



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN DEL Cr(VI) EN SOLUCIONES ACUOSAS,
MEDIANTE FOTOCATÁLISIS CON UN DERIVADO DE UN
COMPUESTO TIPO HIDROTALCITA**

TESIS DE GRADO

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

IQ. CLAUDIA IVETT ALANIS RAMÍREZ

DIRIGIDO POR:

**DR. CARLOS BARRERA DÍAZ
DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL
DR. JAIME SÁNCHEZ VALENTE**

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, NOVIEMBRE, 2012



Mientras los hombres sean libres para preguntar lo que deben, libres para decir lo que piensan, libres para pensar lo que quieran, la libertad nunca se perderá y la ciencia nunca retrocederá.

Julius Robert Oppenheimer

La realización de este trabajo se llevó a cabo en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM y UNAM, en las instalaciones de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma Del Estado de México y en el Instituto Mexicano del Petróleo.

El trabajo de Investigación se registró (MACIAS-0211) ante la Secretaría de Investigación de Estudios Avanzados con el nombre: Adsorción y Reducción del Cr(VI) en soluciones diluidas con alcohol mediante fotocatalisis con un derivado de un compuesto tipo hidrotalcita.

El proyecto fué respaldado por Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con clave 2794/2009 y 153828, agradeciendo al mismo el apoyo económico con la beca otorgada (Diciembre 2010- Julio 2012).

i. RESUMEN

La toxicidad de los metales es dependiente de sus estados de oxidación y formas químicas. El cromo principalmente tiene dos estados de oxidación Cr(III) y Cr(VI). El Cr(III) no representa un problema ambiental y es un elemento requerido por el cuerpo humano para mantener el metabolismo de glucosa, lípidos y proteínas. Mientras que el Cr(VI) es un oxidante fuerte cuyo poder oxidante depende el pH, incrementando al disminuir éste, además es dañino para los sistemas biológicos y por esta razón es necesario conocer en que especies se encuentra el cromo para transformar el Cr(VI) a Cr(III), evitando que llegue a los efluentes en ese estado de oxidación y así no contaminar los sistemas acuosos.

Se han desarrollado métodos de separación del cromo como: reducción biológica, precipitación química, adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa y electroquímica, los cuales presentan desventajas como: variación en el pH, alto costo económico, generación de residuos peligrosos y grandes consumos de energía eléctrica.

En este trabajo de investigación se estudió el proceso para la reducción y adsorción del Cr(VI) fotocatalíticamente, empleando arcillas aniónicas (hidróxidos dobles laminares, compuestos de un derivado tipo hidrotalcita, MgZnAl). La aplicación fotoquímica de las hidrotalcitas ha sido poco estudiada y es por ello que se estudian sus propiedades como adsorbentes y materiales catalíticos adecuados para la eliminación de contaminantes en el agua.

Las variables que se estudiaron fueron el porcentaje en peso del Zn en el material y el pH de la solución acuosa; se observó que el material MgZnAl-5% (porcentaje en peso del Zn) a un pH 6.5 adsorbe un 98.9% de Cr(VI) en 70 minutos, asimismo el compuesto ZnAl-30% al ser irradiado reduce un 99.8% de Cr(VI) en 40 minutos, siendo este material es el más óptimo para dicho proceso fotocatalítico, ya que alcanza la remoción dos veces más rápido que en la adsorción.

La aportación de este trabajo es haber realizado la reducción y/o adsorción de Cr(VI) con un derivado de un compuesto tipo hidrotalcita en medio neutro, lo cual permitió llevar a cabo dicho proceso sin la necesidad de adicionar otros agentes químicos para ajustar el pH o facilitar la reducción, al igual que agentes reductores como el metanol.

ii. ABSTRACT

The toxicity of metals is dependent on their oxidation states and chemical forms. Chromium mainly has two oxidation states Cr(III) and Cr(VI). The Cr(III) isn't an environmental problem and is an element required by the human body to maintain the metabolism of glucose, lipids and proteins. While the Cr(VI) is a strong oxidant whose power depends on the pH, increasing to reduce this, it is also harmful to biological systems and therefore it is necessary to know which species is to transform Cr(VI) to Cr(III), preventing it from reaching the effluent in the oxidation state and thus not contaminate water systems.

Methods have been developed for separation of chromium as biological reduction, chemical precipitation, adsorption, ion exchange, reverse osmosis and electro, which have disadvantages such as variation in pH, high cost, and generation of hazardous waste and large energy consumption electric.

In this research studied the process for adsorbing and reducing Cr(VI) photocatalytically, employing anionic clays (layered double hydroxides, derived compounds of hydrotalcite type, MgZnAl). The photochemical application of hydrotalcites has been little studied, and that is why their properties are studied as adsorbents and catalytic materials suitable for the removal of contaminants in water.

The variables studied were the percentage by weight of Zn in the material and the pH of the aqueous solution, the material was observed MgZnAl-5% (percentage by weight of Zn) at pH 6.5 adsorbed 98.9% of Cr (VI) in 70 minutes, the compound also ZnAl-30% when irradiated reduced by 99.8% of Cr (VI) in 40 minutes, and this material is the most optimal for the photocatalytic process, it reaches the two times faster removal that in the adsorption.

The contribution of this work is to be done to reduce and / or adsorption of Cr(VI) with a compound derived from a hydrotalcite-in neutral system, allowing to carry out this process without the need to add other chemicals to adjust the pH or facilitate reduction, as reducing agents such as methanol.

iii. ÍNDICE

	PÁGINA
i. RESUMEN.	6
ii. ABSTRACT	7
iii. INDICE GENERAL.....	8
iv. INDICE DE FIGURAS	10
v. INDICE DE TABLAS	12
vi. INTRODUCCIÓN.	14
CAPÍTULO I.	
1. MARCO TEÓRICO.....	18
1.1. Generalidades del cromo.	16
1.1.1. Diagrama de especiación.	19
1.2. Efectos ambientales del cromo.....	19
1.3. Límites máximos permisibles para agua de uso y consumo humano	22
1.4. Tratamientos convencionales para la remoción del Cr(VI).....	25
1.5. Reducción de Cr(VI) mediante fotocatalisis heterogénea	30
1.5.1. Proceso fotocatalítico.....	32
1.5.2. Variables de reacción.	35
1.6. Fotocatalizadores, compuestos derivado tipo hidrotalcita	36
1.6.1. Capacidad de intercambio aniónico.....	37
1.6.2. Tratamiento térmico y efecto memoria.....	39
1.6.3. Basicidad en la hidrotalcitas.....	40
1.6.4. Propiedades texturales.....	41
1.6.5. Mecanismo de reacción	42
1.6.6. Aplicaciones de las hidrotalcitas.....	43

	PÁGINA
CAPÍTULO 2.	
2. JUSTIFICACIÓN.....	45
3. HIPÓTESIS	45
4. OBJETIVOS	
4.1. General.....	46
4.2. Específicos	46
5. MATERIALES Y METODOLOGÍA	
5.1. Síntesis de los derivados compuesto tipo hidrotalcita.	46
5.2. Efecto de adsorción.....	48
5.3. Efecto fotocatalítico	48
5.4. Caracterización	
5.4.1. Cuantificación del Cr(VI).....	49
5.4.2. Espectroscopía UV-Vis.....	50
5.4.3. Difracción de Rayos X	50
5.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido	51
5.4.5. Espectroscopía Infrarroja	51
CAPÍTULO 3.	
6. RESULTADOS: ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN	53
CAPÍTULO 4.	
7. DISCUSIÓN GENERAL	86
8. CONCLUSIONES.....	102
9. ANEXOS.....	103
10. BIBLIOGRAFIA	109

iv. ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.	Diagramas de especiación para el Cr(VI). 19
Figura 2	Toxicidad del Cr(VI): captación, reducción y daño al ADN 20
Figura 3	Proceso que ocurre en la interfase de un semiconductor cuando se irradia con energía UV 34
Figura 4.	Estructura de un derivado compuesto tipo hidrotalcita. 36
Figura 5	Estructura de un derivado compuesto tipo hidrotalcita, aniones interlaminares 37
Figura 6	Representación de la estructura tipo hidrotalcita: a) Vista esquemática del material. b) Fisorción de moléculas de agua dentro de la zona interlaminar 41
Figura 7	Algunos usos de los compuestos tipo hidrotalcita 43
Figura 8	Diagrama de Flujo para la Reducción Fotocatalítica del Cr(VI) soportado en la LDH 47
Figura 9	Configuración del sistema de reacción: Reactor, Baño de agua, Agitador magnético, Parrilla de agitación y potenciómetro 48
Figura A1 10.	Curva de calibración para la cuantificación del Cr(VI) 88
Figura A2 11.	Diferencia entre someter a la hidrotalcita en una reacción Fotocatalítica con calcinación (FC), sin calcinación (FSC), con agua decarbonatada (FAD) y fotólisis para la reducción de Cr(VI) 89
Figura A3.12.	Curva de adsorción para la retención Cr(VI) de aguas sintéticas, en el derivado de un compuesto tipo hidrotalcita, MgZnAl-5, a diferentes concentraciones iniciales 90

Figura A4.13.	Adsorción de Cr(VI) en el material MgZnAl-5 calcinado	91
Figura A5.14	Isoterma de adsorción tipo Langmuir para el Cr(VI) en las LDH calcinadas	92
Figura A6.15.	Mecanismo de reacción entre el Metanol y el cromato de potasio.	94
Figura A7.16.	Efecto que tiene el metanol en la remoción de Cr(VI) en un proceso fotocatalítico a pH = 6.5	94
Figura A8.17.	Velocidades iniciales de adsorción y fotocatalisis en relación a la concentración de catalizador.	96
Figura A9.18.	Evolución de la concentración de Cr(VI) con el tiempo en los procesos de adsorción y fotocatalisis en el compuesto MgZnAl-5, $W_{cat} = 0.5 \text{ gL}^{-1}$	97
Figura A10.19.	Evolución de la concentración de Cr(VI) con el tiempo en los procesos de adsorción y fotocatalisis en el compuesto MgZnAl-5, $W_{cat} = 0.7 \text{ gL}^{-1}$	97
Figura A11.20.	Evolución de la concentración de Cr(VI) con el tiempo en los procesos de adsorción y fotocatalisis en el compuesto MgZnAl-5, $W_{cat} = 2 \text{ gL}^{-1}$	98
Figura A12.21.	Caracterización Microscópica Electrónica de Barrido, a) comparación del material sin calcinación y b) calcinado	99
Figura A13.22.	Patrón de XRD para el LDH MgZnAl 5%, obtenida por la adsorción de Cr(VI) inicial a un concentración de 10 mgL^{-1} a pH de 3 y 6.5	100
Figura A14.23	Voltamperometría cíclica (scan rate = 50 mV s^{-1}) electrodo responsable de Pt $0.012 \text{ } \mu\text{M}$ Cr(III) en $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	101

v. ÍNDICE DE TABLAS

		Página
TABLA 1.	Propiedades físicas y químicas del cromo	18
TABLA 2.	Industrias que utilizan compuestos de cromo y sus aplicaciones	21
TABLA 3.	Límites máximos permisibles (LMP) de contaminantes (mgL^{-1}) para el agua de uso consumo humano	22
TABLA 4.	Límite máximo permisible para metales pesados (mgL^{-1}) en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales	23
TABLA 5.	Límite máximo permisible para contaminantes (mgL^{-1}) de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal	24
TABLA 6.	Límites permisibles de Cr(VI) de acuerdo a su uso o disposición final	24
TABLA 7.	Ventajas y desventajas de la reducción/precipitación química	26
TABLA 8.	Ventajas y desventajas del tratamiento de adsorción	27
TABLA 9.	Ventajas y desventajas de la ósmosis inversa	28
TABLA 10.	Ventajas y desventajas del intercambio iónico	29
TABLA 11.	Ventajas y desventajas de un proceso electroquímico	29
TABLA 12.	Ventajas y desventajas de la fotocatalisis heterogénea	30

