



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA



**“ESTUDIO SOBRE LA OBTENCIÓN DE ÓXIDOS DE
MANGANESO Y DIÓXIDO DE TITANIO EN
ESTRUCTURAS ORIENTADAS AL TRATAMIENTO
DE AGUA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA
EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA

I.Q. MARÍA GUADALUPE ALMANZA MARTÍNEZ



Abril 2010

RESUMEN

La contaminación de aguas tanto superficiales como subterráneas es una problemática a la que el hombre se ha enfrentado por generaciones y se ha acentuado a un ritmo acelerado en los últimos años. En el presente trabajo se plantea emplear materiales de adsorción, proponiendo al dióxido de manganeso, para el tratamiento de agua contaminada con iones de plomo y al dióxido de titanio para la descomposición por fotocatalisis de moléculas orgánicas, usando como material de prueba al colorante naranja de metilo. Dada la condición de disponibilidad de estos dos materiales predominantemente en forma de polvos, se plantean alternativas de soporte tanto en superficies planas como en estructuras del tipo ópalos inversos. Para ello, se realizó la experimentación en busca de proveer la conformación a los óxidos en estos dos tipos de estructuras. Se utilizó la técnica de depósito en Baño Químico para obtener el depósito de dióxido de manganeso sobre sustratos de vidrio y en estructuras tipo ópalos y ópalos inversos de estaño. Los depósitos se caracterizaron mediante difracción de rayos X y SEM. Además, diversos óxidos de manganeso comerciales se analizaron y realizaron las determinaciones de la adsorción de iones de plomo mediante ICP. Se observó predominantemente la contribución a la adsorción por la componente amorfa de los óxidos de manganeso. Las estructuras de ópalos inversos resultaron más promisorias para óxidos de manganeso y su aplicación en la adsorción de iones metálicos presentes en agua.

ABSTRACT

The pollution of both surface water and groundwater is an issue to which man has faced for generations and has increased at an accelerated rate in recent years. In the present study the use of adsorption materials is proposed, suggesting manganese dioxide, to treat water contaminated with lead ions titanium dioxide for decomposition of organic molecules by photocatalysis using as target material the methyl orange dye. Given the condition of availability of these two materials, predominantly in the form of powders, support alternatives are suggested both on flat surfaces and in structures such as opals and inverse opals. To do this, experimentation was conducted searching for the conformation to provide oxides in these two types of structures. The chemical bath deposition technique was used in order to obtain the manganese oxide on glass substrates and as type opals and inverse opals tin structures. The deposits were characterized by X-ray diffraction and SEM. In addition, various commercial manganese oxides were analyzed and the determinations of the adsorption of lead ions by ICP. It was observed a predominant contribution to adsorption by the amorphous component and a favorable tendency for MnO₂ compared to other manganese oxides. Inverse opal structures were more promising for manganese oxides and its application in adsorption of metal ions present in water.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección
del**

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Agradecimientos

Agradezco a Dios por concederme cumplir una meta más en mi vida.

A CIDETEQ por recibirme y permitirme realizar mis estudios de maestría en esta institución.

A CONACYT por la beca otorgada durante estos dos años.

A mi asesor José de Jesús Pérez Bueno, por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo; por compartirme sus conocimientos y por la confianza brindada.

A los sinodales por tomarse el tiempo de revisar este documento y sus valiosos comentarios.

A la M.C Araceli Mauricio Sánchez, Q.F.B. Ma. Guadalupe Olvera Torres, Q.A Guillermo Carranza, M.C Federico Manríquez y M.C. Juan Manuel Alvarado por la realización de algunos de los análisis presentados en esta tesis.

A Chilo y Marce mis compañeras de casa y de maestría, por tardes de pláticas. Gracias a Chilo por escucharme, aconsejarme, por la gran paciencia que tienes conmigo y por saber que decirme cuando lo necesitaba.

A mis amigos Miriam, Ricardo, Tania, Fer, Arely y Deyli, por sus consejos, paciencia y apoyo. Gracias por este tiempo donde me han brindado gratas experiencias. También les agradezco la paciencia que han tenido conmigo.

A Lucy García, por las enseñanzas recibidas tanto en el aspecto académico como en lo personal, muchas gracias por todos sus consejos y por permitirme ser su AMIGA.

A mis compañeros de laboratorio, Lupita Barreiro, Domingo y Chilo.

A mis maestros.

Dedicatoria

Dedico este trabajo con mucho cariño a mis padres, Rosa y Samuel, que siempre me han dado todo su apoyo, confianza y cariño, en especial a mi madre que siempre ha estado junto a mí para ayudarme a salir adelante siempre que lo necesité.

A mis tías que también siempre han estado al pendiente de mi y de mi mamá.

A mis amigos.

Introducción

El agua no sólo es parte esencial de nuestra propia naturaleza física y la de los demás seres vivos, sino que también contribuye al bienestar general en todas las actividades humanas. El agua se utiliza mayormente como elemento indispensable en la dieta de todo ser vivo y ésta es uno de los pocos elementos sin los cuales no podría mantenerse la vida.

El agua que procede de fuentes superficiales (ríos y lagos), es objeto día a día de una severa contaminación, producto de las actividades del hombre. Éste agrega al agua sustancias ajenas a su composición, modificando la calidad de ésta y con ello su utilidad afectación a los ecosistemas.

Esta contaminación se ha incrementado debido al sostenido aumento de la población en las últimas décadas y al incremento en cantidad y en toxicidad de los agentes contaminantes que el propio hombre vierte en ella.

Con el desarrollo de este proyecto se busca contribuir en dar solución a la contaminación de algunos compuestos orgánicos e inorgánicos, mediante el uso de TiO_2 Y MnO_2 .

En el primer capítulo II se habla sobre el plomo y los métodos de tratamiento que se emplean cuando se trata de una contaminación por plomo entre ellos el dióxido de manganeso y algunos estudios que se han hecho utilizándolo como agente adsorbente. También se aborda la metodología empleada para probar la adsorción del dióxido de manganeso, sus resultados y la discusión de estos. El capítulo III, trata sobre el dióxido de titanio y la metodología empleada para realizar algunos experimentos con este material. Además los resultados obtenidos.

Finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas a futuro que se derivan de la investigación y potencial de ello, como aporte al objetivo de tratar el problema creciente de contaminación de agua.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Índice	I
Capítulo I. Introducción General	
Antecedentes	2
Principales contaminantes del agua	3
Plomo	5
Técnicas tradicionales de tratamiento de aguas con plomo	5
A) Coagulación – Filtración	5
B) Ablandamiento con cal	6
C) Intercambio Iónico	6
D) Precipitación Química	6
E) Procesos de membrana	6
F) Adsorción	7
Justificación	8
Objetivo General	9
Objetivos Específicos	9
Resultados e Impacto Esperado	10
Hipótesis	11
Capítulo II. Manganeso	
Manganeso	13
Capítulo III. Dióxido de Titanio	
Procesos de Oxidación Avanzada	17
Fotocatálisis Heterogénea	18
Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis	
a) Longitud de onda e intensidad de la luz	22

b) Características del catalizador	22
c) Efecto del oxígeno	24
d) Temperatura	24
e) pH	24
Desarrollo Experimental y Resultados	26
Capítulo IV. Procedimiento Experimental	
Síntesis de la Película de Dióxido de Manganeso	31
Adsorción de iones	31
Capítulo V. Resultados y Discusión de resultados	
Depósitos por baño químico en los sustratos	34
Adsorción en las películas depositadas sobre los portaobjetos	37
Adsorción en las películas de dióxido de manganeso depositadas sobre perlas de vidrio y sílice gel.	39
Adsorción en óxidos comerciales	42
Conclusiones	44
Perspectivas	45
Bibliografía	47
Anexos	
Difracción de rayos X	52
Microscopía electrónica de Barrido	54
Espectroscopía por plasma de acoplamiento inducido (ICP)	56

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolítico bajo iluminación	20
2. Procesos de fotocatalisis que ocurre en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética	21
3a. Estructura cristalina anatasa.	23
3b. Estructura cristalina rutilo.	23
4. Pastilla con Bentonita.	27
5. Esquema del proceso de electroforesis, a) Cátodo y b) Ánodo.	28
6a. Depósitos sobre portaobjetos y perlas de vidrio.	31
6b. Depósitos sobre portaobjetos y perlas de vidrio.	31
7. Depósito de una reacción heterogénea	34
8. Depósito de una reacción homogénea	34
9. Imagen SEM del depósito de dióxido de manganeso sobre el vidrio 2000 X.	35
10. Imagen tomada con el microscopio confocal LEXT 3D del depósito de dióxido de manganeso sobre vidrio	35
11. Difractograma del depósito de Dióxido de Manganeso. En este se pueden identificar las especies: Birnesita, γ – MnO ₂ , Pirolusita, Akhestinka.	35
12a. Imagen del depósito A	37
12b. Imagen del depósito B	37
12c. Imagen del depósito C	37
12d. Imagen del depósito D	38
13. Adsorción de plomo sobre el depósito en portaobjetos.	38
14. Adsorción de Plomo en el depósito de óxido de Manganeso sobre perlas de vidrio a diversas temperaturas.	40
15a. Sílica gel antes del baño químico	40
15b, Sílice gel después del baño químico	39
16. Imagen SEM a 50X de una esfera de sílice gel antes de hacerle el depósito.	41
17. Imagen SEM a 80X del depósito de óxido de Manganeso sobre sílice	41

gel.

18. Adsorción del plomo sobre los óxidos comerciales	40
19. Dispersión de Rayos X, de lado izquierdo se tiene el haz incidente y del lado derecho el haz difractado.	52
20a. Patrones de difracción Material monocristalino	53
20b. Patrones de difracción Material policristalino	53
20c. Patrones de difracción Material amorfo	53
21. Diagrama de un Microscopio Electrónico de Barrido.	54
22. Equipo de ICP	56

ÍNDICE DE TABLAS

1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada	17
2. Potenciales redox de agentes oxidantes referidos al electrodo normal de hidrógeno.	18
Tabla 3. Características del depósito.	36
Tabla 4. Remoción de Pb sobre las perlas.	38

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

El agua es fundamental para todas las formas de vida, lo que la convierte en uno de los recursos esenciales de la naturaleza. Se calcula que en la tierra aproximadamente hay 385, 000, 000 km³ de agua, de los cuales el 97.3% es salada, el 2.08% se encuentra congelada en los polos y sólo una pequeña parte esta efectivamente disponible para nuestras necesidades. Es por ello que cuanto mayor es la población proporcionalmente mayor es la necesidad de agua, lo que propicia escasez y desabasto (Jiménez, 2001).

Debido a la creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas tanto superficiales como subterráneas, incluyendo los impactos causados en los recursos hídricos por las industrias, se ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, implementando los procesos de oxidación avanzada (POA) (Domènech y Peralta, 2001 y 2003) como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa para el tratamiento de los efluentes líquidos. Además de los tradicionales métodos de adsorción.

En el caso de México, el 67% del territorio mexicano es árido o semiárido y solamente el 33% es húmedo o sub-húmedo. La precipitación media anual es de 777 mm, de los cuales cerca del 27% se transforma en un escurrimiento, 13,000 m³/s, del cual hay una parte no recuperable de aproximadamente 3,488 m³/s (Garduño, 1922). Al igual que en el resto del mundo, la distribución es muy irregular y se concentra principalmente en el sur del país en las cuencas de los ríos Grijalva – Usumacinta, Papaloapan, Pánuco y Balsas durante unos pocos meses. En el Norte y el Altiplano central – regiones que representan más de la mitad del territorio nacional – se registra casi el 20% del escurrimiento medio anual, lugar donde se encuentran las dos terceras partes de la población, la mayor parte de la industria y las zonas agrícolas. Así cuando el balance global del país es positivo, los balances regionales en casi la mitad del territorio muestran un déficit considerable. Tal es el caso de las regiones de Baja California, Bravo, Lerma y el valle de México.

El agua – a diferencia del aire – tiene una composición precisa (H₂O) y, por lo tanto, es más fácil identificar los compuestos ajenos a ella. En general, se considera como “contaminante” al exceso de materia o energía (calor) que provoque daño a los humanos, animales, plantas y bienes, o bien, que perturba negativamente las actividades que normalmente se desarrollan cerca o dentro del agua. De esta forma, no existe una división precisa entre las aguas contaminadas y las no contaminadas; este calificativo se atribuye en función al uso, las exigencias higiénicas y del grado de avance de la ciencia y tecnología para determinar los efectos y medir los contaminantes. A pesar de la dificultad para definir la contaminación, es claro que ésta provoca el abatimiento o muerte de la flora y fauna, impide el uso del agua en industrias o ciudades, deteriora el paisaje y el medio ambiente (Jiménez, 2001). La contaminación puede impedir que el agua sea apta para el consumo y los innumerables usos que esta tiene. Además, la contaminación por factores químicos o biológicos ha causado históricamente, y causa en la actualidad, trastornos al ser humano y el medio ambiente.

Principales contaminantes del agua

Los contaminantes del agua pueden ser de diversos tipos, dentro de los cuales se encuentran (Tchobanoglus):

- Aguas residuales y otros residuos que demandan oxígeno (en su mayor parte materia orgánica, cuya descomposición produce la desoxigenación del agua).
- Agentes infecciosos.
- Nutrientes vegetales que pueden estimular el crecimiento de las plantas acuáticas. Éstas, a su vez, interfieren con los usos a los que se destina el agua y, al descomponerse, agotan el oxígeno disuelto y producen olores desagradables.

- Productos químicos, incluyendo: los pesticidas, diversos productos industriales, las sustancias tensoactivas contenidas en los detergentes, y los productos de la descomposición de otros compuestos orgánicos, etc.
- Petróleo, especialmente el procedente de los derrames accidentales.
- Minerales inorgánicos y compuestos químicos presentes naturalmente.
- Sedimentos formados por partículas del suelo y minerales arrastrados por las lluvias y escurrimientos desde las tierras de cultivo, los suelos sin protección, las explotaciones mineras, las carreteras y las descargas urbanas.
- Sustancias radiactivas procedentes de los residuos producidos por la minería y el refinado del uranio y el torio, las centrales nucleares y el uso industrial, médico y científico de materiales radiactivos.
- El calor también puede ser considerado un contaminante cuando el vertido del agua empleada para la refrigeración de las fábricas y las centrales energéticas hace subir la temperatura del agua en el entorno.

