

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA



Universidad de El Salvador
Hacia la libertad por la cultura

TRABAJO DE GRADUACIÓN

**“DEGRADACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN SUSPENSIÓN ACUOSA
MEDIANTE DIÓXIDO DE TITANIO, ÓXIDO DE ZINC Y LUZ ULTRAVIOLETA
NATURAL”**

PRESENTADO POR:

ROSA MARÍA GONZÁLEZ PINEDA

JUAN MIGUEL HERRERA TURCIOS

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

LICENCIADO(A) EN CIENCIAS QUÍMICAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR

SEPTIEMBRE 2009

AUTORIDADES UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR.

RECTOR:

MÁSTER RUFINO ANTONIO QUEZADA SÁNCHEZ

VICERECTOR ACADEMICO:

MÁSTER MIGUEL ÁNGEL PÉREZ RAMOS

FISCAL GENERAL:

DOCTOR RENÉ MADECADEL PERLA JIMÉNEZ

AUTORIDADES DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

DECANO: DOCTOR RAFAEL ANTONIO GÓMEZ ESCOTO

SECRETARIA: LICENCIADA MARIA TRINIDAD TRIGUEROS DE CASTRO

DIRECTOR DE LA ESCUELA DE QUÍMICA: LICENCIADO JOSÉ ALFREDO DÍAZ

ROSA MARÍA GONZÁLEZ PINEDA
JUAN MIGUEL HERRERA TURCIOS

**DEGRADACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN SUSPENSIÓN
ACUOSA MEDIANTE DIOXIDO DE TITANIO, ÓXIDO DE ZINC Y LUZ
ULTRAVIOLETA NATURAL**

ASESORA DE TESIS:

M.Sc. GLORIA CONTRERAS DE PANAMEÑO



Universidad de El Salvador
Hacia la libertad por la cultura

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero dar gracias a Dios Todopoderoso por haberme permitido llegar hasta aquí porque él es el que mueve nuestras vidas todos los días.... Gracias Dios Padre, Hijo y Espíritu Santo.

A nuestra asesora de tesis M.Sc. *Gloria de Panameño* por su paciencia y entrega, por su calidad humana y al Licenciado Marvin Chávez por todo el aporte, dedicación y sobre todo amistad. Al Lic. Arturo de Panameño por todo su aporte. A los docentes de la Escuela de Química que me ayudaron a mi formación cada día en especial al Dr. Orellana por ser un gran maestro y amigo a la M.Sc. Rosario de Zepeda e Ing. María Esperanza Herrera por su tiempo, dedicación y aporte. A la Licda. Ana Thelma, Licda. Trini, al Lic. Quiñonez, a la Licda. de Guidos porque en proceso nos apoyaron de muchas maneras.

A los docentes de la Facultad de Santa Ana que iniciaron en mi el amor a la química, especialmente a mi querido *Beto* por su apoyo y amistad, a “Don” Mario Santamaría por que me enseñó a tener coraje y valentía y por supuesto a la Doctora Berganza por toda sus enseñanza. Al Lic. Douglas García por su ayuda.

A mi amigo Jaime Hernández que nos dio su apoyo, con todo su corazón, gracias “Gonso”, sabes que te quiero no sólo por el apoyo que me has brindado si no por todo lo que vivimos como amigos.... A mis amigos y compañeros que nunca me han desamparado y siempre me ayudaron a encontrar el camino, gracias por todas las risas, enojos, desvelos, en fin todo lo que vivimos juntos en especial a *Xochilt* y *Omar el Feo*; los quiero un montón; *Guillermo, Raúl, Sofía* y *David* y por supuesto mis amigos de mi tierra querida, *Claudia Pérez* y *su familia*, Cory, Rina, Idania, Omar Sombra, Lucas. Siempre los llevo en mi corazón. A mi amigo y compañero en esta lucha Juan Miguel, sus hermanos y sobrinos que de alguna forma siempre nos apoyaron, gracias por la paciencia y empeño, que Dios lo llene de Bendiciones siempre....

A mi familia que me apoyo siempre en especial a mi querida madre *Rosa Aminta González* usted me llevó hasta aquí con su trabajo y sacrificio y todo se lo debo desde el principio de la vida hasta el final de ella, la quiero mami, a mi papá Jaime Pineda su esposa Elena Jordán, mi hermana Mary y por supuesto la niña Tina por el amor, paciencia dedicatoria y apoyo que me

han brindado por medio de Willito...Gracias. A mi suegra Niña Gladis y cuñada Paty gracias por todo el apoyo que nos han brindado siempre y por la amistad tan sincera que me dan que Dios las Bendiga toda la vida...A mis tíos David, Flavio, Paula y Manuel, y sus familias que siempre están pendientes de mi. A mi abuelito que el Señor lo tenga en sus brazos.

Por último pero no el menos importante quiero darle las gracias al hombre que se robó mi corazón...Willian Alonso García, mi amor ni tres resmas de papel fueran suficientes para decirte lo mucho que te amo y lo agradecida que estoy por todo el apoyo, comprensión, confianza y amor que me das desde el primer día que te conocí, si no hubieses estado en mi vida nada no lo hubiese logrado eres parte de mi inspiración, Gracias mi amor por haberme hecho una mejor persona para ti y nuestro hijo, Willito,... te amo....los amo.

Gracias por ser mi Ángel.

Rosa María González.

AGRADECIMIENTO.

Agradezco a Dios por haberme dado la vida y permitirme llegar hasta el final de mi carrera; a mi papá Don José Atilio Herrera Quintanilla por enseñarme amar mi estudio y a ser perseverante hasta alcanzar mis sueños. A mi mamá Doña María de los Ángeles Turcios de Herrera por convertir lo producido por su esposo en dinero y por su excelente administración financiera y así tener lo necesario para solventar los compromisos económicos que implica toda una formación académica, a mis dieciséis hermanos (as) María Magdalena Quintanilla Herrera, Prof. Eduarda Antonia, Lic. Atilio, Prof. María Candelaria, Prof. Maribel, Prof. Ana Catalina, Prof. Agracelda de Jesús, Prof. Sonia Luisa, Prof. Alba Nuvia, Prof. Oscar Ovidio, Prof. Milagro de los Ángeles, Prof. Blanca Alicia, Prof. Berta Leticia, Lic. Damaris Melany, Dra. Enma Margarita, Lic. Jacinto Roque todos de apellido Herrera Turcios por todo su apoyo académico, moral y económico, a mis tíos por estar pendientes, a los hermanos de la iglesia por sus múltiples oraciones a favor de mi vida, a mis dos hijos de crianza Manuel de Jesús y Carlos Daniel que son unos tesoros que Dios me ha regalado, a mis sobrinos que les amo entrañablemente y a mis primos que les amo.

También no puedo dejar de agradecer de una manera muy especial a mi asesora M.Sc. Gloria Contreras de Panameño por apoyarme a lo largo de mi carrera y en el final de ella compartiendo todos sus conocimientos y comprensión, a la M.Sc. Rosario Amanda de Zepeda por darme de su confianza, creer en mi capacidad intelectual, esto me ayudaba a creer en mi propia capacidad y sus palabras de ánimo, al Dr. Néstor Guillermo Orellana por su apoyo y amistad, a la Lic Ana Thelma Herrera de González por sus palabras de ánimo y confianza, a la Ing. Esperanza Herrera por su amistad y palabras de ánimo, al M.Sc. Pedro Antonio Ramos por su amistad sincera, al Lic. Jaime Hernández por su gran colaboración durante la etapa de laboratorio donándonos agua desmineralizada, alcohol HPLC, acetona HPLC, al Lic. Marvin Horacio Chávez Sinfuentes por compartir sus conocimientos, Lic. Carlos Quiñonez por su apoyo, a CENSALUD por la donación del agua destilada, Lic. Douglas García por donación de Acetona HPLC, Lic. Arturo Panameño por compartir sus conocimientos, M.Sc. Dina de Guidos por la donación del estándar de Cromo (VI), al Sr. Manuel Majano por su gran disponibilidad de facilitarnos los materiales y reactivos, al Sr. Luis Castellón por ser una persona clave en mis procesos administrativos, a la Lic. Karina Cuchilla y Lic. María Trinidad Trigueros por su apoyo en la Junta Directiva, a los compañeros y

amigos de la Escuela de Química por su colaboración, a Doña Gladis Salgueros por su alojamiento, atenciones y hacerme participe de su mesa durante elaboración del documento final, al esposo de Rosita William Alonso García por darme toda su confianza, amistad y apoyo durante el proceso del trabajo de graduación.

A mi compañera de tesis Rosa María, que juntos iniciamos este proyecto, en el cual tuvimos que superar trampolines económicos, ausencia de material y reactivos, problemas administrativos y aprender a comprendernos mutuamente y así poder apoyarnos y ayudarnos de una manera adecuada y eficiente formando un equipo ideal.

¡Gracias a Dios por su don inefable!

A ti sea la gloria oh Dios.

Viernes 4 de septiembre de 2009

Juan Miguel Herrera Turcios

Tesis dedicada a:

A Dios Todopoderoso, mi hijo, Willian Alfredo te amo bebe eres el motor de mi vida, a mi Madre y hermanos Brian, Alejandro Mary y Eric, y a mi querido esposo Willian Alonso.

Todos son de mi inspiración.....

Rosa María González.

A Dios quien me amo profundamente, a mi amado Jesús en quien están escondidos todos los tesoros del conocimiento y de la sabiduría, a mi amigo, compañero y socio mayoritario El Espíritu Santo por iluminarme en mi camino, a mi papá Atilio Herrera que desde la eternidad me ama profundamente, a mi mamá Angelita Turcios quien disfrutara la alegría, dicha y felicidad conmigo de haber alcanzado mi meta.

¡Oh profundidades de las riquezas de la sabiduría y de la ciencia de Dios...!

Hno. Juan Herrera



Universidad de El Salvador
Hacia la libertad por la cultura

| | |
|---|----|
| Introducción | i |
| Objetivos | 1 |
| Fundamentación Teórica | 2 |
| El agua | 2 |
| El cromo | 4 |
| Métodos de tratamientos de agua..... | 7 |
| Introducción a la fotocatalisis..... | 12 |
| Factores que influyen en el proceso Fotocatalítico..... | 16 |
| Validación del Método..... | 22 |
| Parte Experimental | 26 |
| Diseño Experimental | 27 |
| Validación de Método Analítico | 28 |
| Reducción Fotocatalítica de Cromo Hexavalente | 32 |
| Discusión y análisis de los resultados | 35 |
| Conclusiones | 63 |
| Recomendaciones | 65 |
| Referencias Bibliográfica | 66 |
| Apéndice | 68 |

El agua es un compuesto esencial para el desarrollo de la vida en nuestro planeta; a pesar de ello, la que se utiliza para consumo humano no posee la calidad suficiente, debido al crecimiento industrial y poblacional existente.

Hasta hace poco tiempo, el vertido a los distintos cuerpos de agua, de residuos industriales escasamente tratados, podía ser asimilado por la propia capacidad auto depuradora de los mismos. Sin embargo, debido a la explosión industrial y demográfica de los últimos 50 años, los niveles de concentración y el número de puntos contaminantes es tal, que claramente ha sobrepasado el límite de auto depuración dando lugar a una degradación sin precedente.

Gran parte de los contaminantes presentes en las aguas superficiales, aguas subterráneas y agua potable son de origen industrial y agrícola, por ejemplo, los compuestos de cromo hexavalente, tales como cromatos (dicromatos), crómicos, cromosos, que presentan gran resistencia a la corrosión y se utilizan para enchapar metales, endurecer acero y en combinación con otros elementos, para formar compuestos coloreados. El mal uso y desecho de estos contaminantes que aún no se sabe cómo eliminarlos sin causar daños a los organismos, son los que han puesto en peligro a las personas tanto por exposición ocupacional como ambiental.

En el caso específico de los procesos en las tenerías, las aguas residuales cuando son descargadas al cuerpo receptor sin el debido tratamiento, ocasionan efectos negativos a la vida acuática y en los posibles usos de ella.

Existen muchos métodos de descontaminación de aguas, algunos muy costosos. Entre los métodos más comunes se encuentran: cloración, ozonólisis y la utilización de carbón activado, que pueden ser considerados como métodos convencionales para el tratamiento de aguas. Actualmente se tienen nuevas tecnologías de descontaminación de aguas que sustituyen a las técnicas convencionales; estos nuevos métodos son llamados “*Procesos Avanzados de Oxidación*”(PAO).

Los procesos avanzados de oxidación tienen su fundamento en la generación de especies químicas altamente oxidantes en forma de radicales, siendo los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), los iniciadores de la reacción química de oxidación. En este trabajo se presenta la aplicación de un proceso avanzado de oxidación denominado fotocatalisis heterogénea; éste es un método de

detoxificación que utiliza una parte del espectro de luz ultravioleta cercano de longitud de onda de baja energía (320 -380 nm), para producir una reacción de oxidación muy energética. Esta reacción ocurre cuando la luz ultravioleta irradia al semiconductor (TiO_2 , ZnO) y se activa en presencia de oxígeno y en medio acuoso, generando los radicales ($\cdot\text{OH}$) que atacan cualquier sustancia tóxica o patógena que se encuentra en el sistema, dando lugar a una degradación de Cr VI a Cr III.

En el presente proyecto se trabaja con luz ultravioleta natural y con los catalizadores dióxido de titanio (IV) y óxido de zinc suspendido en medio acuoso para generar la reducción del ion metálico Cr VI, que es altamente tóxico, al ion metálico Cr III que es una especie fácilmente removible.

Objetivo General:

1. Estudiar el Proceso Fotodegradativo del Cromo Hexavalente en solución acuosa, Catalizado por Oxido de Zinc (ZnO), Dióxido de Titanio (TiO₂) y Luz Solar.

Objetivos Específicos:

1. Validar el método espectrofotométrico para la determinación del cromo hexavalente durante el proceso fotodegradativo.
2. Estudiar la variación de la concentración del cromo hexavalente en solución acuosa, en su proceso fotodegradativo.
3. Estudiar la variación del pH en el proceso fotodegradativo del cromo hexavalente en solución acuosa.
4. Estudiar la variación de la cantidad de catalizador en el proceso fotodegradativo del cromo hexavalente en solución acuosa.
5. Estudiar el efecto de especies químicas de sacrificio que favorezcan la fotodegradación del cromo hexavalente.

EL AGUA.

El agua es una de las sustancias más difundidas y abundantes en el planeta Tierra, cubriendo un 70% de la superficie de éste de la cual solo el 0.7% es agua dulce.

El agua es parte integrante de la mayoría de los seres vivos tanto animales como vegetales, y en ella están presentes una gran cantidad de minerales indispensables para la vida. Sin el agua, ningún proceso vital de intercambio con el medio, como el de la respiración y la digestión, podrían ser posibles.

La contaminación de agua, es uno de los principales problemas de nuestro tiempo. No hay prácticamente actividad humana que no genere residuos, existiendo una relación directa entre la cantidad de éstos y el nivel de vida de una sociedad o país; el 23% de la población mundial viven en países desarrollados, consumen el 78% de los recursos y generan el 82% de residuos.

Existen dos fuentes de contaminación del agua: a) *naturales*, originada por erupciones volcánicas, descomposición animal y vegetal, exceso de minerales en el suelo etc. b) *artificiales*, causadas por el hombre, conocidas como “antropogénicas”; este tipo de contaminación puede ser puntual. Estas fuentes pueden ser domésticas, industriales y agrícolas. Las de origen doméstica están constituidas por todas las aguas negras domésticas, las de origen industrial causadas por todas las descargas de las fábricas son la causa más peligrosa de contaminación y las de origen agrícola, consecuencia de las actividades agrarias y de ganadería que realiza el hombre, principalmente al aplicar agroquímicos.

Procedencia de la contaminación con metales tóxicos.

La contaminación por metales y metaloides, es en la actualidad, uno de los problemas ambientales más importantes, ya que la toxicidad anual de los metales movilizados excede la toxicidad total de los residuos radioactivos y orgánicos generados por el hombre. ⁽¹⁾

Se debe distinguir entre contaminación natural y artificial:

Contaminación natural

Algunos elementos químicos, como el cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, mercurio, níquel, plata y uranio, se encuentran repartidos en pequeñas cantidades por todas partes. Todos estos elementos son potencialmente tóxicos y pueden dañar a los seres vivos aun si se encuentra en concentraciones tan pequeñas como 1 ppm. Además de ser elementos que se encuentran en la composición normal de rocas y minerales, pueden ser especialmente abundantes como resultado de erupciones volcánicas o por fuentes de aguas termales. Algunos compuestos de estos metales pueden sufrir acumulación en la cadena trófica, por lo que, aunque se encuentren en dosis muy bajas en el ambiente, pueden llegar a concentrarse en plantas o animales, hasta llegar a provocar daños en la salud tanto de estas especies como de los seres humanos que las ingieran.

Otros elementos, especialmente aluminio y hierro que son muy abundantes en las rocas y en el suelo, también pueden ser tóxicos, pero afortunadamente se encuentran en formas químicas no solubles y es muy difícil que los seres vivos los asimilen.

Contaminación artificial

La agricultura, para control de plagas forestales, usaba algunos pesticidas inorgánicos como arseniatos de Pb y Ca, sulfato de Cr, etc, que eran muy tóxicos. Ahora ya no se usan, pero como estos productos son muy persistentes en el ambiente, aún se encuentran en concentraciones altas, en los lugares en donde fueron aplicados. Algo similar sucedió con el uso de alquilmercuriales para recubrir semillas que, desde 1960 están prohibidos.

El uso de los lodos de depuradoras como abonos es, en principio, una buena idea que permite aprovechar los desechos de las plantas porque contienen una elevada cantidad de materia orgánica, magnífico nutriente para las plantas. Pero, si el agua que llega a la depuradora no es sólo urbana, sino que viene también de instalaciones industriales, es muy frecuente que contenga metales tóxicos que quedan en los lodos e intoxican las plantas y el suelo si se usan como abonos.

Los vertederos de minas y las industrias metalúrgicas son otra fuente de contaminación con metales muy importante en las zonas en las que están situadas.

