

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales

LICENCIATURA EN INGENIERÍA DE MATERIALES

TESIS

**“Actividad fotocatalítica de compósitos poliméricos con
refuerzo de partículas de $YFeO_3$ ”**

Para obtener el título de

Ingeniero de Materiales

P R E S E N T A

Fidel Ivan Reyes Patricio

Directores:

Dr. Félix Sánchez De Jesús

Dra. Ana María Bolarín Miró

Mineral de la Reforma, Hgo., Julio 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de julio de 2021

Número de control: ICBI-D/646/2021
Asunto: Autorización de impresión.

MTRO. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales Fidel Iván Reyes Patricio, quien presenta el trabajo de titulación "**Actividad fotocatalítica de compósitos poliméricos con refuerzo de partículas de $YFeO_3$** ", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dra. Ana María Bolarín Miró

Secretario: Dr. Márius Ramírez Cardona

Vocal: Dr. Félix Sánchez de Jesús

Suplente: M. en C. Omar Rosales González

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo.
México, C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

OAAS/YCC



www.uaeh.edu.mx

Contenido

Dedicatoria.....	III
Agradecimientos.....	IV
Resumen.....	V
Índice de Tablas.....	VII
Índice de Figuras.....	VIII
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Planteamiento del problema.....	7
1.3 Hipótesis.....	11
1.4 Objetivos.....	13
1.4.1 Objetivo General.....	13
1.4.2 Objetivos Específicos.....	13
Capítulo 2. Marco Teórico.....	14
2.1. Contaminación de medios acuosos y efecto en superficies.....	14
2.1.1 Contaminación de medios acuosos.....	14
2.1.2 Efecto de los contaminantes sobre superficies: degradación.....	18
2.1.2 Métodos de limpieza de superficies.....	19
2.2 Procesos avanzados de oxidación: fotocátalisis.....	21
2.2.1 Descripción.....	21
2.2.2 Mecanismos de fotocátalisis.....	21
2.2.3 Catalizadores: función.....	23
2.2.4 Limitaciones de los fotocatalizadores convencionales.....	24
2.3 Fotocatalizador convencional: TiO ₂	24
2.3.1 Estructura cristalina.....	24
2.3.2 Banda de energía prohibida (E _g).....	24
2.3.3 Propiedades magnéticas.....	25
2.3.4 Limitaciones.....	25

2.4 Fotocatalizador a base de YFeO_3	25
2.4.1 Estructura cristalina	26
2.4.2 Banda de energía prohibida (E_g)	26
2.4.3 Propiedades fotocatalíticas	26
2.4.4 Limitaciones.....	27
Capítulo 3. Desarrollo experimental	27
3.1 Diseño experimental	27
3.2 Materiales y reactivos	28
3.3 Instrumentos	29
3.3.1 Molino de alta energía	30
3.3.2 Horno tipo mufla tubular de alta temperatura.	31
3.3.3 Magnetómetro de muestra vibrante.	31
3.3.4 Difractómetro de rayos X.	32
3.3.5 Difractómetro láser.	33
3.3.6 Microscopia electrónica de barrido	34
3.3.7 Espectrofotometría.....	35
3.4 Cálculos estequiométricos para la síntesis de YFeO_3	35
3.5 Preparación de películas compósitas poliméricas.....	36
Capítulo 4. Resultados y discusión	42
4.1 Síntesis y caracterización de partículas de YFeO_3	42
4.2 Síntesis y caracterización de PVA	57
4.2.1 Síntesis y caracterización de películas YFeO_3 -PVA.	57
4.2.2 Pruebas fotocatalíticas	59
Conclusiones	62
Referencias	63

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi familia, quienes me han visto crecer y superarme, quienes me han apoyado y sostenido cuando he caído.

A mis amigos y compañeros por haberme enseñado y compartido la experiencia de trabajar en equipo, por el apoyo mutuo para alcanzar las distintas metas.

A mis profesores, especialmente a mis asesores de tesis, que durante el trayecto pusieron día a día nuevos retos que con su guía, enseñanza y paciencia me hicieron superarlos. Por eso y más me siento honrado de poder dedicarles mi trabajo.

Agradecimientos

Al Dr. Omar Rosales González, a quien deseo expresarle mi más grande agradecimiento de una manera tan especial, por la dedicación y apoyo que me ha brindado, por su importante participación, disponibilidad y paciencia. Su aporte hizo posible esta tesis, el fruto de su orientación y atención se encuentra plasmado en este trabajo, le deseo mucho éxito en su carrera profesional.

A la Dra. Ana María Bolarín Miró y el Dr. Félix Sánchez De Jesús, quienes fueron mis asesores de tesis, agradezco el esfuerzo y dedicación que me brindaron en todo en este tiempo, sobre todo por haberme aceptado para realizar la presente tesis. Agradezco su apoyo y confianza puesta en mí, por creer en mi capacidad y guiarme, no solo en desarrollo de este trabajo, sino en mi formación como Ingeniero de Materiales.

Resumen

El presente trabajo de tesis busca proponer una solución a la problemática asociada del costo del mantenimiento superficial, específicamente de edificaciones públicas o viviendas, mediante el empleo de una pintura polimérica, compuesta por una película polimérica reforzada con partículas de un fotocatalizador, en este caso de YFeO_3 , para que actúe como una película auto-limpiable, debido a su capacidad para degradar los contaminantes y/o suciedad que se adhiere a esta.

Comercialmente se emplean fotocatalizadores en las pinturas poliméricas, como el TiO_2 , ya que no es tóxico y tiene capacidad para degradar compuestos orgánicos de gran complejidad. Un problema del empleo de estos fotocatalizadores, es el consumo energético del proceso, ya que la mayoría de los fotocatalizadores comerciales requieren de una fuente de energía, como en el caso del TiO_2 , el cual requiere el uso de fuentes de luz UV para que su eficiencia sea adecuada. Aunado a lo anterior, para su separación o recuperación de un medio acuoso, se tiene que utilizar algún método de separación, como lo es el centrifugado o filtración, que puede resultar complicado cuando se utilizan partículas de tamaño nanométrico.

En este trabajo se obtuvieron películas poliméricas compósitas a partir de pintura comercial mezclada con partículas de un fotocatalizador activo en el rango visible. Los polvos de YFeO_3 se sintetizaron mediante molienda de alta energía durante 5 horas, con un tratamiento térmico posterior hasta 700°C , los reactivos precursores fueron Fe_2O_3 e Y_2O_3 . Los polvos resultantes se analizaron mediante DRX, confirmando la formación de YFeO_3 con estructura cristalina ortorrómbica. En cuanto a las propiedades magnéticas del material, para su condición de solo molido, se observa un comportamiento ferromagnético, al aplicarle el tratamiento térmico su orden cambia hacia antiferromagnético. Por otro lado, mediante difracción de luz láser se determinó la distribución de tamaños de partícula y mediante microscopía electrónica de barrido, se determinó la morfología de la partícula, Las partículas sintetizadas presentan un rango de tamaños desde 1 hasta $20\ \mu\text{m}$, con un $D_{50}=7.5\ \mu\text{m}$. Respecto a la morfología es irregular y angular, notándose cuellos entre las partículas como efecto de la soldadura en frío de las mismas durante la molienda y el tratamiento térmico. Adicionalmente, se determinó la banda prohibida, que resultó $1.95\ \text{eV}$. Para las pruebas fotocatalíticas se utilizó colorante azul de metilo, la degradación del mismo sin ningún tipo de energía externa prácticamente fue nula, pero al irradiar el material, la degradación del contaminante fue prácticamente total luego de 6 horas y al agregar H_2O_2 la velocidad de reacción aumento al igual que se obtuvieron mejores resultados.

Los resultados confirmaron la degradación parcial de la pintura compósita en contacto con el colorante, incluso sin irradiar con luz u cualquier radiación externa, aumentando la degradación al estar bajo luz visible, existiendo así partículas en solución que

reaccionan con el colorante, sugiriendo que la selección del material polimérico no fue el adecuado, sin embargo la preparación de la membrana compósita es una propuesta interesante para sistemas de auto limpieza, puesto que las partículas fotocatalizadoras mostraron eficiencia de remoción de compuestos orgánicos, en este caso, el colorante.

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Velocidad de corrosión en diferentes partes del país (micrómetros /año) [24].7	
Tabla 1.2 Costo de los métodos de protección contra la corrosión [24].....	8
Tabla 1.3 Simulación de costos con software [25].	9
Tabla 1.4 Precios de pinturas [26].....	9
Tabla 2.1 Fármacos en los efluentes [30].....	15
Tabla 2.2 Metabolitos en los efluentes [30].	16
Tabla 2.3 Productos de cuidado personal en los efluentes [30].....	16
Tabla 2.4 Métodos físicos de remediación de efluentes acuosos [37].	19
Tabla 2.5 Métodos químicos de remediación de efluentes acuosos [37].....	20
Tabla 2.6 Métodos biológicos de remediación de efluentes acuosos [37].	20
Tabla 3.1 Equipos utilizados en la experimentación.	29
Tabla 3.2 Pesos atómicos de los elementos.	35

Índice de Figuras

Figura 1.1 Mecanismo de fotocatalisis.....	11
Figura 2.1 Estructura de los diferentes colorantes en la industria textil [34].....	17
Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	27
Figura 3.2 Pintura acrílica Politec.....	28
Figura 3.3 Polvos precursores.....	29
Figura 3.4 Molino mecánico de alta energía.....	30
Figura 3.5 Horno tipo mufla tubular de alta temperatura.....	31
Figura 3.6 Magnetómetro de muestra vibrante.....	32
Figura 3.7 Difractómetro de rayos X.....	33
Figura 3.8 Difractómetro laser.....	34
Figura 3.9 Microscopio electrónico de barrido.....	34
Figura 3.10 Espectrofotómetro.....	35
Figura 3.11 Metodología para la obtención de películas compósitas poliméricas.....	36
Figura 3.12 Pesaje de polvo de $YFeO_3$	37
Figura 3.13 Preparación de las mezclas polímero y catalizador, con diferentes proporciones de polvos.....	38
Figura 3.14 Uso de ultrasonido para la preparación de las membranas.....	38
Figura 3.15 Pesaje del colorante rojo de metilo.....	40
Figura 3.16 Agitación magnética.....	40
Figura 3.17 Colorante rojo de metilo.....	41
Figura 4.1 Macro foto de polvo sintetizado.....	42
Figura 4.2 Difractograma de mezclas de Fe_2O_3 y Y_2O_3 molidas durante 5 h en atmósfera oxidante (aire) para obtener $YFeO_3$	43
Figura 4.3 Difractograma de mezclas de Fe_2O_3 y Y_2O_3 molidas durante 5 h en atmósfera oxidante (aire) y tratadas térmicamente a 700 °C durante 2 h para obtener $YFeO_3$	44
Figura 4.4 Estructura cristalina de la $YFeO_3$ sintetizada.....	45
Figura 4.5 Micrografías de polvos de $YFeO_3$ obtenidos mediante molienda alta energía asistida con tratamiento térmico.....	46

Figura 4.6 Distribución de tamaños de partícula de polvos de YFeO_3 obtenidos mediante molienda alta energía asistida con tratamiento térmico.	47
Figura 4.7 Ciclo de histéresis magnético de polvos de YFeO_3 obtenidos mediante molienda alta energía asistida con tratamiento térmico.	48
Figura 4.8 Función de Kubelka-Munk (FKM) para la determinación de la energía de banda prohibida.	50
Figura 4.9 Equipo de caracterización del comportamiento fotocatalítico.	51
Figura 4.10 Alícuotas de pruebas fotocatalíticas.	52
Figura 4.11 Eficiencia de degradación de la YFeO_3 bajo radiación y sin radiación (fotólisis).	53
Figura 4.12 Eficiencia de degradación de la YFeO_3 bajo radiación y sin radiación (fotólisis) en condiciones de $[\text{H}_2\text{O}_2]=160$ ppm.	54
Figura 4.13 Velocidades de degradación de colorante empleando YFeO_3 sin H_2O_2	55
Figura 4.14 Velocidades de degradación de colorante empleando YFeO_3 con 160 ppm de H_2O_2	56
Figura 4.15 Macro foto de las películas compósitas poliméricas.	57
Figura 4.16 Macro foto de las películas compósitas poliméricas con 0% y 10% de YFeO_3	58
Figura 4.17 Macro foto de las películas compósita polimérica con 10% de YFeO_3	58
Figura 4.18 Degradación de solución con 40 ppm de colorante bajo luz visible, con la mezcla con 5% en peso de YFeO_3 en diferentes tiempos.	59
Figura 4.19 Espectros de absorbancia del colorante a 40ppm, puro sin partículas de YFeO_3	60
Figura 4.20 Adsorción en oscuridad con 5%wt de YFeO_3 en diferentes tiempos.	61

Capítulo 1. Introducción

Los materiales empleados para la construcción de obra civil, tales como edificios, puentes y otras obras, exigen mucha inversión en su mantenimiento una vez que han sido fabricados, asociado a la presencia de materia orgánica en el ambiente que lo ensucia, y poco a poco lo degrada, por su interacción con los componentes de los materiales. Es por ello, que es requerido el desarrollo de un material, que se pueda aplicar en la superficie a modo de capa, que promueva la degradación de los contaminantes, principalmente orgánicos, sin necesidad de aplicar ningún tipo de fuente de energía, minimizando los procesos de limpieza de edificios, los cuales son costosos y únicamente resuelven el problema de un modo momentáneo.

Es por ello que, ante la necesidad indicada anteriormente, en esta tesis, se muestra la síntesis y caracterización de compósitos de base polimérica reforzados con partículas de un material semiconductor, capaz de proteger los materiales de la construcción de la materia orgánica, debido a su carácter fotocatalítico en el rango de la luz visible, que es capaz de degradar materia orgánica.

La tesis está organizada en cuatro capítulos, el primer capítulo, denominado introducción incluye los antecedentes de trabajos previamente realizados sobre el tema específico de estudio, al igual que sus respectivos resultados obtenidos, un planteamiento del problema con respecto al tema de estudio, muy particularmente fotocatalizadores compósitos y a las principales limitaciones de los mismos, al igual que una respectiva hipótesis de su solución. En este capítulo se declara una de las partes sustantivas de una tesis, el objetivo y los objetivos específicos necesarios para lograrlo.

El segundo capítulo se enfoca en la descripción de las bases teóricas relacionadas con los conceptos necesarios para comprender este trabajo de tesis, mientras que el tercer capítulo realiza una descripción del proceso experimental, mostrando los materiales, equipos y métodos empleados. El último capítulo se enfoca en presentar, analizar y discutir los resultados obtenidos, con el objetivo de demostrar la hipótesis de la investigación. La tesis concluye con las conclusiones, las cuales hacen referencia a los hallazgos más interesantes encontrados en la tesis y finalmente las referencias bibliográficas, que permiten a los lectores profundizar en los temas analizados.

Teniendo como secciones finales los resultados y su discusión al igual que análisis de estos, junto con la bibliografía correspondiente de las fuentes de información utilizadas.

1.1 Antecedentes

En esta sección se dará un breve resumen sobre los diversos trabajos que han sido realizados previamente con relación en el tema de los fotocatalizadores y la degradación de efluentes, y que representan los antecedentes a este trabajo de tesis.

Con el desarrollo tecnológico y el incremento de industrias, se han desarrollado muchos métodos para la limpieza de superficies que están sometidos, aunque parcialmente a medios acuosos (lluvias). Entre los métodos que se han empleado para remover compuestos orgánicos, están los procesos químicos convencionales, destacando el uso de la coagulación-floculación, así como procesos biológicos, bastante interesantes en su mecanismo, aunque realmente no son completamente efectivos en la destrucción de estos compuestos [1]. Estos métodos tradicionales no remueven o degrada los compuestos orgánicos, solamente transfieren los contaminantes de una fase a otra. Lo anterior ha motivado el desarrollo de otros métodos, los métodos físicos, los cuales son más eficientes para la eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales. Uno de los métodos físicos en mayor auge, son los procesos avanzados de oxidación (PAO), los cuales han sido propuestos como métodos alternativos para la purificación de agua, donde estos procesos remueven completamente el colorante por descomposición química de los mismos [2]. En esta tesis se plantea obtener películas compósitas a base de una membrana polimérica reforzada con un semiconductor, basadas en el empleo de métodos PAO para la auto limpieza de superficies de edificios.

Para realizar el estudio de la eficiencia de un fotocatalizador, ya sea en forma de partículas o películas (compósito), se analiza la degradación de colorantes, los cuales poseen una estructura química típica de compuestos orgánicos, y pueden ofrecen información sobre el modo en que ese material degradará compuesto orgánico, es por lo anterior, que la mayoría de estudios hacen referencia al estudio de la degradación de colorantes, como sistema de referencia [1-5]. Garcés y col. [3] estudio la degradación y mineralización del colorante amarillo novactive F4GL, con el uso del fotocatalizador TiO_2 o FeCl_3 , con y sin H_2O_2 , todo con el uso de una iluminación artificial, con una duración de 2 horas por ensayo, obteniendo resultados de degradación y mineralización más rápidos con el FeCl_3 (60 mg/L FeCl_3 y 1.0 mL/L de H_2O_2) con una degradación del 100% y una mineralización del 70.1%.

Igualmente en otro estudio, Garcés y col. [4] analizaron la degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocátalisis, con un colector solar cilíndrico, variando la concentración de TiO_2 y H_2O_2 midiendo la concentración del colorante rojo recoltive, con una duración de 8 horas por ensayo, obteniendo los mejores resultados con 100 mg/L de TiO_2 y 2% de H_2O_2 teniendo una degradación del 98%, mostrando de igual manera que utilizar H_2O_2 da como resultado una mayor degradación.

Como se observa en los trabajos mostrados en párrafos anteriores, existen investigaciones que emplean luz artificial y paralelamente, otros que utilizan luz solar, o ambas tomando como ejemplo el trabajo de Manrique y col. [5] que compararon el tratamiento a una mezcla de colorantes azoicos, como rojo congo (RC), naranja de metilo (NM), negro de eriocromo T (NET) con el fotocatalizador TiO_2 con luz solar y artificial, variando la concentración de los colorantes, del fotocatalizador y del H_2O_2 , teniendo los mejores resultados con luz solar y 1.5 g/L de TiO_2 y 15.0 mg/L de RC, además de 1.0 mL/L H_2O_2 teniendo en 15 minutos una eliminación de 90 % del color y el 50 % de la DQO, es importante destacar que cuando se aumenta la concentración del RC, aumenta la probabilidad de degradación de este colorante sobre los otros dos, ya que es el que tiene la mayor interacción sobre la superficie del fotocatalizador.

Tafoya y Martínez [6] experimentaron con el uso de la luz solar enfocándose en el estudio de la geometría para la remoción fotocatalítica de colorantes orgánicos, utilizando el TiO_2 como fotocatalizador, teniendo una remoción de hasta 57.9%, con experimentos de 5 horas, demostrando que si se aumenta el tiempo de residencia se obtienen mejores resultados al igual que si se utiliza peróxido de hidrógeno.

Existen una gran variedad de colorantes, no solo de usos textiles, también se emplean para otras aplicaciones comerciales y lo más interesante, la remoción de los colorantes son indicativos de su capacidad de degradación de materia orgánica. Granda y col. [7] trabajaron en la degradación de colorantes de laboratorio producto del análisis microbiológico para la tinción de Gram, utilizando como iluminación una fuente de luz ultra violeta, y TiO_2 como fotocatalizador, los colorantes fueron diluidos 1:10 con agua destilada, consiguiendo a las 7,5 horas de irradiación la eliminación del 99,5 % de la coloración y un 55 % de la DQO, teniendo 30 min previos en la oscuridad para un equilibrio del TiO_2 con las especies a degradar.

El TiO_2 es el fotocatalizador más ampliamente usado, igualmente se puede dopar para obtener interesantes propiedades, Reyes y col. [8] trabajaron con TiO_2 dopado con Ni o Fe, con ayuda del peróxido de hidrógeno, para degradar los colorantes rojo reactivo 120 y azul reactivo 4 hidrolizados (hidrolizados como en los procesos de tinción), el dopaje se realizó por impregnación para obtener un 5 % en peso de Ni o Fe, para no afectar la fase anatasa del semiconductor, teniendo un Band gap de TiO_2 (3.20 eV), Ni- TiO_2 (3.09 eV) y Fe- TiO_2 (1.87 eV), teniendo como resultados una degradación completa en 2 horas con 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador y 12 mM de H_2O_2 , con 1 h de adsorción previa. Al igual que con las mismas condiciones se logró la degradación completa de los colorantes en solución ideal en una hora, pero con el Ni- TiO_2 y Fe- TiO_2 , es importante destacar que no existen diferencias tan notorias entre estos 2 Ni- TiO_2 y Fe- TiO_2 y que los colorantes hidrolizados son más resistentes a la degradación.

De igual manera tiene importancia la morfología del fotocatalizador, López y col. [9] evaluaron la actividad fotocatalítica del TiO_2 en diversas morfologías, como nano

partículas, nano tubos y como películas delgadas (los nano tubos y las películas delgadas se sintetizaron electroquímicamente y las nano partículas en microemulsión), con el uso de una iluminación por una lámpara de xenón y manteniendo la misma cantidad de masa del fotocatalizador para las pruebas de degradación el p-nitrofenol. Obteniendo los mejores resultados de la siguiente manera: nano partículas en suspensión > nanotubos > nano partículas soportadas > película delgada, las nano partículas tienen una mejor eficiencia gracias a que la catálisis se lleva a cabo en una mayor área, en el caso de los nanotubos al ser de una dimensión más pequeña que la zona de agotamiento del semiconductor, se disminuyó la probabilidad de recombinación.

