamentos, de 200-500 nm.

2.4.2. Análisis del contenido de carbón orgánico total (TOC), por sus siglas en inglés.

Para cuantificar de manera indirecta la cantidad del contenido orgánico, especialmente carbono, que se encuentra presente en las muestras, se empleó la técnica del TOC, que se usa ampliamente durante la evaluación de la calidad del agua.

Este análisis se realizó con el objetivo de determinar el grado de mineralización de los diferentes contaminantes orgánicos utilizados durante las pruebas fotocatalíticas. Se utilizó para este estudio un equipo marca Shimadzu modelo 5000A (ver figura 20), con el que se

cuantificó la cantidad de dióxido de carbono que se produjo durante la oxidación de la molécula orgánica de los colorantes y los medicamentos.

Para este análisis se varió el periodo de tiempo de la reacción y se tomaron alícuotas de alrededor de 20 ml, en un tiempo de 0, 4 y 24 horas. Las condiciones de operación del equipo fueron: un flujo de entrada de aire de 150 mL/min; una presión interna de 200 kPa y un volumen de muestra de aproximadamente 20 ml. Se encendió el equipo y se abrió la válvula de aire comprimido. Se observó que la presión estuviera en el valor requerido. Antes de analizar cualquiera de las muestras, se hicieron lavados con agua desionizada y una solución de ácido nítrico (HNO_3) y ácido fosfórico (HPO_4), para obtener una concentración de carbono <1ppm.



Figura 20.- Analizador de carbono orgánico total.

2.4.3. Determinación de especies participantes en la oxidación de las moléculas orgánicas.

Es bien sabido que durante las pruebas fotocatalíticas salen cuestiones básicas tales como: qué es lo que pudiera estar originando la buena actividad fotocatalítica o qué productos secundarios se están formando conforme va transcurriendo la reacción de degradación y qué es lo que le está ocurriendo a la estructura de la molécula orgánica.

Recientemente se han llevado a cabo estudios que evidencian, mediante equipos como la cromatografía de gases y la cromatografía de líquidos de alto rendimiento, el mecanismo de reacción por el que se determinan los productos secundarios generados durante las reacciones fotocatalíticas. Sin embargo, son pocos los estudios donde se profundiza en detalle qué especie está siendo generada y cómo actúa ésta dentro de la reacción de fotocátalisis.

De los pocos reportes que abordan este tema, se ha encontrado que los responsables o las principales especies que se forman durante la reacción fotocatalítica son: los huecos (h^+), el radical hidroxilo ($OH\bullet$), el radical peróxido (H_2O_2) y el radical superóxido (O_2^-). De dichos resultados surge la cuestión de cómo poder aislar o de alguna manera atrapar estas especies; por lo que, con base en más investigaciones, se han utilizado o propuesto varias sustancias nombradas como “secuestradores” de especies. Estas sustancias conocidas como secuestradores de especies son: el yoduro de potasio (IK), encargado de secuestrar o aislar los huecos; el isopropanol, para el radical hidroxilo; la benzoquinona, para atrapar al radical superóxido y la catalasa, encargada de secuestrar el radical peróxido. Ahí radica la importancia de esta investigación, en identificar de cada colorante y medicamento

analizado, qué especie está influyendo significativamente durante el proceso fotocatalítico, sin dejar a un lado la posible ruta o mecanismo de degradación por el que cada especie pudiera estar “atacando” a la estructura de la molécula orgánica del contaminante.

Para este propósito se investigaron las cantidades necesarias de cada reactivo, tomando en cuenta el peso molecular de cada sustancia, colorante y medicamento, así como la molaridad de cada uno. En el caso de la benzoquinona y la catalasa, se emplearon las mismas cantidades, sólo que en el caso de la benzoquinona se utilizó una solución donde se disolvió 0.01 gr del reactivo en 100 ml de agua destilada y para la catalasa, al ser un material sintético, sólo se pesó la cantidad señalada. En la tabla 7 se muestran los pesos requeridos de cada sustancia, en gramos.

Tabla 7.- Cantidad requerida de cada sustancia en gr. empleados en la degradación de los contaminantes emergentes.

Sustancia	Especie	Azul de metileno	Índigo carmín	Tetraciclina	Ciprofloxacina
KI	Huecos (h^+)	0.1557 g	0.2141 g	0.16 g	0.1 g
Isopropanol	Radical hidroxilo ($OH\bullet$)	0.5637g	0.77651 g	0.56 g	0.46 g
Benzoquinona	(O_2^-)	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Catalasa	(H_2O_2)	0.06 g	0.06 g	0.06 g	0.06 g

El procedimiento para estos análisis fue igual al realizado en las pruebas fotocatalíticas. Se pesaron las cantidades de los reactivos antes mencionados. Posteriormente se añadieron a la solución del colorante o medicamento. Se dejaron 1 hora en obscuridad para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción. Pasado este tiempo se encendió la lámpara y se tomaron las alícuotas cada media hora durante 4 horas. Se centrifugaron y finalmente se analizaron en el espectrofotómetro Uv-vis bajo las mismas condiciones señaladas en las pruebas fotocatalíticas.

2.4.4. Estabilidad de los materiales.

Otra propiedad que se evaluó durante las pruebas fotocatalíticas fue la estabilidad de los materiales mediante ciclos sucesivos de radiación. Esto con el objetivo de descartar si los materiales presentan el fenómeno de fotocorrosión. Este fenómeno se caracteriza por provocar cambios en la composición química de los materiales, viéndose afectadas significativamente sus propiedades. Un ejemplo es observable en la fotocatalisis, ya que si un material presenta fotocorrosión disminuirá su efectividad en la degradación de contaminantes y parte de éstos quedarán adheridos a la superficie del material.

Para este análisis, los fotocatalizadores fueron expuestos bajo 4 ciclos sucesivos para descartar este fenómeno. Se eligieron los materiales que mayor actividad fotocatalítica presentaron en la degradación de los colorantes y medicamentos empleados en este trabajo.

CAPITULO 3. RESULTADOS.

3.1. Síntesis de BiFeO₃ por el método de estado sólido y coprecipitación

Se logró obtener la fase del BiFeO₃ por estado sólido y coprecipitación, con la finalidad de observar si el método de síntesis provocó cambios en la estructura, o morfología y, por supuesto, si influyó en la actividad fotocatalítica de cada material. Por el método de coprecipitación, el polvo se obtuvo a una temperatura de 500°C, en un lapso de 3 horas, observándose un color marrón; mientras que para el caso del estado sólido, el material se obtuvo a 800°C, durante 2 horas, empleando un crisol de platino. El color observado fue de tonalidad negra.

3.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.

Se logró obtener la fase buscada del compuesto BiFeO₃ sintetizado por el método de coprecipitación y estado sólido. En la figura 21 se muestra el patrón de difracción correspondiente al material buscado sintetizado por ambos métodos. Dichos compuestos cristalizan en su estructura cristalina romboédrica, la cual concuerda con lo reportado en la bibliografía [48].

Las reflexiones coinciden, para ambos métodos de síntesis, con las de la tarjeta de referencia JCPDS 01-071-2494, indicando sólo una fase de cristalización sin la presencia de mezcla de fases. Se puede observar que el material sintetizado por estado sólido posee una mejor cristalinidad, en comparación con el de coprecipitación, siendo apreciable en el pico más intenso localizado aproximadamente en el ángulo $2\theta = 32^\circ$. Siendo esta propiedad

característica del método de estado sólido, por las altas temperaturas empleados para la obtención de los compuestos.

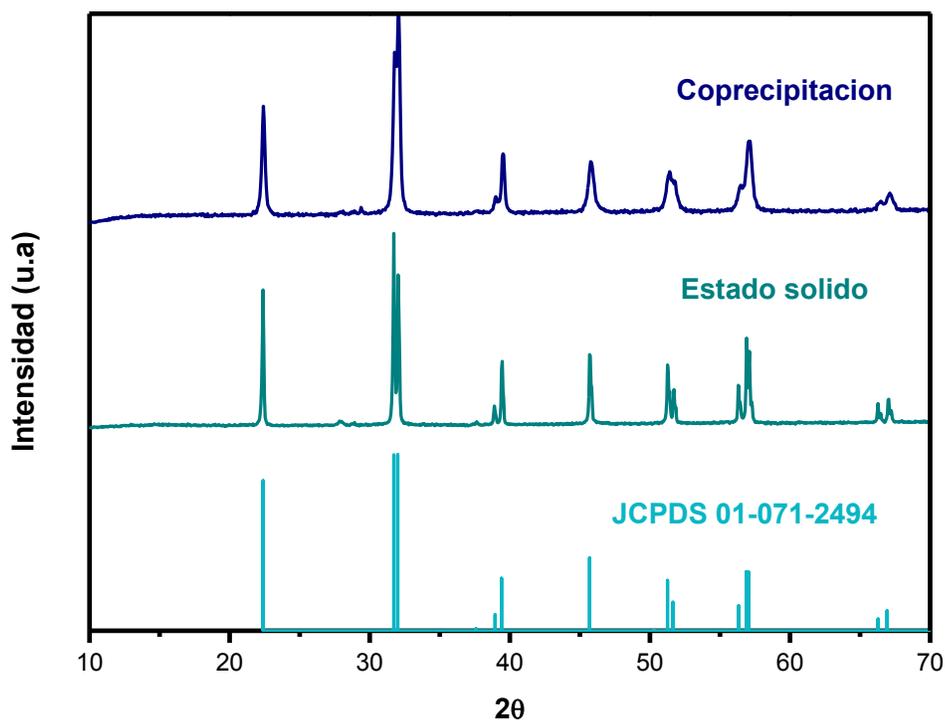


Figura 21.- Difractograma de la fase obtenida de BiFeO₃ por coprecipitación y estado sólido.

Dentro de algunas propiedades que se asocian con la actividad fotocatalítica se encuentra la cristalinidad del material. Es por esto que se llevó a cabo la determinación del tamaño de cristalito, así como la distorsión de la red. Ésta última se refiere a la medición de la distribución de las constantes de distorsión originadas de las imperfecciones del cristal. Estos son dos parámetros que están asociados con la cristalinidad del material.

De los patrones de difracción de cada material sintetizado, se obtuvo el valor del ángulo β del ancho de la reflexión más intensa a la mitad, necesario para emplear la ecuación de

Scherrer en la determinación del tamaño de cristalito. Dentro del difractograma se seleccionó el pico más intenso y se hizo una ampliación para trazar y seleccionar el área de la base del pico, lo que permitió determinar el valor del ángulo β , el valor de 2θ y el ancho del centro del pico más intenso.

Posteriormente se sustituyó el valor en la ecuación de Scherrer como a continuación se muestra:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$$L = \frac{(0.89)(0.15406 \text{ nm})}{0.002112(\cos 16.05^\circ)}$$

$$L = \mathbf{68 \text{ nm.}}[\text{Método de coprecipitación}]$$

$$L = \frac{(0.89)(0.15406 \text{ nm})}{0.001972(\cos 15.91^\circ)}$$

$$L = \mathbf{72 \text{ nm.}}[\text{Método estado sólido}]$$

Como se observa en la tabla 8, el tamaño de cristal correspondiente al método por estado sólido es ligeramente superior al tamaño de cristal obtenido por coprecipitación, esto se atribuye posiblemente al tratamiento térmico, puesto que para el estado sólido la muestra se calcinó a una temperatura de 850°C siendo proporcional al tamaño de cristal, ya que a mayor temperatura habrá un incremento en el tamaño del cristal.

De igual manera, con el valor obtenido de β se empleó la ecuación de la distorsión de la red, como se muestra a continuación:

$$\varepsilon = \beta / 4 \tan \theta$$

Sustituyendo los valores se obtiene:

$$\varepsilon = 001972 / 4 (\tan 0.2777 \text{ rad}); \varepsilon = \mathbf{0.172} \text{ [Estado sólido]}$$

$$\varepsilon = 002112 / 4 (\tan 0.2801 \text{ rad}); \varepsilon = \mathbf{0.183} \text{ [Coprecipitación]}$$

Tabla 8.- Valores obtenidos para el tamaño de cristal y distorsión de la red del BiFeO₃.

Método de síntesis	Tamaño de cristalito (nm)	Distorsión de la red
Estado sólido	72	0.172
Coprecipitación	68	0.183

3.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Los materiales obtenidos por el método de estado sólido y coprecipitación fueron analizados bajo el microscopio electrónico de barrido (MEB), para determinar el tamaño estimado de las partículas, así como la morfología que éstas están presentando para observar qué diferencias existen entre cada una, si el método de síntesis ejerció alguna influencia en su forma y, por ende, en la actividad fotocatalítica de los materiales.

En la figura 22 se presentan las micrografías de ambos materiales sintetizados por estado sólido y coprecipitación. Con base en la figura se pueden observar en la micrografía (A), correspondiente al estado sólido, partículas grandes de forma irregular, con un tamaño aproximado a 5 μm y parcialmente dispersas; mientras que en la micrografía (B), correspondiente al método de coprecipitación, se observa un conglomerado de partículas con un tamaño menor de alrededor de 1 μm .

Por lo que se puede comprobar que en la síntesis de materiales por métodos de química suave, los productos obtenidos de la reacción presentan tamaños más pequeños, de acuerdo con lo reportado en bibliografía, pudiendo ser punto de comparación con el estado sólido, donde otra de sus características consiste en la obtención de partículas de gran tamaño [49].

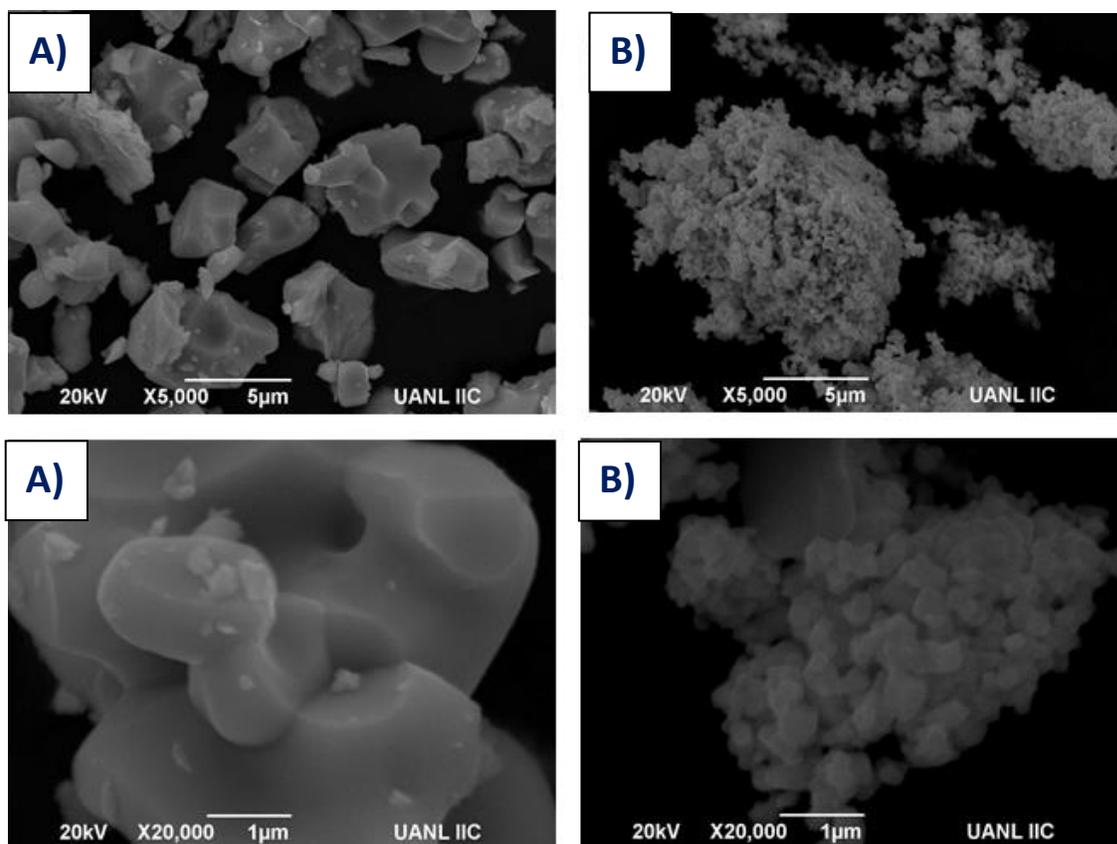


Figura 22.- Micrografías del BiFeO_3 , obtenidas por estado sólido (A) y coprecipitación (B).

3.1.3. Análisis de área superficial por la técnica Branauer Emmett Teller (BET).

Se determinaron las isotermas de adsorción- desorción del BiFeO_3 , por ambos métodos de síntesis. De acuerdo con los resultados obtenidos, ambos materiales presentan una isoterma del tipo II, característico de un material que es no poroso o posiblemente macroporoso; esto

es, poros con diámetros mayores que 10 nm (de acuerdo con la definición de la IUPAC). Además, presenta una alta energía de adsorción, que se caracteriza por un incremento en la cantidad de las moléculas del gas en la superficie del sólido, causadas por las fuerzas de Van der Waal.