En los vertederos se suele producir lixiviación cuando el agua de lluvia disuelve y arrastra las sustancias tóxicas y las transporta por los ríos o contamina las aguas subterráneas ⁽²⁾.

El cromo

El cromo es el vigésimo primer elemento más abundante de la corteza terrestre con una concentración promedio de 100 mg/Kg, es considerado habitualmente como puro, es de color blanco brillante, quebradizo, y tan duro que raya el vidrio. Pero el cromo obtenido en condiciones especiales, libre de impurezas no es duro ni quebradizo, si no dúctil por que la dureza y fragilidad se consideran que son debido a pequeñas impurezas de óxido, carburos o nitruros.

El cromo forma tres series de compuestos con otros elementos; éstos se representan en función de los óxidos de cromo: cromo con estado de oxidación +2, CrO, óxido de Cr(II) u óxido cromoso; con estado de oxidación +3, Cr₂O₃, óxido de Cr(III) u óxido crómico, y con estado de oxidación +6, CrO₃, anhídrido de Cr(VI) o anhídrido de ácido crómico. El cromo es capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (VI). Se conocen también los peróxidos, ácido percrómico y percromatos. Los halogenuros (fluoruro, cloruro, yoduro y bromuro) de cromo son compuestos bastante comunes de este metal. El cloruro, por ejemplo, se utiliza en la producción de cromo metálico mediante la reducción del cloruro cromoso, CrCl₂, con hidrógeno. ⁽³⁾

El cromo (VI) es un contaminante frecuente en aguas residuales industriales provenientes de procesos como galvanoplastia, tintura de cueros o manufactura de pinturas. Debido a sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas, su concentración en agua potable ha sido regulada en muchos países de Europa.

El cromo hexavalente es mucho más tóxico que el cromo trivalente, hallándose este último en la cromita que es la única fuente de mineralización pero que al oxidarse se convierte en cromo hexavalente. Es muy resistente a la acción de los agentes atmosféricos. La mayor parte de la aplicación del cromo radica en esta resistencia a los agentes físicos y químicos.

Algunos investigadores estiman que la ingesta diaria adecuada y segura de cromo(III) oscila entre 0,1 y 0,2 mg por día (*cuadro 1*).

| <i>Alimentos.</i> | <i>Porcentaje</i> |
|-------------------|-------------------|
| Harina de trigo | 20% |
| Queso fresco | 11% |
| Tortilla de maíz | 11% |
| Leche | 10% |
| Carne | 9% |
| Pan blanco | 8% |

Cuadro 1: principales alimentos portadores de cromo(III)

Fuentes naturales. Las erupciones volcánicas son las fuentes principales, afectando el aire, suelo y agua del planeta (*cuadro 2*).

| <i>Medio</i> | <i>Concentración</i> |
|--------------|----------------------|
| Agua dulce | 0,1 a 6 µg/L |
| Agua de mar | 0,2 a 50µg/ L |
| Suelo | 3 a 1500 mg/kg |

Cuadro 2: concentraciones encontradas de cromo (VI) en el medio ambiente

Fuentes antropogénicas. La cantidad de cromo en sus diferentes estados de oxidación que penetra en la atmósfera debido a las fuentes antropogénicas a nivel mundial es cercana a 30,000 toneladas por año. Entre las principales actividades que forman parte de estas fuentes son: el cromado eléctrico o galvanoplastia, curtido de pieles y cuero, conservación de la madera, etc. ⁽³⁾

Toxicidad.

Los compuestos de cromo son ampliamente utilizados en el medio laboral (industria procesadora de cromita, aceros inoxidable, industrias galvánicas, curtidos, textil y en diversos pigmentos); también se encuentra como impureza del cemento. La LD50 (dosis letal en 50% de una muestra animal) de un cromato soluble en el hombre, es de unos 50 mg/Kg. A partir de 1-2 mg de cromo hexavalente/Kg puede ocasionar una insuficiencia renal aguda. Son concentraciones tóxicas en suero: >40 mg/L. El cromo hexavalente por ser un poderoso oxidante de sustancias orgánicas es peligroso para los organismos vivos y para la salud humana. El ácido crómico y los cromatos pueden producir intoxicaciones accidentales agudas por vía ingestiva.

| <i>Intoxicación aguda</i> | <i>Intoxicación crónica</i> |
|---|---|
| <p><u>Inhalación:</u> se puede presentar irritación en el aparato retro esternal y bronco espasmo. Es frecuente asma por cromo.</p> <p><u>Ingestión:</u> vértigo, vómito, dolor abdominal, sed intensa, oliguria o anuria, causando la muerte por uremia.</p> <p>Habría inflamación masiva del tubo digestivo, seguido por necrosis hasta la boca al yeyuno. Estas manifestaciones son rápidas y pueden causar la muerte por colapso circulatorio.</p> <p><u>Dérmica.</u> El cromo penetra en la piel, sufriendo en la dermis transformaciones de Cr VI a Cr III. Hay lesiones cutáneas de tipo eritemas, eccema irritativo secresante, etc.</p> | <p><u>Inhalación:</u> en forma prolongada, causa ulceraciones indoloras en el tabique nasal hasta perforaciones, hemorragias, secreción nasal fétida. Se presenta crisis asmática y bronconeumonía crónica. La exposición por largos periodos a Cr (VI) puede originar cáncer bronquial.</p> <p><u>Ingestión:</u> hepatitis aguda con ictericia, incluyendo nauseas, vómitos, pérdida del apetito y hepatomegalia dolorosa.</p> <p><u>Dérmica:</u> dermatitis eccematosa incapacitable con edema y ulceración que se cicatrizan con lentitud; especialmente en antebrazo. Ulceras crónicas, pruriginosa que puede extenderse a la articulación.</p> <p><u>Ocular:</u> irritación, conjuntivitis, lagrimeo</p> |

Cuadro 3: efectos clínicos causados por al exposición de Cromo (VI).⁽⁴⁾

METODOS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS.

Método de Depuración Natural o Auto Purificación.

Este tipo de purificación es causado por la naturaleza tanto para aguas residuales y subterráneas.

La purificación en aguas superficiales se realiza por fenómenos físicos, biológicos y químicos. Los procesos químicos comprenden la sedimentación de sólidos suspendidos, formando los depósitos llamados “bancos de lodo”; los procesos biológicos y químicos

dependen del tiempo de permanencia o duración de los desechos en el agua, del efecto de la luz solar, de la velocidad de flujo y otros factores ambientales.

El problema sustancial de los métodos naturales de depuración de agua son la cantidades de contaminantes que son depositadas en el agua hoy en día, las cuales sobrepasan la capacidad propia del agua de auto purificarse por lo que se recurre a los métodos diseñados por el hombre.

Método de Depuración Artificial.

Siguen los mismos pasos que los métodos naturales, es decir que se desarrollan a través de fenómenos físicos, biológicos y químicos. Estos tratamientos de aguas residuales se llevan a cabo según el orden de utilización y grado de contaminación.

Tratamiento primario:

Este tipo de tratamientos incluye el uso de procesos físicos o físico-químicos tales como: *sedimentación, precipitación química (coagulación), flotación*, entre algunos otros. Estos procesos se implementan con el objetivo de remover aquellos contaminantes que pueden sedimentarse, como los sólidos sedimentables y algunos sólidos suspendidos, o aquellos que pueden flotar como las grasas. En un tratamiento primario convencional se puede remover cerca de un 60% de los sólidos suspendidos y hasta un 40% del DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) presente en las aguas residuales.⁽⁵⁾

Tratamiento secundario:

El objetivo del tratamiento secundario es reducir la DBO, que se escapa a un tratamiento primario, además de remover cantidades adicionales de sólidos en suspensión. Estas remociones se realizan por medio de procesos biológicos, en los cuales la materia orgánica presente en el agua residual es utilizada como alimento de microorganismos tales como hongos, bacterias,

protozoos, entre otros, de tal manera que ésta es transformada en CO₂, H₂O y en nuevo material celular. Las técnicas más utilizadas en este tipo de tratamiento son: *Filtros Percoladores y Lodos Activados*. De manera general, un tratamiento secundario puede remover hasta un 85% del DBO y los sólidos suspendidos remanentes luego de un tratamiento primario. ⁽⁵⁾

Tratamiento terciario:

Se realizan a través de procesos químicos para destruir patógenos y compuestos químicos orgánicos, el principal objetivo de este tratamiento es la desinfección del agua y la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) y tiene la finalidad de proveer agua reutilizable. Las técnicas más utilizadas son cloración, ozonólisis y la utilización de carbón activado. Estos procesos presentan algunas desventajas, en la cloración algunos compuestos orgánicos reaccionan especialmente con el fenol produciendo hidrocarburos clorados altamente tóxicos; el carbón activado sólo se transfiere al contaminante de una fase a otra y la ozonización es muy efectiva pero los costos económicos son muy altos.

Estos pueden verse como métodos terciarios convencionales para el tratamiento de aguas, actualmente hay nuevas tecnologías en estos métodos y se denominan “Procesos avanzados de oxidación” (PAO) cuyo objetivo es remover simultáneamente patógenos y compuestos orgánicos.

En la figura 1 se muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatalisis.

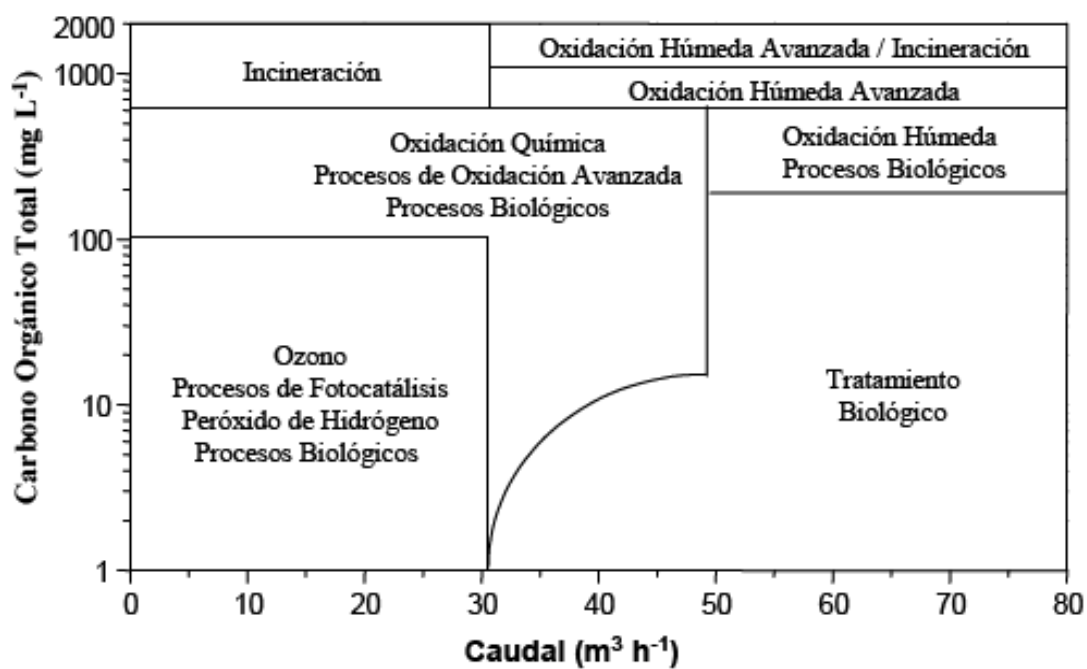


Figura 1. Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.

Proceso Avanzados de Oxidación (cuadro 4).

En el tratamiento de aguas se produce la mineralización de los contaminantes hasta CO_2 y H_2O como productos principales.

| Procesos fotoquímicos | Procesos no fotoquímicos |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ oxidación en agua sub/y supercrítica ▪ Procesos fotoquímicos ▪ Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) ▪ UV/peróxido de hidrógeno ▪ UV/O₃ ▪ Foto-Fenton y relacionadas ▪ Fotocatalisi heterogenea | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) ▪ Ozonización con peróxido de hidrógeno ▪ Procesos Fenton (Fe⁺²/H₂O₂) ▪ Relacionados ▪ Oxidación electroquímica ▪ UV/O₃ ▪ Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones ▪ Plasma no térmico ▪ Descarga electrohidráulica - ultrasonido |

Cuadro 4: principales Procesos Avanzados de Oxidación. ⁽³⁾

Los procesos avanzados de oxidación pueden clasificarse en homogéneos y heterogéneos.

Procesos homogéneos.

En este proceso el catalizador se encuentra disuelto en la solución. Los radicales hidroxilos son formados directamente en la fase del agua a través de un agente oxidante que se encuentra en el mismo medio acuoso y frecuentemente el catalizador se consume en la reacción.

Los métodos homogéneos más comunes son:

La fotólisis homogénea (UV/O₃ y UV/H₂O₂): Esta fundamentada en la absorción de luz ultravioleta por el ozono y el peróxido de hidrogeno, generando fotoquímicamente radicales hidroxilos que estimulan la oxidación de contaminantes orgánicos y microorganismos en el agua.

Oxidación homogénea oscura Reacción Fenton (O_3/O_3 y UV/H_2O_2): está fundamentada en la formación de radicales hidroxilos usando ozonó y peróxido de hidrogeno en ausencia de luz ultravioleta.

Las desventajas de estos métodos es que la degradación oxidativa no ocurre en su totalidad y no alcanza a destruir completamente los contaminantes del agua considerándose una degradación oxidativa parcial.

Procesos heterogéneos.

En este proceso el catalizador se encuentra suspendido en solución acuosa y al igual que los métodos anteriores se basa en la formación de radicales hidroxilos como resultado de irradiación por luz ultravioleta; entre estos métodos pueden mencionarse:

Radiolisis: En esta técnica el agua contaminada es irradiada con electrones de alta energía, para generar radicales hidroxilos, radicales hidronios y radicales hidratados, los cuales estimulan la degradación de los contaminantes orgánicos.

Fotolisis heterogénea: Es una técnica en la que se utiliza la parte mas energética del espectro solar (longitud de onda menor a 400 nm) para provocar una reacción de oxidación muy energética, esto tiene lugar cuando dicha reacción ultravioleta activa un semiconductor en presencia de oxígeno. El catalizador que actúa como semiconductor es el óxido de zinc y el óxido de titanio, productos no tóxicos, abundantes y baratos que se utilizan entre otras aplicaciones, como pigmento en la fabricación de pinturas; estos semiconductores son muy selectivos en su espectro de absorción de la radiación pues no absorbe en el visible pero si en una amplia franja del ultravioleta (longitud de onda menor a 387 nm).

Introducción a la Fotocatálisis

Un sistema fotocatalítico consiste en una partícula de semiconductor, suspendida en un disolvente o fijada en una superficie, una fuente de radiación ultravioleta y el contaminante a tratar.

El semiconductor tiene una banda de valencia (BV), completa de electrones y una banda de conducción (BC) con sus estados energéticos vacíos. La radiación ultravioleta posee la

suficiente energía para producir un salto de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción (Energía de banda prohibida), provocando un par electrón/hueco y su separación entre la banda de conducción para los electrones y la banda de valencia para los huecos. Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del catalizador donde son atrapadas y facilitan una reacción de oxidación-reducción (redox) como se presenta en la figura 1. En el caso del dióxido de titanio y óxido de Zinc su energía de banda prohibida es de $E_{BG}= 3.2$ y $E_{BG}= 3.35$ eV respectivamente, y sólo la radiación con una longitud de onda inferior a 387 nm posee una energía igual o superior a este valor.

Muchas investigaciones en el campo de fotocatalisis ya han demostrado que esta reacción puede destruir completamente compuestos disueltos en agua, en baja concentración, y recientemente se ha comenzado con éxito a ensayar la degradación de aguas residuales industriales con alto contenido en carbono orgánico. Además, el proceso también es válido en el caso de gases utilizando partículas de catalizador tanto en suspensión como soportado, lo que permite visualizar un potencial de aplicación enorme en el campo de la descomposición y degradación de una gran cantidad de sustancias.

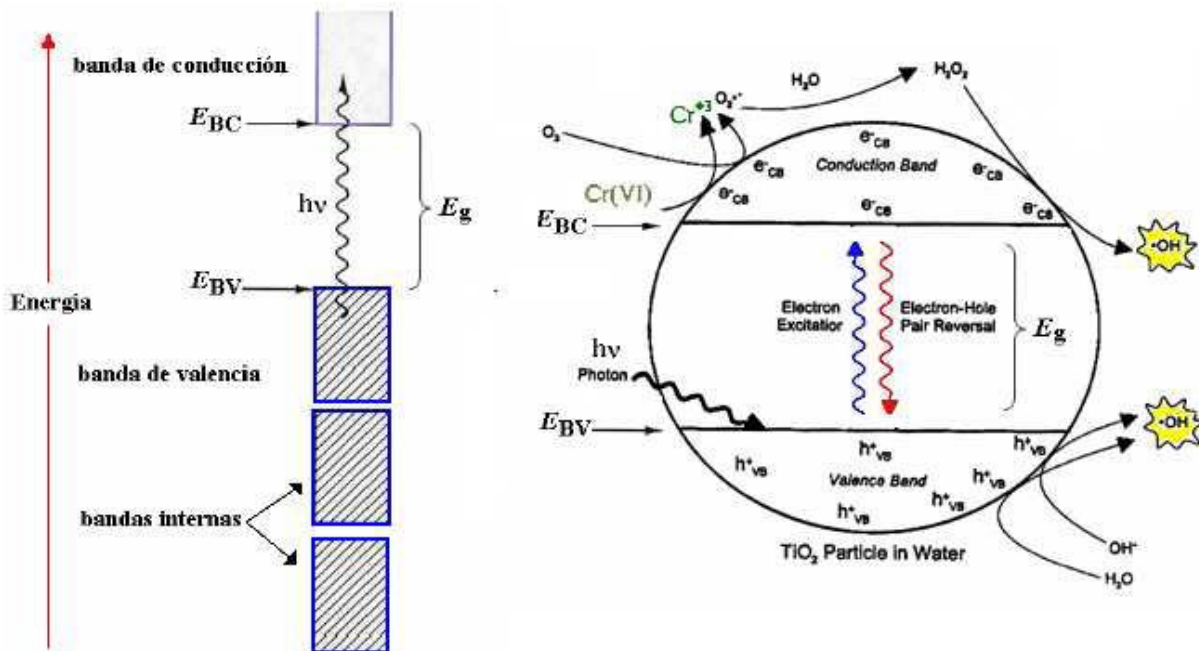
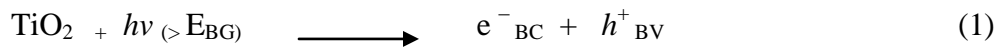


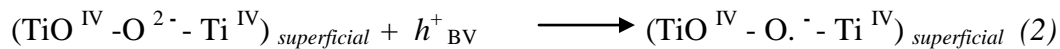
Figura 2: Descripción del evento de fotoconducción en una partícula semiconductor simple. La absorción de un fotón con energía ($h\nu$) mayor que la energía de banda prohibida causa la fotoexcitación y formación del par electrón-hueco.

