

**UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN**

**Escuela de Posgrado**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN GESTIÓN AMBIENTAL  
Y DESARROLLO SOSTENIBLE**

**DEGRADACIÓN DE COLORANTES POR FOTOCATÁLISIS  
EMPLEANDO LA FERRITA DE BISMUTO-CROMO A  
NIVEL LABORATORIO PARA DESCONTAMINAR  
AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA  
TEXTIL, AÑO 2022**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:**

**YUVIDZA CHOQUE TICONA**

**Para optar el Grado Académico de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS (*MAGISTER SCIENTIAE*) CON MENCIÓN  
EN GESTIÓN AMBIENTAL Y DESARROLLO SOSTENIBLE**

**TACNA – PERÚ**

**2023**

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN


ESCUELA DE POSGRADO

MAESTRÍA EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN GESTIÓN AMBIENTAL  
Y DESARROLLO SOSTENIBLE


**DEGRADACIÓN DE COLORANTES POR FOTOCATÁLISIS EMPLEANDO  
LA FERRITA DE BISMUTO-CROMO A NIVEL LABORATORIO PARA  
DESCONTAMINAR AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL,  
AÑO 2022**

Tesis sustentada y aprobada el 05 de diciembre del 2022; estando el jurado calificador integrado por:

PRESIDENTE :

  
.....  
Dr. Gregorio Pedro Tejada Monroy

SECRETARIA :

  
.....  
M.Sc. Geovanna Mery Machaca Rojas

MIEMBRO :

  
.....  
Dr. Jesús Plácido Medina Salas

ASESOR :

  
.....  
Dr. Jesús Plácido Medina Salas



**Oficio S/N° JMS-2022-DAMC/FAIN**

Tacna, 04 de octubre de 2022

Señor.

**Dr. Eleocadio Dionisio Tirado Paz.**

**Director de la Escuela Posgrado de la UNJBG.**

**Presente:**

**ASUNTO: Informe de la revisión TURNITIN de la tesis Srta. Yuvidza Choque Ticona, reporte 8 %.**

**Referencia: Resolución Escuela de Posgrado N° 11668-2022-ESPG/UNJBG (19-08-22).**

De mi mayor consideración:

Es grato dirigirme a Usted para saludarlo cordialmente, la presente tiene la finalidad de hacer de su conocimiento que se ha aplicado el software de **TURNITIN – UNJBG**, cuyo reporte a la **REVISION de la tesis “DEGRADACIÓN DE COLORANTES POR FOTOCATÁLISIS EMPLEANDO LA FERRITA DE BISMUTO-CROMO A NIVEL LABORATORIO PARA DESCONTAMINAR AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL, AÑO 2022”** presentado por Srta. Yuvidza Choque Ticona, egresada de la Maestría en Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible. Habiendo obtenido el promedio de **8% DE SIMILITUD, ENCONTRÁNDOSE DENTRO DEL REQUISITO MENOR DEL 10% conforme al reglamento.**

Adjunto el Reporte de la 2da revisión Turnitin, anexo al presente.

Sin otro particular, saludo a usted.

Atentamente,



Firmado digitalmente por:  
 MEDINA SALAS Jesus  
 Plácido FIR 00490617 hard  
 Motivo: Decano - Soy el  
 autor  
 Fecha: 04/10/2022 22:23:03-0500

**Dr. JESÚS PLÁCIDO MEDINA SALAS**  
**Miembro del Jurado Asesor de Tesis ESPG/UNJBG**  
**Informe Turnitin**

Copia: Archivo.

## DEDICATORIA

*A mis padres por su cariño  
y apoyo incondicional  
Gracias.*

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios por guiar mis pasos siempre.

A la memoria del Dr. José Antonio Tiburcio Moreno por su amistad, su dirección, sus recomendaciones y motivación para continuar en el camino de la investigación.

Al Dr. Jesús Plácido Medina Salas por su orientación apoyo y permitirme el uso de los equipos de laboratorio de Nanotecnología.

Al Mgr. Elisban Sacari quien compartió sus conocimientos, su asesoría y su apoyo.

Al Lic. Wilson Lanchipa por su apoyo y amistad.

A los proyectos de investigación: "Estudio de materiales ferroeléctricos ( $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ) y su aplicación en celdas solares", "Estudio de la aplicación de la nanotecnología para la purificación del agua con arsénico en la región Tacna" y "Determinación de las huellas digitales ópticas de materiales sólidos, líquidos y orgánicos mediante espectroscopia visible e infrarroja" por brindarme sus instalaciones para el desarrollo de mi tesis.

Y a todas mis amistades que de alguna forma me brindaron su apoyo.

## CONTENIDO

	Pág.
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTO .....	v
RESUMEN .....	xii
ABSTRACT.....	xiii
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	4
1.1 Descripción del problema .....	4
1.2 Formulación del problema .....	5
1.2.1 Problema principal .....	5
1.2.2 Problemas secundarios.....	5
1.3 Justificación e importancia .....	5
1.3.1 Justificación Ambiental .....	5
1.3.2 Justificación económica.....	6
1.3.3 Importancia de la investigación .....	6
1.4 Alcances y limitaciones .....	6
1.4.1 Alcances.....	6
1.4.2 Limitaciones.....	6
1.5 Objetivos.....	7
1.5.1 Objetivo general.....	7
1.5.2 Objetivos específicos .....	7
1.6 Hipótesis .....	7
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO .....	8
2.1 Antecedentes del estudio .....	8
2.2 Bases teóricas.....	12
2.2.1 Efluentes textiles.....	12
2.2.2 Normativa peruana.....	14
2.2.5 Fotocatalizadores .....	17
2.2.6 Ferrita de Bismuto dopado con Cromo (Cr-BiFeO <sub>3</sub> ).....	18
2.2.7 Colorantes .....	18
2.2.8 Técnicas de caracterización .....	21

2.2.8.1 Difracción de rayos X (DRX).....	21
2.2.8.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	22
2.2.8.3 Espectroscopia de luz ultravioleta visible (UV-VIS) .....	22
2.2.8.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	24
2.2.9 Cinética de degradación.....	24
<b>CAPÍTULO III: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>25</b>
3.1 Síntesis de Cr – BiFeO <sub>3</sub> .....	25
3.1.1 Reactivos.....	25
3.1.2 Procedimiento .....	25
3.2 Prueba de Fotodegradación.....	27
3.2.1 Reactivos.....	27
3.2.2 Procedimiento .....	27
3.3 Técnicas de caracterización .....	28
3.3.1 Difracción de rayos X (XRD).....	28
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	29
3.3.3 Espectroscopia UV- VIS.....	29
3.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	29
<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS .....</b>	<b>30</b>
4.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	30
4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	32
4.3 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) .....	34
4.3.1 BFO puro y con dopaje de cromo .....	34
4.3.2 Azul de metileno (AM).....	35
4.3.3 Naranja de metilo (NM).....	42
4.3.4 Rodamina B (Rhb) .....	48
4.4 Prueba de fotodegradación.....	54
4.4.2 En Azul de metileno (AM) .....	54
4.4.3 Naranja de metilo (NM).....	56
4.4.4 Rodamina B (RhB) .....	58
4.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	61
<b>CAPÍTULO V: DISCUSIÓN.....</b>	<b>64</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>67</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>69</b>

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	70
ANEXOS .....	75

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación de procesos no fotoquímicos y fotoquímicos .....	15
Tabla 2 Cantidad estequiométrica de sustancias (Bi, Fe, Cr) .....	26
Tabla 3 Parámetros estructurales de BFO puro y dopado con Cr.....	31
Tabla 4 Resultados de la velocidad de reacción (k) del AM .....	55
Tabla 5 Resultados de la velocidad de reacción (k) del NM .....	58
Tabla 6 Resultados de la velocidad de reacción (k) del RhB .....	61

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de depuración de aguas residuales .....	13
Figura 2 Representación del mecanismo de fotocátalisis heterogéneo.....	17
Figura 3 Estructura del colorante de azul de metileno.....	19
Figura 4 Estructura del colorante naranja de metilo .....	20
Figura 5 Estructura del colorante odamina B .....	20
Figura 6 Difracción de rayos X.....	21
Figura 7 Esquema de síntesis de $(\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ( $x=0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10$ )), por proceso sol-gel.....	26
Figura 8 Esquema de modelo de decoloración con los diferentes tipos de colorantes... 28	28
Figura 9 Difractograma de las partículas de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ( $x=0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10$ ) .....	30
Figura 10 Diagrama de tamaño de cristal, ancho de banda prohibida en función de la cantidad de cromo .....	32
Figura 11 Imágenes de SEM, a. BFO; b. BFO-1 % Cr; c. BFO-3 % Cr; d. BFO-5 % Cr y e. BFO-10 % Cr.....	33
Figura 12 a. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis BFO y Cr-BFO b. $[\text{F(R)}h\nu]^2$ vs $h\nu$ .....	35
Figura 13 Espectro de absorción del AM – BFO puro (a)en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	37
Figura 14 Espectro de absorción del AM con BFO – 1 % Cr (a)en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo.....	38
Figura 16 Espectro de absorción del AM con BFO – 5 % Cr (a)en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo.....	40
Figura 17 Espectro de absorción del AM con BFO – 10 % Cr (a)en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	41
Figura 18 Espectro de absorción del NM con BFO puro (a)en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	43
Figura 19 Espectro de absorción del NM con BFO -1 % Cr (a)en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo.....	44

Figura 20 Espectro de absorción del NM con BFO – 3 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	45
Figura 21 Espectro de absorción del NM con BFO – 5 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	46
Figura 22 Espectro de absorción del NM con BFO – 10 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	47
Figura 23 Espectro de absorción del Rhb con BFO puro (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	49
Figura 24 Espectro de absorción del Rhb con BFO – 1 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	50
Figura 25 Espectro de absorción del Rhb con BFO – 3 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	51
Figura 26 Espectro de absorción del Rhb con BFO – 5 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo .....	52
Figura 27 Espectro de absorción del Rhb con BFO – 10 Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo.....	53
Figura 28 Relación entre la absorbancia relativa y el tiempo (AM).....	54
Figura 29 Relación entre el % Degradación y el tiempo (AM - BFO puro y los dopado) .....	55
Figura 30 Cinética de degradación en el tiempo de AM .....	56
Figura 31 Relación entre la Absorbancia relativa y el tiempo (AM - BFO puro y los dopado).....	56
Figura 32 Relación entre el % Degradación y el tiempo (NM - BFO puro y dopados) .....	57
Figura 33 Cinética de degradación en el tiempo de NM .....	58
Figura 34 Relación entre la absorbancia relativa y el tiempo (RhB).....	59
Figura 35 Relación entre el % Degradación y el tiempo (RhB - BFO puro y dopados) .....	60
Figura 36 Cinética de degradación en el tiempo (RhB).....	60
Figura 37 Espectro de FTIR, después de la técnica de fotocatalisis en AM.....	61
Figura 38 Espectro de FTIR, después de la técnica de fotocatalisis en NM.....	62
Figura 39 Espectro de FTIR, después de la técnica de fotocatalisis en RhB.....	63

## RESUMEN

Una de las principales características de los efluentes textiles es su coloración, generado en el proceso de teñido de sus fibras, lo que origina una enorme huella hídrica. Esta consecuencia, representa un problema sustancial, dado que es un factor que requiere de técnicas avanzadas, como la fotocatalisis para su degradación.

Este trabajo presenta la degradación de colorantes utilizados en la industria textil, como azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B, en soluciones acuosas bajo la acción de la ferrita de bismuto dopado con cromo como fotocatalizador. Con este propósito se preparó y sintetizó este material a diferentes concentraciones de dopaje por el método sol-gel; se accedió a sus características ópticas y morfológicas, por las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopía UV-Vis y FTIR; para los ensayos fotocatalíticos se fijaron concentraciones iniciales de 2,27 mg/L con 50 mg de fotocatalizador.

Como producto de la foto-degradación se alcanzó la decoloración de las soluciones con todos los fotocatalizadores obteniendo mayor eficiencia con el  $\text{BiFeO}_3$  -10 % Cr para el azul de metileno con un porcentaje de remoción de  $\eta=99,6$  % en 440 min, para el naranja de metilo el mejor material fue  $\text{BiFeO}_3$  - 3 % Cr con un porcentaje de eliminación  $\eta=100$  % en 320 min, por último, el  $\text{BiFeO}_3$  resulto mejor fotocatalizador para la rodamina B con  $\eta= 100$  % en 260 min.

**Palabras clave:** Degradación,  $\text{BiFeO}_3$ , cromo, fotocatalisis, rodamina B, azul metileno, naranjado de metilo

## ABSTRACT

One of the main characteristics of textile effluents is their coloration, generated in the process of dyeing their fibers, which causes an enormous water footprint. This consequence represents a substantial problem, since it is a factor that requires advanced techniques, such as photocatalysis, for its degradation.

This work presents the degradation of dyes used in the textile industry, such as methylene blue, methyl orange and Rhodamine B, in aqueous solutions under the action of Bismuth Ferrite doped with Chromium as photocatalyst, for this purpose this material was prepared and synthesized at different doping concentrations by the sol-gel method; its optical and morphological characteristics were accessed by X-ray diffraction, electron microscopy, UV-Vis and FTIR spectroscopy techniques; for the photocatalytic tests, initial concentrations were set at 2, 27 mg/L with 50 mg of photocatalyst.

As a product of the photo-degradation, decolorization of the solutions was achieved with all the photocatalysts obtaining higher efficiency with BiFeO<sub>3</sub> -10 % Cr for methylene blue with a removal percentage of  $\eta=99,6\%$  in 440 min, for methyl orange the best material was BiFeO<sub>3</sub> - 3 % Cr with a removal percentage  $\eta=100\%$  in 320 min, finally, BiFeO<sub>3</sub> resulted the best photocatalyst for rhodamine B with  $\eta=100\%$  in 260 min.

**Keywords:** Degradation, BiFeO<sub>3</sub>, Chromium, photocatalysis, rhodamine B, methylene blue, methyl orange

## INTRODUCCIÓN

Uno de los compuestos más difundidos de la naturaleza e imprescindible para el desarrollo de los sistemas vivos, es el agua, además de ser considerado un derecho fundamental (WWDR, 2014), es un bien escaso en muchas partes del mundo. Asimismo, su uso constituye un factor importante en el desarrollo de las actividades productivas del hombre, lo que hace presumir que para el año 2030 el consumo de agua destinado para la industria manufacturera será de un 22 % (WWAP, 2021, p. 7) de aquí, la urgencia de instaurar sistemas de gestión sostenible para este recurso y sus efluentes (WWAP, 2018) puesto que se estima de un 80 % de aguas residuales de estos sectores son vertidas directa e indirectamente al medio ambiente, sin previo tratamiento (WWAP, 2017, p. 2).

La industria textil, parte importante de este sector, es considerada la segunda más contaminante del mundo por el excesivo consumo de agua y el empleo de sustancias químicas persistentes (Castro, 2020, p. 69) para el tratamiento y elaboración de sus fibras, cuyo uso se ha multiplicado por los rápidos cambios de tendencia, los “Fast Fashion o moda rápida” (Zancajo Rodríguez, 2020, p. 277). Aunque, esta actividad económica favorece al PBI peruano con un 6.4 % según el Instituto de Estudios Económicos y Sociales (IEES, 2021), trae consecuencias ecológicas por la acumulación de aguas residuales o efluentes textiles con sustancias tóxicas de difícil autodepuración, que acaban por introducirse en los sistemas ecológicos, con lo que además de ocasionar una notable disminución de los ecosistemas en su alrededor, compromete la salud humana (UNESCO, 2017).

Para minimizar el impacto ambiental causado por este sector, existen normas ambientales que exigen el cumplimiento de los estándares de calidad ambiental (ECA) y no deben sobrepasar los límites máximos permisibles (LMP) requeridos antes de ser vertidos a la red de alcantarillado local o a los cuerpos receptores. Normativas vigentes reguladas por el ministerio del medio ambiente (MINAM) y entidades fiscalizadoras nacionales y/o privadas asociadas a la misma (OEFA, 2014).

Estas entidades fiscalizadoras al asegurar el cumplimiento de la legislación ambiental, hacen que las industrias textiles regulen las cargas de sus efluentes, lo que representa un problema dado que estas cargas contienen diversos aditivos químicos, entre ellos los colorantes, procedentes de la fase de tinturación, donde se genera grandes volúmenes de agua a consecuencia de la fijación del color en los diferentes tejidos (López Grimau y Crespi Rosell, 2015, p. 18) y el inapropiado o carente tratamiento impide una adecuada gestión sostenible de este recurso final.

Con el objetivo de aminorar este problema aparecen diferentes tipos de tratamientos desde los biológicos, los más usuales, los químicos y físico-químicos (UNESCO, 2017) con la finalidad de reaprovechar estas aguas en su cadena de procesos o utilizarlo en otras actividades como: riego, mantenimiento o usos comerciales; de esta forma, contribuye con el cuidado del medio ambiente, un vertimiento cero, y la obtención de una marca ecológica (Zancajo Rodríguez, 2020).

Sumados a este compromiso, existen empresas textiles que han incorporado el avance de nuevas tecnologías a sus sistemas de limpieza de sus efluentes. Este sistema está dividido generalmente en cuatro etapas como de pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario (Reynolds, 2002, p. 3); sin embargo, existen algunas variantes en la aplicación de tratamientos que dependen de la persistencia de los sólidos disueltos y de la coloración (López Grimau & Crespi Rosell, 2015).

Por lo mencionado, una sólida elección en la depuración de soluciones acuosas pigmentadas es el uso de tecnologías avanzadas de oxidación (PAOs) que involucran la creación de especies oxidantes reactivos, radicales hidroxilos, capaces de eliminar sustancias no degradables (Domènech et al., 2004). En consideración a este punto, este trabajo tiene como objetivo dar énfasis al método de foto-oxidación o fotocátalisis heterogénea, sistema que permite aprovechar la radiación ultravioleta para promover una reacción de foto-oxidación entre el efluente y un catalizador semiconductor (Irfan et al., 2019), en base a esto, la ferrita de bismuto dopada con cromo actúa como fotocatalizador, en soluciones acuosas de concentraciones de azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B como alternativa en tratamientos de aguas contaminadas por colorantes.

Esta tesis se ha dividido en cinco capítulos.

El primer capítulo describe el planteamiento del problema, los objetivos, la hipótesis y por último la justificación de este trabajo.

El segundo capítulo hace referencia al marco teórico sobre los antecedentes, conceptos de foto-oxidación, efluentes y colorantes además de las técnicas de caracterización y cinética de degradación.

En tercer capítulo se menciona la metodología de la investigación detallando los procedimientos experimentales aplicados.

El cuarto capítulo detalla los resultados obtenidos en la metodología experimental desarrollada por este trabajo.

Al finalizar se tiene en cuenta el análisis de los resultados, la discusión, las conclusiones y recomendaciones que se tienen en esta tesis y se da término con sus respectivas referencias bibliográficas.

# CAPÍTULO I

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 1.1 Descripción del problema

Uno de los principales problemas que afronta la humanidad en estos últimos años es la contaminación del agua debido a diversos factores entre ellos el incremento masivo industrial que trae como consecuencia la generación de aguas residuales. Según el Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas más del 80 % de los vertimientos regresan a los diferentes ecosistemas y en muchos de estos casos no reciben tratamiento o reciben un tratamiento inadecuado lo que ha llevado a un deterioro de la calidad de agua sin la posibilidad de ser reutilizado (Polo, 2017).

Actualmente, la industria textil es la segunda más lesiva y contaminante al medio ambiente (Castro, 2020, p. 69), debido a su larga cadena de producción que va desde la “extracción de materia prima, fabricación de textiles, teñido y elaboración de prendas de vestir” (Zancajo Rodríguez, 2020, p. 279). Por lo tanto, el empleo de colorantes orgánicos y/o sintéticos en el proceso de teñido, requiere grandes volúmenes de agua generando efluentes contaminados con altas cargas de residuos contaminantes (Bráñez Sánchez, 2018).

El Perú no es ajeno a esta realidad, puesto que, en estos últimos años el desarrollo de la industria textil y de confección ha llevado a ser la tercera actividad con mayor contribución al PBI representado un 6,4 % (IEES, 2019) consecuentemente a esta situación la generación de aguas residuales con presencia de colorantes representa un problema principal a dar solución.

Una solución a este problema es el tratamiento de aguas residuales utilizando técnicas avanzadas como la fotocátalisis bajo la acción de la radiación UV, utilizando un semiconductor como catalizador, según las referencias citadas este procedimiento alcanzaría el 100 % de remoción en un intervalo de tiempo de 20-90 minutos como plantea (Barrios-Ziolo et al., 2015).

## **1.2 Formulación del problema**

### **1.2.1 Problema principal**

¿De qué manera la actividad fotocatalítica de la Ferrita de Bismuto (BFO o  $\text{BiFeO}_3$ ) dopado con cromo influye en la degradación de colorantes de azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B, en condiciones controladas de laboratorio como un proceso para descontaminar aguas residuales de la industria textil para el año 2022?

### **1.2.2 Problemas secundarios**

1. ¿Será posible sintetizar la  $\text{BiFeO}_3$  con un dopaje adecuado de cromo que cumpla el proceso de fotocatalisis?
2. ¿Qué técnicas permitirán caracterizar la ferrita de bismuto (BFO) dopado con cromo para determinar sus propiedades ópticas y morfológicas aplicadas a la fotocatalisis?
3. ¿Cómo evaluar el porcentaje de degradación de los contaminantes por colorantes en soluciones acuosas utilizando  $\text{BiFeO}_3$  dopado con cromo como fotocatalizador?

## **1.3 Justificación e importancia**

### **1.3.1 Justificación Ambiental**

Los efluentes textiles son el producto del consumo de grandes volúmenes de agua, las cuales son vertidos a una red local o a un cauce natural dañando los diferentes ecosistemas a su alrededor, puesto que, llevan cargas contaminantes de los procesos industriales a los cuales son sometido en especial los de teñido, donde se utilizan diferentes colorantes para darles nuevas tonalidades a las fibras. Este procedimiento impide el continuo ciclo del agua representando un problema ambiental.

Este trabajo busca reducir la huella ambiental generada por este sector y mejorar la calidad de los efluentes contaminados por colorantes utilizando nuevos materiales sintetizados a base de la ferrita de bismuto dopado a diferentes concentraciones de cromo los cuales se ajusten a este propósito.

### **1.3.2 Justificación económica**

Las aguas residuales de esta industria no solo representan un gran problema, sino también puede ser una fuente sostenible, con un debido tratamiento de sus efluentes pueden llegar a ser reutilizables.

Para ello se debe lograr degradar las cargas contaminantes de colorantes que es el objetivo de esta tesis, con el fin de que pueda aplicarse en efluentes textiles y puedan ser parte de una economía circular sostenible con el medio ambiente. De este modo, las empresas mejoran su competitividad en el mercado nacional e internacional con una marca ecológica y con un reconocimiento económico a sus políticas ambientales.

### **1.3.3 Importancia de la investigación**

Frente al consumo excesivo de agua en la industria textil se plantea una alternativa de solución a este problema, basado en el proceso de fotocátalisis y haciendo uso de nuevas tecnologías, como es la degradación de colorantes a partir de la utilización de materiales ferroeléctricos, en particular de la ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) dopado con cromo que actuará como fotocatalizador en modelos de efluentes contaminados por colorantes tales como la rodamina B, el azul de metileno y anaranjado de metilo, que son utilizados en la industria textil peruana, de esta forma se contribuirá en la reducción de aguas contaminadas por colorantes, permitiendo su recuperación y reutilización; en tal sentido, este trabajo es un aporte a la correcta gestión de aguas residuales textiles.

## **1.4 Alcances y limitaciones**

### **1.4.1 Alcances**

- Por medio de este tema se pretende encontrar un material en base a BFO con un porcentaje de dopaje de cromo adecuado para la degradación de colorantes por medio de la técnica de fotocátalisis, a nivel laboratorio.
- Al conocer la evaluación de un material adecuado en la degradación de colorantes, este permitirá proyectar sus resultados en plantas de tratamiento textiles antes de ser vertidas al medio.

### **1.4.2 Limitaciones**

- El tiempo dado para su ejecución se vio dilatado puesto que se limitó el personal en los laboratorios, por el cumplimiento de los protocolos de seguridad y prevención debido a la pandemia.

## **1.5 Objetivos**

### **1.5.1 Objetivo general**

- Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes de azul de metileno, naranja de metilo y rodamina b, bajo la acción de la ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) dopado con cromo, en condiciones controladas de laboratorio como un proceso para descontaminar aguas residuales de la industria textil para el año 2022.

### **1.5.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar la Ferrita de Bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) dopado con cromo mediante la técnica sol-gel como material fotocatalizador.
- Caracterizar la Ferrita de Bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) dopado con cromo para determinar sus propiedades ópticas y morfológicas de este fotocatalizador.
- Evaluar la degradación de azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B en soluciones acuosas utilizando Cr- $\text{BiFeO}_3$  como fotocatalizador.