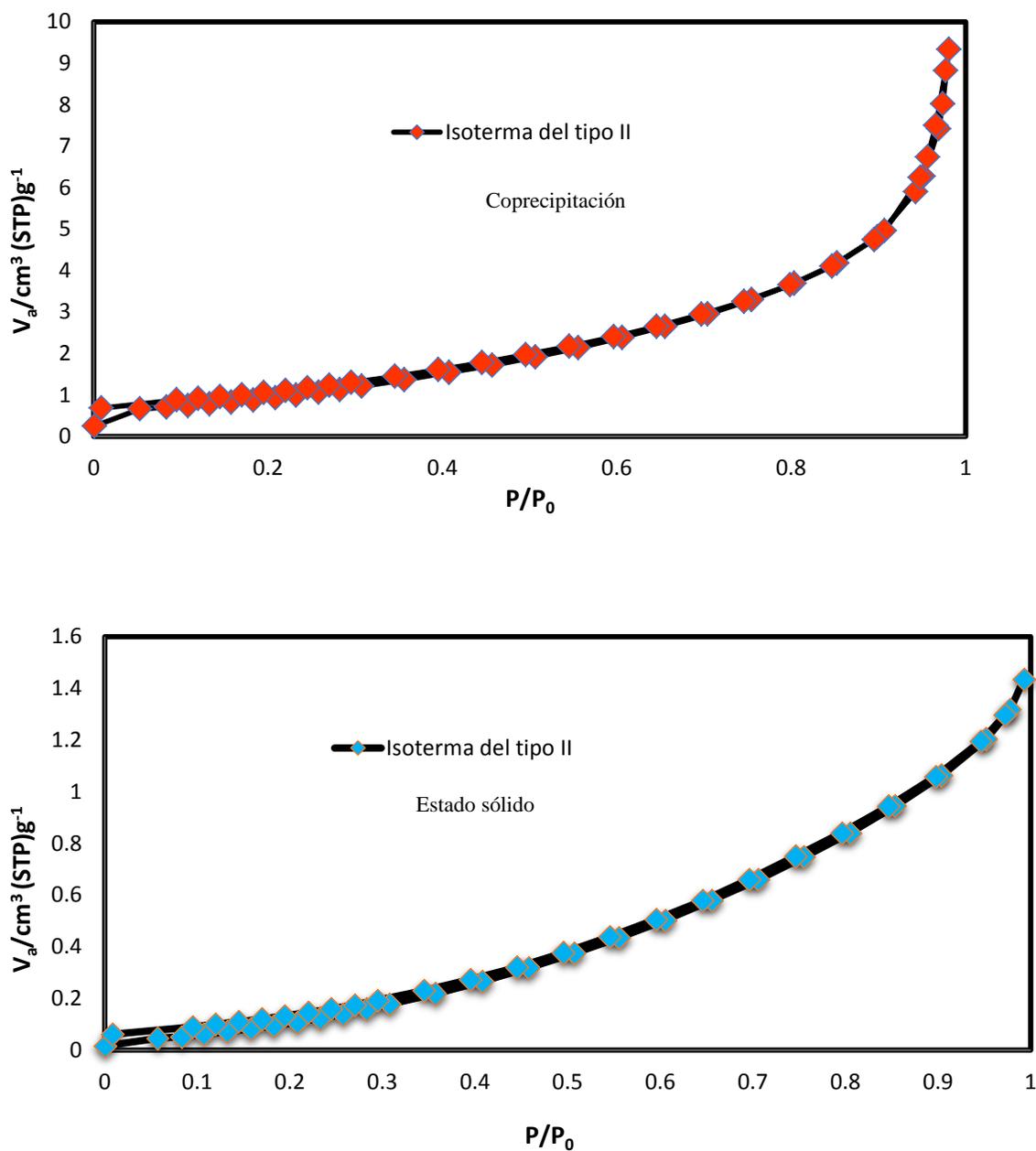


Figura 23.- Isothermas de adsorción y desorción del BiFeO₃ por coprecipitación y estado sólido.

De igual manera, es posible observar una ligera curvatura negativa cerca del punto 0 de la isoterma, que es característico de las isotermas del tipo I y II (ver figura 23). Con base en la bibliografía esto se atribuye principalmente a una disminución del potencial de adsorción de un material, debido al llenado de los poros.

Otro parámetro que se relaciona con la actividad fotocatalítica del material es el área superficial; ya que, entre mayor área presenten, mayor será la interacción de las partículas del contaminante con la superficie del material. En la tabla 9, se presentan los resultados del área superficial del BiFeO₃, por ambos métodos y el diámetro promedio del poro.

Tabla 9.- Valores de área superficial y diámetro medio de poro para la muestra de BiFeO₃.

Método de síntesis	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro medio de poro (nm)
Estado sólido	1	13
Coprecipitación	2	28

Los valores obtenidos del área superficial son menores que 5 m²g⁻¹. Estos valores concuerdan con lo reportado en bibliografía [50], concluyendo que el método de síntesis no modificó de manera sustancial el área superficial.

3.1.4. Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) por Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD).

Se llevó a cabo el análisis por espectroscopia de reflectancia difusa, para conocer el valor de energía de banda prohibida (E_g). En la figura 24 se presentan los espectros de reflectancia difusa por ambos métodos. Para llevar a cabo la determinación del E_g se trazó una pendiente que corte en el punto de la curva más prolongada. Obtenido el valor, se empleó la ecuación de la energía previamente descrita en el apartado 2.1.4, obteniéndose un valor de 2.0-2.1 eV para el BiFeO_3 sintetizado por ambos métodos, concordando con el valor reportado en la bibliografía [50].

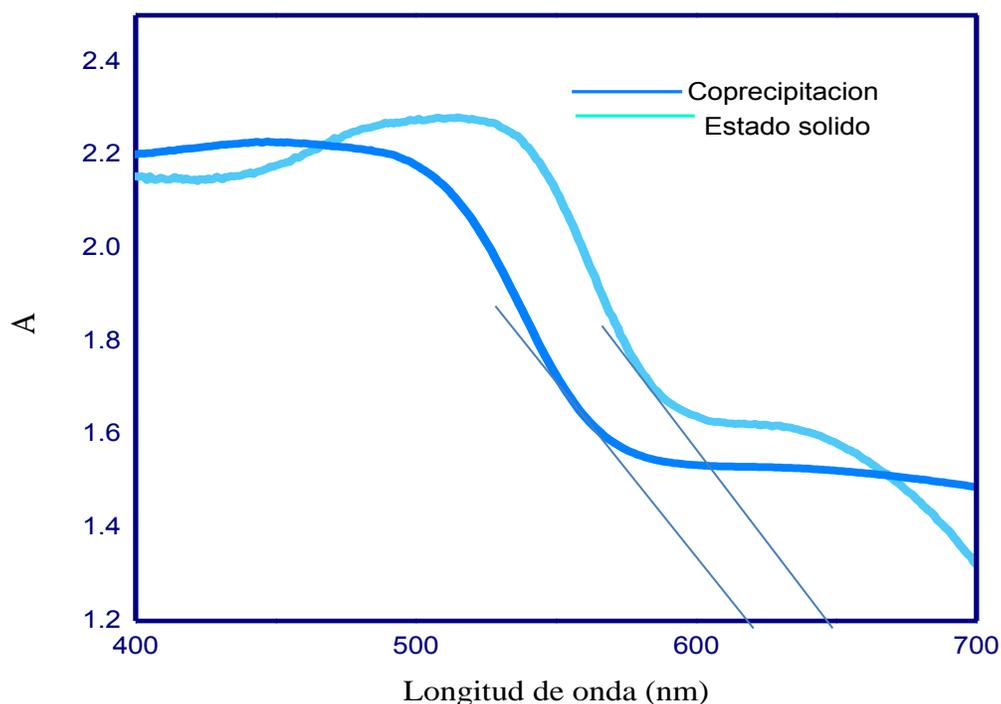


Figura 24.- Espectros de reflectancia difusa de las muestras de BiFeO_3 , obtenidos por el método de estado sólido y coprecipitación.

3.1.5. Distribución de tamaño de partícula.

En la figura 25 se muestra la gráfica de la distribución de tamaño de partícula de ambos materiales. El tamaño promedio de partícula del BiFeO_3 obtenido por coprecipitación es de 232 nm, ligeramente menor que el obtenido por estado sólido, cuyo valor es de 437 nm. Esto se puede correlacionar y comprobar con las micrografías, donde se observa claramente la diferencia de tamaño del BiFeO_3 por ambos métodos, lo que puede ser una propiedad determinante que indique porqué se obtienen mejores desempeños entre un material y otro sintetizado por métodos diferentes.

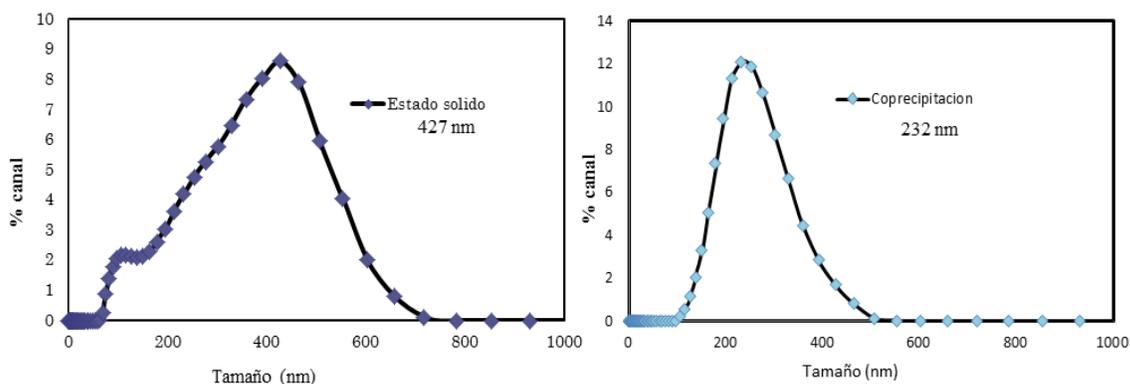


Figura 25.- Graficas correspondientes al tamaño de distribución de partícula del BiFeO_3 , sintetizado por estado sólido y coprecipitación.

3.2. Actividad fotocatalítica.

Se evaluó la actividad fotocatalítica del BiFeO_3 sintetizado por estado sólido y por coprecipitación, en la degradación de las moléculas orgánicas de los colorantes azul de metileno (AM) e índigo carmín (IC) y los medicamentos tetraciclina (TC) y ciprofloxacina (CP).

La figura 26 muestra el seguimiento de la cinética de degradación del azul de metileno empleando el BiFeO_3 , comparando la actividad entre ambos métodos de síntesis. Primeramente se observó que la actividad fotocatalítica del material sintetizado por estado sólido es muy similar a la reacción de fotólisis, presentando una disminución de la concentración del colorante, de un 15%; en comparación con el de coprecipitación; la cual, a partir de los 30 minutos de reacción, empieza una tendencia que se ve reflejada en una disminución considerable de la concentración del colorante, de aproximadamente un 74%. Esto posiblemente se deba al tratamiento térmico que sufrieron las muestras, ya que para el caso de coprecipitación, la temperatura de calcinación fue menor; no así en el estado sólido, generándose polvos de menor tamaño por coprecipitación, la que se puede corroborar con la caracterización realizada, recordando que una característica importante en la buena actividad fotocatalítica de un material reside en su tamaño de partícula.

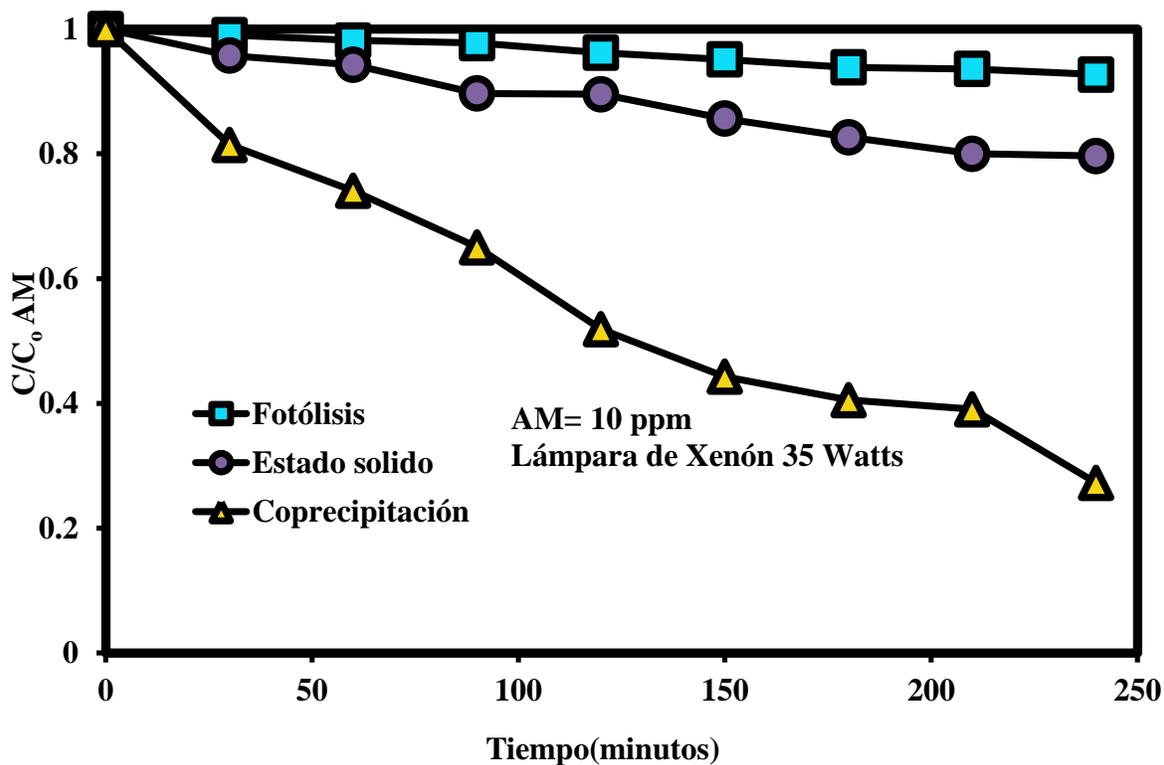


Figura 26.- Cinéticas de degradación de azul de metileno (10 ppm) por BiFeO_3 (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación, bajo radiación visible.

En el caso del colorante índigo carmín, de igual manera la degradación llevada a cabo por el método de estado sólido fue muy menor, en comparación con el método de coprecipitación, donde claramente, a partir de la media hora, se presenta un decaimiento drástico en la concentración del colorante, llevándolo hasta casi un 50 % de decoloración, disminuyendo gradualmente después de la hora de reacción, hasta llegar a una decoloración total a partir de las 2 horas. Esto es observable físicamente al, ir tomando las alícuotas.

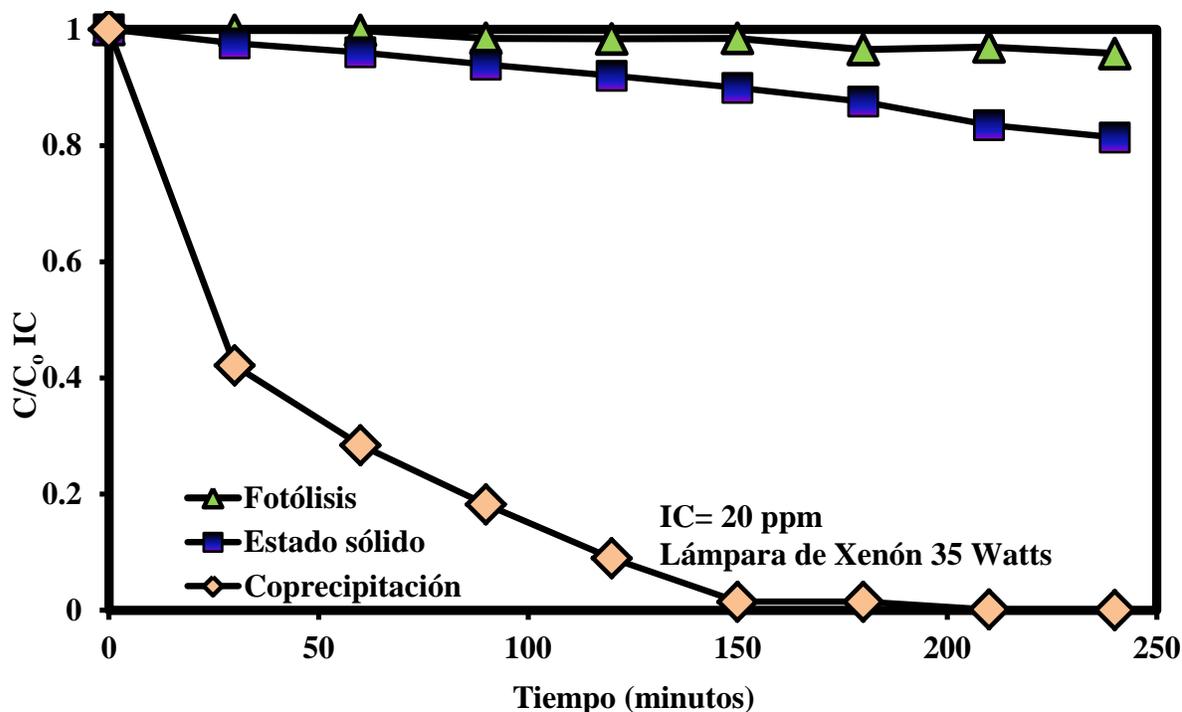


Figura 27.- Cinética de degradación del índigo carmín (20 ppm) por BiFeO₃ (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.

Como se observa en ambos colorantes, el método que mejores resultados mostró fue el de coprecipitación. En el caso del azul de metileno, a partir de las dos horas de reacción se observó una pronunciada disminución en la concentración del colorante, finalmente después de las 4 horas de reacción, se logró un porcentaje de degradación del 72%.

En la cinética de degradación del índigo carmín, después de 2 horas de reacción el color desaparece completamente logrando un porcentaje de degradación del 98%. (Ver figura 27). De estos colorantes, el índigo carmín, debido a su estructura molecular, es más sencillo de degradar, en comparación con el azul de metileno ya que este último, debido a su enlace N=N- lo hace fuerte ante dicho proceso; mientras que el índigo carmín debe su color al

sistema conjugado o grupo H- cromóforos que consisten de un simple enlace doble entre carbonos (C=C).

A continuación se presentan las cinéticas de degradación de los medicamentos tetraciclina (ver figura 28) y ciprofloxacina (ver figura 29). Para el caso específico de la ciprofloxacina, las cinéticas de degradación muestran una tendencia uniforme en la disminución de la concentración del medicamento. En la primera media hora de reacción no se observó una diferencia marcada, más bien permanecieron iguales. Después de la primera hora se mostró una separación entre ambos métodos, permaneciendo así hasta el final de la reacción. Igual que en el caso de los colorantes, el método que mejor resultados mostró fue el de coprecipitación, al degradar alrededor del 53% del medicamento, debido a lo mencionado anteriormente, relacionado con el tamaño de partícula.