Mecanismo de Fotocatálisis Heterogénea

La luz UV del espectro solar posee la suficiente energía ($h\nu > E_{BG}$) para provocar la generación de pares electrón (e^-_{BC})/ hueco (h^+_{BV}) en el catalizador, dando lugar a su separación entre las bandas de conducción y valencia.



Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie donde son captadas en trampas de energía sub-superficiales del catalizador, $[\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{\text{IV}}]$, para los huecos, y trampas superficiales, $[-\text{Ti}^{\text{IV}}-]$, para los electrones.



Estas trampas de energía son debidas al hecho que en la superficie de la partícula semiconductor queda truncada la malla cristalina provocando una serie de irregularidades al quedar los átomos de titanio, zinc y oxígeno rodeados solo parcialmente por otros átomos. La consecuencia de esto es la existencia de una serie de átomos con un estado energético distinto al que se tiene en el interior de la partícula y con capacidad de retener los electrones y los huecos generados.

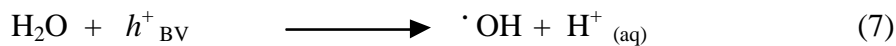
Estos huecos y electrones pueden también quedar fijados externamente a la superficie del catalizador vía transferencia electrónica con donante o receptor de electrones adsorbidos (sustancias reductoras y oxidantes respectivamente) sobre el TiO_2 y ZnO . Esto quiere decir que si además existe la presencia en el medio de una pareja de compuestos apropiada para

llevar a cabo la reacción de oxidación-reducción (redox), las partículas portadoras de carga darán lugar a las

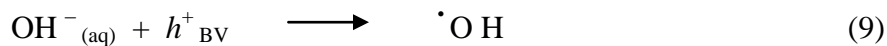
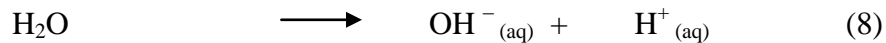
Siguientes reacciones:



El elemento A es el oxidante que, normalmente, suele ser oxígeno introducido en el sistema mediante inyección bien de oxígeno puro o bien de aire. Este elemento oxidante también puede ser obtenido mediante adición de agua oxigenada (H_2O_2) previamente al proceso de iluminación. El elemento B es el reductor, en la figura 2 se muestra una representación esquemática de una partícula de semiconductor así como sus características energéticas y termodinámicas. En fase acuosa y con la adición de oxígeno molecular como elemento oxidante, las ecuaciones son las siguientes:



Otra posibilidad para la reacción anterior es:



En este caso es el agua el que actúa como elemento reductor produciendo radicales oxidrilos ($OH\cdot$) en la superficie del catalizador.

Dado que una de las características más importantes de los óxidos metálicos semiconductores radica en que $h^+_{(BV)}$ posee un potencial de oxidación positivo extremadamente alto, se puede

afirmar que estamos ante un proceso capaz, en principio, de oxidar casi cualquier compuesto químico. ⁽⁶⁾

Factores que influyen en los procesos fotocatalíticos

Los procesos oxido-reducción fotocatalíticos, usualmente se ven afectados tanto cualitativamente como cuantitativamente por una serie de factores, que resultan determinantes para la eficiencia global del proceso.

- *Catalizador.*
- *pH.*
- *Intensidad de la radiación.*
- *Temperatura.*
- *Naturaleza y concentración del contaminante.*

Catalizador.

El catalizador en sí, es uno de los principales factores que afectan a los proceso fotocatalíticos. Para seleccionar un catalizador adecuado para el sistema fotocatalítico se deben considerar algunas características: es deseable un área superficial grande, con una distribución en el tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y la ausencia de porosidad interna.

Muchos semiconductores simples, como óxidos y sulfuros son adecuados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. Alguno de estos semiconductores, que pueden utilizarse como fotocatalizadores son los que aparecen en la figura 3. De entre todos ellos, el TiO_2 y el ZnO son, por diversos motivos, los semiconductores más ampliamente utilizados en aplicaciones ambientales. ⁽⁷⁾

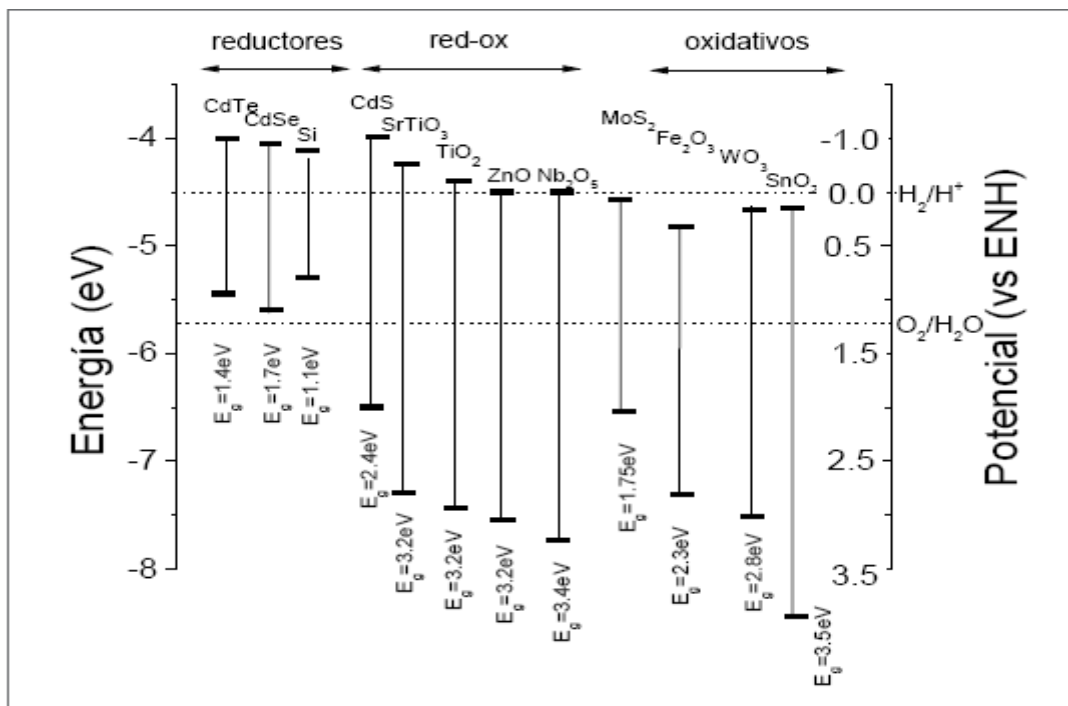


Figura 3. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

La figura 2 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, que puede ser expresado en eV (escala izquierda de la figura 3) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala derecha de la figura 3).⁽⁸⁾

Teóricamente y en condiciones de reacción favorables, el mecanismo propuesto para el sistema fotocatalítico trabajando en un sustrato que contenga especies metálicas, genera el proceso de reducción del ion metálico (*menor estado de oxidación*) y por consiguiente su inmovilización en la superficie del semiconductor. Esto es ambientalmente significativo si contemplamos el hecho de que muchos metales varían en su toxicidad con respecto a su estado de oxidación. Así por ejemplo: El Cr(VI) que es muy tóxico, puede ser convertido a una especie ambientalmente mucho menos maligno como Cr(III), como óxido de titanio y óxido de zinc como fotocatalizadores e irradiación ultravioleta.⁽³⁾

pH

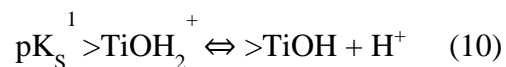
El pH modifica las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar.

Un aspecto importante para tener en cuenta en relación a este fenómeno, es que se deben considerar las interacciones sustrato-catalizador considerando que en todo fenómeno catalítico una de las etapas físicas, que pueden limitar la reacción, es la difusión del sustrato desde y hacia la superficie del catalizador según:

Sustrato (solución) \leftrightarrow sustrato (adsorbido)

Recordemos que la fotorreducción de los metales ocurre por intermedio de los electrones fotogenerados en la banda de valencia existentes en la superficie del catalizador, por lo que una mayor cantidad de sustrato adsorbido debiera incidir en la extensión de la reacción.

En este aspecto la carga superficial del semiconductor debería jugar un rol importante teniendo en cuenta que las especies en solución acuosa tienen carácter catiónico (Cr^{+3}) o aniónico (CrO_4^{-2} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), por lo que la adsorción del sustrato dependerá del carácter del mismo y la carga superficial del óxido. En relación a esto, el pH del medio puede modificar la estructura eléctrica de los óxidos en suspensión acuosa, los que se comportan como ácidos débiles dipróticos. En el caso de TiO_2 en agua se observan los siguientes equilibrios:



Se define el “punto de carga cero (pzc)” como el pH al cual un sólido no tiene carga superficial neta. Bajo este pH predominará las especies protonadas (superficie con carga positiva) y sobre este pH la carga superficial del óxido será negativa. El pH correspondiente a este punto se puede calcular de acuerdo a la siguiente relación:

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s^1 + \text{pK}_s^2) \quad (12)$$

Sin embargo existen métodos más directos para medir este parámetro: Para TiO_2 (P25 Degussa) el pH_{PZC} resulta ser 6.25 y para el ZnO ha sido informado un valor de 9.5 unidades de pH.

De acuerdo a esto podemos pensar que en un medio a $\text{pH} < 6.25$ para TiO_2 o $\text{pH} < 9.5$ para ZnO, la superficie de estos estará positivamente cargada, por lo que la adsorción de las especies cromato

y/o dicromato se verá incrementada debido a las atracciones electroestática existentes entre ellos.
(9)

Intensidad de la radiación.

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre se puede dividir en la suma de dos componentes, directa y difusa. La radiación directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. La radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de la luz que tiene lugar a su paso por la atmosfera. ⁽¹⁰⁾

La franja ultravioleta (UV) del espectro solar que alcanza la superficie terrestre se encuentra confinada a longitudes de onda superiores a 290 nm. La irradiación solar instantánea en una localización determinada depende de la altura solar y puede variar un factor de 2 a 100. De toda la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra, menos de un 10% de la misma es luz UV, de la cual sólo una pequeña parte presenta la capacidad de uso para la desinfección de agua.

A pesar de ello, existen bastantes trabajos de tratamiento de agua contaminada con compuestos orgánicos y microorganismos basados en el uso exclusivo de la radiación solar. Se ha demostrado su capacidad para eliminar una gran cantidad de orgánicos y organismos patógenos evitando la generación de subproductos tóxicos propios de las tecnologías convencionales. ⁽¹¹⁾

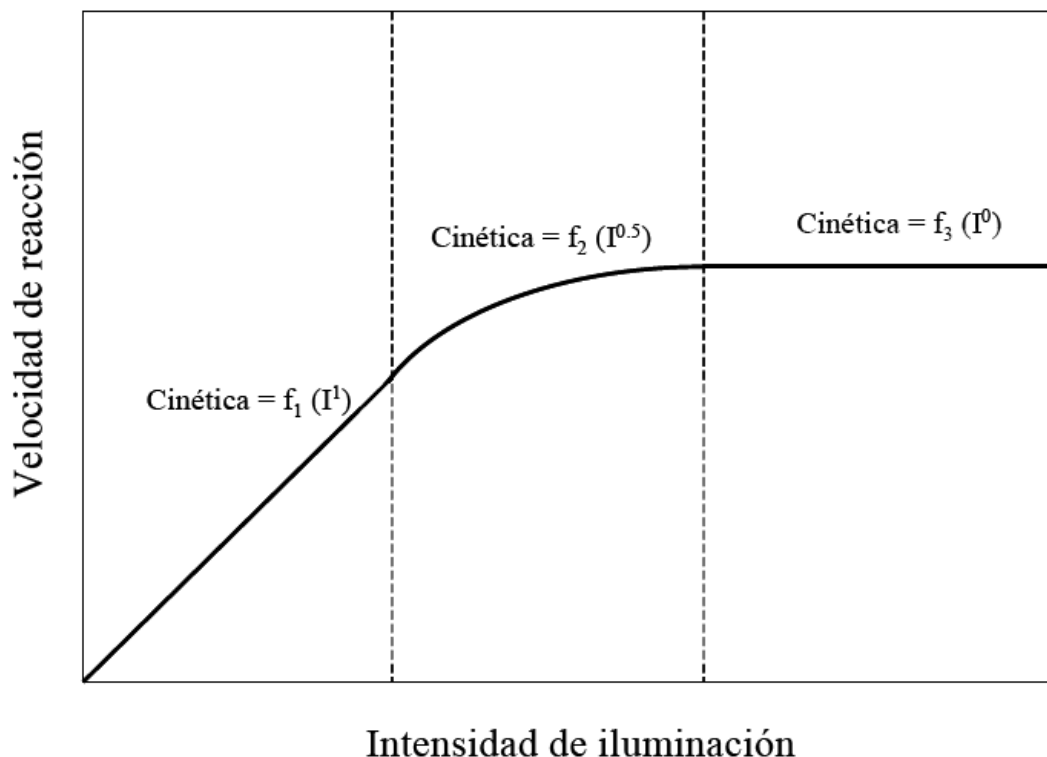


Figura 4: Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

La Figura 4 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de e^-_{bv} y h^+_{bc} comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aún cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar. Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiactivo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar está basada en el alto porcentaje de fotones UV de la componente difusa del espectro solar y en la baja dependencia del proceso fotocatalítico con la intensidad de la radiación. ⁽¹²⁾

Temperatura.

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este

comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.
(5)

Naturaleza y concentración del contaminante.

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$(dC/dt)_{inicial} = -k K C / (1 + K C) \quad (\text{ec. 1})$$

Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación (1), que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema. La ecuación 1 es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C . Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc. influyen sobre los valores de k (constante de la velocidad de la reacción) y K (constante de absorción del compuesto). Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante.

La reacción puede hacerse más compleja debido a la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes. La ley cinética debe tomar en cuenta este hecho, que provoca una ralentización del proceso de desaparición del reactivo de acuerdo con la ecuación 2, donde la suma del denominador corresponde a todos los compuestos intermediarios que aparezcan en el proceso. ⁽¹²⁾

$$dC / dt = -k K C / (1 + K C + \sum K_i C_i) \quad (\text{ec. 2})$$

VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

En casi todas las aplicaciones del análisis los resultados obtenidos se suministran al usuario, y es necesario que éstos se encuentren satisfechos, con la calidad de las medidas. Tomando en cuenta que cualquier evaluación de los errores de medida debe tener en cuenta el proceso analítico global, las características de los análisis acometidos en cada laboratorio deben ser comprobados internamente con materiales de referencia, por porcentajes de recobro o por comparación de medidas obtenidas en laboratorio; para algunas áreas de aplicación se deben comparar los resultados con los de otros laboratorios. Todo esto viene a contribuir en las regulaciones, normativas y otros requerimientos que abonan a la veracidad de los resultados de un análisis.

Las características analíticas a comprobar en el presente trabajo son:

Linealidad

La linealidad se define como un parámetro que representa la capacidad del método de ofrecer proporcionalidad directa dentro de un ámbito o intervalo dado, entre la concentración de analito en la muestra y la respuesta instrumental.

Desde el punto de vista del análisis químico, la calibración lineal permite predecir por interpolación un valor de concentración a partir de un valor de respuesta del instrumento utilizado. Esta predicción, se puede llevar a cabo si previamente se ha establecido una relación matemática lineal válida entre la respuesta “y” del equipo y la concentración “x” del analito, dicha relación se establecerá utilizando la ecuación de la línea recta, la cual está representada por la ecuación 3 ⁽¹³⁾.

$$y = b_0 + b_1x \quad (\text{ec. 3})$$

Donde: b_0 = intercepto de la línea

b_1 = pendiente

El análisis de la linealidad consiste en la verificación experimental de que el modelo matemático lineal constituya una representación correcta para la distribución de datos obtenidos experimentalmente.

Repetibilidad.

Es la medida de precisión entre determinaciones independientes realizadas en las mismas condiciones (un mismo analista, equipo, etc). Se lleva a cabo sobre la base de un número suficiente de determinaciones de una mezcla homogénea del producto. ⁽¹⁴⁾

Límite de detección (LD).

La IUPAC proporciona la siguiente definición del límite de detección

El límite de detección, se expresa como la concentración o cantidad que deriva de la menor medida que pueda ser detectada con una certeza razonable para un determinado procedimiento analítico ⁽¹⁵⁾

$$LD = y_{b1} + 3s_{b1}. \quad (\text{ec. 4})$$

s_{b1} = desviación estandar

y_{b1} = media de absorbancias

Límite de cuantificación (LQ).

La IUPAC proporciona la siguiente definición de Límite de Cuantificación El límite de cuantificación o límite de determinación es considerado como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas, como opuesto a la detección cualitativa ⁽¹⁵⁾.

$$LQ = y_{b1} + 10s_{b1} \quad (\text{ec. 5})$$

Precisión.

La precisión es una medida de qué tan cerca se encuentran entre si los resultados obtenidos y se define como el grado de concordancia entre resultados de mediciones obtenidas independientemente bajo condiciones establecidas ⁽¹⁴⁾ .

La precisión se expresa en términos de imprecisión y se calcula como la desviación estándar de los resultados de las mediciones, esto es:

$$\text{RSD}\% = (S_{n-1} / \bar{x}) * 100\% \quad (\text{ ec. 6 })$$

Donde: S_{n-1} = desviación estándar de las mediciones

\bar{x} = valor promedio de las mediciones

Podemos decir que un método es preciso cuando se obtengan series de resultados con valores pequeños (<5%) de desviación estándar residual (*RSD por sus siglas en Ingles*), donde una menor precisión se refleja por una mayor desviación estándar.