## **1.6 Hipótesis**

- Es posible degradar la presencia de colorantes en soluciones acuosas mediante fotocatalisis utilizando la ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) dopado con cromo como fotocatalizador.

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1 Antecedentes del estudio**

En el artículo de (Liu et al., 2022) denominado “Bismuth-based complex oxides for photocatalytic applications in environmental remediation and water splitting: A review”, se da a conocer lo siguiente: “El análisis de los tres óxidos más estudiados y complejos a base Bi en BiOX(X = Cl, Br, I) / BiFeO<sub>3</sub> /Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> empleados en la degradación de contaminantes ambientales y la generación de oxígeno a partir de la división del agua. Este expresa una descripción de sus composiciones fundamentales, estructuras electrónicas y estrategias de síntesis; en mejora de su rendimiento fotocatalítico, analizaron las relaciones estructura-propiedad-actividad, abordando y comparando enfoques detallados, incluido el control de morfología/facetas, la construcción de heteroestructuras y la introducción de vacantes de oxígeno. Además, propusieron técnicas como la ingeniería de la banda de energía y la construcción de un sistema de esquema Z para modular las posiciones de la banda de energía de los fotocatalizadores para lograr la división general del agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> simultáneamente”. Este artículo menciona su análisis a óxidos de Bismuto más estudiados por su capacidad de fotooxidación y descomposición de colorantes orgánicos en procesos fotocatalíticos dando una base para considerar parte de nuestro objetivo.

La presente investigación de (Cirkovic et al., 2021), quienes realizaron un estudio denominado “Visible-light photocatalytic degradation of Mordant Blue 9 by single-phase BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles”, expresando lo siguiente: Este artículo presenta “un estudio sistemático sobre la actividad fotocatalítica del BiFeO<sub>3</sub> (BFO) monofásico, bajo la irradiación solar simulada en presencia de tinte textil, Mordant Blue 9. El BFO fue sintetizado por la ruta sol-gel asistida por ultrasonido. Los análisis de morfología confirmaron que el BFO cristalino es de fase pura con un tamaño de partícula de 70 nm. Sus mediciones de espectroscopia UV-Vis revelaron su alta absorbancia de la luz visible con el calculado valor de banda prohibida de 2,21 eV. Los resultados de fotodegradación se detectaron mediante cromatografía líquida de alta resolución equipada con espectrómetro de masas (HPLC/MS-MS) exhibiendo una mayor actividad fotocatalítica en el medio base que en medio neutro y ácido. La prueba de reutilización mostró que las

nanopartículas de BFO se pueden usar en cuatro ciclos de fotodegradación sucesivos, sin pérdida significativa”. Este artículo muestra la influencia del parámetro de Ph en la degradación.

Asimismo, (Haruna et al., 2020) expusieron en su trabajo titulado “Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles in model organic dyes”. Este estudio reveló información de una “mini revisión donde se intenta proporcionar algunas rutas sintéticas detalladas de BiFeO<sub>3</sub> (BFO) y nanomateriales relacionados con BFO; los logros notables sobre el efecto del dopaje del material, el análisis del efecto del tamaño de los cristallitos del material y otras propiedades fotofísicas y la influencia en el proceso fotocatalítico en modelos de contaminantes de colorantes orgánicos. Está perovskita con grupo espacial romboédrico R3c. Es un fotocatalizador mejorado por el dopaje para la reducción de su energía de banda prohibida (2,0–2,77 eV), además de su propiedad multiferroica, fuerte fotoabsorción y estructura cristalina. El material ha demostrado ser muy útil para la degradación de tintes bajo irradiación de luz visible entre otros fotocatalizadores. Su no toxicidad, idoneidad, el bajo costo y la excelente estabilidad a largo plazo lo convierten en un fotocatalizador eficiente para la degradación de los efluentes de las industrias textil y farmacéutica que terminaron en el medio ambiente y ahora son una de las principales preocupaciones del mundo moderno” Este trabajo muestra la influencia del dopaje en el tamaño de cristal y en el ancho de banda prohibida.

Los autores (Irfan et al., 2019. p.1) realizaron un estudio titulado “Critical review: Bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst”, donde se expresa: “La tecnología fotocatalítica ha recibido gran atención en los últimos días debido a los crecientes problemas de la crisis energética y la contaminación ambiental. Se han investigado muchos fotocatalizadores semiconductores, entre ellos el BiFeO<sub>3</sub> que ha llamado mucho la atención debido a sus propiedades morfológicas, estructurales y multiferroicas únicas. En esta revisión, se ha incluido una discusión detallada de la estructura cristalina, la estructura de la banda electrónica, el mecanismo de degradación, los diferentes factores que afectan la eficiencia de degradación de BiFeO<sub>3</sub>. También se discutieron las diferentes técnicas de fabricación y la posibilidad de mejora de la fotoactividad de BiFeO<sub>3</sub> con diferentes modificaciones”. Esta revisión muestra una exposición general del BiFeO<sub>3</sub> como fotocatalizador de luz visible.

Los autores (Ponraj et al., 2019) realizaron un estudio titulado “Photocatalytic degradation of acid red-85 dye by nickel substituted bismuth ferrite nanoparticles”. La investigación llegó a lo siguiente: “La propiedad fotocatalítica impulsada por la luz visible de las nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$  dopadas con níquel se exploró a partir de la degradación del colorante Acid red-85. Los autores adoptaron el método de autocombustión asistido por combustible (ácido cítrico) para la síntesis de nanopartículas de  $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$  y  $0,10$ ). Las partículas sintetizadas se caracterizaron por difracción de rayos X, observando una reducción del tamaño de los cristalitas de 57 nm a 28 nm y los parámetros de red muestran un aumento que confirma la presencia de níquel en la red de  $\text{BiFeO}_3$ . Los estudios morfológicos se llevaron a cabo utilizando microscopía electrónica de barrido de alta resolución en muestras de  $\text{BiFeO}_3$  sin dopar y con 10 % de níquel dopado muestran una disminución en el tamaño de las partículas en comparación con el  $\text{BiFeO}_3$  puro, con resultados similares en imágenes de microscopía electrónica de transmisión. También se observa una reducción en la brecha de banda óptica de 2,2 eV a 2,02 eV. Los estudios de magnetómetro de muestras vibrantes realizados a temperatura ambiente indican que la adición de níquel aumenta tanto la magnetización remanente como la de saturación en la muestra de ferrita de bismuto, lo que ayuda a eliminar el fotocatalizador después del tratamiento. El estudio fotocatalítico del tinte Acid red-85 por irradiación con luz visible mostró la degradación completa del tinte en 40 min, logrando mayor efectividad en la actividad fotocatalítica debido a la separación de carga eficiente que ha sido confirmada por estudios de fotoluminiscencia”. Este trabajo muestra resultados de las diferentes técnicas aplicadas en su caracterización que deben ser tomadas en consideración para la evaluación de resultados.

De igual modo, (Shang et al., 2019), en su artículo titulado: “Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol over  $\text{BiFeO}_3/\text{BiOCl}$  nanocomposite” donde menciona en su resumen: “El nanocompuesto de  $\text{BiFeO}_3/\text{BiOCl}$  (BFO/BOC) fue sintetizado por el método de grabado químico simple con ácido clorhídrico. Los resultados de XRD y HRTEM indicaron que parte de  $\text{BiFeO}_3$  se transformó en  $\text{BiOCl}$  y el nanocompuesto de  $\text{BiFeO}_3/\text{BiOCl}$  se preparó con éxito. Los valores de banda prohibida se estimaron en 2,23 eV y 3,65 eV utilizando espectros de absorción ultravioleta-visible. Las dos bandas de fotoabsorción prominentes para estas heteroestructuras, se asignan a

la absorción de BiOCl y BiFeO<sub>3</sub>. Los resultados de SEM mostraron que la muestra se compone de nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub> irregulares y partículas de BiOCl en forma de placa. En comparación con BiFeO<sub>3</sub>, la tasa de degradación fotocatalítica de rodamina B (Rh. B) y fenol sobre BFO/BOC aumenta en un 32 % y un 9 %. El análisis del mecanismo de transferencia de electrones revela que la fotosensibilización indirecta del tinte de BiOCl juega el papel principal en la fotodegradación de Rh impulsada por luz visible mejorada”. Este artículo muestra la reducción del ancho de banda prohibida y su influencia en la actividad fotocatalítica.

El autor (Brañez Sánchez, 2018) realizó un estudio en contaminación de los ambientes acuáticos provocados por la industria textil, donde expresa lo siguiente: “En la investigación se revisó la problemática de la industria textil, en particular los efectos en el agua, donde la industria textil tiene principales impactos ambientales por el alto consumo de este recurso y las aguas residuales con alta carga contaminante que se generan en los diversos procesos; además presenta los diversos enfoques para reducir la contaminación del agua que van desde la reducción en la fuente, recuperación como el reúso y reciclado, tratamiento centralizado de efluentes y separación de ciertos baños de proceso para tratamiento individual o reutilización”. Este estudio revela los impactos ambientales causado por la industria textil por su elevada concentración de sustancias que emplea en su producción, por lo que debe ser considerado para la búsqueda de nuevas tecnologías que contrarresten esta consecuencia.

En cuanto, (Santillán, 2018) realizó un trabajo titulado “Synthesis of Porous BiFeO<sub>3</sub> Materials and Their Application in Water”, donde expuso lo siguiente “La industria textil es uno de los sectores más contaminantes debido a la descarga de aguas residuales que presentan colorantes complejos, persistentes y dañinos para la salud y el medio ambiente. Se escogió el colorante Rhodamine B (RhB) por ser comúnmente utilizado en la industria textil. La remoción del colorante RhB de la fase líquida fue por fotocatalisis heterogénea mediante BiFeO<sub>3</sub> (BFO) no dopados y BiFeO<sub>3</sub> dopados. La técnica nanocasting fue utilizada para la síntesis de BFO añadiendo agentes quelantes (ácido cítrico, oxálico y tartárico), mientras que el método de auto combustión fue usado para sintetizar BFO dopados con diferentes contenidos de Gd (Gd<sub>x</sub> Bi<sub>(1-x)</sub> FeO<sub>3</sub>, x=0; 0,03; 0,05; 0,10). Los productos obtenidos fueron caracterizados por (XDR, (SEM) y (TEM).

Los productos obtenidos a partir de nanocasting mostraron fases secundarias y subproductos por lo que dichos materiales no fueron usados para la actividad fotocatalítica. Las imágenes SEM ilustran redes altamente porosas con rangos de tamaños de poros desde nanómetros hasta micrómetros de BFO no dopados y dopados. También, la medición de la banda de energía pretende tener correlación con la naturaleza porosa de la muestra con valores desde 2,22 eV hasta 2,32 eV. Las muestras de Gd dopado- BFO fueron evaluadas por degradación fotocatalítica de RhB en solución acuosa bajo irradiación de luz visible. Comparado con BFO no dopado, muestras Gd dopadas BFO revelan mayor habilidad de absorción y capacidad degradadora. Además, las condiciones óptimas relacionadas a una degradación de RhB (77 %) fueron alcanzadas con 5 mg/L de solución RhB a un pH 4, Gd dopado 5 % - BFO y la aplicación de 100 mg de fotocatalizador”. Estos resultados revelan la importancia de identificar una técnica óptima para sintetizar un material fotocatalizador, así como tener en consideración los parámetros óptimos para el proceso de degradación con el fin de mejorar la tasa y eficiencia del mismo.

La investigación dada por (Paliwal et al., 2017) realizó un estudio denominado “Photocatalytic degradation of methylene blue using undoped and Co-doped bismuth ferrite” detallando lo siguiente: “La degradación del azul de metileno no biodegradable utilizó la ferrita de bismuto como fotocatalizador. El efecto de varios parámetros sobre la velocidad de reacción como el pH, la concentración de tinte, la intensidad del fotocatalizador y la luz. La tasa de fotodegradación del tinte se controló espectrofotométricamente. Los resultados muestran que el dopaje de ferrita de bismuto por cobalto aumenta la tasa de degradación fotocatalítica debido al estrechamiento de la banda prohibida” Este estudio considero los parámetros que posiblemente afectan la acción fotocatalítica.

## **2.2 Bases teóricas**

### **2.2.1 Efluentes textiles**

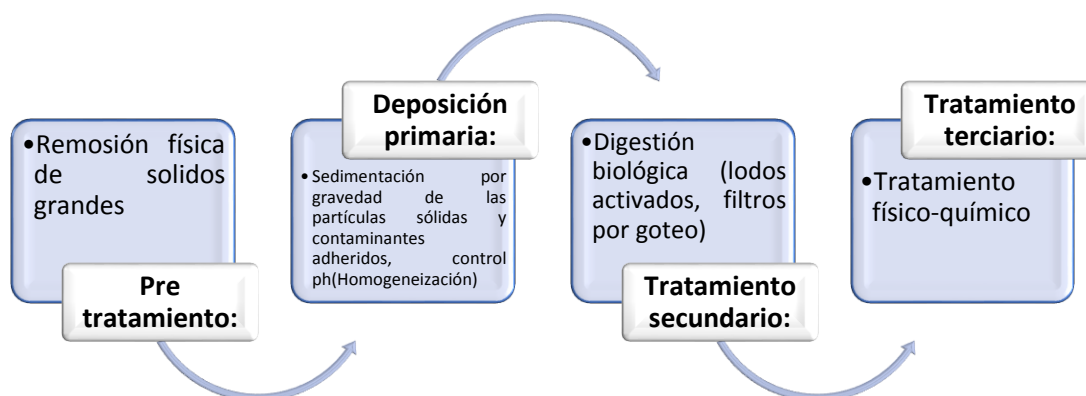
La industria textil se caracteriza por tener una amplia variedad de tonalidades en sus tejidos resultado de una serie de procesos a los cuales son sometidas las fibras de algodón, de lana o de poliéster hasta llegar al proceso de fabricación de telas. Estas actividades de preparación elaboración, teñido y acabado final (López Grimau & Crespi

Rosell, 2015), generan grandes volúmenes de agua residuales o también llamado efluente textil (Zancajo Rodríguez, 2020) con valores considerables de concentraciones de colorantes o tintes utilizados para fijar, matizar o estampar sus fibras y otras sustancias químicas adicionales que lo hacen persistentes en el medio ambiente.

Actualmente, existen países industrializados con la suficiente tecnología e interesados en la gestión sostenible del agua que reciclan sus propios efluentes, previo tratamiento, ya sea para reutilizarlos en actividades de mantenimiento, riego u obtener licencias sociales para sus operaciones (WWAP, 2017), para ello se sigue una serie de pasos adecuados en el tratamiento de aguas residuales, mostrados en la figura 1, sujetos a los procesos efectuados por las empresas textiles.

**Figura 1**

*Diagrama de depuración de aguas residuales*



**Nota:** Diagrama de pasos para la depuración de aguas residuales (Reynolds, 2002).

Asimismo, en el mercado textil también existen empresas que vierten sus efluentes a los sistemas de alcantarillado local e incluso al medio ambiente, las cuales deben estar dentro de los parámetros ambientales establecidos por la ley general del medio ambiente del país al cual pertenece (López Grimau y Crespi Rosell, 2015) .

Uno de los contaminantes más resistentes a los tratamientos convencionales son los colorantes sintéticos y en menor medida los colorantes naturales (Esparza, 2016), por lo tanto, se debe de considerar su valor dentro de los límites máximos permisibles (LMP) regulados por dicho estado, para ello se dispone dos formas de cuantificar su valor, uno

es por comparación visual con patrones (Pt-Co) y el segundo por espectroscopia, el cual mide la cantidad de luz absorbida o transmitida por la muestra (López Grimau y Crespi Rosell, 2015).

### **2.2.2 Normativa peruana**

Para reducir la huella hídrica, el estado peruano a través del Ministerio del Medio Ambiente (MINAM) decreto una serie de normativas amparadas en la ley general del Ambiente, donde hace referencia a la regularización de los efluentes generados por las actividades productivas y de los instrumentos de gestión ambiental- ECA para este fin.

## **LEY N° 28611-LEY GENERAL DEL AMBIENTE**

### **“Artículo 31°.- Del Estándar de Calidad Ambiental**

31.1 El Estándar de Calidad Ambiental - ECA es la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente. Según el parámetro en particular a que se refiera, la concentración o grado podrá ser expresada en máximos, mínimos o rangos. (...)” (MINAM, 2017, p.33).

### **“Artículo 121°.- Del vertimiento de aguas residuales**

El Estado emite en base a la capacidad de carga de los cuerpos receptores, una autorización previa para el vertimiento de aguas residuales domésticas, industriales o de cualquier otra actividad desarrollada por personas naturales o jurídicas, siempre que dicho vertimiento no cause deterioro de la calidad de las aguas como cuerpo receptor, ni se afecte su reutilización para otros fines, de acuerdo a lo establecido en los ECA correspondientes y las normas legales vigentes.” (MINAM, 2017, p. 62)

### **“Artículo 122°.- Del tratamiento de residuos líquidos**

122.3 Las empresas o entidades que desarrollan actividades extractivas, productivas, de comercialización u otras que generen aguas residuales o servidas, son responsables de su tratamiento, a fin de reducir sus niveles de contaminación hasta niveles compatibles con los LMP, los ECA y otros estándares establecidos en instrumentos de gestión ambiental, de conformidad con lo establecido en las normas legales vigentes. El

manejo de las aguas residuales o servidas de origen industrial puede ser efectuado directamente por el generador, a través de terceros debidamente autorizados a o a través de las entidades responsables de los servicios de saneamiento, con sujeción al marco legal vigente sobre la materia.” (MINAM, 2017, p. 63)

### 2.2.3 Procesos avanzados de oxidación

En contrarrestar los impactos ambientales generados por el sector industrial, se hace uso de nuevas tecnologías alternativas que permitan dar un debido tratamiento a sus residuos tóxicos resistentes a los tratamientos tradicionales. Una de estas tecnologías se basa en procesos avanzados de oxidación (PAOs), las cuales están fundamentadas en técnicas físico-químicas suficientes para alterar los compuestos químicos de los productos utilizados en los procesos de producción, las cuales originan especies oxidantes, es decir radicales hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ), suficientes para degradar concentraciones de colorantes (GilPavas, 2012). Estos métodos sacan provecho a las interacciones fotoquímicas y no fotoquímicas, enumerados en el siguiente cuadro.

**Tabla 1**

*Clasificación de procesos no fotoquímicos y fotoquímicos*

<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno</li> <li>• Procesos Fenton</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Descarga electrohidráulica-Ultrasónico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua sub/y supercrítica</li> <li>• Procesos fotoquímicos</li> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</li> <li>• UV/ peróxido de hidrógeno</li> <li>• UV/O<sub>3</sub></li> <li>• Fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton)</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea</li> </ul>

*Nota:* Adaptado de (Domènech et al., 2004).

Cada una de estas técnicas permiten eliminar contaminantes orgánicos u oxidar compuestos inorgánicos presentes en los contaminantes pero presentan costos de

inversión puesto que en los procesos no fotoquímicos se requiere de ciertas sustancias como ozono, peróxido de hidrógeno para su trabajo, a diferencia de los procesos fotoquímicos donde se aprovecha la energía de la interacción electromagnética y en técnicas específicas de fotocatalisis las propiedades de la luz UV, dejando de lado el uso de reactivos químicos adicionales (Bes Monge et al., 2016).

#### **2.2.4 Fotocatálisis Heterogénea**

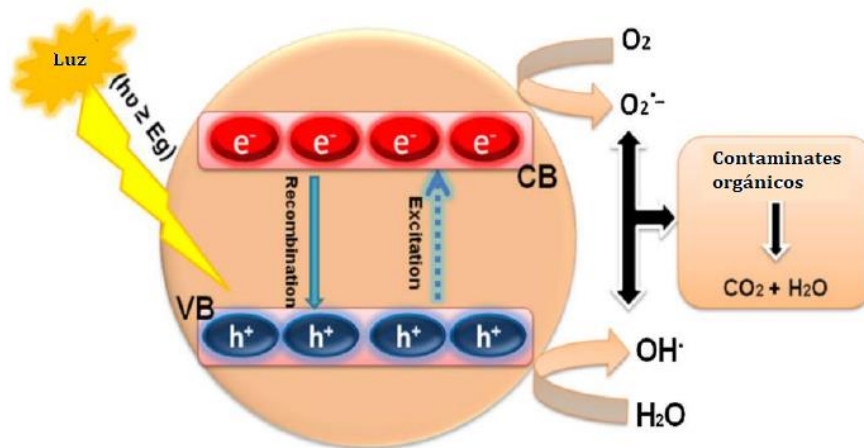
La fotocatalisis es un “proceso mediante el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna sustancia química como resultado de la absorción de radiación por otra sustancia fotosensible, como es el catalizador” (Fernández Ibáñez, 2017).

El mecanismo de fotocatalisis heterogénea emplea un sólido semiconductor o fotocatalizador que al interactuar con una fuente de radiación adecuada genera radicales hidroxilos estimulando reacciones de reducción u oxidación en la interfase sólido / líquido.

La foto-activación se describe en la figura 2, donde se aprecia como la radiación incidente es absorbida por el fotocatalizador dando como resultado la creación de pares electrón – hueco en las bandas de conducción (CB) y de valencia (VB) que reaccionan a los compuestos adheridos en su superficie (Muñoz-Batista & Luque, 2021). Las moléculas de agua producen reacciones de foto-oxidación por los huecos para la producción de radicales hidroxilos y los electrones producen reacciones de foto-reducción con el oxígeno del agua para obtener iones de oxígeno. En tanto, los iones hidroxilo y los iones de oxígeno causan la reducción redox de las moléculas de los contaminantes, es decir colorante, produciendo compuestos más pequeños de dióxido más agua provocando de esta forma la decoloración o eliminación del contaminante (Irfan et al., 2019).

**Figura 2**

*Representación del mecanismo de fotocatalisis heterogéneo*



*Nota:* Mecanismo de fotocatalisis heterogénea y la separación en pares electrón – hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) (Irfan et al., 2017)

### 2.2.5 Fotocatalizadores

Los cristales semiconductores utilizados en fotocatalisis son materiales fotoactivos utilizados para la degradación de contaminantes orgánicos persistentes y de microorganismos presentes en los efluentes residuales. Su tamaño en escala micro o nanométrica permite activar las reacciones fotoquímicas en su superficie, y por ende mejora la degradación de contaminantes.

Los semiconductores más utilizados en fotocatalisis son TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CdS y ZnS debido a sus principales características como sus propiedades ópticas, físicas, químicas y electrónicas; estabilidad química, baja toxicidad y costo (Muñoz-Batista & Luque, 2021). Para mejorar su foto-efectividad han experimentado ciertas modificaciones aumentando su absorción de luz en la región visible, su movilidad de portadores y recombinación de pares y huecos. De esta forma se da apertura al uso de un nuevo grupo de materiales con estructura de perovskita representada de la siguiente manera ABX<sub>3</sub>, donde A y B son cationes y X viene a ser un anión de un oxido o un haluro (Irfan et al., 2019).

Dentro de los semiconductores o perovskitas investigadas se encuentran las ferritas (BiFeO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, GdFeO<sub>3</sub>); los tantalatos (AgTaO<sub>3</sub>, NaTaO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>); los titanatos (SrTiO<sub>3</sub>, CdTiO<sub>3</sub>, NiTiO<sub>3</sub>, CoTiO<sub>3</sub>, FeTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>) y otras perovskitas

(LaCaO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub>). Actualmente, la ferrita de bismuto BiFeO<sub>3</sub> (BFO) ha tomado importancia (Zhang et al., 2019) dado que presenta un bandgap adecuado en la región de luz visible, poseen propiedades multiferroicas a temperatura ambiente que benefician la separación de cationes y aniones, además cuenta con estabilidad química que lo hace eficiente en tratamientos fotocatalíticos (Cirkovic et al., 2021).

También se ha observado que al dopar el BFO con otros materiales, disminuye la tasa de recombinación de portadores, en otros mejora la morfología del material (Santillán, 2018) o el área de superficie e incluso se reduce el ancho de banda prohibida o bandgap acelerando de esta forma la actividad de degradación (Paliwal et al., 2017).

### **2.2.6 Ferrita de Bismuto dopado con Cromo (Cr-BiFeO<sub>3</sub>)**

Las partículas BFO, tienen una estructura de perovskita que al ser agregado un dopante aumenta las propiedades magnéticas y propiedades ferro-electrónicas. La variación de la cantidad de dopante agregado disminuye el tamaño de los cristales (Sinha et al., 2019) modificando su morfología superficial. De esta forma, mejora sus propiedades multiferroicas que lo hacen aplicables en diseño de dispositivos de memorias eficientes y en dispositivos optoelectrónicos (Guo et al., 2017) y al presentar absorción sintonizable en la región visibles, por la disminución de su ancho de banda prohibida, lo hacen adecuados fotocatalizadores.