Hablando de la tetraciclina, para el caso de coprecipitación, después de la media hora de reacción se presentó una disminución del 45% de la concentración del medicamento, manteniéndose ligeramente constante en las horas posteriores, hasta llegar a una degradación del 72% después de las 4 horas de reacción, mostrando los mejores resultados en comparación con el estado sólido, el que sólo logró degradar un 43% del medicamento. En términos generales, el mismo patrón se observa: el método de síntesis ejerció una influencia marcada para ambos colorantes y medicamentos, pudiendo estar asociado con el tamaño de los polvos obtenidos, al igual que la determinación del E_g , ya que fue muy similar en ambos materiales, por lo que los factores que gobiernan la actividad fotocatalítica del BiFeO_3 en la degradación de los contaminantes emergentes, es al tamaño de partícula y la morfología, debido a que, a menor tamaño de partícula, habrá una mayor interacción entre la superficie del material con las partículas el contaminante, provocando

más sitios de reacción. Por otro lado, la morfología tipo ovalada que presentó el material sintetizado por coprecipitación favoreció la actividad fotocatalítica.

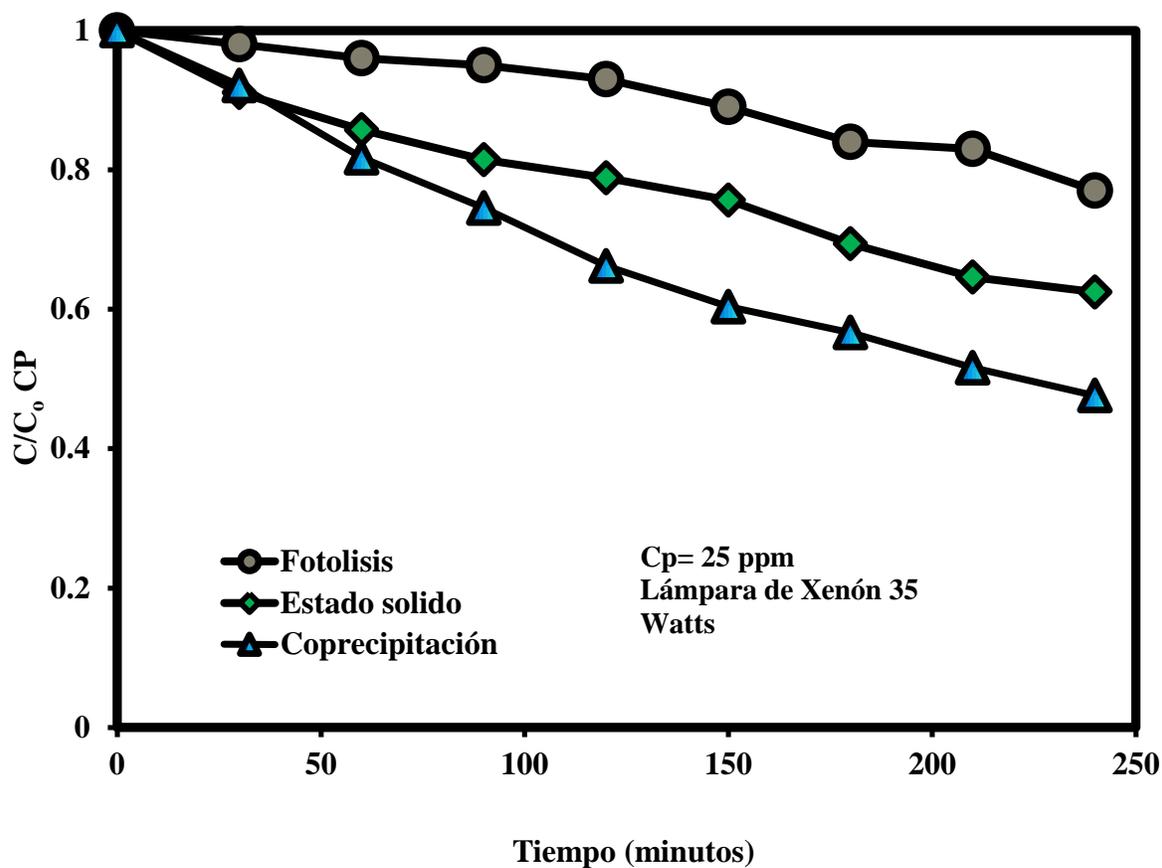


Figura 28.- Cinética de degradación de Ciprofloxacina (20 ppm) empleando BiFeO₃ (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.

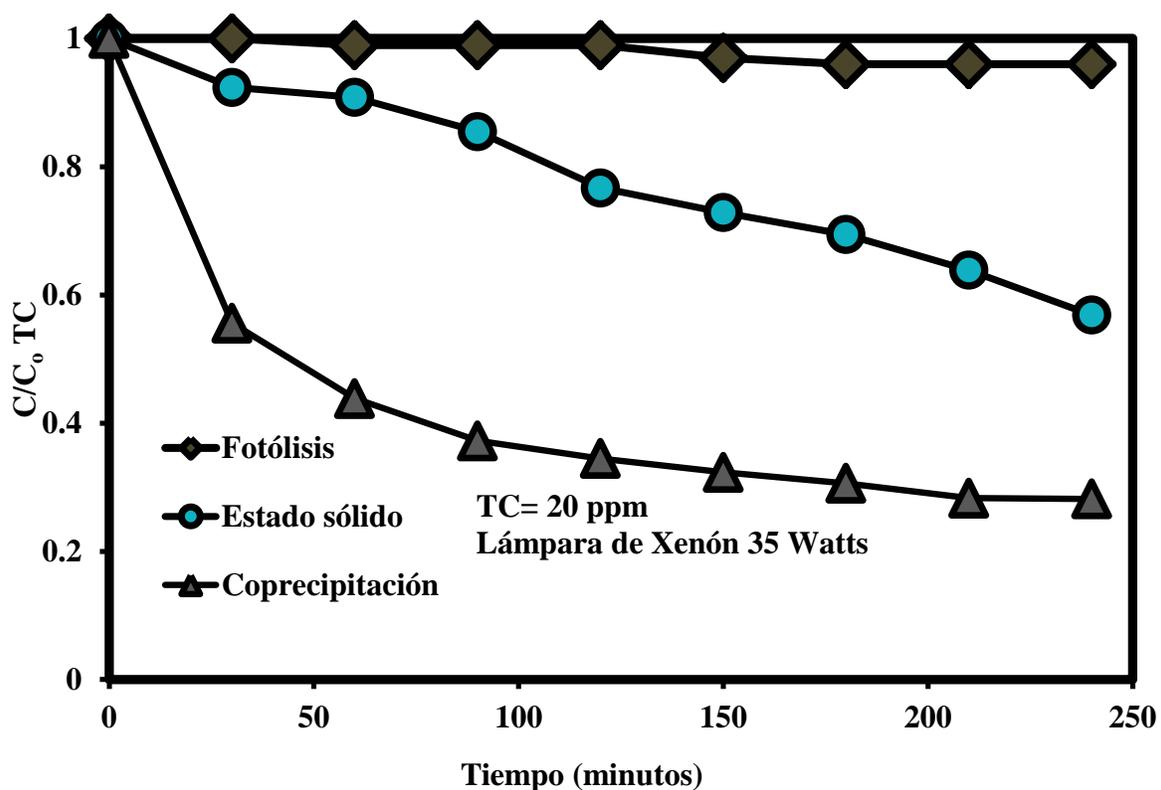


Figura 29.- Cinética de degradación de la tetraciclina (20 ppm) empleando BiFeO_3 (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.

3.2.1. Análisis del contenido de carbón orgánico total, (TOC) por sus siglas en inglés

El análisis para determinar el porcentaje de mineralización de cada contaminante se llevó a cabo con base en el procedimiento descrito en el apartado 2.2.1. A diferencia de las pruebas fotocatalíticas, para el carbón orgánico total, el tiempo de reacción se incrementó a 24 horas, tomando una muestra al inicio de la reacción y posteriormente a las 24 horas. La toma de alícuotas se hizo por duplicado, ya que se necesita un volumen aproximado a 8 ml para una buena operación. Se manejaron las mismas concentraciones a las que se

prepararon las soluciones con los colorantes y medicamentos para las pruebas fotocatalíticas. El análisis de TOC, sólo se realizó con la muestra que presentó la mejor actividad fotocatalítica, la que se obtuvo por coprecipitación. En la tabla 10 se presentan los porcentajes de mineralización alcanzados durante un periodo de 24 horas.

Tabla 10.- Porcentajes de mineralización alcanzados durante la degradación del BiFeO₃.

Método de síntesis	Molécula orgánica	% de mineralización
Coprecipitación	Azul de metileno	18
	Índigo carmín	19
	Ciprofloxacina	17
	Tetraciclina	18

Como se observa en la tabla, el material sintetizado por coprecipitación logró mineralizar de forma parcial los diferentes contaminantes orgánicos en porcentajes de mineralización muy similares, por lo que se puede concluir que el BiFeO₃, tiene un buen potencial para mineralizar diferentes clases de contaminantes con el mismo potencial.

3.2.2. Estabilidad del material BiFeO₃, mediante ciclos sucesivos de radiación.

Para esta prueba se seleccionó el colorante índigo carmín, ya que durante las pruebas fotocatalíticas éste presentó un mayor porcentaje de degradación. En la figura 30, se puede

observar que el material, después del primer ciclo, disminuye su actividad fotocatalítica, en comparación con la cinética de degradación; sin embargo, aún se puede apreciar que, a pesar de una disminución en la efectividad del material, éste posee el potencial suficiente para seguir actuando como un buen fotocatalizador.

Sólo se realizó una prueba, ya que durante la degradación gran parte del fotocatalizador se perdió. Las condiciones iniciales fueron de 0.200 g del fotocatalizador; al término de la prueba, se recolectó y se pesó el material, obteniendo una cantidad de 0.05 g.

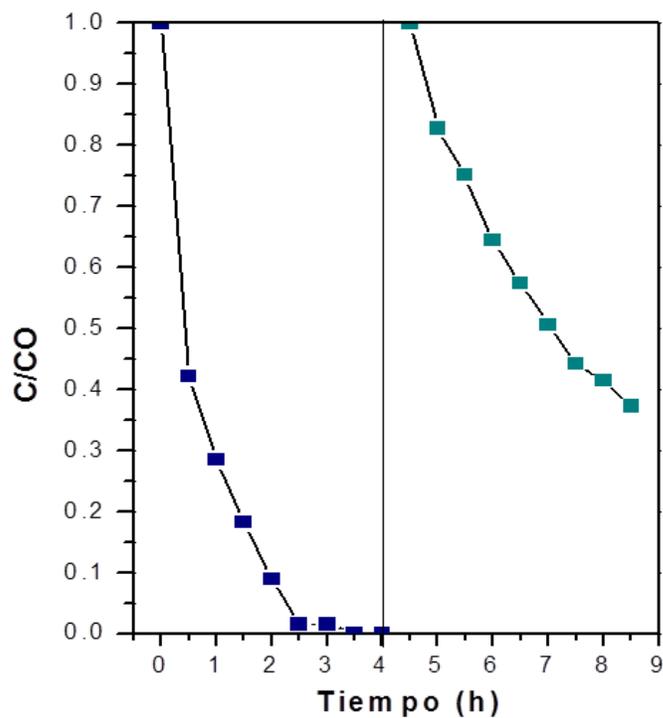


Figura 30.- Ciclos sucesivos de radiación para la degradación de índigo carmín.

3.2.3. Determinación de especies participantes en la oxidación de las moléculas orgánicas.

Como se mencionó anteriormente, la identificación de las principales especies o radicales dentro del proceso fotocatalítico se ha convertido en un campo de análisis muy útil para brindar la información necesaria del posible mecanismo que puede estar llevándose a cabo en la oxidación de las moléculas orgánicas de los colorantes y los medicamentos.

A continuación se muestran las cinéticas de degradación para cada uno de los colorantes y los medicamentos, empleando diferentes “atrapadores o secuestradores de cargas” de las principales especies involucradas.

Con base en los resultados obtenidos al añadir isopropanol, catalasa, benzoquinona y KI, cada una reaccionó con la especie en específico: el isopropanol aisló al radical hidroxilo (OH), la catalasa al radical peróxido (H_2O_2), el KI a los huecos (h^+) y la benzoquinona al radical superóxido (O_2^-), inhibiendo la actividad fotocatalítica al reducir su efectividad. Al añadir estos secuestradores de carga, la cinética de degradación de los contaminantes orgánicos seguirá dos caminos: el primero, si no se presenta ningún cambio en la prueba de degradación al añadir el secuestrador, esto indica que la especie no está teniendo ningún efecto en la degradación del contaminante y segundo, si durante las pruebas de degradación se presenta una disminución de manera considerable, esto se puede interpretar como realmente esta sustancia está influyendo en la degradación del contaminante orgánico.

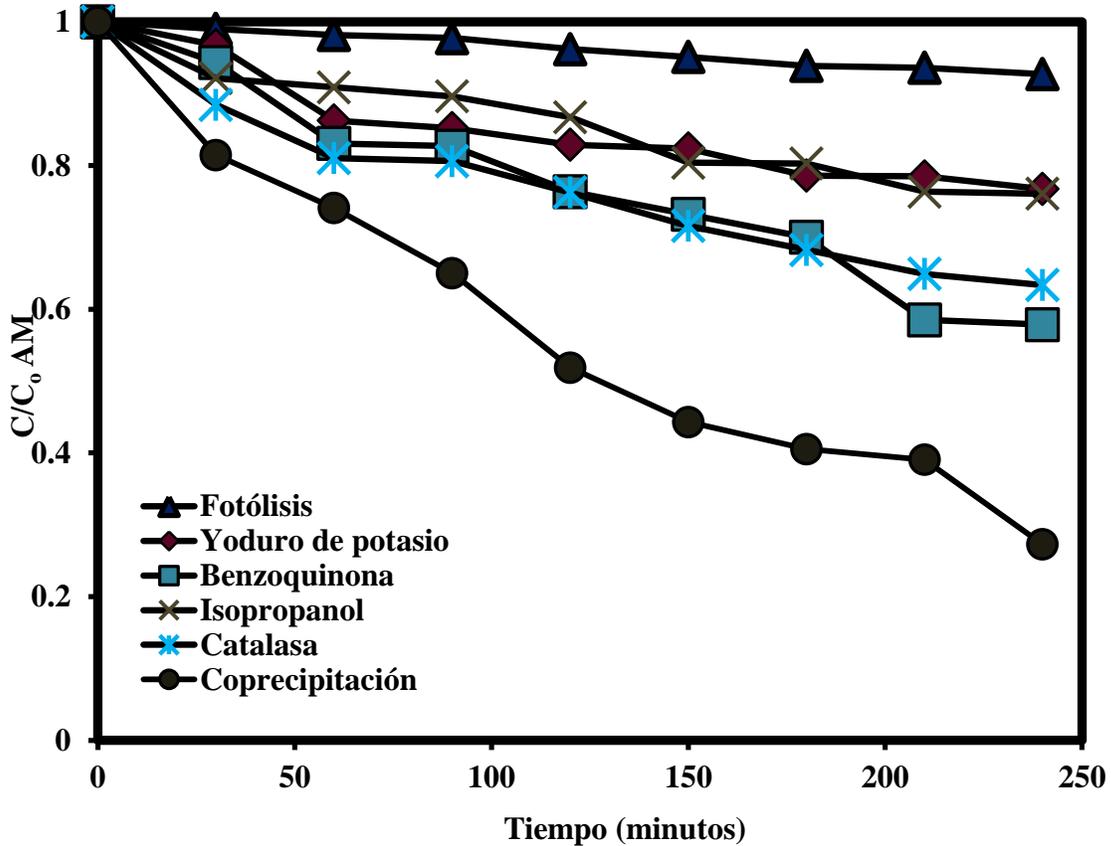


Figura 31.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación del azul de metileno, por coprecipitación.

Se puede observar (ver figura 31) que, al agregar el isopropanol, la actividad fotocatalítica se redujo considerablemente, por lo que se puede deducir que la principal especie que ejerció una mayor participación en la degradación del azul de metileno fue el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), seguido del yoduro de potasio, por lo que los huecos (h^+) también presentaron una importante influencia, y en su contraparte las especies que menos influyen son el radical peróxido (H_2O_2) y el superóxido (O_2^-). En la figura 32 se muestra la cinética de degradación del colorante índigo carmín, en presencia de los secuestradores de carga.

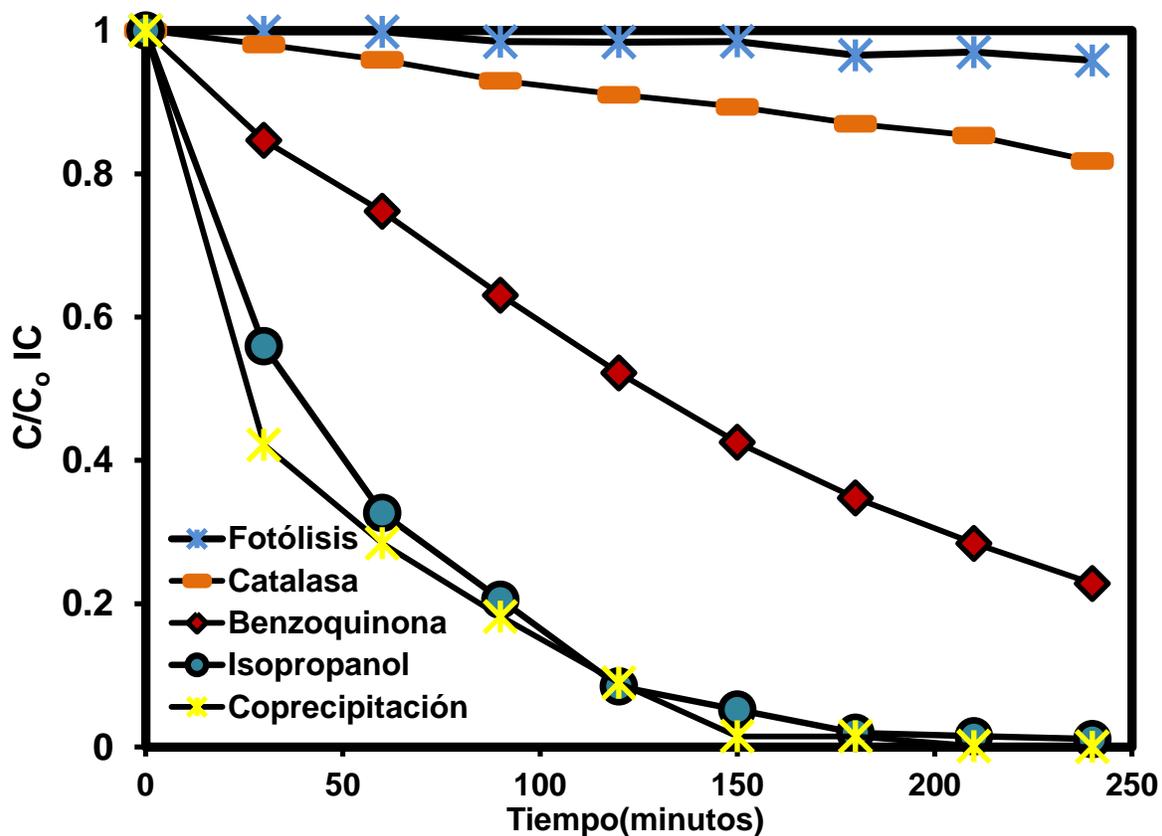


Figura 32.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación del índigo carmín por coprecipitación.