TABLA 13.	Trabajos relacionados a la foto-reducción heterogénea del Cr(VI)	32
TABLA 14.	Comparación de resultados en la foto-reducción heterogénea del Cr(VI)	33
TABLA 15.	Trabajos correspondientes a la adsorción del anión cromato en LDH	39
TABLA 16.	Concentraciones de Cr(VI) empleadas para la construcción de la curva de calibración	87
TABLA 17.	Polinomios correspondientes a las velocidades iniciales de reacción evaluados en el t=0	96

vi. INTRODUCCIÓN

La contaminación causada por la presencia de metales y metaloides es en la actualidad uno de los problemas ambientales más importantes, ya que la toxicidad total anual de los metales movilizados exceden la totalidad de los residuos radiactivos y orgánicos generados por el hombre (Christian et al., 2009). Además de la presencia natural de las especies químicas en el medio ambiente, las actividades antropogénicas introducen miles de millones de toneladas por año de metales pesados en el medio terrestre. Al mismo tiempo que aumenta la preocupación ambiental por la acumulación de metales en efluentes lo que representa pérdidas económicas significativas en materias primas.

El cromo se encuentra en dos estados de oxidación comunes en la naturaleza, Cr(III) y Cr(VI). El cromo hexavalente es tóxico para la mayoría de los organismos (concentraciones superiores a 0.05 mgL^{-1}), carcinogénicos en animales y seres humanos, causa irritación en la piel, debilitamiento en el sistema inmunológico, daños en riñones e hígado y la muerte. El Cr(VI) tiene una toxicidad cien veces mayor que el Cr(III). Es muy soluble en agua y los oxianiones son aniones divalentes: cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Debido a que son débilmente adsorbidos sobre la superficie de inorgánicos, el Cr(VI) es también muy móvil en la naturaleza, generado por corrientes de efluentes provenientes principalmente de cromado, pigmentos, preservación de la madera, anticorrosión y cuero curtido; por otro lado, el Cr(III) es fácilmente adsorbido o precipitado en una variedad de sustratos inorgánicos y orgánicos a pH neutro o alcalino.

A pesar de que se han desarrollado diversos métodos para llevar a cabo su reducción, aún existen en este rubro áreas de oportunidad de mejoramiento. En este sentido, el área de fotocatalisis heterogénea aplicada a la reducción del Cr(VI) es un reto constante, el desarrollo y evaluación de catalizadores más eficientes. Y es precisamente en este punto donde el presente

trabajo pretende incidir al evaluar por un derivado de un compuesto tipo hidrotalcita en la reducción fotocatalizada de dicho contaminante.

Desde los inicios de la fotocatalisis heterogénea, la fototransformación y el fotodepósito de metales, principalmente los más costosos y tóxicos, fue visualizada como una de las aplicaciones potenciales más útiles de la tecnología. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas a su forma sólida y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles menos tóxicas (Ercal N., 2001).

La utilización de los fotocatalizadores en la reducción de Cr(VI) se han reportado en varias investigaciones recientes. Los fotocatalizadores utilizados principalmente son CdS, ZnS, WO₃, TiO₂ y ZnO (Chakrabarti et al., 2009, Gherbi et al., 2011, Ku and Jung, 2001, Mohapatra et al., 2005, Bravo et al., 1994). En todos estos estudios sobresale el hecho de la necesidad de emplear un pH ácido.

Los compuestos tipo hidrotalcita o hidróxidos dobles laminares (LDH) han sido estudiados como catalizadores o precursores de catalizadores en gran medida durante las últimas décadas (Valente et al., 2000). Gracias a la calcinación de las LDH se producen óxidos mixtos (Figueras et al., 2002, Valente et al.) y se han empleado con éxito en muchas reacciones orgánicas catalizadas por bases (Kumbhar et al., 1998).

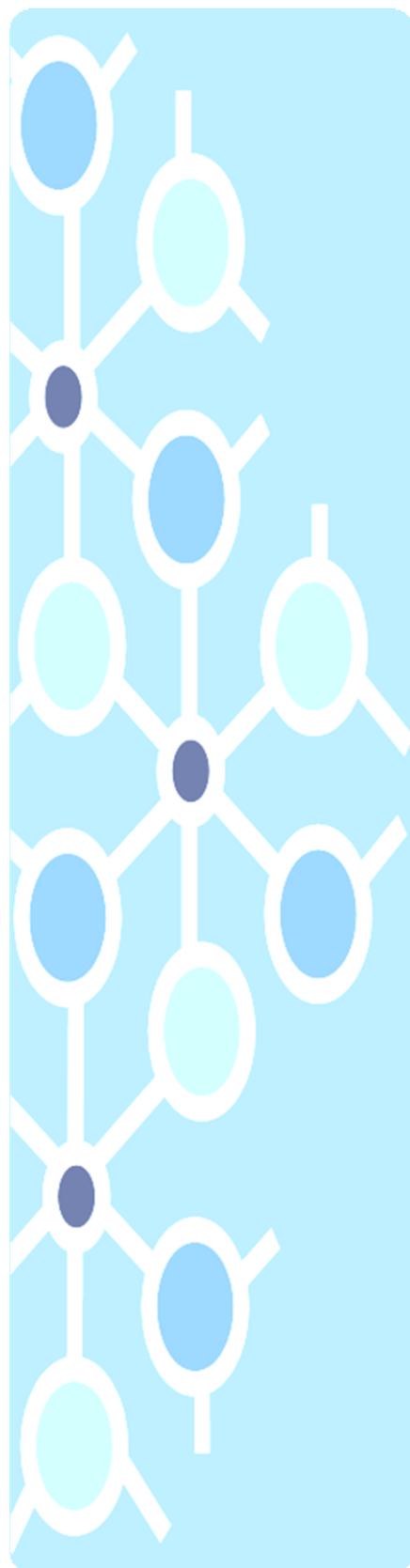
En esta investigación se busca que los compuestos de un derivado tipo hidrotalcita (LDH) funjan como fotocatalizadores y/o adsorbedores eficaces para el tratamiento de Cr(VI), correlacionando los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura mencionada en este trabajo.

Es importante mencionar que la estructura del presente trabajo está dictada por el Reglamento de los Estudios Avanzados de la Universidad Autónoma del Estado de México y el Programa del Posgrado en Ciencias Ambientales. Por lo tanto como primer apartado de este documento se encuentra el Protocolo de Investigación aprobado y actualizados., como segundo capítulo se incluye la justificación, hipótesis, objetivos y metodología, en el tercer capítulo, el artículo

científico producto de la presente investigación y finalmente se adiciona una sección de discusión de resultados, en donde se presentan las experimentaciones extras que soportan el artículo y no fueron incluidas, así como las de referencias y anexos.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO



1. MARCO TEÓRICO

1.1. GENERALIDADES DEL CROMO

Es un metal de transición duro, frágil, gris acerado y brillante, resistente frente a la corrosión. Su estado de oxidación más alto es 6+, aunque con menos frecuencia también puede presentar los estados de oxidación 4+ y 5+, mientras que los estados más estables son 2+ y 3+. En la tabla 1 se muestran algunas características y propiedades físicas y químicas del cromo.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del cromo (Pollutants, 2008, Kirk-Othmer, 2002)

Nombre	Cromo
Símbolo	Cr
Número atómico	24
Masa atómica (g/mol)	51.996
Valencia	2,3,4,5,6
Electronegatividad	1.6
Radio atómico calculado	166 pm
Radio covalente	127 pm
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Estado de oxidación (Óxido)	6,3,2 (ácido fuerte)
Densidad	7140 kg/m ³ , 8,5
Punto de fusión	2130 K
Punto de ebullición	2945 K
Entalpía de vaporización	344,3 kJ/mol

El Cr(VI) se encuentra comúnmente en la naturaleza en forma de oxianiones hidrofílicos (cromatos (CrO₄²⁻) y dicromatos (Cr₂O₇²⁻)), mientras que el Cr(III) que se encuentra en forma de óxidos, hidróxidos o sulfatos es mucho menos móvil y existe unido a materia orgánica en el suelo y en ambientes acuáticos. El Cr(VI) es un fuerte agente oxidante y en presencia de materia orgánica es reducido a Cr(III); esta transformación es más evidente en ambientes ácidos (Cervantes et al., 2001).

El Cr(VI) que se forma en el proceso de oxidación continua reaccionando para dar la forma reducida estable Cr(III). Tanto el dicromato como el ácido crómico son de color naranja, mientras que el óxido de cromo e hidróxido de cromo son de color azul-verdoso. El cambio de color observado en las reacciones con el ácido crómico se puede emplear como ensayo de la presencia de un alcohol oxidable.

El cromo hexavalente se utiliza principalmente en la metalurgia para aportar resistencia a la corrosión y un acabado brillante. En aleaciones, por ejemplo, el acero inoxidable es aquel que contiene más de un 12% en cromo, aunque las propiedades antioxidantes del cromo empiezan a notarse a partir del 5% de concentración, en procesos de cromado (depositar una capa protectora mediante electrodeposición), también se utiliza en el anodizado del aluminio.