### **2.2.7 Colorantes**

Los colorantes son sustancias empleadas en los procesos de teñido de fibras o textiles para obtener un color característico propio que los diferencien de los demás. Estas moléculas modifican las propiedades físicas del sustrato variando las zonas de absorción del espectro visible debido a las transiciones electrónicas efectuadas en el interior de los átomos al interactuar con el espectro electromagnético (Corrales Ramírez & Caycedo Lozano, 2020), originando una longitud de onda única.

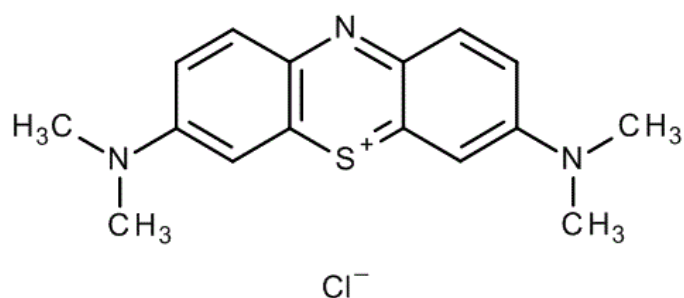
Hasta el momento, existe una gran variedad de colores agrupados en familias según su estructura química como Azoicos, fenotiazinas, antraquinonas, ftalocianina, ion arilcarbonico, entre otros, que necesitan de medios acuosos para su fijación en prendas o fibras generando aguas residuales impregnadas de colorantes con concentraciones de 100-500 mg/L (Zaruma et al., 2018), además de otras sustancias químicas de difícil tratamiento (Neefus & Ivester, 1991).

### Azul de metileno (AM)

También llamado cloruro de metiltionina, que tiene 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazin-5-ilo como contraión, de estructura química mostrada en la figura 3. Es un colorante orgánico azul verdoso brillante que pertenece a la familia de las fenotiazinas. Se utiliza como indicador ácido-base, colorante histológico, antidepresivo, agente cardioprotector, antioxidante, agente neuroprotector, antipalúdico, marcador físico, cosmética, en menor medida en papel y colorante matizador en sedas, yute, lino y cáñamo. Este colorante se identificó en aguas residuales subterráneas (National Center for Biotechnology Information, 2022a).

#### Figura 3

*Estructura del colorante de azul de metileno*



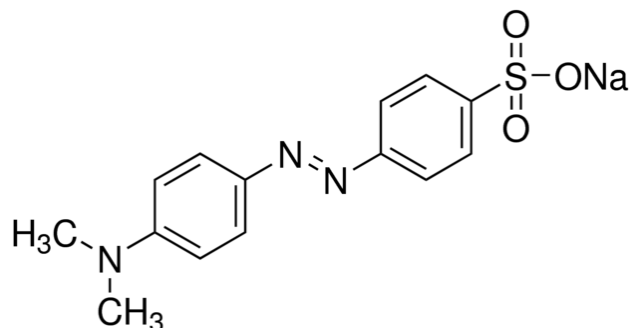
**Nota:** Fórmula molecular  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \times \text{H}_2\text{O}$  con peso molecular  $319 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$  (Merck, 2022b)

### Naranja de metilo (NM)

Es un compuesto iónico azo-derivado, utilizado como colorante e indicador de pH. Su estructura química se observa en la figura 4 y nombre científico es sal sódica del ácido (4-[[4-(dimetilamino)fenil]azo]bencenosulfonato. Este colorante azo-derivado tiene diversas aplicaciones, entre ellas se pueden mencionar el análisis de sustancias químicas, farmacéuticas, titulación de ácidos, colorante en productos textiles y tejidos biológicos. Presenta resistencia a la prueba estándar de DBO (National Center for Biotechnology Information, 2022a).

**Figura 4**

*Estructura del colorante naranja de metilo*



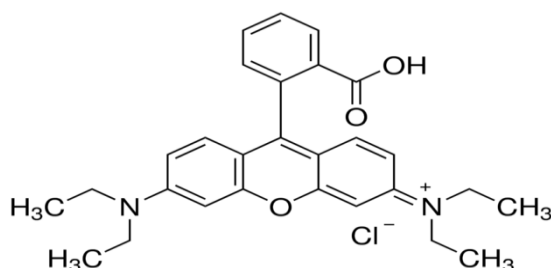
*Nota:* Fórmula molecular  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  con peso molecular:  $327.34 \text{ g.mol}^{-1}$  y  $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$  (Merck, 2022a)

**Rodamina B (RhB)**

La rodamina B, es un compuesto químico empleado como colorante violeta, pertenece a la familia de las rodaminas, es una sal de cloruro orgánico que tiene N- [9-(2-carboxifenil) -6- (dietilamino)xanteno-3-iliden] -N-etiletanaminio como contraión, al presentar el enlace -N=N- se denominan azoderivados y de estructura química dada en la figura 5. Tiene un papel como fluorocromo, sonda fluorescente, tinte histológico (colorante de seguimiento en un líquido para rastrear la tasa, transporte y dirección de su flujo), además tiene uso como colorante en papel, reactivo quelante de metales, en fármacos, cosméticos, textiles (lana y seda), plásticos. Es una sal de cloruro orgánico y un tinte de xanteno en contacto con concentraciones elevadas de rodamina B presenta reacciones tóxicas (National Center for Biotechnology Information, 2022b).

**Figura 5**

*Estructura del colorante rodamina B*



*Nota:* Fórmula molecular  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  con peso molecular de  $479 \text{ g.mol}^{-1}$  y  $\lambda_{\text{max}} = 552 \text{ nm}$  (Merck, 2022c)

### 2.2.8 Técnicas de caracterización

Existen diversas técnicas de análisis a las cuales se pueden someter los fotocatalizadores o materiales semiconductores. Estas técnicas nos permitirán determinar los parámetros adecuados antes y después del trabajo realizado con la BFO dopado con cromo, las cuales se mencionan a continuación.

#### 2.2.8.1 Difracción de rayos X (DRX)

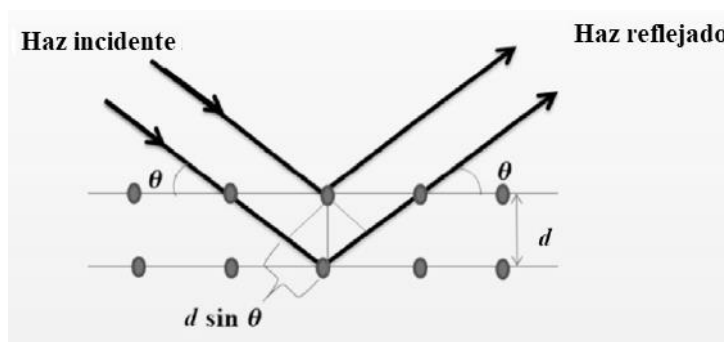
Mediante esta técnica se permite la caracterización estructural de materiales que presentan cierto grado de cristalinidad. La difracción es un fenómeno de dispersión de rayos X, a través de una red cristalina, donde participan todos los átomos que forman el material irradiado. Debido al ordenamiento periódico de los átomos, los rayos dispersados entre los distintos átomos, llevan entre si cierto desfase, interfiriendo en su trayectoria posterior, solo algunas están en fase generando una interferencia constructiva (Mckelvey, 1996), cumpliendo la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Donde:  $n$  es el número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (fija),  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X en una estructura cristalina,  $d$  es la distancia entre los planos, mostrado en la figura 6. Después de la difracción, se produce un patrón de difracción donde la intensidad del pico está asociado a los átomos presentes y la ubicación de estos en los planos atómicos. El caso contrario, ocurre con una interferencia destructiva, la ley no se cumple, por lo que la intensidad de los rayos x es demasiado baja para generar un pico (Titus et al., 2019).

#### Figura 6

*Difracción de rayos X*



*Nota:* Adaptado de (Titus et al., 2019).

Los difractogramas permiten la identificación de fases cristalinas, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo en transiciones de fase, soluciones sólidas, tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, entre otros.

### **2.2.8.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Para determinar las características de la muestra se recurrirá a la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), el cual, permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos en alta resolución. “Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalina es decir la morfología del material”, como menciona (Ipohorski & Bozzano, 2013)

El haz de electrones empleado por este método no requiere mayor energía a los 40 keV. Una vez completa la interacción se captan cuatro tipos de señales por los detectores como son electrones secundarios, electrones retro dispersados, electrones de rayos X y electrones Auger, lo que proporcionara la información de la muestra en función de la señal a usar. Para la formación de imágenes, se recoge la señal de los electrones secundarios, con una resolución de 1 a 5 nm de profundidad de campo revelando información de la topografía del material, por otro lado, para obtener la información cristalográfica se usan los electrones dispersados que chocan con el núcleo atómico variando el número atómico (Z) de la muestra, para determinar la composición química se emplean los rayos X y los electrones Auger, relacionados con la energía provocada por el desplazamiento del electrón (Zhen & Li, 2009).

### **2.2.8.3 Espectroscopia de luz ultravioleta visible (UV-VIS)**

El análisis por espectroscopía UV-VIS permite identificar y cuantificar sustancias de diferente naturaleza, puesto que mide el grado de absorción y/o transmisión de radiación electromagnética cuando interacciona con la muestra (Owen, 2000), en longitudes de 200- 750 nm, dando lugar al espectro de absorción.

Una de las características de la absorción en moléculas orgánicas es la transición electrónica dada cuando un haz de luz pasa a través de la solución, la energía que absorbe promueve un electrón a un orbital superior donde es inestable por lo mismo busca regresar

a su estado original, liberando energía absorbida en forma de calor o emisión de luz. La relación existente entre la luz transmitida y la luz incidente a una determinada longitud de onda se denomina transmitancia, donde su logaritmo negativo define el valor de la intensidad de absorción (Titus et al., 2019).

$$A = -\ln T = -\frac{I_t}{I_0} \quad (2)$$

Donde T: transmitancia,  $I_t$  :intensidad transmitida,  $I_0$ : intensidad incidente. Para soluciones diluidas de colorantes se cumple la ley de Lambert – Beer, donde la absorbancia, a longitud de onda fija, es directamente proporcional a su concentración, es decir, a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz (Harris, 2016).

$$A = \alpha \cdot c \cdot l \quad (3)$$

Donde  $\alpha$ : Coeficiente de extinción, c: concentración y l: longitud del ancho de celda.

Para determinar las propiedades fotocatalíticas de un material semiconductor de debe conocer el valor de la energía del ancho de banda prohibida o banda prohibida de los materiales semiconductores amorfos se utilizan los espectros de absorción del material. Para ello, se recurre al método de Tauc, este método relaciona el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de Lamber -Beer y la energía del fotón ( $h\nu$ ), expresada por la siguiente ecuación(Makuła et al., 2018, p. 1).

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Donde  $h$ : constante Planck,  $\nu$ : frecuencia del fotón,  $E_g$ : energía de banda prohibida, B: constante,  $\gamma$ : factor de dependencia de la naturaleza de transición de electrones, brecha de banda de transición directa (2) e indirecta (1/2)

La energía del bandgap se determina por los espectros de reflectancia que se da al transformar los espectros de absorción aplicando la función Kubelka-Munk, dada por:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2} \quad (5)$$

Donde:  $R_\infty = \frac{R_{ejemplo}}{R_{standar}}$  : reflectancia del espesor de la muestra, K: coeficiente de absorción y S: coef. Dispersión; reemplazando la ecuación, tenemos:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (6)$$

#### 2.2.8.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis del espectro de FTIR permite obtener información sobre la composición química de la superficie de un material, de esta manera la técnica “FTIR identifica, caracteriza materiales desconocidos, detectar contaminantes en un material, encuentra aditivos e identificar la descomposición y oxidación”(Titus et al., 2019) de un material en una determinada longitud de onda e intensidad de absorción o emisión de un sólido, líquido o gas.

Esta técnica permite cuantificar la cantidad de adsorción al interaccionar un haz de luz infrarrojo aproximado de 10 000 a 1 000  $\text{cm}^{-1}$  sobre la muestra, parte de ella es absorbida y convertida a energía vibracional o rotacional lo que generara variaciones en las curvas características de las bandas de absorción indicando un cambio en la composición del material. Esta señal obtenida va entre 4 000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ , lo que representa la huella molecular única para cada material (Titus et al., 2019).

#### 2.2.9 Cinética de degradación

El cambio de concentración del colorante durante el proceso de degradación se puede determinar a partir de la absorbancia de la solución pigmentada, dado que la concentración del colorante es directamente proporcional a la absorbancia en el rango de bajas concentraciones, la concentración relativa y la tasa de eliminación del colorante en cualquier momento del proceso se puede calcular por las siguientes expresiones(Jiao et al., 2018, p. 7):

$$\frac{C}{C_o} = \frac{A}{A_o} \quad (7)$$

$$\eta = \left[ \left( \frac{C}{C_o} \right) \times 100 \% \right] = \left[ \left( \frac{A}{A_o} \right) \times 100 \% \right] \quad (8)$$

Donde C/Co: concentración relativa; Co: concentración inicial; C: concentración en un momento dado,  $\eta$ : relación de eliminación; Ao: absorbancia inicial y A: absorbancia en un momento determinado.

La velocidad de reacción (k) para sistemas líquidos-sólidos basada en la capacidad sólida se define por el modelo de pseudo primer orden (Hamad et al., 2016) dado por:

$$-\ln \left( \frac{C}{C_o} \right) = kt \quad (9)$$

## CAPÍTULO III METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

En este apartado, se detalla el procedimiento realizado desde la síntesis del fotocatalizador, Ferrita de Bismuto dopado con cromo (Cr-BFO), y el proceso de fotocatalisis en presencia de una lámpara de radiación UV (OSRAM 9 Watts) empleado en esta investigación.

### 3.1 Síntesis de Cr – BiFeO<sub>3</sub>

#### 3.1.1 Reactivos

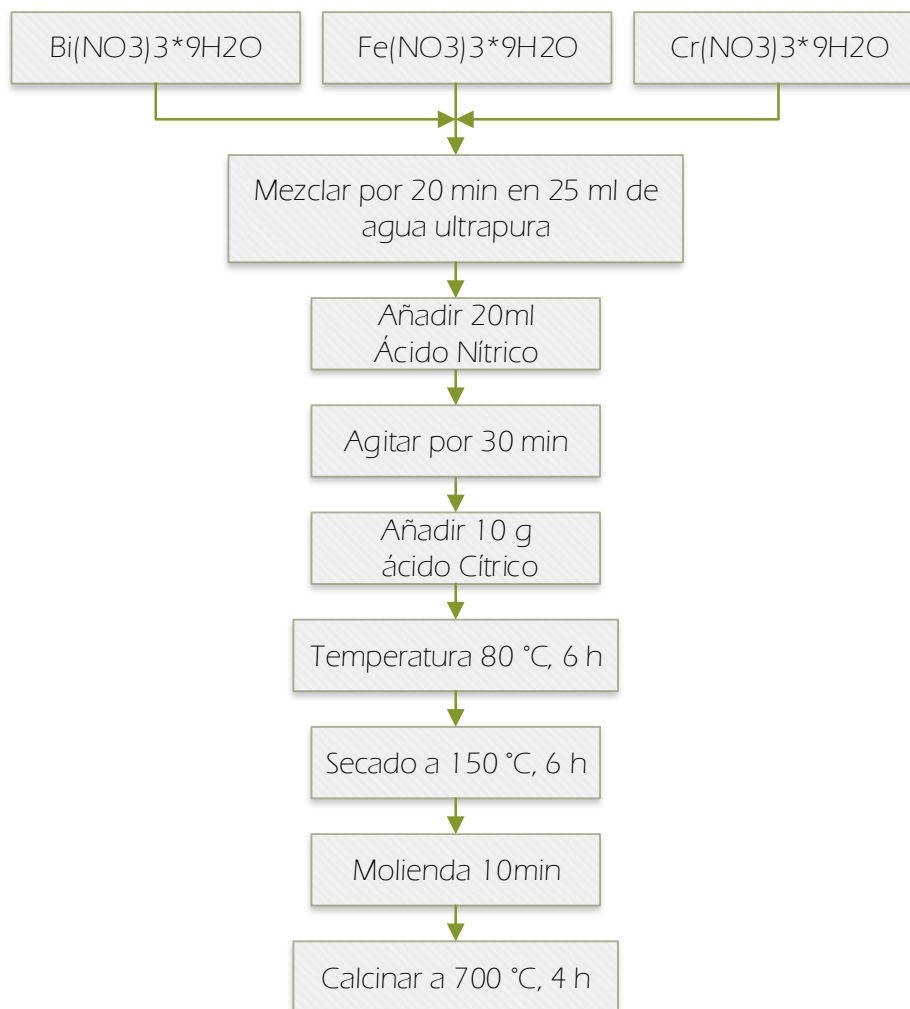
- Bismuth nitrate nonahydrate  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,
- Iron nitrate nonahydrate  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,
- Chromium nitrate nonahydrate  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,
- Agua ultrapura (Tipo 1 – 18.2 MΩ.cm de resistividad)
- Ácido cítrico ( $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ).
- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  , 65 %)

#### 3.1.2 Procedimiento

Los fotocatalizadores ( $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10$ )), se sintetizaron por el método sol-gel, en base a los productos químicos en polvo de la empresa Merck. Para ello, se disolvieron cantidades estequiométricas de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de agua por 20 minutos luego se agregaron 20ml de ácido nítrico y se agitó por 30 minutos hasta disolverlo completamente, posteriormente se agregaron 10 g de ácido cítrico formando una solución el cual se calentó por 80 °C para obtener el gel, este se secó a 150 °C durante 6 horas, donde el material obtenido se trituró en un mortero agata durante 10 minutos y finalmente se calcinó a 700 °C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Este procedimiento se repitió con cada cantidad estequiométrica, mostrada en la tabla 2. Las muestras se etiquetaron como  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  –1 % Cr,  $\text{BiFeO}_3$  –3 % Cr,  $\text{BiFeO}_3$  –5 % Cr y  $\text{BiFeO}_3$  –10 % Cr según el porcentaje de cromo.

**Figura 7**

Esquema de síntesis de  $(\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10$ )), por proceso sol-gel

**Tabla 2**

Cantidad estequiométrica de sustancias (Bi, Fe, Cr)

Contenido (g)	BFO 0 % - Cr	BFO 1 % - Cr	BFO 3 % - Cr	BFO 5 % - Cr	BFO 10 % - Cr
Bismuto (Bi)	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58
Hierro (Fe)	2,0197	1,9995	1,9591	1,9188	1,8178
Cromo (Cr)	0	0,0200	0,0602	0,1001	0,2001

## **3.2 Prueba de Fotodegradación**

### **3.2.1 Reactivos**

- Azul de metileno
- Naranja de metilo
- Rodamina B
- Agua ultrapura Tipo 1 (Resistividad 18,2MΩ.cm)

### **3.2.2 Procedimiento**

Para obtener la fotodegradación de colorantes de efluentes textiles, se preparó diferentes soluciones acuosas con 1,7 mg de cada colorante (azul de metileno (AM), naranjado de metileno (NM) y rodamina B (RhB)) en 0,750 L de agua ultrapura, mezclado en un agitador magnético a 450 rpm, donde se obtuvo una concentración inicial 2,27 mg/L.

Una vez preparada la solución con un colorante disuelto en agua ultrapura se procedió a tomar la primera muestra y se aumentó las revoluciones por minuto a 650; para la segunda muestra se añadió 50 mg de fotocatalizador, e inmediatamente se colocó una cámara oscura encima del sistema, por 30 min, posteriormente, se encendió la lámpara UV (OSRAM 9 W – 254 nm) y a partir de ese momento, el tiempo de muestreo fue cada 20 minutos hasta visualizar la decoloración por fotocatálisis. La cantidad de muestra tomada en cada intervalo de tiempo fue de 1,3 ml de solución depositada en microtubos que finalmente fueron centrifugadas para la obtención de muestras sin material semiconductor.

Lo mencionado anteriormente, se repitió con cada colorante manteniendo la concentración inicial, variando el fotocatalizador BFO de acuerdo al porcentaje de dopado de cromo en (0, 1, 3, 5, 10) %.

**Figura 8**

*Esquema de modelo de decoloración con los diferentes tipos de colorantes*



### 3.3 Técnicas de caracterización

En esta sección se trabajaron con las muestras de los fotocatalizadores ( $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10$ )) y las muestras obtenidas de la degradación del azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B; dichos datos fueron trabajados en el software OriginPro2021.

#### 3.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

La caracterización realizada con el XRD PANalytical – Aeris, a muestras de BFO puro y dopados con cromo, muestran el análisis estructural del semiconductor, las fases cristalinas o policristalinas y el tamaño de los polvos de cada material.

Para la identificación de la estructura cristalina se empleó el método Rietveld y el software X'pert Highscore Plus V 4,9 del XRD Panalytical, el cual determinó con mayor precisión los parámetros de influencia del dopante cromo en la estructura BFO.

### **3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Las imágenes obtenidas por SEM, permitieron determinar la morfología de las muestras de BFO puro y dopado con cromo, consiguiendo resultados promedios del tamaño de cristalito.

### **3.3.3 Espectroscopia UV- VIS**

La medida de absorbancia y reflectancia se hicieron por el espectrofotómetro UV-VIS (Thermo-Evolution), donde se estableció el barrido espectral de 200 nm – 900 nm, para obtener el espectro de los materiales semiconductores e identificar los picos máximos de absorción de cada colorante.

Primero, se tomó los datos de reflectancia difusa UV-Vis del BFO puro y dopado, los cuales, se adaptaron a la función de Kubelka-Munk que continuo la linealización de Tauc para transiciones ópticas. Se consideró el valor de la banda prohibida de transición directa ( $\gamma=2$ ), y se determinó la banda prohibida de la intersección de la recta tangente del gráfico de Tauc y el eje horizontal.

Posteriormente, se midió la absorbancia de las muestras obtenidas de la degradación de las soluciones bajo la acción de del material sintetizado (BFO puro y los dopados con cromo)

### **3.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros FTIR de las nanopartículas sedimentadas de BFO puro y dopados con cromo, fueron registrados por el espectrómetro FTIR – Invenio/Bruker en el rango de 4 000 - 200  $\text{m}^{-1}$

## CAPÍTULO IV RESULTADOS

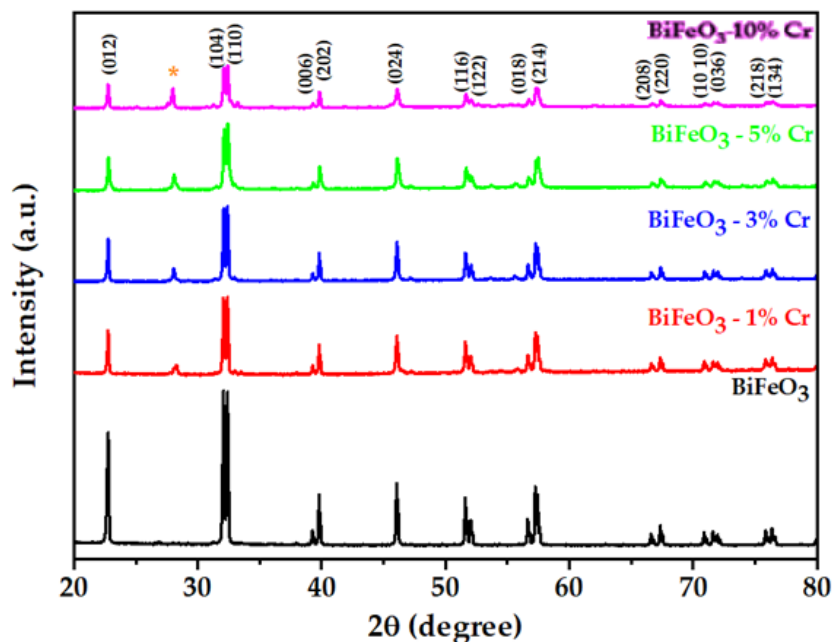
En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones a los que fue sometido el material fotocatalizador (Ferrita de bismuto dopado con cromo) y las muestras obtenidas de la degradación del azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B, con el BFO puro y dopado al 0 %, 1 %, 3 %, 5 %, y 10 % de cromo.

### 4.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 9, se muestra el análisis de fase cristalina y policristalina de las muestras. Estas presentan picos de mayor intensidad, organizados en ángulos de difracción coincidentes a los datos referenciales de la tarjeta JCPDS N° 01-071-2494 dado al sistema cristalino romboédrico y grupo espacial R3c (N° 161). No obstante, en el difractograma BFO con 10 % de dopado Cr se aprecia un pico adicional  $2\theta = 28,02^\circ$ , este puede deberse a la reflexión del plano (222) del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que a medida que se incrementa la concentración de dopante Cr aumenta la intensidad del pico (222) formado en el proceso de síntesis según muestra la tarjeta JCPDS N° 00-022-0515 indicado mediante (\*) en el gráfico.