Conforme a lo mostrado en la figura anterior durante las pruebas de degradación del índigo carmín, al añadir el secuestrador de especie correspondiente a la catalasa, el porcentaje de degradación se redujo drásticamente hasta casi un 20%, por lo que claramente se nota que la especie que rige en las pruebas es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Mostrando también una ligera participación del radical superóxido (O_2^-), ya que al agregar la solución de benzoquinona resultó una disminución en la actividad fotocatalítica, aunque no tan marcada como en el caso de la catalasa. Por otro lado, al incorporar el isopropanol se mantuvo el

porcentaje de degradación total del colorante, por lo que el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) no participó en las pruebas de degradación.

De igual manera, se identificaron las especies participativas en la degradación de los medicamentos. Enseguida se presentan las cinéticas de degradación para cada uno (ver figuras 33, 34)

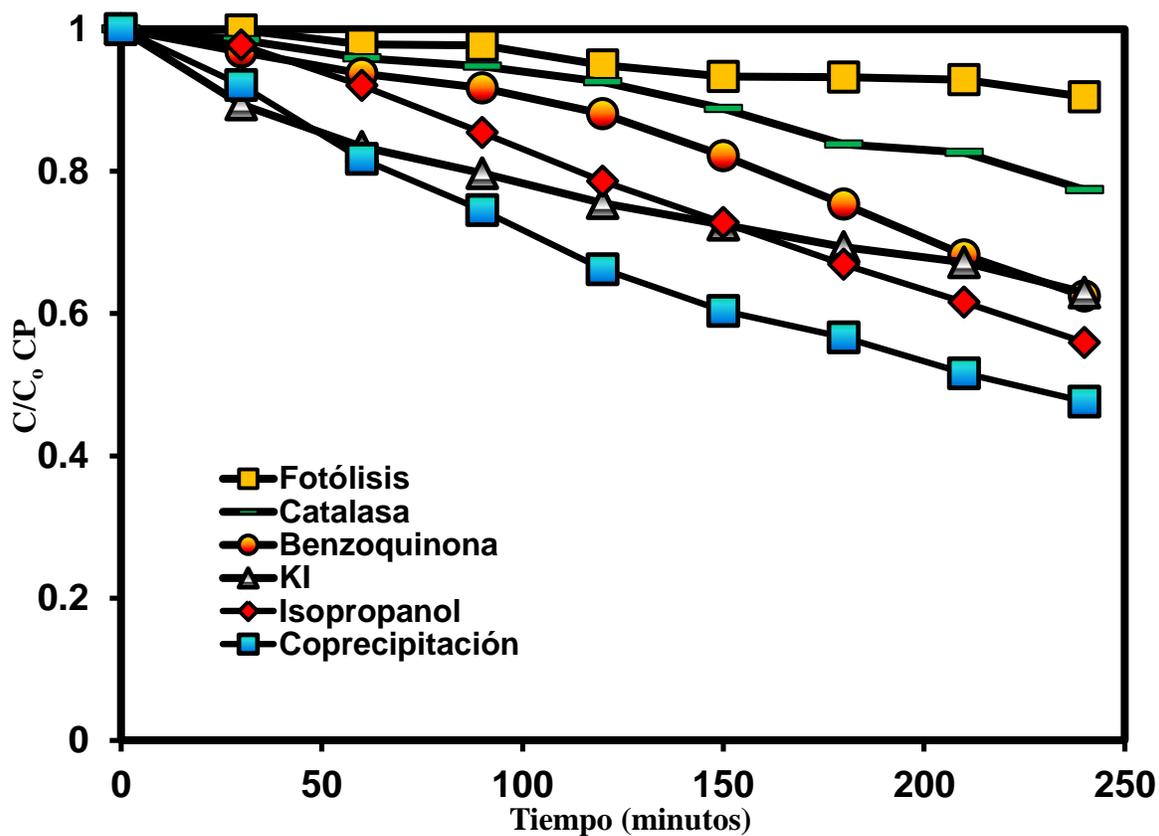


Figura 33.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación de ciprofloxacina por coprecipitación.

Como se observa en la figura anterior (ver figura 33), durante las pruebas de degradación llevadas a cabo al añadir la catalasa, ésta aisló al peróxido de hidrógeno (H_2O_2), observándose una disminución de la actividad fotocatalítica en alrededor de un 20%, de acuerdo con el porcentaje de degradación obtenido por coprecipitación. Por lo que se deduce que dicha especie ejerció la mayor participación durante estas pruebas, seguido del radical superóxido (O_2^-) que, como se muestra también al añadir la solución con benzoquinona, ésta aisló a dicho radical, provocando una ligera disminución durante la actividad fotocatalítica. En el caso del radical hidroxilo (OH^\cdot), su cinética es muy similar a la del radical superóxido; sin embargo, este último mostró mayor actividad. En el caso de los huecos (h^+), al añadir el yoduro de potasio su cinética de degradación se interpone con la de la benzoquinona, en la última hora de reacción, mostrando un porcentaje de degradación muy similar al radical superóxido.

A continuación se muestran las cinéticas de degradación y el seguimiento de las especies que participan en la degradación de la tetraciclina (ver figura 34). En primer lugar, se observa que al añadir la catalasa hay una disminución considerable en la actividad fotocatalítica, por lo que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es la especie que mayormente participó. Al añadir isopropanol también se nota un aportación de los radicales (OH^\cdot) en menor medida que el peróxido y por último la solución de benzoquinona; por lo que, para este caso, la especie que menos influyó fue el radical superóxido (O_2^-). De igual manera, en todas las cinéticas de degradación se presentó una similitud en cuanto a la degradación, permaneciendo constantes a partir de las dos horas de reacción.

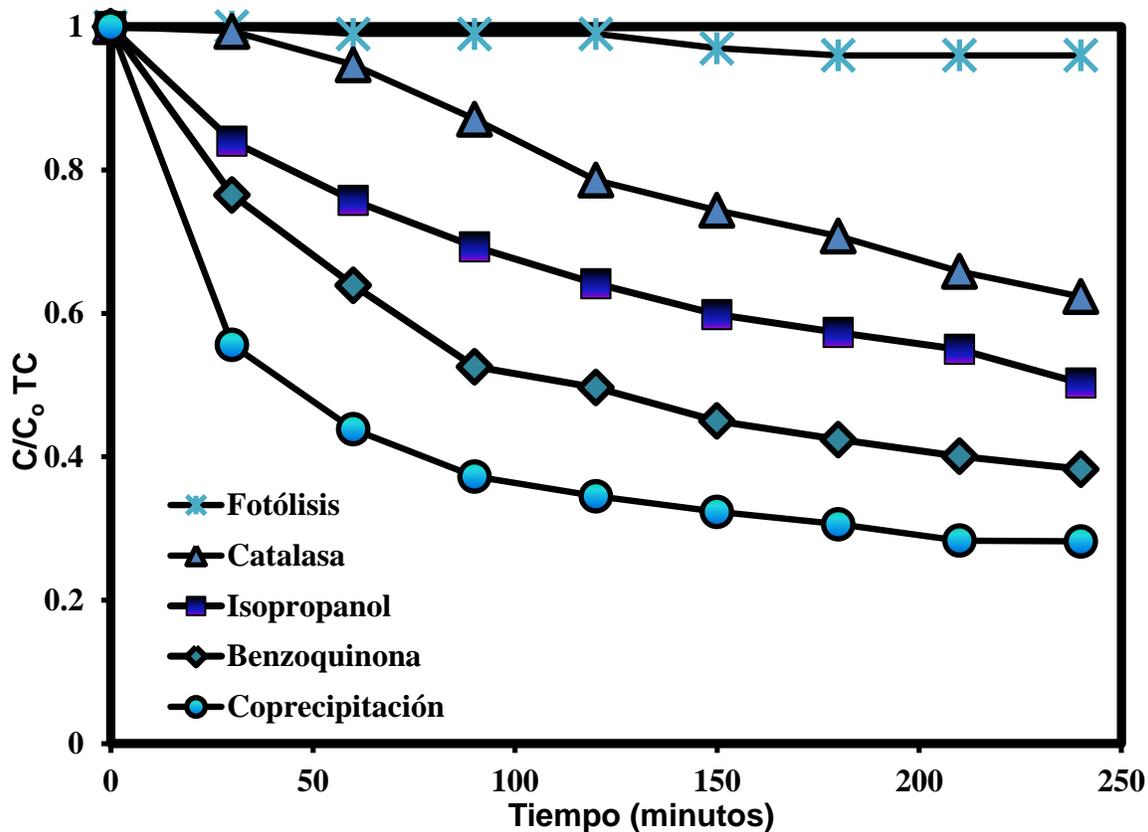


Figura 34.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación de la tetraciclina por coprecipitación

En resumen y de manera general se encontró que la principal especie que fue identificada en la degradación del índigo carmín, la tetraciclina y la ciprofloxacina fue el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Para el caso del azul de metileno, la especie de mayor importancia fue el radical hidroxilo ($OH\cdot$). Con base en la bibliografía, se sabe que estas especies pueden ser generadas en la superficie del fotocatalizador durante el proceso de fotocatalisis; ya que, como se ha mencionado, cuando se genera el par hueco- electrón, los huecos sin recombinar pueden migrar a la superficie del material y empezar el proceso de la generación del $OH\cdot$, el que subsecuentemente generará al radical peróxido [51].

3.2.3.1. Mecanismos de degradación.

Mediante el apoyo de técnicas como la espectrofotometría de UV- visible, los rayos infrarrojos, o las masas, es posible obtener una adecuada ruta o mecanismo de degradación, por la cual los contaminantes orgánicos están siendo transformados a productos de menores pesos moleculares, como el CO₂ y el agua. También es posible la identificación de posibles productos intermedios que se forman antes del producto final.

Para esta investigación, mediante la espectrofotometría de UV-vis, fue posible determinar una viable ruta de degradación para los medicamentos y los colorantes, con apoyo de lo reportado en la bibliografía.

De acuerdo con reportes previos, durante la degradación del azul de metileno se ha demostrado la formación de una serie de productos secundarios, con en base en el desplazamiento de su banda máxima de absorción, que tiene una longitud de onda de 650 nm. Si la banda se desplaza 15 nm hacia la izquierda, es posible que se estén formando especies como el azur A, B, C, o la Tionina, entre otros [52-53].

En la figura 35 se muestra el espectro de absorbancia del azul de metileno; dónde se puede observar que la máxima banda de absorción no presenta un desplazamiento hacia la izquierda, si no una disminución gradual de su máxima banda de absorbancia. La región comprendida entre 200 y 300 nm pertenece a los compuestos aromáticos y a los carboxílicos.

De igual manera, en esta zona sólo se observa una disminución gradual de dichas bandas, por lo que, de acuerdo con lo anterior, el proceso degradativo pudiera iniciar con un ataque al heteroátomo de N y S, como se muestra en la figura 36.

Al no haber un desplazamiento de sus bandas, se puede inferir que la degradación ocurre de manera directa, hasta llegar a formar productos como sulfóxidos y aminas, para finalmente formar compuestos de menor peso molecular.

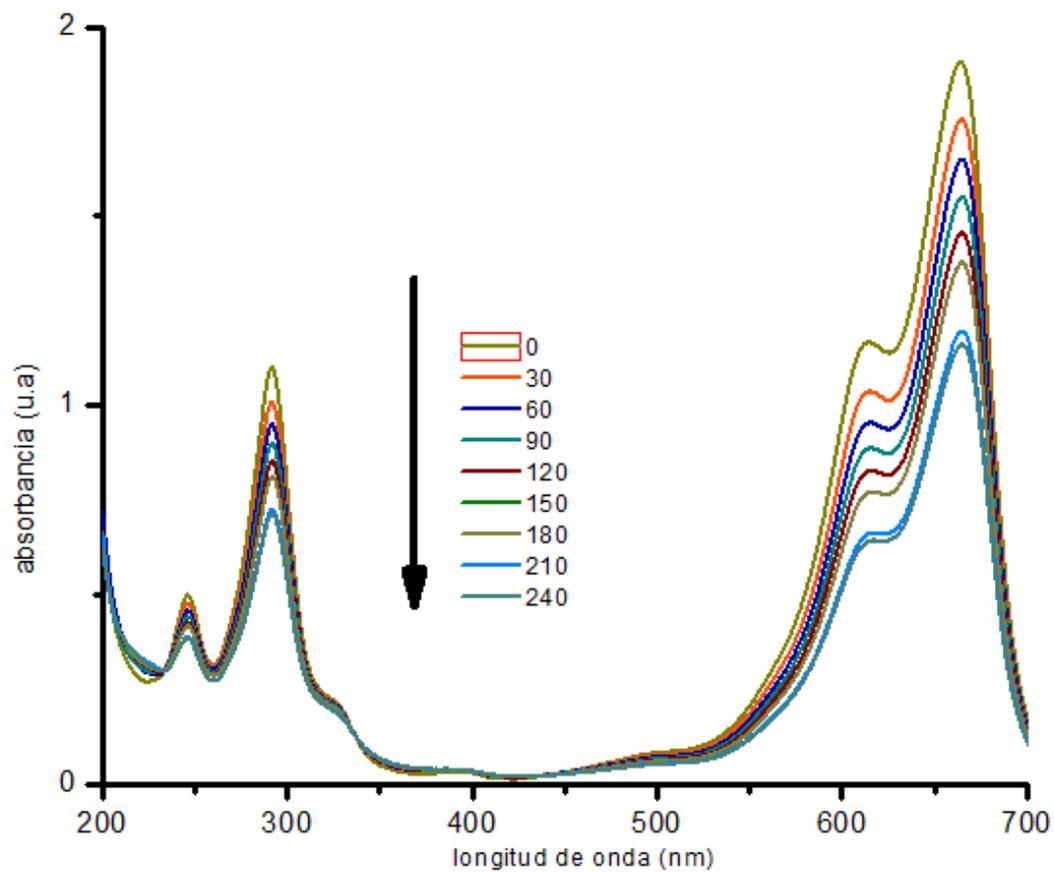


Figura 35.- Espectro de absorción del azul de metileno con BiFeO_3 por coprecipitación.

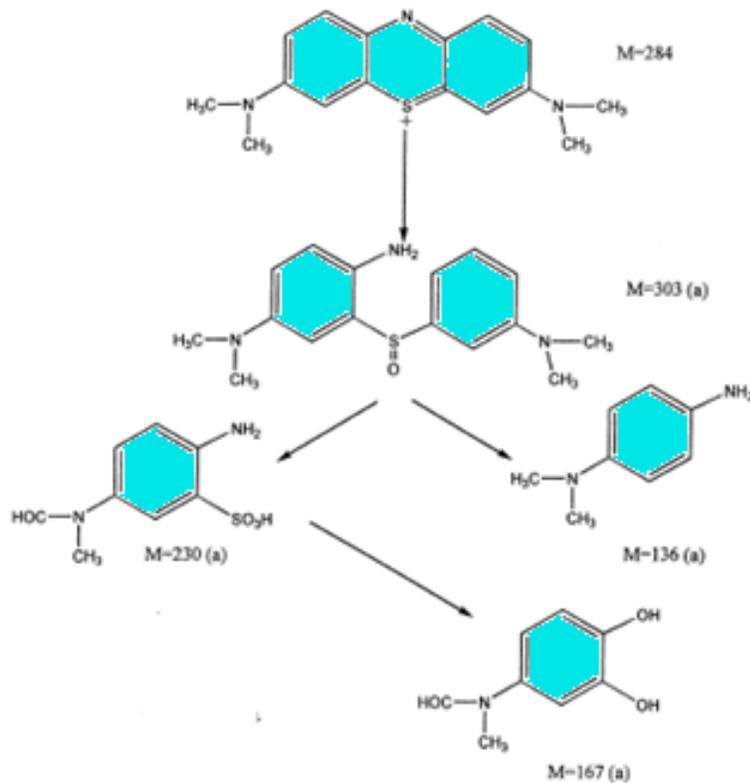


Figura 36.- Mecanismo de degradación del azul de metileno [54].