1.1.1. DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN.

El pH de la solución afecta el estado de ionización de los grupos funcionales. En el diagrama de distribución de especies (Figura 1), se observa que el Cr(VI) genera aniones tales como H_2CrO_4 , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , en forma predominante a menores pH, el ión dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, bicromato HCrO_4^- y ácido crómico H_2CrO_4 , posteriormente con el aumento de pH, el bicromato se desplaza a otra especie como el cromato CrO_4^{2-} .

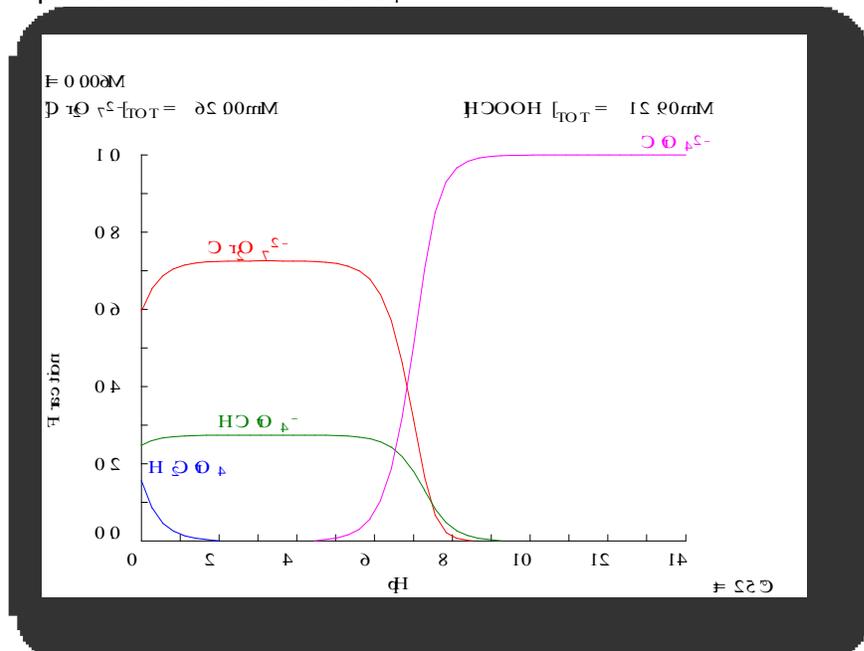


Figura 1. Diagramas de especiación para el Cr(VI).

Fuente: Medusa Program, 2012.

1.2. EFECTOS AMBIENTALES DEL CROMO

Los efectos biológicos del cromo dependen de su estado de oxidación. El Cr(VI) es considerado la forma más tóxica del metal, debido a que atraviesa fácilmente las membranas biológicas y puede ser transportado activamente al interior de las células por medio del transportador de sulfato (Borst-Pauwels; 1981). Se ha propuesto que la toxicidad del Cr(VI) se debe a que éste, al igual que otros metales, genera estrés oxidativo; en este proceso dentro de las células se generan intermediarios reducidos de cromo que en presencia de H_2O_2 , funcionan como catalizadores de una reacción tipo Fenton, produciendo de esta forma especies reactivas de

oxígeno (ERO). Esto acarrea el consecuente daño oxidativo, produciendo peroxidación de lípidos, oxidación de proteínas y daños a los ácidos nucleicos, figura 2, (Ercal N., 2001, E Losi, 1994).

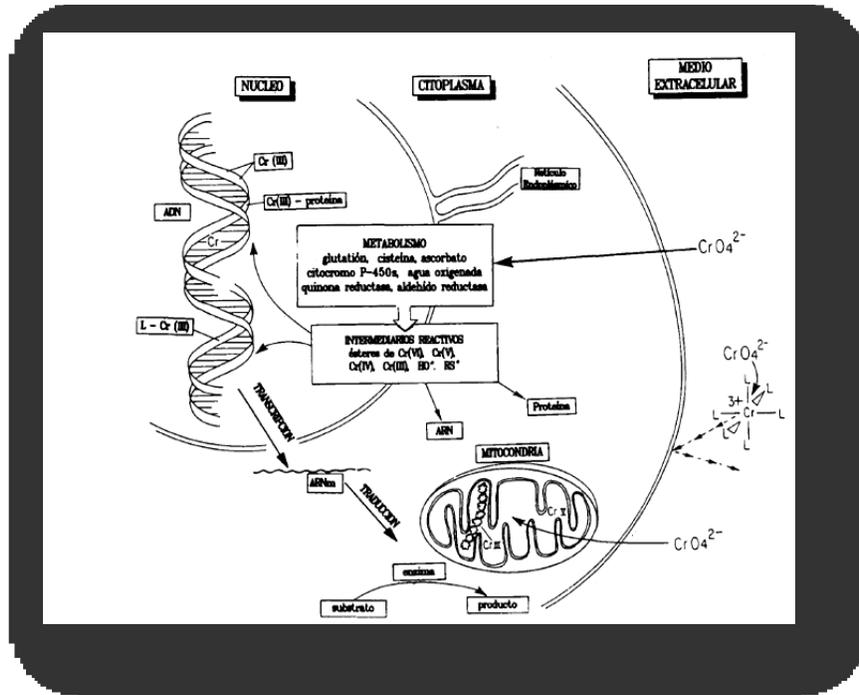


Figura 2: Toxicidad del Cr(VI): captación, reducción y daño al ADN .

Fuente: Sala Luis, 2000.

Por otra parte, el Cr(III) es relativamente inocuo debido a su insolubilidad e incapacidad para atravesar las membranas biológicas; dicha especie constituye un oligoelemento indispensable para procesos bioquímicos y fisiológicos en células superiores. El Cr(III) específicamente tiene acciones en el metabolismo de la glucosa, el colesterol y los ácidos grasos, además de desempeñar un papel importante en diferentes reacciones enzimáticas (ATSDR, 2000). El cromo trivalente es un nutriente esencial para los humanos y la falta de éste puede causar alteraciones al corazón, trastornos metabólicos y diabetes.

El Cr(VI) es conocido porque causa varios efectos sobre la salud. Al ser respirado puede causar irritación de la nariz y sangrado de la misma. A continuación se enlistan algunos problemas de salud que son causados por el mismo:

- Malestar de estómago y úlceras
- Problemas respiratorios
- Debilitamiento del sistema inmunológico
- Daño en los riñones e hígado

- e) Alteración del material genético
- f) Cáncer de pulmón y muerte.

Para la mayoría de la gente, la principal ruta de entrada de cromo es en la comida. El cromo trivalente, se encuentra en muchos vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos. Varias maneras de preparación de la comida y almacenaje pueden alterar el contenido de cromo en la comida. Cuando la comida es almacenada en tanques de acero o latas las concentraciones de cromo pueden aumentar. En la tabla 2 se nombran los principales compuestos del cromo en su estado de oxidación correspondiente y en que industrias son utilizados, con sus principales usos.

TABLA 2: Industrias que utilizan compuestos de cromo y sus aplicaciones

INDUSTRIA	COMPUESTO DE CROMO	USOS
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria de la construcción 	Óxido de Cr(III), Cr ₂ O ₃	Pigmentos para dar color a materiales de construcción Oxidación de compuestos orgánicos Manufactura de colorantes de complejos de cromo
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria Química 	Dicromatos y óxidos de Cr(VI) Dicromatos, CrO ₃ Óxidos de Cr(III)	Catalizadores Procesos de reproducción fotomecánicos
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria de la Impresión 	Óxidos de Cr(VI)	Cromado de cilindros de impresión
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria del petróleo 	Cromatos y óxido de Cr(VI)	Protección contra la corrosión
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria de pinturas y lacas 	Cromatos y óxido de Cr(III)	Pigmentos
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria refractaria 	Óxidos de Cr(III)	Aditivos para aumentar la resistencia a la escoria
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Electrochromado 	Óxidos de Cr(VI)	Brillo, resistencia a la corrosión y dureza en el cromado
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria de Madera 	Cromatos y óxidos de Cr(VI) Sulfatos básicos de Cr(III) Boruro de cromo Carburo de cromo	En mezclas de sales para proteger a la madera contra hongos e insectos. Curtidos de pieles Spray de flama
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Curtiduría 	Óxidos de Cr(III)	Agentes pulidores
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Metalúrgia 	Óxidos de Cr(III) Óxidos de Cr(VI) Dicromatos básicos de Cr(III)	Extracción aluminotérmica del metal puro de cromo
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria textil 	Fluoruros de Cr(III) Óxidos de Cr(VI)	Teñido con colorantes mordientes de cromo en textiles
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria de litografía 	Óxidos de Cr(VI)	Almacenamiento magnético de información
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Industria de la Pirotecnia 	Dicromatos	Aditivos para mezclas combustibles

Fuente: (Berber, 2007)

1.3. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES EN AGUAS RESIDUALES Y CONSUMO HUMANO

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda desde 1958, una concentración máxima de 0.05 mgL^{-1} de Cr(VI) en el agua de consumo. Este valor ha sido revisado haciendo nuevos estudios sobre sus efectos en la salud, pero ha permanecido constante. En agua para beber, el nivel de cromo es usualmente bajo como en el agua subterránea, sin embargo el agua contaminada con Cr(VI) puede ser peligroso si se usa o consume.

En nuestro país los niveles máximos de cromo en agua, como Cr(VI), establecidos por el Código Alimentario Nacional, son de $50 \mu\text{gL}^{-1}$ para agua consumo. La Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-2000), establece los límites máximos permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para uso y consumo humano. El contenido de constituyentes químicos deberá ajustarse a lo establecido en la tabla 3.

TABLA 3. Límites máximos permisibles (LMP) de contaminantes (mgL^{-1}) para el agua de consumo humano (NOM-127-SSA1-2000) (Secretaría de Economía, 2002)

CARACTERÍSTICA	LIMITE PERMISIBLE (mgL^{-1})
Aluminio	0.20
Arsénico	0.05
Bario	0.70
Cadmio	0.005
Cianuros (como CN ⁻)	0.07
Cloro residual libre	0.2-1.50
Cloruros (como Cl ⁻)	250.00
Cobre	2.00
Cromo total	0.05
Dureza total (como CaCO ₃)	500.00
Fenoles o compuestos fenólicos	0.001
Hierro	0.30

La Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996) establece el límite máximo permisible de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, los cuales se muestran en la tabla 4. La norma define a los metales pesados y cianuros, como aquellos que en concentraciones por encima de los límites establecidos, pueden producir efectos negativos sobre la salud humana, flora y fauna. Para el caso del cromo se fija como límite máximo permisible 0.5 mgL^{-1} promedio mensual, para uso público urbano en ríos.