**Figura 9**

*Diffractograma de las partículas de  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10$ )*



En la Tabla 3, se observan los parámetros estructurales del material BiFeO<sub>3</sub> puro y según el contenido de dopante cromo, la reducción de los parámetros de celda a y c, el tamaño de los cristallitos.

**Tabla 3**

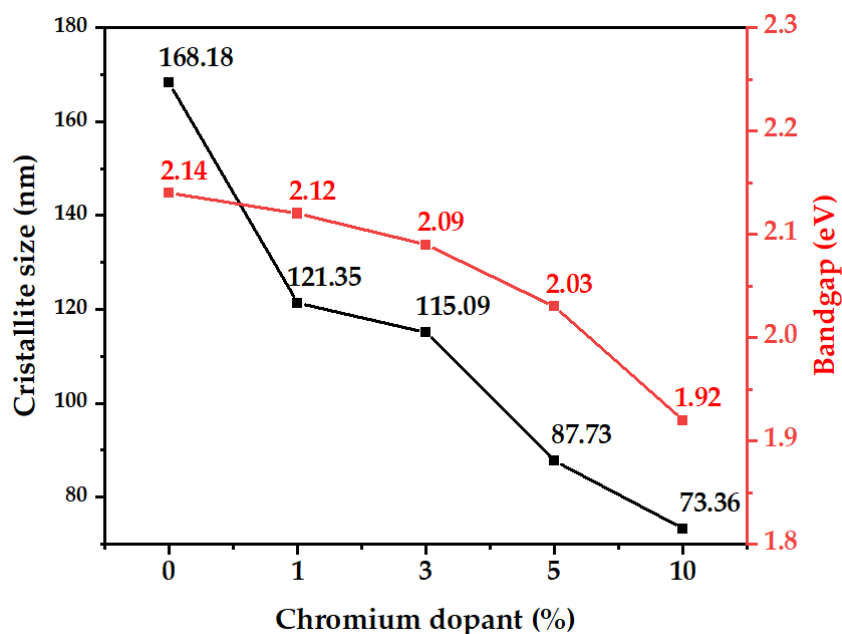
*Parámetros estructurales de BFO puro y dopado con Cr.*

Parámetro estructural	Fotocatalizadores				
	BFO	BFO-1 %Cr	BFO-3 %Cr	BFO-5 %Cr	BFO -10 %Cr
Estructura cristalina	R3c	R3c	R3c	R3c	R3c
$a=b$ (nm)	5,5781	5,57801	5,5778	5,5764	5,5761
$c$ (nm)	13,8683	13,8679	13,8653	13,8599	13,8574
$\alpha=\beta$ (°)	90	90	90	90	90
$\gamma$ (°)	120	120	120	120	120
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	8,34	8,34	8,34	8,35	8,35
<b>D</b> (nm)	168,18	121,35	115,09	87,73	73,36
<b>R<sub>exp</sub></b> (%)	3,5333	5,4115	4,4454	4,1970	4,7448
<b>R<sub>wp</sub></b> (%)	5,4904	10,2891	8,5166	8,7858	11,0893
<b>R<sub>p</sub></b> (%)	3,0125	6,1614	4,7797	5,0951	6,3865
<b>GOF</b>	1,5539	1,9012	1,9158	2,0934	2,3371
<b>E<sub>g</sub></b> (eV)	2,14	2,12	2,09	2,03	1,92

En la figura 10, se observa la reducción del tamaño de cristal en función del dopante cromo de 168,18 nm para el BFO puro a 73,36 nm para BFO-10 % Cr, y los valores de ancho de banda prohibida de 2,14 eV hasta 1,92 eV de los datos obtenidos por reflectancia difusa.

**Figura 10**

Diagrama de tamaño de cristal, ancho de banda prohibida en función de la cantidad de cromo

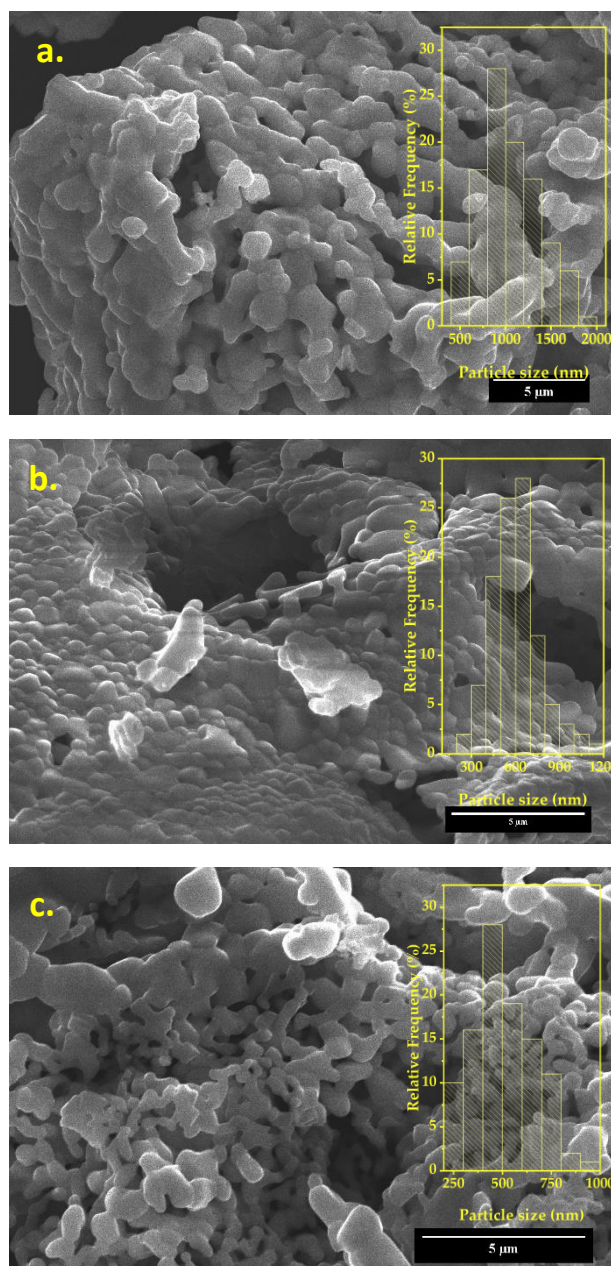


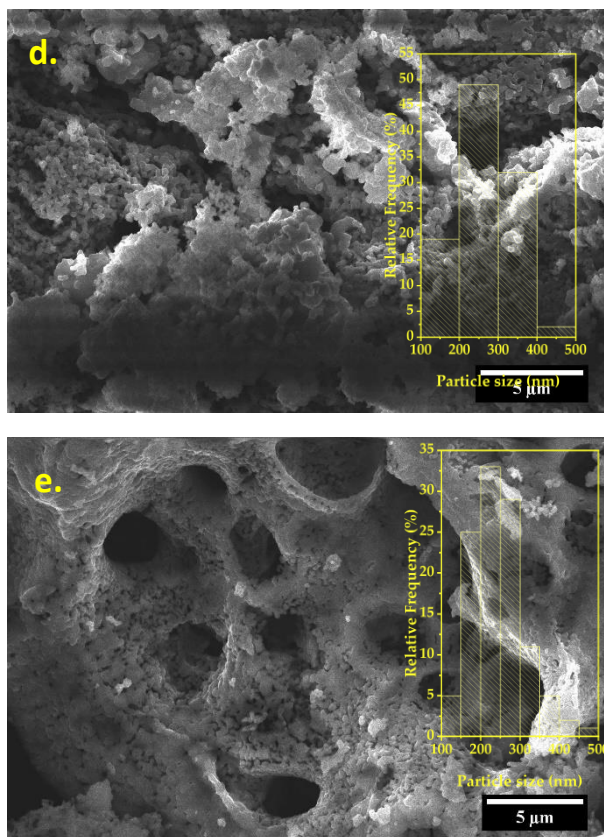
#### 4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura 11(a, b, c, d, e), se presentó las características superficiales de los polvos según el porcentaje de dopado, donde se exhiben características de porosidad intergranular e irregularidad en el tamaño de cristalito. Las imágenes permiten identificar la relación entre la cantidad de dopaje de cromo con el tamaño de partícula promedio para cada material que va desde 1 052,3 nm; 602,6 nm; 517,6 nm; 281,2 nm y 243,9 nm correspondientes a BFO, BiFeO<sub>3</sub> -1 % Cr, BFO -3 % Cr, BFO -5 % Cr y BFO -10 % Cr.

**Figura 11**

*Imágenes de SEM, a. BFO; b. BFO-1 % Cr; c. BFO-3 % Cr; d. BFO-5 % Cr y e. BFO-10 % Cr*





### 4.3 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)

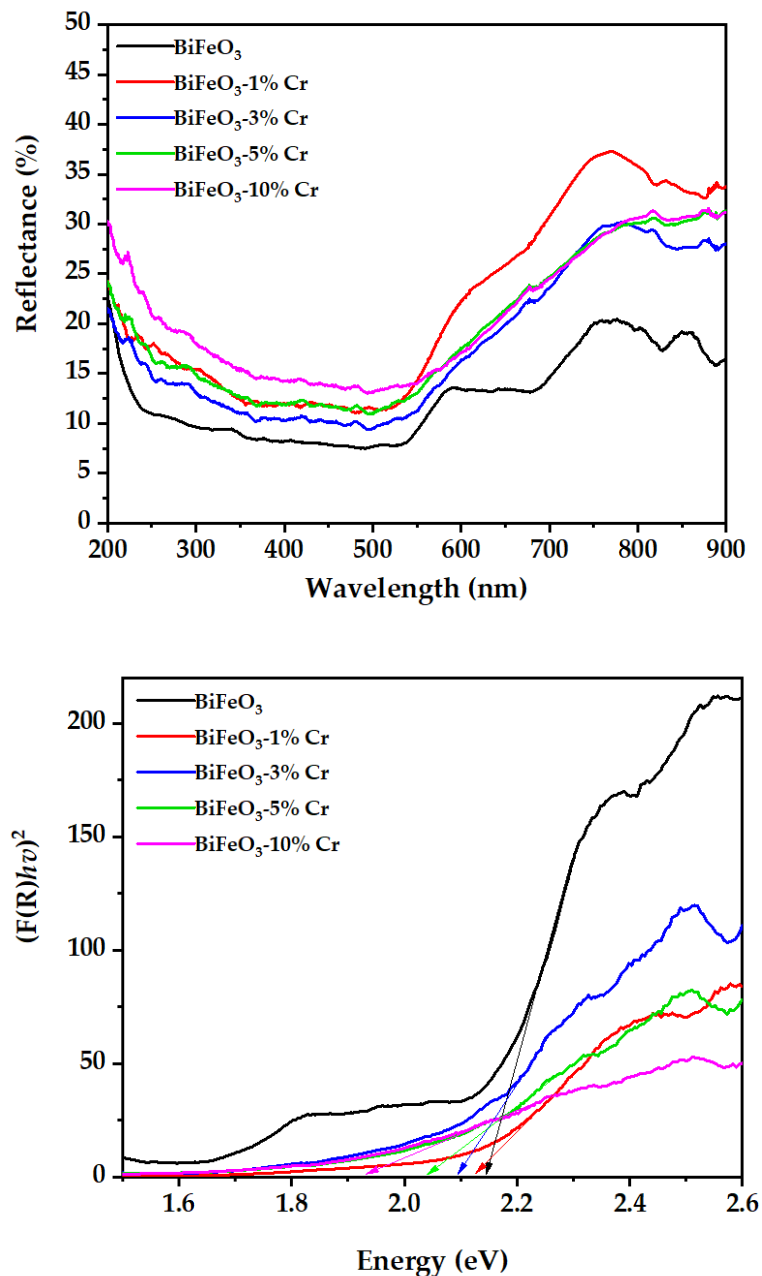
#### 4.3.1 BFO puro y con dopaje de cromo

La figura 12a, revela los datos de reflectancia difusa UV-Vis del material BFO puro y dopado, en el cual, se logra observar bandas de absorción en el espectro visible entre 540 nm, 650 nm y 760 nm aspecto importante en materiales semiconductores como agentes fotocatalizadores.

Los valores de energía del ancho banda ( $E_g$ ) de cada material se observa por la figura 12b, donde se aprecia los puntos de intersección de la recta tangente del gráfico de Tauc y el eje horizontal. Los valores estimados son 2,14 eV; 2,12 eV; 2,09 eV; 2,03 eV; 1,92 eV correspondientes a BFO, BiFeO<sub>3</sub> -1 % Cr, BFO -3 % Cr, BFO -5 % Cr y BFO -10 % Cr, de acuerdo a ello se observa el efecto del dopaje en la reducción del ancho de banda prohibida.

**Figura 12**

a. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis BFO y Cr-BFO b.  $[F(R)hv]^2$  vs  $hv$



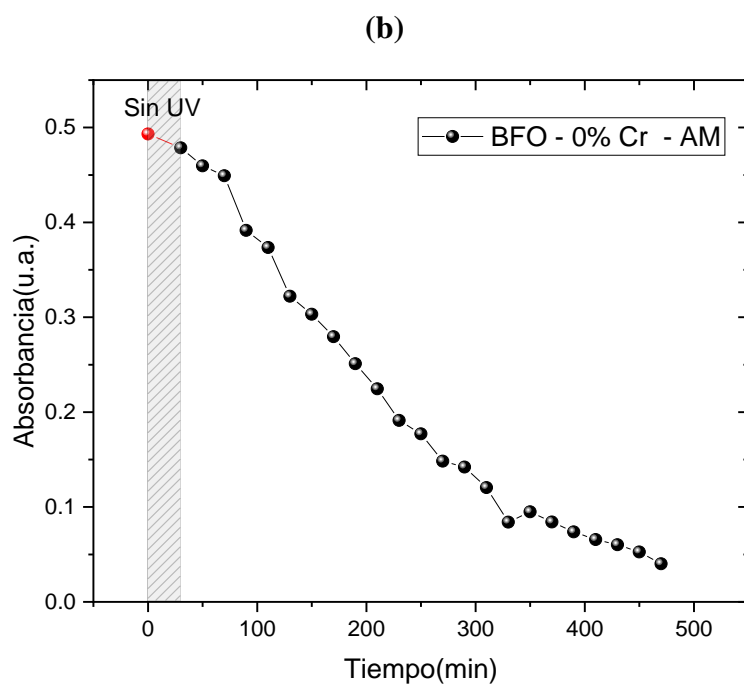
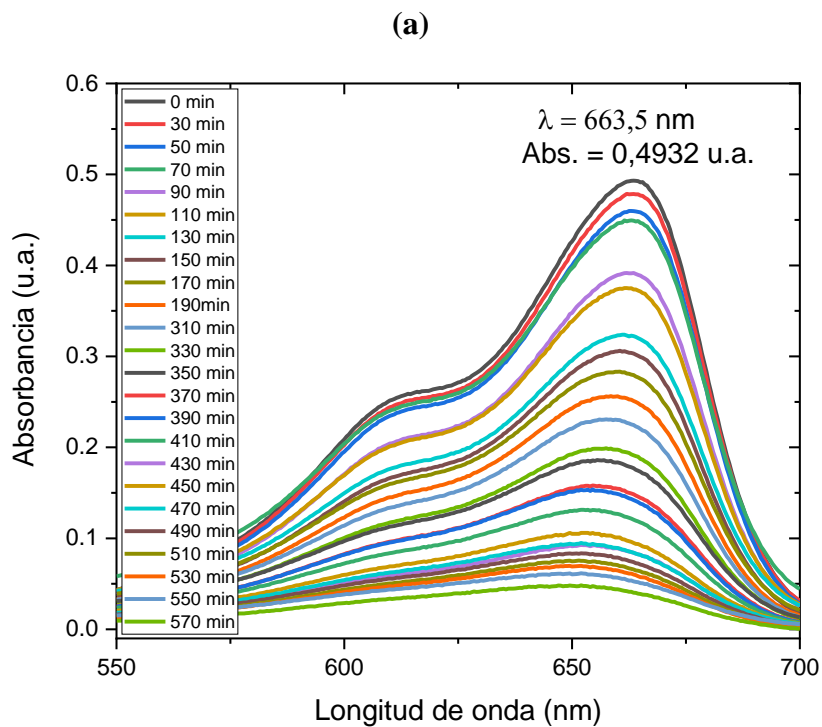
#### 4.3.2 Azul de metileno (AM)

Por cada solución de AM y agua ultrapura, se muestra dos figuras utilizando el BFO puro y el BFO dopado con cromo a diferentes concentraciones como fotocatalizadores. En las figuras 13a, 14a, 15a, 16a y 17a se presentan los espectros de absorbancia en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ), donde se aprecia la disminución de los valores de intensidad del AM en presencia del BFO puro y el BFO dopado de acuerdo al

tiempo de exposición en una cámara oscura con y sin una lámpara de radiación ultravioleta, por 440 min. En las figuras 13b, 14b, 15b, 16b y 17b se muestra una la relación directamente proporcional, durante los primeros puntos con UV, entre la absorbancia y el tiempo en el cual se produce la decoloración. Se pudo notar que durante los primeros 30 min la decoloración fue baja a comparación de los siguientes 440 min donde se mantuvo encendida la lámpara UV manteniendo una relación constante que a medida que la concentración tiende a cero este se va perdiendo.

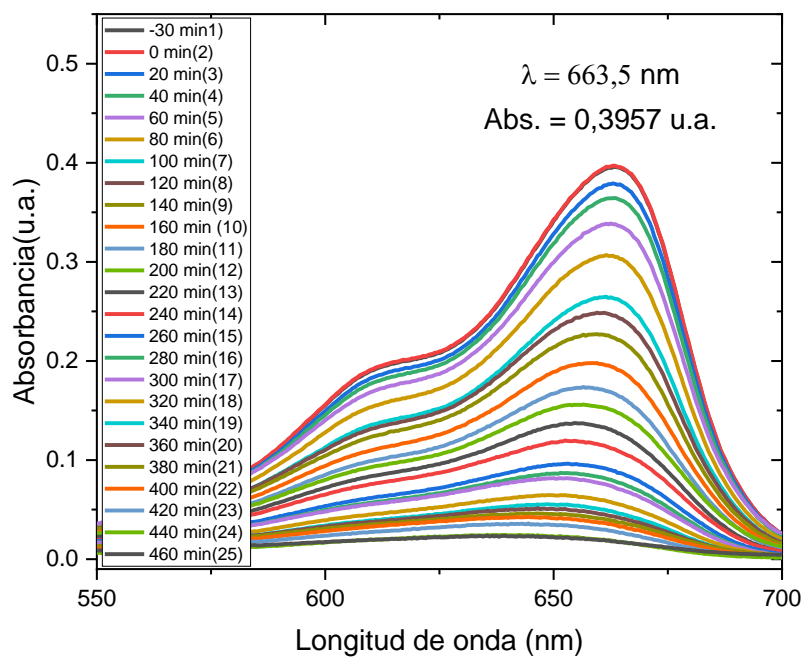
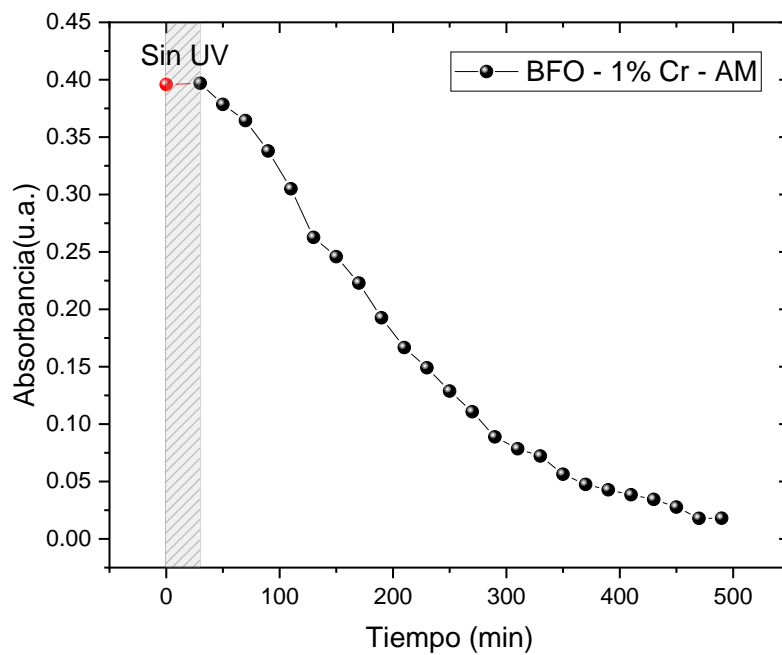
**Figura 13**

*Espectro de absorción del AM – BFO puro (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



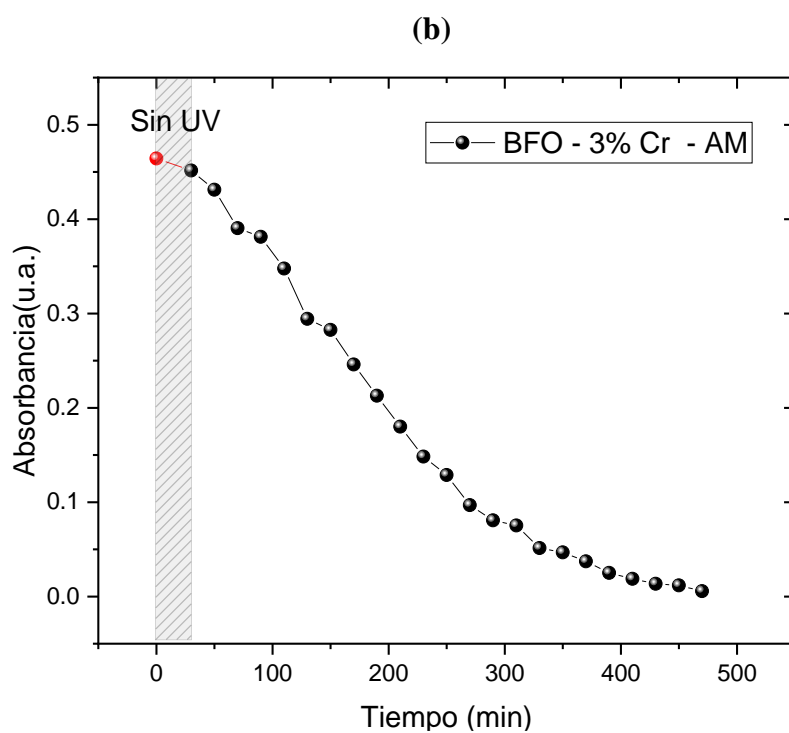
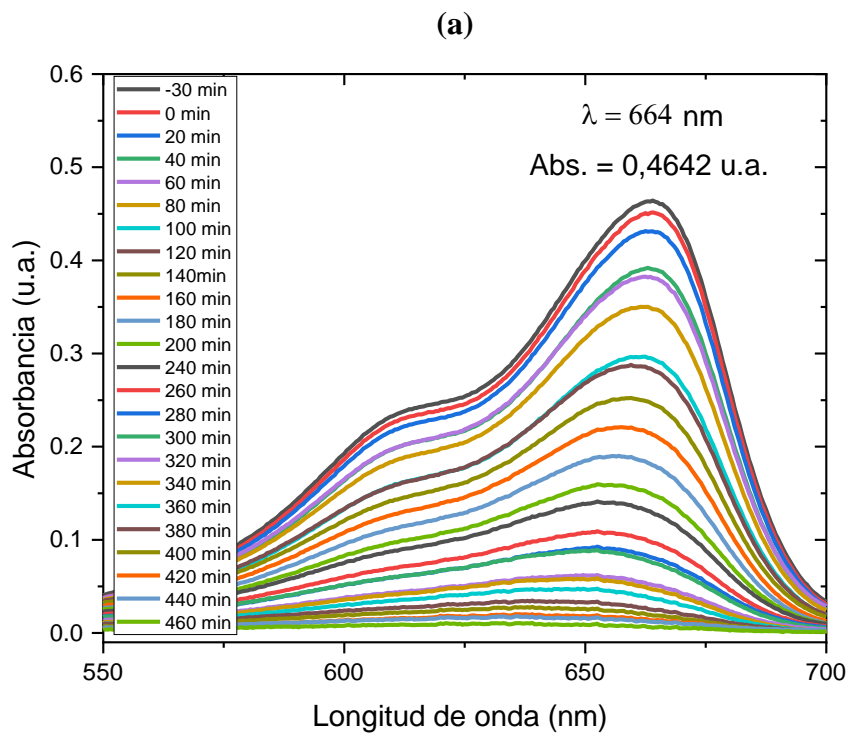
**Figura 14**

*Espectro de absorción del AM con BFO – 1 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*