Dentro de los contaminantes químicos podemos encontrar a los metales. Algunos metales son necesarios para los seres vivos, pero pueden llegar a ser tóxicos si rebasan ciertas concentraciones, a éstos últimos se les llama con frecuencia “metales pesados”.

La concentración de metales en agua residual doméstica es generalmente baja y proviene de compuestos específicos, mientras que es alta en algunas descargas industriales (Jiménez, 2001). La norma oficial mexicana NOM-002-ECOL-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. También, la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas y bienes nacionales. Uno de estos metales nocivos para la salud es el plomo.

Plomo

En la naturaleza el plomo es ubicado como un elemento no esencial. Su concentración en el ambiente no es muy alta; ocupa el lugar 36 de los elementos presentes en la corteza terrestre. En los últimos años grandes cantidades de plomo han sido extraídas, concentradas, usadas por el hombre y reincorporadas a la naturaleza (Cotton – Wilkinson, 1997).

Alrededor del 40% del plomo es usado para la producción de baterías, un 10% para la producción de tetraetileno y tetrametileno, un 20% en la producción de pigmentos, municiones, soldaduras, tuberías, recubiertas de cable, cojinetes, etc. Otras fuentes de contaminación son la minería, fundición de residuos, gasolina y pintura (Conner y US-EPA, 1990).

El plomo se considera como un veneno fuerte y acumulativo. En el cuerpo se acumula en la sangre y huesos. Además, puede afectar los riñones, hígado, sistema nervioso y otros órganos. La exposición excesiva al plomo puede causar, entre otros: anemia, desórdenes reproductivos, y deterioros neurológicos (US-EPA, 1990).

Técnicas tradicionales de tratamiento de aguas con plomo

Existen tecnologías convencionales empleadas en el tratamiento de aguas contaminadas con iones de plomo, entre las más conocidas se encuentran coagulación, filtración, precipitación química, intercambio iónico, ablandamiento con cal y adsorción entre otras (Conner y Gottschalk ,1990 y 2000).

A) Coagulación – Filtración

La coagulación – filtración es un proceso de tratamiento por el cual las propiedades físicas o químicas de la materia coloidal o suspendida son alteradas para que la aglomeración haga más fácil que las partículas resultantes se separen

por gravedad o sean removidas por filtración. Para remover el plomo se puede emplear aluminio o sulfato férrico, con eficiencias altas. El proceso se puede efectuar en un intervalo de pH de 6 a 10.

B) Ablandamiento con cal

El ablandamiento con cal es un método que consiste en adicionar cal (Ca(OH)_2) para remover la dureza del agua. El plomo inorgánico precipita a pH de 8 a 9.5 en presencia de carbonatos. Ofrece ventajas de remoción sobre la coagulación en el intervalo de pH de 6 a 10, por encima de este intervalo la eficiencia disminuye.

C) Intercambio Iónico

El intercambio iónico es un proceso físico – químico por el cual un ión en la fase sólida es intercambiado por un ión en el flujo de agua. Este sólido es típicamente una resina sintética que se escoge para adsorber preferentemente un contaminante en particular. Las resinas catiónicas de ácidos fuertes tienen sitios altamente reactivos como, por ejemplo, el grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), el cual fácilmente remueve todos los cationes. Se removerán en orden de prioridad: metales pesados (plomo, cadmio, mercurio, etc.); posteriormente sales de calcio y magnesio, responsables de la dureza del agua.

D) Precipitación Química

Es mediante la adición de reactivos que los contaminantes solubles se transformen en formas insolubles o de una menor solubilidad. El plomo precipita con hidróxidos a partir de pH de 4.0 a 6.5, dependiendo de la concentración en que se encuentra en la solución.

E) Procesos de membrana

Las membranas son una barrera selectiva, permitiendo que algunos constituyentes pasen mientras bloquea el paso de otros. El movimiento de componentes a través de la membrana requiere un paso forzado. La nanofiltración y la osmosis inversa remueven componentes a través de difusión química. Los

rangos de presión son 50 – 150 psi, y 100 – 150 psi, respectivamente. La nanofiltración remueve iones divalentes de una manera muy efectiva, pero no sales monovalentes.

F) Adsorción

Es el proceso físico y/o químico en el cual la sustancia se acumula en la interface sólido – líquido. El factor más importante durante la adsorción es la superficie disponible. Se distingue el adsorbato (sustancia que debe ser eliminada) y el adsorbente (fase sólida en la cual ocurre la acumulación).

Los procesos de adsorción ocurren en tres etapas:

- Transferencia de las moléculas del adsorbato a través de la película que circunda al adsorbente.
- Difusión a través de los poros.
- Captura de las moléculas del adsorbato en la superficie activa del adsorbente por medio de enlaces.

El mecanismo más importante para la adsorción de especies iónicas en la superficie es la atracción electrostática, la cual depende básicamente del pH y la fuerza iónica. La adsorción de electrolitos se usa para el control de metales pesados, fluoruros y otros minerales (Jiménez, 2001).

En los métodos de adsorción los iones metálicos pueden ser extraídos y separados por adsorción en la fase líquida sobre un soporte sólido (Ishikawa, 2004). El material que se propone para realizar la adsorción de iones de plomo es el dióxido de manganeso en forma de un depósito sobre un sustrato de vidrio.

JUSTIFICACIÓN

Durante mucho tiempo, hemos utilizado los recursos atmosféricos, terrestres e hídricos como depósitos para eliminar los desechos que generamos. Estas prácticas dejan la mayor parte de los desechos sin tratamiento adecuado generando contaminación, lo que a su vez afecta a las precipitaciones, las aguas superficiales y subterráneas y a la degradación de los ecosistemas.

La contaminación proveniente de aguas residuales agrícolas, industriales y domésticas está provocando que los recursos hídricos, tanto superficiales como subterráneos, sean cada vez más escasos y de peor calidad.

Por tal motivo se han buscado nuevos materiales que nos sean útiles para dar tratamiento a las aguas contaminadas con iones metálicos, como es el caso de los óxidos de manganeso proporcionándole un soporte para su uso igual que en el caso del dióxido de titanio.

Con el desarrollo de este proyecto se busca dar solución a la contaminación de algunos compuestos orgánicos e inorgánicos, mediante el uso de TiO_2 y MnO_2 . Algunas soluciones a las problemáticas de hoy en día que han demostrado viabilidad poseen tres características importantes: sencillas, económicas y pueden funcionar por mucho tiempo, una vez establecidas, con muy poca energía para su operación y mantenimiento. Estos son aspectos deseados en los materiales y estructuras que se abordaron en la investigación y que potencialmente pueden llegar a alcanzarse de acuerdo con los resultados obtenidos.

En el desarrollo de este proyecto de tesis sé trabajo con dos materiales que presentan las características antes mencionadas como lo son el dióxido de titanio y los óxidos de manganeso, para tratar agua contaminada con compuestos orgánicos y metales, respectivamente.

En el trabajo cada uno de estos materiales se trató por separado. Se trabajó con un agua sintética de naranja de metilo para las pruebas de degradación con el dióxido de titanio, este reactivo se selecciono porque se puede monitorear de manera rápida la decoloración del agua, una vez que se haya efectuado la fotocatalisis. En el caso de los óxidos de manganeso, el agua sintética contenía iones de plomo para evaluar la adsorción de este material.

Se selecciono el plomo debido a que este y sus componentes son acumulativamente tóxicos (Conner, 1990). En cada una de las secciones se siguió la metodología adecuada dependiendo del contaminante a tratar. Al trabajarse con dos contaminantes diferentes y dos materiales para tratar a cada uno de ellos, se hace la pregunta cuál es el punto donde se relacionan estos dos trabajos para una tesis. El punto donde ocurre esto es en la estructura que se propone para soportar estos materiales: Ópalos inversos.

En una primera etapa de la investigación, se trato de obtener esta estrucutra solamente conformada por uno u otro de los óxidos, pero dadas las características de estos, las estrucutras obtenidas con frágiles y con poca estabilidad mecánica. Esto último, no es una propiedad que se desea dar a dichos materiales.

Por este motivo, se decidió soportar los materiales sobre una estructura, ópalo inverso de estaño, sobre la cual, mediante la técnica de baño químico se hizo un depósito de dióxido de manganeso y para obtener un depósito de titanio se empleó la técnica de electroforesis.

En el caso del dióxido de titanio, la ventaja que presenta esta estructura es que le proporciona un soporte al dióxido de titanio, además de que en esta estructura puede recibir una mayor radiación UV, generando más radicales OH para descomponer el compuesto orgánico, en este caso el naranja de metilo.

En el caso de los óxidos de manganeso, se le pudo proporcionar un soporte a este material que le prporciona estabilidad mecánica.

Se enfatiza, que la propuesta de perspectiva del trabajo, va en el sentido de estructuras de ópalos inversos de ambos materiales por separado, dispuestos en el diseño del arreglo experimental, de acuerdo a los requerimientos particulares de cada sistema. Por ejemplo el dióxido de titanio requiere la iluminación con UV, por lo que deberá ser colocado frente a la fuente de iluminación. Por otro lado, el óxido de manganeso puede ubicarse en posiciones alejadas de la fuente de iluminación, ya que su proceso no la necesita.

HIPÓTESIS

Se pueden obtener estructuras de óxidos de manganeso con estabilidad mecánica e incremento del área expuesta, de tal manera se puede ajustar a un flujo requerido que pueden ser utilizados con una potencial aplicación para el tratamiento de aguas contaminadas con metales.

Se pueden identificar en óxidos de manganeso diferencias en la adsorción de iones metálicos presentes en agua, asociadas al estado de oxidación del manganeso.

Se puede dar soporte al TiO_2 para obtener una estructura con estabilidad mecánica para ser utilizada en tratamiento fotocatalítico de aguas contaminadas.

Una combinación de óxido de manganeso y TiO_2 , ambos en un soporte apropiado, permitiría tratar en forma simultánea agua con metales y componentes orgánicos.

1.5 OBJETIVO GENERAL

Obtención de óxidos de manganeso y dióxido de titanio en estructuras y conformaciones que permitan su optimización en tratamientos de aguas.

1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

*Obtención de estructuras tipo ópalos inversos para dióxido de manganeso y dióxido de titanio.

*Obtención de óxidos de manganeso y dióxido de titanio en forma de polvos y recubrimientos.

*Obtención de alternativas de soporte para los óxidos de manganeso y dióxido de titanio.

*Evaluación de la adsorción por parte de óxidos de manganeso, sintetizados y comerciales.

1.7 RESULTADOS E IMPACTOS ESPERADOS

Se busca mejorar los procesos actuales de tratamiento de agua a través del uso de óxidos con propiedades prometedoras de adsorción y destrucción de contaminantes. En una apropiada conformación de los materiales propuestos puede representar grandes ventajas en los procesos de tratamiento actuales.

CAPÍTULO II

ÓXIDOS DE MANGANESO

En el presente capítulo se habla sobre el plomo y los métodos de tratamiento que se emplean para removerlo del agua. Entre ellos el uso de óxidos metálicos como el dióxido de manganeso como agente absorbente. También se aborda la metodología empleada para aprobar la adsorción de plomo sobre este material, sus resultados y la discusión de estos.

Dentro de los contaminantes químicos podemos encontrar a los metales, algunos metales son necesarios para los seres vivos, pero pueden llegar a ser tóxicos si rebasan ciertas concentraciones, a estos últimos se les llama con frecuencia "metales pesados".

La concentración de metales en agua residual doméstica es generalmente baja y proviene de compuestos específicos, mientras que es alta en algunas descargas industriales (Jiménez,2001). La US-EPA determinó como el máximo nivel permitido de plomo en agua potable 0.015 mg/L. De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 se fijó como límite permisible para plomo 0.01 mg/L en agua potable (US-EPA,WHO,2003,2006).

II.1 PLOMO

En la naturaleza el plomo esta ubicado como un elemento no esencial. Su concentración en el ambiente no es muy alta; ocupa el lugar 36 de los elementos presentes en la corteza terrestre. En los últimos años grandes cantidades de plomo han sido extraídas, concentradas, usadas por el hombre y reincorporadas a la naturaleza (Cotton-Wilkinson, 1997).

Alrededor del 40% del plomo es usado para la producción de tetraetileno y tetrametileno, un 20% en la producción de pigmentos, municiones, soldaduras, tuberías, recubiertas de cable, cojinetes, etc. Otras fuentes de contaminación son la minería, fundición de residuos, gasolina y pintura (Conner y US-EPA, 1990). La contaminación del agua por plomo no se origina directamente por el plomo, sino por sus sales solubles en aguas que son

generadas por las fábricas de pinturas, de acumuladores, por alfarerías con esmaltado, en fototermografía, en pirotécnica, en la coloración a vidrios o por industrias químicas productoras de tetraetilo de plomo (se usa como antidetonante en gasolinas) y por algunas actividades mineras, etc.

El plomo se considera como un veneno fuerte y acumulativo. En el cuerpo se acumula en la sangre y huesos. Además puede afectar los riñones, hígado, sistema nervioso y otros órganos. La exposición excesiva al plomo puede causar, entre otros: anemia, desórdenes reproductivos y deterioros neurológicos (US-EPA,1990)

II 1.2 TÉCNICAS TRADICIONALES DE TRATAMIENTO DE AGUAS CON PLOMO

Existen tecnologías convencionales empleadas en el tratamiento de aguas contaminadas con iones de plomo, entre las más conocidas se encuentran coagulación, filtración, precipitación química, intercambio iónico, ablandamiento con cal y adsorción entre otras (Conner, 1990; Gottschalk, 2000).

A) Coagulación - Filtración

La coagulación - filtración es un proceso de tratamiento por el cual las propiedades físicas o químicas de la materia coloidal o suspendida son alteradas para que la aglomeración haga más fácil que las partículas resultantes se preparen por gravedad o sean removidas por filtración. Para remover el plomo se puede emplear aluminio o sulfato férrico, con eficiencias altas. El proceso se puede efectuar en un intervalo de pH de 6 a 10.

B) Ablandamiento con cal

El ablandamiento con cal es un método que consiste en adicionar cal (Ca(OH)_2) para remover la dureza del agua. El plomo inorgánico precipita a pH de 8 a 9.5 en presencia de carbonatos (CO_3). Ofrece ventajas de remoción sobre la coagulación

en el intervalo de pH de 6 a 10, por encima de este intervalo la eficiencia disminuye.