La Norma Oficial Mexicana (NOM-002-SEMARNAT-1996) establece los límites máximos permisibles para contaminantes de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, los cuales se muestran en la tabla 5, con el fin de prevenir y

TABLA 4. Límite máximo permisible para metales pesados (mgL⁻¹) en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996)

(*) (mgL ⁻¹)	Parámetros Ríos																			
	Uso en riego Agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego Agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (C)		Uso en riego Agrícola (A)		Humedales naturales (B)	
	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1	3	1	2	1	2	2	3	1	2	1	2	2	3	1	2	2	3	1	2
Cobre	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6
Cromo	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.05	1	0.5	1
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01
Niquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.2	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(*) Medidas de manera normal
 P.D Promedio diario P.M Promedio mensual N.A No es aplicable
 (A), (B) y (C) Tipo de cuerpo receptor según la Ley Federal de Derechos

controlar la contaminación del agua y bienes nacionales, así como proteger la infraestructura de dichos sistemas, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. El LMP para el cromo hexavalente es de 0.75 mgL^{-1} promedio diario.

Cuando el límite máximo permisible de algún elemento, en este caso el Cr(VI), sobrepasa los valores establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas antes mencionadas, es necesario utilizar un método de remediación que mitigue su presencia e impacto en el ambiente, tabla 6.

TABLA 5. Límite máximo permisible para contaminantes (mgL^{-1}) de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (NOM-002-SEMARNAT-1996)

PARÁMETROS	Promedio Mensual (mgL^{-1})	Promedio Diario (mgL^{-1})	Instantáneo (mgL^{-1})
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

TABLA 6 : Límites permisibles de Cr(VI) de acuerdo a su uso o disposición final.

CARACTERÍSTICA	LÍMITE PERMISIBLE (mg/L)	REFERENCIA
• Agua para uso y consumo humano	0.05	NOM-127-SSA1-1994
• Efluentes industriales y de minas	0.5<	Sevim y Demim; 2008
• Descarga de Cromo Total (Cr(III), Cr(VI) y otras formas de cromo) en aguas superficiales	<0.1	Moudhen, et al; 2009
• Descargas de aguas residuales al sistema de alcantarillado urbano o municipal	1.0	NOM-002-SEMARNAT-1996

1.4. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DEL Cr(VI)

Con el incremento de la actividad industrial en el mundo, los cuerpos de agua reciben continuamente descargas de contaminantes tóxicos de tipo metálico que exceden la capacidad de autodepuración, trayendo como consecuencia graves problemas de contaminación ambiental y alto riesgo toxicológico para el hombre y los animales (Filipović–Kovacevic Z, 2000)

La remoción o separación del cromo hexavalente presente en aguas residuales puede realizarse por diferentes procesos: reducción/precipitación química, coagulación-floculación, intercambio iónico, adsorción y electroquímica (Acosta I., 2004), los cuales se describen a continuación:

a) REDUCCIÓN/PRECIPITACIÓN QUÍMICA

La remoción de metales por reducción/precipitación, en general, requiere ajuste de pH a un valor apropiado para la precipitación del metal (pH alcalino para la precipitación en forma de hidróxido y pH ácido para la precipitación en forma de sulfuros). Algunas materias orgánicas se combinan con los metales inhibiendo sus características de sedimentabilidad.

La mayoría de los metales pesados precipitan en un ajuste de pH; sin embargo es un oxianión, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, que presenta la característica de ser soluble y no precipita a ningún valor de pH, por lo tanto se recomienda primero la reducción a Cr(III), ajustar el pH a valores de 8.5-10 y con esto precipitar el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Campos, M., 2004)

En la mayoría de los casos se usa dióxido de azufre gaseoso como agente reductor en la reducción del cromo hexavalente, que permite que el cromo trivalente sea separado de la solución mediante precipitación alcalina. Las principales ventajas y desventajas de este proceso se muestran en la tabla 7.

TABLA 7. Ventajas y desventajas de la reducción/precipitación química (Campos, 2006 y Reyes, 2006)

VENTAJAS	DESVENTAJAS
✓ Simplicidad de operación	× La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento.
✓ Alto nivel de eliminación de metales pesados	× No es selectivo.
✓ Bajos costos de operación	× Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales de los efluentes.
	× El costo económico de las sustancias que propician la precipitación.
	× El aumento de volumen de la solución madre que contiene en solución al Cr(VI).
	× La generación de grandes volúmenes de lodos, los cuales contienen al Cr(VI) y por ser un residuo peligroso, genera un gasto monetario adicional para el traslado y disposición de dicho residuo.

b) ADSORCIÓN

La adsorción del Cr(VI), depende de varios factores que se relacionan: la composición química del agua, la morfología de los metales pesados, la textura y los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente. Las variables como origen, tipo y tamaño de partícula del carbón activado, pH de la solución, temperatura del agua, tiempo de contacto, velocidad de agitación (revoluciones por minuto), dosis del adsorbente y la relación entre adsorbente y adsorbato denominado Isotermas de adsorción. (Cotton, 1988).

Se ha estudiado la adsorción de Cr(VI) en solución acuosa en diferentes tipos de adsorbentes entre los que se encuentran: carbón activado de concha de coco, coque calcinado, varios tipos comerciales de carbón activado (Leyva, 2001), soluciones de pirita y alúmina sulfatada. La biomasa es un adsorbente que remueve eficientemente Cr(VI) en solución, el hongo filamentosos y de levaduras pueden utilizarse para eliminar el Cr(VI) presente en aguas residuales industriales, pues presenta mayor capacidad a otras biomasas reportadas en la literatura.

La aplicación en la adsorción para la remoción de metales pesados en solución, en la purificación de aguas residuales presenta un gran potencial, pues las biomasas fúngicas son naturales y se pueden obtener en grandes cantidades, son económicas, y pueden remover selectivamente diferentes iones metálicos de soluciones acuosas (Kratochvil, 1998).

Las principales ventajas y desventajas de este proceso se muestran en la tabla 8.

TABLA 8. Ventajas y desventajas del tratamiento de adsorción. (Reyes, 2006)

VENTAJAS	DESVENTAJAS
✓ Altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal.	× El costo de adsorbente y su regeneración son muy altos.
✓ Fácil de operar.	× La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH.
✓ Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes.	× Es necesario eliminar los materiales de suspensión antes de que el efluente sea tratado.
✓ La recuperación de metales pesados es posible.	
✓ El adsorbente puede ser regenerado.	

c) REDUCCIÓN BIOLÓGICA

Las bacterias y los hongos son organismos propagados en la naturaleza, que poseen propiedades fundamentales como bioconvertidores y juegan un papel importante en los ciclos geoquímicos de los metales (Acosta I., 2004) La influencia negativa de la acumulación del cromo sobre las poblaciones de microorganismos del suelo ha sido ampliamente descrita, así como la consecuente aparición de poblaciones de organismos adaptados (resistentes) al ambiente hostil (Cervantes et al., 2001)

Las células microbianas interactúan con el cromato (CrO_4^{2-}) a diferentes niveles, desde la pared celular, el periplasma y la membrana plasmática, hasta el citoplasma y los organelos celulares (en el caso de los hongos). Los microorganismos requieren detectar y regular los niveles intracelulares de cromato a través de sistemas de homeostasis que mantienen un balance entre la incorporación, expulsión y atrapamiento del ión.

Es común que los microorganismos nativos de sitios contaminados con cromato muestren resistencia a éste ión, debido a que poseen mecanismos activos o pasivos que les permiten removerlo o detoxificarlo. En ciertas especies se conocen con detalle dichos mecanismos, algunos de los cuales son de interés básico y de importancia biotecnológica, esto último en el contexto del desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de efluentes industriales y para la remediación de sitios contaminados. De manera general dichos mecanismos comprenden: a) Los sistemas de transporte e incorporación (bioacumulación). b) La interacción y unión con componentes de la superficie celular (biosorción). c) La transformación química (reducción) (Cervantes et al., 2001).

d) ÓSMOSIS INVERSA

Proceso esencialmente físico para remoción de iones y moléculas disueltos en el agua, en el cual por medio de altas presiones se fuerza el paso de ella a través de una membrana semipermeable de porosidad específica, reteniéndose en dicha membrana los iones y moléculas de mayor tamaño.

Los procesos de ósmosis inversa son usados principalmente para la remoción de sólidos disueltos de agua salobre y salada, remoción de iones inorgánicos como fluoruros, nitratos, nitritos, fosfatos, amonio, etc y químicos orgánicos sintéticos, intervalo > 0.0025 micras. Las principales ventajas y desventajas de este proceso se muestran en la tabla 9.

TABLA 9. Ventajas y desventajas de la ósmosis inversa (Reyes, 2006)

VENTAJAS	DESVENTAJAS
✓ Altos niveles de remoción.	× Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH.
✓ Es un proceso fácilmente automatizado.	× Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas.
✓ No hay cambio en la composición química de las aguas residuales.	× Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento.
✓ La recuperación de metales pesados es posible.	× Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturación de la membrana.
	× Alto costo por reemplazar la membrana.
	× Es necesario separar las partículas insolubles o en suspensión para evitar saturación de las membranas.

e) INTERCAMBIO IÓNICO

La búsqueda de procedimientos adecuados para la reducción del contenido de cromo en los efluentes industriales, tradicionalmente se han utilizado métodos químicos y electroquímicos para precipitar el cromo, sin embargo, el intercambio iónico se ha convertido en una opción viable por los beneficios económicos que representa la recuperación del metal y la inmediata utilización del agua tratada. Existe una gran cantidad de materiales con capacidad de intercambio iónico, entre los que se encuentran: resinas catiónicas, sílica, alúmina, piedra volcánica, ceniza, tierras de diatomeas, arena, y zeolitas naturales (Teorema Ambiental; 2007).

Cuando la capacidad de intercambio de iones de la resina se agota, se bombea a través del lecho una solución re-generante con alta concentración de los iones agotados y de esta manera se recupera la capacidad del intercambiador. Las principales ventajas y desventajas de este proceso se muestran en la tabla 10.