**(a)****(b)**

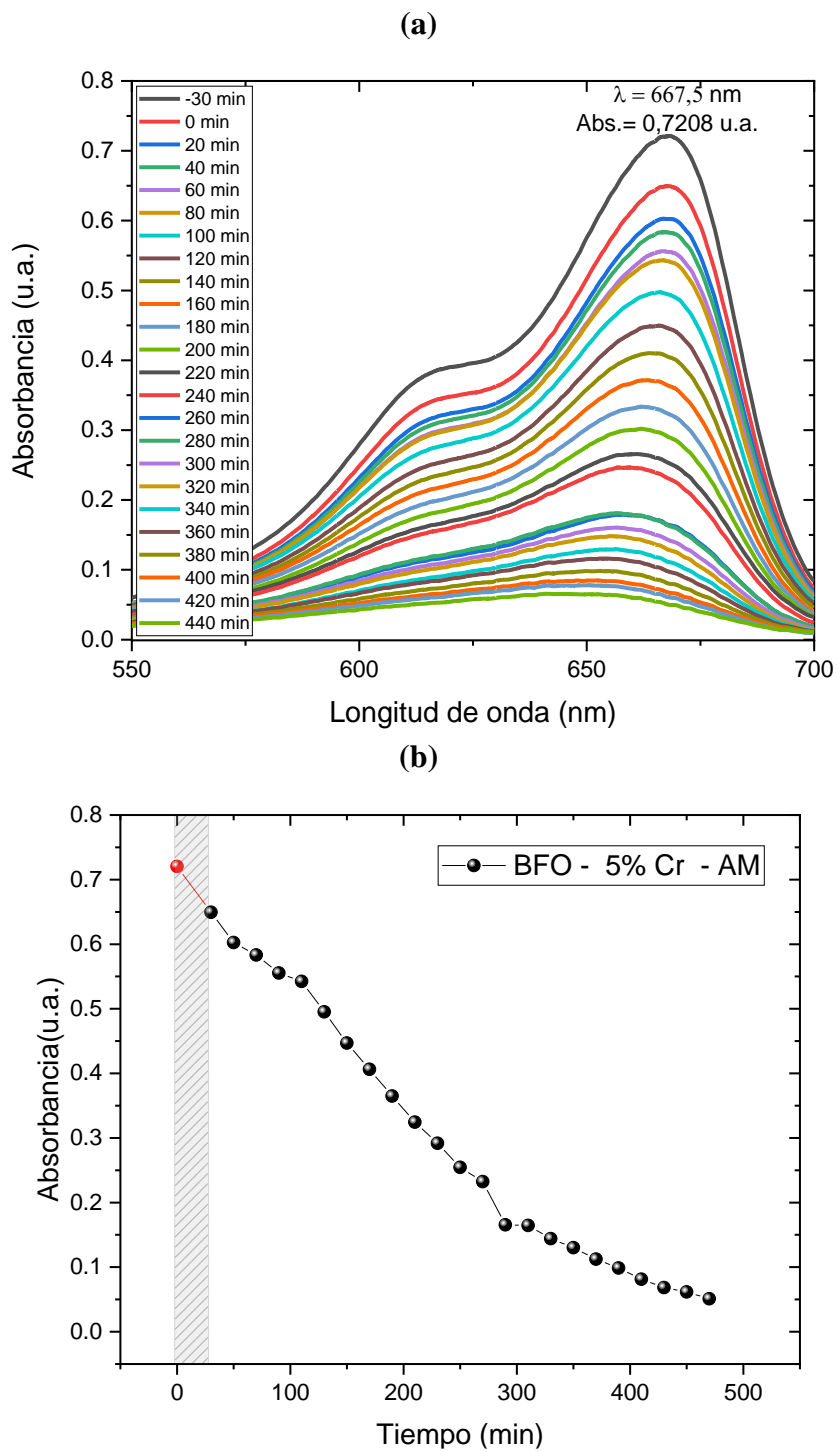
**Figura 15**

*Espectro de absorción del AM con BFO – 5 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



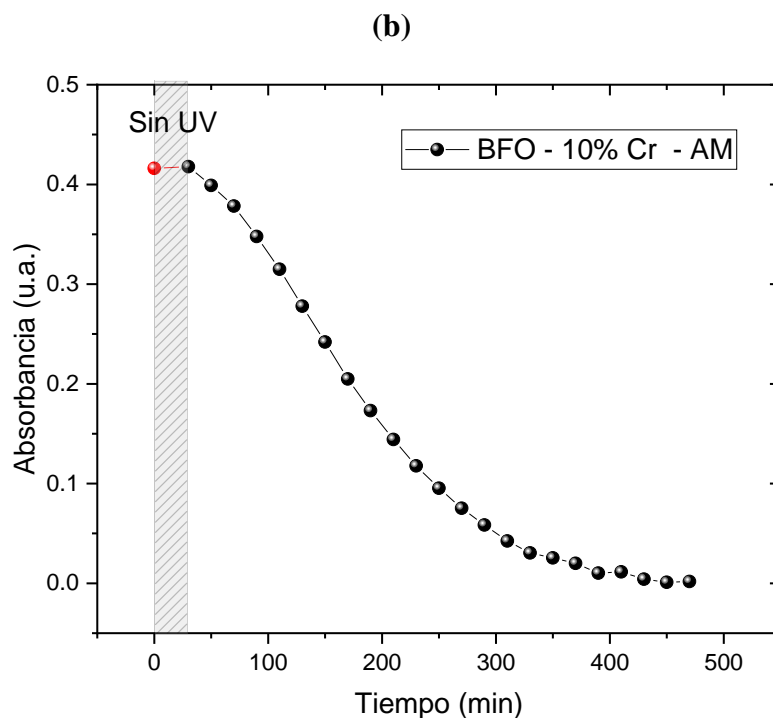
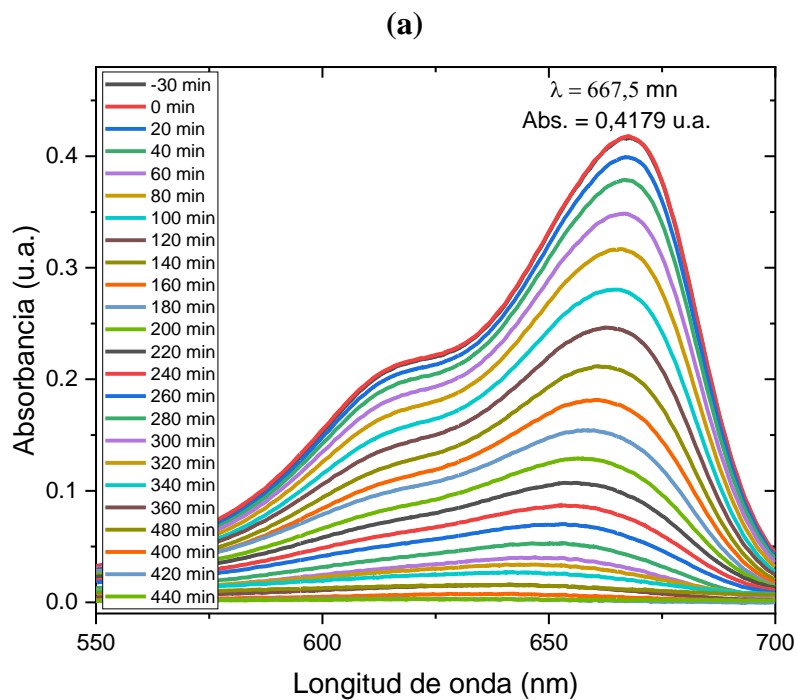
**Figura 15**

*Espectro de absorción del AM con BFO – 5 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



**Figura 16**

*Espectro de absorción del AM con BFO – 10 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*

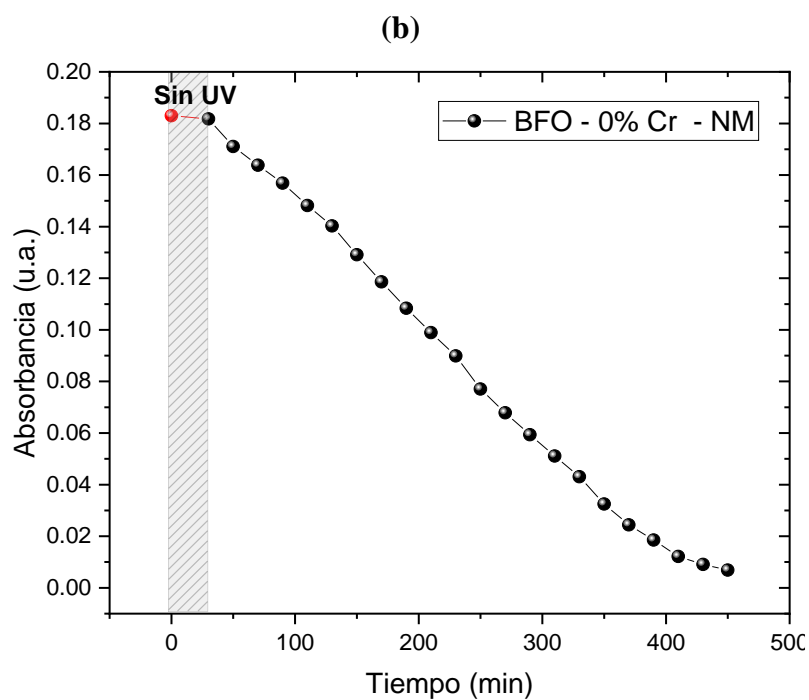
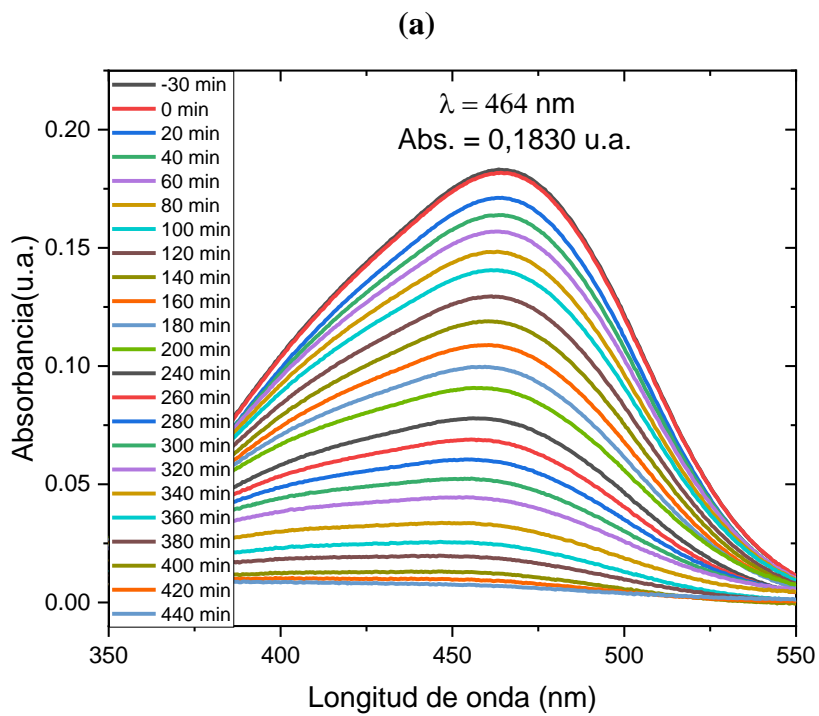


### 4.3.3 Naranja de metilo (NM)

En cada solución de NM y agua ultrapura, se muestra dos figuras utilizando el BFO puro y dopado como fotocatalizador. En las figuras 18a, 19a, 20a, 21a, 22a se presentan los espectros de absorbancia en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ), donde se aprecia la disminución de los valores de intensidad del naranja de metilo en presencia del BFO puro y el dopado de acuerdo al tiempo de exposición en una cámara oscura con y sin una lámpara de radiación ultravioleta, por 450 min. En las figuras 18b, 19b, 20b, 21b, 22b se muestran una la relación es directamente proporcional, durante las primeras evaluaciones con UV, entre la absorbancia y el tiempo; también se pudo notar que durante los primeros 30 min la decoloración fue baja a comparación de los siguientes 420 min donde se mantuvo encendida la lámpara UV manteniendo una relación constante que a medida que la concentración tiende a cero este se va perdiendo.

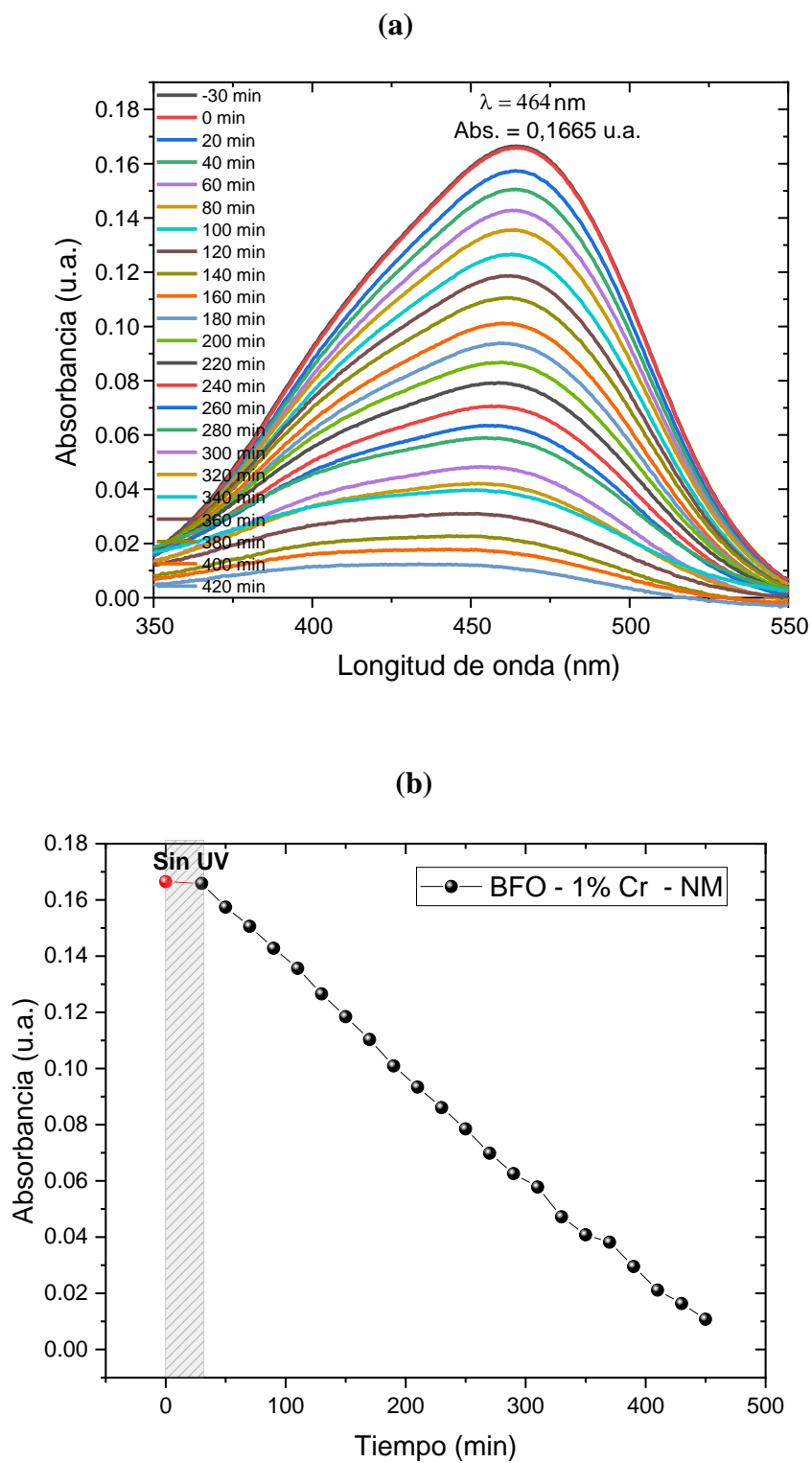
**Figura 17**

*Espectro de absorción del NM con BFO puro (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



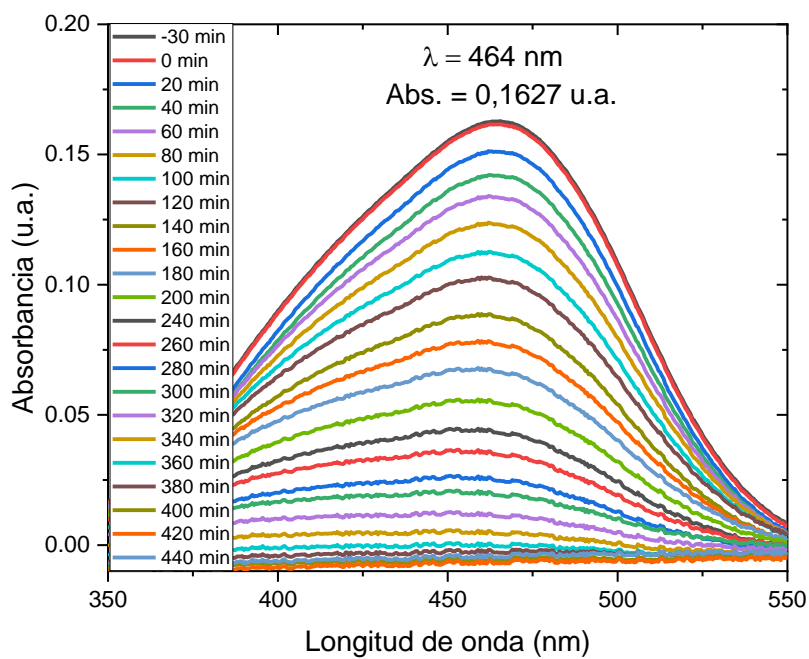
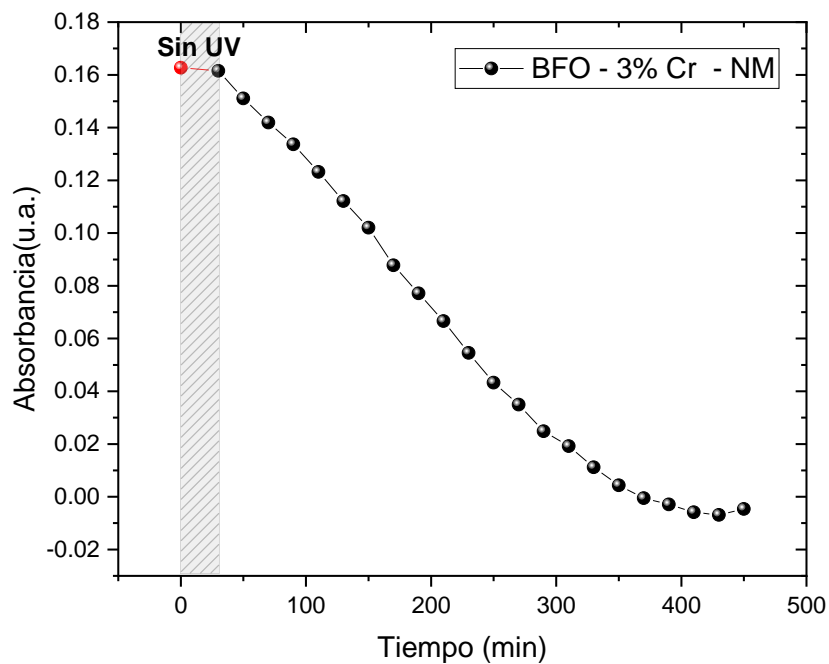
**Figura 18**

*Espectro de absorción del NM con BFO -1 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



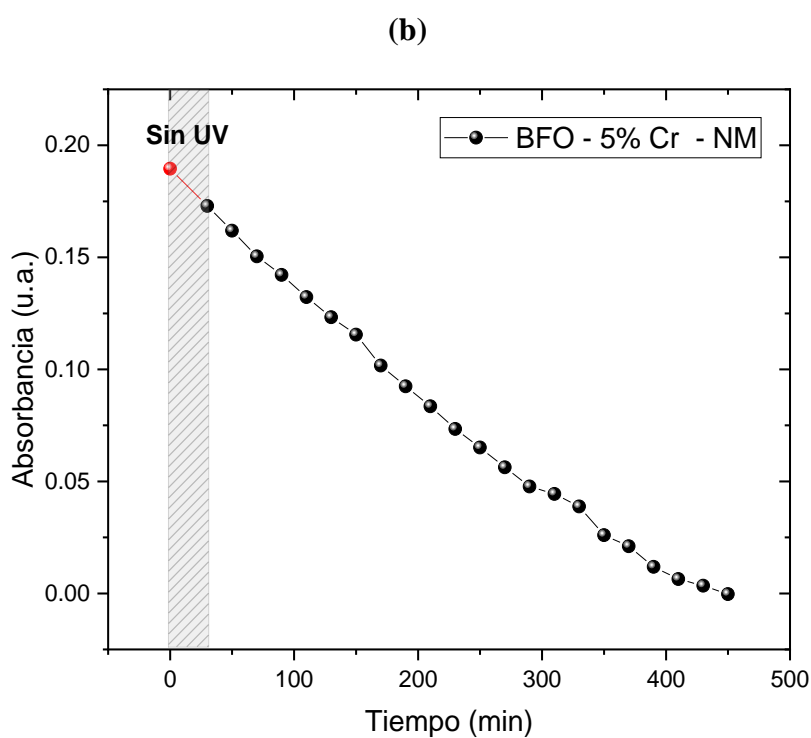
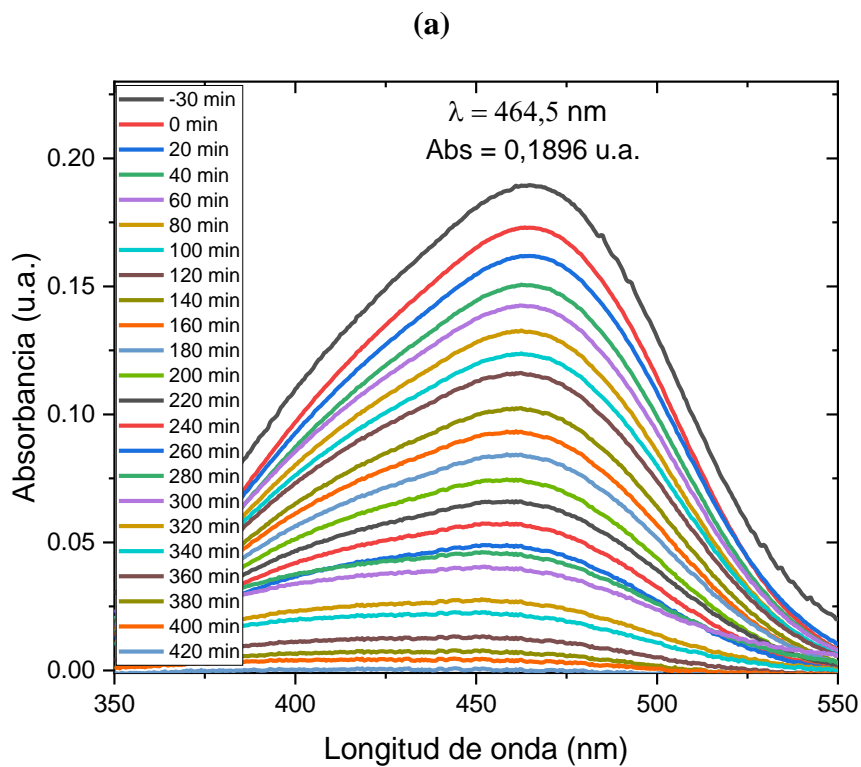
**Figura 19**

*Espectro de absorción del NM con BFO – 3 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*