En la figura 37 se muestra el espectro de absorbancia del índigo carmín, que presenta la longitud de máxima absorbancia de este colorante, que es a los 610 nm. De acuerdo con el espectro, se observa que, a partir del minuto 30, la banda de máxima absorbancia disminuye drásticamente hasta que, a partir de las 2 horas, ésta desaparece, confirmando la decoloración, incluso de manera visual. En las longitudes correspondientes a los compuestos aromáticos ocurre lo mismo: la banda localizada a una longitud de onda de 300 nm, después de las dos horas, desaparece, por lo que se está llevando a cabo no sólo una decoloración, sino también una degradación que de, acuerdo a lo reportado en la

bibliografía el ataque a esta molécula orgánica pudiera estar comenzando por el ataque a los anillos del benceno, generando los sub- productos, como se muestra en la figura 38

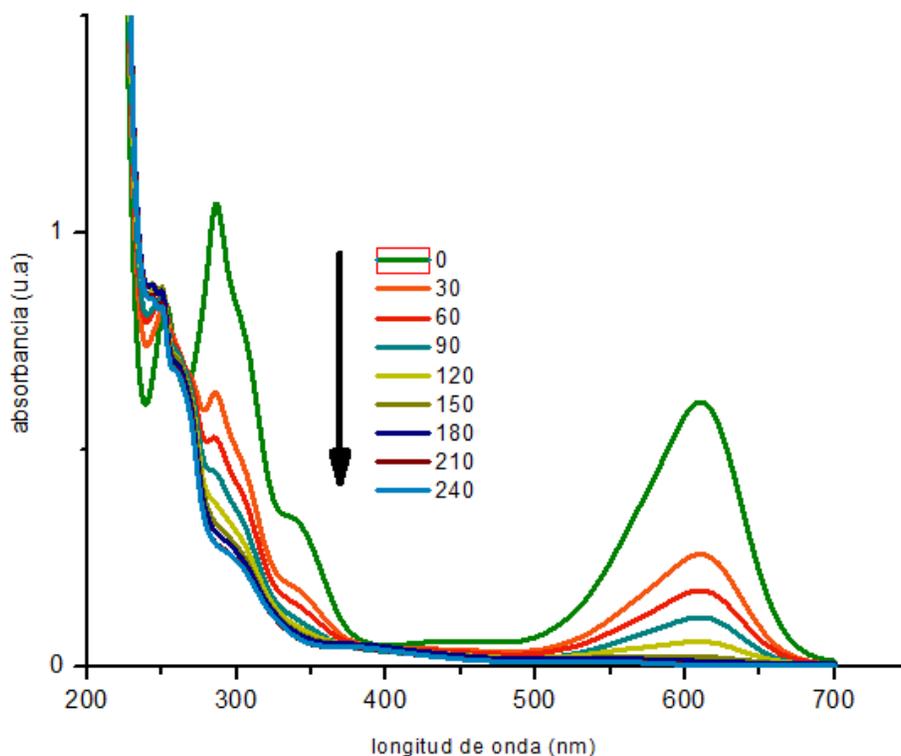


Figura 37.- Espectro de absorbancia del azul de metileno con BiFeO_3 por coprecipitación.

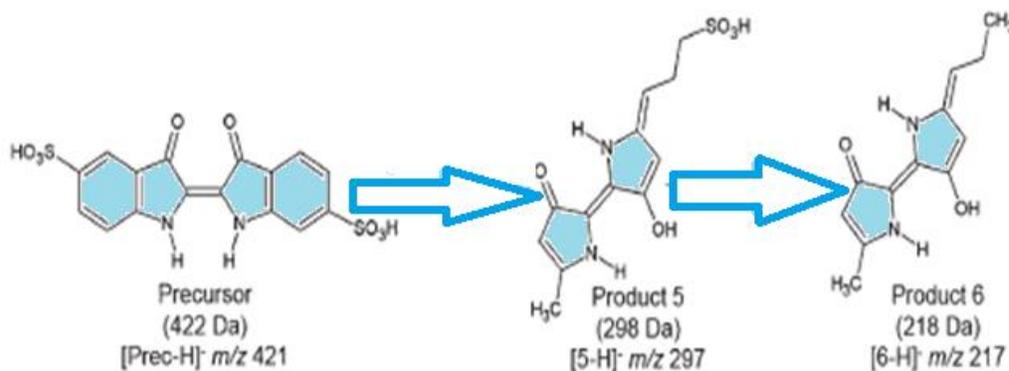


Figura 38.- Mecanismo de degradación del índigo carmín [55].

En cuanto a los medicamentos, de la misma forma se propusieron los mecanismos de degradación para cada uno, con base en los espectros de absorbancia. En la figura 39 se presenta el espectro de absorbancia de la ciprofloxacina.

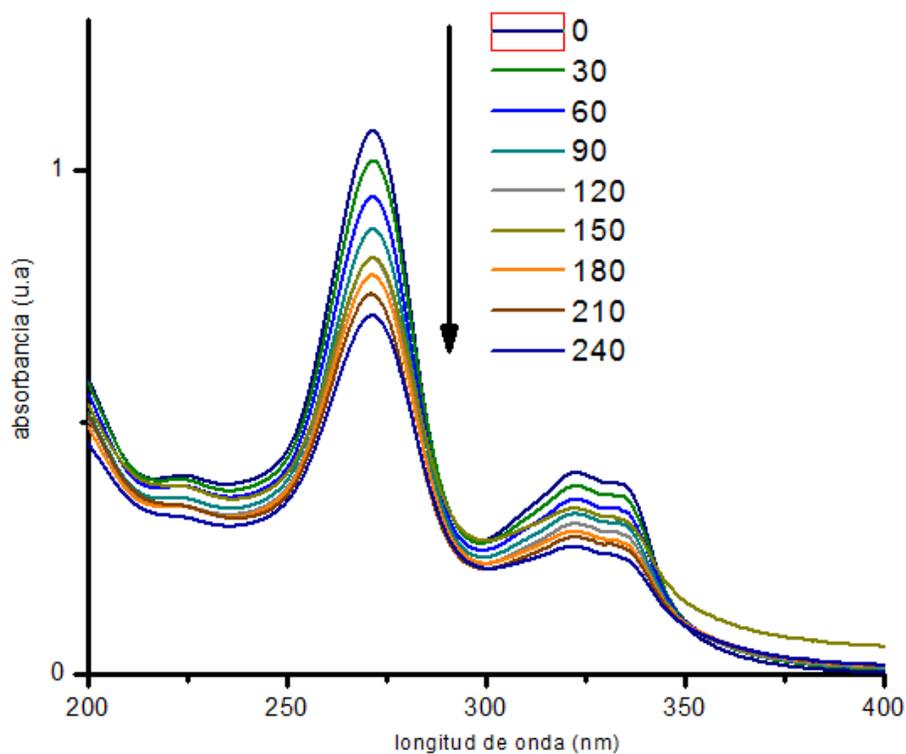


Figura 39.- Espectro de absorbancia de la ciprofloxacina con BiFeO₃ por coprecipitación.

De acuerdo con un estudio realizado previamente, la molécula de la ciprofloxacina presenta fluorescencia cuando es excitada a una longitud de onda de 335 nm. El efecto se observa en el anillo de quinilona, ya que al sufrir una ruptura o un desprendimiento de un radical OH la fluorescencia disminuye. Con base en ese fenómeno se han propuesto varios mecanismos, donde la otra parte de la molécula, la que corresponde al anillo de piperazina, es donde se inicia la posible ruta o mecanismo de degradación [56].

En el espectro de absorbancia la longitud de onda a monitorear se encuentra a 270 nm y se observa que no existe un desplazamiento, sino una disminución gradual de la misma, por lo que se infiere que el mecanismo de degradación ocurre, como lo dictan los reportes previos, por el anillo de piperazina, mediante el desprendimiento de un grupo etilo, hasta llegar al producto final, como se observa en la figura 40.

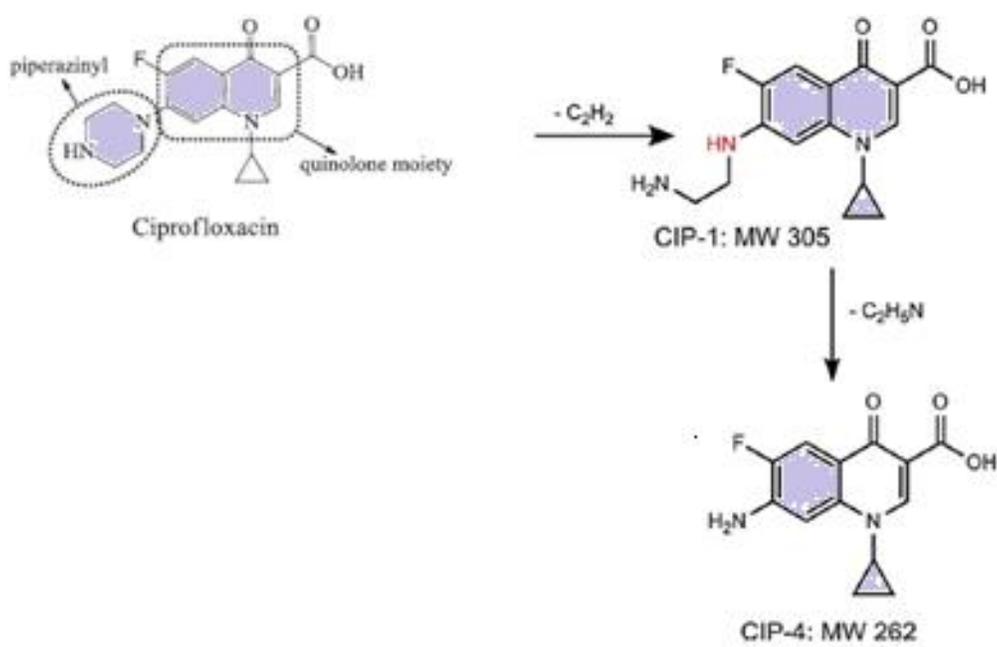


Figura 40.- Mecanismo de degradación de la ciprofloxacina [57].

Por último, se muestra el espectro de absorbancia correspondiente a la molécula de la tetraciclina (ver figura 41). La ciprofloxacina presenta dos bandas características: una situada a una longitud de onda de 250-300 nm, correspondiente al grupo tricarbonil amida,

localizado en el anillo A y la otra banda situada a una longitud de onda de 350-400nm correspondiente al grupo diquetona fenólico. [57]

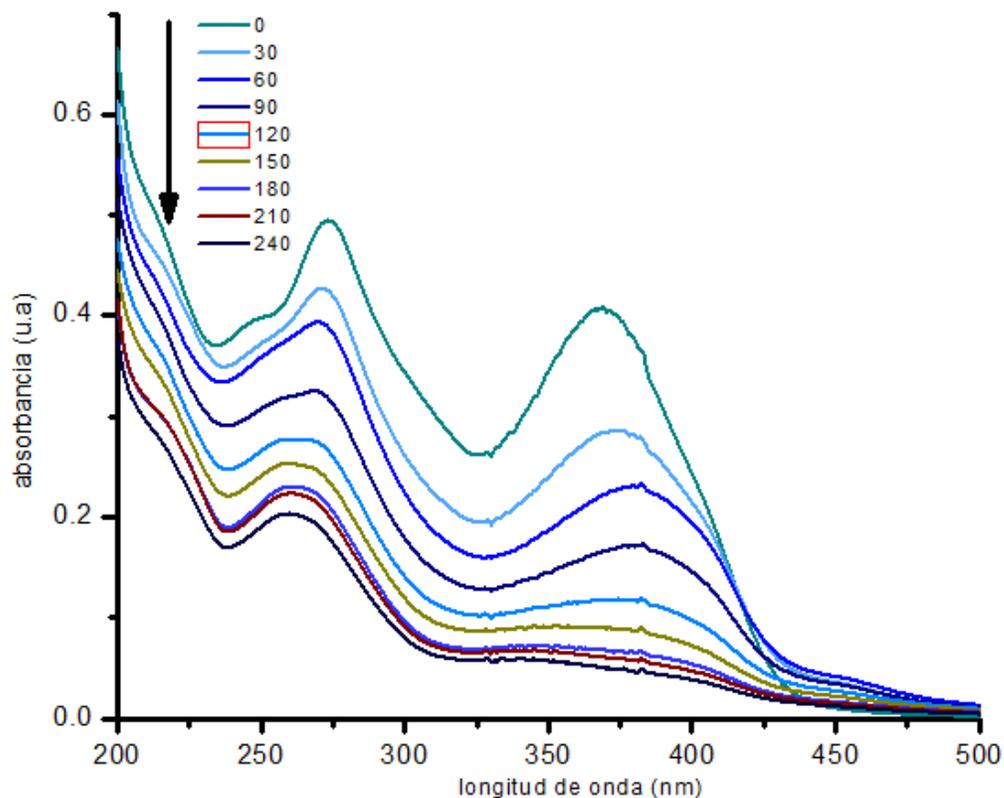


Figura 41.- Espectro de absorción de la tetraciclina con BiFeO_3 por coprecipitación.

De acuerdo con el espectro, la banda de máxima absorción de la tetraciclina corresponde al grupo tricarbonil amida, por lo que se observa un ligero desplazamiento y una disminución en el pico de la primera banda hasta desaparecer después de las 4 horas de reacción. Lo mismo ocurre del lado del grupo diquetona fenólico, ya que se observa una disminución hasta que el pico desaparece. De acuerdo con la bibliografía, el ataque pudiera estar

comenzando por la parte del anillo A, mediante un proceso llamado N-de metilación, hasta llegar a su producto final, denominado como 4-trimetil-tetraciclina [58] (Ver figura 42).

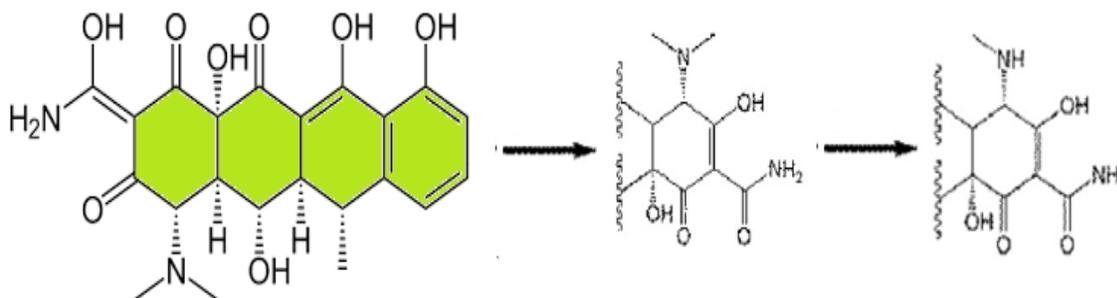


Figura 42.- Mecanismo de degradación de la tetraciclina [58].

3.3. Síntesis del LaFeO₃ por el método de estado sólido y coprecipitación.

Se obtuvo la fase del segundo material empleado para esta investigación, el que corresponde a la perovskita LaFeO₃, sintetizado por el método de coprecipitación y estado sólido. A diferencia del BiFeO₃, este compuesto se obtuvo a temperaturas superiores a 500°C en el caso del método por coprecipitación y temperaturas mayores a 1000°C, por el método de estado sólido. El color obtenido fue muy similar al polvo del BiFeO₃ siendo este un color marrón.

3.3.1. Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.

En la figura 43 se muestran los patrones de difracción del LaFeO_3 obtenido por ambos métodos. Todas las reflexiones coinciden con la tarjeta JCPDS 01-074-2203, indicando una estructura cristalina tipo ortorrómbica, lo cual concuerda con la bibliografía [59], además de que no se observa la presencia de impurezas u otras fases. El LaFeO_3 , sintetizado por estado sólido presenta una mayor cristalinidad en su pico más intenso, localizado aproximadamente en el ángulo $2\theta = 32^\circ$, en comparación con el método de coprecipitación, siendo ésta una característica propia del método

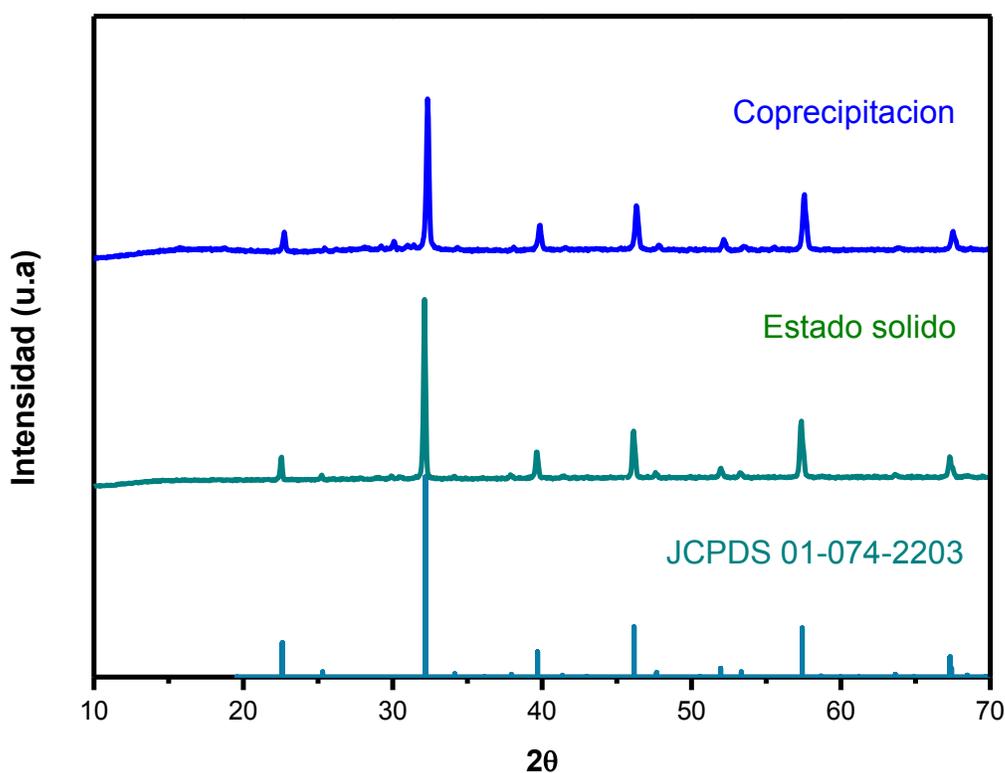


Figura 43.- Difractograma de la fase obtenida de LaFeO_3 por coprecipitación y estado sólido.

Mediante la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de cristalito del LaFeO_3 por ambos métodos y la distorsión de la red mediante el uso de los patrones de difracción de rayos X. Se siguió el mismo procedimiento, descrito anteriormente, para la determinación del tamaño de cristal del BiFeO_3 . A continuación se muestran los cálculos realizados para la obtención del tamaño de cristal.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta};$$

$$L = \frac{(0.89)(0.15406 \text{ nm})}{0.003281(0.9608)}; \quad L = \mathbf{52 \text{ nm}}. \text{ [Método estado sólido]}$$

$$L = \frac{(0.89)(0.15406 \text{ nm})}{0.002740(0.9605)}; \quad L = \mathbf{44 \text{ nm}}. \text{ [Método de coprecipitación]}$$

Con base en los resultados arrojados, al igual que en el análisis del BiFeO_3 , el método de estado sólido presenta un tamaño de cristalito mayor que el obtenido por el método de coprecipitación. Esto se debe al tratamiento térmico al que fue sometido el material por este método, ya que se emplearon temperaturas por encima de los 1000°C y el tamaño de cristal presenta un crecimiento proporcional con la temperatura. Por otro lado, es bien sabido que a mayor tamaño de cristalito es mayor la cristalinidad, siendo en este caso la muestra de estado sólido la que presentó mayor cristalinidad. Esto también fue observado en los patrones de difracción de rayos X. En la tabla 11 se presentan los valores obtenidos del tamaño de cristalito de las muestras del LaFeO_3 .