C) Intercambio Iónico

El intercambio iónico es un proceso físico-químico por el cual un ión en la fase sólida es intercambiado por un ión en el flujo de agua. Este sólido es típicamente una resina sintética que se escoge para adsorber preferentemente un contaminante en particular. Las resinas catiónicas se ácidos fuertes tienen sitios altamente reactivos como, por ejemplo, el grupo sulfónico (-SO₃H), el cual fácilmente remueve todos los cationes. Se removerá en orden de prioridad: metales pesados (plomo, cadmio, mercurio, etc.); posteriormente sales de calcio y magnesio, responsables de la dureza del agua.

D) Precipitación Química

La precipitación química se lleva a cabo mediante la adición de reactivos que transforman a los contaminantes solubles en formas insolubles o de una menor solubilidad. El plomo precipita con hidróxidos a pH de 4.0 a 6.5, dependiendo de la concentración en que se encuentre en la solución.

E) Procesos de membrana

Las membranas son una barrera selectiva, permitiendo que algunos constituyentes pasen mientras bloquea a otros. El movimiento de componentes a través de la membrana requiere un paso forzado. La nanofiltración y la osmosis inversa remueven componentes a través de difusión química. Los rangos de presión son 50-150 psi, y 100-150 psi, respectivamente. La nanofiltración remueve iones divalentes de una manera muy efectiva, pero no sales monovalentes.

F) Adsorción

Es el proceso físico y/o químico en el cual la sustancia se acumula en la interface sólido-líquido. El factor más importante durante la adsorción es la superficie disponible. Se distingue el adsorbato (sustancia que debe de ser eliminada) y el adsorbente (fase sólida en la cual ocurre la acumulación).

Los procesos de adsorción ocurren en tres etapas:

*Transferencia de las moléculas del adsorbato a través de la película que circunda al adsorbente.

*Difusión a través de los poros

*Captura de las moléculas del adsorbato en la superficie activa del adsorbente por medio de enlaces

El mecanismo más importante para la adsorción de especies iónicas en la superficie es la atracción electrostática, la cual depende básicamente del pH y la fuerza iónica. La adsorción de electrólitos se usa para el control de metales pesados, fluoruros y otros minerales (Jiménez, 2001).

En los métodos de adsorción los iones metálicos pueden ser extraídos y separados por adsorción en la fase líquida sobre un soporte sólido (Ishikawa, 2004). El material que se propone para realizar la adsorción de iones de plomo es el dióxido de manganeso en conformación de ópalo inverso.

II.2 DIÓXIDO DE MANGANESO

El MnO₂ ha mostrado ser de interés como intercambiador iónico porque presenta túneles que sirven como clasificadores de iones de acuerdo a su tamaño y por lo tanto, posee cierto grado de selectividad. Las características de intercambio iónico del óxido de manganeso son mejores cuando es producido a bajas temperaturas y mayor acidez. Esto debido a que hay mayor agua estructural, la cual promueve el intercambio entre iones hidrógeno presentes en el sólido y los cationes presentes en solución. El MnO₂ preferencialmente intercambia iones con Pb(II) > Zn (II) > Cd (II) > Tl (II) (Manríquez, 2008).

Dong et al, encontraron que el plomo ha demostrado una fuerte adsorción a los óxidos de metales que se forman en algunas películas naturales de ríos presentando una fuerte afinidad si en las películas hay una capa de óxidos de Mn y Fe. (Dong et al., 2003). En su trabajo se hace referencia a que la diferencia en adsorción se debe a que el plomo y otros iones metálicos pueden alcanzar la superficie de los óxidos de Mn y Fe y adsorberse en las películas naturales formando un enlace covalente con los grupos funcionales O y OH.

Para el caso de depósitos de dióxido de manganeso sintetizado, se ha reportado depósitos sobre sustratos de vidrio directamente de soluciones acuosas que contenían Mn^{2+} en un rango de temperatura de 313 a 333°K por deposición de un baño químico modificado (Unuma et al.,2003). El principio de la deposición de la película se basa en la oxidación del Mn^{2+} en soluciones homogéneas y una nucleación heterogénea subsiguiente. El espesor de las películas después de una deposición de 24 horas fue de 1 μm . las películas delgadas obtenidas consistían en Mn_3O_4 y $MnOOH$, y cambiando el pH de las soluciones iniciales los depósitos fueron de MnO_2 . Para preparar las películas delgadas de MnO_2 , se partió de cloruro de manganeso tetrahidratado, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, y bromato de Sodio, $NaBrO_3$, de grado analítico fueron disueltos en 0.1 dm^3 de agua desionizada. Las concentraciones fueron ajustadas en los intervalos de 0.005 a 0.02 mol/ dm^3 y 0.01 a 0.2 mol/ dm^3 , respectivamente. Posteriormente se sumergieron portaobjetos de vidrio en las soluciones y se dejaron a una temperatura entre 323 y 343°K por 24 horas.

Las reacciones químicas que se esperaban que ocurrieran en las soluciones correspondía a la oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} (Unuma et al.,2003)

En China, también se han estado haciendo depósitos de Mn_3O_4 (Yan Xu et al., 2006), en este trabajo se agrega un agente quelante, que es una sustancia que forma complejos con iones metálicos pesados, para limitar la hidrólisis del metal y proporcionarle estabilidad al baño. En este estudio utilizaron cloruro de Amonio (NH_4Cl) como agente quelante.

CAPÍTULO III

DIÓXIDO DE TITANIO

Procesos de Oxidación Avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes (Domènech et al., 2001). En la Tabla 1 se presentado un listado de los POAs clasificados en procesos fisicoquímicos y no fisicoquímicos.

Tabla 1 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Domènech et al., 2001).

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

Los POAs implican la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) altamente reactivos que presentan un elevado valor de potencial ($E^\circ=2.8$ V, Tabla 2). Con esta especie es posible la mineralización de casi todos los compuestos orgánicos y puede reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 (Domènech et al. y Mansilla, 2001 y 2002).

Tabla 2 Potenciales redox de agentes oxidantes referidos al electrodo normal de hidrógeno (Domènech et al., 2001)

Especie	E ⁰ (V, 25°C) ¹
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno Atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical Perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de Cloro	1.57
Ácido Hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Dentro de todos los POAs el más empleado para el tratamiento de residuos líquidos es la fotocatalisis heterogénea mediada por TiO₂. La oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación ultravioleta y catalizadores con el objetivo de formar radicales hidroxilo, los cuales tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador.

Fotocatalisis Heterogénea

Este método usa un semiconductor como catalizador, usualmente en forma de partículas, para fotogenerar pares e⁻ - h⁺ (electrón – hueco) en la región interfacial de la solución y el catalizador se llevan a cabo las reacciones de destrucción de compuestos contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Rajeshwar e Ibanez, 1996).

Existen muchos materiales que tienen las propiedades ideales para comportarse como un catalizador y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas, como por ejemplo, Al_2O_3 , ZnO , CdS , ZnO , óxidos de hierro (Fe_2O_3), ZnS , WO_3 , TiO_2 , etc.

Los fotocatalizadores más investigados son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, en especial el TiO_2 , ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, no es costoso, presenta una elevada estabilidad química que le permite trabajar en un amplio rango de pH y, de forma simultánea, es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano.

La degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos usando TiO_2 como un catalizador, puede ser propuesta como una alternativa en los procesos de oxidación; en el avance de la descontaminación de aguas residuales y aire. Estudios reportan que el proceso de UV/ TiO_2 es capaz de descomponer eficientemente varios alquenos clorados y otros compuestos orgánicos en corrientes gaseosas. La anatasa es la más común en la estabilidad química del dióxido de titanio como fotocatalizador en la aplicación ambiental. Algunas veces, la aplicación práctica del proceso de UV/ TiO_2 para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles en corrientes de aire es difícil, pero el desarrollo en fotoreactores es efectivo (Hernández, 2003). Otros contaminantes que han sido tratados eficientemente empleando el TiO_2 son: Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno, Fenoles, Tricloroetano, Hidrocarburos Halogenados, DDT, Dioxinas, Pesticidas y Herbicidas, Colorantes, Gasolina entre otros (Rajeshwar e Ibanez, 1996).

En el proceso de fotocatalisis cuando un semiconductor se encuentra en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interface sólido/líquido (heterogénea), debido a la diferencia de potencial existente entre las dos fases. Se forma entonces un campo eléctrico en

la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie.

Durante la foto-excitación, cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas par electrón-hueco (e^-/h^+).

La vida media de los pares e^-/h^+ (reacción 1) está en el orden de los nanosegundos, y durante este tiempo debe migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas. Los pares e^-/h^+ que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (Fig.1).

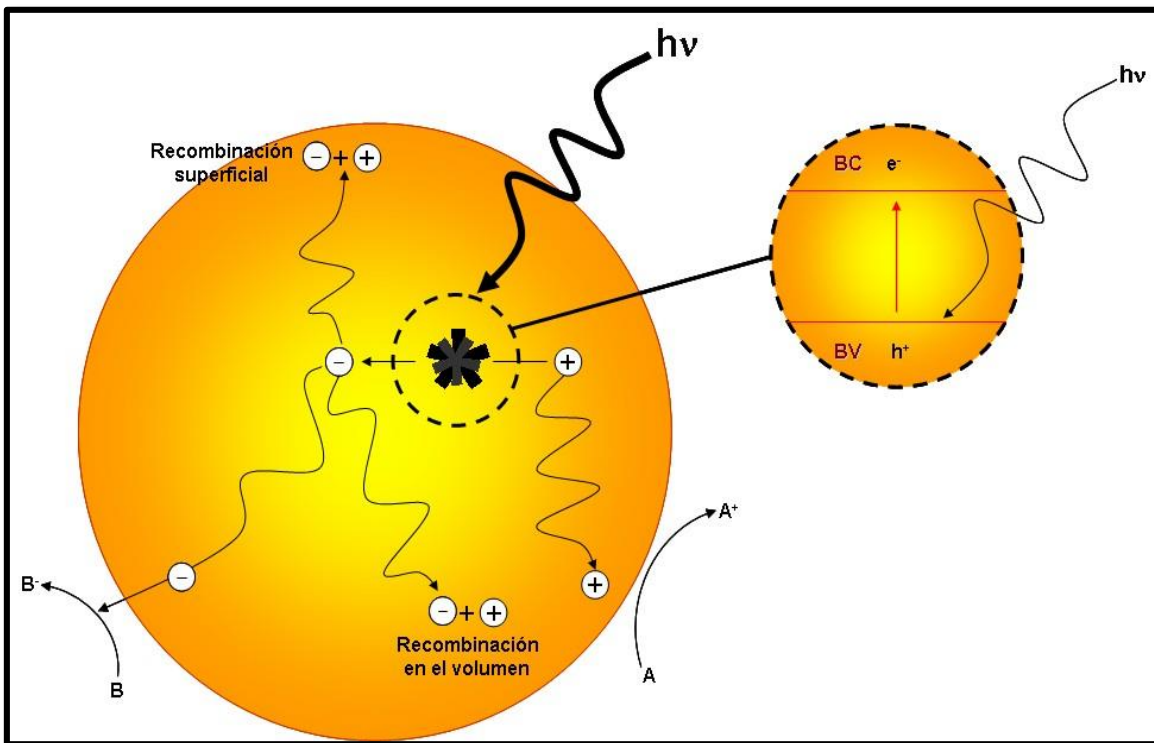


Fig. 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolítico bajo iluminación (Domènech et al., 2001)



En el caso del TiO_2 , en forma de anatasa, cuando se somete a radiación con una longitud de onda inferior a los 400nm (Fig. 2), se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia (reacción 2) (Mansilla, Rajeshwar, Hernández, Pal et. Al., Ishikawa y Pelizzetti, 2002, 1996, 2003, 2006, 2004 y 1993)

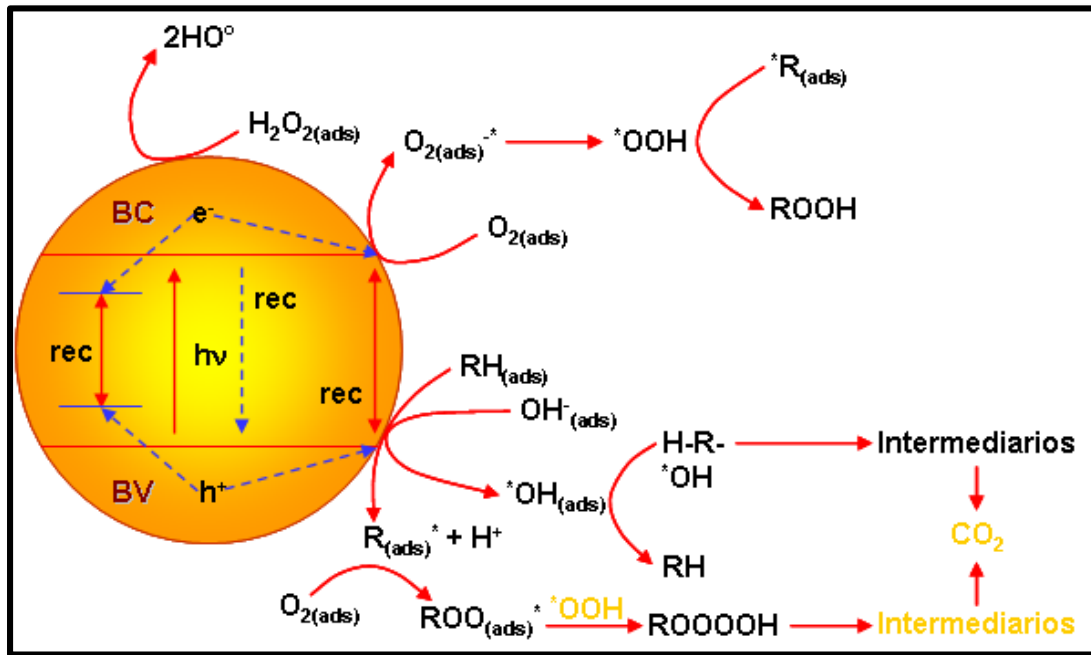
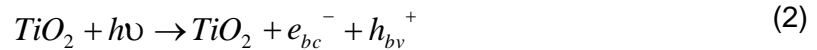


Fig. 2 Procesos de fotocatalisis que ocurre en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética (Mansilla, 2002).



En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O adsorbida (reacción 3) como con los grupos OH^- (reacción 4) para formar radicales hidroxilo (OH^\bullet).



Los electrones en la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (reacción 5) y peróxido de hidrógeno (reacción 6).



Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis

a) Longitud de onda e intensidad de la luz

El dióxido de titanio adsorbe longitudes de onda inferiores a los 400 nm y cualquier radiación que se encuentre por debajo de esta longitud de onda tendrá la capacidad de generar pares electrón-hueco en el semiconductor.