**(a)****(b)**

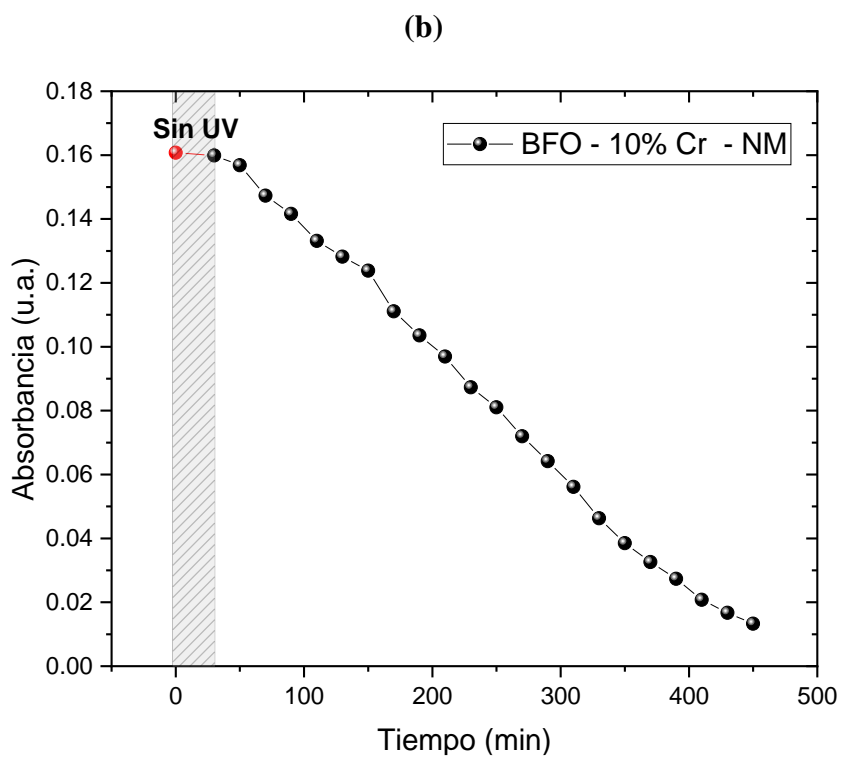
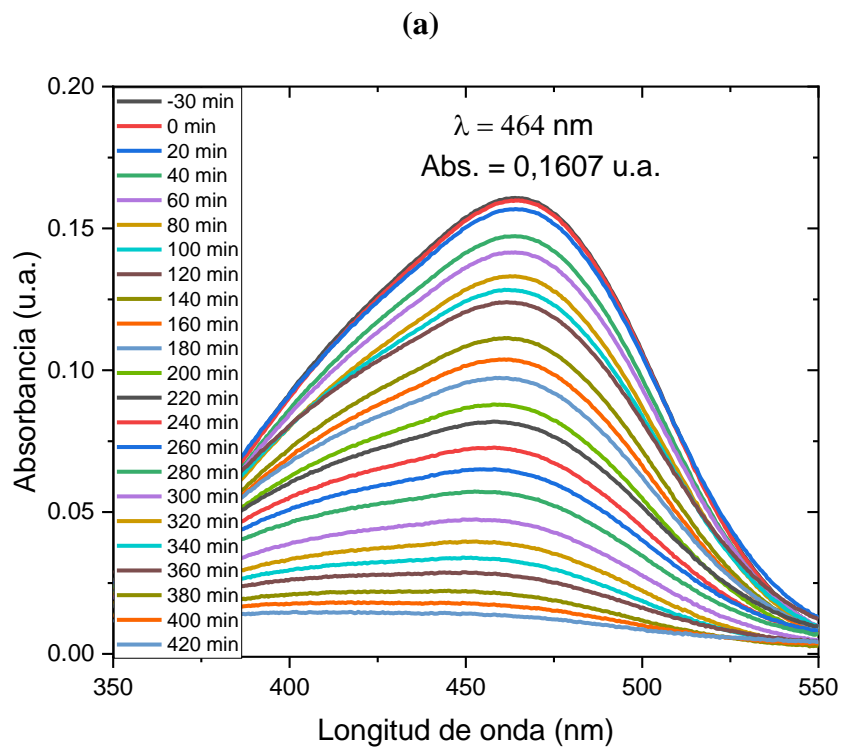
**Figura 20**

*Espectro de absorción del NM con BFO – 5 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



**Figura 21**

*Espectro de absorción del NM con BFO – 10 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*

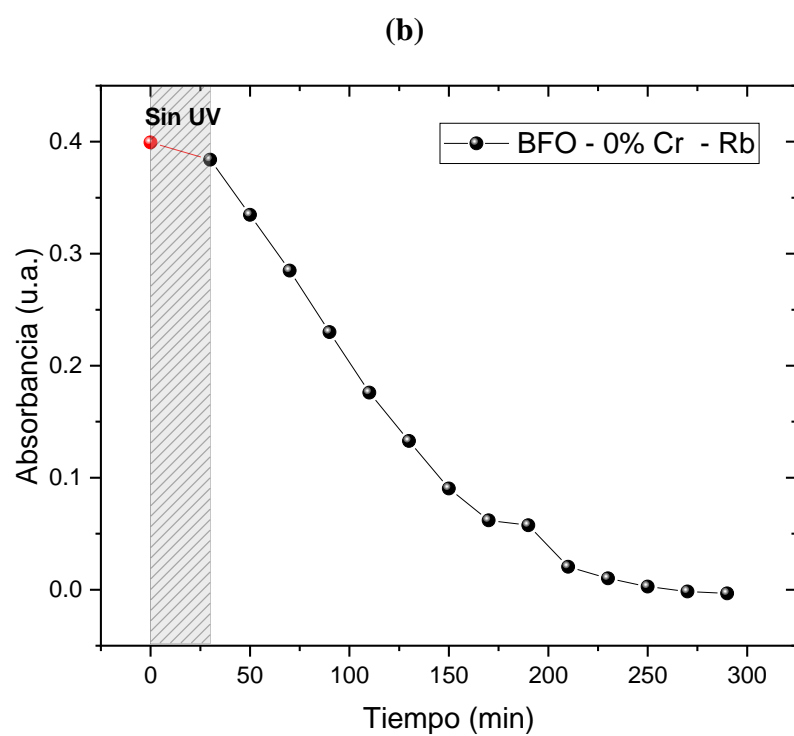
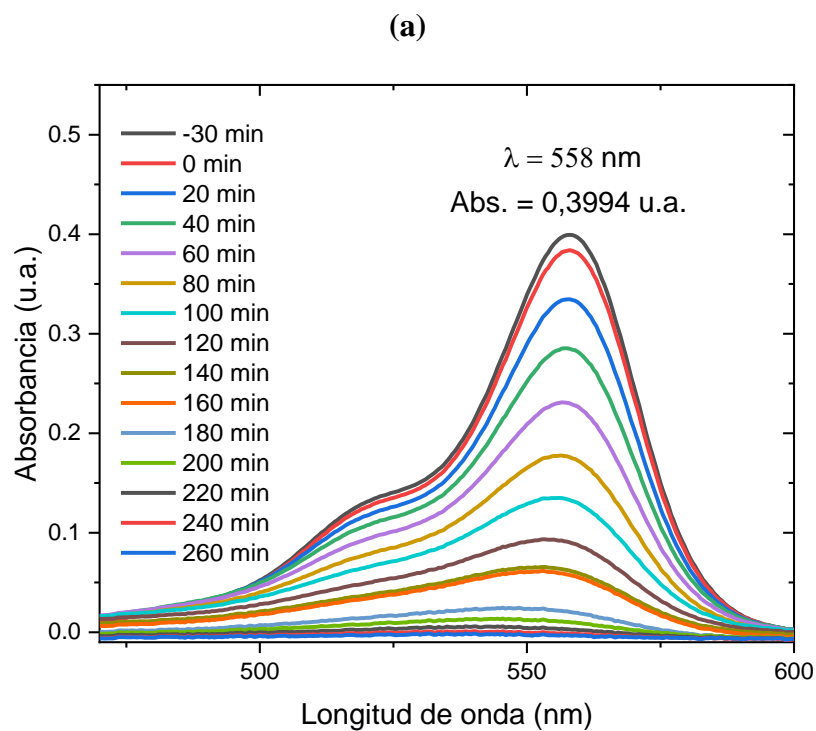


#### 4.3.4 Rodamina B (Rhb)

Por cada solución de Rb y agua ultrapura, se muestra dos figuras utilizando el BFO puro y dopado como fotocatalizador. En las figuras 23a, 24a, 25a, 26a, 27a se presentan los espectros de absorbancia en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ), donde se aprecia la disminución de los valores de intensidad de la rodamina B en presencia del BFO puro y el dopado de acuerdo al tiempo de exposición en una cámara oscura con y sin una lámpara de radiación ultravioleta, por 290 min. En las figuras 20b, 21b, 22b, 23b, 24b se muestran una la relación directamente proporcional entre la absorbancia y el tiempo en el cual se produce la decoloración, esto ocurre durante las primeras mediciones. Se pudo notar también que durante los primeros 30 min la decoloración fue baja a comparación de los siguientes 260 min donde se mantuvo encendida la lámpara UV manteniendo una relación constante que a medida que la concentración tiende a cero este se va perdiendo.

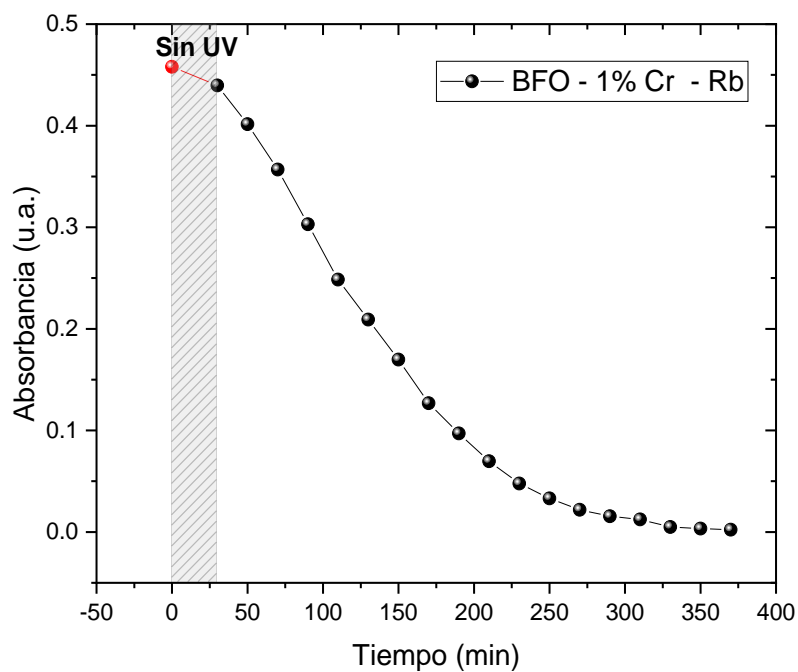
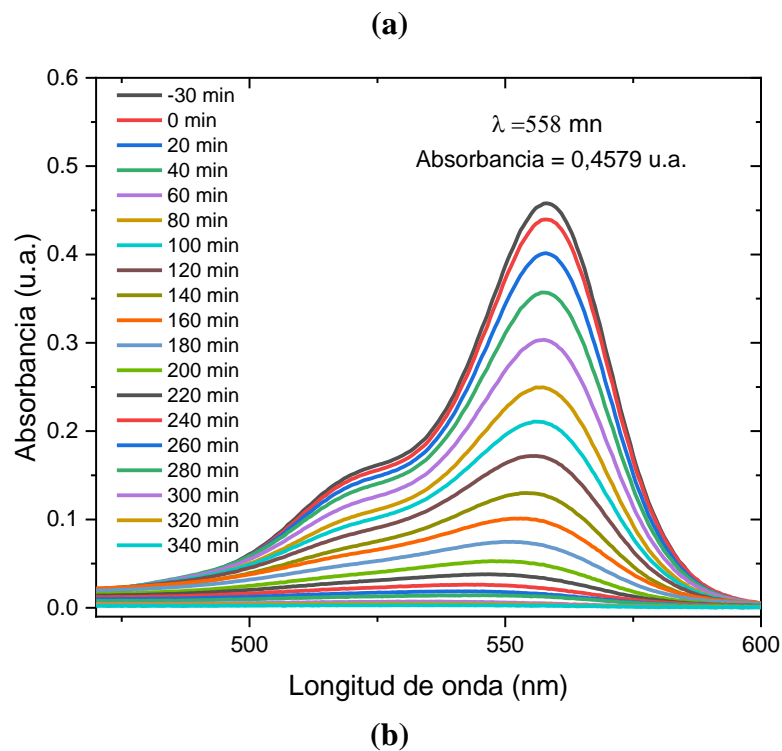
**Figura 22**

*Espectro de absorción del Rhb con BFO puro (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



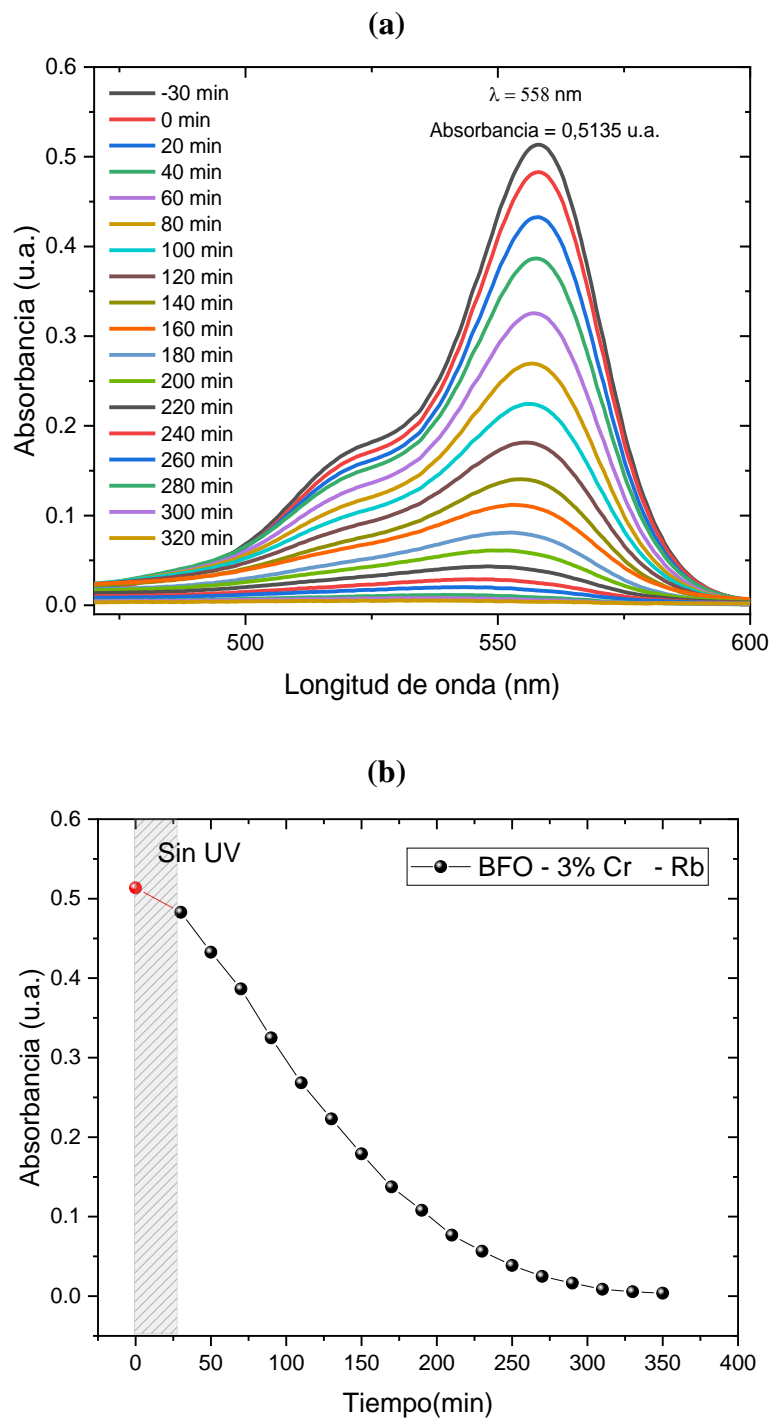
**Figura 23**

*Espectro de absorción del Rhb con BFO – 1 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



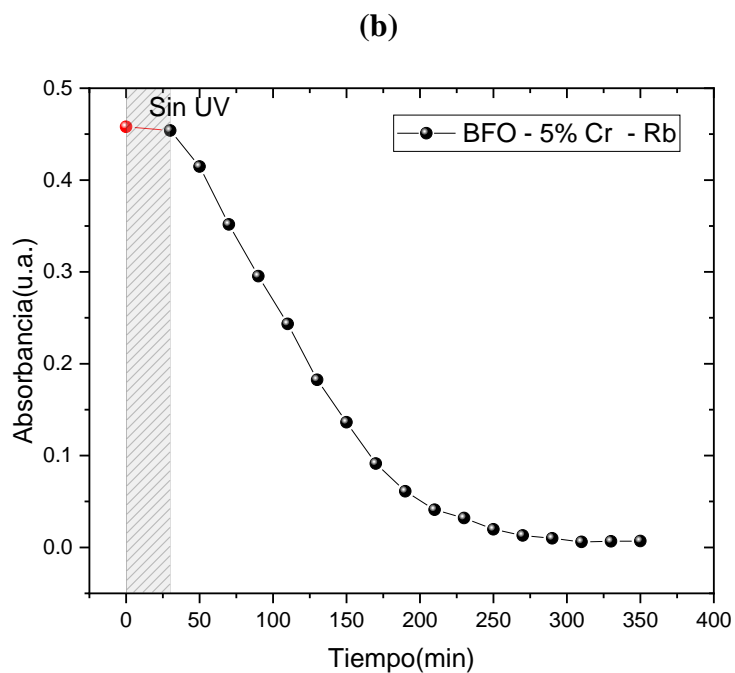
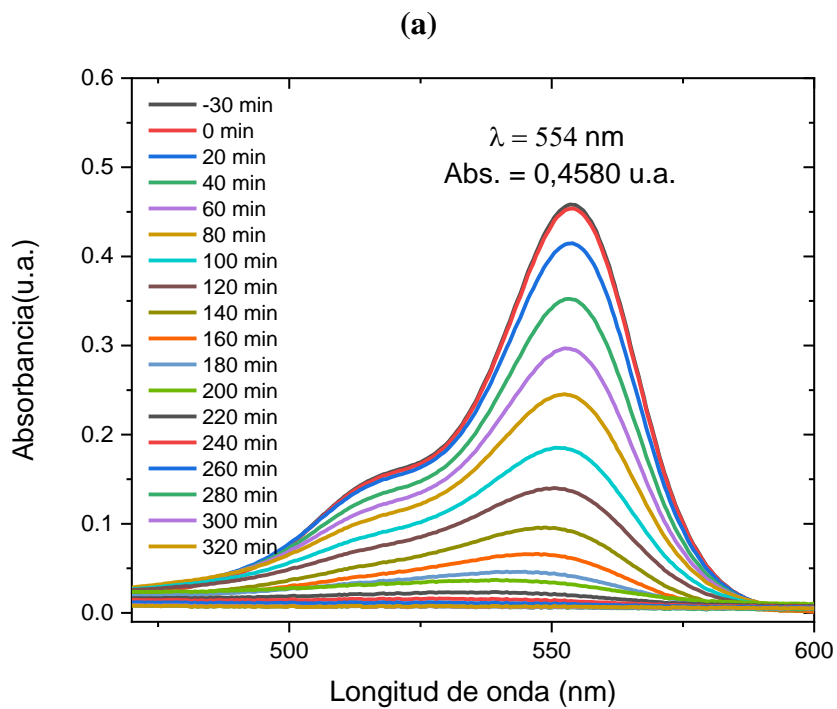
**Figura 24**

*Espectro de absorción del Rhb con BFO – 3 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



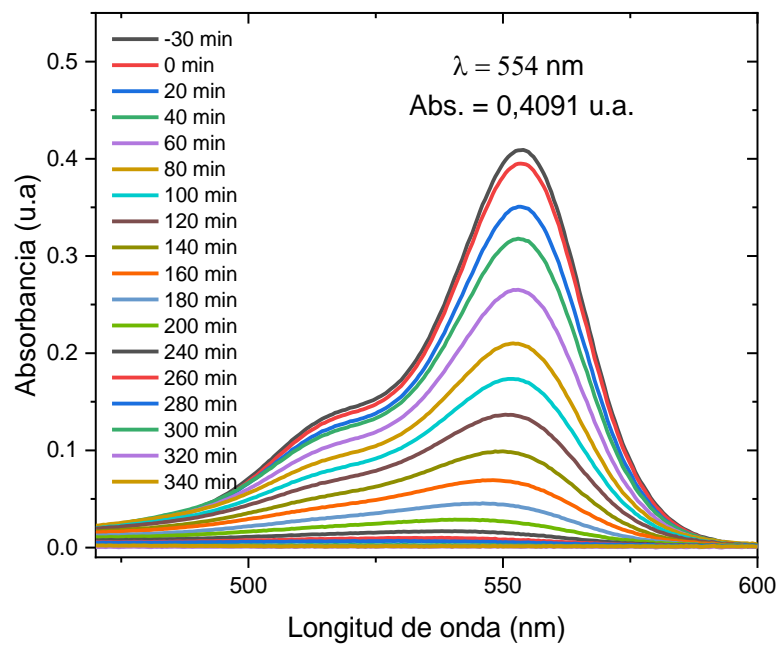
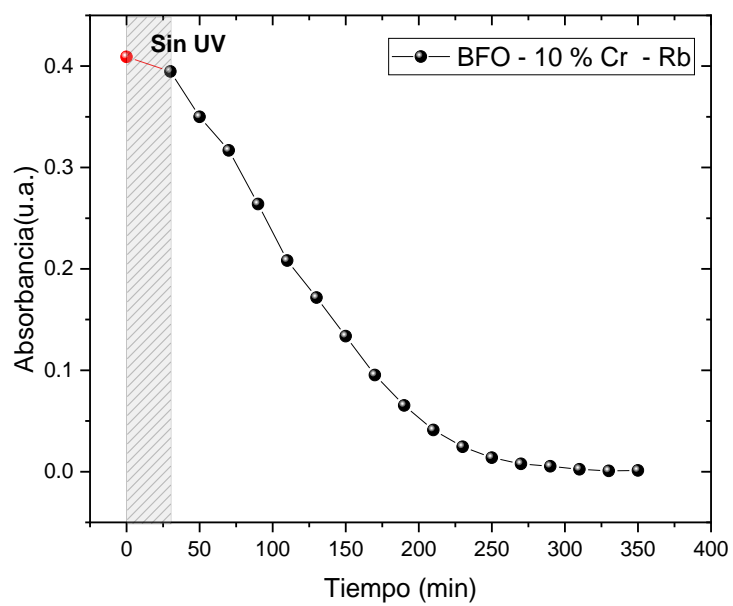
**Figura 25**

*Espectro de absorción del Rhb con BFO – 5 % Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*



**Figura 26**

*Espectro de absorción del Rhb con BFO – 10 Cr (a) en función de la longitud de onda y (b) en función del tiempo*

**(a)****(b)**

#### 4.4 Prueba de fotodegradación

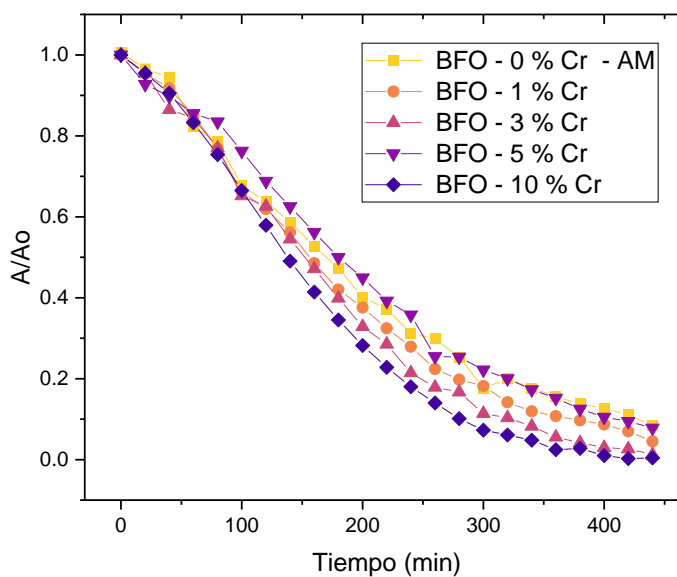
Con los datos experimentales se consiguió encontrar el porcentaje de decoloración en el tiempo, la concentración relativa de las muestras después de la aplicación de la fotocatalisis bajo la acción de  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10$ ) y los valores de la constante de velocidad de reacción ( $k$ ) del modelo pseudo de primer orden de la ecuación cinética.

##### 4.4.2 En Azul de metileno (AM)

En la figura 28, se observa las concentraciones relativas de las soluciones de AM en el tiempo durante el proceso de fotocatalisis empleando el BFO puro y los dopados, el tiempo de evaluación fue de 440 min desde el encendido de la lámpara UV hasta que la coloración se elimina.