Para la determinación del cálculo de la distorsión de la red se utilizó el valor del ángulo B, empleando la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \beta / 4 \tan \theta$$

Sustituyendo los valores se obtiene:

$$\varepsilon = 0.002740 / 4 (\tan 0.2810 \text{ rad}); \varepsilon = \mathbf{0.24} \text{ [Estado sólido]}$$

$$\varepsilon = 0.003281 / 4 (\tan 0.2818 \text{ rad}); \varepsilon = \mathbf{0.28} \text{ [Coprecipitación]}$$

Los resultados del cálculo de la distorsión de la red también se presentan en la tabla 11.

Tabla 11.- Valores obtenidos para el tamaño de cristal y distorsión de la red del LaFeO₃.

Método de síntesis	Tamaño de cristalito (nm)	Distorsión de la red
Estado sólido	52	0.24
Coprecipitación	44	0.28

3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Los polvos obtenidos del LaFeO₃ por ambos métodos de síntesis fueron analizados bajo el microscopio electrónico de barrido, con la finalidad de conocer qué morfología presentan y poder inferir el tamaño que pudieran estar presentando. En la figura 44 se presentan las micrografías del material sintetizado por estado sólido y coprecipitación.

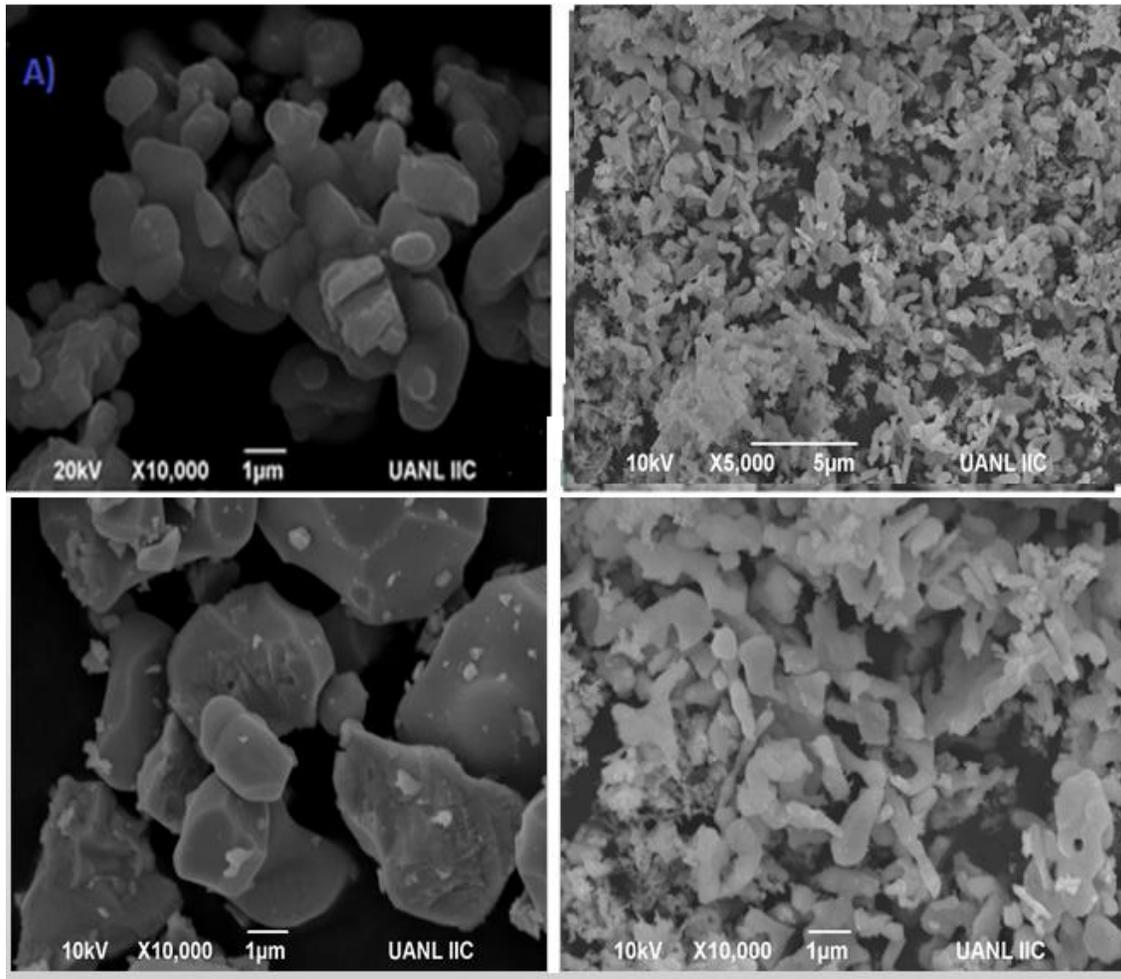


Figura 44.- Micrografías del LaFeO_3

De acuerdo con las micrografías, se puede observar claramente para el estado sólido (A), un conglomerado de partículas de forma irregular de aproximadamente 1-5 micrómetros; en la micrografía (B), correspondiente al método por coprecipitación, las partículas son de menor tamaño, presentando una forma de láminas semi alargadas de manera dispersa, con un tamaño aproximado de 1µm.

3.3.3. Análisis de área superficial por la técnica Branauer Emmett Teller (BET).

Se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción del LaFeO_3 , para los dos métodos de síntesis. De acuerdo con las isothermas, ambos materiales son del tipo II, el que como ya se mencionó con anterioridad, es característico de un material posiblemente macroporoso, con un diámetro de poro mayor que 10 nm. De igual manera que para el BiFeO_3 , este compuesto presenta una energía de adsorción elevada, debido al incremento de la cantidad de moléculas del gas en la superficie del sólido.

En ambas isothermas se observó una diminuta curvatura negativa cerca del origen, la que es característica de las isothermas I y II (Ver figura 45). De acuerdo con la bibliografía, esto puede ser originado por la reducción del potencial adsorbativo de un material, causado por el llenado de sus poros. En cuanto al diámetro promedio de poro, el correspondiente al método de coprecipitación es mayor, en relación con el tamaño promedio del poro obtenido por estado sólido.

En cuanto al área superficial, el método de coprecipitación presenta un área ligeramente mayor que el método de estado sólido; sin embargo, se puede decir que el método de coprecipitación, comparado con el de estado sólido, favorece relativamente la obtención de materiales con áreas superficiales mayores.

A continuación se muestran, en la tabla 12, los resultados del área superficial y el tamaño promedio de poro del LaFeO_3 .

Tabla 12.- Valores de área superficial y diámetro medio de poro para la muestra de LaFeO₃.

Método de síntesis	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro medio de poro (nm)
Estado sólido	1	15
Coprecipitación	6	30

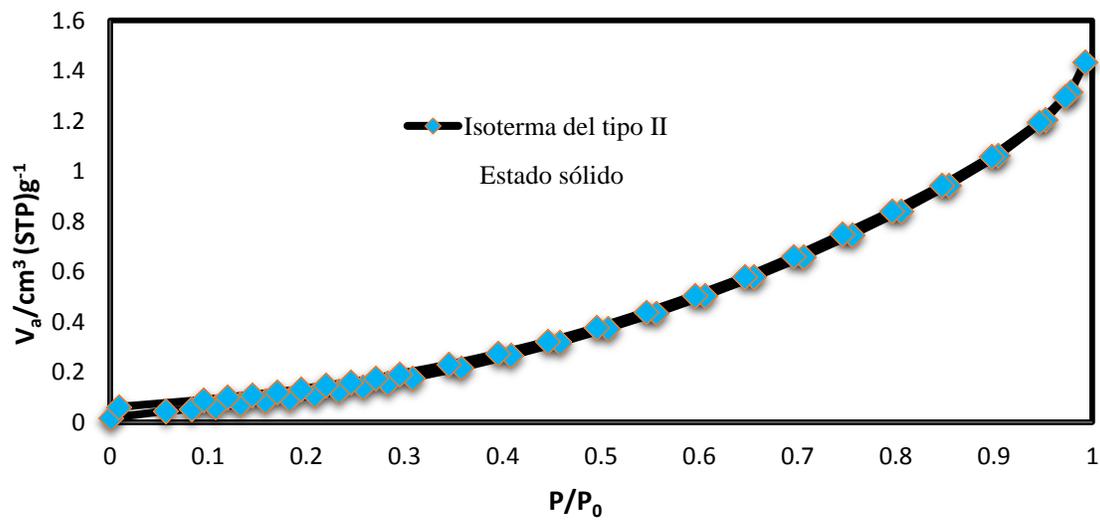
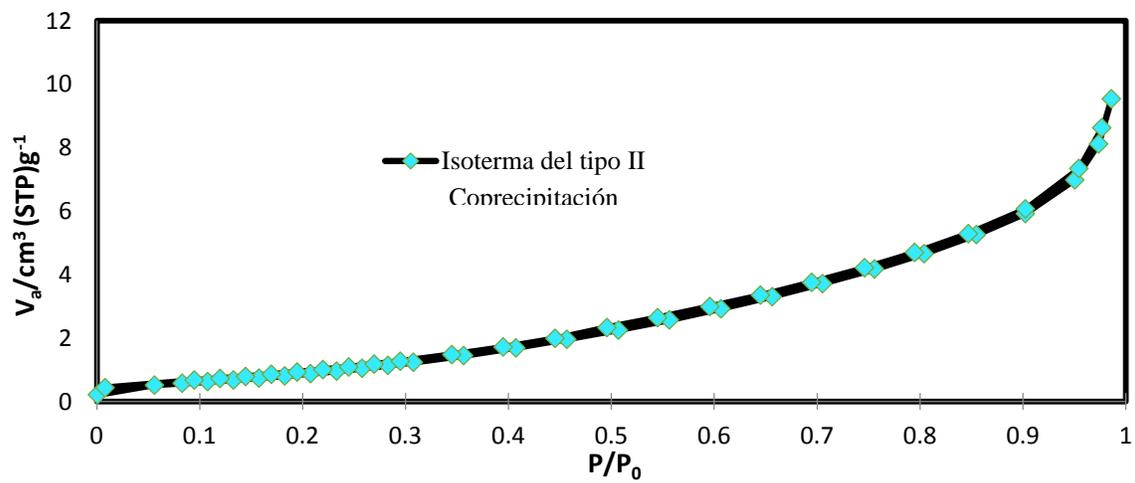


Figura 45.- Isotermas de adsorción y desorción del LaFeO₃.

3.2.4. Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) por Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD).

Se determinó el cálculo de energía de banda prohibida (E_g), siguiendo el mismo procedimiento descrito para el caso del BiFeO_3 . En la figura 46 se muestran los espectros de reflectancia difusa por ambos métodos.

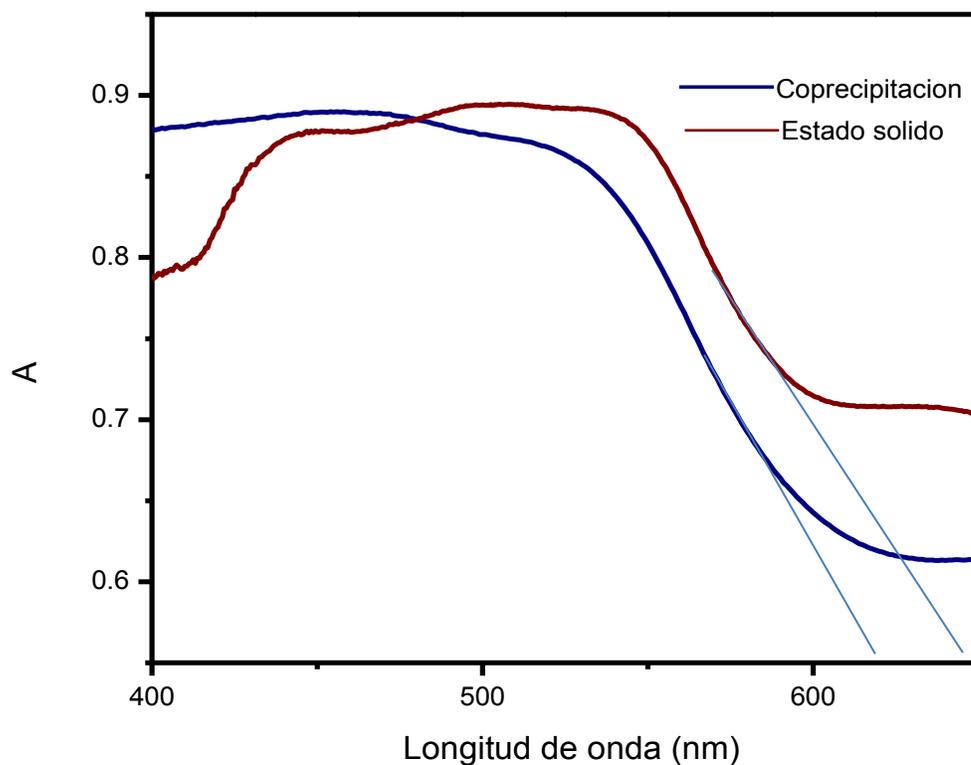


Figura 46.- Espectros de reflectancia difusa de las muestras de LaFeO_3

Al observar los espectros y trazar la pendiente para determinar el valor de longitud de onda, cuando el mencionado valor fue sustituido en la ecuación de la energía, se obtuvo el E_g de compuestos de alrededor de 2.1 eV. El valor obtenido de los materiales sintetizados fue

muy similar al reportado en la bibliografía, el cual se encuentra en un intervalo de 2.0-2.1 eV [59].

3.2.5. Distribución de tamaño de partícula.

Se calculó el tamaño de distribución de partícula y, de acuerdo con las micrografías, el método por coprecipitación arrojó partículas de menor tamaño, en comparación con el estado sólido. En la figura 47 se muestra la gráfica de la distribución de tamaño de ambos materiales. El tamaño promedio de distribución de partícula del LaFeO_3 , obtenido por coprecipitación, es de 276 nm; ligeramente menor que el obtenido por estado sólido, cuyo valor es de 301 nm. En conjunto con el BiFeO_3 , se mantiene la tendencia, ya que de igual manera el método por coprecipitación mostró una distribución menor, en comparación con el estado sólido. Sin embargo; entre ambos materiales, el LaFeO_3 presentó un tamaño de distribución de partícula menor, el que puede ser comprobado observando las micrografías de ambos materiales.

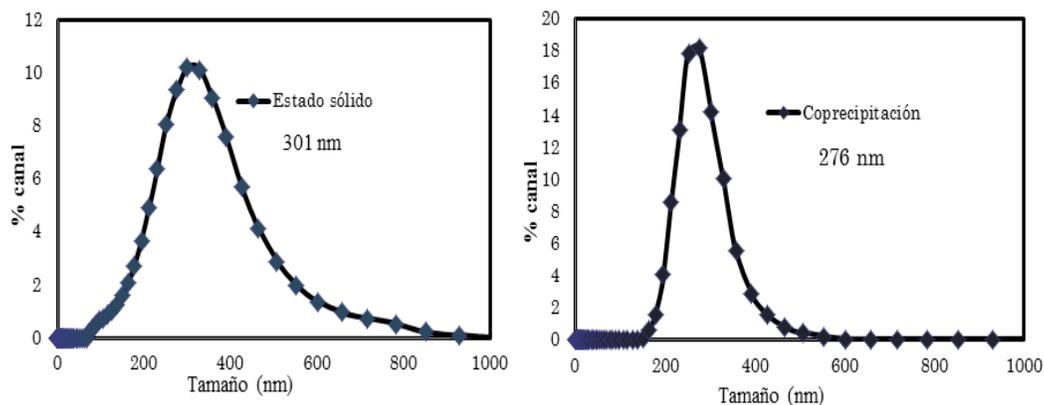


Figura 47.- Graficas correspondientes al tamaño de distribución de partícula del LaFeO_3 , sintetizado por estado sólido y coprecipitación.

4.3. Actividad fotocatalítica.

La actividad fotocatalítica del LaFeO_3 se determinó en la degradación de dos colorantes: azul de metileno e índigo carmín y dos medicamentos: tetraciclina y ciprofloxacina. En la figura 48 se muestran las cinéticas de degradación correspondientes al azul de metileno. Después de 4 horas de reacción se observó una disminución mayor de la concentración del colorante, por parte del método de coprecipitación, degradando alrededor del 39%, en comparación con el método de estado sólido, en el que casi no se observó una disminución de la concentración del colorante, mostrando un resultado muy similar a la fotólisis, comprobando que el tamaño de partícula obtenido entre ambos métodos fue la propiedad que influyó en la mejor actividad fotocatalítica, ya que por el método de coprecipitación se lograron partículas más pequeñas.

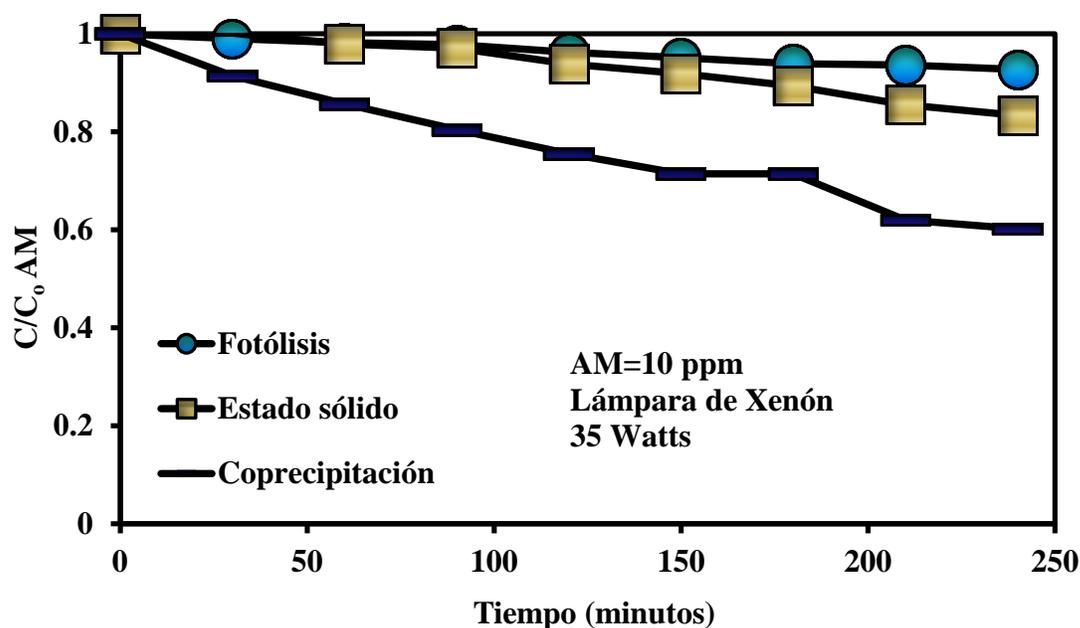


Figura 48.- Cinéticas de degradación de azul de metileno (10 ppm) por LaFeO_3 (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación, bajo radiación visible.