La distancia de penetración que tienen los fotones dentro de la partícula de TiO₂ es más corta cuanto menor es la longitud de onda, ya que los fotones son adsorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Por lo tanto el empleo de longitudes de onda más cortas permite la generación de electrones-hueco más cerca de la superficie, y de esta manera el tiempo de migración de los pares hacia la superficie de la partícula es menor, de tal forma que existen menos posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua.

b) Características del catalizador

Algunas características generales que debe presentar un catalizador son: área superficial alta, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. La anatasa parece ser la forma cristalina que mejores propiedades fotocatalíticas presenta y cuya energía de banda prohibida es mayor (3.2 eV) (American Society y Kuptson – Zhinzhin, 1972 y 1998) y esto se debe, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción

de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares electrón-hueco. La banda prohibida en el caso de la forma cristalina de rutilo es de 3.03 eV (Lowenheim, 1995).

También resulta muy importante el tamaño de cristal del TiO_2 ya que a mayor tamaño, la recombinación de los huecos y los electrones generados por la radiación UV ocurre fácilmente^[7]. Por lo tanto, para favorecer el efecto fotocatalítico y evitar la recombinación, el uso de cristales de menor tamaño es muy importante.

El dióxido de titanio producido por Degussa con nombre comercial P25 es el catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), las dimensiones de la partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo (Fig. 3).

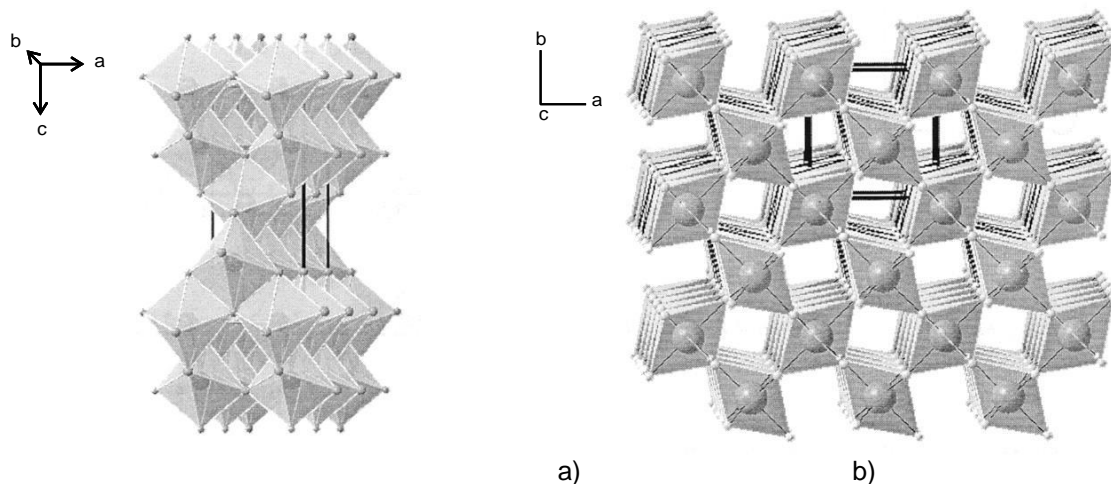


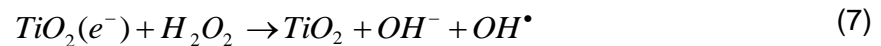
Fig. 3 Estructura cristalina (a) anatasa; (b) rutilo (Candal et. Al., 2001).

En el caso de tratamiento de aguas contaminadas cuanto mayor sea la dosis del catalizador el principio de eficiencia es mayor, sin embargo aumenta el efecto de turbidez ocasionado por las partículas y esto dificulta la difusión de la luz ultravioleta.

c) Efecto del oxígeno

Los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso. Los huecos que se generan durante el proceso fotocatalítico producen radicales hidroxilo en la interface del semiconductor con el agua. Los electrones que son generados requieren una especie aceptora de electrones, evitando que estos se recombinen con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, siendo este un promotor de más radicales hidroxilo. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción (Fig. 2, reacciones 5 y 6).

Cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado ya que éste incrementa la concentración de radicales OH^\bullet e inhibe la recombinación electrón-hueco, de acuerdo a la siguiente reacción:



d) Temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalítica no se modifica de manera considerable con la variación de la temperatura del sistema (Blanco et. Al., 2001).

e) pH

El proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH de una solución afecta de manera significativa la actividad del TiO_2 , incluyendo la carga de la partícula, el tamaño de los agregados que éste forma y la posición de las bandas de conducción y de valencia, así como la forma química del compuesto

a degradar. Es importante trabajar a un pH diferente al punto isoeléctrico del TiO_2 y éste se encuentra en función del método de síntesis.

Para el P25 Degussa el valor del punto isoeléctrico se encuentra alrededor de un pH 6.8 (Blanco y Pal et. Al., 2001 y 2006). La superficie del TiO_2 se carga positivamente cuando se encuentra en un medio ácido ($\text{pH} < 6.8$), en condiciones alcalinas se carga negativamente ($\text{pH} > 6.8$) (Pal et. Al., 2006).

En Corea se hizo un estudio de nanoporos híbridos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, debido su actividad fotocatalítica en la fotodegradación de varios contaminantes ambientales como es el caso de hidrocarburos halogenados, pesticidas y surfactantes. El comportamiento de desorción de varios vapores solventes como hexano, metanol, y el agua revela que las superficies internas del poro tienden a ser hidrófobas (Joo-Hyoung et al., 2006).

En cambio en Maine, se hizo un estudio de deposición de capa Atómica (ALD), esta deposición es usualmente aplicada en áreas donde la fabricación de un depósito o una película requiere de precisión para el control del espesor y su estructura. Varios óxidos han sido depositados sobre superficies usando el método de ALD, la formación de películas de TiO_2 , sobre sílica usando una adición secuencial de vapor de TiCl_4 y H_2O ha sido un sistema extensamente estudiado. Esta deposición fue investigada mediante la espectroscopia infrarroja. En el primer ciclo, el TiCl_4 reacciona monofuncionalmente o bifuncionalmente con la superficie de silanos formando las especies $(\text{Si-O})_n\text{Ti-Cl}_{4-n}$ ($n=1,2$). La continua adición de vapor de agua conduce a la hidrólisis del $(\text{Si-O})_n\text{Ti-Cl}_{4-n}$ a formar una red de Ti-O-Ti , y al mismo tiempo, algunos enlaces de Si-O-Ti ocurren, regenerando Si-OH en el proceso. Esto demuestra que las especies formadas sobre la superficie con la primera dosis de TiCl_4 son dependientes de la temperatura. Sin embargo, después de la adición del vapor de H_2O , la cantidad

de TiO_2 depositado en el primer ciclo completo es independiente de la temperatura de reacción.

En el segundo y ciclos posteriores, la cantidad de TiO_2 depositado como función de los ciclos de ALD tiene una fuerte correlación con la cantidad del agua sobre la superficie. Esto, a su vez, condujo a una dependencia de la temperatura del índice de crecimiento del TiO_2 por ciclo (Gu y Tripp, 2006).

Chung – Hsin W. y Chung – Liang C. investigaron la pérdida de color del Reactivo Rojo 2 (RR2) empleando Procesos de Oxidación Avanzada, entre ellos el uso de TiO_2 con UV. La descolorización del RR2 fue mayor a un pH7, además de que la concentración del colorante influye de manera significativa en los sistemas heterogéneos. Los resultados experimentales sugieren que la rápida pérdida de color fue seguida de una lenta mineralización de los subsecuentes intermediarios formados. Aunque en esta investigación no se identificaron los intermediarios, Hu. Et al y So et al. indican que los intermediarios después de la de descolorización de la solución del RR2 generados en la degradación Fotocatalítica no son tóxicos.

Desarrollo Experimental y Resultados

La metodología que se siguió para la obtener una estructura conformada solamente por Dióxido de Titanio, consistió en primer lugar en la síntesis del TiO_2 . Este fue preparado por precipitación de una solución homogénea usando Isopropóxido de Titanio (IV) como precursor en una solución acuosa acidificada con Ácido Nítrico a pH 1 usando una relación molar de agua a Isopropóxido de 200. Después de agregar el Isopropóxido a la solución acuosa una suspensión blanca fue inmediatamente formada. Posteriormente esta suspensión fue peptizada a 85°C en orden de dispersar los agregados. Durante este paso se evapora el 2 – Propanol y el agua que se forman durante la hidrólisis (Ecuación 1). El coloide resultante es azul, traslucido y estable por varias semanas (Oskam et. Al, 2003).

Degussa P25, 80% anatasa, 20% rutilo, con un diámetro promedio de 20 nm.

Con la pasta obtenida se elaboraron pastillas empleando una prensa hidráulica aplicando presiones de 4 y 5 toneladas por cinco minutos. Las pastillas obtenidas se colocaron en un contenedor con acetona para disolver el polímero y obtener una estructura conformada solamente por TiO_2 . Al realizar este paso, la pastilla se deshizo, debido a que la unión entre las partículas de TiO_2 no es lo suficientemente fuerte para mantener una estructura estable.

Para tratar de darle estabilidad a la pastilla de TiO_2 , se optó por agregar a la mezcla bentonita de sodio, debido a que esta arcilla una vez que entra en contacto con el agua se hincha y no pierde la forma, y podría ser una opción para dar la estabilidad necesaria a la estructura (Figura 4). La estructura que se obtuvo haciendo esto, presentó el mismo problema de fragilidad, además de que al agregar esta bentonita se cubría una gran parte del TiO_2 , impidiendo la adsorción de la luz ultravioleta y que se pudiera efectuar la fotocatalisis.

Al no poder obtener una estructura conformada solamente por TiO_2 y que no sufriera fracturas, se optó por aplicar un recubrimiento de TiO_2 en un material que sirviera como soporte. En este punto se probó con la aplicación de un adhesivo sobre el cual se pegaran partículas de TiO_2 , evitando que estas queden atrapadas dentro del adhesivo lo que impediría su actividad fotocatalítica; otra técnica consistirá en la aplicación de una película de TiO_2 aplicando electroforesis.

Películas porosas de TiO_2 nanoestructurado fueron preparadas modificando el método reportado por Wahl y Augustynsky. La metodología consistió en aplicar una diferencia de potencial 4V entre una placa de acero inoxidable (ánodo) y una placa de latón (cátodo), todo a temperatura ambiente. Sumergidos en 250 ml de una suspensión coloidal (0.5 g de polvo de TiO_2 P25 Degussa en 2-propanol al 5 % v/v, J. T. Baker 99.97% en agua deionizada), durante 40 segundos y manteniendo una separación de 2 cm entre las placas (Figura 5).

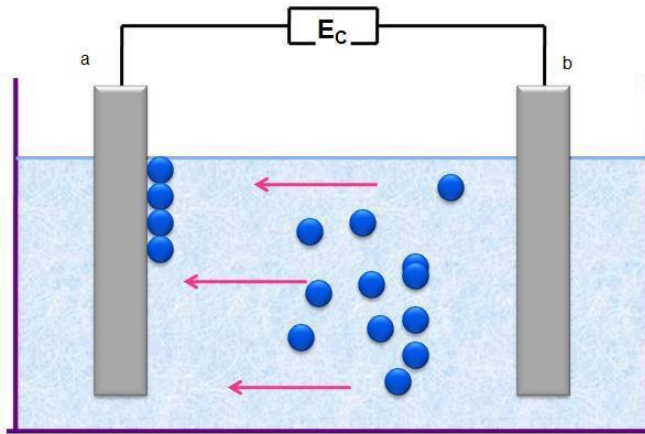


Fig. 5. Esquema del proceso de electroforesis, a) Cátodo b) Ánodo.

Después de tener el depósito electroforético, se deja secar por 30 minutos a temperatura ambiente para su posterior sinterización a una temperatura de 450 °C por 30 minutos (Manríquez, 2007).

Los recubrimientos que se obtuvieron por este método se emplearon en pruebas de fotocatalisis. Para lo cual se preparó una solución madre a 1000 ppm de naranja de metilo, de la cual se tomaran alícuotas para preparar soluciones a 20 ppm y otras de 30 ppm. Estas soluciones se colocaron en una celda de acrílico negro y se iluminaron con un lámpara de Hg de 15 W por períodos de 30 min, 45 min y 60 min

Transcurrido el primer período de 30 minutos, se sacó la muestra y a simple vista no se observó un cambio en la coloración del naranja de metilo, por lo que se decidió volver a colocar la muestra en la celda de acrílico por otros 15 minutos, después de transcurrido este tiempo se volvieron a sacar las muestras y se observó un cambio en la coloración de la muestra.

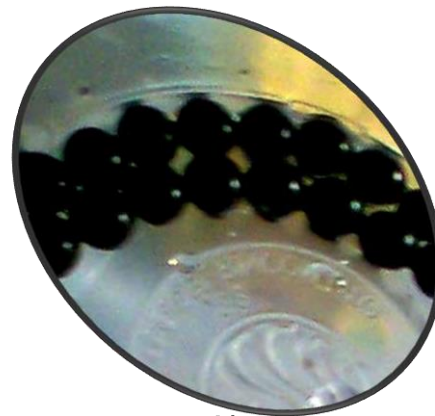
CAPÍTULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los equipos y materiales empleados, así como los métodos que se siguieron durante el trabajo experimental para la síntesis de la película de Dióxido de Manganeso que recubren un sustrato y las pruebas de adsorción de iones de plomo por el material sintetizado.

Síntesis de la película de Dióxido de Manganeso

Como una alternativa para la preparación de películas de dióxido de manganeso sobre un sustrato de vidrio, se ha optado por emplear la técnica de Baño Químico (Yan Xu y Unuma, 2006,03). Para ello se utilizaron Cloruro de Manganeso (II) tetrahidratado, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, y Bromato de sodio, $(NaBrO_3)$, de grado analítico. Los sustratos empleados fueron perlas de vidrio de varios diámetros y portaobjetos, los cuales fueron introducidos en las soluciones manteniendo una temperatura constante de 323 °K por un período de 24 horas (Figura 6).



a)

b)

Fig 6. Depósitos sobre portaobjetos y perlas de vidrio.

Adsorción de iones

Para realizar las pruebas de adsorción sobre las películas de Mn y óxidos comerciales se utilizó una solución madre de plomo con una concentración de 1000 ppm, la solución se preparó al poner en un matraz volumétrico 1.598 g de

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, para después aforar a 1 L con agua desionizada. La solución se colocó en un envase de polietileno para su almacenamiento.