Lerici y col. [10] sintetizaron zeolitas ZSM11 y BETA impregnadas por el método hidrómico con 6% de Fe con el fin de degradar naranja de metilo (MO) con luz, los valores de Band gap obtenidos fueron $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.2 eV), 2eV y 1.9 eV para Fe-ZSM11 y Fe-BETA, utilizando una lámpara de mercurio de alta presión para los experimentos, con agitación magnética y burbujeo con aire por 240 min, obteniendo una degradación de 96% con Fe-ZSM11 y 56% con Fe-BETA, estos resultados fueron superiores a los reportados por el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, gracias a que la matriz zeolítica ayuda a la retención de contaminantes y al aumento de área superficial por sus características inherentes.

Vázquez y col. [11] sintetizaron BiFeO_3 y LaFeO_3 por los métodos de estado sólido y coprecipitación, aunque los materiales sintetizados por coprecipitación mostraron mejores resultados en las pruebas de degradación fotocatalítica, los colorantes utilizados fueron azul de metileno e índigo carmín (AM e IC), utilizando un tiempo de 1 hora antes de la iluminación (con una lámpara de xenón de 35 W) para lograr un equilibrio de adsorción-desorción, los resultados obtenidos con el BiFeO_3 (por coprecipitación) para degradar AM con 4 horas de reacción fue una degradación del 72% y 18% de mineralización, para degradar IC con 2 horas de reacción fue la degradación de un 98% y 19% de mineralización. Por el lado del LaFeO_3 (por coprecipitación) con 4 horas de reacción fue la degradación del 39% y 21% de mineralización con el AM, y 40% de degradación y 6% de mineralización para el IC, mostrando los mejores resultados el BiFeO_3 (por coprecipitación). Lo anterior confirma que la selección de la ferrita es adecuada para la obtención de una membrana polimérica fotocatalizadora.

La búsqueda de fotocatalizadores se ha centrado desde los últimos 30 años en el empleo de semiconductores, tales como el TiO_2 y ZnO , sin embargo, las limitaciones de este tipo de compuestos, principalmente asociado a la necesidad de este tipo de fotocatalizadores de emplear fuentes de radiación de amplio rango, ya que su eficiencia no es óptima con la luz solar, ha hecho surgir un renovado interés en el empleo de cerámicas con estructura perovskita para esta aplicación, debido a sus excelentes propiedades para aplicaciones tecnológicas.

Tal como se ha comentado en párrafos anteriores, un óxido fotocatalizador muy estudiado para degradar contaminantes (orgánicos e inorgánicos) ha sido el TiO_2 , esto

es por sus propiedades y ventajas, las cuales son; ser barato, tener resistencia a la corrosión, no ser tóxico e incluso poder ser biocompatible, ser estable y fácil de producir, tener una casi nula selectividad por lo que es capaz de degradar gran cantidad de contaminantes incluso siendo mezclas complejas, al igual que no deja otros residuos o subproductos luego de mineralizar el contaminante [12-13].

A pesar de ser tan estudiado, igualmente tiene sus desventajas, como lo es principalmente que su ancho de banda prohibida está entre (3.0-3.2 eV) y que únicamente menos del 5% del espectro solar puede ser absorbida, siendo solamente luz ultravioleta [14-15], por lo tanto, para su uso precisa el empleo de este tipo de fuente de radiación UV, no es efectiva con la luz solar, esta es su principal desventaja.

Al igual que tiene una tasa bastante alta de recombinación de las cargas (electrón-hueco), siendo un problema muy importante para los procesos de la fotocatalisis [15], ya que disminuye notablemente la eficiencia de la catálisis, debido a los productos del proceso fotocatalítico que regresan a su estado inicial y, por lo tanto, no catalizan adecuadamente.

Para subsanar las desventajas que presenta el TiO_2 , particularmente en referencia a su baja eficiencia bajo radiación de luz visible, se pueden seguir diferentes caminos. Uno de ellos, es la obtención de materiales compuestos con una energía de banda de conducción menor (y con un menor band-gap), para que se limite la recombinación de electrones-huecos, y así hacer más eficiente el proceso catalítico.

Las cerámicas con estructura perovskita, se muestran como semiconductores muy interesantes para aplicaciones fotocatalíticas. Estos materiales se caracterizan por su estructura.

Con fórmula ABO_3 , que tiene similitud con una red tridimensional de octaedros BO_6 , donde A es un catión monovalente, B es un catión metálico divalente y O es un anión de algún halógeno, aunque es cierto que la estructura puede cambiar en función de las diferentes combinaciones de elementos que en esta se encuentran, estos cambios en la estructura pueden generar diferentes propiedades magnéticas y eléctricas en función de su grado de distorsión. Por lo que tienen muchas propiedades de interés en el campo de la tecnología y la ciencia, algunas tienen varias propiedades a la vez, y que son conocidos como materiales multifuncionales y que pueden ser, como ejemplo multiferroicas [14] [17].

De entre todas las perovskitas, destacan para esta aplicación las ferritas, de fórmula general AFEO_3 , las cuales cristalizan en el sistema cristalino del tipo ortorrómbico, son estables termodinámicamente y químicamente en medio acuoso [18]. Las ortoferritas presentan una organización espacial del tipo perovskita distorsionada del tipo ABO_3 , con cuatro unidades moleculares por celda unidad, donde los iones Y^{3+} se localizan en las

posiciones A, mientras que los Fe^{3+} se encuentran en posiciones B, rodeados de seis aniones de oxígeno formando una estructura octaédrica o hueco octaédrico [19].

Su estructura tan particular y los iones que la conforman, hace que las ortoferritas y particularmente la YFeO_3 , presente propiedades de gran interés tecnológico, particularmente son ópticamente activas con un bajo valor de banda prohibida, del orden de 1.6 eV a 2.6 eV, por lo tanto, tiene un comportamiento de semiconductor con un espectro de absorción con gran potencial como material fotocatalizador en el rango de luz visible. Actualmente, existen varios estudios centrados en el análisis de la capacidad del YFeO_3 como fotocatalizador, Tang y colaboradores [20] evaluaron sus propiedades fotocatalíticas, cuando se sintetiza a partir de un método asistido por microondas, describieron por medio de la técnica de la reflectancia difusa en UV-Visible, que la YFeO_3 absorbe luz en la región visible específicamente a 511 nm y, la eficiencia de degradación de RhB (rodamina B) en agua, después de 120 min es cercana al 100 %, lo cual demuestra que este material es un buen fotocatalizador. Este mismo material, ferrita de itrio, pero sintetizado por la técnica de microondas fue estudiado por Lü y colaboradores [21], quienes demostraron una absorción de luz en la región visible, a 600 nm de la longitud de onda, pero una eficiencia de degradación de naranja II, tan sólo del 11 % de después de 180 min de contacto, lo cual los posiciona como un mal fotocatalizador en esta condición de síntesis.

Sin embargo, el comportamiento de la YFeO_3 es antiferromagnético, por lo tanto, no se puede recuperar mediante la aplicación de un campo magnético externo, por lo tanto, se tiene que promover una modificación para generar el orden ferromagnético. Lo anterior, se pretende propiciar con la incorporación de diferentes cationes en posiciones del Y^{3+} en la estructura de la YFeO_3 , lo cual ocasionaría distorsiones estructurales y por lo tanto de espines, lo cual descompensa los espines y promueve el orden ferromagnético. Existen muy pocos estudios en relación a ésta ferrita dopada, Suthar y colaboradores [22] emplearon el método de sol-gel para obtener compactos de YFeO_3 dopados con cationes de bismuto en concentraciones de 0.01, 0.03 y 0.05 molar, sin embargo, el método es costoso y adicionalmente, no se analizaron las propiedades fotocatalíticas de los polvos sintetizados.

Recientemente, Rosales y col. [23] han sintetizado exitosamente ferrita dopada con Bi^{3+} mediante molienda de alta energía, demostrando que estos materiales presentan orden ferromagnético, por lo tanto, se pueden recuperar con la aplicación de un campo magnético externo. Las deficiencias que se encuentran en otros fotocatalizadores, como el TiO_2 o incluso el grupo de todas las ortoferritas, comparado con la ortoferrita de itrio dopada con bismuto (Bi-YFeO_3), es que este material tiene un menor valor de band-gap (~ 2 eV), por lo tanto, se activa más fácilmente ante la aplicación de una radiación de luz

visible, sin que sea necesario el empleo de sistemas de radiación como el UV, con la luz del sol se activan.

1.2 Planteamiento del problema

El gasto asociado a mantenimiento de superficies que se encuentran en contacto con medios acuosos contaminados es muy elevado, es difícil calcular la inversión anual en protección superficial, según El Buró Nacional de Estándares (NBS, por las siglas en inglés) en 1996 se estimó que los costos por degradación en Estados Unidos llegaron a los 290 mil millones de dólares por año, ante tal situación la búsqueda de materiales que disminuyan o minimicen este gasto, representa una gran ventaja y avance en ingeniería de superficies [24].

Desafortunadamente, en México no hay información confiable sobre los costos que se generan por la degradación de superficies de ningún tipo, o la información que hay es muy sesgada, como por ejemplo degradación de superficie en medios salinos, ya que incluso dentro de un mismo país, se pueden encontrar que en algunas partes la degradación es mayor que otras, asociado a diferentes tipos de contaminación y climatología.

Tabla 1.1 Velocidad de corrosión en diferentes partes del país (micrómetros/año) [24].

	Velocidad de corrosión (micrómetros/año)								
	Acero al carbón			Acero galvanizado			Aluminio		
Años	1	2	3	1	2	3	1	2	3
CDMX	15.4	8.6	5.1	0.81	0.83	0.81	-	0.08	0.16
Cuernavaca	15.2	11.4	13.7	1.16	1.99	0.95	0.14	0.11	0.46
San Luis Potosí	37.5	26.4	29.4	1.39	2.95	0.98	-	0.62	0.46
Acapulco	22.6	24.8	18.8	1.71	2.44	1.23	2.46	1.70	0.73
Veracruz	637.4	418.8	313.7	4.4	19.34	-	0.337	8.76	-

En vista de lo anterior, es de suponer que, así como hay zonas donde la degradación es mayor (debido a diversos factores: climatológicos, industriales y de actividad humana) igualmente lo es el gasto en la prevención de ésta, como se aprecia en las tablas 1.1 y 1.2, donde se observa que hay regiones donde el proceso de degradación de los materiales es mayor, lo cual se atribuye a las diferentes actividades industriales que hay en cada una de ellas y su entorno ecológico. Por ejemplo, en Veracruz que es una zona costera, se puede atribuir la elevada velocidad de degradación a la suma de la actividad industrial y el efecto del ambiente salino.

Tabla 1.2 Costo de los métodos de protección contra la corrosión [24].

Método de protección	Costos de protección	
	% del costo	costo en pesos x10 ⁶
Recubrimientos anticorrosivos	89.45	1,194,61
Aleaciones especiales	6.34	84.67
Inhibidores de corrosión	0.91	12.16
Ingeniería de plásticos y polímeros	1.48	19.76
Protección catódica y anódica	0.82	10.95
Servicios de control de la corrosión	1	13.36
Total	100	1,335.51

Según la Universidad veracruzana existen varias maneras de prevenir la corrosión, los costos asociados a estos son los anteriormente mostrados, siendo un estimado de cuanto se gasta en determinado método de protección, aunque no se menciona cada cuanto hay que volver a reinvertir en protección [24].

Aunque mediante el uso del Software para Arquitectura, ingeniería y construcción, en su generador de precios, México (CYPE ingenieros, S.A) es posible hacer una estimación del gasto que se hace en el mantenimiento y pintura de una superficie de acero en estructuras metálicas, incluyendo su limpieza y preparación, o bien para el mantenimiento de superficies interiores de tanques o sitios de acero con concreto en la industria alimentaria, no se han confirmado los resultados simulados con datos experimentales.

En la tabla 1.3 se presentan los datos que se extraen de la simulación de los gastos asociados a degradación y mantenimiento de algunos casos específicos, lo cual se hace como un análisis, cuando se analiza el gasto para la fabricación y mantenimiento de partes de edificio. Tal como se observa en dicha tabla, los gastos de protección, especialmente del acero de las estructuras es muy elevado, especialmente cuando es uso alimentario. Los datos mostrados sólo consideran que se trata de un material con redimiendo medio, con resistencia a la corrosión normal, obviamente entre mayor resistencia mayor el costo, además la pintura dura 3 años. Es importante mencionar que el software que da estos precios proviene de un programa que está certificado por la norma ISO 9001:2015.

Tabla 1.3 Simulación de costos con software [25].

Material	Elemento estructural	Costo de aplicación y mantenimiento (\$MXN) cada m²
Pintura sintética	Viga formada por piezas simples	\$145,71
	Viga formada por piezas compuestas	\$153,12
	Columna formada por piezas simples	\$ 135,94
	Columna formada por piezas compuestas	\$ 145,71
	Armadura	\$ 153,12
Pintura para uso alimentario	Acero	\$ 599,72
	Concreto	\$ 722,15

De una forma más general, según habitissimo [26] esto es lo que puede costar en general el recubrir con pintura para prevenir la degradación, aunque su duración varía entre el tipo de pintura y el ambiente al que se exponga, al igual que los precios pueden variar según el tipo de trabajo.

Tabla 1.4 Precios de pinturas [26].

Tipo de trabajo	Costo anual por m²
Pintar fachada de edificio	\$7.300 MXN
Pintar herrería exterior	\$6.500 MXN
Pintar azotea de edificio	\$18.300 MXN
Pintar paredes de edificio	\$11.000 MXN
Pintar escaleras de edificio	\$3.000 MXN

La disponibilidad de recubrimientos auto-limpiables, es un verdadero desafío para la sociedad actual, donde la disminución de los costos de mantenimiento de superficies representa un gran beneficio, junto con la mejora del medioambiente debido a los procesos de degradación ambiental, particularmente en estos momentos en los que la limpieza de superficies se ha tornado una necesidad.

El desarrollo de películas protectoras inteligentes que no se degraden al entrar en contacto con medios acuosos contaminados, representa grandes desafíos, como el buen aprovechamiento de todo el espectro de luz visible y la no degradación de la matriz polimérica, además de no disponer de suficiente información sobre las condiciones ambientales de todo el país. El estudio de nuevos recubrimientos conteniendo fotocatalizadores que aprovechen la luz visible y su caracterización sobre su resistencia bajo condiciones ambientales ayudará a un mejor entendimiento en el desarrollo y aplicación de los recubrimientos inteligentes.

El material que se propone desarrollar en este trabajo de tesis es un material compuesto, constituido por una pintura a base de un polímero acrílico y una segunda fase dispersa de partículas cerámicas semiconductoras, el compuesto debe ser capaz de soportar las condiciones ambientales, a la vez que sea auto-limpiable a través de su capacidad fotocatalítica en el rango de la luz visible, aprovechando la luz del sol, sin requerir el uso de una radiación específica (como lo hacen algunos semiconductores) o la aplicación de una fuente de energía externa.

Se ha mostrado que muchos materiales cerámicos semiconductores, como el dióxido de titanio (de fórmula TiO_2), cuando adsorben un fotón con mayor o igual energía que la energía de banda prohibida, un electrón de la banda de valencia se desplaza a la banda de conducción, entonces el electrón y hueco positivo generado emigran a la superficie del catalizador en donde participan en reacciones oxido-reductoras con las especies adsorbidas (cualquier contaminante orgánico), llevando a estas a la degradación y en ocasiones a su completa mineralización, estos materiales se denominan fotocatalizadores, denominados así porque cuando se someten a una radiación de luz de una longitud de onda determinada, son capaces de descomponer el contaminante, así que, catalizan con luz.

Actualmente, el dióxido de titanio (TiO_2) es el material más empleado como fotocatalizador para aplicaciones de remoción de cualquier material orgánico, debido a que presenta una elevada actividad catalítica y elevada estabilidad química. Sin embargo, este compuesto presenta un rango de banda de energía prohibida entre 3 a 3.2 eV, lo cual indica que su mejor desempeño se produce bajo radiación de luz ultravioleta (UV) [27]. La radiación solar únicamente proporciona 5 % de luz ultravioleta,

así que para que el TiO_2 funcione como catalizador, debe ser empleando unas lámparas especiales de UV, lo cual encarece el proceso limitando su aplicación. A lo anterior se suma, que debido a que su banda de energía es muy elevada, está sometida a procesos de recombinación frecuentes, disminuyendo la eficiencia de fotocatalisis.

1.3 Hipótesis

Es posible desarrollar una alternativa mejorada al empleo del TiO_2 como fotocatalizador, mediante la obtención de compósitos de matriz polimérica con una segunda fase dispersa de partículas de YFeO_3 , la cual posee una banda prohibida más pequeña que la del TiO_2 , de tal modo que se excite en el rango de la luz visible y que sea menor la cantidad de recombinaciones de los pares de electrón-hueco y, por lo tanto, se incremente la eficiencia del fotocatalizador. La propuesta es emplear YFeO_3 con estructura cristalina ortorrómbica, que es un óxido semiconductor, con una energía de banda prohibida de 1.95 eV, con una energía de la banda de conducción menor a la que presenta el TiO_2 , con lo cual se evitaría la recombinación de los electrones, de acuerdo a la figura 1.1.

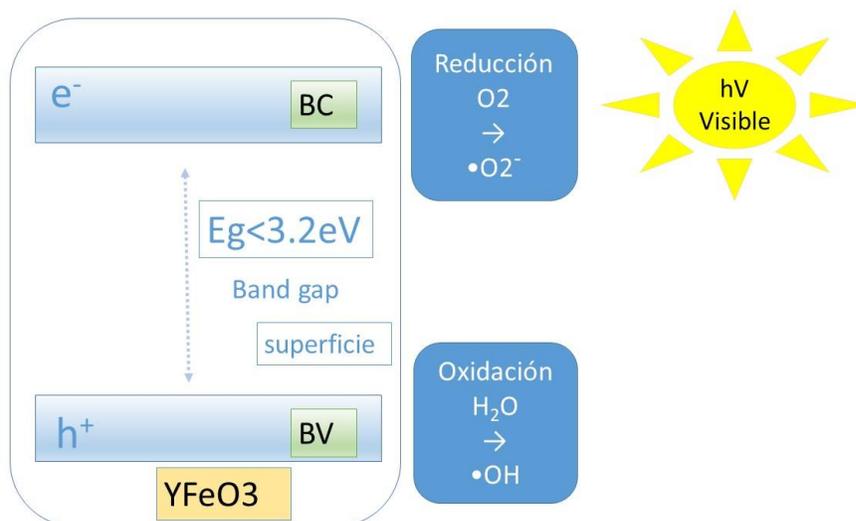


Figura 1.1 Mecanismo de fotocatalisis.

En la figura 1.1 se muestra el mecanismo de fotocatalisis que se espera que se produzca al disponer de compósitos que contienen YFeO_3 . El proceso inicia cuando la radiación generada por el sol, mucha de ella en el rango de luz visible, activa la formación de pares electrón-hueco fácilmente en la YFeO_3 . Los huecos de la banda de valencia reaccionan con los grupos hidroxilos del agua para formar radicales $\text{OH}\cdot$, muy reactivos y oxidantes, que son los responsables de la degradación de la materia orgánica. Por su parte, los

electrones que han saltado a la banda de conducción pasan a la banda de conducción, promoviendo la reacción de reducción del O_2 molecular obteniendo el radical superóxido.

El hecho de que el proceso de degradación de colorantes se puede llevar a cabo a condiciones de reacción suaves, sin el empleo de ácido o bases, no requiere oxidantes caros, el catalizador es económico, no es tóxico, se puede recuperar para su uso y se activa con la luz visible, sin necesidad de emplear fuentes de radiación UV, representa una ventaja importante sobre los fotocatalizadores convencionales.

Este fotocatalizador se mezclará con pintura acrílica, para obtener membranas poliméricas compósitas, las cuales serán membranas fotocatalizadores y actuarán como recubrimientos auto-limpiables, para recubrir superficies de cualquier tipo de material que está sujeto a degradación severa, como lo son los aceros de estructuras.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Preparar y caracterizar las propiedades fotocatalíticas de recubrimientos poliméricos compósitos a base de pintura acrílica mezclada con diferentes proporciones de fotocatalizador en polvo activo en luz visible, específicamente partículas de YFeO_3 en concentraciones de porcentaje en peso de $0 \leq x \leq 10$.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar la estructura cristalina y distribución de tamaños de partículas de YFeO_3 obtenidas mediante molienda de alta energía durante 5 h, asistida con tratamiento térmico a 700 °C.
- Caracterizar el comportamiento fotocatalítico de las partículas de YFeO_3 sintetizadas, mediante la determinación de la energía de banda prohibida y su capacidad de fotocatálisis empleando azul de metileno como colorante orgánico a degradar.
- Preparar membranas compósitas a partir de mezclas de pintura acrílica comercial con partículas de fotocatalizador de YFeO_3 en concentraciones de $0 \leq x \leq 10$ de porcentaje en peso.
- Caracterizar las propiedades de fotocatálisis de las membranas o recubrimientos preparados, por medio del estudio de degradación fotocatalítica de azul de metileno en luz visible.

Capítulo 2. Marco Teórico

En este capítulo se incluyen los fundamentos teóricos necesarios para comprender el desarrollo de esta tesis, particularmente se presentan datos relacionados con la necesidad planteada en este trabajo, materiales inteligentes para la auto-limpieza de superficies que se encuentran en medios acuosos, posteriormente se presentan los aspectos teóricos asociados con los procesos de auto-limpieza, la fotocatalisis en materiales semiconductores. El capítulo continúa con la descripción de los catalizadores (semiconductores), describiendo los tipos, su síntesis y procesamiento, y finalmente, se aterriza el capítulo en la obtención de materiales compuesto a base de polímeros comerciales reforzados con partículas de semiconductor.