Haciendo una comparación, específicamente del azul de metileno, entre ambos materiales se observó que, a pesar de que ambos presentaron buen porcentaje de degradación, el BiFeO_3 logró una degradación mayor que el porcentaje alcanzado por el LaFeO_3 . Esto posiblemente se atribuye a que el BiFeO_3 , con base en las pruebas de caracterización realizadas previamente, presentó un tamaño de cristalito mayor, en comparación con el LaFeO_3 y por ende, una mayor cristalinidad.

En la figura 49 se muestra el seguimiento a las cinéticas de degradación del colorante índigo carmín. Como se observa, por el método de coprecipitación logró un 40% de degradación, un porcentaje ligeramente mayor al del estado sólido, 25%. Durante los primeros 30 minutos de reacción aparentemente se mantuvo constante, después de la primera hora de reacción se observó una diferencia clara entre ambos métodos, manteniéndose hasta el final de la misma.

Como se ha venido mencionando, el método de síntesis influyó en la actividad fotocatalítica, ya que se comprueba una vez más que el tamaño de partícula menor obtenido por coprecipitación fue la propiedad encargada de lograr los mejores resultados en la degradación de los colorantes.

En comparación con el BiFeO_3 se observa drásticamente un cambio en los porcentajes de degradación, ya que el BiFeO_3 , después de la media hora de reacción, disminuyó la concentración del colorante, hasta su totalidad, logrando un 99% ; atribuido, de igual manera, a la cristalinidad del material, obteniéndose un tamaño de cristalito mayor por parte del BiFeO_3 .

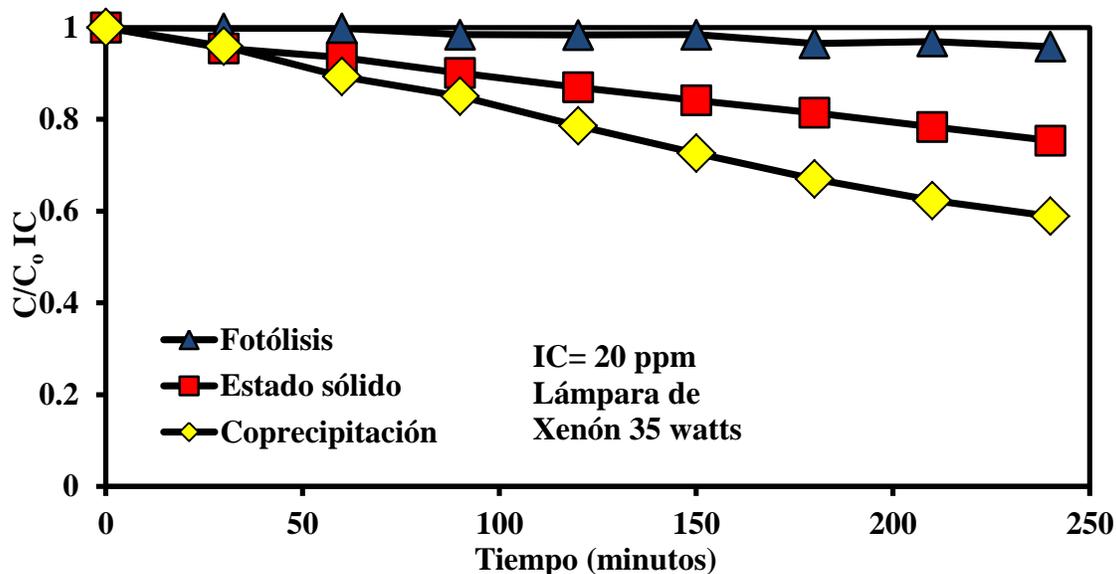


Figura 49.- Cinética de degradación del índigo carmín (20 ppm) por LaFeO₃ (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.

A continuación, se muestra el seguimiento de la reacción fotocatalítica para el medicamento ciprofloxacina (ver figura 50). El porcentaje de degradación fue alrededor del 35%, por el método por coprecipitación, contra un 20%, por parte del estado sólido. Se mantuvo la tendencia al ser el método por coprecipitación el que mostró el mejor resultado en la degradación de este medicamento. La cinética de degradación por estado sólido, al principio de la reacción, se mantuvo constante con la fotólisis posterior; a las 2 horas de reacción se observó la separación entre ambas cinéticas. Entre ambos materiales, al menos para el medicamento ciprofloxacina, se mantuvo la constante de que el BiFeO₃ logró los mejores resultados en las pruebas de degradación, por lo que para este medicamento y con base en los porcentajes de degradación y en el cálculo del tamaño de cristalito; al ser éste menor en el caso del LaFeO₃, en comparación con el BiFeO₃, se puede decir que la

crystalinity es la propiedad que influyó en la actividad fotocatalítica entre ambos materiales para la degradación de este medicamento.

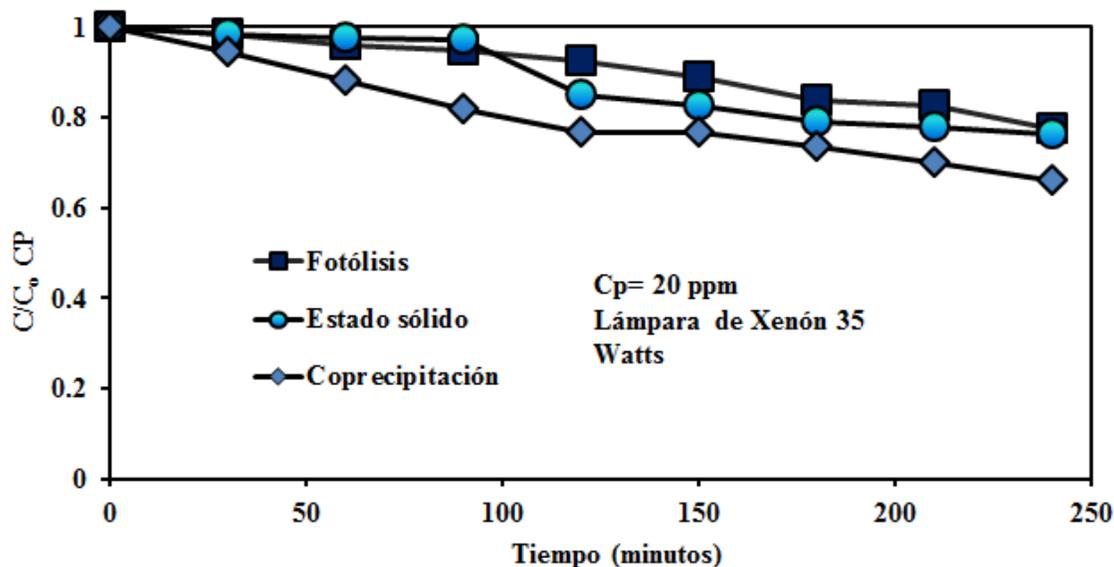


Figura 50.- Cinética de degradación de Ciprofloxacina (20 ppm) empleando $LaFeO_3$ (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.

Finalmente, en la figura 51 se presenta la cinética de degradación de la tetraciclina. De acuerdo con la figura, se observa una clara diferencia en las cinéticas de degradación entre ambos métodos de síntesis, logrando un 80% de degradación la correspondiente al método por coprecipitación y un 55% por el método de estado sólido; comprobando que tanto para los colorantes, como para los medicamentos, en todas las pruebas fotocatalíticas el método de coprecipitación logra los mejores resultados en la degradación de las moléculas orgánicas de estos modelos de contaminantes.

En cuanto a la actividad fotocatalítica entre ambos materiales, para este caso específico, el LaFeO_3 mostró un mayor porcentaje de degradación, en comparación con el BiFeO_3 . Esto posiblemente fue debido a la interacción de la molécula de la tetraciclina con el fotocatalizador o tal vez que, en este caso, la propiedad que dominó no fue la cristalinidad tal cual, sino la distorsión de la red; ya que de, acuerdo con el cálculo realizado, el LaFeO_3 presentó una mayor distorsión de la red, en comparación con el BiFeO_3 que, de acuerdo con los reportes, esto favorece las rutas para atrapar los huecos retardando más el proceso de recombinación.

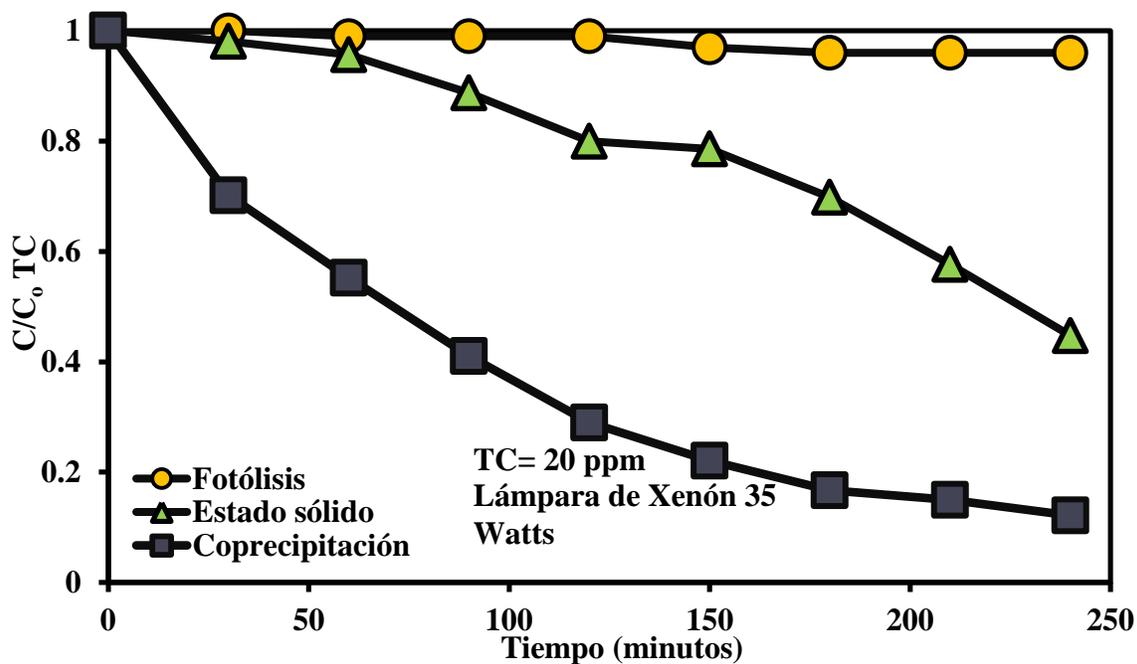


Figura 51.- Cinética de degradación de la tetraciclina (20 ppm) empleando LaFeO_3 (200mg), obtenido por estado sólido y coprecipitación.

Con base en el estudio realizado durante la caracterización de los materiales sintetizados en este trabajo: BiFeO_3 y LaFeO_3 por estado sólido y coprecipitación, se encontró que las propiedades como el área superficial, E_g , son parámetros que no contribuyen con las propiedades fotocatalíticas de estos materiales. Por otro lado, los principales factores que contribuyeron a lo largo de la realización de las pruebas fotocatalíticas fueron la morfología, el tamaño de distribución de partícula propios del método de síntesis y entre los materiales la cristalinidad, reflejada en el cálculo del tamaño de cristalito. La morfología está relacionada con el tamaño de partícula. Al tener partículas pequeñas, éstas favorecen la formación de sitios activos, aumentando el área de contacto entre las partículas y la superficie del fotocatalizador. En cuanto a la cristalinidad de un material, entre mayor sea este parámetro, menos defectos reduciendo la recombinación del par hueco electrón.

4.3.1. Análisis del contenido de carbón orgánico total, (TOC) por sus siglas en ingles.

El análisis para determinar el porcentaje de mineralización de los contaminantes orgánicos empleando como fotocatalizador el LaFeO_3 fue desarrollado con base en el procedimiento descrito en el apartado 2.4.2. De igual manera que para el caso del BiFeO_3 , el tiempo de reacción se incrementó a 24 horas, tomando una muestra al inicio de la reacción y posteriormente a las 24 horas. La toma de alícuotas se hizo por duplicado, ya que se necesita un volumen aproximado a 8 ml para una medición más precisa. Se mantuvieron las mismas concentraciones a las que se prepararon las soluciones con los colorantes y los medicamentos, para las pruebas fotocatalíticas. El análisis de TOC sólo se realizó con la muestra que presentó la mejor actividad fotocatalítica; es decir, la muestra sintetizada por el método de coprecipitación. En la tabla 13 se presentan los porcentajes de mineralización alcanzados durante un periodo de 24 horas, para el LaFeO_3 .

Tabla 13.- Porcentajes de mineralización alcanzados durante la degradación de los colorantes y medicamentos empleando LaFeO_3 .

Método de síntesis	Molécula orgánica	% de mineralización
Coprecipitación	Azul de metileno	21
	Índigo carmín	6
	Ciprofloxacina	18
	Tetraciclina	5

De acuerdo con la tabla anterior, se logró mineralizar de manera parcial cada contaminante orgánico después de las 24 horas, esto debido a que durante dicho tiempo se pudieron formar compuestos más recalcitrantes o de cadenas más largas, inhibiendo la mineralización. Tal vez después de las 24 horas apenas se esté logrando romper alguna parte de la molécula orgánica de cada uno de los colorantes y medicamentos empleados como modelos de contaminantes.

4.3.2. Determinación de especies participantes en la oxidación de las moléculas orgánicas.

El análisis para determinar qué especie pudiera estar influenciando durante las pruebas fotocatalíticas fue el mismo que se realizó para el caso del BiFeO_3 . Las sustancias fueron añadidas al medio de reacción, para identificar y aislar dichas especies. A continuación se muestran las cinéticas de degradación para el azul de metileno, el índigo carmín y la

tetraciclina como se observa en las figuras 52-54. De igual manera sólo se realizaron las pruebas para el método por coprecipitación, por las razones previamente mencionadas.

En la figura 52 se muestran las cinéticas de degradación del azul de metileno, al añadir cada sustancia para aislar la especie que principalmente está influenciando en la degradación. Como se observa al añadir la catalasa, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) queda aislado de la reacción, por lo que la actividad fotocatalítica disminuyó, concluyendo que el peróxido es la principal especie que actúa en la degradación del colorante. También se presentó una ligera participación, tanto del radical hidroxilo ($OH\cdot$) al agregar el isopropanol y del radical superóxido (O_2^-), mientras que los huecos (h^+), al añadir el KI no se observó un efecto significativo en la degradación del colorante.

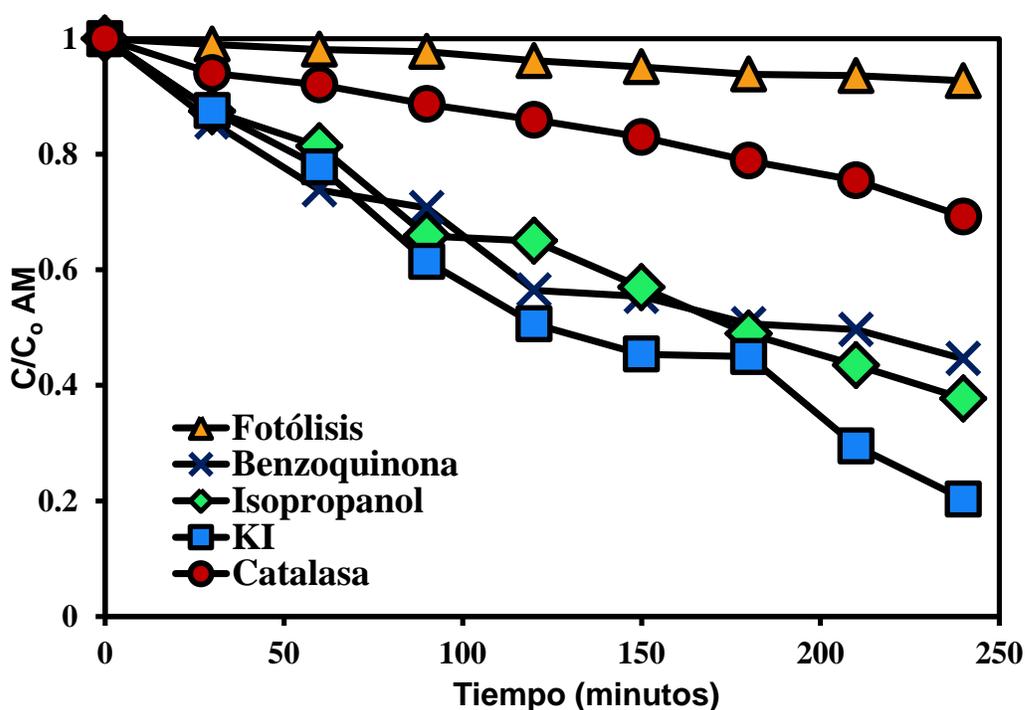


Figura 52.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación del azul de metileno por coprecipitación empleando $LaFeO_3$.