De manera general, la precisión refleja el efecto de los errores aleatorios producidos durante procesos analíticos. ⁽¹⁵⁾

Exactitud. La exactitud es una medida de la proximidad de los resultados experimentales obtenidos y el valor aceptado como verdadero. Se define como el grado de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado (*sea este un material de referencia, un material de referencia certificado o un valor promedio encontrado en el laboratorio*).

La exactitud se determina comparando la media de un conjunto de resultados obtenidos en el laboratorio con un valor de referencia de acuerdo a la ecuación 7 ⁽¹⁶⁾ .

$$t_{\text{cal}} = (\bar{x} - \mu) \sqrt{n} / s \quad (\text{ecu. 7})$$

Este dato refleja el efecto de los errores sistemáticos sobre el método analítico, por lo tanto, si no existe error sistemático, la media aritmética de estos resultados debe coincidir estadísticamente con el valor de referencia ⁽¹⁷⁾. Si encontramos que existen diferencias significativas se deberá evaluar el error sistemático, el cual se calcula como la desviación de un promedio de resultados con respecto al valor de referencia expresado como porcentaje ⁽¹⁶⁾:

$$\%_{\text{Error}} = [(\mu - \bar{x}) / \mu] * 100\% \quad (\text{ec. 8})$$

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

- ❖ Solución estándar Cr(VI) 1000 mg/L, K₂Cr₂O₇ en HNO₃, Merck trazable to SRM from NIST.
- ❖ Solución de referencia de cromo (VI), 1,000 ppm ± 1%, Fischer Scientific.
- ❖ Dicromato de Potasio (K₂Cr₂O₇), Merck Analytical Reagent (A.R.)
- ❖ Dióxido de Titanio (TiO₂) Degussa P25
- ❖ Difenilcarbazida (C₁₃H₁₄N₄O), indicador redox Merck
- ❖ Acetona
- ❖ Acido salicílico
- ❖ Acido Sulfúrico 95.0 - 98.0 % (H₂SO₄), EM Science
- ❖ EDTA (C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂*2H₂O), Mallinckrodt A.R.
- ❖ Fenol (C₆H₅OH), Mallinckrodt A.R.
- ❖ Solución Buffer 4.00 ± 0.02 a 25oC, Chimica Omnia trazable NIST
- ❖ Solución Buffer 7.00 ± 0.02 a 25oC, Chimica Omnia trazable NIST
- ❖ Agua destilada

2.2 Equipos

- ❖ pH Meter, Hanna Instruments HI-931401
- ❖ Electrodo: Hanna Instruments HI-1332, Referencia / Mettler Toledo InLab 301
- ❖ Balanza Analítica, Sartorius BP160P
- ❖ Espectrofotómetro UV/VIS de dos haz Shimadzu 1700 de doble haz.

2.3 Diseño de Experimento.

2.3.1 Metodología de trabajo.

2.3.1.1 Descripción del equipo utilizado y resumen del procedimiento.

En la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática en la Universidad de El Salvador, se implementa el sistema constituido por un vaso de precipitado con capacidad para 2000 mL, conteniendo agua contaminada y el catalizador respectivo en suspensión; un agitador magnético mantendrá agitación constante. Dicho sistema expone a luz ultravioleta natural.

De la solución irradiada se toman muestras cada 10 minutos, que se pasan a través de un filtro de 0.2 μ m hacia un vial color ámbar.

Las muestras se tratan químicamente utilizando el método de la Difenilcarbazida para formar un complejo coloreado, que son llevados al espectrofotómetro Ultravioleta-Visible obteniendo lecturas de absorbancia de Cr(VI) a una longitud de onda de 540 nm

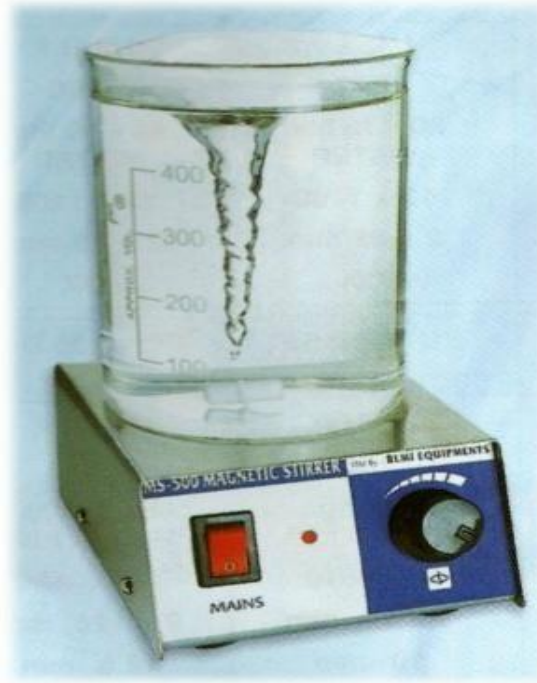


Figura 5: Muestra sistema que se utilizara para reducción Fotocatalítica de Cromo VI

2.3.2 VALIDACIÓN DEL METODO DEL ESPECTROFOTOMETRO UV-Vis.

La validación consiste en una serie de verificaciones necesarias para asegurar que se cumplan las características de la eficiencia del método y demostrar que el método esta científicamente regido bajo las condiciones para los cuales debe ser aplicada. ⁽¹⁵⁾

Se determinaran las características analíticas siguientes:

Linealidad

Repetibilidad

Límite de detección

Limite de cuantificación

Precisión

Exactitud.

2.3.3 PROCESO DE FOTÓLISIS

Este experimento se realizó exponiendo el contaminante a la luz ultravioleta sin catalizador.

Esta etapa sirve para comprobar la degradación o no del contaminante mediante la acción de la luz en ausencia de catalizador

2.3.4 MODIFICACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Con el contaminante Cr(VI) a diferentes concentraciones se determinó la concentración óptima de catalizador donde se da el mayor porcentaje de degradación.

2.3.5 MODIFICACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL CONTAMINANTE

A diferentes concentraciones de contaminante (cromo VI) se determinó la concentración óptima donde se da el mayor porcentaje de degradación, manteniendo fija la concentración del catalizador.

2.3.6 MODIFICACIÓN DEL pH

Conociendo la concentración del contaminante y la cantidad de catalizador utilizado, se hacen pruebas de degradación de contaminante a diferentes pH para determinar así el valor óptimo de la degradación.

2.3.7 DETERMINACIÓN DE LA ESPECIE QUÍMICA EN SACRIFICIO.

Se determinó la especie química que favorezca la velocidad de reacción en la reducción fotocatalítica del Cromo VI.

Se utilizaran:

EDTA.

FENOL.

ÁCIDO SALÍCILICO.

2.4 Validación del Método Analítico.

2.4.1. *Linealidad.*

1. Se preparan 6 soluciones estándar de Cr (VI) con concentraciones comprendidas entre 0.0 a 0.9 mg/L y se genera la representación grafica de los datos para determinar el intervalo lineal o intervalo dinámico lineal del método.

2. Se preparan 6 soluciones estándares con concentraciones comprendidas dentro del intervalo lineal del método. Se realizan 3 pruebas independientes, midiendo por duplicado la absorbancia de cada solución y utilizando el valor promedio para generar 3 curvas de calibración. Los datos obtenidos se corrigen según el método de mínimos cuadrados para verificar la correlación de los puntos experimentales con el modelo de línea recta basándonos en el coeficiente de correlación r , seguido de un análisis de comparación de pendientes para cada curva de calibración, utilizando el programa estadístico ULC con el fin de evaluar si existe algún tipo de diferencia significativa entre éstas.

2.4.2. *LD / LC.*

Para la determinación, LD, se realizan 17 lecturas de absorbancia de un blanco (H_2O destilada, ácido sulfúrico 0.2 N y difenilcarbazida), con un intervalo de tiempo de 15 minutos de diferencia entre cada lectura; de la serie de datos obtenidos, se calcula el valor promedio de absorbancia para el blanco (b_l) y su desviación estándar (s_{bl}). LD se calcula de acuerdo a la ecuación 4.

LC se obtiene a partir de los valores utilizados para calcular LD mediante la ecuación 5.

2.4.3. Repetibilidad.

Se preparan 6 soluciones estándares de Cr(VI) de concentraciones 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 mg/L. Se mide la absorbancia de cada solución por duplicado durante 3 días, para generar 3 curvas de calibración obtenidas en pruebas individuales realizadas durante la misma semana, por el mismo analista y en el mismo equipo.

Se aplica el análisis de varianza (ANOVA) con el fin de establecer la existencia de diferencias significativas entre las curvas de calibración obtenidas en los diferentes días.

2.4.4. Precisión.

Para este análisis se eligió una concentración intermedia dentro del intervalo de trabajo del método (0.5 mg/L).

Utilizando un estándar de referencia certificado de Cr (VI) se preparan 10 réplicas de una solución estándar de 0.5 mg/L a las cuales se les mide la absorbancia. El tratamiento estadístico

de los datos consiste en determinar RSD para la absorbancia promedio de la solución de Cr(VI) utilizando la ecuación 6.

2.4.5. Exactitud

Utilizando un estándar de referencia certificado se preparan 10 réplicas de una solución estándar de 0.5 mg/L a las cuales se les mide la absorbancia y se calcula la concentración para cada réplica. De esta serie de datos se obtiene S_{n-1} . La exactitud se calcula por medio de un ensayo estadístico de t student por comparación de la media de los resultados obtenidos (*concentración de cromo*) con un valor de referencia de acuerdo a la ecuación 7 (*prueba de hipótesis*).

2.5 Reducción fotocatalítica de cromo hexavalente.

Se prepara una solución stock de 100 mg/L de Cr(VI) a partir de una sal grado analítico de Dicromato de Potasio ($K_2Cr_2O_7$) marca Merck. A partir de esta solución se preparan las soluciones utilizadas en este trabajo experimental.

La metodología aplicada se resume de la siguiente forma: a 1.0 L de solución con un pH ajustado según el experimento a realizar se agrega el catalizador y/o la especie orgánica en sacrificio. La solución se protege del sol y se le aplica agitación vigorosa. A los 15 minutos se toma la muestra “cero” la cual se expone al sol con agitación constante.

Del agua irradiada se toman muestras que se pasan a través de un filtro de 0.2 μ m hacia un vial color ámbar. Estas muestras se tratan químicamente utilizando el método de la Difenilcarbazida para formar complejos coloreados y luego se obtiene las lecturas de absorbancia a $\lambda = 540$ nm, en el espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, Shimadzu 1700.

2.5.1 Estudio de las variables de control.

Para garantizar la eficiencia en el proceso de reducción fotocatalítica de Cr (VI) se realizó el estudio y optimización de las variables que ejercen influencia en la cinética de reducción de Cr (VI), las variables más importantes, y en las cuales se ha basado el presente trabajo experimental

son: pH de la solución, concentración del contaminante a tratar, tipo de especie en sacrificio, cantidad de catalizador.

2.5.1.1 pH

Se preparan soluciones de 3 mg/L de Cr(VI), se ajusta el pH de 2, 6 y 8 para el ZnO y pH de 1, 2 y 6 para el TiO₂. De esta manera se estudia la influencia que el pH de la solución ejerce sobre la cinética de reducción de Cr(VI).

2.5.1.2 Concentración de Cromo hexavalente.

Se preparan soluciones de 3mg/L, 5mg/L y 8mg/L de Cr(VI) con pH 8 para el ZnO y pH 2 para el TiO₂. Esto se realiza con el fin de estudiar la influencia de la concentración de cromo hexavalente en la cinética de reducción del mismo.

2.5.1.3 Tipo de especie orgánica de sacrificio.

Se preparan soluciones de 3mg/L de Cr(VI), a un pH 8 para el ZnO y pH 2 para el TiO₂. Luego se preparan soluciones conteniendo 0.0677g de Fenol; 0.260g de EDTA y 0.0996 g de Acido Salicílico⁽⁴⁾, para ser utilizados como especies orgánicas en sacrificio. Cada sustancia de prueba fue evaluada por separado, con el objetivo de identificar la influencia de cada una como posibles donadores de electrones al sistema fotocatalítico y observar su influencia sobre la cinética de reducción de Cr(VI).

2.6 Porcentaje de degradación.

El porcentaje de degradación es un valor teórico, expresado como el porcentaje de Cr(VI) que ha sido reducido por el sistema fotocatalítico en un periodo de tiempo determinado, y puede darnos una idea de la eficiencia del proceso de reducción en condiciones de reacción controladas.

El porcentaje de degradación fue evaluado utilizando la ecuación 8, asumiendo para el proceso los criterios siguientes:

1. El mecanismo de reducción de Cr(VI) a Cr(III), no incluye la generación de especies intermediarias de cromo con tiempos de vida prolongados.
2. La especie Cr(III) es el único producto final estable de la reducción del Cr(VI).

3. El Cr(VI) absorbido por el fotocatalizador durante la fase oscura es reducido totalmente a Cr(III) en el transcurso de la fase de iluminación.
4. Los compuestos orgánicos utilizados como especies de sacrificio no forman complejos estables con Cr(VI) o con alguno de sus intermediarios.

$$D = 100\% - [(Cf / Co) * 100\%] \quad (ec. 9)$$

Donde D = Porcentaje de degradación de la especie Cr(VI)

Co = Concentración inicial de Cr(VI)

Cf = Concentración final de Cr(VI)

DISCUSION Y ANALISIS DE RESULTADOS

LINEALIDAD.

| concentraciones (mg/L) | promedio de Absorbancias |
|------------------------|--------------------------|
| 0,0 | 0,036 |
| 0,1 | 0,111 |
| 0,3 | 0,258 |
| 0,5 | 0,410 |
| 0,7 | 0,564 |
| 0,9 | 0,711 |

Cuadro 5. Valores de Absorbancia (A) obtenidos para diversas soluciones de Cr(VI).

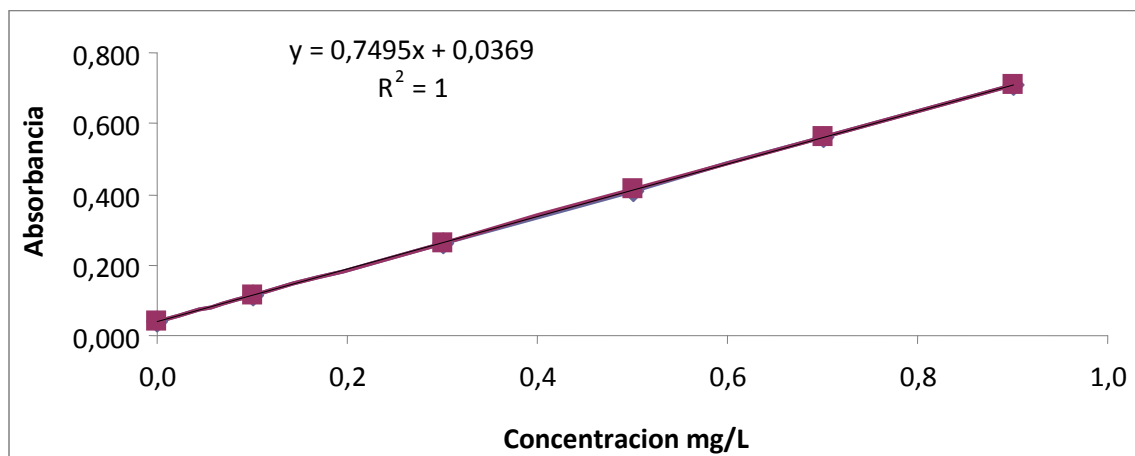


Figura 6- Representación gráfica de los datos mostrados en el cuadro 5. El intervalo lineal representa el intervalo de concentraciones sobre el cual el método analítico puede ser aplicado.

Del análisis de la figura 6 encontramos que el intervalo lineal del método corresponde al intervalo de concentración comprendida entre 0.0 mg/L y 0.9 mg/L.

Intervalo lineal = 0.0 – 0.9 mg/L

| concentracion (mg/L) | A ₁ | A ₂ | A ₃ | Promedio |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------|
| 0,0 | 0,036 | 0,036 | 0,036 | 0,036 |
| 0,1 | 0,111 | 0,115 | 0,111 | 0,112 |
| 0,3 | 0,258 | 0,257 | 0,256 | 0,257 |
| 0,5 | 0,410 | 0,413 | 0,410 | 0,412 |
| 0,7 | 0,564 | 0,561 | 0,565 | 0,563 |
| 0,9 | 0,711 | 0,711 | 0,712 | 0,711 |

Cuadro 6. Valores de Absorbancia obtenidos en la elaboración de curvas de calibración para soluciones de Cr(VI) comprendidas en el intervalo lineal del método.

| curva | Coefficiente r | Intercepto | Pendiente | sb |
|----------------|----------------|------------|-----------|-------|
| A ₁ | 0,99994 | 0,03474 | 0,75409 | 0,263 |
| A ₂ | 0,99995 | 0,03693 | 0,74950 | 0,261 |
| A ₃ | 0,99995 | 0,3695 | 0,74878 | 0,261 |
| | | promedio | 0,75079 | 0,262 |

Cuadro 7 Resultados obtenidos utilizando el método de mínimos cuadrados, en el análisis de correlación y comparación de pendientes para los datos del cuadro anterior.

En la práctica analítica, las curvas de calibración para ser aceptadas, deben proporcionar valores numéricos de r entre 0.999 y 1.000. En caso contrario, cabe pensar que la curva de calibrado es no lineal, o que los datos están muy dispersos. Los valores de r mostrados en el cuadro 7, indican que las tres curvas de calibrado presentan linealidad.

Para el análisis de comparación de pendientes de dos rectas de calibrado se utilizó el programa ULC, el cual consiste en calcular una varianza estimada conjunta de las pendientes de las dos rectas de calibrado y hacer una prueba t para $(n_1 + n_2 - 4)$ grados de libertad a un nivel de significancia del 5% ($\alpha = 0.05$). Se encontró que no existe diferencia significativa entre las pendientes de las líneas de regresión estudiadas.