**Figura 27**

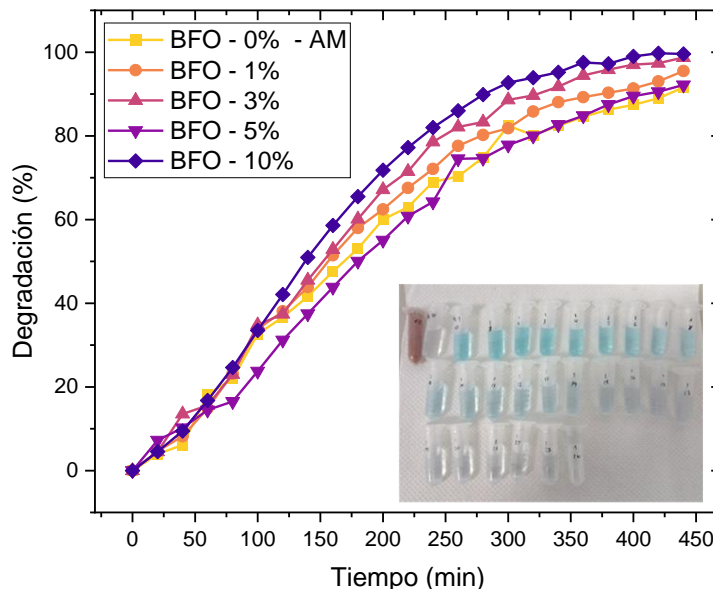
*Relación entre la absorbancia relativa y el tiempo (AM)*



La figura 29, se presenta las gráficas del porcentaje de degradación (%) del AM en función del tiempo. La imagen insertada muestra la degradación de AM realizado en el laboratorio a partir de una solución con concentración inicial de 2,27 mg/L. El semiconductor que reveló mayor eficacia en la decoloración en 440 min, fue el BFO-10 % Cr con una relación de eliminación  $\eta = 99,58$  %, seguido de BFO-3 % Cr con  $\eta = 98,72$  %, BFO-1 % Cr con  $\eta = 95,5$  %, BFO-5 % Cr con  $\eta = 92,16$  % y BFO-0 % Cr con  $\eta = 91,60$  %.

**Figura 28**

Relación entre el % Degradación y el tiempo (AM - BFO puro y los dopado)



La figura 30, muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden para el BFO puro y los dopados, del cual se obtuvieron los valores de reacción ( $k$ ) enumerados en la tabla 4, de acuerdo a la cantidad de dopante, se puede decir que BFO – 10 % Cr se ajusta al modelo mencionado con una velocidad reacción de  $k = 0,0125 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$ , con coeficiente de correlación de Pearson 0,95 y con un grado de confiabilidad de  $R^2 = 0,90$ .

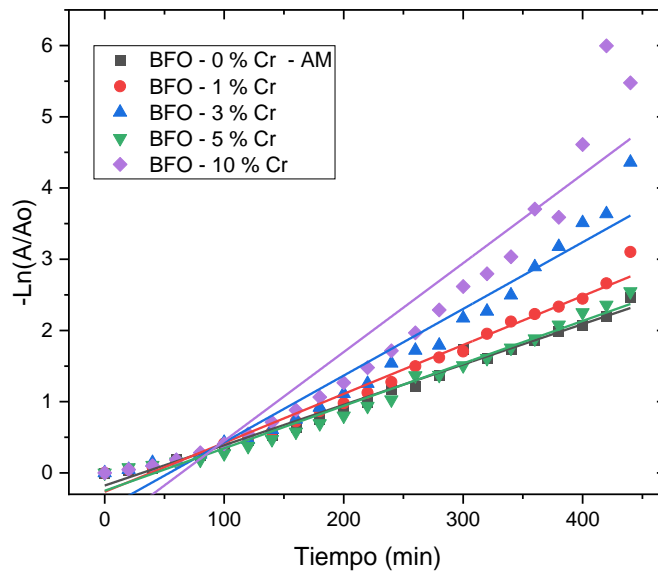
**Tabla 4**

Resultados de la velocidad de reacción ( $k$ ) del AM

Ecuación	$-\ln(C/C_0) = k \cdot t$				
Contenido	BFO 0 % - Cr	BFO 1 % - Cr	BFO 3 % - Cr	BFO 5 % - Cr	BFO 10 % - Cr
$k$ (vel.)	$0,00566 \pm$ $1,35054E-4$	$0,00687 \pm$ $1,96996E-4$	$0,00936 \pm$ $4,60079E-4$	$0,00596 \pm$ $1,91601E-4$	$0,01248 \pm$ $8,63184E-4$
Intercepto	$-0,17697 \pm$ $0,0347$	$-0,26494 \pm$ $0,05061$	$-0,50588 \pm$ $0,1182$	$-0,25035 \pm$ $0,04922$	$-0,79978 \pm$ $0,22176$
Pearson's r	0,99408	0,99148	0,97556	0,98932	0,95327
Adj. $R^2$	0,98764	0,98222	0,94943	0,97774	0,90439

**Figura 29**

*Cinética de degradación en el tiempo de AM*

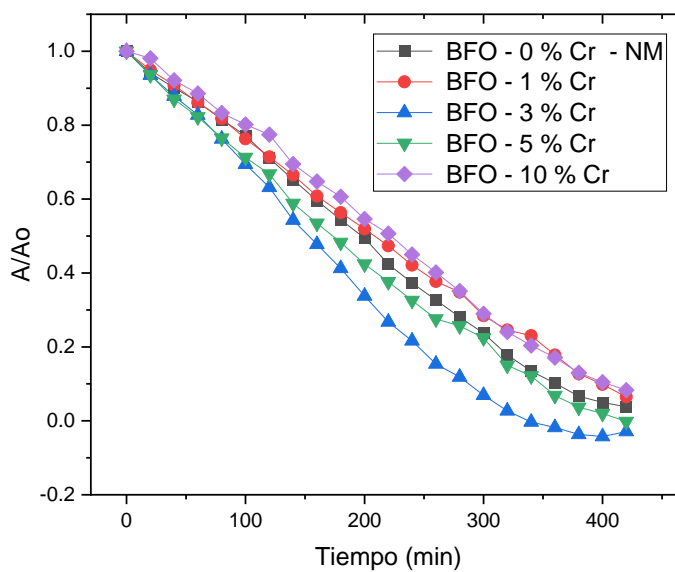


#### 4.4.3 Naranja de metilo (NM)

En la figura 31, se muestra las concentraciones relativas de las soluciones de NM en el tiempo durante el proceso de fotocatalisis empleando el BFO puro y los dopados, el tiempo de evaluación fue de 420 min desde el encendido de la lámpara UV hasta su decoloración.

**Figura 30**

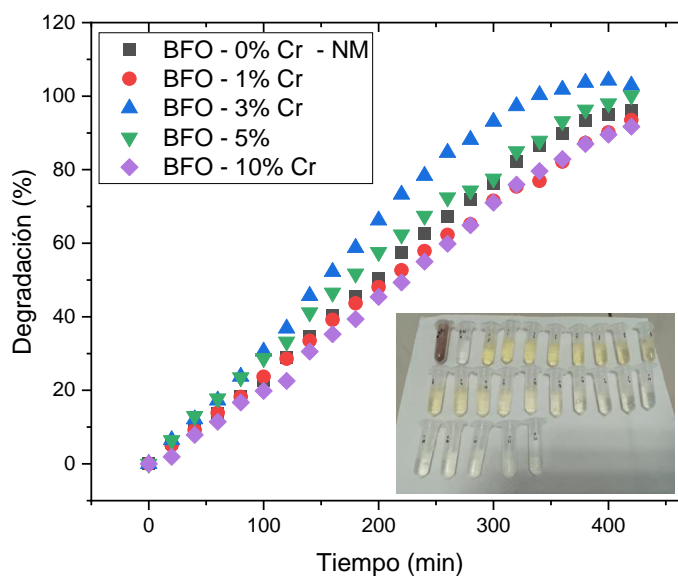
*Relación entre la Absorbancia relativa y el tiempo (AM - BFO puro y los dopado)*



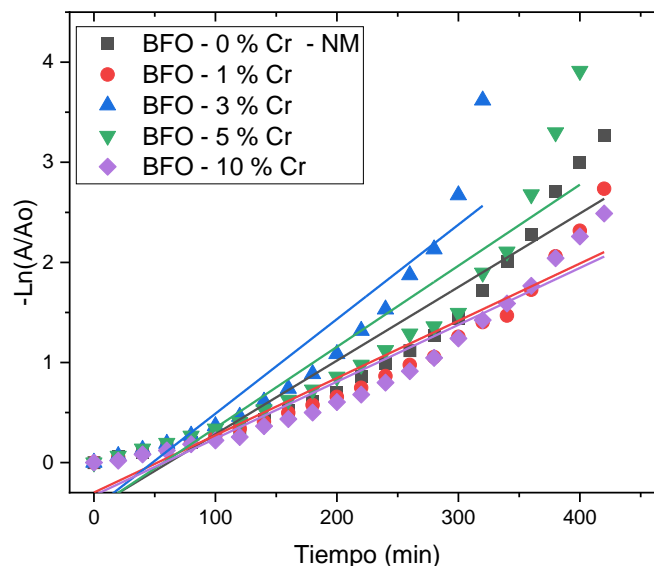
La figura 32, se presenta las gráficas del % de degradación del NM en función del tiempo, donde se muestra la degradación en 420 min desde el encendido de la lámpara UV hasta la decoloración. En la imagen insertada aparecen las muestras tomadas en el laboratorio de uno de los ensayos de degradación, a partir de una solución con concentración inicial de 2,27 mg/L. El semiconductor que reveló mayor eficacia en la decoloración fue el BFO-3 % Cr con una relación de eliminación  $\eta = 100,0 \%$  en 320 min, seguido en 420 min de BFO-5 % Cr con  $\eta = 100,0 \%$ , BFO-0 % Cr con  $\eta = 96,20 \%$ , BFO-1 % Cr con  $\eta = 93,52 \%$  y BFO-10 % Cr con  $\eta = 91,70 \%$ .

### Figura 31

*Relación entre el % Degradación y el tiempo (NM - BFO puro y dopados)*



La figura 33 muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden para el BFO puro y dopado, del cual se obtuvieron los valores de reacción (k) enumerados en la tabla 5, de acuerdo a la cantidad de dopante, se puede decir que BFO – 3 % Cr se ajusta al modelo mencionado con una velocidad de reacción  $k = 0,0094 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$ , con coeficiente de correlación de Pearson 0,93 y con un grado de confiabilidad de  $R^2 = 0,86$

**Figura 32***Cinética de degradación en el tiempo de NM***Tabla 5***Resultados de la velocidad de reacción (k) del NM*

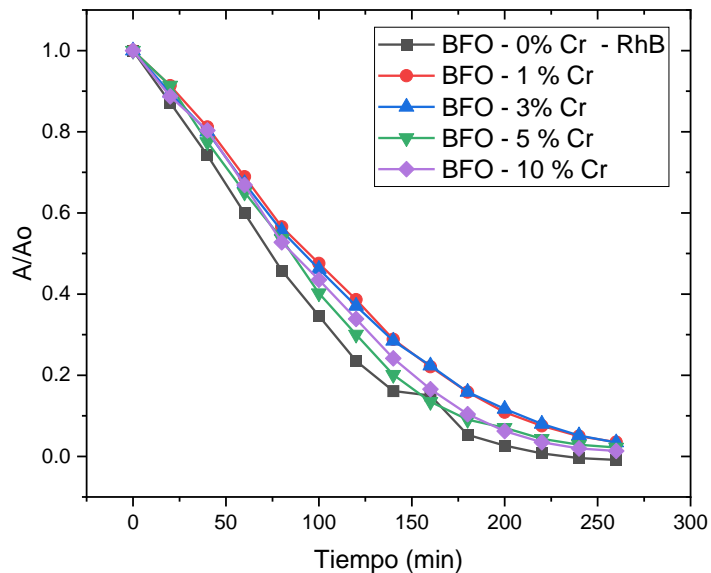
Ecuación	$-\ln(C/C_0) = k \cdot t$				
BFO + Contenido	0 % - Cr	1 % - Cr	3 % - Cr	5 % - Cr	10 % - Cr
k(vel)	$0,00735 \pm 5,37224E-4$	$0,00572 \pm 3,91313E-4$	$0,00944 \pm 9,54807E-4$	$0,0081 \pm 7,60598E-4$	$0,00568 \pm 3,57053E-4$
Intercepto	$-0,45141 \pm 0,13181$	$-0,29899 \pm 0,09601$	$-0,45485 \pm 0,17914$	$-0,46397 \pm 0,17783$	$-0,32841 \pm 0,08761$
Pearson's r	0,95053	0,95625	0,93111	0,92551	0,96273
Adj. R <sup>2</sup>	0,89868	0,91013	0,8581	0,84902	0,92318

**4.4.4 Rodamina B (RhB)**

En la figura 34, se muestra las concentraciones relativas de las soluciones de RhB en el tiempo durante el proceso de fotocátalisis empleando el BFO puro y los dopados, el tiempo de evaluación fue de 260 min desde el encendido de la lámpara UV hasta su decoloración.

**Figura 33**

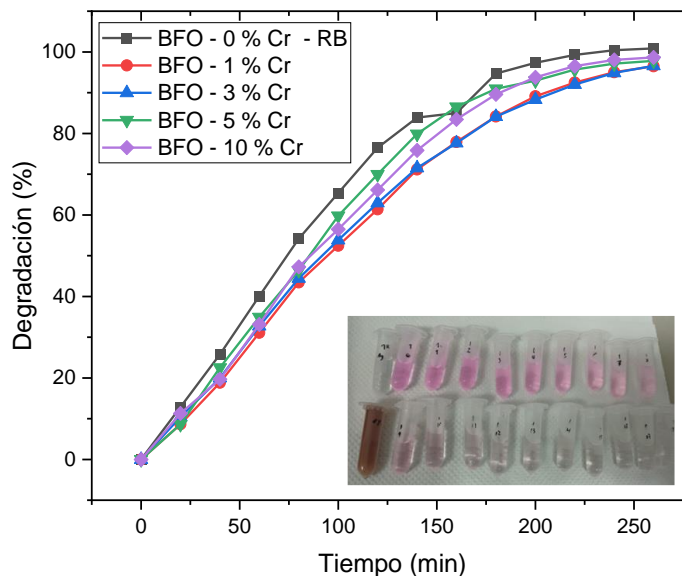
*Relación entre la absorbancia relativa y el tiempo (RhB)*



En las figuras 35 se presenta las gráficas del % de degradación del RB en función del tiempo, donde se muestra la degradación en 260 min desde el encendido de la lámpara UV hasta la decoloración. La imagen insertada muestra la degradación de la rodamina B trabajada en el laboratorio partiendo de una concentración inicial de 2,27 mg/L. El semiconductor que reveló mayor eficacia en la decoloración en 260 min fue el BFO-0 % Cr con una relación de eliminación  $\eta = 100,0$  %, seguido de BFO-10 % Cr con  $\eta = 98,67$  %, BFO-5 % Cr con  $\eta = 97,81$  %, BFO-3 % Cr con  $\eta = 96,60$  % y BFO-1 % Cr con  $\eta = 96,47$  %.

**Figura 34**

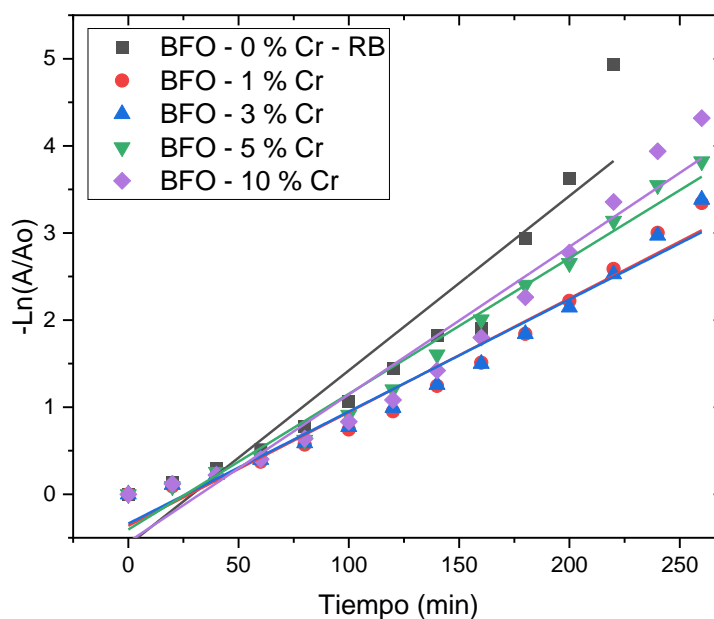
Relación entre el % Degradación y el tiempo (RhB - BFO puro y dopados)



La figura 36, muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden para el BFO puro y dopado, del cual se obtuvieron los valores de  $k$  enumerados en la tabla 6, de acuerdo a la cantidad de dopante, se puede decir que BFO – 0 % Cr se ajusta al modelo mencionado con una velocidad de  $k = 0,020 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$ , con coeficiente de correlación de Pearson 0,94 y con un grado de confiabilidad  $R^2 = 0,96$ .

**Figura 35**

Cinética de degradación en el tiempo (RhB)



**Tabla 6***Resultados de la velocidad de reacción (k) del RhB*

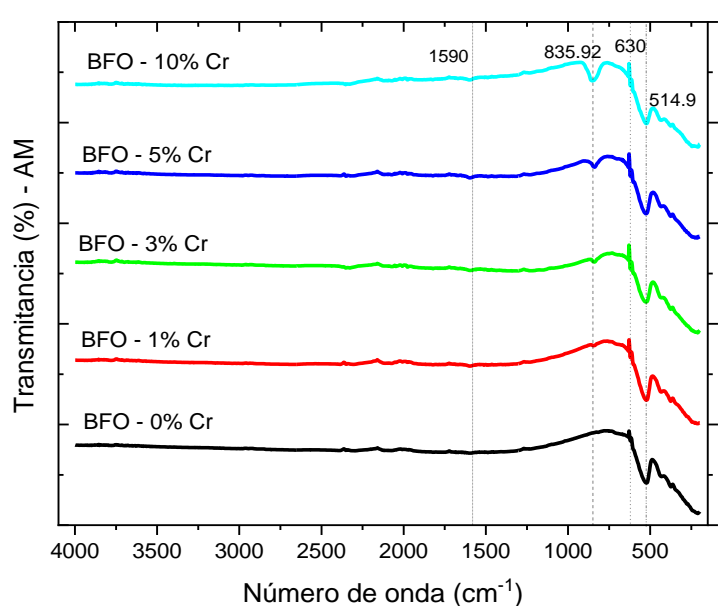
Ecuación	$-\ln(C/C_0) = k \cdot t$				
BFO + Contenido	0 % - Cr	1 % - Cr	3 % - Cr	5 % - Cr	10 % - Cr
k (vel)	$0,02004 \pm 0,00219$	$0,01305 \pm 7,18883E-4$	$0,01287 \pm 7,10407E-4$	$0,01558 \pm 6,85792E-4$	$0,01696 \pm 0,00117$
Intercepto	$-0,58269 \pm 0,28499$	$-0,36231 \pm 0,10997$	$-0,33731 \pm 0,10867$	$-0,40545 \pm 0,10491$	$-0,54999 \pm 0,17848$
Pearson's r	0,94495	0,98228	0,98221	0,98858	0,97275
Adj. R <sup>2</sup>	0,9652	0,9740	0,9794	0,9549	0,9672

#### 4.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 37, se muestra Relación entre la transmitancia y la longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) del AM con BFO puro y dopado. Se muestran los picos de absorción de ( $440-514,9$ )  $\text{cm}^{-1}$  podrían ser la vibración del eje Fe – O y la flexión O-Fe-O, característicos de perovskitas. El pico alrededor de  $835 \text{ cm}^{-1}$  aparece a medida que aumenta el contenido de cromo en las muestras, el pico  $1590 \text{ cm}^{-1}$  probablemente sea anillo aromático y el pico  $3783,05 \text{ cm}^{-1}$  enlaces de hidrógeno O - H.

#### Figura 36

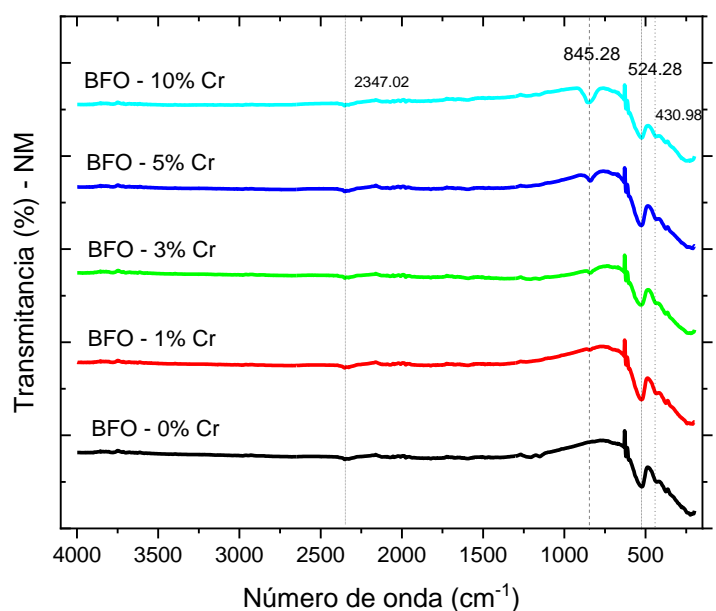
*Espectro de FTIR, después de la técnica de fotocatalisis en AM*



En la figura 38, se observa la relación entre la transmitancia y la longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) del NM con BFO puro y dopado. muestran los picos de absorción de  $(430,96 - 524,28) \text{ cm}^{-1}$  vibración del enlace Fe – O y la flexión O-Fe-O propio de las perovskitas. El pico alrededor de  $845,28 \text{ cm}^{-1}$  aparece a medida que aumenta el contenido de cromo en las muestras, el pico  $1590 \text{ cm}^{-1}$  probablemente sea anillo aromático, el pico  $2347,02 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{N}$ ) diazónico y el pico  $3778,22 \text{ cm}^{-1}$  enlaces de hidrógeno O-H.

### Figura 37

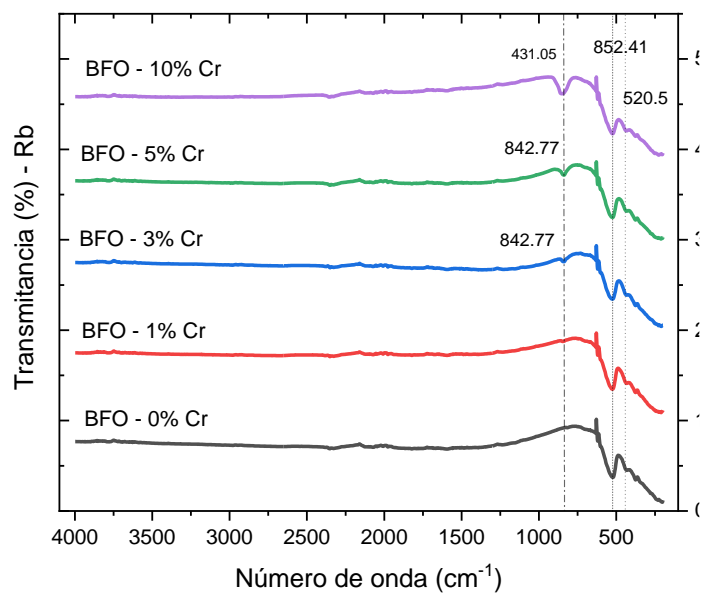
*Espectro de FTIR, después de la técnica de fotocatalisis en NM*



En la figura 39, se detalla la relación entre la transmitancia y la longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) del Rb con BFO puro y dopado. El gráfico muestra los picos de  $(431,05 - 520,5) \text{ cm}^{-1}$  podrían ser la vibración del eje Fe – O y la flexión O-Fe-O particular de perovskitas. El pico alrededor de  $850 \text{ cm}^{-1}$  aparece a medida que aumenta el contenido de cromo en las muestras, el pico  $1396 \text{ cm}^{-1}$  enlace C-H, el  $2317,77 \text{ cm}^{-1}$  probablemente sea anillo aromático y  $3376,01 \text{ cm}^{-1}$  enlaces de hidrógeno O-H.

**Figura 38**

*Espectro de FTIR, después de la técnica de fotocatalisis en RhB*



## CAPÍTULO V DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en el capítulo anterior, corroboran la hipótesis propuesta al inicio de este trabajo, con la degradación de colorantes mediante la técnica de fotocatalisis utilizando los fotocatalizadores BFO puro y los BFO dopados con cromo, obteniendo resultados positivos de decoloración demostrados a través de las diferentes técnicas de caracterización que concuerdan con los datos experimentales de diversos autores.

Los análisis estructurales de XRD mostraron sistemas cristalino romboédrico y grupo espacial R3c donde aparece un pico en el plano (222) posiblemente por el incremento de porcentaje de cromo, de forma semejante encontró (Ponraj et al., 2019) al dopar con Ni en el plano (104) empleando el método de autocombustión; y la disminución del tamaño de cristal en función del dopante cromo, dado que BFO puro tuvo un diámetro de 168,18 nm consiguiendo reducir a un tamaño de 73,36 nm (BFO-10 %), esta disminución puede deberse a la adición del dopante  $\text{Cr}^{3+}$  puesto que tiene un radio iónico de 0,615 Å que es menor en comparación con  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å) (Sinha et al., 2019), de la misma forma, se pudo observar en la imágenes de SEM el tamaño promedio de partícula que va desde 1052,3 nm- 243,9 nm, los resultados de reflectancia difusa muestra la disminución del ancho de banda prohibida de 2,14 eV a 1,92 eV, similar a los resultados obtenidos por (Sinha et al., 2019) al trabajar con BFO – 0 % Cr al BFO- 10 % Cr, con la reducción de tamaño de 46 nm hasta 34 nm en el mismo porcentaje variando la técnica de síntesis de sol-gel basado en etilenglicol a una temperatura baja de 550 °C ocasionando también la disminución del ancho de banda prohibida de 2,15 eV a 2,33 eV (BFO-3 %).