En la figura 53 se muestran las cinéticas de degradación del colorante índigo carmín, al añadir cada una de las sustancias con el propósito de identificar cuál especie participa mayormente durante la reacción. Como se observó al agregar el isopropanol, la actividad fotocatalítica se ve disminuida hasta casi al porcentaje de degradación alcanzado por la fotólisis, por lo que claramente se ve que el radical OH es la especie que está aportando mayor participación en la degradación de este colorante. De igual forma, se puede notar que, al agregar la catalasa, ésta actuó aislando al peróxido de hidrógeno (H_2O_2), por lo que también dicho radical presenta una ligera participación durante las pruebas; no así la benzoquinona, ya que la cinética de degradación de esta sustancia es muy similar a la cinética por coprecipitación, por lo que se descarta que el radical superóxido (O_2^-) influyó en la reacción.

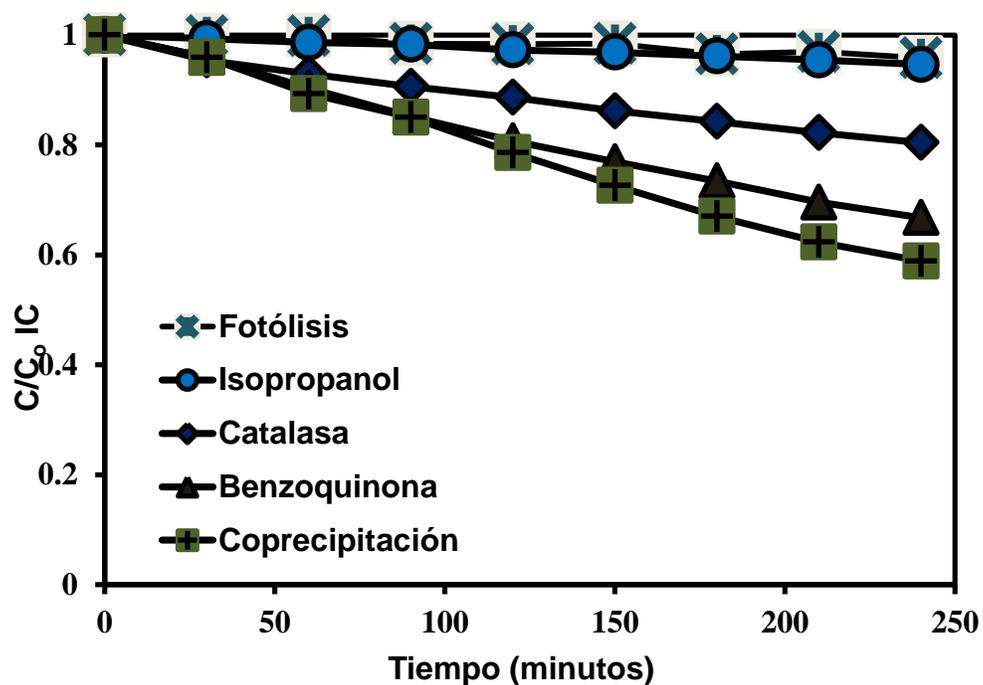


Figura 53.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación del índigo carmín por coprecipitación empleando $LaFeO_3$.

En la figura 54 se muestran las cinéticas de degradación de la tetraciclina, al adicionar las sustancias encargadas de aislar la especie que participa durante su degradación. De acuerdo con las cinéticas, al añadir el isopropanol se vió reducida en gran medida la actividad fotocatalítica, por lo que el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) es la especie que influyó en mayor proporción. Al añadir la catalasa y el yoduro de potasio se observó que ambas cinéticas son idénticas y se puede comprobar con ambos porcentajes de degradación, ya que se obtuvieron un 36% y un 32 % de degradación, respectivamente, por lo que el peróxido (H_2O_2) y los huecos (h^+) participan de manera muy similar, pero en menor medida que el OH. De manera conjunta, estas tres especies ejercen una gran influencia, ya que el porcentaje de degradacion obtenido por coprecipitación disminuyó significativamente.

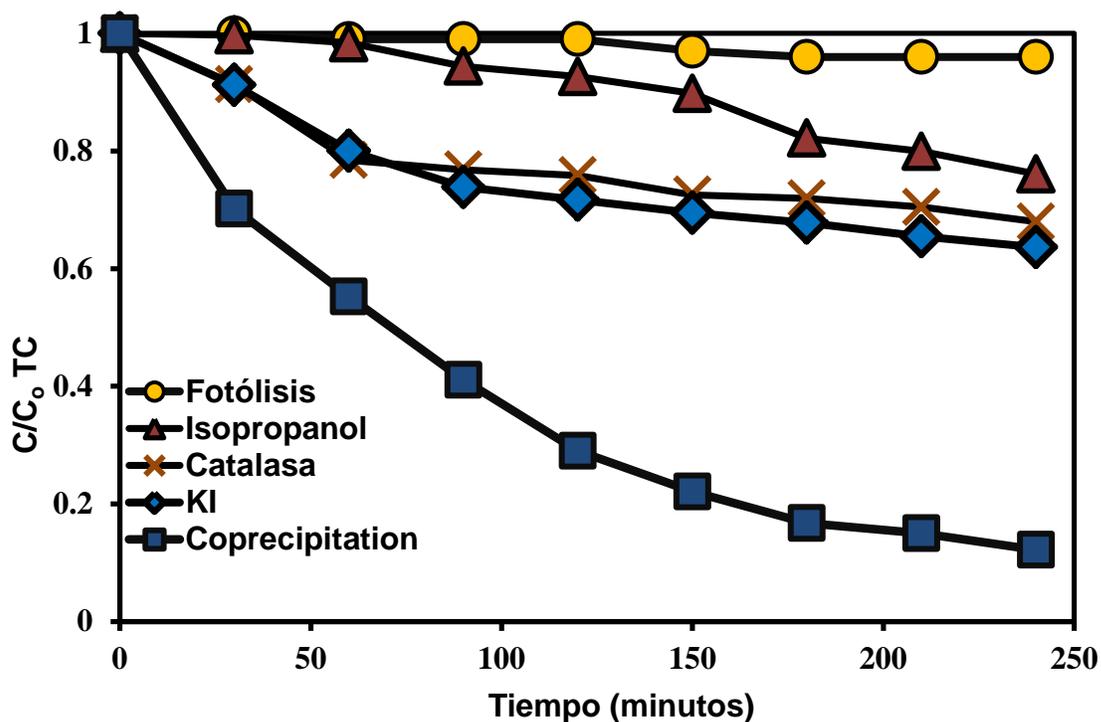


Figura 54.- Cinéticas con atrapadores de especies en la degradación de la tetraciclina por coprecipitación empleando LaFeO_3 .

De manera general, para el caso del LaFeO_3 , durante las pruebas de seguimiento a las especies para el colorante azul de metileno, la especie que participó mayormente fue el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y en el caso del índigo carmín y la tetraciclina, fue el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Esto debido tal vez a la afinidad de las sustancias añadidas con el fotocataizador. En la tabla 14 se presentan las especies que fueron identificadas durante las pruebas de degradación, de cada uno de las moléculas orgánicas empleadas como modelos de contaminantes.

Tabla 14.- Especies identificadas durante la degradación empleando BiFeO_3 y LaFeO_3 como fotocatalizadores.

Material	Azul de metileno	Índigo Carmín	Tetraciclina	Ciprofloxacina
BiFeO_2	Isopropanol (OH)	Catalasa (H_2O_2)	Catalasa (H_2O_2)	Catalasa (H_2O_2)
LaFeO_3	Catalasa (H_2O_2)	Isopropanol (OH)	Isopropanol (OH)	-----

De acuerdo con la tabla anterior, se observa que sólo el azul de metileno presentó una variación en la especie identificada; siendo inversamente, es decir, se esperaría que fuera constante como es el caso del índigo carmín, la tetraciclina y la ciprofloxacina en el BiFeO_3 y en índigo carmín y la tetraciclina para el LaFeO_3 . Esto posiblemente se debe a la afinidad o interacción del colorante con las sustancias añadidas para la determinación de las especies.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

1.- Se logró la síntesis del BiFeO_3 y LaFeO_3 por el método tradicional o de estado sólido y por el método de química suave coprecipitación.

2.- De acuerdo con las pruebas fotocatalíticas, el método de coprecipitación mostró los mejores resultados en la degradación de las moléculas orgánicas para ambos materiales; atribuido posiblemente al tamaño de partícula; ya que, de acuerdo con las micrografías y el tamaño de distribución de partícula, por el método de coprecipitación se obtuvieron partículas más pequeñas, en comparación con el estado sólido, favoreciendo el incremento de la superficie de sitios activos y disminuyendo la distancia de los portadores de llegar a la superficie.

3.- De igual manera con base en los difractogramas y en el cálculo de la distorsión de la red, en términos generales, el método por coprecipitación presentó una mayor distorsión, favoreciendo su actividad fotocatalítica, debido al incremento de las rutas para atrapar los huecos, reduciendo la recombinación del par hueco-electrón.

4.- Con base en las pruebas de seguimientos de especies para el caso del BiFeO_3 , la especie que ejerció una mayor influencia en los medicamentos y el índigo carmín fue la catalasa, por lo que se concluye que al atrapar al radical peróxido (H_2O_2), la actividad fotocatalítica

disminuye; mientras que para el caso del azul de metileno, al agregar isopropanol se ve reducida la actividad fotocatalítica, por lo que la especie que mayormente participa en la degradación de la molécula es el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$).

5.- En relación con el material LaFeO_3 , en las pruebas de seguimiento de especies, en la tetraciclina y el índigo carmín, el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) ejerció la mayor influencia en las pruebas fotocatalíticas, disminuyendo su efectividad; mientras que para el caso del azul de metileno, al agregar la catalasa, la actividad fotocatalítica se vio disminuida, siendo el radical peróxido (H_2O_2), la especie que ejerció mayor influencia.

Recomendaciones:

1.- Realizar la prueba de determinación de especies con el medicamento de la ciprofloxacina, para comprobar si se mantiene la tendencia y verificar si es el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) la especie que participa mayormente en la degradación de la ciprofloxacina.

2.- Llevar a cabo la prueba de los ciclos sucesivos, para descartar el fenómeno de fotocorrosión, para el caso del LaFeO_3 .

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mondragón, S. P. (2007). **Decoloración biológica del colorante azul directo 2 en un filtro anaerobio/aerobio.** Tesis.
- [2] Green Peace. (2012). **Hilos Tóxicos al desnudo:Exponiendo el papel de la industria textil en la contaminación de los rios de México.** *Hilos tóxicos: Al desnudo*, 1-32.
- [3] Maria Klavarioti, D. M. (2009). **Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes.** *Environment International*, 402–417.
- [4] De Voogt P, J.-H. M. (2008). **Development of an international priority list of pharmaceuticals relevant for the water cycle.** *Water Sci. Technol*, 39-46.
- [5] Joonseon Jeong, W. S. (2010). **Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies.** *Chemosphere*, 533–540.
- [6] Ziyang Zhang, H. L. (2015). **Removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by amino-Fe (III) functionalized SBA15.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 133-138.
- [7] Ammar Houas, H. L. (2001). **Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 145-157.
- [8] F.V. de Andrade, G. d. (2012). **A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing the autoclaved cellular concrete/Fe₂O₃ system.** *Chemical Engineering Journal*, 25-31.

- [8] F.V. de Andrade, G. d. (2012). **A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing the autoclaved cellular concrete/Fe₂O₃ system.** *Chemical Engineering Journal*, 25-31.
- [9] M. Sleiman, D. V. (2007). **Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 1-11.
- [10] M. Rafatullah, O. S. (2010). **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review.** *J. Hazard. Mater*177, 70-80.
- [11] Agileo Hernández-Gordillo, V. R.-G.-R. (2015). **Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue -light irradiation emitted by LEDs.** *Catalysis Today*, 27-35.
- [12] Universidad Autonoma de Nuevo León. (2008). **Procesos avanzados de oxidación en la degradación de contaminantes en agua.** *X Congreso Regional Q.F.B*, (pág. 39).
- [13] Xavier Domanédech, W. F. (2012). *Procesos avanzados de oxidacion para la eliminacion de contaminantes* . Buenos Aires : Minera sustentable.
- [14] Hipólito, E. L. (Noviembre de 2011). **SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN ASISTIDA CON ULTRASONIDO DE γ -Bi₂MoO₆, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.** Ciudad universitaria , San Nicolás de los Garza, México: Tesis .

[15] Grupo Gaherma. (7 de Octubre de 2014). Recuperado el 4 de Octubre de 2016, de <http://blog.gaherma.com/index.php/2014/10/07/foto-catalisis-oxidativa-para-el-tratamiento-del-agua-sin-producto-quimico>

[16] Úlises García Pérez, A. M. (2008). **Síntesis por coprecipitación de BiVO₄ y evaluación de su actividad fotocataítica en la degradación de la rodamina B.** *Ingenierías* , 1-8.

[17] S. Malato, P. F.-I. (2009). **Descontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends.** *Catalysis Today* 147, 1-59.

[18] Michael R. Hoffmann, S. T. (1994). **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** *Chem. Rev.* 1995, 69-96.

[19] Grabowska, E. (2015). **Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 97-126.

[20] Leticia m. Torres martínez, I. J. (2010). Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas. *CIENCIA UANL / VOL. XIII, No. 4*, 376.

[23] XinXin Zhang, R. L. (2015). **Degradation of ciprofloxacin in aqueous bismuth oxybromide (BiOBr) suspensions under visible light irradiation: A direct hole oxidation pathway.** *Chemical Engineering Journal*, 290-297.

[24] Tong Gao, Z. C. (2014). **Synthesis of BiFeO₃ nanoparticles for the visible-light induced photocatalytic property.** *Materials Research Bulletin*, 6-12.

- [25] Preet Shikha, T. S. (2015). **Effect of different synthetic routes on the structural, morphological and magnetic properties of Ce doped LaFeO₃ nanoparticles.** *Journal of Alloys and Compounds*, 336-345.
- [26] Priti V. Gosavi, R. B. (2010). **Pure phase LaFeO₃ perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization.** *Materials Chemistry and Physics*, 324-329.
- [27] D. Jager, A. B. (2009). **Spin trapping and electro spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO₂ particulate system.** *The Journal of Physical Chemistry*. 83, 3146-3152.
- [28] Rodrigo A. Palominos, M. A. (2008). **Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193, 149-155.
- [29] Ana L. Giraldo, G. A.-P. (2010). **Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension.** *Water research* 44, 5158-5167.
- [30] M. Yasin Shami, M. A.-u.-R. (2011). **Phase pure synthesis of BiFeO₃ nanopowders using diverse precursor via coprecipitation method.** *Journal of Alloys and Compounds*, 10139-10144.
- [31] F.A.Fabian, P. J. (2015). **Synthesis and characterization of La(Cr,Fe,Mn)O₃ nanoparticles obtained by co-precipitation method.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 80-83.

- [32] Chunxue Hao, F. J. (2014). **Photocatalytic performances of BiFeO₃ particles with the average size in nanometer, submicrometer, and micrometer.** *Materials Research Bulletin*, 369-373.
- [33] Thirumalairajan, K. G. (2012). **Controlled synthesis of perovskite LaFeO₃ microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity.** *Chemical Engineering Journal*, 420-428.
- [34] J.C Barreto, G. S. (1995). **Terephthalic acid: a dosimeter for the detection of hydroxyl radicals in vitro.** *Life Sciences*. 56, 89-96.
- [35] K. Ishibashi, A. F. (2000). **Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst.** *Journal of Photochemistry and photobiology*, 139-142.
- [36] Rodrigo A. Palominos, M. A. (2008). **Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193, 149-155.
- [37] Rodrigo A. Palominos, M. A. (2009). **Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions.** *Catalysis Today*, 100-105.
- [38] Xander Van Doorslaer, P. M. (2012). **TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 150-156.
- [39] G. Li, K. W. (2009). **Degradation of acid orange 7 using magentic AgBr under visible light: the roles of oxidizing species.** *Chemosphere*.76, 1185-1191.

- [41] CIMAV. (s.f.). *Centro de Investigación en Materiales Avanzados*. Recuperado el junio de 2016, de Centro de Investigación en Materiales Avanzados: <http://mty.cimav.edu.mx>
- [43] CIMAV. (s.f.). *Centro de Investigación en Materiales Avanzados*. Recuperado el junio de 2016, de Centro de Investigación en Materiales Avanzados: <http://mty.cimav.edu.mx>
- [44] Condon, J. B. (2006). *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. Estado Unidos: Elsevier.
- [47] Z.M. Abou-Gamra, M. A. (2016). **Synthesis of mesoporous TiO₂-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye**. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 134–141.
- [48] Yuning Huo, Y. J. (2010). **Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO₃ microspheres with high visible-light photocatalytic activity**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 15–20.
- [49] Mihai Calugaru, A. I. (2013). **Preparation and functional characterization of BiFeO₃ ceramics**. *Solid State Sciences*, 79-87.
- [50] Renqing Guo, L. F. (2013). **Characterization and visible light photocatalytic mechanism of size-controlled BiFeO₃ nanoparticles**. *Materials Research Bulletin*, 3017-3024.
- [51] S. Tunesi, M. A. (1991). **Influence of chemisorption on the photodescomposition of salicylic acid and related compounds using TiO₂ ceramic membranes**. *Journal of Physical Chemistry*, 3399-3405.

- [52] T. Zhang, T. O. (2001). **Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersion under UV irradiation.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163-172.
- [53] V.S Ferreira-Leitao, M. A. (2007). **Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration.** *Dyes and pigments*, 230-236.
- [54] Ammar Houas, H. L. (2001). **Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.** *Applied Catalysis B: Environmental* 31, 145-157.
- [55] Martha L. Chacón-Patiño, C. B.-T. (2013). **Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation.** *Green Chemistry*, 2920.
- [56] R. Yang, Y. F. (2003). **Medium effects on fluorescence of ciprofloxacin hydrochloride.** *Spectrochimica Acta, Part A*. 59, 2323-2332.
- [57] Zhengwei Zhou, J.-Q. J. (2015). **Reaction kinetics and oxidation products formation in the degradation of ciprofloxacin and ibuprofen by ferrate(VI).** *Chemosphere*, 95-100.
- [58] Yuefei Ji, Y. S. (2016). **Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution.** *Chemical Engineering Journal*, 225-233.
- [59] S. Thirumalairajan, K. G. (2012). **Controlled synthesis of perovskite LaFeO₃ microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity.** *Chemical Engineering Journal*, 420-428.