TABLA 10. Ventajas y desventajas del intercambio iónico. (Campos, 2006 y Reyes, 2004)

VENTAJAS	DESVENTAJAS
✓ Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones.	× La presencia de calcio, sodio, potasio y magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina.
✓ Presentan alta selectividad.	× La posible competencia entre metales pesados y otros cationes.
✓ Es posible la recuperación de los metales por electrólisis.	× Las resinas no son muy tolerantes al cambio en pH.
	× La solución contaminada debe de ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión.
	× El sistema de regeneración de la resina, tarda de 3 a 5 h, así como el correcto manejo de sustancias para lograr los niveles adecuados de pH.
	× Las corrientes ácidas y alcalinas cuando se mezclan pueden dar como resultado una precipitación de metales que ensucian a la resina.

f) TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO

El principal uso de este tipo de tratamiento está relacionado con la reducción de metales tóxicos de aguas residuales. Es frecuente que en algunos procesos industriales se tengan efluentes con alto contenido de iones metálicos (100 mgL^{-1}) y las regulaciones ambientales exigen que estas cantidades estén del orden de 0.05 a 5 mgL^{-1} . Los métodos electroquímicos son herramientas adecuadas para conseguir esta importante reducción.

La eficiencia del proceso de reducción está en función del material empleado como cátodo así como de la geometría del reactor. El método de reducción de los iones metálicos implica una primera etapa de conversión al metal correspondiente sobre la superficie de un electrodo adecuado. Posteriormente, se pueden seguir distintos caminos para remover el metal depositado para su posterior reutilización.

Las principales ventajas y desventajas de este proceso se muestran en la tabla 11.

TABLA 11. Ventajas y desventajas de la Electroquímica.(Costa et al., 2008)

VENTAJAS	DESVENTAJAS
✓ La electrocoagulación en aguas residuales requiere de menor tiempo de residencia para que se produzca.	× Los electrodos necesitan ser reemplazados con regularidad debido a su oxidación
✓ Cuenta con unidades compactas.	× La formación de una placa de oxido en el cátodo puede disminuir la eficiencia de la electrocoagulación.
✓ Fácil de operar.	× Requiere una conductividad alta.
✓ Una producción de lodo y consumo energético menor.	× Se requiere estricto control del pH.
✓ Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones.	× No se logra una completa mineralización de todos los contaminantes orgánicos, pero si un incremento de la biodegradabilidad.
✓ No requiere de obras civiles importantes para su instalación.	
✓ Costos bajos para su operación	

1.5. REDUCCIÓN DE Cr(VI) MEDIANTE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones parciales o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. (Herrmann, 2006, Herrmann et al., 1984)

En la tabla 12, se muestran las principales ventajas y desventajas de la fotocatalisis en la reducción de contaminantes en las aguas residuales.

TABLA 12. Ventajas y desventajas de la Fotocatalisis heterogénea. (Rodríguez et al., 1996, Herrmann et al., 1998)

VENTAJAS	DESVENTAJAS
✓ Reducción de metales simultánea a la oxidación de compuestos orgánicos.	× Radiación UV difusa.
✓ Son eliminadas en un único proceso in situ sin necesidad de ser extraídas previamente ni transportadas.	× Escala en el uso de reactores.
✓ El proceso tiene lugar a temperatura ambiente y presión atmosférica.	× Disposición del catalizador.
✓ Puede ser usado en combinación con cualquier otro tratamiento convencional, lo que permite su fácil integración en procesos industriales.	× Mantenimiento del equipo.
✓ Pertenece al grupo de tecnologías modernas (química verde), proceso de oxidación avanzada.	× Costos.
✓ Versatilidad en su aplicación.	× Poca efectividad a bajas concentraciones.
✓ Simplicidad de operación, eficiencia y estabilidad	

Este proceso se basa en la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de banda ancha. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas:

- a) La primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo éste los fotones que se van a generar en el proceso.
- b) La segunda, por excitación de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de transmitir los electrones al semiconductor.

Las características principales de la fotocatalisis heterogénea son:

- a) En la solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido.
- b) Generalmente los reactantes y los productos son líquidos o gaseosos.
- c) Las reacciones ocurren en la interfase del material.
- d) Los semiconductores poseen una gran área interfacial como por ejemplo la silicalúmina que llega a tener una área de $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Revista Universidad de Caldas, 2006.)

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. En cuanto a la catálisis heterogénea común, el proceso general puede descomponerse en cinco pasos independientes:

- a) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
- b) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- c) Reacción en la fase adsorbida.
- d) Desorción del/de los producto/s.
- e) Remoción de los productos de la región interfacial.

En la tabla 13 y 14, se presenta un resumen de los estudios fotocatalíticos heterogéneos correspondientes a la reducción del Cr(VI) durante los últimos años (Chakrabarti et al., 2009).

TABLA 13. Trabajos concernientes a la foto-reducción heterogénea del Cr(VI)

Referencia	Variable estudiada	Catalizador	Conversión	Conclusiones
Blanco Gálvez Julian, <i>et al</i> ; (2005).	pH, Temperatura	TiO ₂ ha sido dopado con Cr(VI).	La reducción del cromo (VI) a cromo (III) fue del 74% en 112min, es decir en 1.86 h. 200 mg/L de TiO ₂ en suspensión; pH=1	El proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido 3 ≤ pH ≤ 5 La cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood
Gil Pavas Edison, <i>et al</i> ; (2003).	pH(1-7), Concentración del catalizador(0.2-1 g/l) tiempo de recirculación (1-3h), Concentración inicial de contaminantes, 75mg/L para el Cr(VI)	TiO ₂	97.3%.	La carga superficial del catalizador, La pH menores de 3, se encuentra cargada positivamente, facilitando la adsorción de los aniones dicromato.
Tapia Jaime;(2002).	pH. Concentración de cromo total en efluente de curtiembre, Estudio de la velocidad de reducción de Cr(VI) a Cr(III) en presencia de formaldehído, Tiempo de irradiación, Cantidad de catalizador (TiO ₂) y materia orgánica (formaldehído).	Un proceso fotocatalítico donde se irradia el efluente por un determinado tiempo con luz ultravioleta en presencia de óxido de titanio como catalizador, empleando como agente reductor formaldehído.	97,8 % de reducción de Cr(VI) y para el efluente de curtiembre un 81.3 %.	Las condiciones óptimas para reducir 50 mL con 100 mgL ⁻¹ de Cr(VI), se obtuvo a pH 2, con un tiempo de irradiación de 20 minutos y 40,0 mg de TiO ₂ ,
Herrmann ;(1999)	Masa del catalizador: 0,2 y 2,5 g/L de titania en fotorreactores <i>batch</i> tipo <i>slurry</i> , Longitud de onda: EG = 3,02 Para concentraciones mayores que (5x10 ⁻³ M, 0.26 mg/L) Temperatura: (20°C ≤ t ≤ 80°C).	Se han utilizado varios calcogenuros (óxidos y sulfuros): TiO ₂ , ZnO, CeO ₂ , ZrO ₂ , SnO ₂ , Sb ₂ O ₄ , CdS, ZnS, etc.	Conversión del 98% en 60 minutos para la remoción de cromo,	Conversión del 98% en 60 minutos para la remoción de cromo.
Litter; (2003)	La masa y naturaleza del catalizador, La presencia o no de oxígeno disuelto afectan notablemente la velocidad de transformación de los iones metálicos en agua.	TiO ₂ , Pt/TiO ₂ , ZnO, CdS, ZnS,	Este resultado sugiere la existencia de dos caminos de reacción: a) un camino fotocatalítico, acelerado por los donares de electrones. b) excitación por luz visible de los ácidos húmicos, seguida de transferencia de electrones a la banda de conducción, los cuales a su vez reducen el Cr(VI).	El oxígeno podría: a) secuestrar los electrones de la banda de conducción, formando ion superóxido y compitiendo con el Cr(VI), con un resultado negativo para la reducción de éste; b) mediar en el pasaje de los electrones desde la banda de conducción hacia el Cr(VI), ayudando a su reducción y contribuyendo a disminuir la recombinación;c) no competir con el Cr(VI). La reacción fotocatalítica de reducción del Cr(VI) es más favorable a pH bajos . El uso de condiciones neutras o alcalinas es más conveniente porque el Cr(III) puede ser precipitado como hidróxido e inmovilizado. Un tratamiento primeramente ácido o fuertemente básico después del proceso fotocatalítico permitiría separar fácilmente el Cr(III) del catalizador.

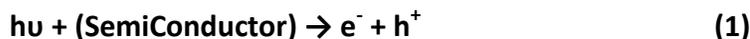
TABLA 14. Comparación de resultados en la foto-reducción heterogénea del Cr(VI).

Ref	Co Cr(VI) (ppm)	Catalizador	Catalizador (g/L)	p H	T (°C)	UV	Tiempo (min)	Agente Reactante	% Reducción Cr(VI)
Doemnech <i>et al</i> ; 1987	300	ZnO	12	6	25	125 W(40 ml) ⁻¹	15	-	50
Khalil <i>et al</i> ;1988	40	ZnO	12	4.5	-	740 WL ⁻¹	20	-	60
	100	ZnO	12	4.5	-	740 WL ⁻¹	120	-	50
Selli <i>et al</i> ; 1996	15	ZnO	2	6.5	20		30	Ácido Húmico	70
Ku <i>et al</i> ; 2001	10	TiO ₂	1	2	25	7 WL ⁻¹	300	-	70
	10	TiO ₂	1	4	25	7 WL ⁻¹	300	-	50
Wang <i>et al</i> ; 2004	150	TiO ₂	2	2.5	22	450 W(150 mL) ⁻¹	60	Ácido Fórmico	95
	150	ZnO	2	4.5	22	Do	60	do	90
	150	TiO ₂	2	7.3	22	Do	60	do	60
Jtang <i>et al</i> ;2006	150	TiO ₂	2.5	2.5	-	500 W/500 ml	180	-	80
Siemon <i>et al</i> ;2002			1	3	25	1200 WL ⁻¹	120	EDTA	90
Sampa <i>et al</i> ;2002	40-120	ZnO	3	4.5	20	62.5 WL ⁻¹	75	Metanol	90
Litter <i>et al</i> ; 2007	240	TiO ₂	1	2	25	125W	60	Ácido cítrico	90
Hernandez <i>et al</i> ; 2012	100	ZnS	2.5	2.8	25	2.0 mW/cm ²	180	Etilandiamina	90

1.5.1 PROCESO FOTOCATALÍTICO

Cuando un catalizador semiconductor (SC) de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros) es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía de *bandgap* EG ($h\nu = EG$), ocurre una *absorción* de estos fotones y una creación dentro del conjunto de pares electrón-hueco ($e^- + h^+$), que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en foto-huecos en la banda de valencia, figura 3.

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras, mientras que un foto-hueco positivo es transferido a una molécula donadora (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido).

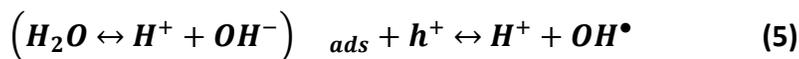


Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones (1-3), la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis.