La presentación de los espectros de absorbancia del azul de metileno en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) permitió observar la disminución de la intensidad de los picos de absorbancia en un tiempo de 440 min alcanzando la eliminación del colorante en un 99,5 %, tal efecto se logró por fotocatalisis del BFO-10 % Cr alcanzando un  $k= 0,0124 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$ , para (Paliwal et al., 2017) cuyos ensayos en AM y la utilización del BFO – Co como fotocatalizador, alcanzaron velocidades de  $5,11 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  en estado puro el cual mejoró al dopar con cobalto a  $5,75 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . los autores mencionan la existencia de varios

parámetros que influyen en la velocidad como el aumento de pH, la concentración de tinte y la intensidad de luz. Según (Cirkovic et al., 2021) que trabajó con el azul mordant 9, y los nanopulvos de BFO exhibieron mayor actividad foto catalítica en un pH medio (pH=6,7) que en un pH ácido (pH=1) y neutro (pH=12) a la vez reutilizaron por cuatro veces sucesivas los nanopulvos, sin pérdidas significativas en la fotodegradación.

La disminución de intensidad de los picos de absorbancia observada en los espectros del colorante naranja de metilo en un tiempo de 320 min donde alcanzó la eliminación del colorante en un 100,0 %, tal efecto se logró por el sustrato de BFO - 3 % Cr, semejante resultado alcanzó (Lu, H., Du, Z., Wang, 2015) al emplear el nanocompuesto de Ag/BFO al incrementar su actividad fotocatalítica a mayor dosis de  $\text{AgNO}_3$ , además demostró la recuperabilidad del compuesto en 85 % después de cinco corridas.

Los espectros de absorbancia de rodamina presentados permitieron observar la disminución de la intensidad de los picos de absorbancia en un tiempo de 260 min alcanzando la depuración del colorante en un 100,0 %, tal efecto se logró por fotocatalisis del BFO puro con un ancho de banda prohibida de 2,14 eV, tal efecto se logró de forma similar en el artículo de (Shang et al., 2019) donde menciona que la tasa de degradación de rodamina B y fenol aumentó en un 32 % y un 9 % debido al ancho de banda prohibida de 2,23 eV para BFO y 3,65 eV para BCO sintetizado por el método de grabado químico simple con ácido clorhídrico y en la tesis de (Santillán, 2018) se consiguió la degradación de RhB en un 94 % al considerar un pH de 4 en una concentración de 5mg/L utilizando 100 mg de Gd dopado 5 %-BFO.

Las gráficas de los espectros FTIR de BFO puro y dopado después de los ensayos de fotocatalisis en los colorantes muestran los picos (431- 524,28)  $\text{cm}^{-1}$  propios de los enlaces de Fe-O y la flexión O-Fe-O cercanos a los valores encontrados por (Devender, Jalandhara; Gurdhir, Singh and Kamlesh, 2015) donde analizó la variación de los espectros de acuerdo a la temperatura de calcinación con picos de estiramiento Fe-O en el rango de número de onda 447-507 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

El rendimiento fotocatalítico que ofrece la Ferrita de bismuto sin dopar es demostrada, alcanzando un 90 % de remoción para todos los colorantes empleados en

este trabajo similares a resultados de otros autores, al buscar una mayor eficiencia se ha provisto el dopaje con otros elementos, para conseguir mayor cristalinidad (Irfan et al., 2019), como también lo menciona (Haruna et al., 2020) en su artículo los efectos del BFO puro y dopado en la actividad fotocatalítica en modelos de colorantes orgánicos donde se menciona la dependencia de poseer un tamaño pequeño que resulta en la obtención de una mejor área de superficie con sitios activos que lo hace eficaz en la separación de la carga tóxica; para (Irfan et al., 2017) el añadir como dopante al selenio al lantano resulto un aumento de la absorción óptica al trabajar con rojo Congo, la importancia del tamaño de los cristales y el banda prohibida del sustrato empleado (2,03 eV-1,97 eV); de forma similar en el trabajo de (Ponraj et al., 2019) donde usó el BFO dopado con Níquel al 10 % logrando la degradación completa en 40 min con  $k=9,66 \times 10^{-2} \text{ mg/L} \cdot \text{min}$  del colorante red-85 debido al tamaño del polvo en 28 nm y el ancho de banda prohibida (2,02 eV).

## CONCLUSIONES

1. En virtud de los resultados obtenidos al emplear la Ferrita de Bismuto dopado con cromo, como fotocatalizador, se logró realizar la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de este material en soluciones acuosas de colorantes empleados en la industria textil como son el azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B, logrando de esta manera la degradación de colorantes mediante la técnica de fotocatálisis heterogénea en condiciones controladas de laboratorio como un proceso para descontaminar aguas residuales de la industria textil. De esta forma, se contribuye con la reducción de la huella hídrica generada por este sector.
2. Para este trabajo, se obtuvo los materiales fotocatalizadores por el método sol-gel, etiquetados de siguiente forma BFO 0 % Cr, BFO 1 % Cr, BFO 3 % Cr, BFO 5 % Cr, BFO 10 % Cr donde la variación corresponde al porcentaje de dopaje en cromo.
3. Los materiales fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica, espectroscopia UV-VIS y FTIR para la obtención de sus propiedades ópticas y morfológicas. De acuerdo a ello, el análisis de XRD exhibió que el dopaje del BFO con cromo muestra su fase cristalina con grupo espacial R3c y la reducción de su tamaño nanométrico de 168,18 nm hasta 73,36 nm; el análisis por SEM permite observar el tamaño de cristalito promedio para cada material que va desde 1 052,3 nm hasta 243,9 nm en relación al incremento de dopaje; y por reflectancia difusa se observó una clara reducción de la banda prohibida de 2,14 eV hasta 1,92 eV, lo que favorece su capacidad fotocatalítica.
4. Por medio de la espectroscopia UV-VIS se logró obtener los datos experimentales para la evaluación de la degradación de los colorantes. Para el AM se obtuvo el 99,5 % de eliminación de colorante en 440 min, por fotocatálisis del BFO - 10 %, con una relación de eliminación  $\eta = 99,58 \%$  y velocidad  $k = 0,0124 \text{ mg/L} \cdot \text{min}$ . Para el caso de NM, el tiempo de degradación fue 320 min empleando el BFO - 3 % resultando ser el más eficaz con una relación de eliminación  $\eta = 100,0 \%$ , con  $k = 0,0094$

mg/L\*min. Finalmente, para degradar la RhB al  $\eta=100,0\%$ , se requirió de 260 min, un  $k=0,020$  mg/L\*min.

5. Las gráficas de los espectros FTIR de la BFO puro y dopado después de la acción fotocatalítica de los colorantes muestran los picos (431 – 524,28)  $\text{cm}^{-1}$  propios de las estructuras de los fotocatalizadores, valores que se mantienen estables después de los ensayos.
6. De esta forma, se identificó la capacidad de eliminación de los colorantes por el fotocatalizador BFO y este varía según el contenido de Cr, lo que hace que el porcentaje de degradación presente ligeras variaciones para los tres colorantes utilizados en este trabajo.

## **RECOMENDACIONES**

1. Se recomienda realizar el análisis de BET (Brunauer- Eemment-Teller) para determinar el área superficial del material y de esta forma complementar la información sobre su porosidad.
2. Se recomienda realizar estudios de repetitividad de las mismas muestras de BFO puro y dopados con cromo, empleados en los ensayos de degradación con el fin de comprobar su eficiencia y estabilidad como semiconductor.
3. En esta tesis se consideró trabajar con una lámpara UV y polvos de BFO dopados con cromo, pero también se puede considerar variar el incremento de la potencia de la lámpara o realizar ensayos bajo luz solar para comparar el grado de eficiencia, entre luz artificial y natural. Los sustratos pueden ser depositados en forma de pastilla a fin de continuar con otros ensayos.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

- Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., Agudelo, E. A., & Cardona Gallo, S. A. (2015). Tecnologías Para La Remoción De Colorantes Y Pigmentos Presentes En Aguas Residuales. *Dyna*, 82(191), 118–126. <https://doi.org/10.15446/dyna.v82n191.42924>
- Bes Monge, Sra. S., Silva, Dr. A. M. T., & Bengoa, Dr. C. (2016). Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales. In *(Tritón-316Rt0506)* (Issues 978-84-09-08637-5). [http://www.cytel.org/sites/default/files/manual\\_sobre\\_oxidaciones\\_avanzadas\\_0.pdf](http://www.cytel.org/sites/default/files/manual_sobre_oxidaciones_avanzadas_0.pdf)
- Brañez Sánchez, M. (2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil. *Campus*, 23(26), 129–143. <https://doi.org/10.24265/campus.2018.v23n26.03>
- Castro, J. (2020). La Industria Textil y de la Moda, Responsabilidad Social y la Agenda 2030. *Cuadernos Del Centro de Estudios de Diseño y Comunicación*, 100, 67–84. <https://doi.org/10.18682/cdc.vi100.3986>
- Cirkovic, J., Radojkovic, A., Lukovic Golic, D., Tasic, N., Cizmic, M., Brankovic, G., & Brankovic, Z. (2021). Visible-light photocatalytic degradation of Mordant Blue 9 by single-phase BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104587>
- Corrales Ramírez, L. C., & Caycedo Lozano, L. (2020). Principios físicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología Principios físicoquímicos de los colorantes. *Nova*, 18(33). <https://doi.org/10.22490/24629448.3701>
- Devender, Jalandhara; Gurdhir, Singh and Kamlesh, Y. (2015). International Conference on Condensed Matter & Applied Physics (ICC-2015) at Department of Physics, Govt. Engineering College, Bikaner, October 30-31, 2015. *Effect of Sintering Temperature on the Optical Properties of BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.4946488>
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología Para El Desarrollo (CYTED)*, January, 3–25. <https://www.researchgate.net/publication/237764122>
- Esparza, D. J. (2016). “Estudio comparativo del Nivel de contaminación de las Aguas Residuales generadas por los procesos textiles de tintura de lana, utilizando colorantes naturales y sintéticos” (Issue 2007). Universidad Internacional SEK.

- Fernández Ibáñez, P. (2017). Procesos De Fotocatálisis Solar Para La Detoxificación Y Descontaminación De Aguas. *Revista Científica TECNIA*, 20(2), 23. <https://doi.org/10.21754/tecnia.v20i2.102>
- GilPavas, E. (2012). Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos. In *Procesos Avanzados de Oxidación* (Issue 88, pp. 17–19). <https://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/cuadernos-investigacion/article/view/1348>
- Guo, B., Deng, H., Zhai, X., Zhou, W., Meng, X., Weng, G., Chen, S., Yang, P., & Chu, J. (2017). Cr doping-induced structural phase transition, optical tuning and magnetic enhancement in BiFeO<sub>3</sub> thin films. *Materials Letters*, 186, 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.094>
- Hamad, H. A., Sadik, W. A., Abd El-latif, M. M., Kashyout, A. B., & Feteha, M. Y. (2016). Photocatalytic parameters and kinetic study for degradation of dichlorophenol-indophenol (DCPIP) dye using highly active mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 43, 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.033>
- Harris, D. C. (2016). *Análisis químico cuantitativo* (Tercera). Reverte.
- Haruna, A., Abdulkadir, I., & Idris, S. O. (2020). Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles in model organic dyes. *Heliyon*, 6(1), e03237. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03237>
- IEES(Instituto de estudios económicos y sociales). (2021). *Industria textil y confecciones*. <https://sni.org.pe/wp-content/uploads/2021/03/Presentacion-Textil-y-confecciones-IEES.pdf>
- Ipohorski, M., & Bozzano, P. B. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, 63(3), 43–53.
- Irfan, S., Li, L., Saleemi, A. S., & Nan, C. W. (2017). Enhanced photocatalytic activity of La<sup>3+</sup> and Se<sup>4+</sup> co-doped bismuth ferrite nanostructures. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(22), 11143–11151. <https://doi.org/10.1039/c7ta01847a>
- Irfan, S., Zhuanghao, Z., Li, F., Chen, Y. X., Liang, G. X., Luo, J. T., & Ping, F. (2019). Critical review: Bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6375–6389. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.004>
- Jiao, S., Zhao, Y., Bi, M., Bi, S., Li, X., Wang, B., Li, C., & Dong, Y. (2018). Removal of methylene blue from water by BiFeO<sub>3</sub>/carbon fibre nanocomposite and its photocatalytic regeneration. *Catalysts*, 8(7). <https://doi.org/10.3390/catal8070267>
- Liu, Y., Yang, B., He, H., Yang, S., Duan, X., & Wang, S. (2022). Bismuth-based complex oxides for photocatalytic applications in environmental remediation and

- water splitting: A review. *Science of The Total Environment*, 804, 150215. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.150215>
- López Grimau, V., & Crespi Rosell, M. (2015). Gestion de los efluentes de la industria textil. In *Instituto Nacional de Tecnología Industrial* (No. 18). <http://hdl.handle.net/2117/87574>
- Lu, H., Du, Z., Wang, J. et al. (2015). Enhanced photocatalytic performance of Ag-decorated BiFeO<sub>3</sub> in visible light region. *Revista de Ciencia y Tecnología Sol-Gel*, 76, 50–57. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10971-015-3749-6>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- Mckelvey, J. P. (1996). *Física del estado sólido y de los semiconductores* (Limusa S.A., Ed.; Novena). Grupo Noriega.
- Merck. (2022a). *Anaranjado de metilo (C.I. 13025)*. [https://www.merckmillipore.com/PE/es/product/Methyl-orange-C.I.-13025,MDA\\_CHEM-101322#overview](https://www.merckmillipore.com/PE/es/product/Methyl-orange-C.I.-13025,MDA_CHEM-101322#overview)
- Merck. (2022b). *Methylene blue C.I.52015*. [https://www.merckmillipore.com/PE/es/product/Methylene-blue-C.I.52015,MDA\\_CHEM-115943](https://www.merckmillipore.com/PE/es/product/Methylene-blue-C.I.52015,MDA_CHEM-115943)
- Merck. (2022c). *Rodamina B (C.I.45170)*. [https://www.merckmillipore.com/PE/es/product/msds/MDA\\_CHEM-107599?Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/PE/es/product/msds/MDA_CHEM-107599?Origin=PDP)
- MINAM. (2017). *Ley N° 28611- Ley general del ambiente*. <https://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/06/ley-general-del-ambiente.pdf>
- Muñoz-Batista, M. J., & Luque, R. (2021). Heterogeneous photocatalysis. In J. Strunk (Ed.), *ChemEngineering* (Vol. 5, Issue 2). <https://doi.org/10.3390/chemengineering5020026>
- National Center for Biotechnology Information. (2022a). *Methyl orange*. PubChem Compound Summary for CID 23673835. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-orange>
- National Center for Biotechnology Information. (2022b). *Rhodamine B*. PubChem Compound Summary for CID 6694. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rhodamine-B>
- Neefus, J. D., & Ivester, A. L. (1991). Industria De Productos Textiles. In *Enciclopedia De Salud Y Seguridad En El Trabajo* (p. 36).

- OEFA. (2014). Fiscalización ambiental en aguas residuales. *Organismo de Evaluacion y Fiscalizacion Ambiental*, 36. [https://www.oefa.gob.pe/?wpfb\\_dl=7827](https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=7827)
- Owen, T. (2000). Principios y aplicaciones de espectroscopía Uv-visible. In *Agilent Technologies*.
- Paliwal, A., Ameta, R., & Ameta, S. (2017). *Journal of Applicable Chemistry*. October.
- Polo, D. (2017). Degradación oxidativa de modelos de efluentes de la industria textil utilizando cobaltita nanometrica como fotocatalizador [Tesis]. In *No publicada*. Universidad de la Costa.
- Ponraj, C., Vinitha, G., & Daniel, J. (2019). Photocatalytic degradation of acid red-85 dye by nickel substituted bismuth ferrite nanoparticles. *Materials Research Express*, 6(8). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab225f>
- Reynolds, K. (2002). Tratamiento de Aguas Residuales en latinoamérica. *Agua Latinoamerica*, 1–4. <https://agua.org.mx/wp-content/uploads/2007/10/Tratamiento-aguas-residuales-Latinoamerica.pdf>
- Santillán, P. A. (2018). *UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ Colegio de Ciencias e Ingenierías Synthesis of Porous BiFeO<sub>3</sub> Materials and Their Application in Water Treatment Reactions Pamela Alejandra Santillán Calderón Pamela Alejandra Santillán Calderón*. San Francisco de Quito.
- Shang, J., Chen, H., Chen, T., Wang, X., Feng, G., Zhu, M., Yang, Y., & Jia, X. (2019). Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol over BiFeO<sub>3</sub>/BiOCl nanocomposite. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 125(2), 125–133. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2437-8>
- Sinha, A. K., Bhushan, B., Jagannath, Sharma, R. K., Sen, S., Mandal, B. P., Meena, S. S., Bhatt, P., Prajapat, C. L., Priyam, A., Mishra, S. K., & Gadkari, S. C. (2019). Enhanced dielectric, magnetic and optical properties of Cr-doped BiFeO<sub>3</sub> multiferroic nanoparticles synthesized by sol-gel route. *Results in Physics*, 13(April), 102299. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102299>
- Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E., & Roopan, S. M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00012-5>
- UNESCO. (2017). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017*. [https://unesdoc.unesco.org/in/documentViewer.xhtml?v=2.1.196&id=p::usmarcdef\\_0000247669\\_spa&highlight=aguas residuales&file=/in/rest/annotationSVC/DownloadWatermarkedAttachment/attachment\\_import\\_1d789121-19f2-41a2-95eb-d848cdf39fd0%3F\\_%3D247647spa.pdf&locale=](https://unesdoc.unesco.org/in/documentViewer.xhtml?v=2.1.196&id=p::usmarcdef_0000247669_spa&highlight=aguas%20residuales&file=/in/rest/annotationSVC/DownloadWatermarkedAttachment/attachment_import_1d789121-19f2-41a2-95eb-d848cdf39fd0%3F_%3D247647spa.pdf&locale=)

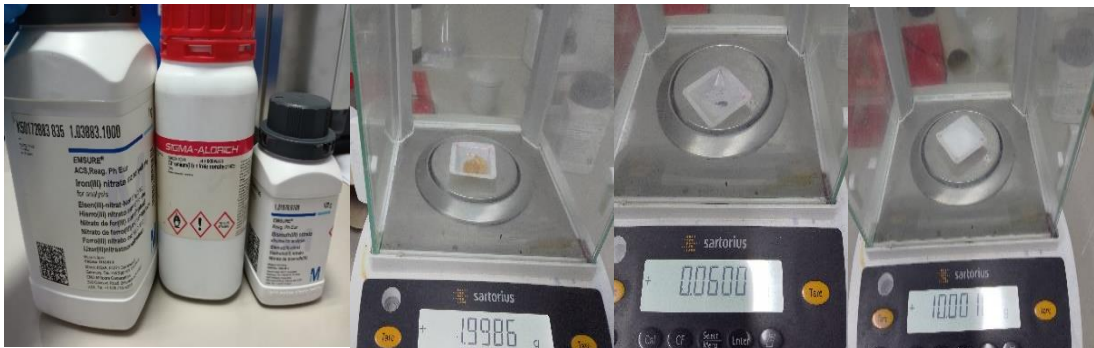
- WWAP. (2017). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado. In *Unesco* (Vol. 8, Issue 18). <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247647>
- WWAP (Programa Mundial de las Naciones Unidas de Evaluación de los Recursos Hídricos)/ONU-Agua. 2018.). (2018). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018: Soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua*. [www.unesco.org/open-access/termsuse-ccbysa-en](http://www.unesco.org/open-access/termsuse-ccbysa-en)
- WWAP (Programa Mundial de las Naciones Unidas de Evaluación de los Recursos Hídricos)/ONU-Agua.2021. (2021). *Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2021: El valor del agua*. [https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375751\\_spa](https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375751_spa)
- WWWDR. (2014). *Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo 2014. AGUA Y ENERGÍA datos y estadísticas*. [https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000226961\\_spa?posInSet=33&queryId=fb53c051-bf52-475c-b159-c517233cabb2](https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000226961_spa?posInSet=33&queryId=fb53c051-bf52-475c-b159-c517233cabb2)
- Zancajo Rodríguez, C. M. (2020). *Arcimís: Cambio climático, tejidos, moda y nanotecnología*. <https://repositorio.aemet.es/handle/20.500.11765/11950>
- Zaruma, P. E., Proal, J. B., Salas, H. I., & Chaires, I. (2018). Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión. *Revista de La Facultad de Ciencias Químicas*, 19, 38–47.
- Zhang, Y., Sun, H., Yang, C., Su, H., & Liu, X. (2019). Modulating Photovoltaic Conversion Efficiency of BiFeO<sub>3</sub>-Based Ferroelectric Films by the Introduction of Electron Transport Layers. *ACS Applied Energy Materials*, 2(8), 5540–5546. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00722>
- Zhen, G., & Li, T. (2009). *Fundamentos y aplicaciones de los nanomateriales*. Artech House.

## ANEXOS

En esta sección se muestran los pasos indicados en la metodología para la obtención de la degradación de colorantes bajo la acción de la BFO dopado con cromo a diferentes porcentajes en los laboratorios de Ferroelectricos y Nanotecnología de la UNJBG.

### Síntesis del BFO

#### *Pesado de las sustancias (bismuto, hierro y cromo)*



#### *Proceso sol-gel de BFO puro y dopado*

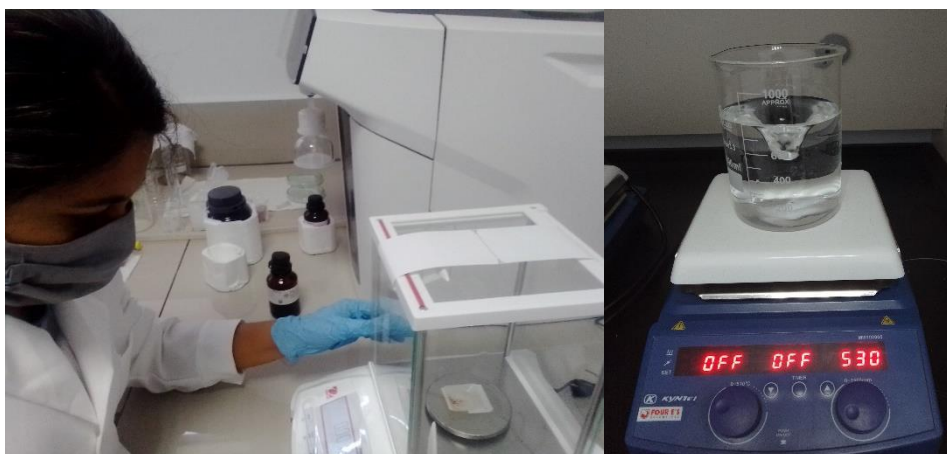


***Proceso de secado y molienda de BFO con dopaje en Cromo***

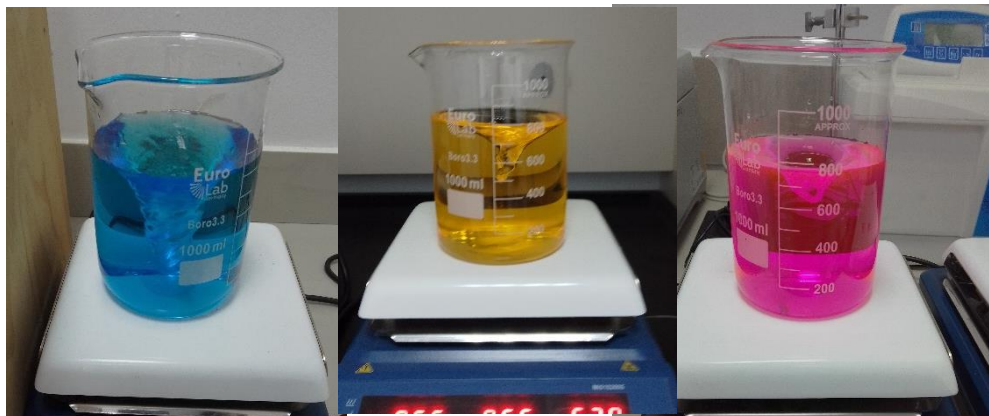


**Evaluación de la acción fotocatalítica**

***Pesado y preparación de las soluciones acuosas de colorantes***



*Soluciones acuosas de azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B, en concentraciones iniciales de 2.27 ml/L*



*Fase de toma de muestras a oscuras y con radiación UV*



*Resultados de la cinética de degradación*