Posteriormente se prepararon soluciones de plomo a 100 ppm tomando una alícuota de 10 ml de la solución madre anteriormente preparada y aforando a 100 ml con agua desionizada en matraces aforados de polietileno. Después se puso en contacto los sustratos con el depósito de manganeso, o una pieza de Mn con la solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en frascos de polietileno, a algunas de las muestras se les aplicó agitación, posteriormente se filtró cada solución al vacío. Las muestras se almacenaron en botellas de polietileno y se preservaron con 2 ml de HNO_3 para mantener el $\text{pH} < 2$.

Las muestras se mandaron analizar para Pb(II) por ICP para calcular la cantidad absorbida por diferencia de concentraciones inicial y final.

En el caso de los óxidos de manganeso comerciales, entre los que se encuentran: Óxido de Manganeso (II) 99% (Alfa Aesar); óxido de Manganeso (II, III), 97% (Stream Chemicals); óxido de Manganeso (III) 98% (Alfa Aesar); óxido de Manganeso (IV), 98% (Alfa Aesar); dióxido de Manganeso (J.T. Baker). Estos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y adsorción de iones de plomo. Para realizar las pruebas de adsorción en los óxidos comerciales se peso 0.1 g en cada caso.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

MANGANESO

Depósitos por baño químico en los sustratos.

Los depósitos sobre los sustratos de vidrio se obtuvieron en forma de películas densas, con alta adherencia e interface con el sustrato homogénea de acabado espejo, así como una superficie exterior irregular dominada por el proceso de nucleaciones (Fig. 8). Esto debido a que el crecimiento se realizó a través de una reacción heterogénea. En otros casos, se obtuvieron depósitos de pobre adherencia y opacos (Fig. 7).



Fig. 7. Depósito de una reacción heterogénea.



Fig.8 Depósito de una reacción homogénea.

En la imagen SEM de la Figura 9, se observa que el depósito se encuentra formando una capa homogénea y, sobre esta, se presentaron algunas aglomeraciones. En los depósitos predomina una fase amorfa y las formas cristalinas presentes fueron identificadas como: γ -MnO₂, ϵ -MnO₂, Birnesita y Pirolusita (Fig. 11).

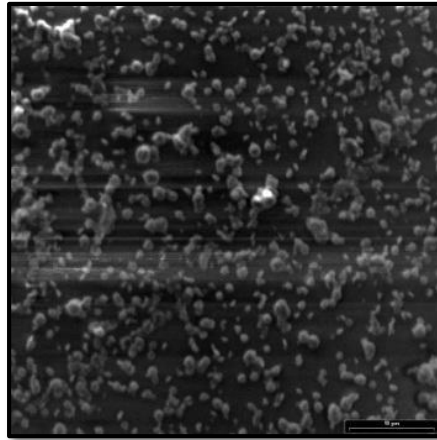


Fig. 9. Imagen de SEM del depósito de dióxido de manganeso sobre vidrio 2000X.

Al depósito obtenido también se le tomo una imagen con el microscopio confocal LEXT 3D. En la Figura 10 se pueden apreciar que, sobre un depósito homogéneo del dióxido de manganeso, se empiezan a formar aglomeraciones del mismo.

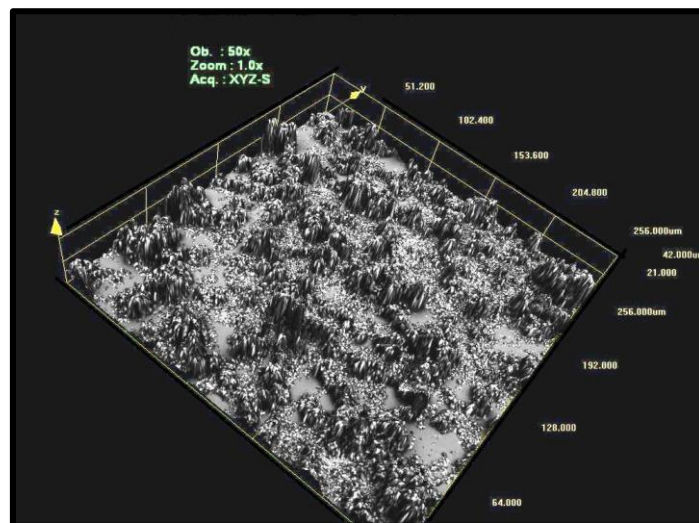


Fig. 10. Imagen tomada con el microscopio confocal LEXT 3D del depósito de dióxido de manganeso sobre vidrio.

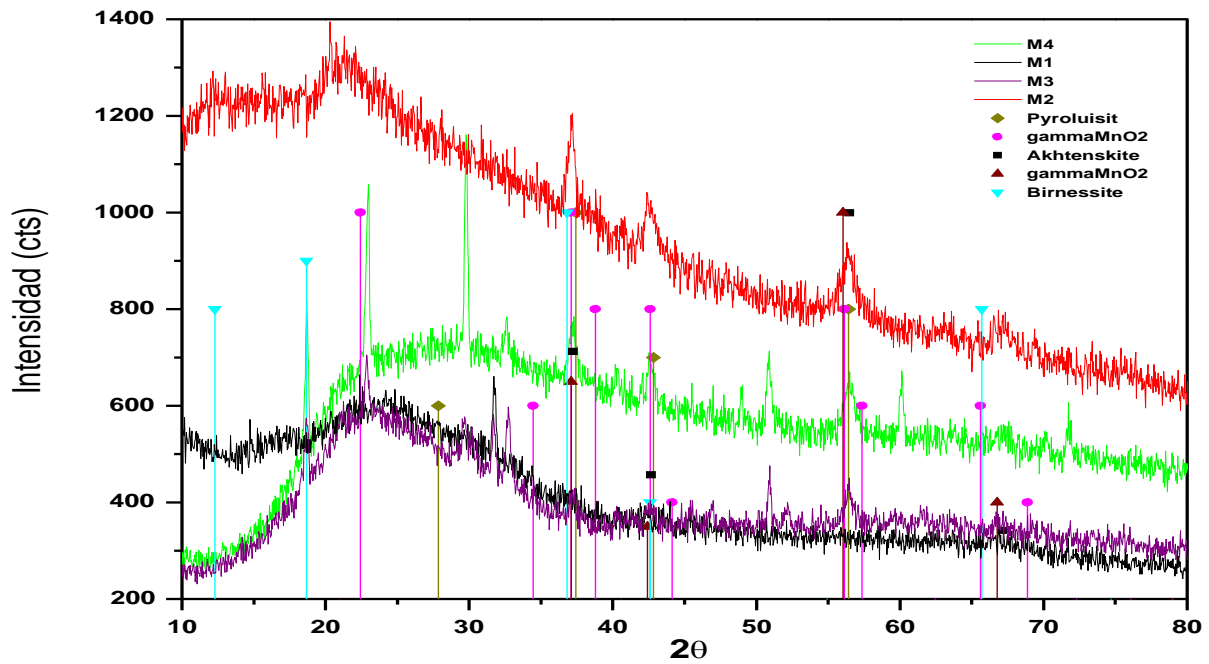


Figura 11. Difractograma del depósito de Dióxido de Manganeso. En este se pueden identificar las especies: Birnesita, γ – MnO₂, Pirolusita, Akhestinka.

Adsorción en las películas depositadas sobre portaobjetos.

En la Tabla 1 se comparan las capacidades de adsorción de dióxidos de manganeso obtenidos por baño químico a diversas temperaturas y tiempos (Tabla 1). Para estas evaluaciones fueron seleccionadas aquellas muestras que presentaron un depósito uniforme y con alta adherencia a los sustratos. Las concentraciones tanto del Tetracloruro de Manganeso como del Bromito de Sodio se mantuvieron fijas en todos los casos.

En la figura x, se muestran los depósitos obtenidos a diversos tiempos, como se puede observar, dejar los soportes durante un período de 24 horas nos proporciona una capa homogénea (Figura 12c y 12d); si se deja más tiempo, los depósitos que se obtienen son más ralos y tienden a presentarse zonas en las que se conglomeran más figura 12a y 12b.

Los resultados obtenidos por ICP mostraron una mayor remoción durante la prueba en el depósito D (Tabla 3), pero en relación a la proporción del área del recubrimiento se encontró una mayor remoción por cm^2 en el depósito C (Figura 13). El depósito correspondiente a esta temperatura presentó una distribución más homogénea y adherente. En la gráfica presentada en la Figura 13, se observa en los depósitos A y B, una remoción de $0.6 \text{ ppm}_{\text{Pb}}/\text{cm}^2$ y en caso de D de $0.5 \text{ ppm}_{\text{Pb}}/\text{cm}^2$.

Tabla 3. Características del depósito.

Nombre	Tiempo de depósito (h)	Temperatura (°C)	Remoción Total de Plomo (%)
A	48	60	7.46
B	28	60	7.46
C	24	60	9.24
D	24	50	9.58

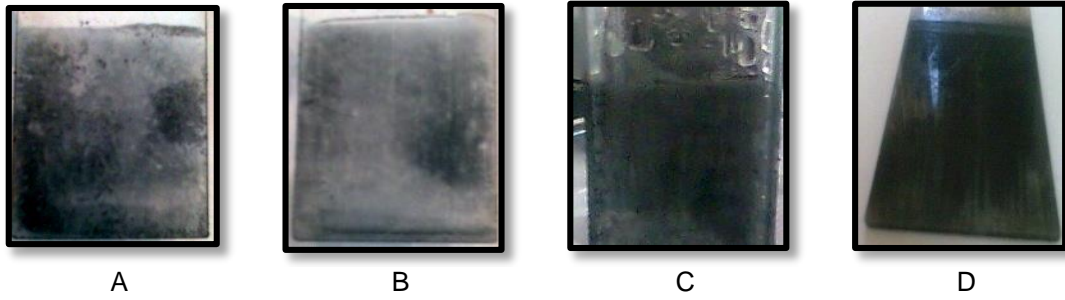


Fig. 12 Imágenes de los depósitos A, B, C y D

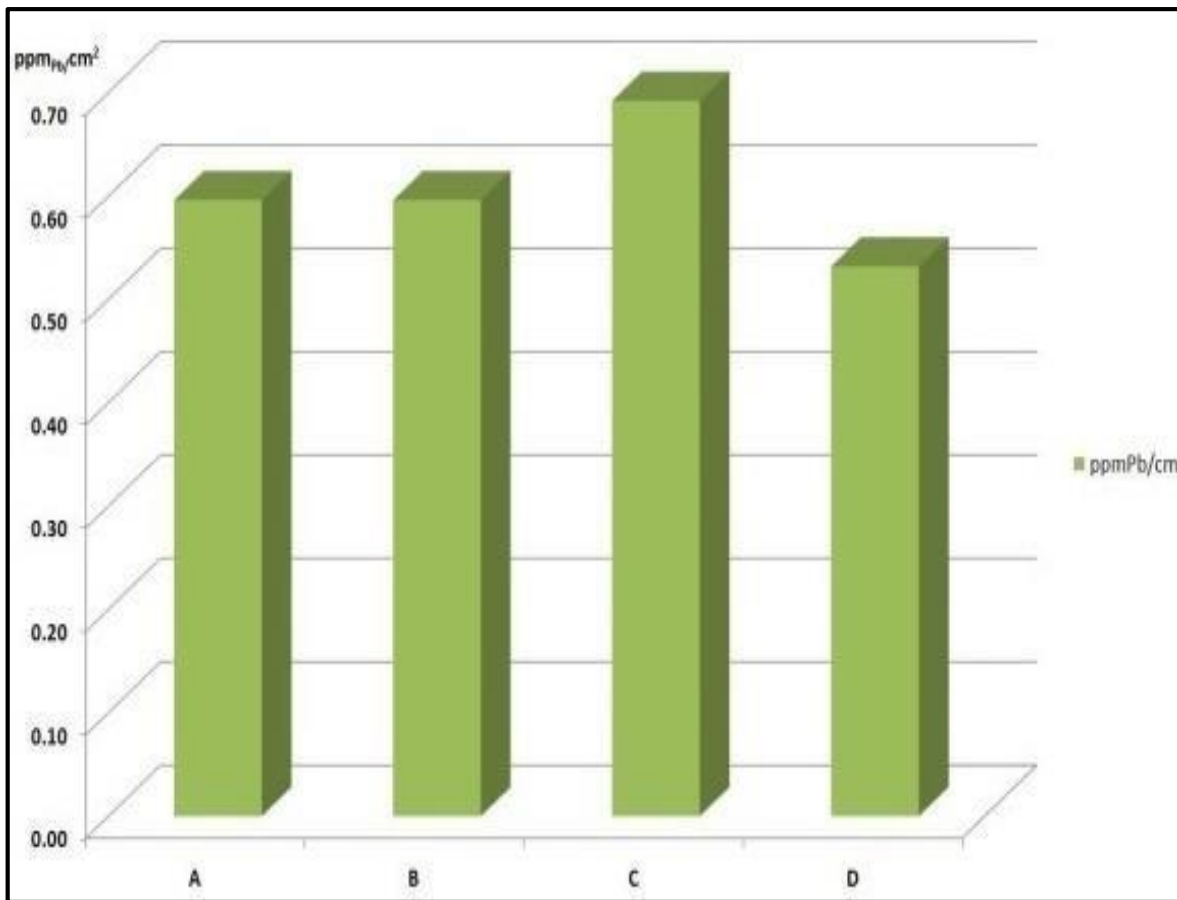


Figura 13. Adsorción de Plomo sobre el depósito en portaobjetos.

Adsorción en las películas de dióxido de manganeso depositadas sobre perlas de vidrio y sílice gel.

Una vez que se obtuvieron las condiciones óptimas para hacer el depósito con alta adherencia y homogeneidad sobre portaobjetos, se cambió éste empleando en su lugar perlas de vidrio para obtener mayor área de adsorción. También en esta prueba se agitó a 100 rpm. Los porcentajes de remoción se presentan en la Tabla 4. Al extraer los sustratos de la solución con plomo se observó que se había perdido parte del depósito debido a la fricción entre las perlas de vidrio. Para evitar la pérdida de la película de óxido de manganeso se siguieron dos rutas, un tratamiento térmico y un sustrato con porosidad.