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con las especies en la superficie se recombinan, formando un centro neutro N y liberando energía E en forma de calor, ecuación (4).



En aplicaciones ambientales, los procesos foto-catalíticos se realizan en sistemas acuosos con ambientes aeróbicos. De esta manera, los huecos son capturados por el agua o aniones OH⁻ superficiales para formar radicales hidroxilo (OH[•]), ecuación (5), frecuentemente retenidos en la superficie del semiconductor (Nakano et al., 2004).



La presencia de iones metálicos de transición en reacciones fotocatalíticas se analiza de acuerdo con dos enfoques principales: (Litter *et al*; 2007)(Meichtry et al., 2007)

- (a) La influencia de los iones de metales de transición en la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, reducción y oxidación.
- (b) La transformación de los iones a especies menos tóxicas o su deposición sobre la superficie del catalizador semiconductor para la recuperación de metales costosos y útiles.

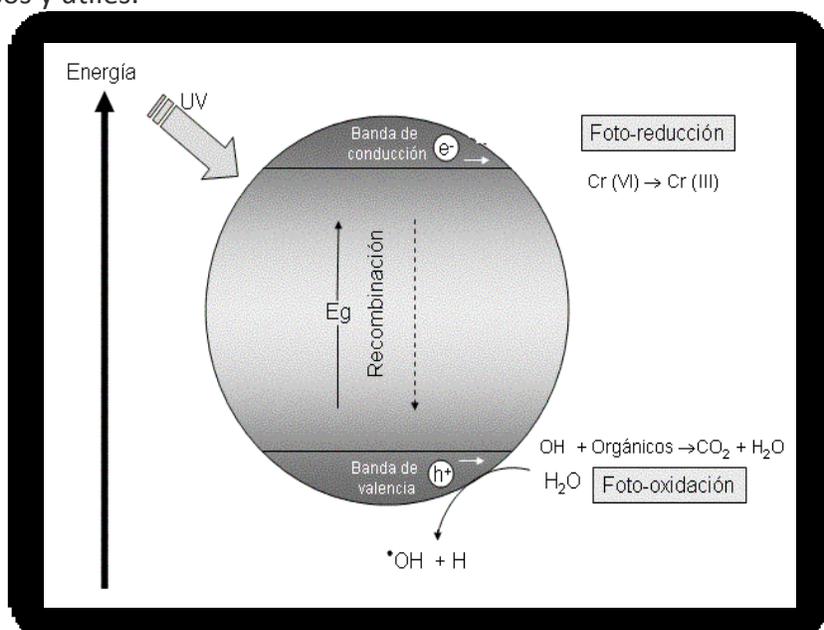


Figura 3: Proceso que ocurre en la interfase de un semiconductor cuando se irradia con energía UV.
Fuente: Gerisher, 2008.

1.5.2 VARIABLES DE REACCIÓN

Masa del catalizador

Las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa del catalizador. Este límite de masa, depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor. Esta masa óptima de catalizador debe elegirse la manera de evitar un exceso inútil de catalizador y asegurar la adsorción total de los fotones eficientes.

Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente al ancho de banda del semiconductor.

pH

El mecanismo de la degradación fotocatalítica del Cr(VI) es debido a la captura de electrones de la banda de conducción seguido por la reducción. De acuerdo a las ecuaciones (6,7 Y 8), dependiendo del pH (Khalil, 1998 y Lin, 1993).

En medio ácido



En medio Neutro



En medio alcalino



1.6. FOTOCATALIZADORES, DERIVADOS COMPUESTO TIPO HIDROTALCITA.

El derivado compuesto tipo hidrotalcita (CTH), $Mg_{0.61}Al_{0.33}Zn_{0.06}(OH)_2(CO_3)_{0.165} \cdot H_2O$ pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, o bien aún siendo no sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares, por sus propiedades de intercambio iónico, por ejemplo intercambio de aniones, es decir, los aniones de la intercapa pueden ser reemplazados por aniones de otro tipo.

Esta estructura octaédrica tipo brucita $Mg(OH)_2$, al compartir sus extremos con el Mg^{2+} , se coordina con seis grupos hidróxidos, formando láminas bidimensionales y unidas por puentes de hidrógeno. Algunos cationes Mg^{2+} son sustituidos isomórficamente por cationes Al^{3+} , formando la hidrotalcita y teniendo un arreglo laminar con carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico, figura 4. El catión trivalente generalmente está en menor cantidad que el divalente y no pueden estar cercanos gracias a la repulsión electrostática entre ellos.

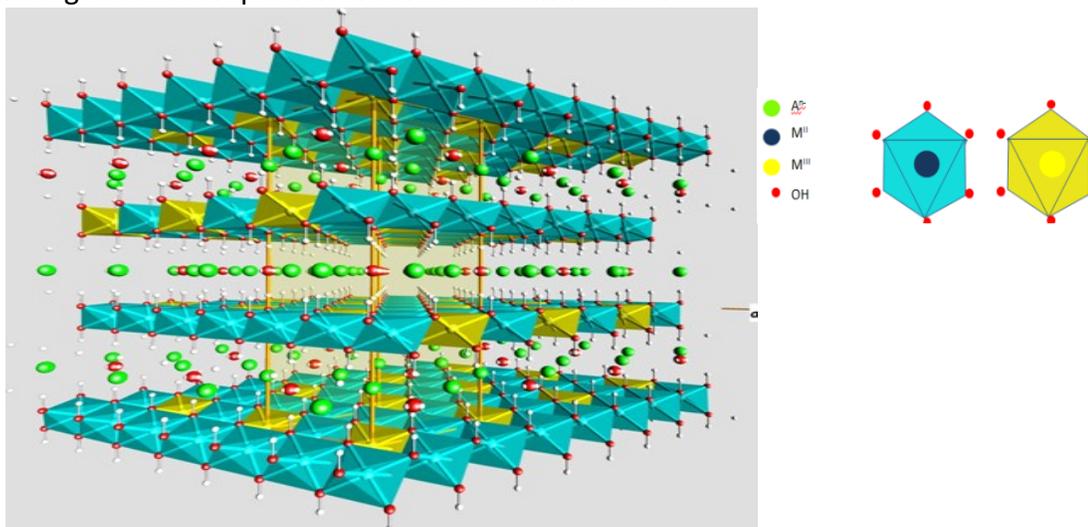
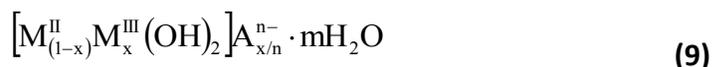


Figura 4. Estructura de un derivado compuesto tipo hidrotalcita.

Se pueden preparar numerosos compuestos con la estructura fundamental de una LDH, cuya forma general se presenta a continuación (Valente et al., 2009) :



donde M^{II} puede ser: Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} etc y M^{III} : Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} ; y A^{n-} puede ser cualquier anión orgánico e inorgánico como SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} y NO_3^- (Rivera-Ortega et al, 2006). Las hidrotalcitas (LDH) ternarias involucran mezclas de cationes

divalentes y trivalentes. El valor de x representa una porción de los cationes metálicos trivalentes sustituido en las capas de hidróxidos ($0.20 < x < 0.35$).

La carga residual positiva de los cationes trivalentes, que siempre se encuentran en menor cantidad que los divalentes, causa que los primeros se distribuyan uniformemente entre los segundos (eléctricamente neutros) y no puedan estar muy cerca entre ellos, debido a la repulsión electrostática. En consecuencia, un material tipo hidrotalcita representa una ruta o un buen precursor para formar óxidos mixtos binarios (y probablemente hasta terciarios) en donde se busca la mezcla homogénea de los componentes (Guzmán-Castillo et al., 2003)

Existe un interés considerable en el uso de Los CTH para eliminar las especies con carga negativa de la solución acuosa, debido a su alta capacidad de adsorción, lo que puede explicarse su gran área superficial y alta capacidad de intercambio de aniones. Los CTH pueden tomar las especies de aniones en la solución por tres diferentes caminos: (Guo et al., 2011)

- a) Adsorción de la superficie
- b) Intercambio de aniones intermediarios
- c) Mecanismos de reconstrucción en la calcinación por el efecto de memoria

A continuación se describen cada uno de ellos.

1.6.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO ANIÓNICO

Los derivado CTH intercambian aniones selectivamente en la secuencia:



Figura 5., la selectividad depende del radio iónico del anión. Estas propiedades dan lugar al desarrollo de los hidróxidos dobles laminares, por lo que ayudan a eliminar pigmentos aniónicos y aniones tales como: fosfatos, cianuros, cromatos, arseniatos, ferrocianuros, etc., de las aguas residuales.

No existe limitación en el tipo de aniones que pueden incluirse en el espacio interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita. Sin embargo, por los métodos tradicionales de síntesis, es difícil obtener fases completamente puras y con alta cristalinidad así como materiales exentos de carbonatos, CO_3^{2-} , debido a la enorme afinidad de estos materiales para incorporar este anión en su estructura. Por ello, si se desea sintetizar un compuesto tipo hidrotalcita con otro tipo de anión interlaminar, se debe trabajar en atmósfera inerte y con reactivos completamente exentos de carbonato.

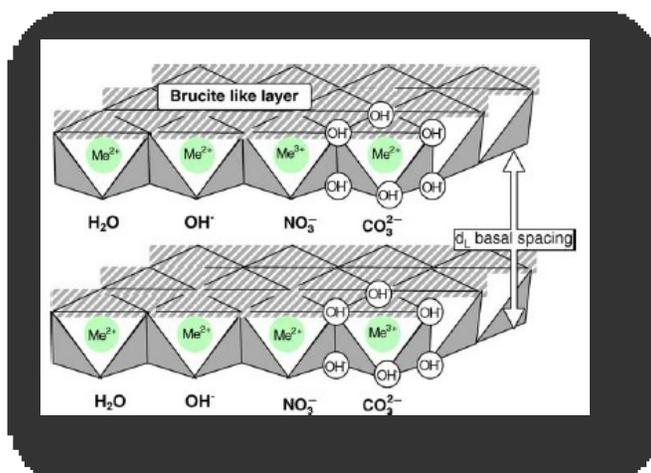


Figura 5: Estructura de un derivado compuesto tipo hidrotalcita, aniones interlaminares
Fuente: (Patzkó et al., 2005).