2.1. Contaminación de medios acuosos y efecto en superficies

Es normal que toda clase de industria genere residuos o contaminantes de sus procesos. De acuerdo a la UNESCO "Entre los contaminantes más importantes del agua creados por las actividades humanas se encuentran microbios patógenos, nutrientes, sustancias que consumen el oxígeno del agua, metales pesados y materia orgánica persistente, así como sedimentos en suspensión y pesticidas, los cuales, en su mayoría, provienen de fuentes difusas" [28]. Estos contaminantes degradan la superficie de diversos tipos de material, por lo cual es necesario protegerlos de estos, claro que esto conlleva un costo, costo que como se ha mencionado antes es bastante elevado.

2.1.1 Contaminación de medios acuosos

Los efluentes industriales y urbanos, están compuestos de diferentes tipos de contaminantes y en diferentes porcentajes según sea su naturaleza, las diferentes tecnologías que se han desarrollado hasta ahora ha generado una muy amplia variedad de contaminantes en los efluentes, algunos de estos contaminantes según Salgado y Col. [29] "son los metales pesados, los nutrientes como compuestos nitrogenados y compuestos del fósforo, así como materia orgánica (compuesta por elementos complejos y heterogéneos, entre ellos carbohidratos, proteínas y ácidos grasos)".

Hay incluso sustancias que han pasado por un proceso de metabolización o de transformación "metabolitos" ya sea por un ser humano o un animal, estos son parte los efluentes urbanos y su gama es muy amplia, al igual que se encuentran presentes productos como fármacos y del cuidado personal, a continuación, se muestran algunos ejemplos y sus respectivas concentraciones en las que han sido encontradas [30].

Tabla 2.1 Fármacos en los efluentes [30].

Familia	Contaminante	Rango observado (ng/L)
Antibióticos	Lincomicina	320
	Clarithromicina	59-1433
	Erithromicina	8.9-294
Hormonas	Dietilstilbestro	20
	17- β -Estradiol	1.0-85
	Estrona	75
Antiepilépticos	Carbamazepina	86-17300
Diuréticos	Furosemide	21-429
Antidepresivos	Amitriptilina	17.6-20.8
	Nortriptilina	3.1-4.5
	Flouxetina	1.1-18.7
Antineoplásicos	Ciclofosfamida	< 30-64.8
	Tamoxifeno	143-215
Otros	Nicotina	31-166
	Cafeína	15-1308
	Metadona	0.087

Tabla 2.2 Metabolitos en los efluentes [30].

Familia	Contaminante	Rango observado (ng/L)
Metamizol	4-MAA	5-41524
	4-AAA	389-28500
	4-FAA	186-70750
	4-DAA	9-1582
Cafeína	Paraxantina	55-40000
Carbamazepina	Carbamazepine 10,11 epóxido	18-939

Tabla 2.3 Productos de cuidado personal en los efluentes [30].

Familia	Contaminante	Rango observado (ng/L)
Fragancias Sintéticas	Celestolide	23, 11-30
	Fantolide	14, 13-16
	Traseolide	20-22
	Galaxolide	4-8697
	Musgo Xileno	13-203
Filtros solares	Benzofenona	720-7800
	Benzofenona-3	5-125
Desinfectantes	Triclosan	24-719
Antioxidantes	Butilhidroxitolueno	100
	Butilhidroxianisol	50
Repelentes de insectos	N, N-dietil-metatoluamida	60

En las tablas 2.1, 2.2 y 2.3, se muestran únicamente algunos ejemplos de los contaminantes presentes de los efluentes urbanos, existen muchos más contaminantes dentro de estas familias, pero estos son de los más representativos, al igual que aparte de los ya mencionados hay más tipos de contaminantes, como los son los químicos de la limpieza del hogar, plaguicidas, hidrocarburos y demás productos.

De acuerdo con Salgado y Col. [31] "Las sustancias orgánicas encontradas en un agua doméstica típica consisten en 40–60 % proteínas, 25–50 % carbohidratos y 10–30 %

lípidos". Estas sustancias orgánicas ya que son muy complejas es muy difícil degradarlas por un proceso biológico y químico.

Mientras que por su parte los contaminantes orgánicos derivados de las industrias pueden provenir de diversas actividades, como los son las centrales eléctricas, la industria automotriz o de pesticidas, etc. [32], éstos se pueden dividir por su origen, en intencionados y no intencionados, los intencionados casi siempre contienen cloro, y se producen por diversas reacciones químicas, estos a su vez se pueden dividir en dos, los pesticidas organoclorados, y los productos químicos industriales. Los no intencionados por su parte se pueden clasificar en tres grupos: los hidrocarburos policíclicos aromáticos, las dioxinas y los bifenilofuranos [32].

Hoy en día, según Salazar y Col. [33] entre el 50% y 70% de los colorantes disponibles, son compuestos aromáticos, de estructura principalmente del grupo Azo y del grupo Antraquinona" (estructuras en la figura 2.1) la industria textil, aunque podría parecer poco lo que genera una sola clase de industria, lo cierto es que esta tiene un gran impacto ambiental, siendo los colorantes compuestos orgánicos y muchas veces de estructuras igualmente complejas [34].

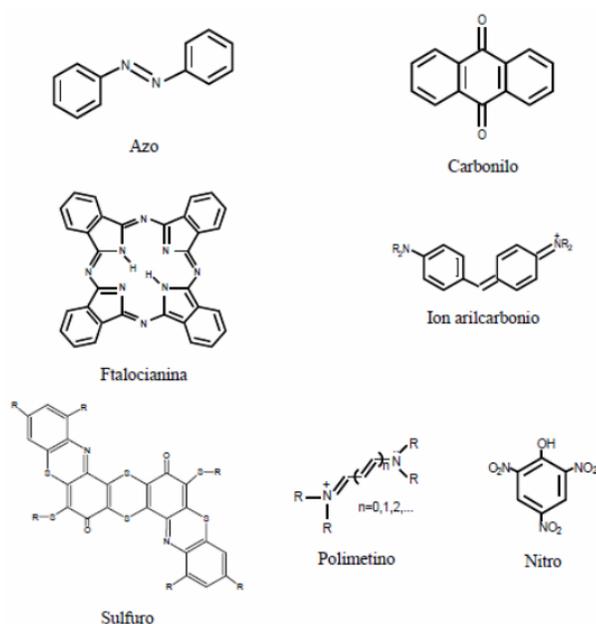


Figura 2.1 Estructura de los diferentes colorantes en la industria textil [34].

2.1.2 Efecto de los contaminantes sobre superficies: degradación

Se emplean diversos materiales para diversos propósitos, en general nada está hecho de un único tipo de material, así que en este apartado se trata de dar una pequeña explicación de cómo éstos se degradan, se habla sólo de metales, cerámicos y polímeros, porque de estos materiales están comúnmente fabricados casi todos los dispositivos.

En el caso de los metales y sus aleaciones, se puede clasificar en 2 sus procesos de corrosión, en corrosión química y electroquímica, las cuales consisten en reacciones por las cuales tratan de llegar a su estado natural más estable, el elemento oxidante más común es el oxígeno (aunque igualmente pueden estar involucrados otros gases), la superficie del metal expuesta a este, generara una reacción de corrosión, primero formándose una capa de óxido metálico en la superficie, en algunos metales la reacción se detiene aquí, ya que esta capa es estable, aunque normalmente luego de cubrir toda la superficie comienza a engrosarse, para posteriormente desprenderse del metal y empezar de nuevo este proceso, hasta que todo el material está oxidado [35].

Aunque el proceso de degradación se puede dar por una gran variedad de circunstancias, como lo son: gases, ácidos, sales, agentes atmosféricos, sustancias orgánicas, etc. La degradación de los cerámicos no está tan estudiada como la corrosión de los metales, pero aun así representa grandes pérdidas económicas, ya que existen una gran variedad, es difícil tener una teoría para todos.

La degradación se produce por una disolución que se genera por un proceso de corrosión electroquímica, por un proceso de disolución química en que se presenta una corrosión y destrucción del mismo, la naturaleza del cerámico depende de su composición química (si contienen principalmente sílice son de naturaleza ácida, si contienen alúmina, óxido de cromo o carbón son neutros y si contienen principalmente óxido de magnesio o calcio son básicos), en caso de ser de naturaleza ácida será degradado por un contaminante de naturaleza básica y viceversa, al igual que pueden degradarse con una mayor velocidad debido a defectos superficiales o al estar bajo tensión o en un ambiente de alta temperatura [35].

La degradación de los polímeros es una pérdida paulatina de sus propiedades como efecto de diversos factores como la lluvia, el sol, etc. Debido a que se modifica su estructura química, así como también sus propiedades físicas por agentes fisicoquímicos, generalmente los polímeros suelen tener un proceso de degradación muy largo, pero una vida útil muy corta [36]. Su degradación puede ser química si es que es por un proceso oxidativo o hidrolítico, o por un proceso físico si es por un proceso térmico o por fotodegradación, o incluso por un proceso de biodegradación por la acción de algún hongo, bacteria, etc. que se encuentra en el ambiente [36].

2.1.2 Métodos de limpieza de superficies

Existen una gran variedad de efluentes y residuos, de igual manera existen muchos métodos de remediación para su respectivo tratamiento, lo cual depende de cada uso específico. Para poder seleccionar uno, se deben tomar en cuenta diversas cuestiones, como la naturaleza del residuo o el costo que esto conlleva, entre otros, pero en general, en la Tabla 2.4, 2.5 y 2.6 se presentan las técnicas más relevantes que se aplican para la limpieza de efluentes acuosos [37].

Tal como se aprecia en las tablas 2.4, 2.5 y 2.6, las principales técnicas que se emplean para la remediación de efluentes acuosos se dividen en tres grandes grupos de técnicas, las físicas, las químicas y las biológicas, siendo realmente pocas opciones las que se presentan por la parte biológica y teniendo la mayoría de las opciones en la parte física.

Los tratamientos físicos, son aquellos que no involucran una interacción química o una transformación de la materia, como lo son la filtración o la decantación.

Mientras que por parte de los tratamientos químicos si existe una interacción química y una transformación de esta, para transformar a estos en algo no tóxico, modificando sus propiedades físicas y químicas, algunos de sus métodos son la neutralización o la oxidación química.

Los procesos biológicos involucran el uso de microorganismos para el proceso, por medio de procesos aeróbicos, anaeróbicos y anóxicos, todos degradando la materia orgánica, pudiendo ayudar incluso para el tratamiento de metales, siendo muy variado el tipo de microorganismos que se puede utilizar.

Tabla 2.4 Métodos físicos de remediación de efluentes acuosos [37].

Denominación	Principio
Decantación	Separación, por gravedad, de materiales decantables.
Flotación	Separación, por gravedad. Unión de burbujas de aire a ciertas sustancias con cambio de densidad
Centrifugación	Separación por acción de la fuerza centrífuga
Filtración	Eliminación de sólidos suspendidos en líquidos
Destilación	Evaporación de algún componente de un líquido.
Ósmosis inversa	Separación a través de membrana semipermeable
Electrodiálisis	Separación por carga eléctrica a través de membranas semipermeable.
Intercambio iónico	Absorción reversible de iones por medio de una zeolita o una resina.
Adsorción	Fijación física de una sustancia de elevada superficie.

Extracción con disolventes	Transferencia de un medio a un medio a un disolvente
Fotólisis	Descomposición mediante radiación luminosa

Tabla 2.5 Métodos químicos de remediación de efluentes acuosos [37].

Denominación	Principio
Neutralización	Adición de ácido o base para lograr un pH final de 6-9.
Precipitación química	Transformación del contaminante en sólido insoluble.
Oxidación química	Oxidación de contaminantes generalmente para lograr otros menos peligrosos.
Reducción química	Conversión de contaminantes a formas menos oxidadas y menos tóxicas.
Decloración	Uso de reactivos para eliminar el Cl o cambiar su estructura.
Oxi. por agua supercrítica	Destrucción de compuestos orgánicos de difícil tratamiento.
Oxi. por aire húmedo	Inyección de aire con adición de O ₂ a alta temperatura y presión.
Rotura ácida	Adición de ácido para romper emulsiones.

Tabla 2.6 Métodos biológicos de remediación de efluentes acuosos [37].

Denominación	Principio
Fangos activados	Descomposición de sustancias orgánicas biodegradables: DBO.
Trata. Por bacterias	Digestión, separación, de metales por bacterias.

Usualmente, se aplican métodos para remediación de agua, sin embargo, la propuesta que se realiza en esta tesis, es proteger a las superficies con recubrimientos compósitos de matriz polimérica con una segunda fase de partículas cerámicas fotocatalíticas, para que además de proteger mecánicamente la superficie, el material fotocatalítico actúa degradando los contaminantes orgánicos que se adsorben en la superficie del material. A continuación, se describe el mecanismo denominado procesos avanzados de oxidación (PAO), que se trata de una oxidación química propiciada por la actividad fotocatalítica de las partículas de $YFeO_3$.

2.2 Procesos avanzados de oxidación: fotocátalisis

En este capítulo se describe los PAO, como es que estos funcionan, cual es el mecanismo de degradación al igual que de mineralización para los contaminantes, cuáles son sus ventajas y sus limitaciones de los fotocatalizadores y se darán ejemplos de estos.

2.2.1 Descripción

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) o fotocátalisis son procesos que se generan en materiales, generalmente semiconductores, los cuales al ser irradiados con energía que sea igual o mayor del valor de banda prohibida o también conocida como band-gap del semiconductor, se generan pares de electrones-hueco, los cuales, al interactuar con materia orgánica que se encuentra adsorbida en la superficie del material fotocatalizador, reacciona generando reacciones de óxido-reducción que degradan la materia [12] [13]. Es por lo anterior que, de un modo sencillo, un PAO es el fenómeno de degradación de materia orgánica por la presencia de materiales semiconductores que forman pares electrón-hueco por acción de una fuente de radiación específica capaz de crear los pares electrón-hueco que, a su vez, generan grupos radicales muy reactivos y capaces de romper enlaces en compuestos orgánicos, similares a los que presentan los colorantes.

2.2.2 Mecanismos de fotocátalisis

La fotocátalisis es un proceso electroquímico en el cual se producen especies muy reactivas a partir del salto de electrones al interior de un material semiconductor, al irradiar con una energía adecuada sobre el semiconductor. Este proceso se lleva a cabo en 3 etapas. La primera etapa (I) se produce cuando la energía suministrada sobre el material fotocatalizador, es mayor o igual a la banda prohibida del semiconductor, por lo que un electrón tiene energía suficiente para pasar de la banda de valencia a la de conducción, generándose un hueco en la primera [15], en conjunto se forman los denominados pares electrón y el hueco (e^- y h^+). Posteriormente, en la segunda etapa

(II) los pares electrón-hueco (e^-h^+) generados, se desplazan hasta la superficie, sin embargo, hay una cantidad importante de pares que, por diferentes motivos, se recombinan, y, por lo tanto, no produce ninguna reacción de catálisis [15]. Esta recombinación se debe evitar, para que el proceso fotocatalítico sea más eficiente. Una vez en la superficie y en contacto con los contaminantes (generalmente materia orgánica), se lleva a cabo la tercera y última etapa (III). En la última fase, el electrón reduce el O_2 del medio, generando el radical súper óxido (O_2^{2-}), y por su parte, el hueco se llena por un electrón que es generado por el proceso de oxidación del agua, generando el radical OH° , este número de especies fotogeneradas depende del área superficial del material [15]. Una vez ya se han formado los radicales, éstos reaccionan con los materiales contaminantes, para degradarlos.

El proceso mostrado anteriormente, se puede describir mediante reacciones químicas, que permiten visualizar de un modo sencillo las interacciones y procesos que se llevan a cabo.

El proceso inicia con la formación de los pares electrón-hueco cuando se irradia el fotocatalizador (FC) con radiación cuya $E > E_g$, que corresponden a la carga positiva y negativa, como resultado del paso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y se genera un hueco [38], siguiendo:



Posteriormente, se genera el radical súper óxido al reaccionar el e^- con el oxígeno del ambiente, de acuerdo a la reacción:



paso siguiente, es la formación del radical $^\circ OH$, del mismo modo se genera el mismo radical al reaccionar la carga positiva del hueco con el agua, el cual se describe de este modo:



Una vez se han formado los radicales, éstos reaccionan con los contaminantes orgánicos, representados como RH, pudiendo generalizar en las siguientes reacciones [39]:





Gracias a este proceso se consigue la mineralización de los compuestos contaminantes, gracias a reacciones de oxidación en serie, los $^\circ\text{OH}$ ayudan de manera efectiva a degradar compuestos aromáticos, ayudando a su mineralización completa (descomposición total de la materia orgánica en H_2O , CO_2 e iones inorgánicos) [39] [40].

Los OH° oxidan los compuestos orgánicos, en las cadenas de hidrocarburos saturados, generando una ruptura del enlace C-H (reacción 2.5) [39] [40].

Los radicales que se forman reaccionan con el oxígeno y forman el peroxilo, con una consecuente sucesión de reacciones oxidativas que conducen a la mineralización (ec.2.6)



Adicionalmente los OH° atacan sitios de alta densidad electrónica, adicionándose a los enlaces insaturados como los son en compuestos aromáticos, alquenos y alquinos, como se aprecia en las siguientes reacciones [40].



Al igual que como se puede apreciar en (ec.2.12 y 2.13) los radicales pueden dejar de ser reactivos, si estos reaccionan entre sí, al tener un electrón desapareado cada uno de los dos, forman un enlace estable. Por lo que al final se logra que estos compuestos orgánicos terminen siendo transformados.

2.2.3 Catalizadores: función

Por definición química un catalizador es aquel material, elemento o sustancia (simple o compuesta) que aumenta la velocidad de una reacción química, pero sin formar parte de los productos, el proceso es nombrado como catálisis. Caso contrario, de disminuir la velocidad de una reacción es llamado inhibidor [41]. Los catalizadores aceleran las reacciones ya que disminuyen la energía de activación de éstas, donando ya sea un protón o un par de electrones, permitiendo que se lleve a cabo más fácilmente y, por lo tanto, más rápido [42].

Una de las diferencias entre catálisis y la fotocatálisis es que en el primer tipo se acelera reacciones espontaneas, mientras que en el segundo tipo se generan reacciones que requieren un suministro de energía, esta diferencia es en términos de su termodinámica asociada con la energía libre de Gibbs [13].

2.2.4 Limitaciones de los fotocatalizadores convencionales

Una de las limitaciones con respecto al uso de los fotocatalizadores convencionales, es que no es fácil su recuperación, ya que consiste en técnicas como la centrifugación o la filtración, pero esto hace que su aplicación sea costosa, una posible solución a este problema es utilizar fotocatalizadores magnéticos, para así recuperarlos más fácilmente [43].

Otra limitación es que se necesita una fuente de radiación UV, ya que por su limitada absorción de la radiación solar es necesario ocupar otra fuente de energía, la cual aumenta el costo, por lo que se busca un catalizador sin estas 2 principales limitaciones.

2.3 Fotocatalizador convencional: TiO₂

El TiO₂ es un material semiconductor de tipo n, con principalmente huecos del O que genera electrones desapareados, con gran aplicación en la catálisis por sus propiedades como oxido semiconductor, siendo este el más estudiado, teniendo una buena estabilidad química, aunque igualmente tiene desventajas como lo es la banda prohibida con rango en la luz ultravioleta y presentar bastante recombinación de los electrones, al igual que es una tecnología que aún es relativamente costosa y que no es fácil de separar del líquido [15] [38] [13].

2.3.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina del TiO₂, puede variar de 3 maneras, ya sea que este se encuentre en forma de rutilo, de anatasa o de brookita, con estructuras de tipo tetragonal tanto el rutilo como anatasa y ortorrómbica en el caso de la brookita, el rutilo y anatasa son las fases más usadas para actividades fotocatalíticas siendo la segunda la que tiene la menor banda prohibida, siendo igualmente menos estable termodinámicamente en comparación del rutilo [13] [15].

2.3.2 Banda de energía prohibida (E_g)

La banda prohibida del TiO₂ es de 3 eV para la fase anatasa y de 3.2 eV para la fase rutilo, lo cual genera que sea necesaria una fuente de energía en el rango ultra violeta para el proceso de fotodegradación, siendo la anatasa la especie que menos presenta el fenómeno de recombinación de los electrones [13] [15].

2.3.3 Propiedades magnéticas

Como se mencionó en la primera parte de antecedentes, uno de los problemas con la utilización del TiO_2 como fotocatalizador, es que este no se puede recuperar fácilmente, ya que este no es un material magnético, sin embargo, se ha encontrado que teniendo nanotubos de TiO_2 rutilo con un dopaje de cobalto por procesos hidrotermales se puede obtener un material con propiedades ferromagnéticas, incluso a temperatura ambiente, ya que los semiconductores pueden tener propiedades magnéticas sin tener metales de transición magnéticos, pero teniendo defectos volumétricos en su estructura, aunque el primer material de este tipo fueron películas delgadas y no nanotubos y por diferentes procesos como por crecimiento epitaxial por haces moleculares asistida por plasma de oxígeno o por deposición de sol-gel o vapor químico metal-orgánico, siendo este comportamiento magnético resultado del intercambio entre los espines magnéticos y los portadores libres del material, teniendo los mejores resultados con dopajes del tipo n [44] [45].

2.3.4 Limitaciones

La limitación más importante para esta aplicación el valor de energía de su banda prohibida, lo cual hace que sólo fotocatalice cuando se irradia con luz UV, por lo tanto, la luz solar (que sólo tiene un 5% de radiación UV) no es suficiente para que catalice adecuadamente. A pesar de lo anterior, es un componente muy usual para las pinturas, ya que tiene un color blanco que da la posibilidad de ser base de cualquier pintura y luego con un colorante se cambia.

Hay dos opciones interesantes de explorar para acabar con las limitaciones que presenta el TiO_2 para pinturas. La primera se relaciona con modificar el fotocatalizador empleado en la pintura, que será el objetivo de la tesis, empleando un fotocatalizador activo en el rango de la luz visible. La segunda opción consiste en modificar la banda prohibida del TiO_2 mediante dopaje, con lo que se lograría que fotocatalice en el rango de la luz visible, sin embargo, esta no es el objetivo de esta tesis y se deberá explorar en otro trabajo de investigación.