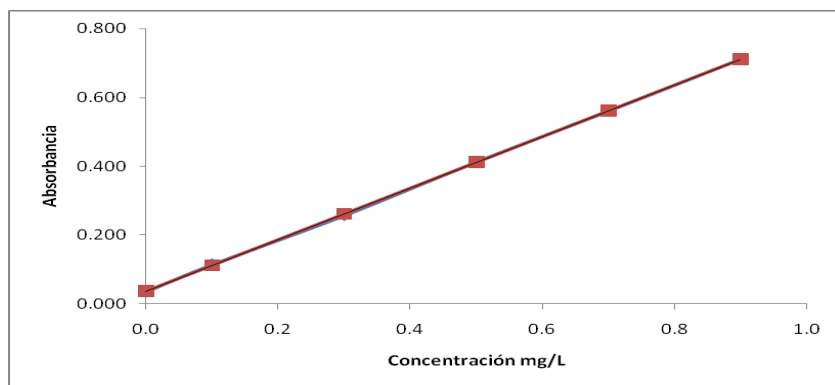


Figura 7. Curva de calibración generada con los valores promedios de A El acoplamiento de los puntos experimentales con el modelo de línea recta demuestra que existe una relación lineal entre las variables.

LC / LD

| Numero de blancos | absorbancias |
|-------------------|--------------|
| 1 | 0,036 |
| 2 | 0,036 |
| 3 | 0,035 |
| 4 | 0,036 |
| 5 | 0,035 |
| 6 | 0,035 |
| 7 | 0,035 |
| 8 | 0,037 |
| 9 | 0,036 |
| 10 | 0,035 |
| 11 | 0,035 |
| 12 | 0,035 |
| 13 | 0,035 |
| 14 | 0,035 |
| 15 | 0,035 |
| 16 | 0,035 |
| 17 | 0,036 |
| promedio | 0,036 |

Cuadro 8. Valores de Absorbancia (A) obtenidos en la lectura de 17 blancos (H_2O destilada, ácido, difenilcarbazida). Intervalo de tiempo entre lecturas, 15 minutos.

El valor promedio de las absorbancias encontradas en las lecturas del blanco (cuadro 8), fue de $\bar{x}_{bl} = 0,036$ con una desviación estándar de $s_{bl} = 0,0006764$.

Utilizando las ecuaciones 4 y 5 para calcular el LD y LC respectivamente, tenemos:

$$\begin{aligned} \text{LD} &= \bar{X} + 3 s_{b1} \\ &= 0.0038 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LC} &= \bar{X} + 10 s_{b1} \\ &= 0,0978 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

La menor concentración del analito presente en una muestra que produce respuesta en el instrumento utilizando el presente método es de 0,0038 mg/L.

La menor concentración de analito presente en una muestra que puede determinarse con un nivel aceptable de precisión y exactitud utilizando el presente método es de 0,0978 mg/L

REPETIBILIDAD

El ANOVA consiste en la comparación de las distintas medias aritméticas (y_i), con el fin de establecer si alguna de ellas difiere significativamente de las demás.

El ANOVA calcula dos varianzas (*medias cuadráticas*), las cuales son estimaciones del error sistemático y aleatorio del método (*varianza entre-grupos o dentro de las series y varianza intra-grupos o entre las series*).⁽¹⁸⁾

Las medias cuadráticas se obtienen de las sumas de cuadrados de diferencias divididas por el número de grados de libertad que corresponda a dicha suma. Así, las ecuaciones 10, 11 y 12 representan las sumas de cuadrados totales, entre-grupos e intra-grupos respectivamente.

| a/n | | | | | | | y_i |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Dia/ con mg/L | 0.0 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.9 | total |
| 1 | 0.036 | 0.111 | 0.258 | 0.410 | 0.564 | 0.711 | 2.09 |
| 2 | 0.036 | 0.111 | 0.257 | 0.413 | 0.561 | 0.711 | 2.09 |
| 3 | 0.036 | 0.111 | 0.256 | 0.410 | 0.565 | 0.712 | 2.09 |
| $y_{..} = 6.27$ | | | | | | | |

a = factores, n = repeticiones y N = a* n

Cuadro 9: lecturas de absorbancias obtenidas en soluciones de diferentes concentraciones de Cr (VI) realizado en distintos días.

$$SS_T = \sum \sum y_{ij}^2 - y^2 / N \quad (\text{ec. 10})$$

$$SS_T = [(0.036)^2 + (0.111)^2 + (0.258)^2 + \dots + (0.565)^2 + (0.712)^2 - (6.27/18)]$$

$$SS_T = 0.843$$

$$SS_{\text{Trat}} = (\sum y_i^2 / n) - (y^2 / N)$$

$$SS_{\text{Trat}} = [(2.090)^2 + (2.090)^2 + (2.090)^2] / 6 - [(6.27)^2 / 18]$$

$$SS_{\text{Trat}} = 1 \times 10^{-6}$$

$$SS_E = SS_T - SS_{\text{Trat}} \quad (\text{ec. 11})$$

$$SS_E = 0.843 - 1 \times 10^{-6}$$

$$SS_E = 0.842$$

Incorporando los datos en el cuadro 10 tenemos:

| | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Media cuadrática | F | Sig |
|---------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| Entre -grupos | 1×10^{-6} | 2 | 5×10^{-7} | 8.89×10^{-6} | 0.99991 |
| Intra-grupos | 0.842 | 15 | 5.62×10^{-2} | | |
| Total | 0.843 | 17 | | | |

Cuadro 10: Resultados obtenidos en el análisis de varianzas (ANOVA).

El valor crítico de $F_{2,15}$ para una prueba de una cola con $\alpha = 0.05$ es igual a 3.68. **F** fue calculada de acuerdo a la ecuación 12.

$$F = \text{Media Cuadrática Entre-grupos} / \text{Media Cuadrática Intra-grupos} \quad (\text{ec. 12})$$

$$F = 5 \times 10^{-7} / 5.62 \times 10^{-2}$$

$$F = 8.89 \times 10^{-6}$$

Debido a que $F_{cal} < F_{tabla}$,. Asumimos que no existe diferencia significativa entre las lecturas de absorbancia.

El análisis de varianza indica que existe repetibilidad para las lecturas de absorbancia en el rango de 0.0 mg/L a 0.9 mg/L, ya que no existe evidencia de error aleatorio entre las variables.

PRECISION

El valor promedio para las lecturas de absorbancia mostradas en el cuadro 11, fue de 0,411 con una desviación estándar de $s_{n-1} = 0,00073$.

| Numero de Muestra | A |
|-------------------|---------|
| 1 | 0,411 |
| 2 | 0,410 |
| 3 | 0,411 |
| 4 | 0,412 |
| 5 | 0,410 |
| 6 | 0,411 |
| 7 | 0,411 |
| 8 | 0,412 |
| 9 | 0,410 |
| 10 | 0,411 |
| Promedio | 0,411 |
| Desviación | 0,00073 |

Cuadro 11. Lecturas de absorbancia registradas para 10 muestras independientes de una solución estándar de 0.5 mg/L de Cr(VI).

Utilizando la ecuación 6 para calcular el RSD, tenemos:

$$RSD\% = (s_{n-1} / \bar{x}) * 100\%$$

$$RSD\% = 0.1795\%$$

De acuerdo al resultado, podemos asumir que el efecto de los errores aleatorios producidos durante los procesos analíticos es despreciable. Ya que cuando $RSD\% < 5\%$ se asume que el método es preciso.

EXACTITUD

De acuerdo con el cuadro 12, el valor promedio encontrado para las concentraciones de las replicas es de 0.49mg/L, con una desviación estándar de $s_{n-1} = 0.0007$

$$t_{\text{cal}} = (\bar{x} - \mu) \sqrt{n / s_{n-1}}$$

$$T_{\text{cal}} = (0.49 - 0.5) \sqrt{10 / 0.0007}$$

$$t_{\text{cal}} = 1.17$$

Para $n-1 = 9$ grados de libertad y $\alpha = 0.05$; $t_{\text{tabla}} = 2.26$ $t_{\text{cal}} < t_{\text{tabla}}$ por lo que H_0 es aceptada. Con esto afirmamos que no se han detectado evidencias de errores sistemáticos al cuantificar la concentración de Cr(VI) con relación al material de referencia.

| Numero de replicas | Concentracion (mg/L) |
|--------------------|----------------------|
| 2 | 0,50 |
| 3 | 0,50 |
| 4 | 0,50 |
| 5 | 0,50 |
| 6 | 0,50 |
| 7 | 0,50 |
| 8 | 0,50 |
| 9 | 0,50 |
| 10 | 0,50 |
| Promedio | 0,50 |

Cuadro 12. Valores de concentración registradas para 10 replicas independientes de una solución estándar de 0.5 mg/L de Cr(VI).

% ERROR.

El porcentaje de error sistemático y el grado de exactitud del método puede evaluarse de acuerdo a las ecuaciones 8 y 13 respectivamente.

$$\% \text{Error} = [(\mu - X) / \mu] * 100\%$$

$$\% \text{Error} = [(0.5 - 0.49) / 0.5] * 100\%$$

%Error = 2 %

Grado de exactitud = 100 % - %Error (ec. 13)

Grado de exactitud = 100 % - 2 %

Grado de exactitud = 98 %

Reducción de Cromo Hexavalente.

Fotólisis.

En ésta se expuso el contaminante a la luz solar sin catalizador

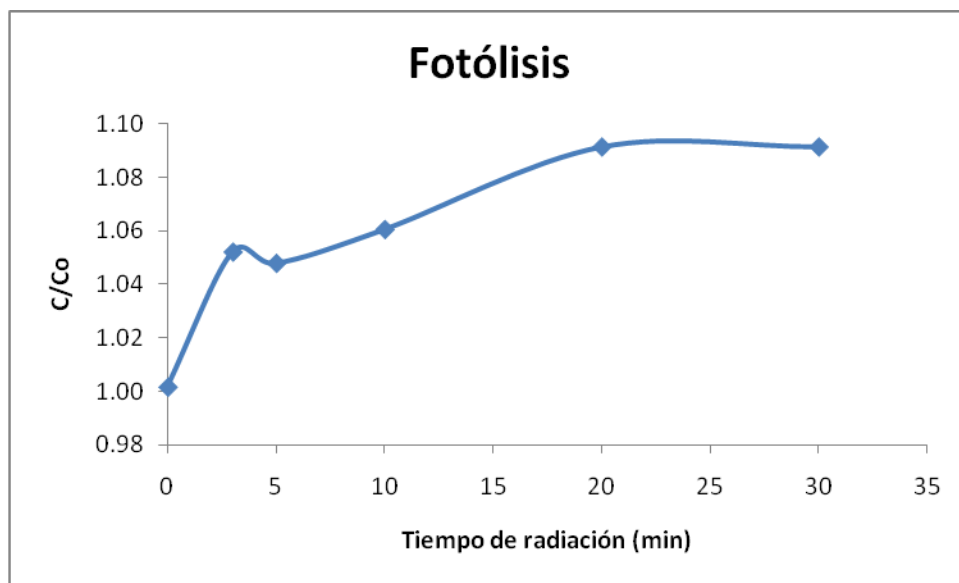


Figura 9. Incidencia de la luz sobre el contaminante sin catalizador

Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios. La fotocatalisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la radiación por otra especie fotosensible, que es en este caso, el catalizador

Cantidad de fotocatalizador en suspensión ⁽³⁾⁽¹⁸⁾ .

Se estimó la influencia de la cantidad de catalizador sobre la velocidad de reducción de cromo hexavalente. Comparando el porcentaje de Cr(VI) reducido en cada una de las pruebas luego de un tiempo de iluminación de 150 minutos.

En la figura 10, utilizando ZnO para análisis, como catalizador en una concentración de 1 g/L y a pH 8, se observa que a una concentración de cromo hexavalente de 3mg/L su velocidad de reducción es mayor que la de una concentración de 8mg/L, presentada un porcentaje de cromo reducido de 77% y 32% respectivamente. Al igual que en la figura 11, utilizando TiO₂ como catalizador en una concentración de 0.250 g/Lm se observa que la velocidad de reducción de cromo hexavalente es mayor en una concentración de cromo de 1.6 mg/Lm que en una concentración de 4.7 mg/L, y sus porcentajes de cromo reducido son de 98% y 69% respectivamente, el mayor porcentaje de cromo reducido se da cuando la concentración de Cr(VI) es menor, debido a que la superficie del catalizador no se satura con el contaminante.

Catalizador: Oxido de Zinc (ZnO)

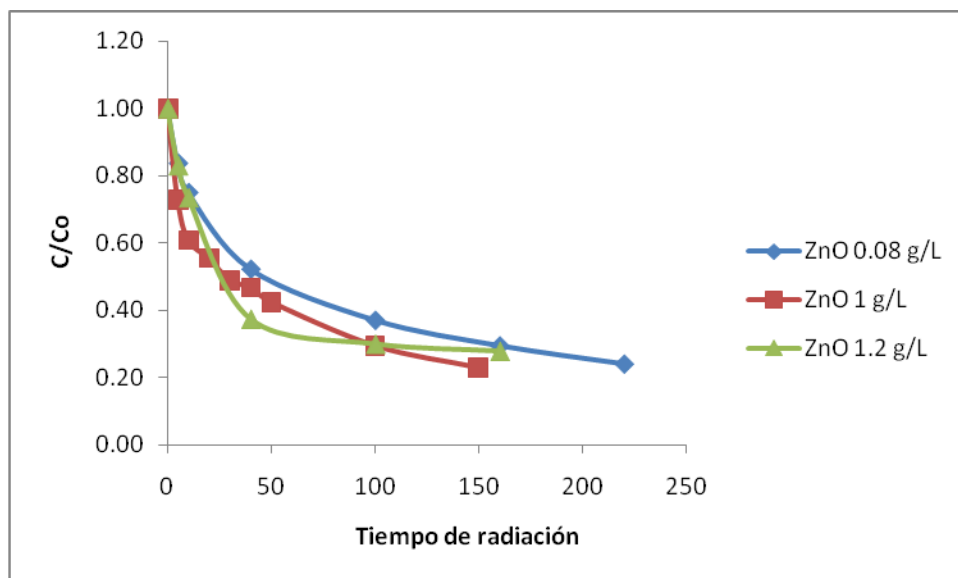


Figura 10: influencia de la cantidad de catalizador en suspensión para la reducción de Cr (VI) en solución; Cr (VI) 3 mg/L, pH 8.

| | | | |
|------------------------------|----------|--------|---------|
| concentración de catalizador | 0.08 g/L | 1 g/L | 1.2 g/L |
| % de Cr(VI) reducido | 76.08% | 77.17% | 72.34% |

Cuadro 13: porcentaje de degradación de Cr (VI) utilizando ZnO como catalizador.

| | | | |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Concentración de catalizador | 0.083 g/L | 0.163 g/L | 0.250 g/L |
| % de Cr (VI) reducido | 59.59% | 71.42% | 98.86% |

Cuadro 14. Porcentaje de degradación de Cr (VI) Utilizando TiO₂ como catalizador

Catalizador: Dioxido de Titanio (TiO₂)

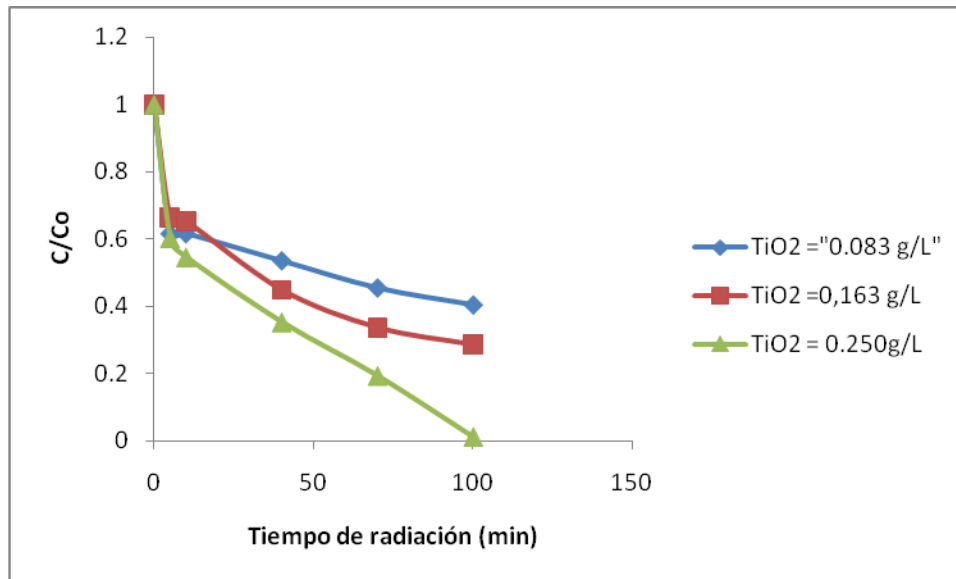


Figura 11. Influencia de la cantidad de catalizador en suspensión para la reducción de Cr (VI) en solución; Cr (VI) 3 mg/L, pH 2.

Influencia de la cantidad de Cromo Hexavalente sobre su cinética de reducción

En los cuadros 15 y 16 se presenta los porcentajes de cromo reducido utilizando diferentes concentraciones de cromo hexavalente en el sistema.

| Cantidad de cromo (VI) | 3 mg/L | 5 mg/L | 8 mg/L |
|------------------------|--------|--------|--------|
| % Cr(VI) reducido | 77.00% | 47.00% | 32.00% |

Cuadro 15: Porcentaje de reducción de Cromo(VI) utilizando ZnO como catalizador en diferentes concentraciones.

Se observa la influencia de la variación de la concentración de cromo hexavalente en la cinética de reducción en un tiempo de exposición a la luz solar de 150 minutos como máximo.

| Cantidad de cromo(VI) | 1.6 mg/L | 3 mg/L | 4.7 mg/L |
|-----------------------|----------|--------|----------|
| % Cr(VI) reducido | 98.00% | 99.00% | 69.00% |

Cuadro 16: Porcentaje de reducción de cromo (VI) utilizando TiO₂ como catalizador en diferentes concentraciones

Los resultados obtenidos en esta etapa demuestran que la concentración de cromo Hexavalente es inversamente proporcional a la velocidad de reducción del cromo hexavalente en el sistema fotocatalítico.