Como es fácil imaginar esto no siempre es posible, ya que la síntesis se realiza en medio básico y la base empleada suele llevar adsorbido en su superficie CO_3^{2-} , que se incluye en la estructura de la hidrotalcita. Es por ello que en la literatura siempre se describen materiales con un mayor o menor contenido de carbonatos (Ramos-Ramírez et al., 2009). Se sabe que las estructuras carbonatadas y su descomposición arriba de 400°C , crea sitios básicos de Lewis o Bronsted, por ejemplo la hidrotalcita obtenida a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ se comporta como un sólido básico, siendo un compuesto necesario para el derivado CTH en estudio.

Se han propuesto distintos métodos de intercambio iónico en hidrotalcitas, tales como: intercambio directo (Drezdon, *et al*; 1988), intercambio en medio ácido (Keita, *et al*; 1991) e intercambio por regeneración de hidrotalcitas calcinadas (Miyata, 1983), siendo aplicable uno u otro en función de la composición química del derivado CTH y del anión estudiado. Un aspecto importante relacionado con estas propiedades adsorbentes es que el uso conjunto de arcillas aniónicas y arcillas catiónicas constituye una vía que permite la incorporación de moléculas de ambas polaridades a regiones interlaminares, en las que sus propiedades pueden ser distintas de las que presentan en estado aislado o en disolución (Ramos-Ramírez et al., 2009).

En la tabla 15, se muestran los principales modelos experimentales en los cuales se ha estudiado la adsorción del anión e intercambio aniónico del anión cromato en estudio, sobre los derivados CTH:

TABLA 15. Trabajos correspondientes a la adsorción del anión cromato en LDH (Goh et al., 2008)

ANION	TIPO DE LDH	TRATAMIENTO TÉRMICO	TEMPERATURA (°C)	METODO DE SINTESIS	CAPACIDAD DE ADS (mgg ⁻¹)	Co (mgL ⁻¹)	pH inicial	REFERENCIA
CROMATO CrO ₄ ²⁻	Mg-Al	CALCINADA	450	Coprecipitación	117.7	0-150	Neutro	Goswamee et al,1998
	Mg-Al-Zr	CALCINADA	450	Coprecipitación	24	60	6	Das et al,2004
		SIN				6.7-		Houri et al,
	Zn-Al	CALCINACIÓN	-	Coprecipitación	23.3	134.5	Neutro	1999

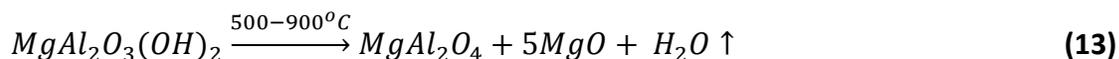
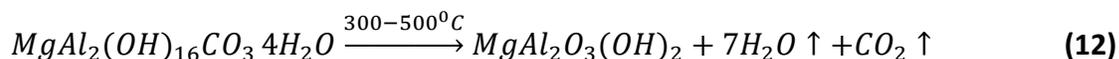
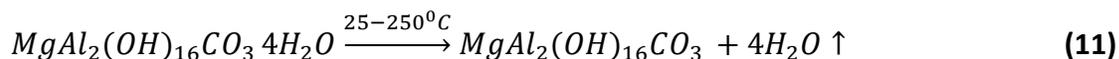
La mayoría de las publicaciones coinciden en el pH de reacción, siendo neutro, la temperatura de calcinación (450°C) y el método de síntesis, coprecipitación. La capacidad de adsorción del anión cromato, aumenta al someter el material a un tratamiento térmico de calcinación y los cationes MII/MIII en la estructura laminar.

1.6.2 TRATAMIENTO TÉRMICO Y EFECTO MEMORIA

Los derivados CTH se utilizan después de ser calcinados para lograr una mayor capacidad de intercambio aniónico y/o adsorción. El tratamiento térmico conduce a la formación de mezclas de óxidos. Las propiedades más interesantes de los óxidos obtenidos tras calcinar son:

- Elevada área superficial
- Propiedades básicas
- Formación de mezclas homogéneas de óxidos con tamaño de cristal muy pequeño, estables al tratamiento térmico
- Efecto de memoria

Las reacciones térmicas (11-13) que ocurren durante el tratamiento térmico de las hidrotalcitas son las siguientes y logran las características anteriores son: (Ramos-Ramírez et al., 2009):



La hidrotalcita tratada térmicamente: a temperaturas menores de 150 °C expulsan las moléculas de agua localizadas en la zona interlaminar, sin alterar la estructura laminar (11), entre 300 y 500 °C, tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y descomposición

del carbonato, que trae consigo el colapso del arreglo laminar (12), entre 500 y 600°C se forma una solución sólida de MgAlO y a temperaturas superiores a 600°C se produce MgO libre y la espinela MgAl₂O₄ (13), (López-Salinas et al., 1997).

Una de las propiedades más interesantes que presentan los materiales con estructura tipo hidrotalcita es después de someterse a la calcinación, pueden recuperar o reconstruir su estructura original, al ponerse en contacto con disoluciones que contienen el anión inicial en estudio u otro diferente e incluso, en determinadas condiciones se puede producir al ponerlo en contacto con vapor de agua o CO₂ de allí el nombre efecto memoria (Cavani et al., 1991).

1.6.3 BASICIDAD DE LAS HIDROTALCITAS

Las propiedades básicas de los derivados CTH se obtienen al ser calcinados, al igual que presentan sitios básicos que se originan por el desequilibrio de cargas positivas presentes en láminas (Rivera, et al; 2006). La basicidad depende fundamentalmente de su composición, por ejemplo arcillas aniónicas constituidas por Zn/Al, Zn/Cr o Ni/Al son menos básicas que la arcilla Mg/Al (Sels; et al; 2001).

Los óxidos mixtos Mg(Al)O, derivados CTH, al ser calcinados presentan pares ácido-base, los centros ácidos de Lewis son por la presencia de cationes Al³⁺ y los centros básicos se muestran por distintos tipos, los cuales son:

- Centros O²⁻: directamente unidos a los metales (basicidad fuerte).
- Iones O²⁻: enlazados a átomos adyacentes de los centros metálicos, (basicidad media).
- Grupos OH⁻: en superficie (basicidad débil).

También se pueden identificar los óxidos mixtos, mediante centros activos, los cuales pueden ser básicos o ácidos y se nombran de la siguiente manera: (Cosimo, et al; 2002):

- Grupos hidroxilos terminales (centros básicos de Bronsted).
- Grupos óxidos terminales (centros básicos de Lewis).
- Pares ácido-base (O²⁻ - M⁺).

El efecto temperatura que se tiene en los sitios básicos de los derivados CTH a 600°C es de 150 veces mayor que en el caso de MgO puro (también calcinado a 600°C), aumentando el área superficial entre tres y cuatro veces (Shaper, et al; 1989). La estructura básica de los derivados CTH se ve procedida a la forma brucita Mg(OH)₂, donde el hidróxido de magnesio, Mg-OH, construye una estructura octaédrica en forma

de infinitas capas, figura 6. La solución acuosa permite que se formen los puentes de hidrógeno entre agua y los óxidos mixtos de derivado CTH, dando lugar al aumento del pH por la liberación de iones OH^- y ayudando a la regeneración del material, anteriormente descrito como efecto memoria.

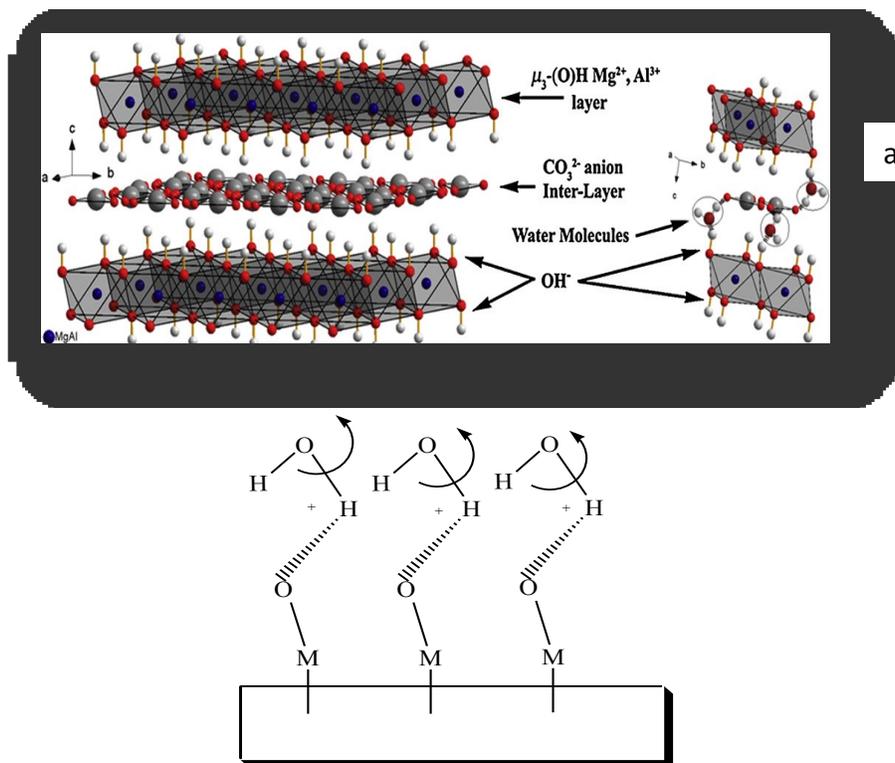


Figura 6. Representación de la estructura derivado CTH a) vista esquemática del material. B) fisiorción de moléculas de agua dentro de la zona interlamilar. Los enlaces representan los puentes de hidrógeno. Fuente: (Valente et al,2012)

1.6.4 PROPIEDADES TEXTURALES

Las propiedades texturales en los derivados de CTH son el área superficial, el diámetro de poro y el volumen de poro, las cuales permiten que el fenómeno de la adsorción se lleve a cabo. El contenido de metales, así como las propiedades estructurales y texturales de óxidos metálicos mixtos determinan su rendimiento como adsorbentes de aniones cromato. Las velocidades iniciales de adsorción muestran la diferencia en los mecanismos de adsorción del ión cromato (Dudek et al., 2012); en un compuesto óxido MgAl, MgZnAl-5, MgZnAL-10 y ZnAl, dan lugar a que se concluya que la propiedad de área superficial es el indicativo de que material es el mayor adsorbente del anión en estudio con variables de proceso como pH y concentración adsorbente/adsorbato.

1.6.5 MECANISMO DE REACCIÓN

Las reacciones en las cuales las superficies del material han sido catalizadas por sitios básicos y ácidos, actúan en cooperación con el medio de reacción (sitios ácidos de Lewis y básicos de Bronsted). El catalizador al ser irradiado, con sus correspondientes sitios activos da lugar a una alta actividad catalítica. La actividad catalítica, centrada por los sitios básicos y ácidos, es iniciada por la abstracción de un H^+ , desde los reactantes para formar intermediarios aniónicos. En la superficie los iones, los O^{2-} abstraen un protón H^+ y los cationes del metal correspondiente estabilizan los aniones intermediarios.