En el primer caso, se optó por aplicar un tratamiento térmico que confiriera a la película mayor adherencia. La adsorción por unidad de área se presenta en la Figura 14. En los casos de tratamiento a temperaturas de 250 °C y 500°C la adsorción es similar al de muestras sin tratamiento. También se puede observar que a temperaturas altas de 750 °C, disminuye notablemente la adsorción del plomo. Esto no se atribuye a algún cambio estructural del óxido de manganeso sino al hecho de que la fluencia del vidrio atrapa a la película impidiendo que este en contacto con la solución y se pueda efectuar la adsorción. En el segundo caso, se cambiaron las perlas de vidrio por sílice gel (Figura 15), para conseguir un depósito tanto sobre la superficie como en el interior de esta. Obteniendo una adsorción de 53.4 ppm/cm².

Tabla 4. Remoción de Pb sobre las perlas.

Temperaturas de las perlas	Remoción total de plomo Sin Agitación (%)	Remoción total de plomo Con Agitación (%)
Sin Tratamiento	12.35	9.90
250°C	11.01	8.27
500°C	13.68	8.23
750°C	1.23	4.67

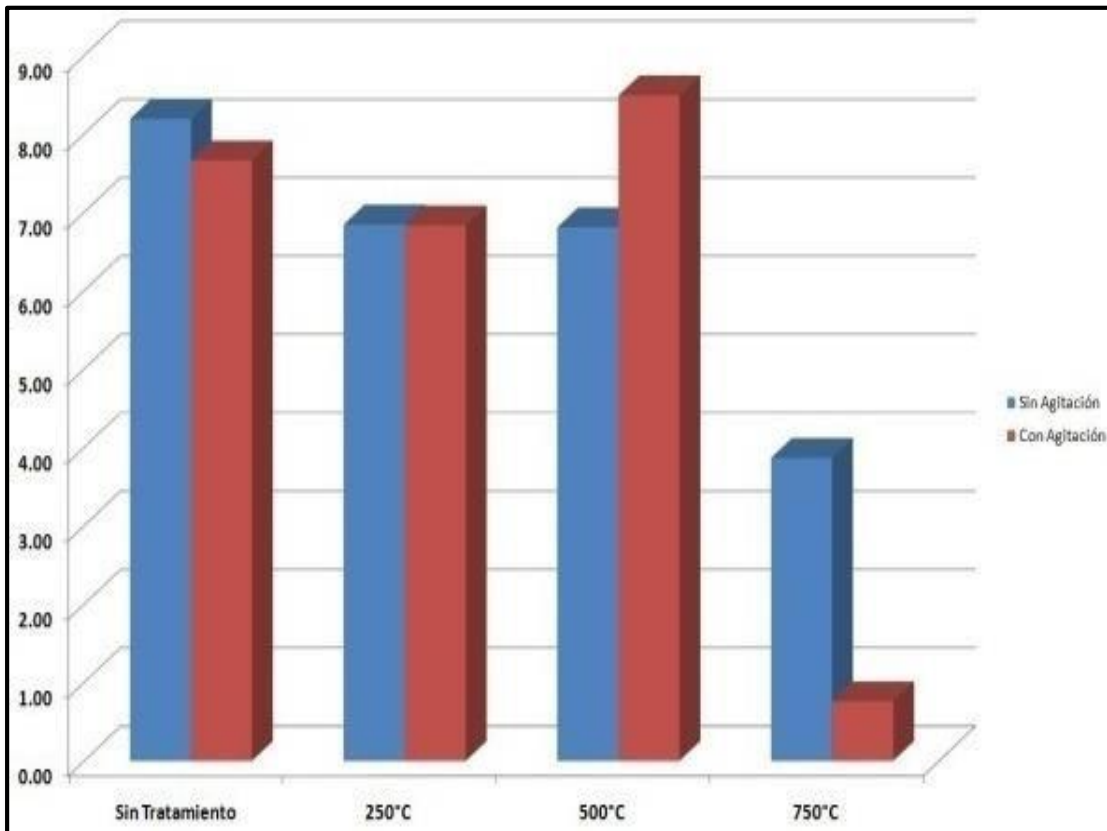


Fig. 14. Adsorción de Plomo en el depósito de óxido de Manganeso sobre perlas de vidrio a diversas temperaturas.



a)



b)

Fig. 15 Sílica gel antes y después del baño químico.

En la figura 16, se puede apreciar la micrografía de una esfera de sílice gel sin depósito, como se puede observar se aprecia una superficie de apariencia rugosa y con algunas depresiones. Después de realizado el depósito (Figura 17), se observa una superficie homogénea más oscura con aglomeraciones encima de esta.

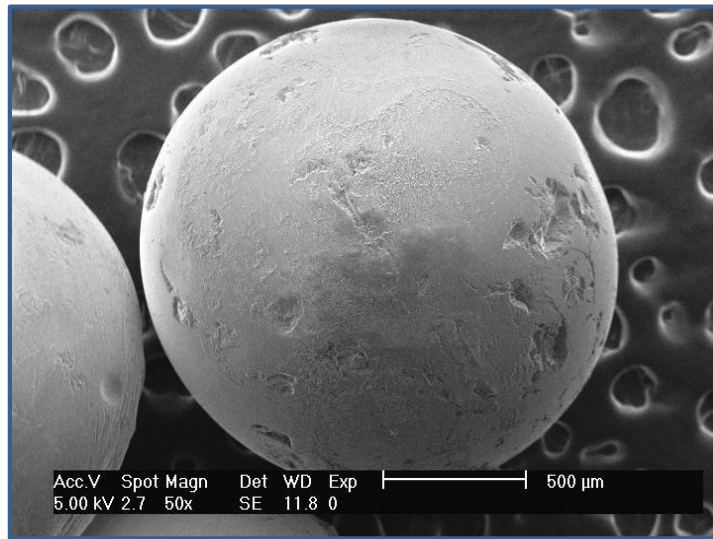


Fig.16. Imagen SEM a 50X de una esfera de sílice gel antes de hacerle el depósito.

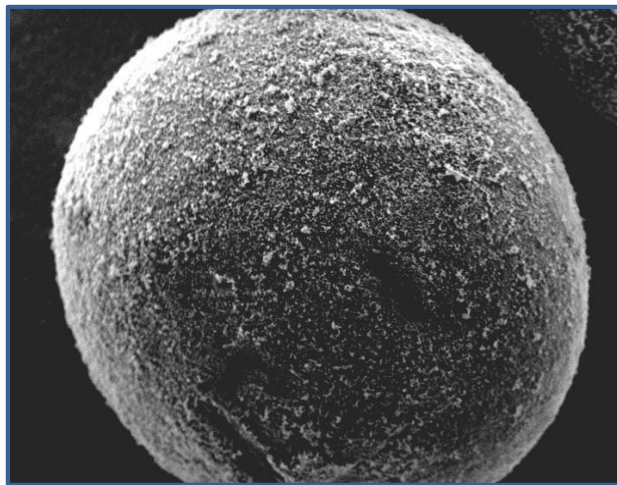


Fig. 17. Imagen SEM a 80X del depósito de óxido de Manganeso sobre sílice gel.

CONCLUSIONES

Al utilizar la técnica de baño químico para obtener un depósito de dióxido de manganeso sobre sustratos de vidrio se obtuvieron películas densas y con alta adherencia. La interface con el sustrato fue homogénea de acabado espejo, así como una superficie exterior irregular dominada por procesos de nucleación. Las mejores condiciones para obtener un recubrimiento homogéneo y de alta adherencia fue una concentración de 0.02 mol/dm^3 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0.2 mol/dm^3 de NaBrO_3 a una temperatura de 60°C por un tiempo de 24 horas. En cuanto al sustrato, se realizaron depósitos sobre perlas de vidrio para tener una mayor área superficial para efectuar la adsorción.

La remoción de plomo de la solución por parte de los óxidos sintetizados y los comerciales fue de 10% y 20%, respectivamente. El Mn (II) en estado amorfo presentó la mejor adsorción.

La presencia de un estado amorfo en los óxidos depositados y en los comerciales beneficia la adsorción de iones debido a que esta fase presenta una gran área superficial, estructura microporosa, y una alta afinidad por los iones metálicos.

En el caso de las estructuras de TiO_2 , debido a la inestabilidad presentada por las estructuras obtenidas constituidas solamente por el TiO_2 , se optó por buscar un soporte y aplicar en este una capa de TiO_2

PERSPECTIVAS A FUTURO

- + Implementación de materiales tipo ópalos inversos con MnO_2 en sistemas de tratamiento de aguas contaminadas con iones metálicos.
- + Simulación multi-parámetros COMSOL Multiphysics de estructuras de ópalos inversos como medio poroso para la difusión y adsorción de iones metálicos en solución acuosa.
- + Los trabajos con estructuras tipo ópalos inversos de los óxidos metálicos de titanio y manganeso pueden extenderse a materiales mesoporosos de SiO_2 SBA-15 (poro de ~ 7 nm, ya utilizadas en catálisis), ya sea para la descomposición de moléculas orgánicas o adsorción de iones metálicos, respectivamente.
- + La integración de un sistema que cuente con la combinación de estructuras tipo ópalo inverso o algún soporte apropiado tanto de óxido de manganeso y dióxido de titanio, ambos en un soporte apropiado, permitiría tratar en forma simultánea agua con metales y componentes orgánicos.

Adsorción en óxidos comerciales.

Se comparó la capacidad de adsorción de cinco óxidos de manganeso comerciales y la mejor adsorción se obtuvo con el Mn (II) (Figura 5). La adsorción de este óxido fue de 4.7 ppm_{Pb}/cm², cinco magnitudes más comparado con los óxidos de Mn (II,III), Mn (III), Mn (IV) y el polvo de MnO₂. Esto se puede deber a que el primer óxido se encuentre mayormente conformado por material amorfo.

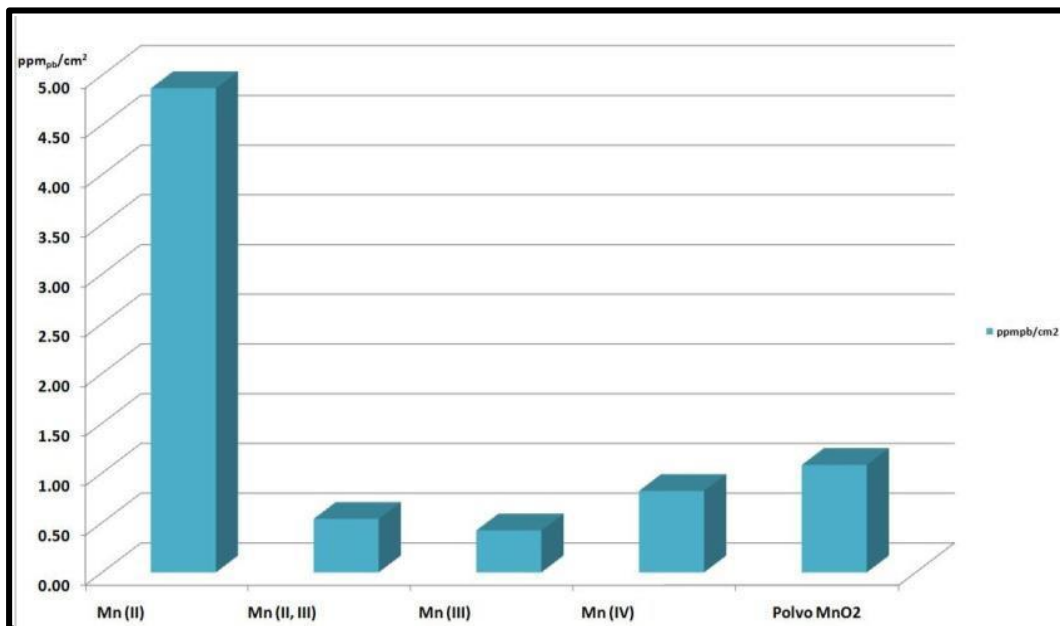


Figura 18. Adsorción de Plomo sobre los óxidos de manganeso comerciales.

BIBLIOGRAFÍA

- American Society of Electroplated Plastics. Standard and Guidelines for Electroplated Plastics. Fourth Edition. (1972) Capítulo 1
- Bagchi P., Birnbaum S. M. and Gray B. V. (1980). In polymer Colloids (R. M. Fitch), Plenum Press, New York. Frontispiece (courtesy of Eastman Kodak Co.)
- Bernhard Schrader, (1989), Raman Infrared Atlas of Organic Compounds, Second Edition, VCH.
- Blanco G. J., Malato R. S., Estrada G. C., Bandala E. R., Gelover S. y Leal T., (2001), Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea.
- Candal R. J., Bilmes S. A. y Blesa M. A., (2001), Semiconductores con actividad fotocatalítica. En "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Homogénea", M. A Blesa Ed. CYTED
- Chung- Hsin W., Chung- Liang C.; (2006), "Decolorization of Reactive Red 2 by Advanced Oxidation Processes: Comparative studies of homogeneous and Heterogeneous systems"; Journal of Hazardous Materials B128 (2006) 265-272.
- Conner J. R. (1990), "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes", Van Nostrand Reinhold, USA.
- Cotton Albert F., Wilkinson Geoffrey, "Química Inorgánica Avanzada"; Limusa Noriega Editores.
- Diaspro A., et al (2002), Confocal and two-proton microscopy. Foundations, Applications and Advances. Edited by A. Diaspro, Wiley- Liss, New York.
- Doménech X., Jardim Wilson F. y Litter M. I. (2001), Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes.
- Dong D., Li Y., Zhang J., Hux X., (2003); " Comparison of the adsorption of lead, cadmium, copper, zinc and barium to freshwater surface coatings", Chemosphere.
- Galisteo – López J. F., Palacios – Lindan E., Castillo – Martínez E., López C. (2003). "optical study of the L. Gap in thickness and orientation controlled artificial opals". Revista Physical Review B. (68) 5109.
- Goncalves M.C., Brás J., Almeida R. M. (2007). "Process optimization of sol- gel derived colloidal photonic crystals", Springer Science + Business Media, LLC.
- Gottschalk C., Libra J. A. and Saupe A. (2000), Ozonation of water and Waste Water, Wiley-VCH, Germany, 109-120.
- Graetsch, H., (1994), "Structural Characteristics of opaline and microcrystalline silice minerals", "Sílice, physical behavior, geochemistry and materials

- applications". *Reviews in Mineralogy*, Vol. 29, Editors PJ Heaney, Connecticut Prewitt, GV Gibbs, Mineralogical Society of America
- Gu W., Tripp C. P. (2005), Role of Water in the Atomic Deposition of TiO₂ on SiO₂; *Langmuir*, 21, 211 -216.
- Hernández A, Calvo J., Prádanos P., Palacio L., (1999) "Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes", *Surfactant Science Series*, vol. 79, 1999.
- Hernández Romero Israel, (2003); "Tratamiento fotocatalítico de aguas Residuales utilizando TiO₂ como catalizador"; *Protocolo de Doctorado*, Septiembre.
- Hemann R., Müller M., *Microscopical Analysis of Minerals*, -scanning 19 (1997) 337-342
- Ishikawa T. (2004), *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 149-55
- Jiménez C., B. E., (2001), "La Contaminación Ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada"; Editorial LIMUSA, Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISA
- Joo-Hyoung P., Jae-Hun Y., Joo-Byoung Y., Seong-Ju H., Jin-Ho C., (2006), Intracrystalline Structure and Physicochemical Properties of Mixed SiO₂-TiO₂ Sol- Pillared Aluminosilicate; *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 1592 – 1598.
- Juárez B. H., López C., Alonso C. (2004). Formation of Zinc Inverted Opal on Indium Tin Oxide and Silicon Substrates by Electrochemical Deposition" *J. Phys. Chem. B* 108, 16711-16712.
- Klein, Cornelis, and Hurlbut, Cornelius S., (1985), *Manual of Mineralogy*, 20th ed. Wiley & Sons.
- Kuptson A. G. y Zhizhin G. H., (1998), *Physical Sciences Data 45, Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers*. Elsevier.
- Lowenheim F. A., (1995), *Modern Electroplating*. Sponsored by the Electrochemical Society, Inc. Third Edition. (Wiley-Interscience Publication), Capítulo 28.
- Manríquez R. E., (2008) "Formación y Caracterización de un Material Constituido por Dióxido de Manganeso sobre Carbón Activado con Potencial aplicación en la Adsorción de Iones Presentes en Aguas", Tesis de Maestría, CIDETEQ, México.
- Manríquez R. J., (2007) "Diseño y Construcción de Dispositivos fotocapacitivos y Fotovoltaicos en materiales Dendríticos y Metalomacromoléculas de Terpiridina Rutenio (11)" Tesis de Doctorado, CIDETEQ, México.
- Mansilla H. D. (2002), *Tecnologías avanzadas para el tratamiento de residuos líquidos*. 1 Workshop en Contaminación Química Ambiental. Universidad de Tarapacá-Arica.