2.4 Fotocatalizador a base de YFeO_3

Dicho material puede ser obtenido por un proceso de molienda de alta energía, al igual que por deposición de nano partículas sintetizadas por líquido iónico. Como se ha mencionado estos materiales tienen un gran interés por sus propiedades multiferroicas teniendo potencial igualmente para los procesos de fotocatalisis, al igual que la YFeO_3

es un material semiconductor a temperatura ambiente de comportamiento multiferroico [46] [47].

2.4.1 Estructura cristalina

En el caso del fotocatalizador de YFeO_3 , como se mencionó al inicio, este es un material de tipo perovskita, dichos materiales de fórmula general ABO_3 siendo A un catión monovalente, B un catión metálico divalente y O un anión de algún halógeno, el YFeO_3 igualmente es un material de fase ortorrómbica, que como las demás ortoferritas es una estructura perovskita ortorrómbica distorsionada, como resultado de la diferencia de volúmenes de los iones, aunque igualmente este se puede encontrar de manera mixta ortorrómbica con hexagonal, en la primera parte de antecedentes se habla más sobre las perovskitas, y las ortoferritas y por qué se tiene un gran interés tecnológico por estas [48] [47].

2.4.2 Banda de energía prohibida (E_g)

Primeramente, las ferritas de tipo perovskita suelen tener una energía de banda prohibida de entre 2.3 a 2.4 eV. El fotocatalizador YFeO_3 generalmente tiene una banda prohibida de 2.45 eV, pero igualmente se han obtenido valores más bajos con este mismo, como es el caso de los estudios realizados por Chandra y Col. [48], los cuales sintetizaron YFeO_3 mixto entre una fase ortorrómbica y hexagonal, teniendo una banda prohibida de 1.96 eV inicialmente y bajando a 1.68 eV luego de aumentar la temperatura de calcinación [47] [46].

2.4.3 Propiedades fotocatalíticas

Como resultado de su estructura tipo perovskita, este material posee propiedades multiferroicas, teniendo una banda prohibida inferior a la del TiO_2 , teniendo tanto actividad fotocatalítica como propiedades magnéticas, siendo el magnetismo muy útil para su separación de la solución. Siendo el YFeO_3 de estructura hexagonal el que tiene la menor banda prohibida de 1,96 eV, y el YFeO_3 de estructura ortorrómbica presenta mejores propiedades magnéticas, aunque la estructura hexagonal es más difícil de obtener, ya que al aumentar la temperatura de calcinación se disminuye la banda prohibida, pero la fase hexagonal se transforma en ortorrómbica. Aunque no existan pruebas de degradación fotocatalítica de Chandra y Col. [48] con dicho material de 1.68 eV de band gap, este sigue siendo bajo por lo que el gasto para suministrarle energía sería menor en comparación con otros materiales [48] [46] [47].

2.4.4 Limitaciones

La limitación es cómo se aplica porque es un cerámico, es negro y es caro, se debe dispersar en otro material, que sea muy barato, que pueda abarcar amplias superficies, fácil de procesar y que permita aplicarse de un modo sencillo. Claro que sea fotocatalítico.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se llevará a cabo para alcanzar cada uno de los objetivos planteados en la presente tesis, y que se engloba en el objetivo general. Adicionalmente se presentan los materiales, instrumentos y ensayos empleados para el desarrollo experimental de este trabajo.

3.1 Diseño experimental

Este trabajo de tesis se plantea dividir en tres grandes etapas para poder cubrir los objetivos específicos del presente trabajo de tesis, las cuales se presentan en la Figura 3.1.

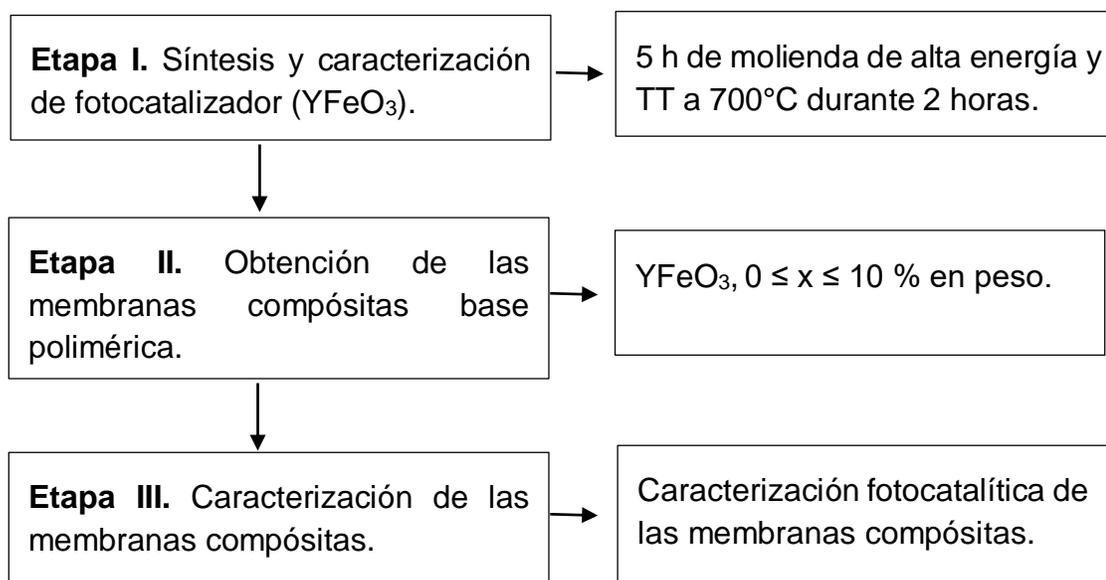


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

El desarrollo experimental de este trabajo de tesis, tal como se aprecia en el diagrama mostrado en la Figura 3.1, está dividido en 3 etapas, teniendo por intención en la primera parte la síntesis y caracterización de las partículas de fotocatalizador, las cuales se obtendrán mediante molienda de alta energía con la asistencia de un tratamiento térmico de 700 °C a partir de óxidos de los metales, como precursores. El polvo sintetizado de YFeO_3 se caracterizó, determinando la estructura cristalina, el comportamiento magnético, así como el comportamiento fotocatalítico, para garantizar que el óxido sintetizado para la obtención de los compósitos polimérico-cerámico, posea las características adecuadas como catalizador.

En la segunda etapa se obtuvieron las películas compósitas a base de resina epòxica como polímero, a la cual se le agregaron diferentes cantidades del reforzante fotocatalizador (YFeO_3), modificando el nivel de partículas cerámicas entre un 0 a un 10% en peso.

En cuanto a la última fase, se enfocó en la determinación de las características fotocatalíticas de las membranas compósitas. Para las pruebas fotocatalíticas se preparó la base de un recipiente con el recubrimiento fotocatalítico, de manera homogénea, posteriormente se caracterizaron dichas membranas o recubrimientos por medio pruebas fotocatalíticas en el medio seleccionado, para las que se utilizó luz visible como fuente de emisión y rojo de metilo como colorante para degradar, simulando un agente contaminante en el agua.

3.2 Materiales y reactivos

Para llevar a cabo el proceso experimental la pintura utilizada para las películas es la que se muestra en la Figura 3.2, y corresponde a una pintura del tipo acrílica de marca Politec, de color blanco, para poder determinar el efecto de la presencia del cerámico en la pintura compuesta obtenida.



Figura 3.2 Pintura acrílica Politec.

La pintura se mezcló, modificando las proporciones en peso, con polvo de ferrita de ytrio, la cual se sintetizó mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, para lo cual se emplearon polvos de Fe_2O_3 y Y_2O_3 como materiales precursores, ambos de la marca Sigma-Aldrich y con una pureza superior a 99.8 %, tal como se muestra en la Figura 3.3.

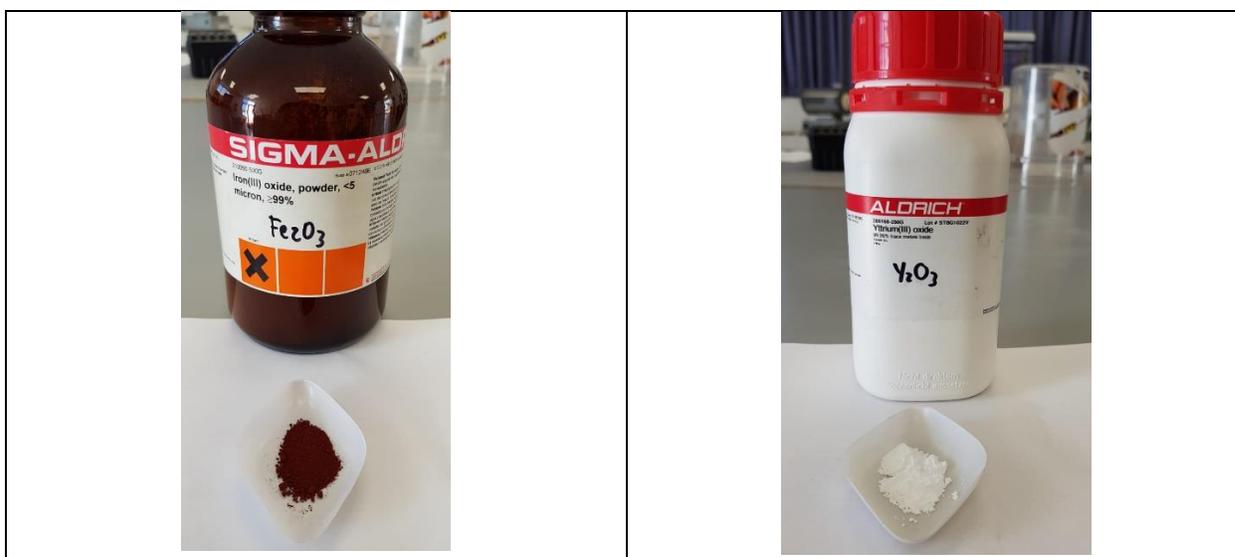


Figura 3.3 Polvos precursores (a) Fe_2O_3 y (b) Y_2O_3 .

3.3 Instrumentos

Para el desarrollo del proyecto fueron requeridos varios equipos e instrumentos, mismos que serán descritos con detalle en este subapartado, se podrán observar dos grupos de instrumentos, aquellos que permiten hacer la síntesis y preparación de las muestras, y otros, que son los empleados para la caracterización de los materiales obtenidos, tal como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Equipos utilizados en la experimentación.

Equipos para Síntesis	Equipos para Caracterización.
<ul style="list-style-type: none"> • Molino de alta energía. • Horno eléctrico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Magnetómetro de muestra vibrante. (propiedades magnéticas) • Difractómetro de rayos X (Cristalografía) • Medidor de inductancia, capacitancia y resistencia – LCR

	<ul style="list-style-type: none"> • Difractómetro láser (Distribución de tamaño de partícula) • Microscopia electrónica de barrido (Morfología) • Espectrofotómetro (absorbancia)
--	---

Se describen a continuación, con más detalle las características de cada uno de los equipos empleados:

3.3.1 Molino de alta energía

Para la síntesis de los polvos de ferrita de ytrio, material fotocatalizador para la obtención de las películas poliméricas compuestas (pintura-ferrita), se empleó un molino de alta energía del tipo impacto con un vial de acero de 50 cm³ de volumen y con bolas de acero endurecido de ½ y ¼ de pulgada de diámetro, en una relación de 10 a 1 de bolas/polvo, con tiempos de 90 min de molienda y 30 min entre ciclo hasta completar 5 horas de molienda, se utilizó un molino SPEX 8000 D, el cual se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3.4 Molino mecánico de alta energía.

El principio básico de funcionamiento de este equipo es el impacto de los medios de molienda, en este caso bolas de acero endurecido con el polvo a moler, por medio de ciclos repetitivos con una velocidad angular del sistema motriz de 1725 r.p.m. La mezcla de polvos se introduce en un vial de 63 cm³ de volumen junto con el medio de molienda, y cuando inicia el proceso de molienda, las partículas al impactar entre ellas y el medio de molienda se fracturan y se sueldan constantemente, por un proceso de soldadura en frío, donde las partículas al llegar a un cierto tamaño estas ya no se fracturan sino que se adhieren entre ellas, todo el proceso se lleva a cabo con la finalidad de tener un tamaño

de partícula más fina y controlada de los polvos, con una mayor homogeneidad entre los tamaños de partícula [49].

Se empleó un molino de alta energía marca Spex SamplePrep, modelo 8000D-115, con un voltaje de 115 V/60 Hz con un motor de 1/3 HP y 1725 rpm, con una velocidad de abrazadera: 1060 ciclos/minuto, el cual permitió activar los polvos mediante energía mecánica, con lo cual se disminuye la temperatura de tratamiento que se necesita para obtener el óxido mixto a partir de las mezclas de los óxidos precursores.

3.3.2 Horno tipo mufla tubular de alta temperatura.

Para realizar el tratamiento térmico de los polvos activados térmicamente, se empleó un horno tubular marca Lindberg/blue M modelo STF54459C, que se muestra en la Figura 3.5. Se aplicó un tratamiento térmico a 700 °C durante 2 h, con un calentamiento de 10°C/min hasta llegar a la temperatura deseada y con un enfriamiento de manera natural hasta la temperatura ambiente, en una atmósfera oxidante (aire), condiciones descritas en trabajos previos, y que se ha comprobado que para este tipo de materiales permiten la obtención de la ortoferrita de ytrio con elevada pureza. Durante este tratamiento térmico del material recibe la suficiente energía para organizar sus iones para formar la estructura cristalina final.



Figura 3.5 Horno tipo mufla tubular de alta temperatura.

3.3.3 Magnetómetro de muestra vibrante.

El dispositivo para caracterizar el comportamiento magnético de las muestras se presenta en la Figura 3.6, y corresponde a un magnetómetro de muestra vibrante marca MicroSense, modelo EV7. Este equipo permite obtener ciclos de histéresis magnético, en un rango desde -18 kOe a 18 kOe (1.8 T). Este equipo permite la obtención del ciclo de histéresis magnética de los materiales y dependiendo de los valores y la geometría o forma de la curva se tiene un campo de aplicación. La muestra se hace vibrar con una amplitud y frecuencias constantes ante la presencia de un campo magnético externo con

la intención de obtener información de los cambios en su campo magnético, la muestra se imanta generando un momento magnético que induce unas bobinas secundarias un voltaje sinusoidal que es amplificado para su mejor detección y su posterior tratamiento como repuesta magnética del material evaluado, esto funciona gracias a la ley de Faraday, ya que los cambios magnéticos generan un campo eléctrico [50].



Figura 3.6 Magnetómetro de muestra vibrante.

3.3.4 Difractómetro de rayos X.

El equipo que se empleó en esta tesis se presenta en la Figura 3.7, y corresponde a un Difractómetro marca Bruker modelo D8000. Se emplea comúnmente para caracterizar polvos de materiales cristalinos. Durante el análisis se utilizan rayos X, con una longitud de onda entre los 10 nanómetros a 10 picómetros. Los rayos X son generados por una fuente de cobalto, en este estudio no destructivo, cuando se pasa una corriente eléctrica a un filamento de tungsteno, generando electrones del filamento los cuales, son disparados a altas velocidades hacia la fuente, con la finalidad de darnos información de su estructura cristalográfica y composición química. Los electrones penetran a nivel atómico desprendiendo electrones de los niveles más bajos, provocando un estado de excitación; los electrones de niveles superiores brincan a las posiciones de los electrones que fueron desprendidos generando así los rayos X, siendo la radiación emitida mayormente elástica, siendo necesario tener una interferencia constructiva por parte de

la radiación dispersada, para un máximo de difracción, siendo descritas las condiciones para esto en la ley de Bragg [50].



Figura 3.7 Difractómetro de rayos X.

3.3.5 Difractómetro láser.

El equipo utilizado en el presente trabajo es el Beckman Coulter LS 13320, el cual es un analizador de tamaños de partículas de difracción láser, teniendo la capacidad de medir partículas que varían de $0,017 \mu\text{m}$ a $2000 \mu\text{m}$, que se observa en la imagen 3.8 que está a continuación.

La difracción de luz láser es una técnica de caracterización útil para medir la distribución de tamaño de partícula, dicho método se basa en la teoría de Mie, teniendo una relación entre el tamaño de las partículas y el ángulo de luz difractado, siendo las partículas de mayor tamaño las que difractan la luz en ángulos pequeños, en comparación de las partículas de menor tamaño que difractan la luz en ángulos más grandes, dichas intensidades recibidas por un detector y mediante ecuaciones algorítmicas se puede obtener la distribución de tamaño de partículas con la frecuencia del tipo de distribución y la dispersión de los tamaños, dicho análisis tiene la ventaja de requerir poco tiempo y permite analizar una gran variedad de tamaños [51] [52].



Figura 3.8 Difractómetro laser.

3.3.6 Microscopia electrónica de barrido

Las imágenes para determinar la morfología de los polvos de YFeO_3 fueron obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido marca JEOL 6300 con 5 kV de voltaje con un analizador EDAX, marca Mahwah mismo de la figura 3.9. Un microscopio electrónico de barrido tiene un límite de resolución mayor que un microscopio óptico, ya que ocupa un haz de electrones acelerados en el vacío en lugar de uno de luz. Teniendo una interacción similar, pero con mejores resultados, con la capacidad de analizar gran cantidad de materiales. Aunque con la limitación de tener que ser conductor, de lo contrario se tendría que dar una preparación previa al material, con un recubrimiento de la muestra con una delgada capa metálica. Las imágenes obtenidas son gracias a la detección y visualización de las interacciones entre los electrones y el material, dándonos información de su morfología y estructura [53].



Figura 3.9 Microscopio electrónico de barrido.

3.3.7 Espectrofotometría

Durante las pruebas de degradación del colorante rojo de metilo, se utilizó el espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35, mismo de la figura 3.10, con la finalidad de medir la absorbancia, ya que este al conocer la intensidad de la luz inicial y final luego de pasar por la muestra puede determinar la concentración del analito de una solución, midiendo la absorbancia, la cual es la cantidad de luz absorbida por el analito, y al tener la intensidad de la luz inicial y la cantidad de luz que no se absorbe al final, se puede realizar la medición [54].



Figura 3.10 Espectrofotómetro.

3.4 Cálculos estequiométricos para la síntesis de $YFeO_3$

Para la síntesis de la ferrita de ytrio (YFO) se partió de óxidos de los metales que lo conforman, Fe_2O_3 y Y_2O_3 , tal como se presentó en párrafos anteriores. La ecuación química general por la que se rige la síntesis de la $YFeO_3$ es:



Para determinar la cantidad de reactivo a utilizar en la síntesis de material se procedieron a realizar los siguientes cálculos con los pesos atómicos de los compuestos mostrados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Pesos atómicos de los elementos.

Elemento	Peso atómico (g/mol)
Y	88.90585g
O	15.999g
Fe	55.845g

Para realizar los cálculos, se utilizó una relación molar de acuerdo a la ecuación planteada, para obtener un total de 5 gramos para cada vial.

El cálculo de gramos para Y_2O_3 se realiza de la siguiente manera:

$$5 \text{ g de } YFeO_3 * \frac{1 \text{ mol de } YFeO_3}{192.74 \text{ g de } YFeO_3} * \frac{0.5 \text{ mol de } Y_2O_3}{1 \text{ mol de } YFeO_3} * \frac{225.8087 \text{ g de } Y_2O_3}{1 \text{ mol de } Y_2O_3}$$

$$= 2.9298 \text{ g de } Y_2O_3$$

ec. 3.2

Para los gramos de Fe_2O_3 :

$$5 \text{ g de } YFeO_3 * \frac{1 \text{ mol de } YFeO_3}{192.74 \text{ g de } YFeO_3} * \frac{0.5 \text{ mol de } Fe_2O_3}{1 \text{ mol de } YFeO_3} * \frac{159.687 \text{ g de } Fe_2O_3}{1 \text{ mol de } Fe_2O_3}$$

$$= 2.07127 \text{ g de } Fe_2O_3$$

ec. 3.3

El resultado de la suma de los gramos por cada reactivo a utilizar es

$$5 \text{ g de } YFeO_3 = 2.9298 \text{ g de } Y_2O_3 + 2.07127 \text{ g de } Fe_2O_3 \approx \mathbf{5.00107}$$

ec. 3.4

Se determinaron estequiométricamente las cantidades de óxidos precursores para una cantidad total de 5 g en total para la obtención de la ferrita de ytrio, debido a que, de acuerdo a estudios previos, para el vial que se emplea, se necesita dicha cantidad de mezclas de polvo para obtener un resultado óptimo. Como las bolas de acero o medio de molienda pesan 50 g, la relación en peso de bolas respecto al polvo fue 10:1.

3.5 Preparación de películas compósitas poliméricas

Para la preparación de las películas compósitas base polimérica se siguió el procedimiento mostrado en la Figura 3.11.

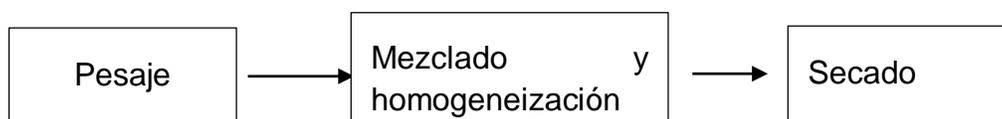


Figura 3.11 Metodología para la obtención de películas compósitas poliméricas.

El procedimiento mostrado en la Figura 3.11, se describe con detalle a continuación:

- Pesaje de la cantidad adecuada del catalizador de $YFeO_3$ para obtener el porcentaje en peso deseado, tal como se muestra en la Figura 3.12.



Figura 3.12 Pesaje de polvo de $YFeO_3$.