Concentración de Cr (VI)

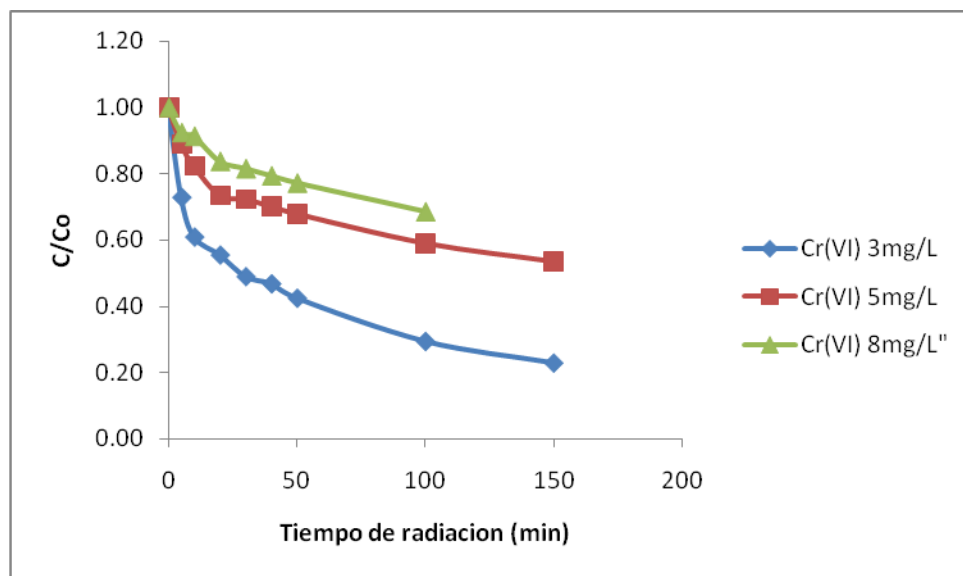


Figura 12: influencia de la variación de Cr (VI) en solución sobre su velocidad de reducción. ZnO 1g/L

Concentración de Cr (VI).

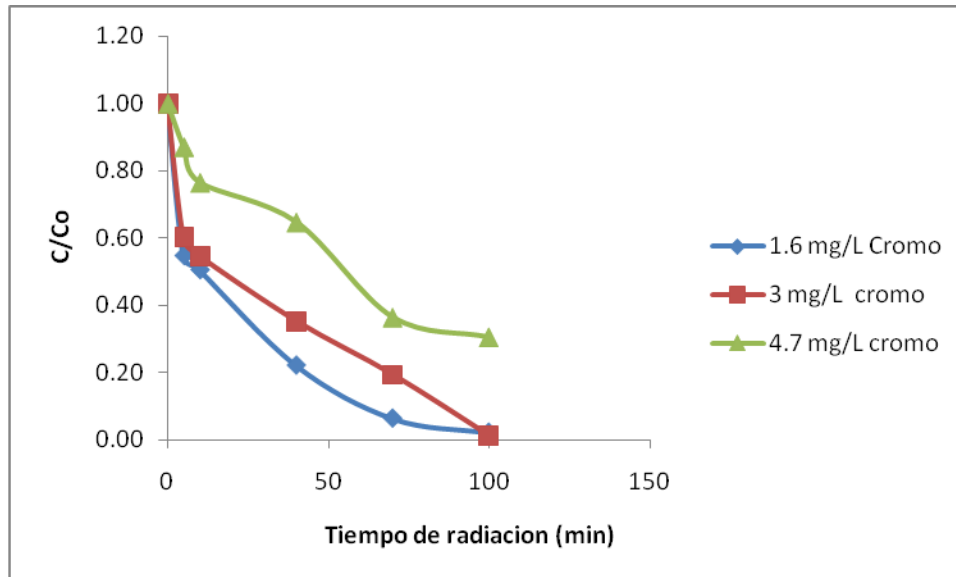


Figura13. Influencia de la variación de Cr (VI) en solución sobre su velocidad de reducción. pH 2; TiO 0,250 g/L.

Las figuras 12 y 13 muestran que a medida que la concentración de Cr(VI) aumenta, su velocidad de reducción disminuye, lo que conlleva un incremento en el tiempo necesario para la reducción total del Cr(VI) presente en solución.

Los investigadores Blanco y Malato indican que la disminución en la velocidad de reacción es producto del aumento en la concentración inicial del contaminante en sistemas fotocatalíticos y puede atribuirse a la saturación de la superficie del catalizador con moléculas del contaminante. Estudios cinéticos indican que la superficie del catalizador es capaz de soportar la adsorción de un número determinado de moléculas de contaminante, el cual está determinado por el área superficial del sólido. Al aumentar la cantidad de contaminante en el sistema, el fotocatalizador se estabiliza y no acepta un número mayor de moléculas en su superficie, lo cual limita la velocidad de reacción del proceso.

pH

Se estudio la influencia del pH sobre la cinética de reducción de Cr (VI), en condiciones de pH ácidos (2,6) y pH básicos (8).

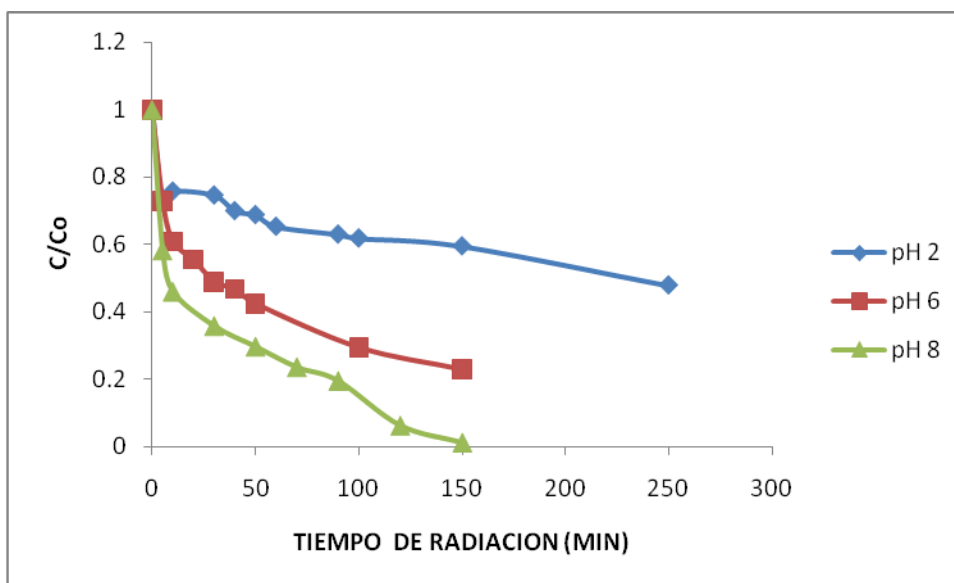


Figura 14. Influencia del pH en el proceso de reducción de Cr (VI), Cr (VI) 3 mg/L.; ZnO 1 g/L (20).

Luego de un tiempo de iluminación de 250 minutos como máximo se puede observar el efecto del pH en el medio.

La figura 14, muestra como la velocidad de reducción de Cr(VI) dentro del sistema fotocatalítico presenta una tendencia inversamente proporcional con respecto a la variación en los valores de pH de la solución, obteniéndose una mayor eficiencia del proceso para valores de pH básicos. Los datos registrados en el cuadro 17, muestran que para valores de pH de 8.0 unidades, se consigue una reducción promedio del 98.98% del Cr(VI) presente en la solución. Después de un periodo máximo de iluminación de 250 minutos se obtienen los siguientes resultados en porcentaje de reducción.

| pH | 2 | 6 | 8 |
|------------------|--------|--------|--------|
| %Cr(VI) reducido | 52.32% | 77.17% | 98.98% |

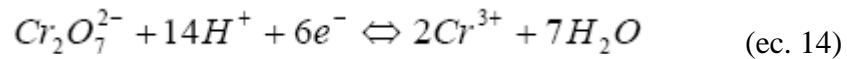
Cuadro 17. Porcentaje de degradación de Cr (VI) respecto al pH con ZnO.

| pH | 1 | 2 | 6 |
|------------------|--------|--------|--------|
| %Cr(VI) reducido | 75.00% | 99.00% | 18.00% |

Cuadro 18. Porcentaje de degradación de Cr (VI) respecto al pH con TiO₂.

El comportamiento del sistema fotocatalítico ante los cambios de pH y el aumento en la velocidad de reducción de Cr(VI), puede ser explicado en base a las consideraciones siguientes.

De acuerdo a la ecuación 14 la reducción del ion dicromato estaría favorecida en condiciones básicas utilizando ZnO, y en condiciones ácidas utilizando TiO₂, por lo que a valores de pH cercanos a cero la reacción de reducción de Cr(VI) sería mucho mas eficiente ⁽³⁾ pero en condiciones muy básicas la reacción sería favorecida utilizando ZnO como fotocatalizador.



De acuerdo a esto podemos pensar que en un medio a pH < 6.25 para TiO₂ o pH < 9.5 para ZnO, la superficie de estos estará positivamente cargada, por lo que la adsorción de las especies cromato y/o dicromato se verá incrementada debido a las atracciones electrostática existentes entre ellos.

Catalizador: Oxido de Titanio (TiO₂)

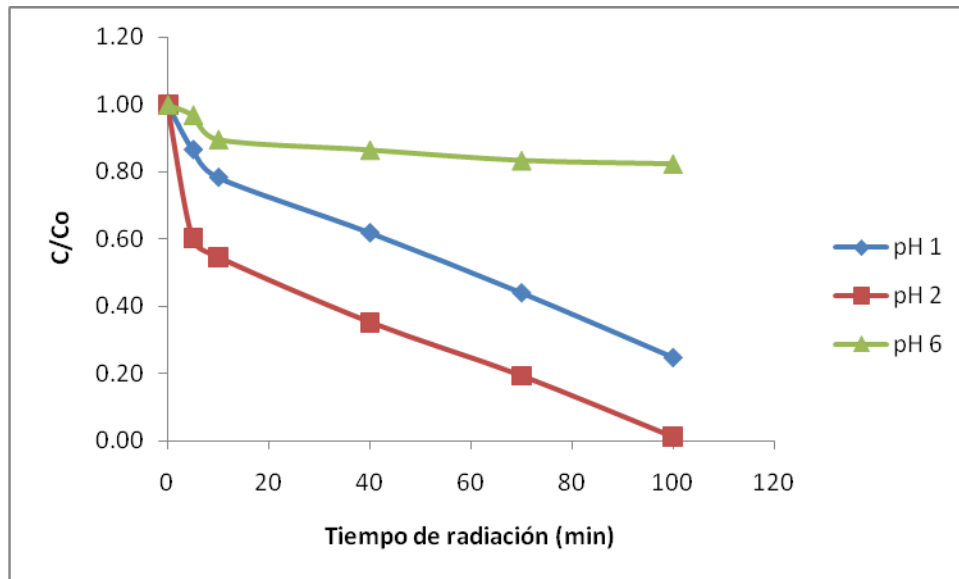


Figura 15: Influencia del pH en el proceso de reducción de Cr (VI), Cr (VI) 3 mg/L; TiO 0,250 g/L.

Tipo de Especies de sacrificio.

La reducción de Cr(VI) se acelera enormemente por adición de atrapadores de huecos que puedan competir con la reoxidación.

En esta etapa se determina el porcentaje de cromo reducido utilizando agentes oxidantes como son EDTA, Acido salicílico y Fenol.

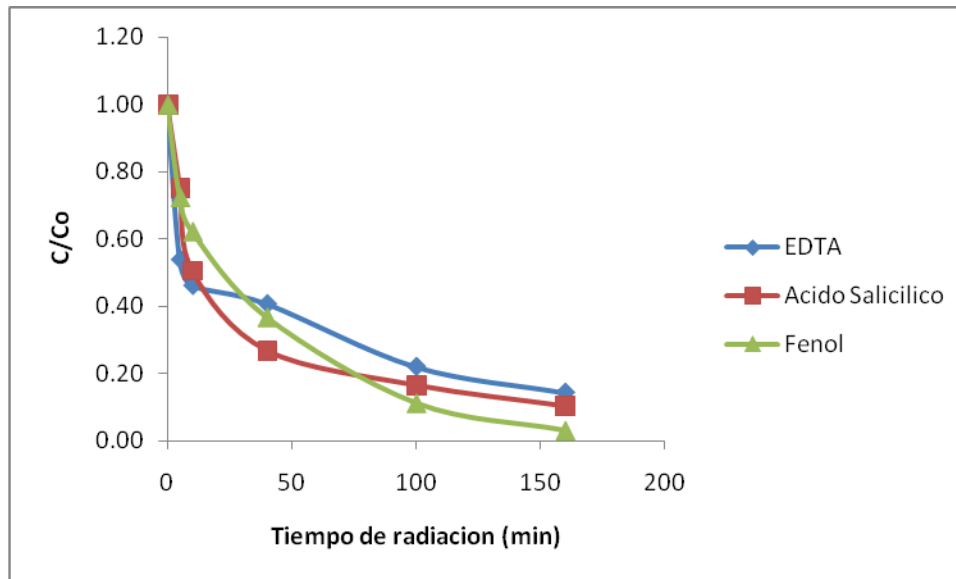


Figura 16. Influencia del tipo de compuesto Orgánico sobre la cinética de reducción de Cr (VI); Cr(VI) 3 mg/L; pH 8; ZnO 1 g/L

En la figura 16 se observa una reducción de cromo en un tiempo mayor de 150 minutos, acelerando la reacción el Fenol en un 97%, utilizando ZnO como catalizador

| Especie de sacrificio | EDTA | Acido salicílico | Fenol |
|-----------------------|------|------------------|-------|
| % Cr(VI) reducido | 86 | 90 | 97 |

Cuadro 19. % de cromo (VI) reducido, utilizando especies químicas como compuestos orgánicos en sacrificio y Oxido de Zinc como catalizador.

En la figura 17, se observa que la velocidad de reducción de cromo hexavalente aumenta al participar agentes oxidantes en la reacción, el aumento en la cinética podría atribuirse a la existencia de una mayor cantidad de electrones disponibles en la banda de conducción, producto de la donación generada a la banda de valencia del catalizador por los compuestos orgánicos.

| Especie de sacrificio | EDTA | Acido Salicilico | Fenol |
|-----------------------|------|------------------|-------|
| % Cr (VI) reducido | 99 | 98 | 97 |

Cuadro 20. Porcentaje de cromo hexavalente reducido, utilizando especies químicas como compuestos orgánicos de sacrificio y Dioxido de Titanio como catalizador. Utilizando TiO_2 como catalizador podemos observar que el cromo hexavalente se reduce mas rápidamente y en mayor porcentaje utilizando EDTA. En un tiempo de 40 minutos se obtuvo un 99% de cromo (VI) reducido.

Tipo de especies de sacrificio.

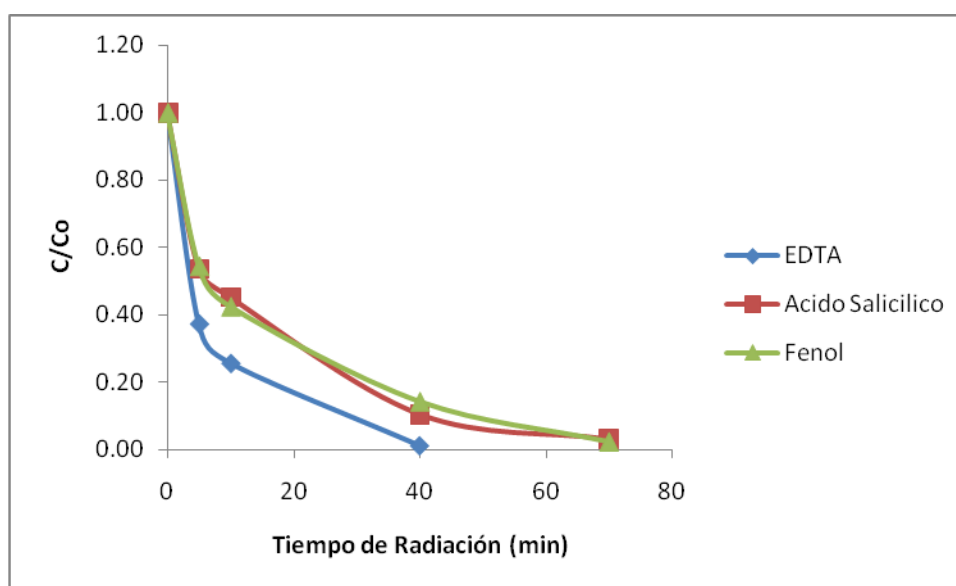


Figura 17. Influencia de la adición un de compuesto Orgánico, sobre la cinética de reducción de Cr (VI); Cr(VI) 3 mg/L; pH 2; TiO_2 0,250 g/L.

Estudio cinético

El presente estudio cinético se basa en la determinación de las concentraciones de Cr(VI) en cada muestra mediante espectrofotometría en la región visible lo que permite medir la velocidad de reducción de cromo hexavalente respecto al tiempo.

Orden de la reacción

Existen varios factores que afectan la velocidad de una reacción química: la concentración de los reactivos, la temperatura, la existencia de catalizadores y la superficie de contactos tanto de los reactivos como del catalizador. El orden de la reacción se determina por un método denominado método del semiperiodo, que consiste en la obtención de $\frac{1}{2} [\text{Cr(VI)}]$ y $\frac{1}{2} t$ mediante la representación gráfica de las concentraciones obtenidas respecto al tiempo y de esa manera obtener el orden de la reacción.

| Tiempo | Cr(VI)*10 ⁻⁶ mol/L |
|--------|-------------------------------|
| 10 | 36.7 |
| 20 | 32.7 |
| 30 | 30.0 |
| 40 | 26.7 |
| 50 | 25.0 |
| 80 | 22.3 |
| 90 | 16.7 |
| 100 | 14.0 |

Cuadro 21. Variación de la concentración de Cromo (VI) en el sistema fotocatalítico respecto al tiempo, para una concentración de 3 mg/L, pH 8 utilizando ZnO como catalizador.