- Microporous & Mesoporous Materials (2001). Department of Chemistry University of Minnesota. 207 Pleasant street SE Minneapolis, Minnesota 55455.
- Mondal S. (2008) "Methods of Oye removal from Oye House Effluent - An Overview", Environmental Engineering Science, Vol. 25, Number 3.
- Morales Acosta Diana, (2007), "Síntesis y caracterización de materiales híbridos versátiles PMMA-SiO₂ para el desarrollo de recubrimientos", Tesis Maestría, CIDETEQ.
- Oskam G., Mellovren A., Lee R. C. y Searson P., (2003), "The Growth kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium (IV) alkoxide at high Water/Titanium ratio", J. Phys. Chem. 82003, 107, 1734-1738
- Paddock S. W., et al (1999), Confocal Microscopy, Methods and Protocols, Methods in Molecular biology, Vol. 122. Edited by S. W. Paddock. Humana Press, New Jersey.
- Pal Toor A., Verma A., Jotshi C.K., Bajpai P.K., Singh V., (2006), Oyes and Pigments 68 (2006) 53-60.
- Pelizzetti E. y Minero C., (1993), Electrochimica Acta. 38-1 (1993) 47-55
- Peralta H. J. M., (2003), "Construcción de un Reactor Fotoelectroquímico para la Destrucción de Contaminantes Orgánicos en Efluentes Acuáticos", Tesis de Maestría, CIDETEQ, México.
- Rajeshwar K. y Ibanez Jorge . G. (1996), Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Press, California.
- R.W.G. Wyckoff, (1963), in Crystal Structures, Volume 1, Interscience, John Wiley & Sons.
- Tchobanoglous G. Burton F. I. Stensel H. D., 'Waste water engineering: Treatment and reuse', Metcalf & Eddy, McGraw Hill Higher Education 4th Edition (2002).
- Unuma H., Kanehama T., Yamamoto K., Watanabe K., Ogata T., M. Sugawara, (2003), "Preparation of thin films of MnO₂ and CeO₂ by a modified chemical bath (oxidative-soak-coating) method"; Journal of Materials Science 38 255-259.
- US-EPA (2003), National Primary Drinking Water Regulations EPA 816-F-03-016, U. S. Environmental Protection Agency.
- Vázquez M. J. I., (2008), "Síntesis de Microesferas para la Formación de Ópalos Sintéticos y Posterior Conformación de Ópalos Inversos Aplicados a la Prevención de la Corrosión". Tesis de Licenciatura, Universidad Veracruzana, México.
- Wang L., Zhao X. S., (2006) Fabrication of Opals and Inverse Opals with a Planar, presentación de poster, TNT2006; 04-08 September, Grenoble Francia.

WHO (2006), Guidelines for Drinking Water Quality (Electronic resource) incorporating first addendum, Vol. 1, Recommendations, World Human Health. 3rd ed., ISBN 92 4 1546964, NML classification: WA 675.

Yan Xu H., Le Xu S., Dong Li X., Wang H., Yan H., (2006), "Chemical Bath Deposition of Hausmannite Mn_3O_4 thin films", Applied Surface Science 252 4091-4096.

ANEXOS

A. RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE PLOMO POR PORTAOBJETOS Y LAS ESFERAS DE VIDRIO.

A.1 ADSORCIÓN EN LOS PORTAOBJETOS.

TABLA 11. ADSORCIÓN DE PLOMO POR cm^2 SOBRE LOS PORTAOBJETOS.

Muestra	Adsorción de Plomo por cm^2 , ppmpj/cm				
A	0.58	0.61	0.62	0.60	0.02
8	0.63	0.54	0.64	0.60	0.04
e	0.70	0.69	0.67	0.69	0.01
o	0.55	0.50	0.54	0.53	0.02

A.2 ADSORCIÓN EN LAS ESFERAS DE VIDRIO SIN AGITACIÓN.

TABLA 12. ADSORCIÓN DE PLOMO POR cm^2 SOBRE LAS PERLAS DE VIDRIO SIN AGITACIÓN.

Muestra	Adsorción de Plomo por cm^2 , ppmpj/cm			Promedio	Error
Sin Tratamiento	8.2	8.23	8.13	8.19	0.04
250°C	6.88	6.8	6.83	6.84	0.03
500°C	6.8	6.85	6.78	6.81	0.03
750°C	3.9	3.86	3.85	3.87	0.02

8. DIFRACTOGRAMAS DE LOS ÓXIDOS DE MANGANESO COMERCIALES.

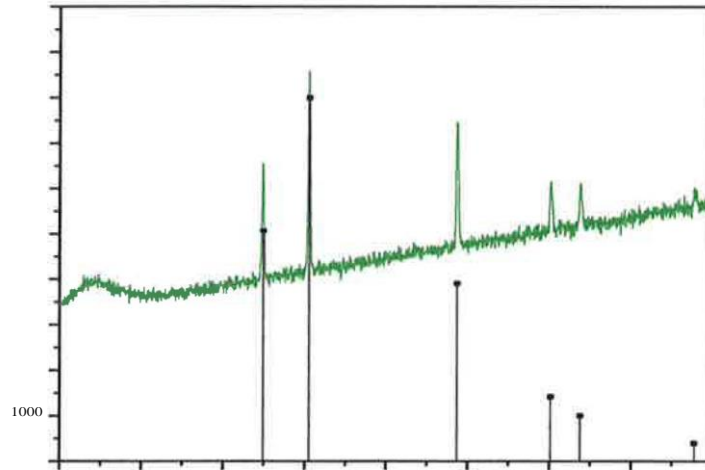


Figura 33. Difractograma del Óxido de Manganeso (11) 99% (Alfa Aesar).

El óxido de manganeso comercial, corresponde en la base de datos al MnO.

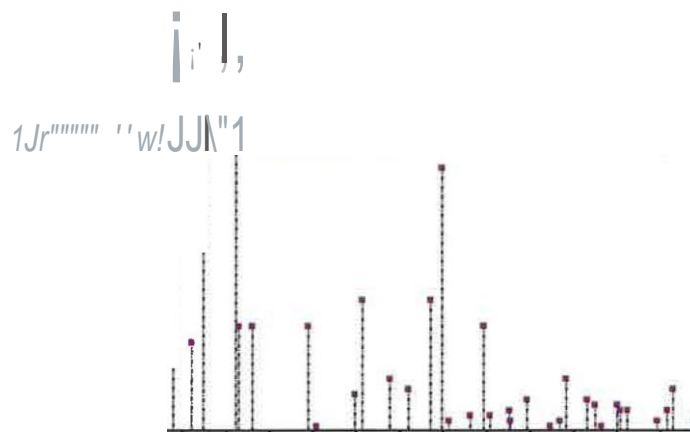


Figura 34. Difractograma del Óxido de Manganeso (11, 111) 97% (Stream Chemicals).

El óxido de manganeso comercial, corresponde en la base de datos al Mn₃O₄.

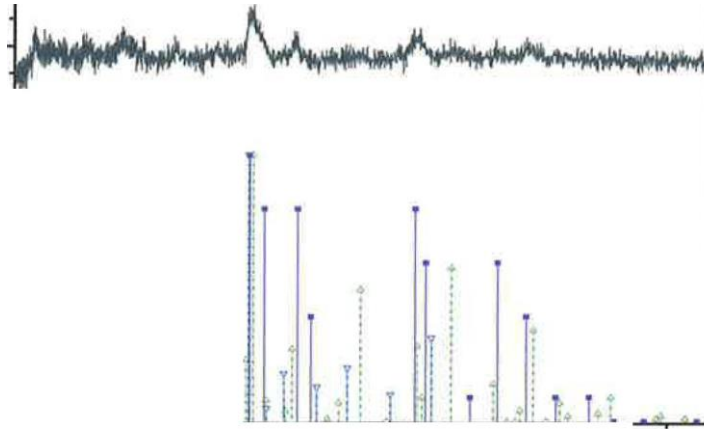


Figura 37. Difractograma del Dióxido de Manganeso comercial marca Baker
 En el difractograma se aprecia que este Dióxido de Manganeso se encuentra formado por estados amorfos del dióxido de Manganeso, estos son: en color verde y azul el α -MnO₂ y en color morado el γ -MnO₂.

C. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE NARANJA DE METILO

Las muestras obtenidas de las soluciones de naranja de metilo, después del proceso de fotocatalisis empleando el ópalo inverso, se analizaron con el equipo FT- IR Perkin - Elmer, los espectros de infrarrojo obtenidos se muestran en la Fig. 38.

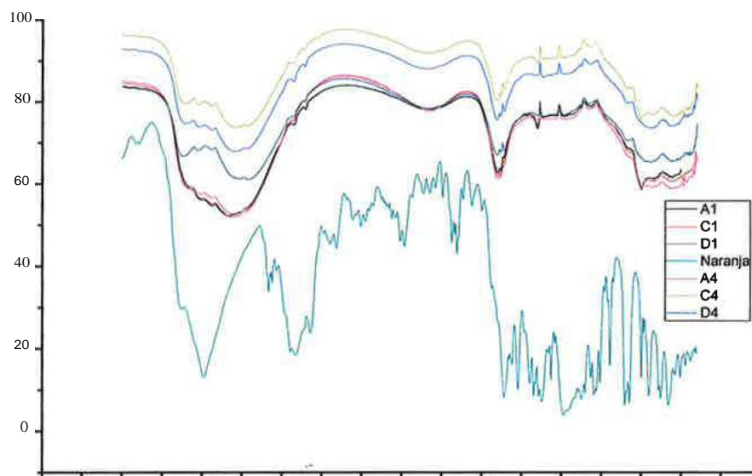
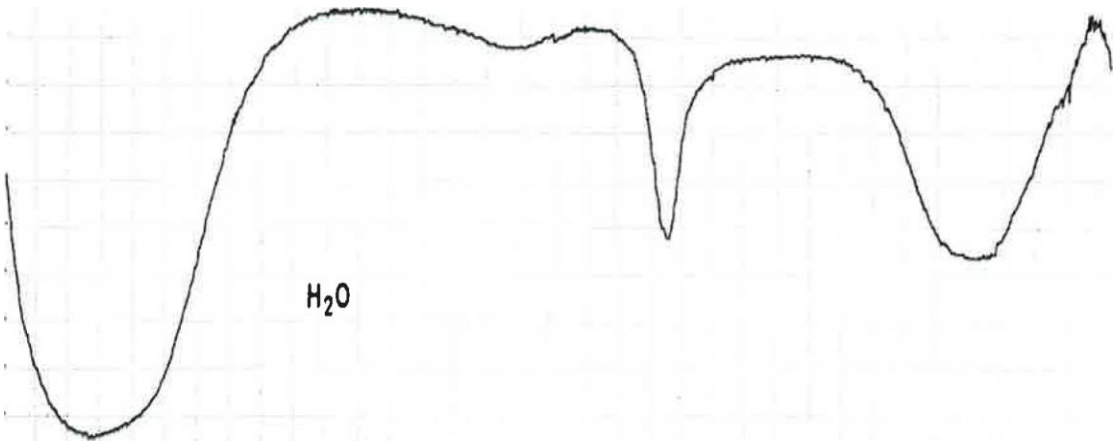


Figura 38. Infrarrojo de las muestras de naranja de metilo después de la iluminación con la lámpara de mercurio.



3600+U00+3200+3000+2800+2500+2400+2200+2000+1800+1600+1400+1200+1000+800+600+400

Figura 39. Espectro infrarrojo del agua (Bernhard Schrader, 1989)

1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de alta energía y pequeña longitud de onda, la cual es del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X (Fig. 40).

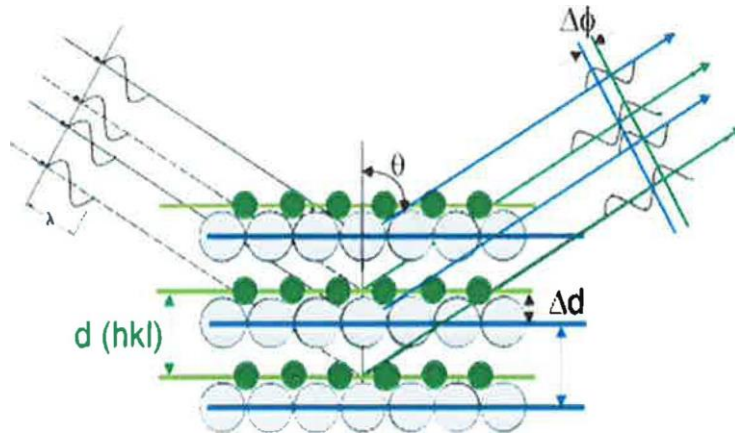


Figura 40. Dispersión de Rayos X, de lado izquierdo se tiene el haz incidente y del lado derecho el haz difractado. La radiación saliente del sólido estará desfasada dando lugar a interferencias constructivas o destructivas.