- El polvo es introducido a un vial de cristal y dispersada con ayuda de un sonicador por 10 minutos, con la finalidad de separar las partículas y reducir la posible aglomeración.
- Posterior al pesaje de $YFeO_3$ y de dispersar las partículas con un sonicador, estas fueron agregadas junto con 3ml de pintura en la caja petri para ser mezclados, como se muestra en la siguiente figura, donde podemos observar nuevamente a la izquierda la prueba con la menor cantidad de $YFeO_3$, al igual que al avanzar hacia la derecha, aumenta la cantidad de $YFeO_3$, dicho aumento gradual esta descrito con anterioridad, se muestra cómo se llevó a cabo esta preparación en la Figura 3.13.
- Para determinar el peso de la pintura en seco, se ocuparon 3ml. Misma cantidad que se ocupó en el resto de los experimentos, colocada en un plato Petri, se dejó secar y se pesó nuevamente, la diferencia en peso nos dio el peso de la pintura.

Peso del plato Petri = 8.0369 g

Peso del plato + pintura húmeda (3ml) = 11.8631 g

Peso del plato + pintura seca = 10.0129 g

Peso pintura seca (3ml) = 1.976 g

- Los pesos de $YFeO_3$ que se determinaron para la obtención de las películas poliméricas compósitas fueron los siguientes:

1 % peso = 0.019 g

2 % peso = 0.039 g

5 % peso = 0.0988 g

10 % peso = 0.197 g

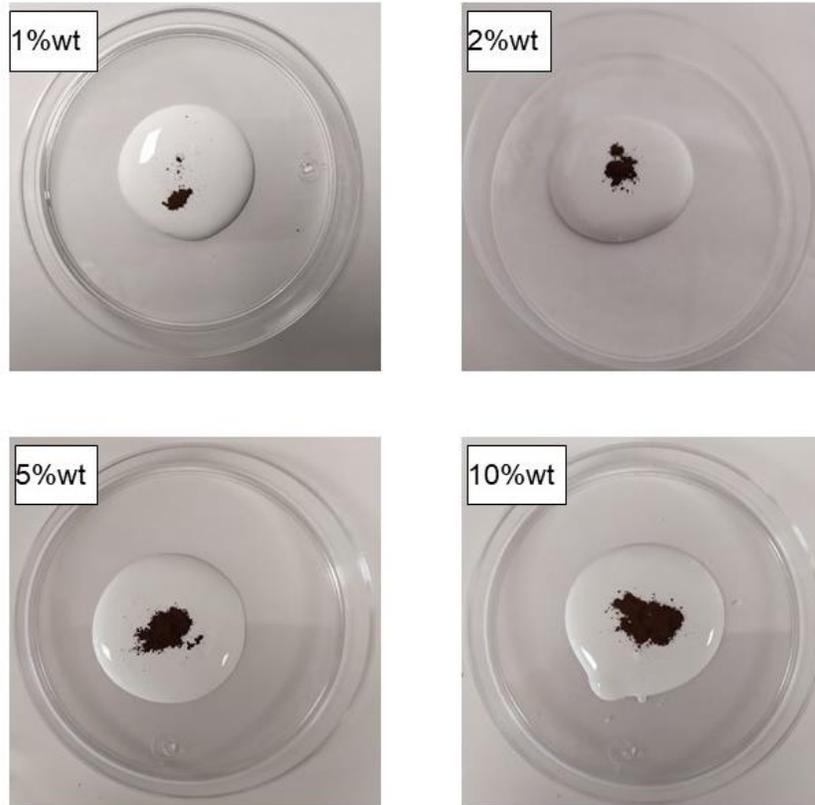


Figura 3.13 Preparación de las mezclas polímero y catalizador, con diferentes proporciones de polvos.

- A la pintura se le agrega la cantidad específica de catalizador y se mezcla vigorosamente hasta obtener una mezcla homogénea.
- La mezcla se dispersa en todo el fondo de la caja Petri con la ayuda de la espátula, para lograr un recubrimiento uniforme.
- La caja Petri con la mezcla es sonicada durante 10 minutos para lograr una dispersión homogénea de las partículas, tal como se muestra en la Figura 3.14.



Figura 3.14 Uso de ultrasonido para la preparación de las membranas.

En la Figura 3.14 se puede apreciar a continuación, son de la muestra con 2%wt de YFeO_3 , en la imagen de la izquierda se puede apreciar cómo es que se colocó la caja Petri dentro del ultrasonido o sonicador por 10 minutos, este se llenó de agua y se puso una pequeña charola para poder colocar la caja Petri de mejor manera. De lado derecho se muestra cómo es que se ve la pintura luego de las vibraciones, las cuales son evidentes por las ondas que se aprecian en la parte superior, es importante recalcar que este proceso se realizó con todas las muestras.

Finalmente, las mezclas se dejan secar a condiciones ambientales, para obtener una pintura polimérica compósita.

Posteriormente se pesaron nuevamente las muestras una vez terminado esto y luego al estar secas, para poder observar el cambio en peso por la pérdida de humedad, los pesos registrados son los siguientes:

Peso pintura con humedad (1%wt YFeO_3) =11.8866g
Peso pintura sin humedad (1%wt YFeO_3) =10.2954g
Peso pintura con humedad (2%wt YFeO_3) =11.6067g
Peso pintura sin humedad (2%wt YFeO_3) =10.0628g
Peso pintura con humedad (5%wt YFeO_3) =11.6502g
Peso pintura sin humedad (5%wt YFeO_3) =9.7971g
Peso pintura con humedad (10%wt YFeO_3) =12.6532g
Peso pintura sin humedad (10%wt YFeO_3) =10.6488g

En los datos presentados, es más que evidente que hay una reducción de peso por la ausencia de humedad, teniendo una reducción de entre 1.54g a 2g.

Paralelamente, para las pruebas de fotocatalisis, fue necesario el uso de un colorante como agente contaminante, en este caso se seleccionó rojo de metilo, porque se conoce su comportamiento y es un referente para estudiar procesos de catálisis. Para el análisis se prepararon 500ml de una solución de 40 ppm. de rojo de metileno, utilizando la báscula de precisión se pesaron 20mg del colorante rojo de metilo, como se observa en la figura 3.15.



Figura 3.15 Pesaje del colorante rojo de metilo.

Posteriormente se aforaron 500 ml de agua y esta fue introducida en un frasco, mismo al que se añadió el colorante, esta mezcla se agito de manera magnética hasta obtener una solución totalmente homogénea, esto se observa en la figura 3.16.



Figura 3.16 Agitación magnética.

Esto para tener una solución sin partículas de residuos, se utilizó una pequeña cantidad de calor para que el proceso fuera más rápido y eficiente, al igual que el frasco fue sellado y cubierto para no ser afectado por la luz, dicho frasco es el que se muestra en la figura 3.17.



Figura 3.17 Colorante rojo de metilo.

Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos de llevar a cabo el diseño experimental y se discuten cada uno de ellos, con el fin de alcanzar los objetivos establecidos en la tesis. Para facilitar la comprensión, el capítulo se ha dividido en los mismo apartados que las etapas experimentales planteadas, por lo tanto, en primer lugar se mostrarán los resultados relacionados con la síntesis de polvos de ferrita de itrio y su caracterización de estructura cristalina, distribución de tamaño de partículas, morfología, propiedades magnéticas y propiedades fotocatalíticas, posteriormente la caracterización del polímero empleado para la fabricación de la película o film, los cuales son polímeros comerciales, y finalmente la obtención y caracterización de las membranas compósitas.

4.1 Síntesis y caracterización de partículas de YFeO_3

Los polvos de YFeO_3 se sintetizaron mediante molienda de alta energía de polvos de sus óxidos precursores, Fe_2O_3 y Y_2O_3 , tal como se describe en el capítulo 3 de esta tesis, en la Figura 4.1 se muestra la macro foto de los polvos sintetizados, los cuales se aprecian que son de color negro, asociado a su origen, la síntesis mediante molienda de alta energía de los polvos precursores.



Figura 4.1 Macro foto de polvo sintetizado.

A continuación, se analizó la muestra mediante difracción de DRX, para confirmar la estructura cristalina del material sintetizado y, por lo tanto, garantizar la formación del compuesto, se presenta en la Figura 4.2 el difractograma obtenido. Tal como se indica en la figura, los picos coinciden con el patrón de difracción observado en el software Match con número 96-210-1387, que corresponde a una ferrita de itrio ortorrómbica. En

la figura se aprecia que los picos son muy anchos y poco intensos, lo que es usual en materiales obtenidos mediante esta técnica, ya que la molienda de alta energía promueve tamaños de cristal pequeños, que justifica el ancho de pico, y además, muchos defectos internos debido a las deformaciones ocasionadas por la energía mecánica.

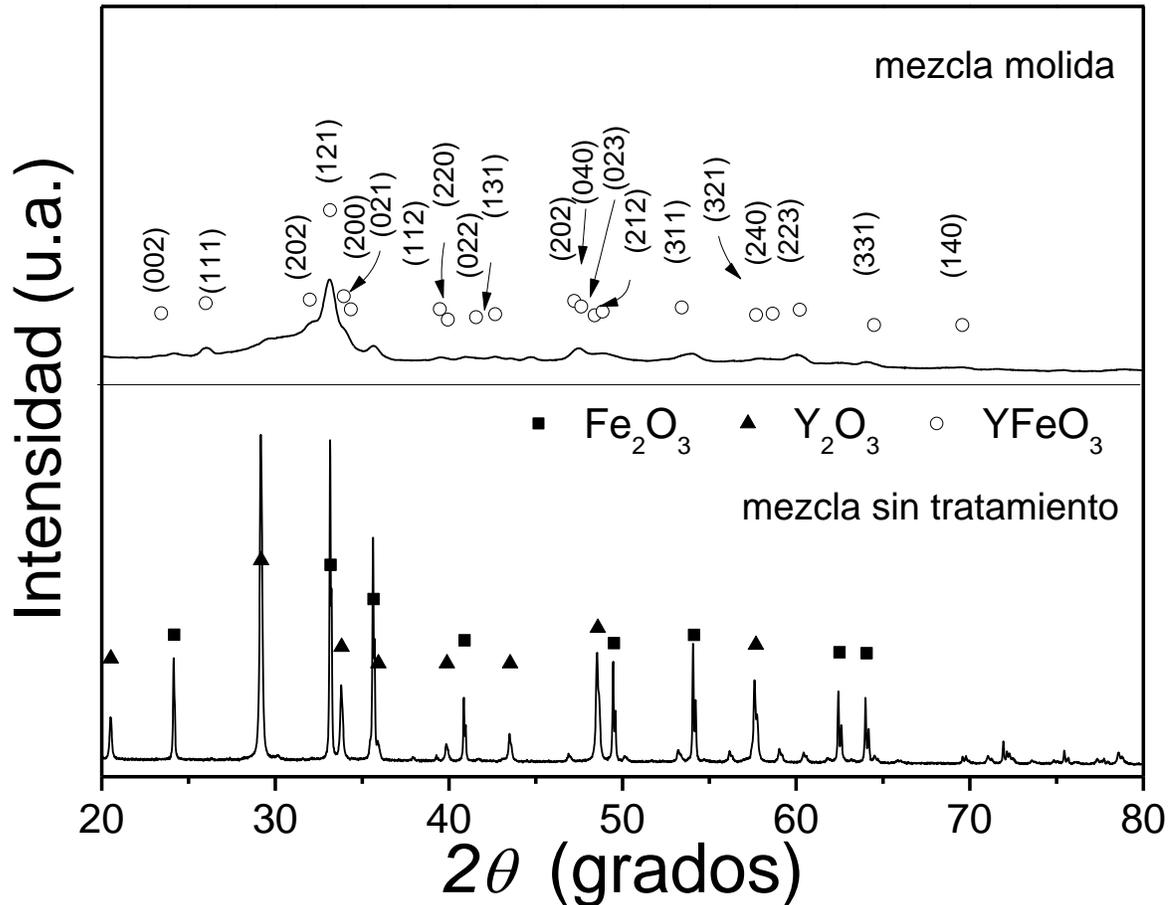


Figura 4.2 Difractograma de mezclas de Fe₂O₃ y Y₂O₃ molidas durante 5 h en atmósfera oxidante (aire) para obtener YFeO₃.

A pesar de que los picos confirman la formación de la ferrita de itrio (YFeO₃) con estructura ortorrómbica, debido a que están un poco dispersos y poco diferenciados, se decidió someter al material a un tratamiento térmico, para ordenar la estructura atómica, la cual presenta muchos esfuerzos internos debido a la molienda de alta energía. Es por lo anterior, que la mezcla molida, se sometió a un tratamiento térmico a 700 °C durante 2 h, en atmósfera de aire, los resultados se presentan en la Figura 4.3, donde se aprecia que los picos se encuentran en los mismos ángulos que la mezcla sin tratamiento térmico, lo cual indica que se trata de la misma fase, ortorrómbica, pero en este caso los picos son más estrechos e intensos, lo que implica material más cristalino y con mayor tamaño de cristalito.

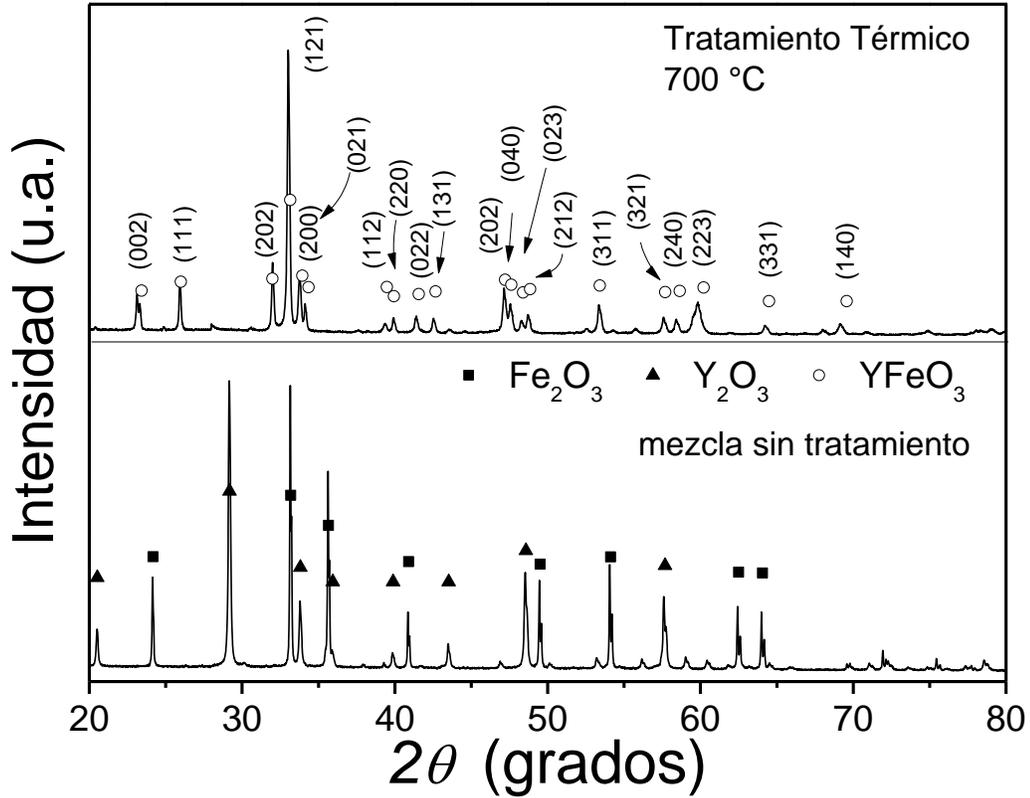


Figura 4.3 Difractograma de mezclas de Fe₂O₃ y Y₂O₃ molidas durante 5 h en atmósfera oxidante (aire) y tratadas térmicamente a 700 °C durante 2 h para obtener YFeO₃.

Se confirma con los estudios mostrados en las figuras anteriores, que la estructura cristalina del material sintetizado es ortorrómbico tipo perovskita, del cual se muestra un esquema en la Figura 4.4. Tal como se aprecia, la estructura está compuesta por átomos de Fe, O e Y, donde los cationes de Fe³⁺ están ubicados en los vértices de la celda unitaria, los Y³⁺ en el centro de la celda y los aniones de O²⁻ en el centro de las aristas de la celda, rodeando a los Fe³⁺ en coordinación 6.

Cada ion de Fe posee valencia 3⁺, el cual se encuentra rodeado por seis oxígenos que forman el hueco intersticial octaédrico, este se repite en toda la estructura, de tal forma que se obtiene una red de octaedros, dando la posibilidad que el Y³⁺ se ubique dentro del hueco de los mismos. Esta red de octaedros formada por el YFeO₃, tiene una estructura tipo perovskita, la cual tiene por fórmula general ABO₃, donde se sabe que A en este caso el Y es el catión monovalente que se muestra al centro de la estructura, mientras que B es el catión metálico divalente, que en esta estructura es ocupado por los iones de Fe, y por último los átomos que forman los octaedros son los de los O²⁻, mismos que en esta estructura están representados por las esferas color rojo, estos en algunas ocasiones en este tipo de estructuras pueden ser algún anión de un halógeno.

Este tipo de organización atómica es sumamente interesante, por la gran posibilidad de dopaje, en posiciones del Fe^{3+} y del Y^{3+} , haciendo que los materiales que lo presentan, como es el caso de la estructura estudiada en esta tesis, tenga una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, asociadas a la versatilidad de la estructura cristalina en la que cristaliza.

Los materiales que presentan esta organización atómica (perovskita) presentan básicamente dos tipo de interacciones entre los iones magnéticos que se encuentran en el material, en este caso únicamente Fe^{3+} , puesto que Y^{3+} y Bi^{3+} son cationes diamagnéticos, la interacción directa entre los centros de carga del Fe^{3+} , la cual es una interacción antiferromagnético (AFM) pero muy débil, porque están bastante alejados, y la interacción denominada súper-intercambio, la cual es la transferencia de electrones entre Fe^{3+} a través del O^{2-} , lo cual sólo es posible si nuevamente la interacción es AFM, por lo tanto, en este tipo de materiales de fórmula ABO_3 , sin dopaje de ningún tipo, distorsiones estructurales o impurezas, presentan un comportamiento magnético AF.

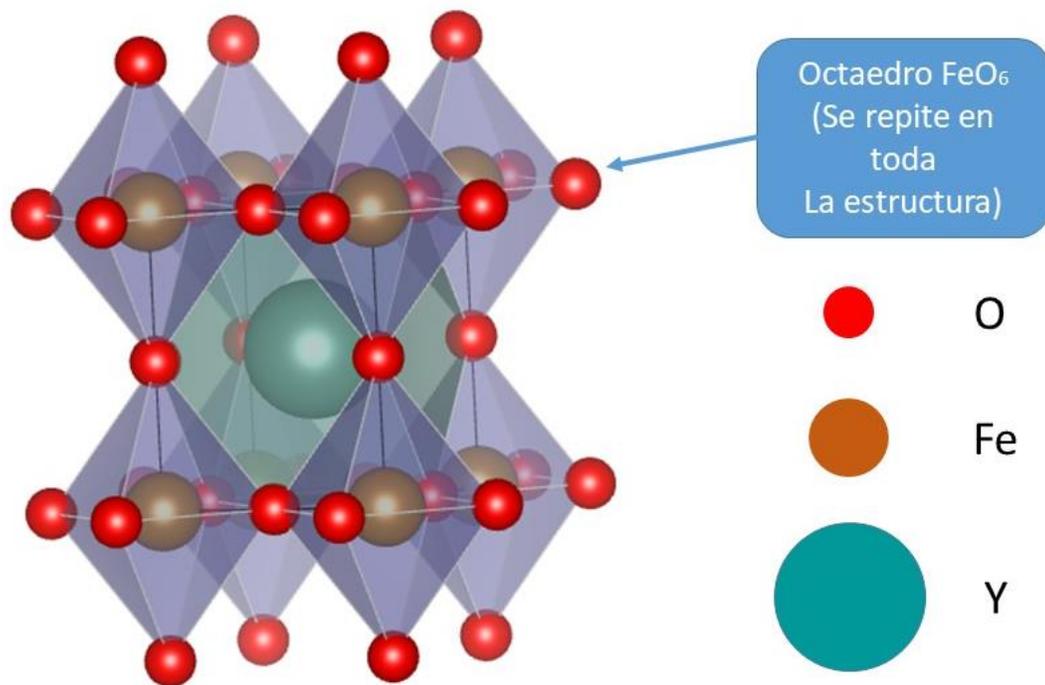


Figura 4.4 Estructura cristalina de la YFeO_3 sintetizada.

Para continuar con la caracterización del material sintetizado, y debido al gran efecto de las características de superficie y morfología de las partículas, se observó el material sintetizado mediante microscopía electrónica de barrido, MEB, cuyas micrografías se muestran en la Figura 4.5.