Los resultados obtenidos se utilizan para generar una representación gráfica de la concentración de Cr(VI) ([Cr(VI)]) en función del tiempo, de donde se obtienen los datos contenidos en el cuadro 22. Tomando como base estos datos, utilizamos la ecuación 15 para encontrar el punto donde la [Cr(VI)] seleccionada se ha reducido a la mitad. En este punto el tiempo transcurrido es $t_{1/2}$ para la concentración inicial [Cr(VI)]₀, $t_{1/2}$ se calcula por interpolación del valor encontrado para la concentración media ([Cr(VI)]_t) utilizando la ecuación 16.

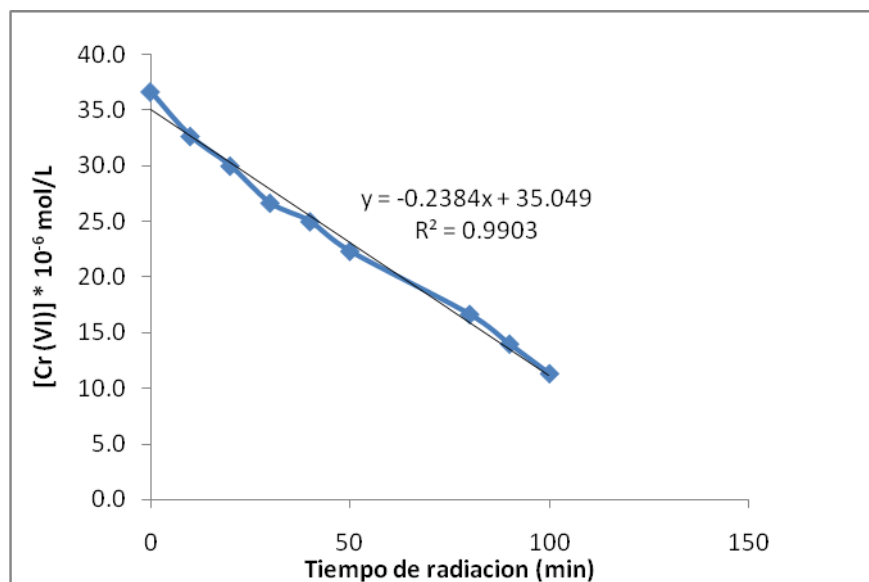


Figura 18. Representación gráfica de la reducción de cromo hexavalente respecto al tiempo

$$[\text{Cr(VI)}]_t = \frac{1}{2}[\text{Cr(VI)}]_0 \quad (\text{ec. 15})$$

Así, para la concentración de Cr(VI) en $t = 0$ tenemos:

$$[\text{Cr(VI)}]_t = \frac{1}{2}[\text{Cr(VI)}]$$

$$T_{1/2} = \frac{[\text{Cr(VI)}]_t - 35.049}{-0.2384} \quad (\text{ec.16})$$

De los valores obtenidos representados en el cuadro 22 en la aplicación de las ecuaciones 15 y 16 se obtiene la representación gráfica de la figura 19.

| t/min | [Cr(VI)] *10 ⁻⁶ (mol/L) |
|-------|---------------------------------------|
| 70.1 | 18.3 |
| 78.5 | 16.3 |
| 84.1 | 15.0 |
| 91.1 | 13.3 |
| 94.6 | 12.5 |
| 100.2 | 11.2 |
| 112.1 | 8.3 |
| 117.7 | 7.0 |
| 123.2 | 5.7 |

Cuadro22. Concentración de Cr(VI) en función del tiempo de iluminación necesario para reducir dicha concentración en 1/2 ($t_{1/2}$). Con ZnO como Catalizador.

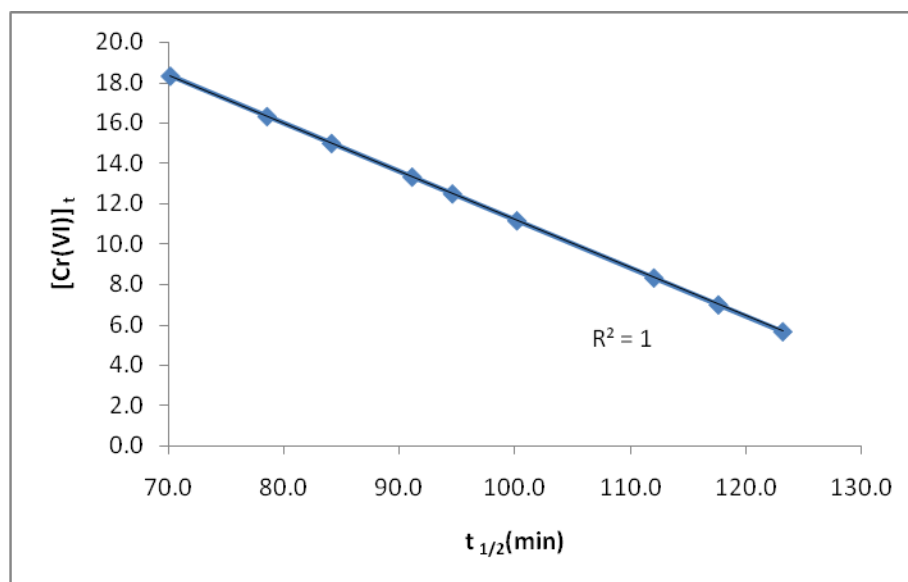
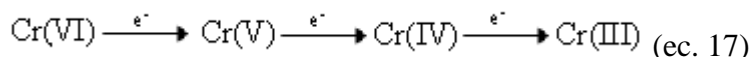


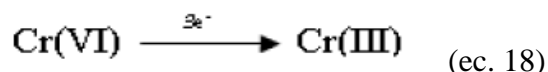
Figura 19. Representación gráfica de [Cr(VI)]_t

De acuerdo a la figura 19, la representación gráfica de $[\text{Cr(VI)}]$ frente a $t_{1/2}$ da como resultado una línea recta, lo que nos indica que $t_{1/2}$ es independiente de $[\text{Cr(VI)}]_0$ con lo se concluye que el orden de reacción para la reducción fotocatalítica de Cr(VI) es una reacción de primer orden ($n = 1$).

El método del semiperiodo es aplicable cuando la ecuación de velocidad posee la forma $r = k[\text{A}]^n$. Por lo que al aceptar los resultados obtenidos al aplicar este método, asumimos que la reacción de reducción de Cr(VI) posee la siguiente forma.



O



Partiendo de la ecuación 18, la ecuación cinética para este tipo de reacciones puede expresarse según la ecuación 19 para condiciones iniciales de reacción:

$$\ln \left(\frac{[\text{Cr(VI)}]}{[\text{Cr(VI)}]_0} \right) = -kt \quad (\text{ec. 19})$$

Lo cual nos lleva a la ecuación 20

$$\ln [\text{Cr(VI)}] = -kt + \ln [\text{Cr(VI)}]_0 \quad (\text{ec. 20})$$

La ecuación 20 nos indica que para una reacción de primer orden, la representación de $\ln [\text{Cr(VI)}]$ vs t debería darnos una línea recta con pendiente $-k$ y ordenada en el origen igual al logaritmo natural de la concentración inicial de Cr(VI).

La figura 20 es una representación del logaritmo natural de la concentración de Cr(VI) en solución en función del tiempo de iluminación. Esta gráfica muestra los resultados cinéticos obtenidos para una serie de soluciones de Cr(VI) a diferentes concentraciones, y su tendencia nos indica que la reacción de reducción de Cr(VI) se acopla a un modelo de primer orden.

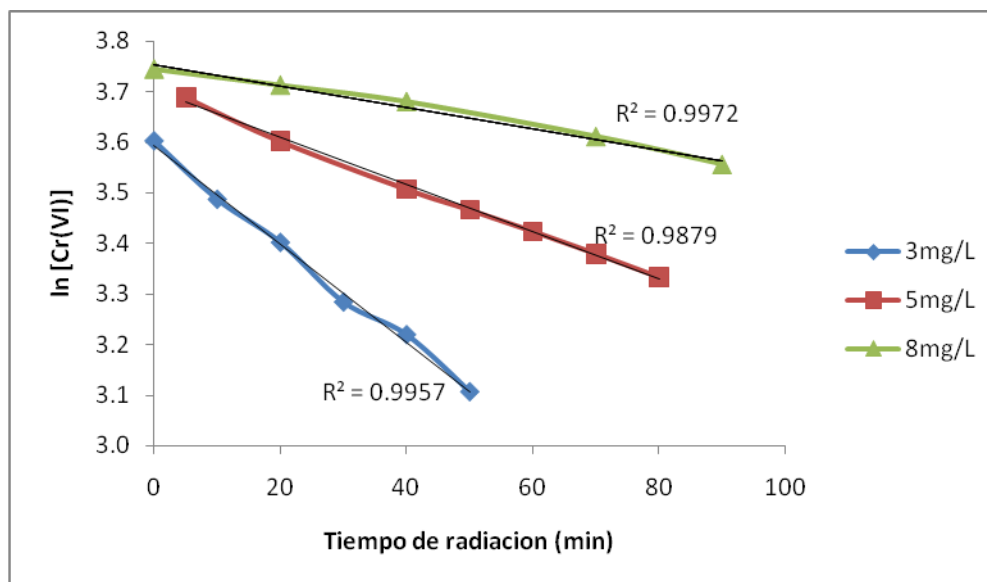


Figura 20. Representación gráfica del logaritmo natural de la concentración de Cr(VI) frente al tiempo de iluminación, para la reacción de reducción fotocatalítica de diversas soluciones de Cr(VI). pH 8 y ZnO como catalizador.

Orden de reacción utilizando TiO₂.

Para determinar el orden de reacción del sistema fotocatalítico usando TiO₂ como catalizador, seguimos los mismos procedimientos que para el sistema utilizando ZnO.

| Tiempo (min) | [Cr(VI)]*10 ⁻⁶ |
|--------------|---------------------------|
| 0 | 36.7 |
| 5 | 33.3 |
| 40 | 20.0 |
| 70 | 10.0 |
| 100 | 0.6 |

Cuadro 23. Concentración Variación de la concentración de Cromo (VI) en el sistema fotocatalítico respecto al tiempo, para una concentración de 3 mg/L, pH 8 utilizando ZnO como catalizador.

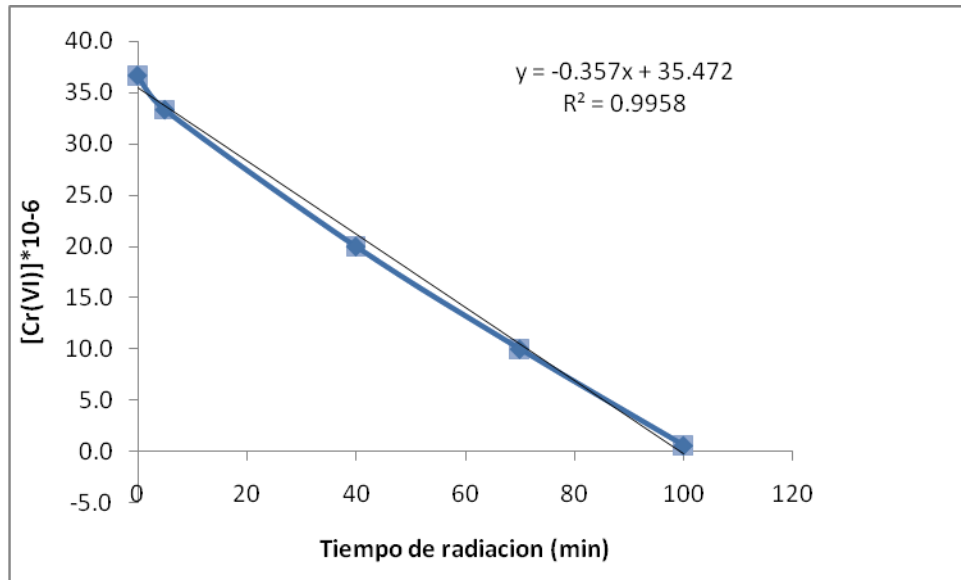


Figura 21. Representación gráfica de $[Cr(VI)]$ vs t .

Según las ecuaciones 15 y 16 se obtienen los siguientes datos:

| $T_{1/2}$ | $[Cr(VI)]_t$ |
|-----------|--------------|
| 45.5 | 18.3 |
| 50.4 | 16.7 |
| 69.8 | 10.0 |
| 84.4 | 5.0 |
| 98.2 | 0.3 |

Cuadro 24. Concentración de Cr(VI) en función del tiempo de iluminación necesario para reducir dicha concentración en 1/2 ($t_{1/2}$).

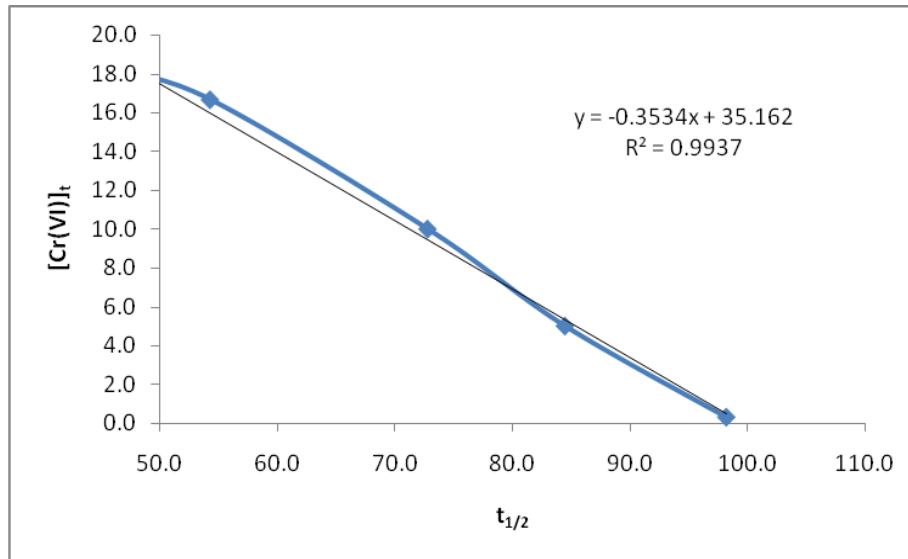


Figura 22. Representación gráfica de $[Cr(VI)]_t$ vs $t_{1/2}$

De acuerdo a la figura 22, la representación gráfica de $[Cr(VI)]$ frente a $t_{1/2}$ da como resultado una línea recta, lo que nos indica que $t_{1/2}$ es independiente de $[Cr(VI)]_0$, concluyendo para la reducción fotocatalítica de Cr(VI) la reacción es de primer orden ($n = 1$).

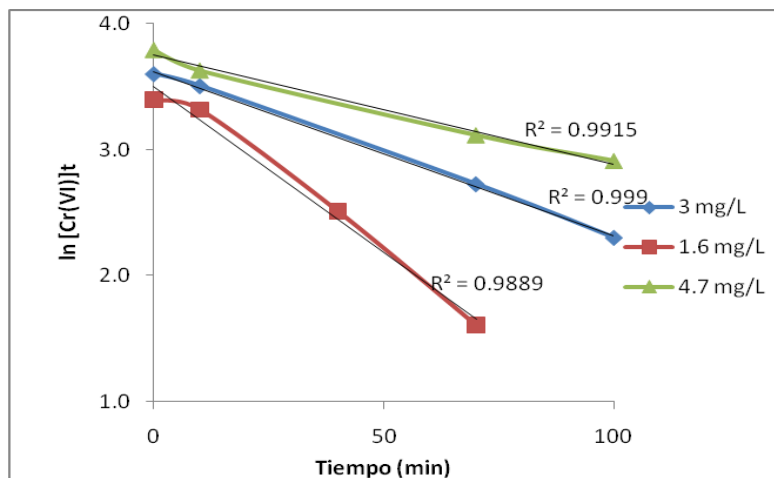


Figura 23. Representación gráfica de $\ln [Cr(VI)]$ vs t

La figura 23 es una representación del logaritmo natural de la concentración de Cr(VI) en solución en función del tiempo de iluminación. Esta gráfica muestra los resultados cinéticos obtenidos para una serie de soluciones de Cr(VI) a diferentes concentraciones, y su tendencia nos indica que la reacción de reducción de Cr(VI) se acopla a un modelo de primer orden.

Tiempo de vida media.

El tiempo de vida media (t) es el tiempo requerido para que la concentración de Cr(VI) de una solución conocida, alcance la mitad de su valor inicial una vez iniciada la etapa de iluminación dentro del reactor fotocatalítico.

Para una reacción de primer orden, existe una ecuación sencilla que relaciona t y k , la cual es obtenida a partir de la ecuación 19.

$$\ln ([Cr(VI)] / [Cr(VI)]_o) = - kt$$

Sustituyendo $[Cr(VI)] = \frac{1}{2} [Cr(VI)]_o$, y $t = t$, obtenemos

$$\ln (\frac{1}{2}) = - kt \text{ (ec. 21)}$$

Lo que nos lleva a la ecuación 22.

$$t = 0.693 / k \text{ (ec. 22)}$$

La ecuación 22 representa el tiempo de vida media para cualquier reacción de primer orden. .