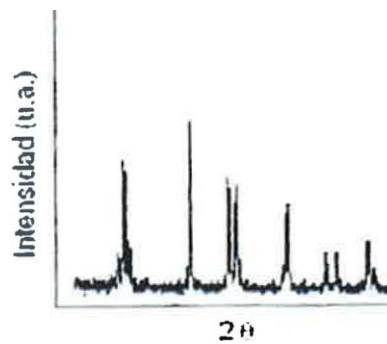
La difracción de rayos X tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda (de los rayos-X) y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Esta ley se presenta a continuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo de haz difractado es de muy baja intensidad.

Un patrón de difracción de rayos X se obtiene de hacer un barrido experimental de un ángulo de 2θ , directamente asociado a la distancia física entre planos en la

muestra y la medición de la intensidad de radiación especular mediante un contador electrónico. Cuando el máximo es un solo pico angosto, indica la presencia de un alto grado de cristalinidad (material monocristalino) con un corte en tal dirección cristalográfica, con más de un pico el material o es policristalino o es un monocristal no alineado, mientras que un pico muy ancho, indica que el material es amorfo, como se puede observar en la Fig. 41.



a)

b)

e)

Figura 41. Patrones de difracción: a) Material monocristalino, b) varias familias de planos cristalográficos y c)-material amorfo.

Las muestras analizadas pueden ser:

- Polvo fino policristalino.
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).
- Material policristalino con forma irregular.

E. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Cuando un sólido es bombardeado con electrones de alta energía existe un número significativo de interacciones entre el material sólido y la emisión electrónica, las cuales pueden ser usadas para identificar el espécimen y los elementos presentes en él, así como características físicas de la superficie (defectos, porosidad, etc.) (Hernández et al., 1999). Este es el principio de la microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) cuyo diagrama básico se muestra en la Fig. 42.

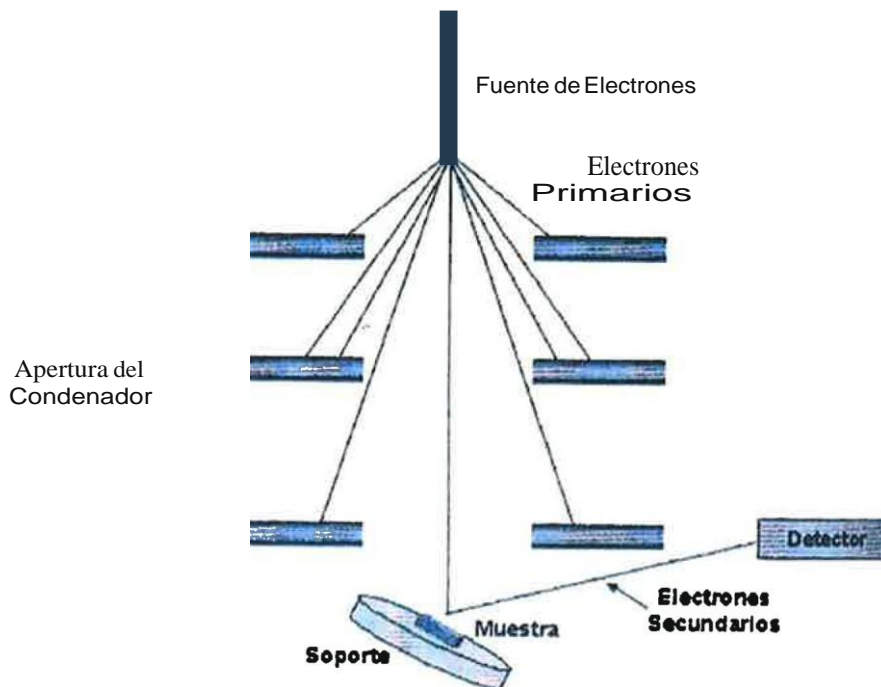


Figura 42. Diagrama de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Cuando el haz de electrones incide en la muestra ocurren una serie de interacciones que dan como resultado la producción de electrones secundarios posteriormente convertidos en voltaje y amplificados. La imagen obtenida en SEM consiste en miles de puntos que corresponden a la topografía de la muestra (Hemann y Müller 1997).

Como se ha mencionado es una de las técnicas de análisis más ampliamente utilizadas en la actualidad para el estudio de la morfología de la superficie, pues provee información detallada de la distribución del tamaño, forma y topografía de las partículas y poros. Sin embargo, es una técnica que analiza únicamente muestras conductoras o semiconductoras, de modo que, para el examen de estructuras no conductoras se recurre a la aplicación de un revestimiento metálico conductor, como grafito, aluminio u oro.

F. MICROSCOPIA CONFOCAL

La microscopía Confocal es una mejora sustancial de las técnicas clásicas de microscopía óptica (campo claro y fluorescencia), resultando de gran interés para diversas ramas de la ciencia tales como medicina, biología, materiales, geología, etc. Su éxito se debe a la obtención de imágenes de mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal y a la posibilidad de obtener "secciones ópticas" de la muestra, permitiendo su estudio tridimensional. En las técnicas clásicas de observación en microscopía óptica, la luz interacciona con la muestra a varias profundidades por lo que la imagen que llega al observador presenta áreas borrosas debido a la luz procedente de zonas fuera del plano de enfoque, lo que produce una degradación en el contraste y resolución de la imagen.

1 000 DPHICS IF aiSeol

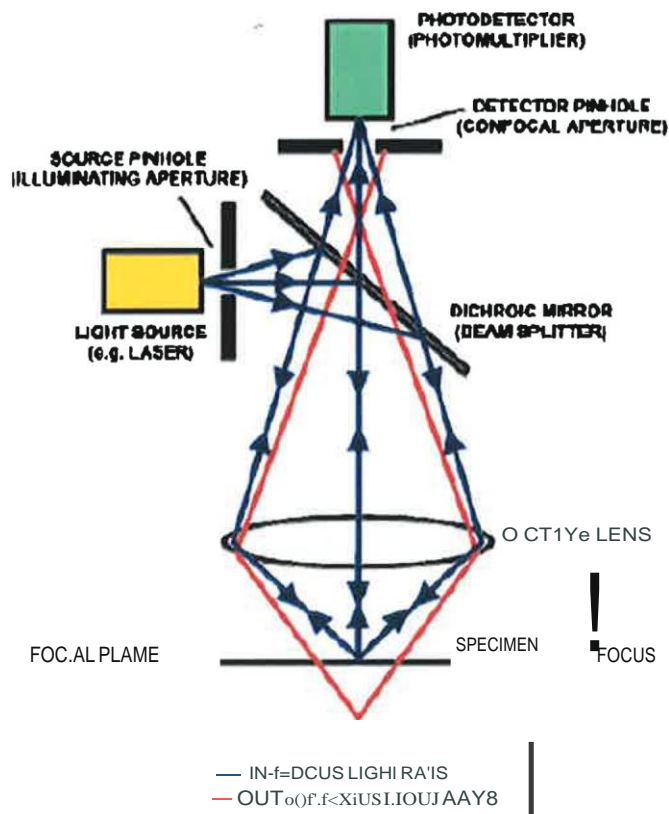


Figura 43. Esquema de un microscopio confocal

El principio de la microscopía Confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores.

Su diseño original se basaba en la presencia de dos "pinhole": uno situado entre la fuente de luz y el objetivo, y otro entre el objetivo y un fotomultiplicador (Fig.43). Ambos debían estar perfectamente alineados (confocalizados), de manera que el segundo de ellos no dejara pasar al fotomultiplicador toda la luz "fuera del plano focal", que es la base de todo sistema Confocal (Diaspro, Paddock, 2002, 1999).

G. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN POR PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)

Mediante la espectroscopía de emisión con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza, partiendo de muestras en disolución acuosa. La muestra en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción del gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización, la cual consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud de onda, a continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando está con la concentración de cada elemento en la muestra.

En el CIDETEQ, se cuenta con un Espectrómetro de emisión con plasma de acoplamiento inductivo, marca Perkin Elmer, modelo: Optima 3000 (con visión radial), Figura 44.



Figura 44. Equipo de ICP.

H. RECONOCIMIENTO POR PARTICIPACIÓN EN XXX ENCUENTRO NACIONAL DE LA AMIDIQ.

AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación
y Docencia en Ingeniería Química, A.C.



Casa abierta al tiempo

RECONOCIMIENTO

M.G. Almanza Martínez, J.J. Perez Bueno

por haber presentado el trabajo:

**ESTUDIOS DE LA ADSORCIÓN DE PLOMO SOBRE DIOXIDO DE MANGANESO
OBTENIDO POR BAÑO QUÍMICO Y COMERCIALES**

Durante el

XXX Encuentro Nacional de la AMIDIQ

que se llevó a cabo del 19 al 22 de mayo de 2009


Dr. Eduardo S. Pérez Cisneros
Presidente


Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
Comité Científico


Dr. Ricardo Lobo Oehmichen
Comité Organizador

I. MEMORIAS EN EXTENSO DE LA AMIDIQ

Memorias del XXX Encuentro Nacional de la AMIDIQ

19 de Mayo del 2011. Mmml.in, Sinatoa

1-34

ISTH'DIOS DE LA ADSORCIÓN; DIFUSIÓN SOBRE DIÓXIDO DE MANGANÉS OBTENIDO POR BATERÍA QUÍMICA Y CILINDROS DE ALUMINIO

M. G. Almouy y J. i. Pérez Bueco

La contaminación ambiental como problema es una problemática a la que se le ha dado gran importancia en los últimos años. En este sentido se ha buscado por mejorar el uso de los recursos naturales y la protección del medio ambiente. En este contexto se ha desarrollado el presente trabajo de investigación sobre la adsorción y difusión del dióxido de manganeso sobre el dióxido de aluminio. Los resultados obtenidos muestran que el dióxido de manganeso se adsorbe y difunde sobre el dióxido de aluminio de manera significativa. Se obtiene una curva de adsorción que sigue el modelo de Langmuir y una curva de difusión que sigue el modelo de Fick. Se concluye que el dióxido de manganeso puede ser utilizado como adsorbente y difusor en procesos de contaminación ambiental.

Palabras clave: Adsorción, difusión, dióxido de manganeso, dióxido de aluminio.

Introducción

En la actualidad el aluminio es un metal muy importante para la industria y la humanidad. Se ha utilizado en una gran variedad de aplicaciones, desde la construcción hasta la aeronáutica. El aluminio es un metal ligero, resistente a la corrosión y con una gran capacidad de reciclaje. En este trabajo se estudia la adsorción y difusión del dióxido de manganeso sobre el dióxido de aluminio. El dióxido de manganeso es un compuesto químico que se utiliza en la fabricación de pigmentos y en la industria química. La adsorción y difusión de este compuesto sobre el dióxido de aluminio es un fenómeno que ha sido estudiado en profundidad por varios autores.

El aluminio es un metal muy importante para la industria y la humanidad. Se ha utilizado en una gran variedad de aplicaciones, desde la construcción hasta la aeronáutica. El aluminio es un metal ligero, resistente a la corrosión y con una gran capacidad de reciclaje. En este trabajo se estudia la adsorción y difusión del dióxido de manganeso sobre el dióxido de aluminio. El dióxido de manganeso es un compuesto químico que se utiliza en la fabricación de pigmentos y en la industria química. La adsorción y difusión de este compuesto sobre el dióxido de aluminio es un fenómeno que ha sido estudiado en profundidad por varios autores.

J. RECONOCIMIENTO POR PARTICIPACIÓN EN 6TO FORO DE INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES



Foro de Ingeniería e
Investigación en Materiales



LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

V EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS

OTORGANIA PRESENTE CONSTANCIA A:

M. G. Almanza Martínez, J. J. Pérez Bueno, José Carlos Rublo Avalos

POR SU PRESENTACION ENTULADA:

ESTUDIOS DE LA ADSORCIÓN DE PLOMO SOBRE DIÓXIDO DE MANGANESO
OBTENIDO POR RÍMOQUIMICO Y COMERCIALES

En el marco de las actividades científicas del

6° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales

Dr. Joet Lemua Ruiz
COORDINADOR

Dr. Egberto Bedolla Becerra
REPRESENTANTE DEL C.A. INGENIERÍA Y
TECNOLOGÍA DE METALES, CERÁMICAS Y ALEACIONES

Dr. Napoleón Guzmán Avina
COORDINADOR

Morelia, Micho., México, el 24 de febrero del 2009



K. MEMORIAS EN EXTENSO DEL 6TO FORO DE INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES



6° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales



Estadísticas de la Adsorción de Plomo sobre Dióxido de Maqueso Obtenido por Bailo Químico y Contradatos

M. G. AL "ZAMAJITNU", 1. 1. P!UZ!!T!NO', fOSI!CA.ILOS Ji.UBIO A. VALOS¹

J.C. uo 4t la'ienip oA -DtnoUo To>eDJ) oglco .QEM<:c = s.e (ctDETEQ).
Pv-.pt TKa.o!of.itoQ13.L.I.vo *A Su&e.clilo. Pa&ro Eco edo.QLW4t.Iro !lnico, C.P 16/i-.,
fmhtd do bpciQOa Civil, ubonto!fo do!r.-OIII.ilCt.OII od tn:c!.lto, _ UJ!t\ ;ádad Mi;bo&m.l do SUIN'u:ola
dt H lljo, l4ifitlo "f",Ciw4 Vlli -tni uü, C.P.n , !llortlil., Mi.: !!III. Ir!tJl>o.Ttl.ife . HH27JI.,
E"ti.Jil: mr.IIIJJa.a&_ tcj*.wt.JF*r cldA t mx:jc: no l _yalloo."m



Foao DI!H11RNJaaiu be Y!!I. !lCI 1111:!!AT!HAl.m. Vo*6 (OU) U7-142
!!ditom: I!.A!9!!!lu. -G!!!!.il Dodolla. eA. Load
&> Wti11m &ln!r.ipciO!il Mtt.tlo:al)rn di!t U.SSN!1
{,orfJlQ, Mtllico
!\$11t70.t!PI-4S.7