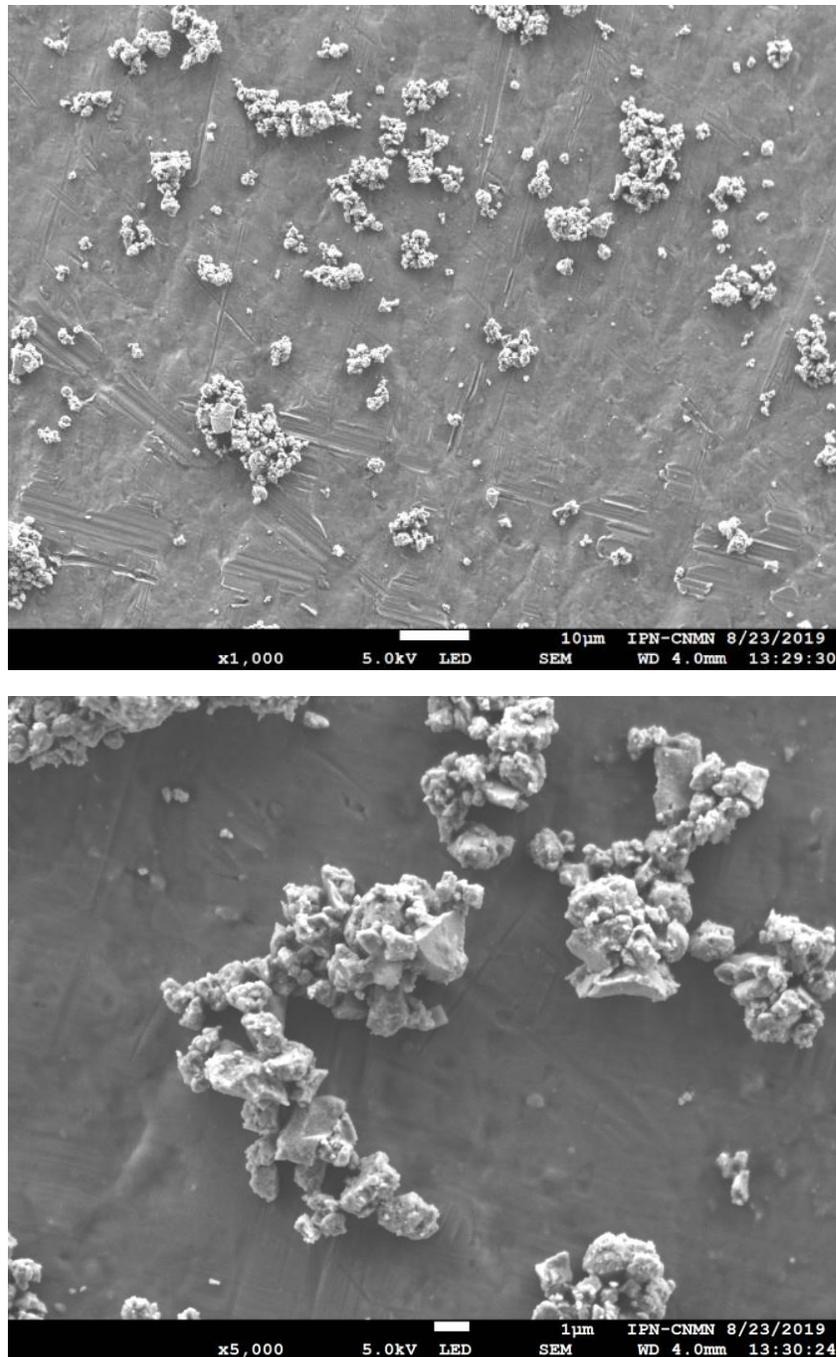


Figura 4.5 Micrografías de polvos de $YFeO_3$ obtenidos mediante molienda alta energía asistida con tratamiento térmico.

Como se puede apreciar en las anteriores imágenes (Figura 4.5), las partículas tienen una forma irregular al igual que angular, al igual que se observan ciertos cuellos entre las partículas como resultado de la soldadura de las mismas en la molienda, esto se puede observar en las aglomeraciones de las partículas, siendo estas las partículas de mayor tamaño.

Se puede observar igualmente una distribución no tan homogénea, ya que existen áreas donde no se observan partículas, aunque estas no son tan grandes y salvo una sola área de la imagen en la parte derecha inferior de más de $100 \mu\text{m}^2$, el resto de áreas que no tienen partículas no son tan grandes, al igual que podemos observar que el tamaño de las partículas tiene una variación de menos de $1 \mu\text{m}$ a partículas que son incluso mucho más grandes de $10 \mu\text{m}$, siendo estas partículas las más raras, ya que la mayoría de las partículas son de $5 \mu\text{m}$ a $1 \mu\text{m}$.

Para cuantificar el tamaño que muestran los polvos sintetizados y relacionarlo con su superficie de fotocatalisis, se determinó la distribución de tamaños de partículas mediante difracción de rayo láser, los resultados se presentan en la Figura 4.6.

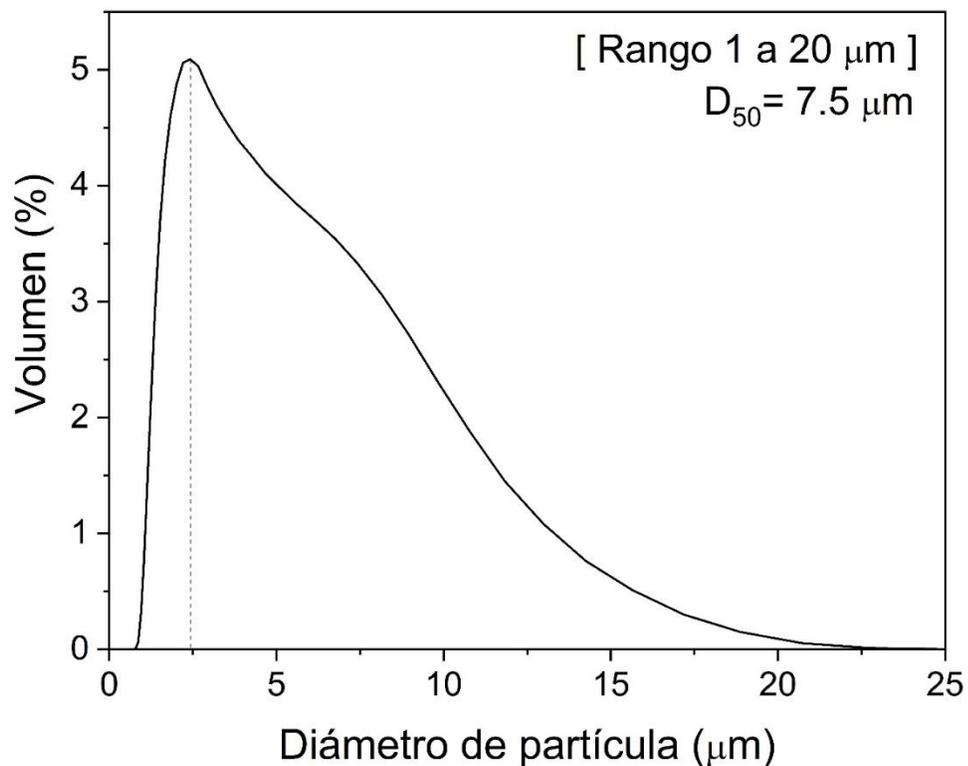


Figura 4.6 Distribución de tamaños de partícula de polvos de YFeO_3 obtenidos mediante molienda alta energía asistida con tratamiento térmico.

El tamaño de los polvos tienen un rango de entre 1 a $20 \mu\text{m}$, con un muy pequeño porcentaje de partículas que pasan levemente este límite, igualmente la moda de tamaño de partícula se encuentra en $2.5 \mu\text{m}$ con un 5% del volumen total, teniendo un $D_{50} = 7.5 \mu\text{m}$ lo que significa que un 50% de la masa total está compuesta por un tamaño inferior de $7.5 \mu\text{m}$ dando como resultado una distribución de tamaño de partícula uní modal con tendencia hacia la izquierda, teniendo la mayor cantidad de partículas, tamaños menores

de 10 μm , como se mencionó en el apartado anterior, se podía apreciar que la mayoría de las partículas tenían tamaños desde 1 hasta 5 μm y en menor proporción partículas con un tamaño de aproximadamente 10 μm .

Para continuar con la caracterización del material, se determinó el ciclo de histéresis magnético del material, el cual, de acuerdo a estudios previos es antiferromagnético, lo cual facilitará la obtención de películas poliméricas y su aplicación en cualquier tipo de sustrato ferromagnético, como las aleaciones base hierro. El ciclo de histéresis magnético se presenta en la Figura 4.7.

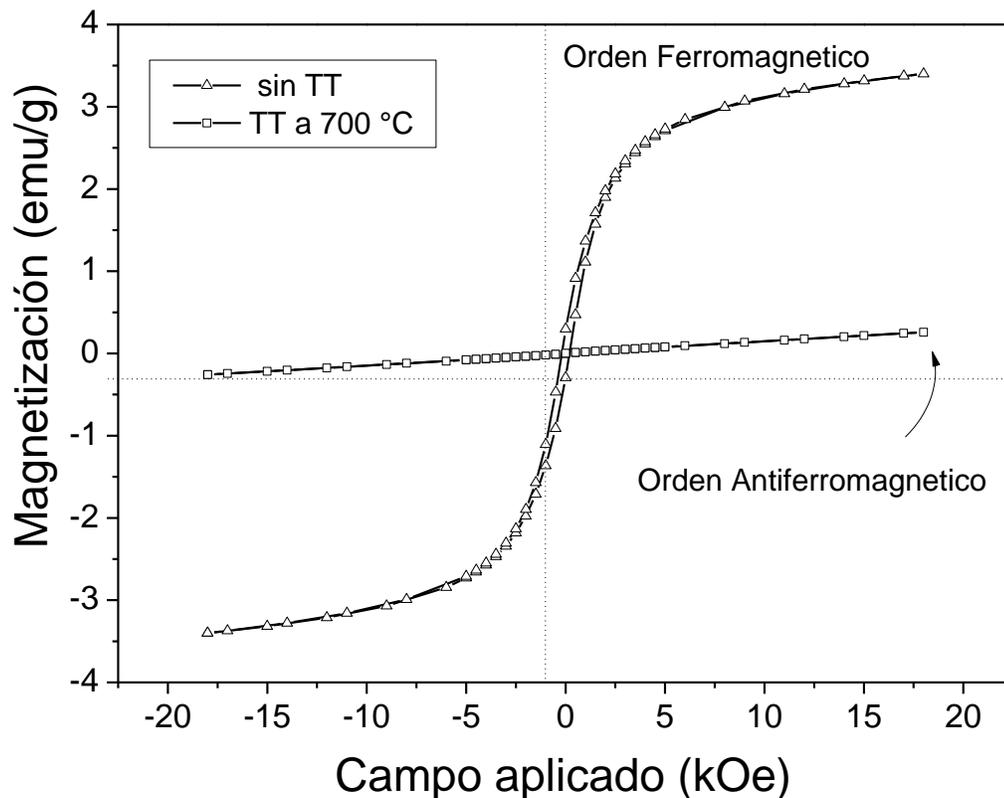


Figura 4.7 Ciclo de histéresis magnético de polvos de YFeO_3 obtenidos mediante molienda alta energía asistida con tratamiento térmico.

Como se observa en los ciclos de histéresis magnéticos mostrado en la Figura 4.7, en primera instancia podemos observar un cambio en el comportamiento magnético, de orden ferromagnético a uno antiferromagnético, como resultado del tratamiento térmico, se puede observar un campo coercitivo pequeño, característico de un comportamiento de un material ferromagnético suave. Como ya es sabido, este cambio de propiedades se debe al cambio en la dirección de los espines y en general, al cambio en la estructura magnética del material cuando es sometido a un tratamiento térmico, teniendo en el

orden ferromagnético todos una misma dirección, cambiando a un comportamiento antiferromagnético donde los espines de algunos electrones apuntan en dirección contraria a la de otros, teniendo una muy débil imantación cuando se le aplica un campo magnético, teniendo en este caso una máxima magnetización de 2 emu/g cuando este tiene un campo magnético aplicado de 17000 Oe aproximadamente.

Teniendo en el orden ferromagnético una máxima magnetización de aproximadamente 3.5 emu/g cuando este tiene un campo magnético aplicado de 17500 Oe.

Finalmente, para concluir con la caracterización se determinó la energía de banda prohibida (E_g) del material sintetizado, para asegurar que las partículas de $YFeO_3$ presentaran absorción en el rango del visible, y por lo tanto, son fotocatalizadores empleando como fuente de energía la luz solar, sin requerir de fuentes de energía costosas como ocurre con otros fotocatalizadores como el TiO_2 .

Estudios de espectroscopia de reflectancia difusa se emplearon para determinar los valores de absorbancia y banda prohibida indirectamente a partir de la función de Kubelka-Munk (FKM), que es equivalente a la absorbancia, y se puede obtener de la expresión mostrada en la ecuación 4.1, donde R_{00} es la reflectancia experimental referida al estándar empleados para el análisis.

$$F(R) = \frac{(1-R_{00})}{2R_{00}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Los valores de la banda prohibida se pueden obtener fácilmente a partir de la reflectancia difusa de los polvos, extrapolando la parte lineal en gráficos de función de Kubelka-Munk modificados, como función de la energía de la luz. La función de Kubelka-Munk modificada se muestra en la Ecuación 4.2.

$$[FKM]^n = (F(R) \cdot hv)^{1/n} \propto hv - E_g \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Donde hv es la energía del fotón y se calcula a partir de $1243 / \lambda$ y n depende directamente del tipo de conducción en la muestra puede adquirir valores de 1 o 0.5 si se trata de un semiconductor de banda prohibida directo o indirecto respectivamente, por lo tanto, en este estudio se considera $n=1$, para simplificar el análisis.

El gráfico FKM modificado se presenta en la Figura 4.8. La extrapolación de región lineales permite conocer los valores de banda prohibida del material, obtenido para el material estudiado una energía de banda prohibida de 1.95 eV.

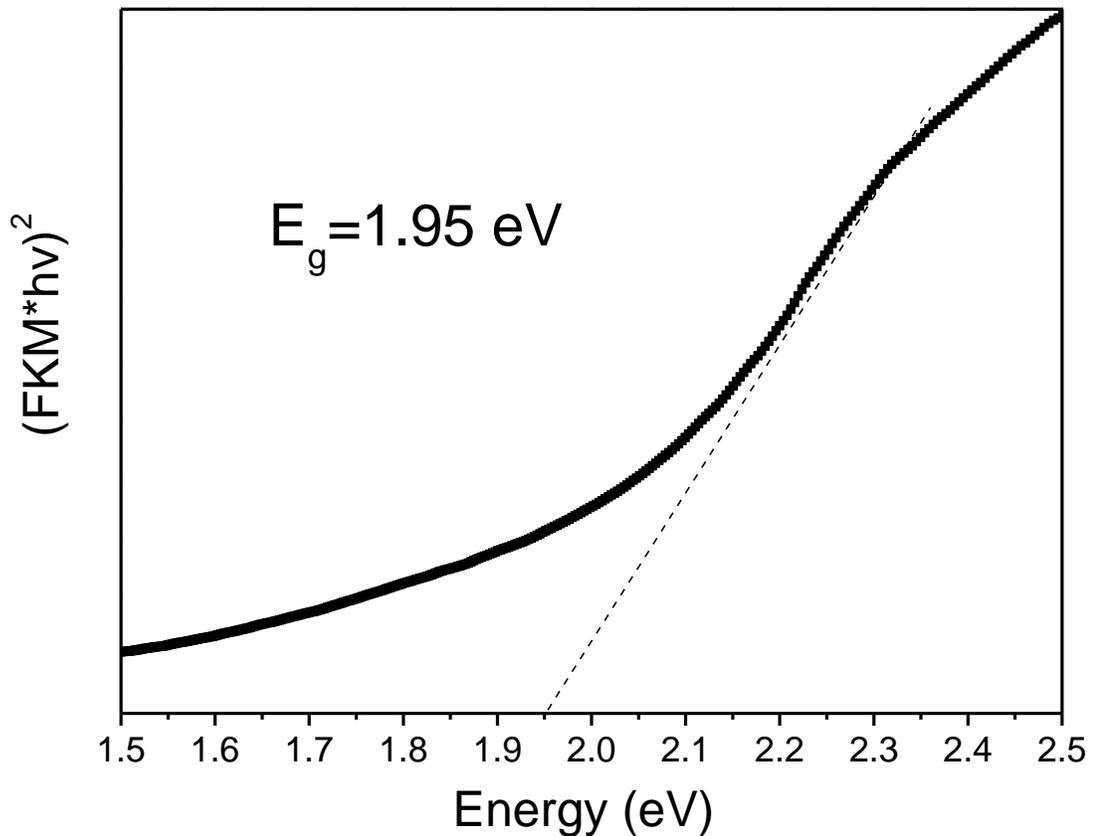


Figura 4.8 Función de Kubelka-Munk (FKM) para la determinación de la energía de banda prohibida.

Posteriormente, se analizó el comportamiento fotocatalítico de los polvos sintetizados, con el fin de asegurar que el material sintetizado es adecuado como fotocatalizador y va a aportar a la membrana compósita su carácter fotocatalítico. Para analizar su capacidad fotocatalítica, se sometió a ensayos de fotodegradación, empleando como colorante azul de metileno y tomando muestra a diferentes tiempos; Las pruebas se llevaron a cabo en el equipo de la imagen 4.9, las 3 lámparas LED Phillips (4.5 W, 400 lumens MR16) emiten radiación en un rango de 410-760 nm, dichas lámparas se encuentran a 20 cm. de la solución con el fotocatalizador, las cuales son la que está al lado derecho, izquierdo y arriba, la temperatura de experimentación fue a 25°C, esta fue estable gracias a un sistema de refrigeración con agua.



Figura 4.9 Equipo de caracterización del comportamiento fotocatalítico.

Dichos experimentos utilizaron 25 mg/L de YFeO_3 , en 200 ml de solución a 2.5 ppm del colorante, se dispersaron las partículas de dicha suspensión con el uso de ultrasonido por 15 min, para desaglomerar las partículas. Al igual que para evaluar el efecto foto-Fenton se añadió 160 ppm de H_2O_2 ; Para llegar a un equilibrio de adsorción y desorción del colorante y el fotocatalizador se agitaron durante 30 min las suspensiones en oscuridad.

A lo largo del proceso se tomaron alícuotas de 500 μL , tomadas en tiempos específicos y diluidas 1:1 con agua desionizada, centrifugadas 2 min a 6000 rpm, con la finalidad de separar el fotocatalizador, dichas alícuotas se muestran en la imagen 4.10. Con el fin de evaluar mediante UV-visible la degradación del fotocatalizador a diferentes tiempos.



Figura 4.10 Alícuotas de pruebas fotocatalíticas.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.11. Como se puede observar en las pruebas fotocatalíticas mostradas en la Figura 4.11, en la cual se incluye el comportamiento del material en condiciones de fotólisis (realizando el ensayo sin aplicar ningún tipo de radiación), para ver el efecto de la fuente de luz sobre su capacidad catalítica. En primer lugar, se observa que la materia no cataliza prácticamente cuando no se irradia la muestra, lo cual se aprecia porque la concentración del colorante para la fotólisis prácticamente no cambia con el tiempo. En contraste, cuando el ensayo se lleva a cabo cuando se irradia con una fuente de longitud de onda controlada (410-760 nm) la eficiencia de degradación, medida como la disminución de la concentración del colorante respecto a la concentración respecto al tiempo es bastante buena, alcanzando valores de casi el 100%; Las variables que están relacionadas con la capacidad de degradación fotocatalítica son: (i) el tamaño de partícula, (ii) la morfología de la partícula, (iii) la superficie específica y (iv) las fases químicas.

Comúnmente los fotocatalizadores en suspensión se busca tener una elevada área superficial esto para que exista un mayor contacto con los contaminantes y la transferencia de masa sea mayor, la superficie específica en cierta manera está relacionada con la morfología y el tamaño de partícula, ya que, por ejemplo, como se mencionó en los antecedentes López y col. [9] evaluaron diversas morfologías, las cuales fueron nano partículas, nanotubos, nano partículas soportadas y película delgada, teniendo resultados diferentes entre cada tipo, mostrando los mejores resultados con las

nano partículas ya que tienen una mayor superficie específica. Al igual que el tamaño de partícula está relacionado con la superficie específica, ya que, al tener partículas de menor tamaño, la superficie específica aumenta, al igual que si el tamaño de la partícula es menor que la zona de agotamiento de nuestro material, la posibilidad de la recombinación de los electrones va a disminuir, en cuanto a las fases químicas, o la composición de nuestro fotocatalizador como lo es por ejemplo el dopaje del YFeO_3 dopado con Bi, sus propiedades fotocatalíticas se ven afectadas, o incluso si comparamos YFeO_3 de estructura hexagonal y ortorrómbica igualmente sus propiedades cambian ya que su valor de banda prohibida cambia, igualmente el proceso de fotocátalisis, no es un proceso tan selectivo y puede mineralizar incluso materia orgánica de estructuras complejas, la velocidad y efectividad del proceso depende igualmente de los que se busque mineralizar, al igual que en el proceso de fotocátalisis la presencia de peróxido de hidrógeno suele maximizar los resultados.

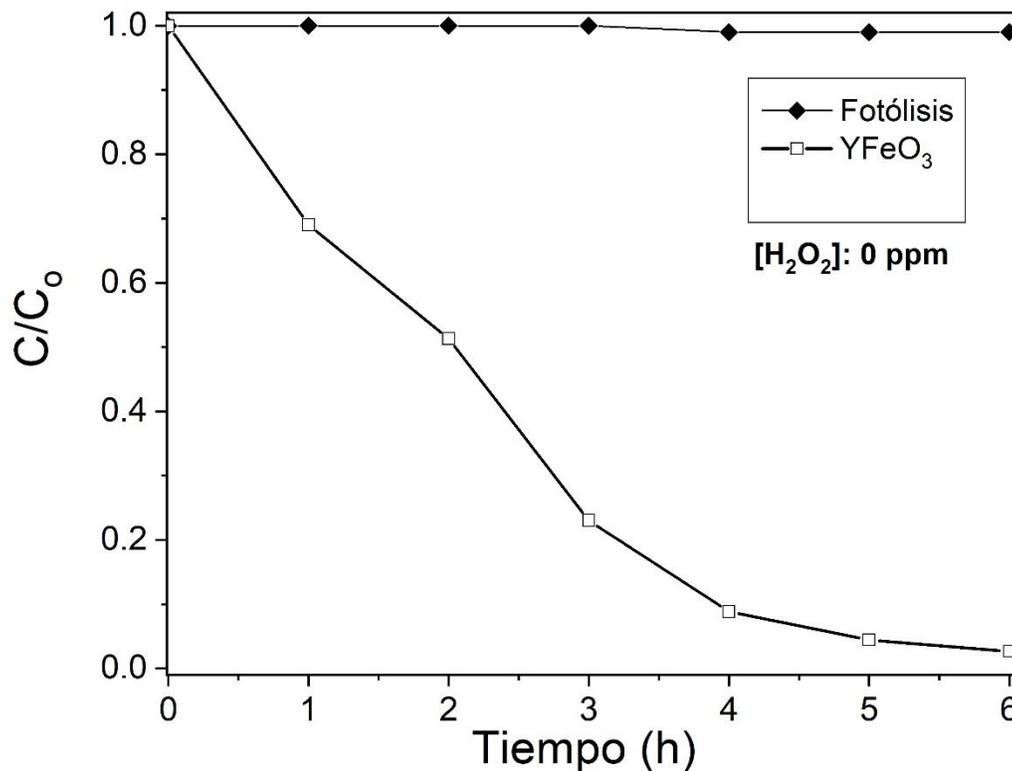


Figura 4.11 Eficiencia de degradación de la YFeO_3 bajo radiación y sin radiación (fotólisis).