Para el óxido de Zinc a una concentración de cromo de 3mg/L y un pH 8 tenemos

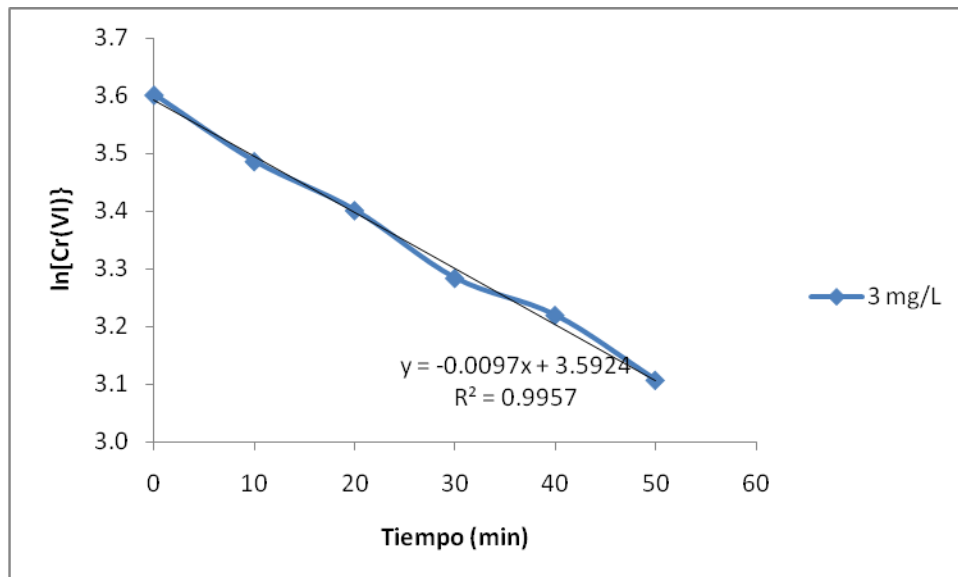


Figura 24. Representacion grafica de $\ln [Cr(VI)]$ con una concentracion inicial de 3mg/L.

$$\tau = 0.693/k$$

$$\tau = 0.693/0.0097$$

$$\tau = 71.44$$

Lo que nos indica que la reacción para llegar a la mitad de su concentración inicial el tiempo necesario es aproximado de 72 minutos.

Para el Dioxido de Titanio a una concentración de 3 mg/l y un pH 2 tenemos.

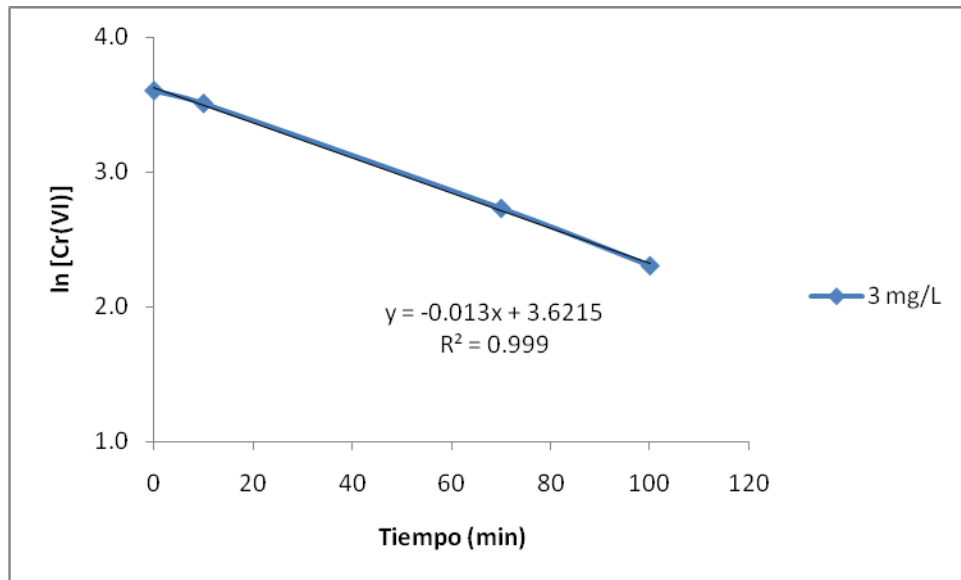


Figura 25. Representación gráfica de $\ln[\text{Cr(VI)}]$ para una concentración inicial de 3 mg/L

$$\tau = 0.693/k$$

$$\tau = 0.693/0.013$$

$$\tau = 53.30$$

Este resultado nos indica que el tiempo necesario para que la reacción alcance la mitad de su concentración inicial es de aproximadamente 53 minutos

Velocidad de la reacción.

De los resultados derivados en el proceso fotocatalítico utilizando ZnO como catalizador, podemos obtener la velocidad, aplicando la ecuación 21.

| Tiempo | [Cr(VI)]*10 ⁻⁶ |
|--------|---------------------------|
| 0 | 36.7 |
| 10 | 32.7 |
| 20 | 30.0 |
| 30 | 26.7 |
| 40 | 25.0 |
| 50 | 22.3 |
| 80 | 16.7 |
| 90 | 14.0 |
| 100 | 11.3 |

Cuadro 25. datos obtenidos en el laboratorio utilizando ZnO como catalizador y sol como fuente luz ultravioleta.

$$v_o = \frac{[\text{Cr(VI)}]_t - [\text{Cr(VI)}]_o}{t} \quad (\text{ec. 23})$$

$$v_o = \frac{[32.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}] - [36.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}]}{600 \text{ s}}$$

$$v_o = -6.7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

Utilizando TiO₂ como catalizador y aplicando el mismo procedimiento para encontrar la velocidad de reacción tenemos:

| Tiempo (min) | [Cr(VI)]*10 ⁻⁶ |
|--------------|---------------------------|
| 0 | 36.7 |
| 5 | 33.3 |
| 40 | 20.0 |
| 70 | 10.0 |
| 100 | 0.6 |

Cuadro 26. datos obtenidos en el laboratorio utilizando TiO₂ como catalizador y sol como fuente de luz ultravioleta natural.

$$v_o = \frac{[33.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}] - [36.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}]}{300 \text{ s}}$$

$$v_o = -0.11 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

el valor negativo indica la dirección de la reacción, por lo que la velocidad de la reacción de puede expresar de la siguiente manera:

$v_o = 6.7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ para el sistema que utiliza ZnO como catalizador.

$v_o = 0.11 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ para el sistema que utiliza TiO₂ como catalizador.

CONCLUSIONES

La fotocatalisis heterogénea solar es una técnica muy prometedora, ya que usa como base la utilización de luz ultravioleta natural, que convierte esta técnica en una de las más factibles, eficientes y de bajo costo comparado con otras técnicas que también usan métodos químicos y físicos y en algunos casos biológicos.

El análisis de los resultados de la reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente, indica la dependencia de factores que influyen directamente en la velocidad de la reacción.

Estos factores llamadas variables de control tales cantidad de catalizador, concentración de cromo hexavalente, pH y tipo de especies orgánicas de sacrificio, demostraron que juegan un papel importante en la cinética de reducción de Cr(VI) a Cr(III).

La utilización de ZnO y TiO₂, ayuda a determinar si el método solar es eficaz con diferentes catalizadores, ya que los seleccionados reaccionaron de forma muy diferente uno respecto a otro.

En la figura 26 se puede observar que el Cromo hexavalente se reduce más rápidamente en condiciones pH ácido utilizando Dioxido de titanio, en cambio si se utiliza Oxido de zinc la reducción es más lenta. Si se aumenta ligeramente el pH la reducción de cromo es favorecida utilizando ZnO. Esto se debe a que a éste pH la carga superficial del catalizador esta protonada y ésto aumenta la adsorción del contaminante.

En el cuadro 27 se muestra la comparación de los porcentajes de cromo hexavalente reducido utilizando las diferentes variables de control.

| %Cr(VI) reducido | pH 2 | pH 6 | EDTA | FENOL |
|------------------|-------|-------|------|-------|
| ZnO | 52.32 | 77.17 | 86 | 97 |
| TiO ₂ | 98.86 | 20.83 | 99 | 98 |

Cuadro 27. Comparación de los porcentajes de cromo hexavalente reducido utilizando las diferentes variables de control.

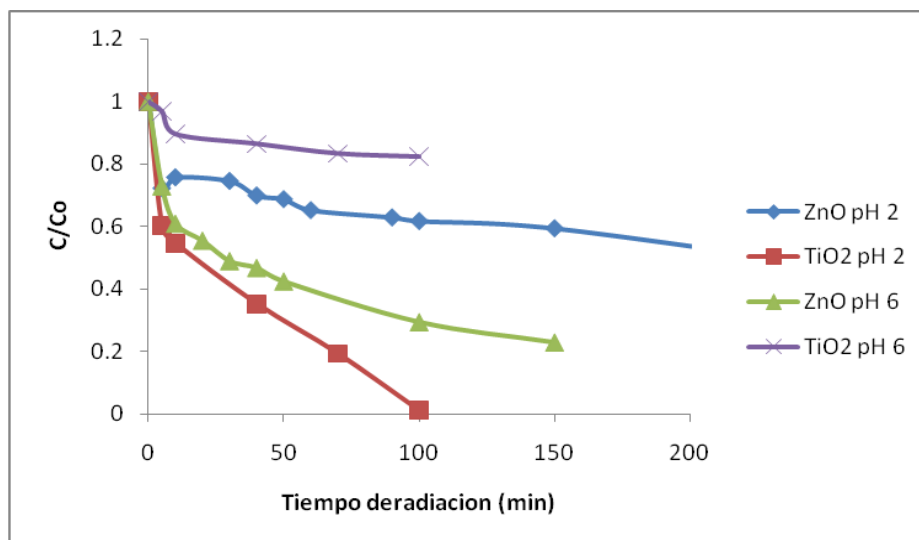


figura 26. Representación gráfica de la reducción fotocatalítica de Cr(VI), con una concentración inicial de 3 mg/L a pH 2 y pH 6 utilizando ZnO y TiO₂.

La utilización de especies donadoras de electrones, como lo son las especies de sacrificio, demuestra que el contaminante acompañado de compuestos orgánicos favorece positivamente el proceso de reducción. Esto depende de la naturaleza del compuesto y el medio en el que se encuentra.

Utilizando Fenol y ZnO a pH 8 el porcentaje de cromo (VI) reducido es de 97% en un tiempo de 150 minutos. Utilizando EDTA y TiO₂ a pH 2 el porcentaje de cromo (VI) reducido es de 99% en un tiempo de 40 minutos.

De manera general la optimización de las variables de control donde se encuentran los porcentajes más altos de cromo hexavalente reducido y los tiempos de reacción más cortos, utilizando luz ultravioleta natural y fotocatalizadores en suspensión, demuestran que la fotocatalisis heterogénea solar es una técnica que viene a revolucionar los métodos convencionales de descontaminación de agua.

RECOMENDACIONES

- Utilizar un reactor fotocatalítico solar para aumentar la eficiencia de la técnica ya que éste permitiría un mayor porcentaje de reducción del Cr(VI) en un tiempo menor de reacción .
- Utilizar fotocátalisis heterogénea solar con las variables de control optimizadas para la detoxificación de aguas contaminadas con otros metales.
- Desarrollar y aplicar una técnica con las características y ventajas que presenta la fotocátalisis heterogénea solar, considerando la cantidad de contaminación de las aguas dulces.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Marta Irene Litter , “ **Remoción de Contaminantes**” , unidad de actividad Química, centro Atómico Constituyentes, comisión Nacional de Energía atómica, Universidad Nacional General San Martín, Argentina.
- (2) <http://Metalestoxicoswww.tecnun.s/Asignatura/Ecologia/Hipertexto/09ProdQui/120MetTox.htm>
- (3) Jaime Hernández “**Degradación Fotocatalítico de Cromo Hexavalente en Solución Acuosa**”, Facultad De Ciencias Naturales y Matemática, Universidad de El Salvador.
- (4) Ficha de seguridad de Cromo. Esta ficha se encuentra inscrita en el centro de documentación de la corporación RITA-CHILE www.ritachile.cl
- (5) Tratamiento de Aguas residuales <http://vulcano.Laselle.edu.co/~docencia/IngAmbiental/AGUARES.htm>
- (6) Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez; “**Plataforma Solar de Almería**”, Revista Ing. Química 286, Enero 1993.
- (7) Ana Maria Peiro Muños “**Nuevas Aportaciones al Desrrollo de Metodología en Química Verde**”, Unidad de Química Física, Universidad Autónoma de Barcelona.
- (8) Juan Rodríguez, Roberto J. Candal, José Solís, Walter Estrada, Miguel Blesa “**El Fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones**” Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina; Escuela de Postgrado, Universidad Nacional de General San Martín.
- (9) Dr. Jorge Villaseñor “**Reducción de Cromo Por Catálisis Foto asistida**”, Instituto de Química de Recursos Naturales, Universidad de Talca, Chile.
- (10) Pilar Fernández Ibáñez “**Propiedades Coloidales de Partículas de TiO₂: Aplicación al Tratamiento Fotocatalítico Solar de Agua**” Tesis Doctoral

- (11) Plataforma solar de Almería, España Pilar Fernández Ibáñez **“Desinfección con reactores solares. Experiencia operativa”** Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnología Plataforma solar de Almería, España.
- (12) Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick Bandala, Silvia Gelover y Teresa Leal. **“Purificación de Aguas por Fotocatalisis Heterogenea: Estado del Arte”** Plataforma de Almería, España.
- (13) R. Cela, **“Avances en Quimiometría práctica”** Publicaciones Universidad de Santiago de Compostela, 1994.
- (14) Eurachen Guide, **“A laboratory guide to method validation and related topics”**, Europe Analytical Chemistry.
- (15) Miller J.; Miller J.; **“Estadística y Quimiometría para Química Analítica”**, Cuarta Edición 2002.
- (16) Dr. Gustavo Delgado, curso: **“Validación de Métodos Analíticos”**, CONACYT, San Salvador.
- (17) C. Alvares- Coque, G. Ramis Ramos, **“Quimiometria Síntesis”** s.a.
- (18) Gordon C.C. Yang & Sheng-Wei Chan **“Photocatalytic reduction of chromium(VI) in aqueous solution using dye-sensitized nanoscale ZnO under visible Light irradiation”** Nanoparticles and Occupational Health, 9 May 2008.

**PROCEDIMIENTO TÉCNICO PARA EL ANÁLISIS DE
CROMO HEXAVALENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA**

1. Propósito.
Establecer el procedimiento para la cuantificación de Cromo hexavalente en muestras de aguas superficiales, residuales domesticas e industriales.

2. Alcance.

Este método permite la cuantificación del contenido de cromo hexavalente en solución acuosa. Su intervalo de trabajo óptimo es de 0.12 a 6.0 ppm. Muestras con concentraciones mayores a 6.0 ppm deberán diluirse apropiadamente antes de realizar la prueba.

3. Principio del Método.

El cromo hexavalente en solución reacciona con difenilcarbazida bajo condiciones fuertemente ácidas, formando un complejo de color rojo-violeta cuya composición es desconocida.

La intensidad del complejo coloreado se mide con un espectrofotómetro a una longitud de onda (λ) de 540 nm y se evalúa de acuerdo a la ley de Beer.

4. Materiales y Equipo.

4.1. Equipo

4.1.1 Balanza analítica.

4.1.2 pH-Metro

4.1.3 Espectrofotómetro UV-VIS

4.2 Materiales.

4.2.1 Balones volumétricos de 200.0, 100.0 y 25.0 ml

4.2.2 Beakers de 50 y 100 ml

4.2.3 Pipetas de 1.0, 2.0, 4.0, y 10.0 ml

5. Reactivos.

5.1 Reactivos.

5.1.1 Acetona Grado HPLC

5.1.2 Ácido Sulfúrico 2N

Tomar aproximadamente 10.6 ml de H₂SO₄ concentrado y diluir en agua destilada/deionizada, dejar enfriar y llevar a un volumen de 100 ml con el mismo solvente.

5.1.3 Solución de Difenilcarbazida.

Pesar 0.200 g de 2,4-difenilcarbazida y transferir a un balón volumétrico de 100.0 ml. Adicionar Acetona grado HPLC y agitar hasta disolver. Llevar a volumen con el mismo solvente. Proteger de la luz y el calor.

5.2 Estándares.

5.2.1 Solución Stock de Cromo Hexavalente 1000 ppm.

Pesar exactamente 0.2829 g de una sal de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) grado analítico, disolver y diluir a 100.0 ml con agua destilada/deionizada. Guardar en frascos color ambar.

5.2.2 Solución estándar de Cromo Hexavalente 100.0 ppm.

Transferir una alícuota de 10.0 ml de la solución Stock de cromo hexavalente de 1000 ppm a un balón volumétrico de 100.0 ml. Diluir a volumen con agua destilada/deionizada.

5.2.3 Soluciones estándar de trabajo de cromo hexavalente (curva de calibración).

La curva de calibración se construye con 6 estándares de cromo hexavalente de 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 ppm respectivamente.

*******FIN DE PROCEDIMIENTO*******

CUADROS DE CONCENTRACIONES DE CROMO HEXAVALENTE

| Tiempo min. | C/Co |
|-------------|-------|
| 0 | 1 |
| 5 | 0.723 |
| 10 | 0.758 |
| 30 | 0.746 |
| 40 | 0.699 |
| 50 | 0.688 |
| 60 | 0.653 |
| 90 | 0.629 |
| 100 | 0.618 |
| 150 | 0.594 |
| 250 | 0.478 |

Cuadro I: concentraciones de Cromo para pH 2 utilizando ZnO, con una concentración inicial de cromo(VI) de 3 mg/L

| Tiempo min | C/Co |
|------------|-------|
| 0 | 0.00 |
| 5 | 2.06 |
| 10 | 4.12 |
| 40 | 16.46 |
| 70 | 28.81 |
| 100 | 41.15 |

Cuadro II. Concentraciones de Cromo para pH 2 utilizando TiO₂, con una concentración inicial de 3 mg/L de Cr(VI)

| Tiempo min. | C/Co |
|-------------|-------|
| 0 | 1 |
| 5 | 0.581 |
| 10 | 0.459 |
| 30 | 0.357 |
| 50 | 0.296 |
| 70 | 0.234 |
| 90 | 0.194 |
| 120 | 0.061 |
| 150 | 0.010 |

Cuadro III. Concentraciones de Cromo utilizando ZnO, pH 8 con una concentración inicial de 3 mg/L

| Tiempo min | C/C _o |
|------------|------------------|
| 0 | 1.00 |
| 5 | 0.72 |
| 10 | 0.62 |
| 40 | 0.37 |
| 100 | 0.11 |
| 160 | 0.03 |

Cuadro IV. Concentraciones de Cromo Utilizando Fenol como especie de sacrificio y ZnO como catalizador.

| Tiempo min | C/C _o |
|------------|------------------|
| 0 | 1.00 |
| 5 | 0.37 |
| 10 | 0.26 |
| 40 | 0.01 |

Cuadro V. Concentraciones de Cromo utilizando EDTA como especie de sacrificio y TiO₂ como catalizador.