Se llevó a cabo el mismo experimento, pero en condiciones de Fenton, lo que significa de un modo sencillo que se adicionó H_2O_2 como agente oxidante en una concentración de 160 ppm, lo cual usualmente acelera las reacciones de degradación de compuestos orgánicos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.12. Como se observa, la eficiencia de degradación mejora en comparación con los experimentos sin agente oxidante, lo cual era esperable.

Varios estudios han reportado que el efecto Fenton se describe comúnmente como el aumento de la degradación de los contaminantes [55]. El efecto Fenton implica la reacción Fe (II) / Fe (III) y peróxido de oxígeno para producir radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) [56]. La oxidación de iones ferrosos a férricos descompone el H_2O_2 en radicales hidroxilos, los iones férricos generados se pueden reducir reaccionando con el exceso de H_2O_2 para formar iones ferrosos y más radicales. La regeneración de iones ferrosos produce radicales hidro peróxidos que atacan al contaminante pero en menor grado. El mecanismo de fotodegradación empleando un fotocatalizador es descrito por Bora y col. [57]. En una reacción fotocatalítica el fotocatalizador se activa adsorbiendo fotones con energía superior a su banda prohibida produciendo un hueco (h^+) en la banda de valencia para la migración de un electrón (e^-) de valencia a banda de conducción; Los pares hueco-electrón ($h^+ - e^-$) foto generados reaccionan con el agente oxidante para producir radicales que producen la mineralización del contaminante.

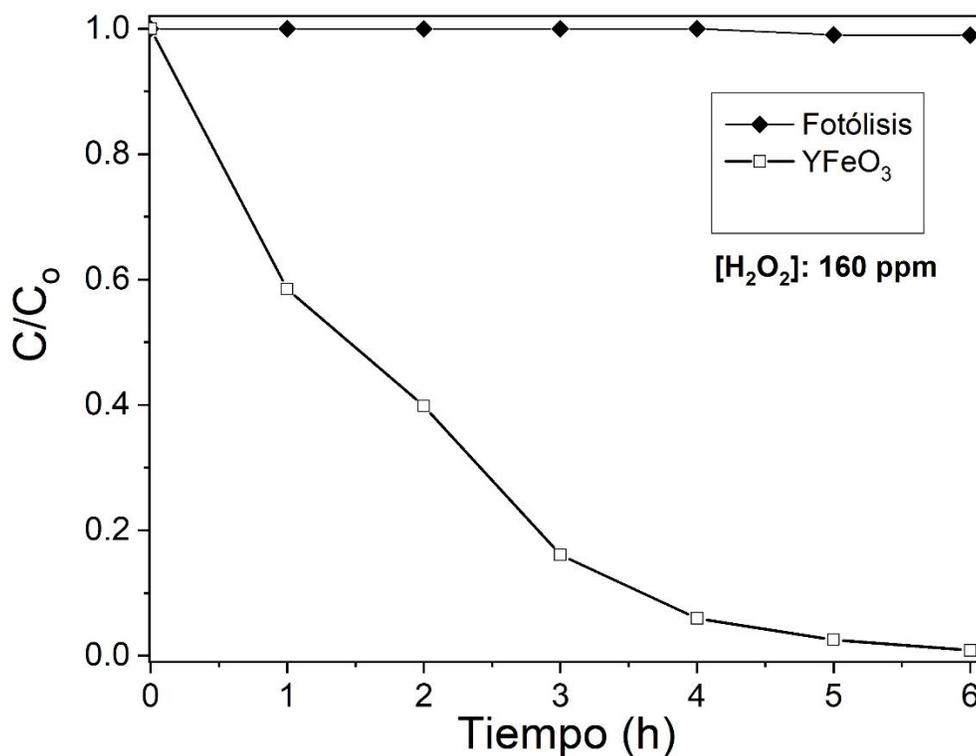


Figura 4.12 Eficiencia de degradación de la YFeO_3 bajo radiación y sin radiación (fotólisis) en condiciones de $[\text{H}_2\text{O}_2]=160$ ppm.

Se calculó la constante de velocidad a partir de las curvas de degradación (Figura 4.11 y 4.12), utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood, que se utiliza ampliamente para describir la cinética de fotodegradación [55]. Como se puede observar en la Figura 4.13 se obtuvo una constante de velocidad cinética de pseudo-primer orden a partir de

gráficos de $\ln(C_0/C)$ vs tiempo, donde C_0 es la concentración inicial, C es la concentración en el tiempo t y se obtiene la constante de velocidad k desde la pendiente [58]. La Figura 4.13 y 4.14 presentan gráficas $\ln(C_0/C)$ vs t con ajuste lineal para determinar la constante de velocidad, cuyo valor es de 0.64781 y 0.80312 respectivamente, teniendo una mayor velocidad la segunda prueba con H_2O_2 .

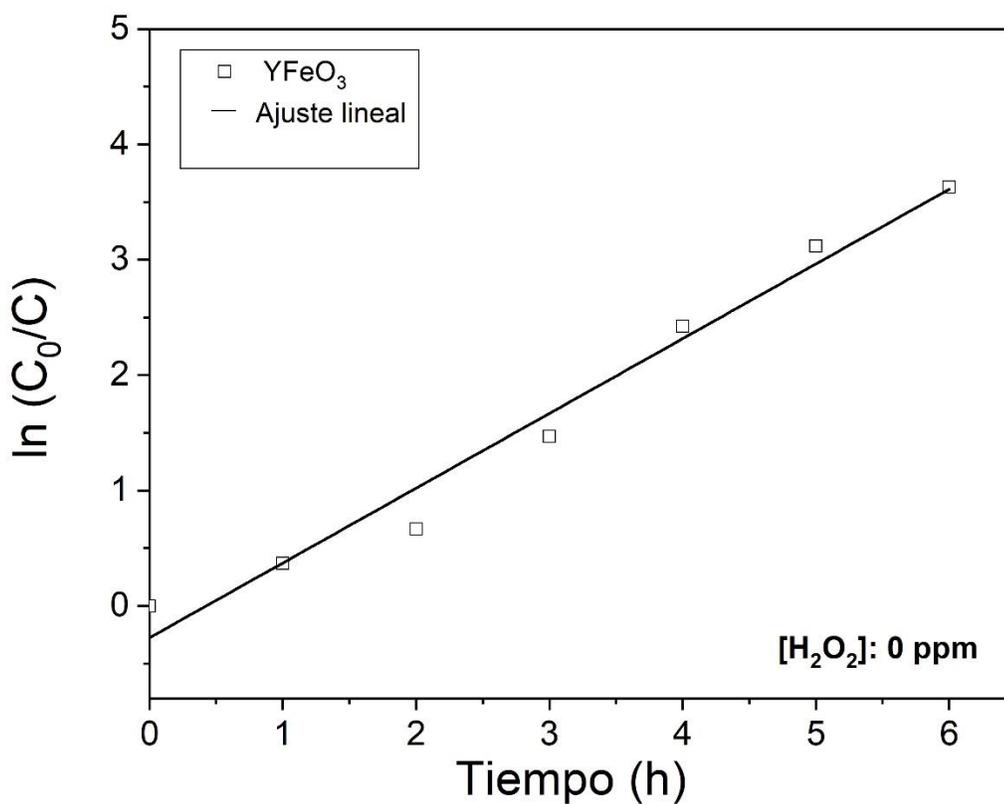


Figura 4.13 Velocidades de degradación de colorante empleando $YFeO_3$ sin H_2O_2 .

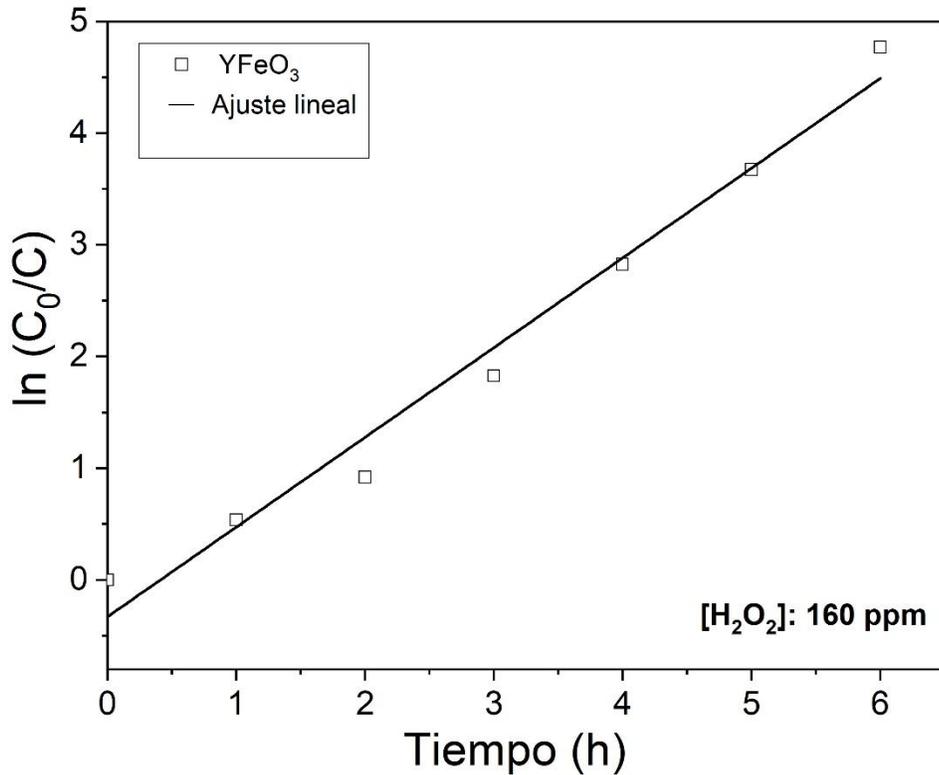


Figura 4.14 Velocidades de degradación de colorante empleando $YFeO_3$ con 160 ppm de H_2O_2 .

Haciendo un pequeño resumen de los resultados presentados y discutidos hasta el momento; Los polvos de $YFeO_3$ fueron obtenidos por molienda de alta energía, a partir de 2 polvos precursores (Fe_2O_3 y Y_2O_3) posterior a la molienda se dio un tratamiento térmico (700 °C durante 2 horas), los efectos del tratamiento en la estructura se aprecian en el DRX, observándose primeramente que se obtuvo $YFeO_3$ ortorrómbico, se observa que el material aumento su tamaño de cristal y cristalinidad, teniendo picos más intensos, igualmente se observan cambios en sus propiedades magnéticas por el tratamiento térmico teniendo un cambio de orden ferromagnético a un antiferromagnético.

De acuerdo a las micrografías se observa que las partículas tienen formas irregulares, se observan partículas unidas mediante soldaduras en frío como resultado de la molienda, y se observa que la mayoría de las partículas son de 1 a 10 μm , lo cual se confirma con la distribución de tamaño de partícula (1-20 μm) teniendo un $D_{50}=7.5 \mu m$, con un tamaño moda de 2.5 μm . Igualmente se determinó el valor de banda prohibida (E_g) de 1.95 eV.

En cuanto al comportamiento fotocatalítico, el material sin ningún tipo de radiación no tiene buenos resultados, sin embargo, cuando el material se le irradia energía los resultados mejoran teniendo degradaciones de casi el 100% en 6 horas, igualmente se observa una mayor velocidad de fotodegradación con la presencia de H_2O_2 .

4.2 Síntesis y caracterización de PVA

En la presente sección se describe la preparación de las películas compuestas por una pintura polimérica y las partículas de YFeO_3 , las propiedades de dichas partículas fueron descritas en el anterior capítulo, en esta parte se describe las películas y se evalúa su capacidad fotocatalítica.

4.2.1 Síntesis y caracterización de películas YFeO_3 -PVA.

Los polvos de YFeO_3 sintetizados se mezclaron con polímero PVA (pintura) mediante mezcla mecánica, modificando la proporción de partículas fotocatalíticas, desde 0 hasta 10 % en peso, tal como se explicó en el capítulo 3 del presente trabajo, una macro foto de las películas compósitas poliméricas se muestran en la Figura 4.15 , donde se aprecian 5 muestras, en estas se puede apreciar la pintura en las cajas de Petri ordenadas de menor a mayor concentración de YFeO_3 de izquierda a derecha, teniendo 0%, 1%, 2%, 5% y 10% respectivamente; Una clara diferencia entre la muestra con 0% es que es mucho más lisa que las demás y sin ninguna clase de imperfección en la superficie, mientras que el resto de muestras ya es notorio la presencia del fotocatalizador, aumentando progresivamente su concentración; No se observa una marcada diferencia entre la muestra con 1% y 2%; Ya se aprecia la presencia del fotocatalizador pero no tanto como en las muestras con 5% y 10%, siendo esta última donde más se aprecia la presencia de YFeO_3 .

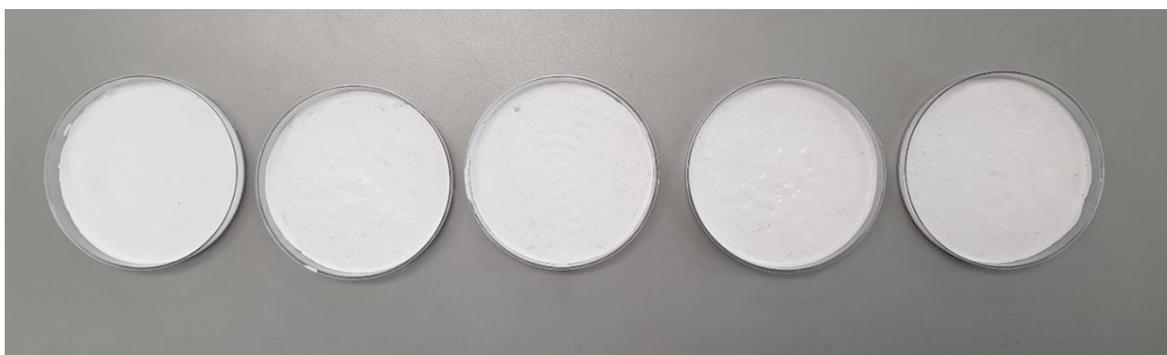


Figura 4.15 Macro foto de las películas compósitas poliméricas.



Figura 4.16 Macro foto de las películas compósitas poliméricas con 0% y 10% de YFeO₃.

Como se puede observar en la figura 4.16, hay una clara diferencia entre la película sin fotocatalizador y la que contiene el 10%, se observa una gran cantidad de puntitos negros los cuales son las partículas de YFeO₃, y la superficie no es tan lisa, ya que se observan más imperfecciones e incluso aun levemente se aprecia el efecto por el uso del sonicador, pudiéndose observar aun levemente las ondas; A diferencia de la película con 0% no se logra observar en esta ya que al no tener fotocatalizador, no era necesario.

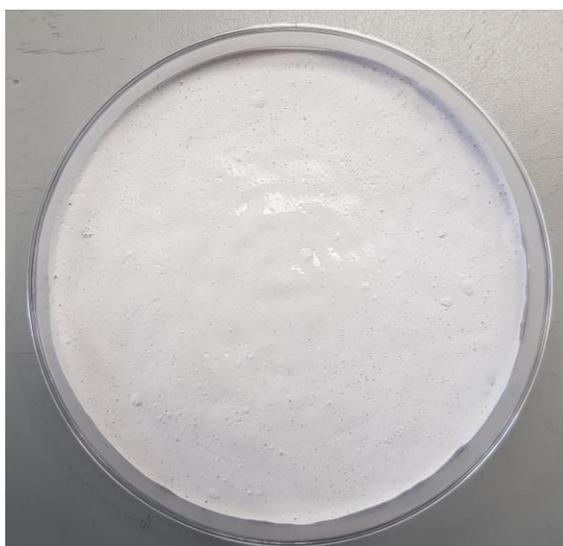


Figura 4.17 Macro foto de las películas compósita polimérica con 10% de YFeO₃.

En la figura 4.17 se puede observar la muestra con la mayor cantidad de fotocatalizador de todas en esta se puede apreciar claramente como es la muestra con la mayor cantidad

de partículas en la superficie, se puede apreciar como la presencia de estas están distribuidas de una manera homogénea.

4.2.2 Pruebas fotocatalíticas

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de fotocatalisis para analizar la viabilidad del uso de las membranas y que se llevaron a cabo en la degradación del colorante rojo de metilo ocupado en la mezcla de pintura con 5% en peso de catalizador de la ferrita de itrio, ya que 5% es el porcentaje central de todas las concentraciones planeadas para las pruebas.

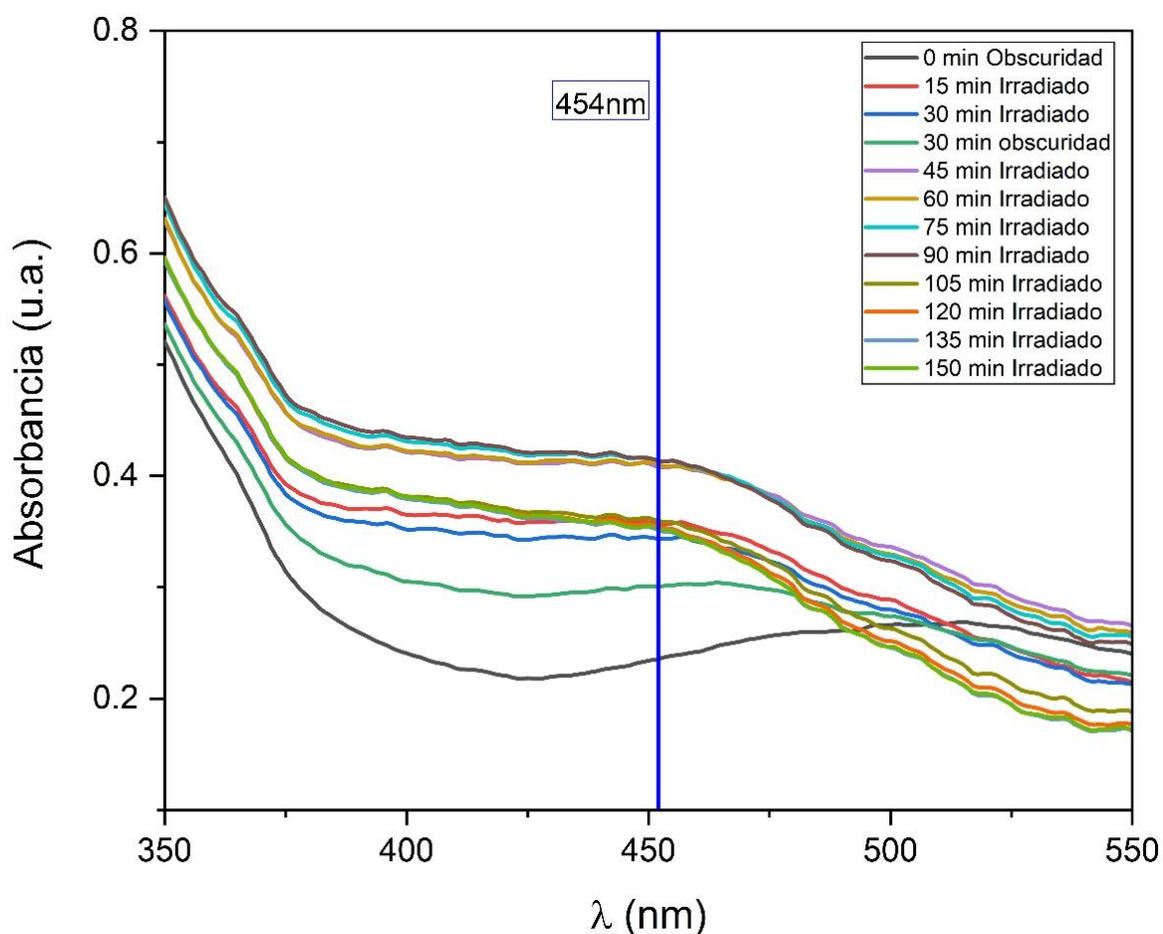


Figura 4.18 Degradación de solución con 40 ppm de colorante bajo luz visible, con la mezcla con 5% en peso de YFeO₃ en diferentes tiempos.

La figura 4.18 muestra los espectros de absorción de la degradación de colorante bajo luz visible usando el 5%wt de YFeO₃ en la mezcla de pintura. Teniendo un incremento de la absorción cuando permanece hasta los 90 min en oscuridad, apreciándose

mejor este fenómeno en la figura 4.18. Al irradiar la absorbancia esta se incrementa, mostrando absorbancias similares desde los 45 min hasta los 90 min. Dicho comportamiento se explica debido a la descomposición parcial de la pintura por su interacción con la solución del colorante, al igual que el calor producido por la irradiación con la luz del rango visible es otro factor en la degradación de la pintura. De los 105 min hasta los 150 min, se observa una disminución constante de la absorbancia; Esto debido a que las partículas del fotocatalizador que estaban como reforzante en la pintura ahora están en la solución ya que existe una degradación de la pintura por lo que en este rango de tiempo las partículas de $YFeO_3$ que están expuestas reaccionan con el colorante, lo degradan, lo que explica la disminución de la absorbancia.

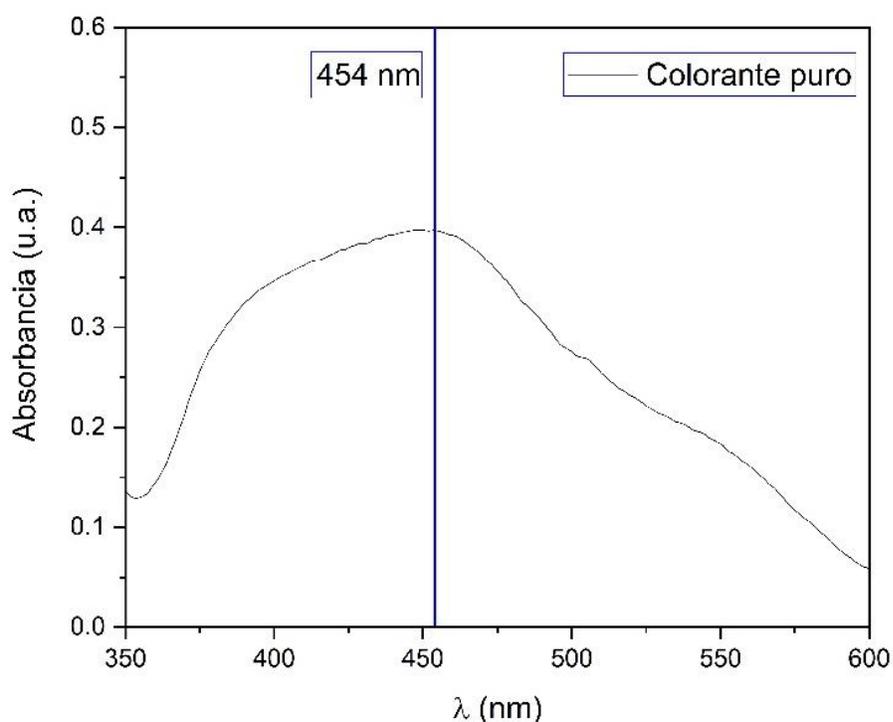


Figura 4.19 Espectros de absorción del colorante a 40ppm, puro sin partículas de $YFeO_3$.

En la figura 4.19 se muestra el espectro de absorción del colorante puro en una concentración de 40 ppm, se aprecia el pico de absorbancia máxima en una longitud de onda de 454 nm, por lo que el resultado concuerda con lo ya reportado.

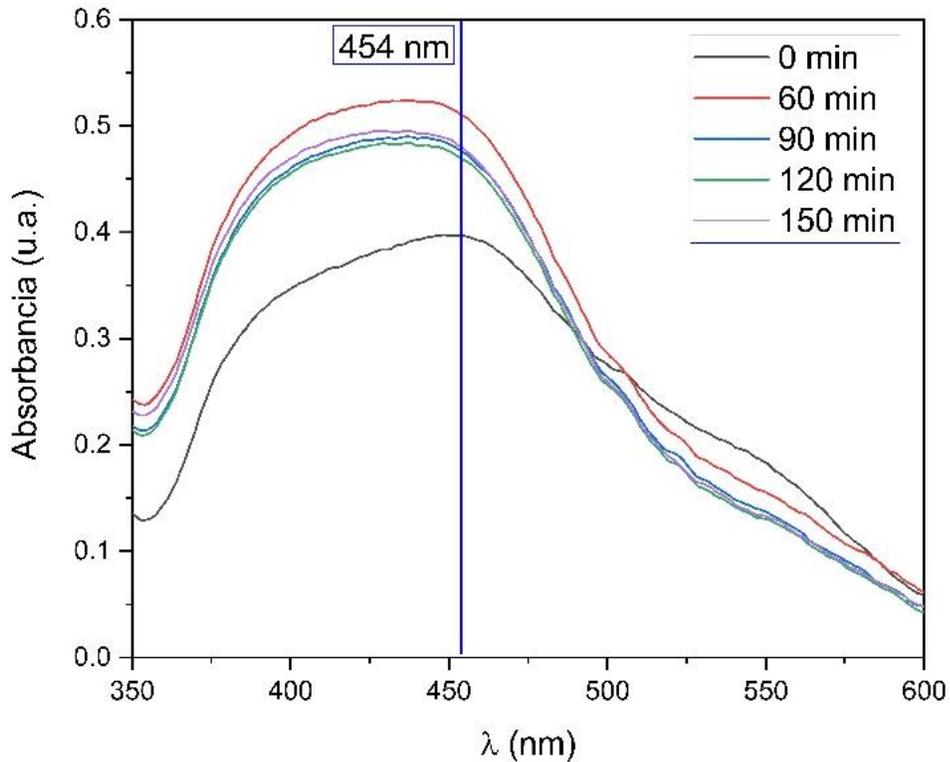


Figura 4.20 Adsorción en oscuridad con 5%wt de $YFeO_3$ en diferentes tiempos.

En la figura 4.20 es posible observar la respuesta de la adsorción en la oscuridad de $YFeO_3$ en 5%wt cuando la solución de colorante es agregada y dejada en la oscuridad, lo cual se llevó a cabo para determinar la adsorción en el recipiente con el recubrimiento de la mezcla de pintura en su fondo. El espectro de la figura 4.20, exhiben un incremento general en la absorbancia en comparación con el colorante puro, debido a la disolución parcial de la pintura cuando se añade la solución acuosa del colorante. Es visible que después de los 90min ocurre una estabilización donde la absorbancia no cambia, indicando el equilibrio de la reacción.

Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente polvos de composición YFeO_3 mediante molienda de alta energía de mezclas estequiométricas de polvos de Fe_2O_3 y Y_2O_3 , durante 5 h y posterior tratamiento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

Se confirmó la síntesis de un material con una fase pura de YFeO_3 con una organización espacial del tipo perovskita distorsionada con el sistema cristalino ortorrómbico. Los polvos presentaron una distribución unimodal con un tamaño medio de partícula (D_{50}) de $7.5\text{ }\mu\text{m}$ y comportamiento antiferromagnético, lo cual era esperable de acuerdo a su organización atómica. Este orden magnético difiere del que presenta el material sin tratamiento térmico el cual es ferromagnético, debido a que el material no está cristalizado completamente o incluso hay porciones de los polvos precursores sin reaccionar.

Los polvos sintetizados presentaron un valor de energía de banda prohibida de 1.95 eV , confirmando su comportamiento semiconductor y su actividad en el rango de la luz visible. Las pruebas fotocatalíticas de las partículas muestran una elevada capacidad de degradación de azul de metileno, del 90 % en 240 min, incrementando al 98 % en ese mismo tiempo en condiciones de Foto-Fenton (160 ppm de H_2O_2), lo cual implica la adición de H_2O_2 como agente oxidante.

En referencia a las membranas compósitas de pintura-fotocatalizador mostraron su absorbancia en el rango de la luz visible, $450\text{ a }800\text{ nm}$, con lo cual se cumplió con uno de los objetivos. Sin embargo, los resultados fotocatalíticos de las membranas compósitas en condiciones de trabajo mostraron la degradación de la pintura en contacto con el medio contaminante (colorante azul de metileno) en relación al tiempo de exposición, observando una disminución de la absorbancia con el tiempo, lo cual no permitió continuar estudios.

Referencias

- [1]Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., & Agudelo, E. A. (2015). Tecnologías para la remoción de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales. Una revisión. DYNA 82, 118-126.
- [2]Soon, A. N., & Hameed, B. H. (2011). Soon, A.N. and Hameed, B.H., Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. Desalination, 269, 1-294.
- [3]L. F. G. Giraldo, «Degradación y mineralización de un colorante en aguas residuales, analizado desde las superficies de respuesta,» lasallista de investigación, vol. 7, nº 2, pp. 113-123, 2010.
- [4]L. F. Garcés Giraldo, M. L. Hernández Ángel, G. A. Peñuela Mesa, A. Rodríguez Restrepo y J. A. Salazar Palacio, «Degradación de aguas residuales de la industria textil,» LASALLISTA de investigación, vol. 2, nº 1, pp. 15-18, 2005.
- [5] L. Manrique Losada, E. J. Laguna Castillo, E. A. Osorio Restrepo, E. A. Serna Galvis y R. A. Torres Palma, «Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocátalisis con TiO₂ usando luz artificial y solar,» Producción + Limpia, vol. 12, nº 2, pp. 50-60, 2017.
- [6]R. L. Tafoya Rivera y M. T. Martínez García, «Estudio de la geometría del colector solar para la remoción fotocatalítica de colorantes orgánicos,» Jóvenes en la ciencia, vol. 2, nº 1, pp. 531-535, 2019.
- [7]C. F. Granda Ramírez, G. M. Hincapié Mejía y S. Lopera Uribe, «Tratamiento de residuos de laboratorio vía fotocátalisis heterogénea con TiO₂,» Tecnológicas, vol. 21, nº 42, pp. 187-197, 2018.
- [8]J. Reyes Calle, A. E. Henao Valencia y A. N. Ardila Arias, «Degradación fotocatalítica de los colorantes rojo reactivo 120 y azul reactivo 4 hidrolizados usando TiO₂ dopado con hierro o nitrógeno,» Revista Politécnica ISSN, vol. 11, nº 20, pp. 9-19, 2015.
- [9]D. López, W. Lozada, S. Blanco, G. Durán, L. Madriz y R. Vargas, «Fotocatálisis de p-Nitrofenol sobre películas de TiO₂ nano estructurado,» Avances en ciencias e ingeniería, vol. 2, nº 4, pp. 47-58, 2011.
- [10]L. Lerici, C. Femanelli, E. Digulio, L. Pierella y C. Saux, «Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de hierro soportado sobre zeolitas microporosas,» revista materia, vol. 23, nº 2, 2018.
- [11]R. G. Vázquez Velázquez, Degradación de contaminantes emergentes, empleando materiales semiconductores del tipo MFeO₃ (M=La, Bi): evaluación de la actividad

fotocatalítica y estudio de secuestradores de especies, Nuevo León: Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería civil, 2016.

[12]J. C. Olleros, Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nano estructurados de TiO_2 , Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de ciencias, 2013.

[13]M. C. Nevárez-Martínez, P. J. Espinoza-Montero, F. J. Quiroz-Chávez y B. Ohtani, «Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO_2 ,» Avances en química, vol. 12, nº 2-3, p. 16, 2017.

[14]D. d. I. C. Romero, Desarrollo de Fotocatalizadores TiO_2 Dopados con Tierras Raras y su Aplicación en la Oxidación de α -Metiltestosterona, Chihuahua: centro de investigación en materiales avanzados, S.C., 2013.

[15]A. C. C. Macías, Estudio del efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de sistemas Pt-F- TiO_2 , Tunja: Universidad pedagógica y tecnológica de Colombia, Facultad de ciencias, 2018.

[16]D. F. García Gutiérrez, D. González Quijano, D. I. García Gutiérrez y E. Sánchez Cervantes, Celdas solares tipo perovskita y su estabilidad en el medio ambiente, vol. 21, Nuevo León: Universidad Autónoma de Nuevo León, 2018.

[17]C. Blanco, V. Fuertes y R. Carbonio, «Hablemos de Perovskitas,» 01 Julio 2015. [En línea]Available:<https://revistas.unc.edu.ar/index.php/Bitacora/article/download/12808/13013/0>. [Ultimo acceso: 09 junio 2020].

[18]R.L. Zhang, C. L. (2014). Dielectric behavior of hexagonal and orthorhombic YFeO_3 prepared by modified sol-gel method. J. Electroceramics. 32, 187-191.

[19]S.J. Ahn, J. L. (2016). Artificially imposed hexagonal ferroelectricity in canted antiferromagnetic YFeO_3 epitaxial thin films. Mater. Chem. Phys. 138, 929–936.

[20]Tang, P., Chen, H., Cao, F., & Pan, G. (2011). Magnetically recoverable and visible-light-driven nanocrystalline YFeO_3 photocatalysts. Catal. Sci. Technol. 1, 1145–1148.

[21]X. Lü, J. X., Lü, X., Xie, J., Shu, H., Liu, J., & Lin, J. (2017). Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and study of its photoactivity. Mater. Sci. Eng. B. 138, 289–292.

[22]Suthar, L., Bhadala, F., & Roy, M. (2019). L. Suthar, F. Bhadala, M. Roy, The impact of Bi^{3+} substitution for Y^{3+} cation on structural, topographical, electrical and thermal behavior of YFeO_3 . Ceram. Int. 45, 20891–20899.

[23]Rosales-González, O., Sánchez-De Jesús, F., Pedro, F., Cortes-Escobedo, C., Ramírez-Cardona, M., & Bolarín-Miró, A. M. (2019). Enhanced Multiferroic Properties of YFeO_3 by Doping with Bi^{3+} . Materials. 12 (2019) 2054. doi:10.3390/ma12132054., 2054-2063.

- [24]J. L. Ramírez Reyes, D. Pereyra Díaz, N. García Navarro, L. Valencia Argüelles y V. Juárez Rivera, «La corrosión atmosférica y su impacto en la economía veracruzana,» Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad veracruzana, vol. 24, nº 1, 2011.
- [25]CYPE ingenieros, «Software para arquitectura, ingeniería y construcción,» CYPE, 10 Julio 2020. [En línea]. Available: <http://www.cype.es/>. [Último acceso: 14 septiembre 2020].
- [26]Habitissimo, «Pintar exterior edificio: Precio y cotizaciones,» habitissimo, 2020. [En línea]. Available: <https://www.habitissimo.com.mx/presupuesto/pintar-externo-edificio#>. [Último acceso: 8 septiembre 2020].
- [27]Muñoz, Y. O. (2012). Pigmentos Funcionales: Uso del TiO_2 como fotocatalizador y de las propiedades magnéticas del Fe_3O_4 . Barcelona: Editorial Académica Española.
- [28]UNESCO, «Programa mundial de evaluación de los recursos hídricos,» 2009. [En línea]. Available:<http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-36-industrial-wastewater/#topPage>. [Último acceso: 15 09 2020].
- [29]I. Salgado Bernal, H. Cárcamo Ramírez, A. Martínez, M. E. Carballo Valdés, M. Cruz Arias y M. d. C. Durán Domínguez de Bazúa, «Efectos ambientales de contaminantes químicos en las aguas: una propuesta biotecnológica para su eliminación,» Revista Cubana de Química, vol. 23, nº 3, pp. 87-95, 2011.
- [30]L. d. P. Prieto Rodríguez, Eliminación de microcontaminantes orgánicos presentes en aguas residuales urbanas mediante combinación de procesos de depuración biológica y oxidación química, Almería: Universidad de Almería Departamento de Química y Física, 2013.
- [31]I. Salgado Bernal, C. Durán Domínguez, M. Cruz Arias, M. E. Carballo Valdés y A. Martínez Sardiñas, «Bacterias rizosféricas con potencialidades fisiológicas para eliminar materia orgánica de aguas residuales,» Revista internacional de contaminación ambiental, vol. 28, nº 1, pp. 17-26, 2012.
- [32]M. J. M. Vidales Calvo, Eliminación de contaminantes orgánicos persistentes de aguas residuales mediante oxidación electroquímica con ánodo de diamante dopado con boro, Castilla la mancha: Universidad de Castilla La Mancha facultad de ciencias y tecnologías químicas, 2015.
- [33]A. J. Salazar Sánchez y F. M. Ortega Blas, Implementación del proceso fotofenton para degradar contaminantes orgánicos persistentes de efluentes residuales textiles mediante el uso de los colectores parabólicos compuestos, Callao: Universidad nacional del Callao Facultad de ingeniería química escuela profesional de ingeniería química, 2018.

- [34]M. A. Díaz Salazar, Degradación catalítica de contaminantes orgánicos mediante procesos fotofenton UV-A/C/solar asistidos con ferrioxilato, Castilla La mancha: Universidad de Castilla la Mancha Departamento de ingeniería química, 2010.
- [35]R. M. Carranza, G. Duffo y S. Farina, Nada es para siempre química de la degradación de los materiales, Buenos Aires: Minitserio de Educación, Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2010.
- [36]J. L. Miranda Cuenca, Reacciones y sus mecanismos en la degradación de polímeros, Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional Escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas, 2015.
- [37]X. E. Castells, Reciclaje de residuos industriales, 1 ed., Díaz De Santos, 2000.
- [38]S. Gelover Santiago, Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , empleando luz solar, IMTA, 2013.
- [39]L. F. Garcés Giraldo, E. A. Mejía Franco y J. J. Santamaría Arango, «La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales,» LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN, vol. 1, nº 1, pp. 83-92.
- [40]A.E. Ghenymy, Mineralización de fármacos sulfamidas por métodos electroquímicos de oxidación avanzada, Barcelona: Universidad de Barcelona Departamento de Química y Física, 2013.
- [41]J. Manzanos, «Qué es un catalizador y para qué sirve,» Ok diario, 20 octubre 2019. [En línea]. Available: <https://okdiario.com/curiosidades/que-catalizador-que-sirve-4401509>. [Último acceso: 26 junio 2020].
- [42]EcuRed,30 Julio 2019. [En línea]. Available: <https://www.ecured.cu/index.php?title=Catalizador&oldid=3480830>. [Último acceso: 30 junio 2020].
- [43]Tecnologpolvos, «Fotocatalizadores semiconductores basados en nano estructuras híbridas de óxidos metálicos,» Madrid blogs, 21 mayo 2018. [En línea]. Available: https://www.madrimasd.org/blogs/tecnologia_polvos/2018/05/21/77882. [Ultimo acceso: 2 Julio 2020].
- [44]D. V. Bavykin, J. M. Friedrich y F. C. Walsh, «Protonated Titanates and TiO_2 Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications,» WILEY InterScience, vol. 18, pp. 2807-2824, 2006.
- [45]N. P. E. J. R. d. S. W. B. L. C. y O. C., «Optical and magnetic properties of Co-doped TiO_2 thin films grown by pulsed laser deposition, » ELSEVIER, vol. 352, pp. 1486-1489, 2006.
- [46]M. I. Diez García, V. Celorrio, L. Calvillo, D. Tiwari, R. Gómez y D. J. Fermín, «Fotocátodos TFeO_3 para la evolución del hidrógeno,» ELSEVIER, vol. 246, pp. 365-371, 2017.

- [47]N. Singh, J. Y. Rhee y A. S., «Electronic and Magneto-Optical Properties of Rare-Earth Orthoferrites $RFeO_3$ ($R = Y, Sm, Eu, Gd$ and Lu), » Journal of the Korean Physical Society, vol. 53, nº 2, pp. 806-8011, 2008.
- [48]C. B. Singh, D. Kumar, N. K. Verma y A. K. Singh, «Structural, Dielectric, Semiconducting and optical properties of High-Energy Ball Milled $YFeO_3$ Nano-particles, » Varanasi, Indian Institute of Technology (Banaras Hindu University), 2019.
- [49]B. C. Vaquero, Síntesis y caracterización de los sistemas Eu_2O_3 y Gd_2O_3 por molienda mecánica, Madrid: Universidad Carlos III de Madrid Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 2011.
- [50]D. M. Rodríguez, Síntesis, Caracterización y Propiedades Magnéticas de Sistemas Nano estructurados: Tricapas $Ag/Co/Ag$, Nanotubos de Carbono – SiO_x , y Micro-Arreglos de Nanotubos de Carbono Alineados, San Luis Potosí: instituto potosino de investigación científica y tecnológica A. C., 2009.
- [51]M. J. Rozados Lorenzo, M. Suárez García y H. Méndez Pardo, «Distribución del tamaño de partículas en suelos forestales de Galicia (NO España) mediante la aplicación de tecnología de difracción láser,» Dialnet, Vols. %1 de %21575-2410, nº 20, pp. 209-214, 2005.
- [52]D. Mínguez Caramés, S. Cabrera y R. Irigaray, «Estudio comparativo de la determinación del tamaño de partícula por dos métodos: tamizado en seco y difracción láser,» Revista del laboratorio tecnológico del Uruguay, nº 5, pp. 23-28, 2010.
- [53]M. Ipohorski y P. B. Bozzano, «Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales,» ciencia e investigación, vol. 63, nº 3, pp. 43-53, 2013.
- [54]Facultad de Ciencias Agrarias y forestal universidad nacional de la plata, «espectrofotometría métodos espectrofotométricos- Teoría y Práctica,» 2020. [En línea]. Available:https://aulavirtual.agro.unlp.edu.ar/pluginfile.php/43546/mod_resource/content/3/Espectrofotometr%C3%ADa%202019%20versi%C3%B3n%20final.pdf. [Último acceso: 25 mayo 2021].
- [55]O. Rosales González, F. Sánchez de Jesús, M. A. Camacho González, C. A. Cortés Escobedo y A. M. Bolarín Miró, «Synthesis of magnetically removable photocatalysts based on bismuth doped $YFeO_3$, » Science Direct, vol. 261, nº 114773, 2020.
- [56]A. Babuponnusami y K. Muthukumar, «A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, » Science Direct, vol. 2, nº 1, pp. 557-572, 2014.
- [57]L. V. Bora y R. K. Mewada, «Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review, » Science Direct, vol. 76, nº 1, pp. 1393-1421, 2017.

[58]Bolarín-Miró, A. M., Sánchez-De Jesús, F., Cortés-Escobedo, C., Valenzuela, R., & Ammar, S. (2014). Structure and magnetic properties of $Gd_xY_{1-x}FeO_3$ obtained by mechanosynthesis. *J. Alloys Compd.* 586, 90–94.