La alta área superficial de los óxidos metálicos (MO), representados por el semiconductor, el cual absorbe luz UV, realiza una mecanismo de transferencia de hueco/electrón, para llevar a cabo la reducción del Cr(VI), al igual que emite luminiscencia.

Se propone un mecanismo de reacción con la siguiente secuencia de reacciones.



El mecanismo anterior está basado en las siguientes suposiciones:

1. La luz UV hace efecto en el catalizador y en la banda de valencia, el hueco con el agua, disocian el agua en iones hidróxido e hidronio.
2. El electrón que se localiza a la banda de valencia del semiconductor, es el que lleva a cabo la reducción fotocatalítica consecutiva del Cr(VI)-Cr(V)-Cr(IV) hasta Cr(III).
3. Los radicales hidronio H^+ e hidróxido OH^- son aquellos que permiten la reducción del CrO_4^{2-} a $Cr(OH)_3$, por el efecto de los puentes de hidrógeno.
4. A partir de la fisisorción del agua por puentes de hidrógeno en la superficie catalítica, se llevan a cabo las reacciones foto-catalíticas entre las especies adsorbidas y la molécula del anión cromato.

5. Los iones OH^- son los que elevan un poco el pH de la solución al igual que la alcalinidad del material.
6. De acuerdo al diagrama de especiación, el anión de Cr(VI) correspondiente a pH alcalinos es cromato CrO_4^{2-} , por lo que es el responsable en solución para llevar a cabo la reacción.

1.6.6 APLICACIONES DE LAS HIDROTALCITAS

Las arcillas aniónicas basadas en los derivados CTH tienen varias aplicaciones tales como: catalizadores (hidrogenación, condensación, epoxidación de olefinas, etc) soportes catalíticos (Ziegler-Natta, CeO_2), industria (tamiz molecular, intercambio iónico), medicina (antiácidos, antipéptico), adsorbente (tratamiento de efluentes, extracción de halógenos), entre otros que se muestran en la figura 7.

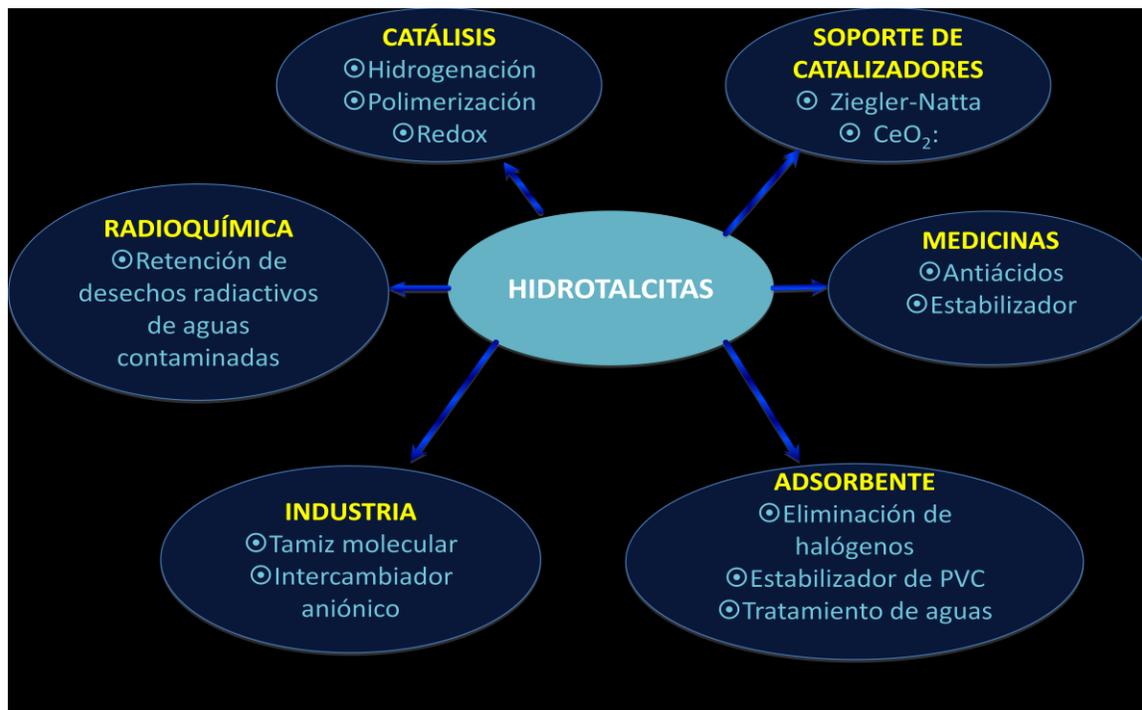
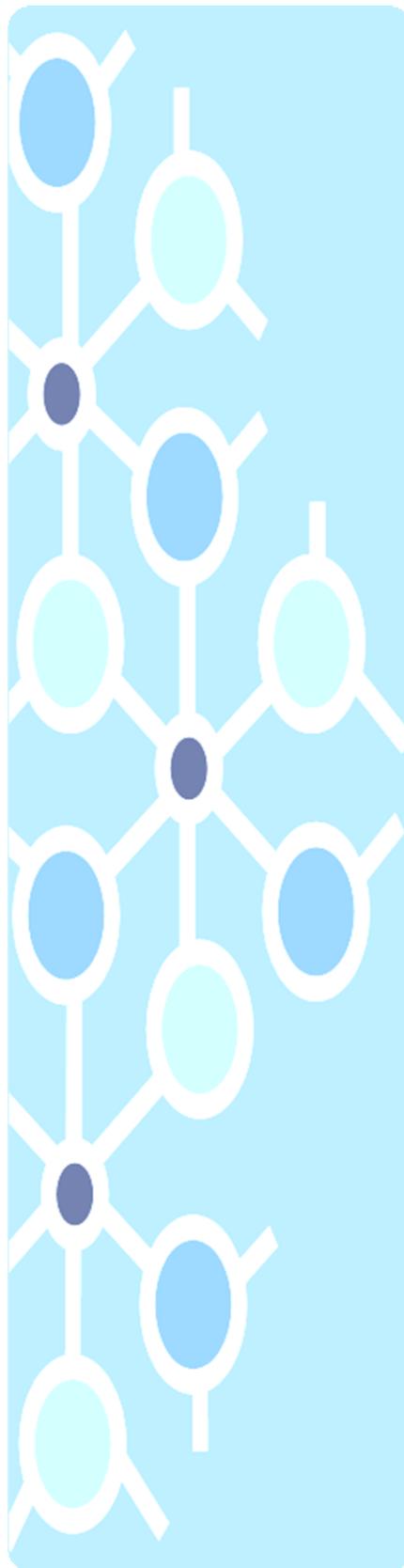


Figura 7: Algunos usos de los compuestos tipo hidrotalcita. Fuente: Tlzevenot, et al; 1989.

Otras aplicaciones de las LDH en la fotoquímica, es el control de la fotodimerización de especies carboxilato insaturados intercalados en las estructuras de MgAl y la intercalación de colorantes orgánicos (Valente et al., 2009).

CAPÍTULO 2

JUSTIFICACIÓN
HIPÓTESIS
OBJETIVOS
METODOLOGÍA



2. JUSTIFICACIÓN

El Cr(VI) es un metal tóxico y está considerado como un contaminante primario, por lo que es inevitable dicha contaminación por su alta solubilidad.

En estudios anteriores se han desarrollado técnicas para la separación del cromo tales como: reducción biológica, reducción/precipitación, adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa, los cuales han presentado diversas desventajas como generación de residuos peligrosos, gran consumo de energía eléctrica y costo económico.

Los procesos fotocatalíticos han sido ampliamente utilizados en la depuración de sistemas acuosos con altos contenidos de materia orgánica y compuestos tóxicos. En general, estos procesos funcionan con base a un proceso de oxido-reducción de especies, que se encuentran comúnmente en ellos e iniciados por un catalizador que es irradiado fotónicamente (semiconductor) y que permite que sistemas que son ineficientes en este proceso, obtengan una vía alternativa para que ocurran.

Dado a dichas circunstancias, se ha llegado a la Investigación Tecnológica, por el Centro Conjunto de Investigación y Desarrollo Sustentable de la Universidad Autónoma del Estado de México y la Universidad Nacional Autónoma de México en incidir sobre el comportamiento de un derivado de un compuesto tipo hidrotalcita para que funjan como catalizadores y adsorbedores en la remoción del Cr(VI), con resultados favorables.

3. HIPÓTESIS

Los derivados de un compuesto tipo hidrotalcita, permiten llevar a cabo la eliminación de Cr(VI) en soluciones sintéticas mediante la adsorción y fotocatalisis, hasta su reducción a Cr(III).

4. OBJETIVOS

a. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia de los derivados de un compuesto tipo hidrotalcita para la reducción-adsorción del Cr(VI).

b. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desarrollar una técnica de investigación para la reducción del Cr(VI) en agua sintética, con las variables del método.
- ✓ Establecer la actividad fotocatalítica de derivados de un compuesto tipo hidrotalcita en la reducción de Cr(VI).
- ✓ Estudiar las diferencias en el porcentaje de Zn dentro de la estructura para los procesos de adsorción y fotocatalisis.

5. METODOLOGÍA

A continuación se muestra el diagrama de flujo, que indica las principales actividades que se realizaron durante la metodología, presente en la investigación, Figura 8.

5.1 SÍNTESIS DE LOS DERIVADOS DE UN COMPUESTO TIPO HIDROTALCITA

Los hidróxidos de doble capa que contiene Mg-Al y Mg-Zn-Al con diferentes cantidades de zinc (5,10 y 30%) fueron preparadas por el método de coprecipitación y dispersión de óxidos mixtos, bajo pH constante.

Una solución acuosa (A, 1M) se preparó, la cual contiene sales disueltas de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en las cantidades requeridas.

Mientras tanto, una solución alcalina (B, 2M) se preparó, con K_2CO_3 y KOH. Las soluciones (A) y (B) se agregaron al mismo tiempo a un reactor de vidrio, que contiene previamente 100 cm^3 de agua desionizada, a un pH controlado, de 9. El precipitado obtenido se mantuvo bajo fuerte agitación mecánica, a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas.

Posteriormente, el producto se lavó exhaustivamente con agua desionizada caliente para eliminar el exceso de iones, y se secó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

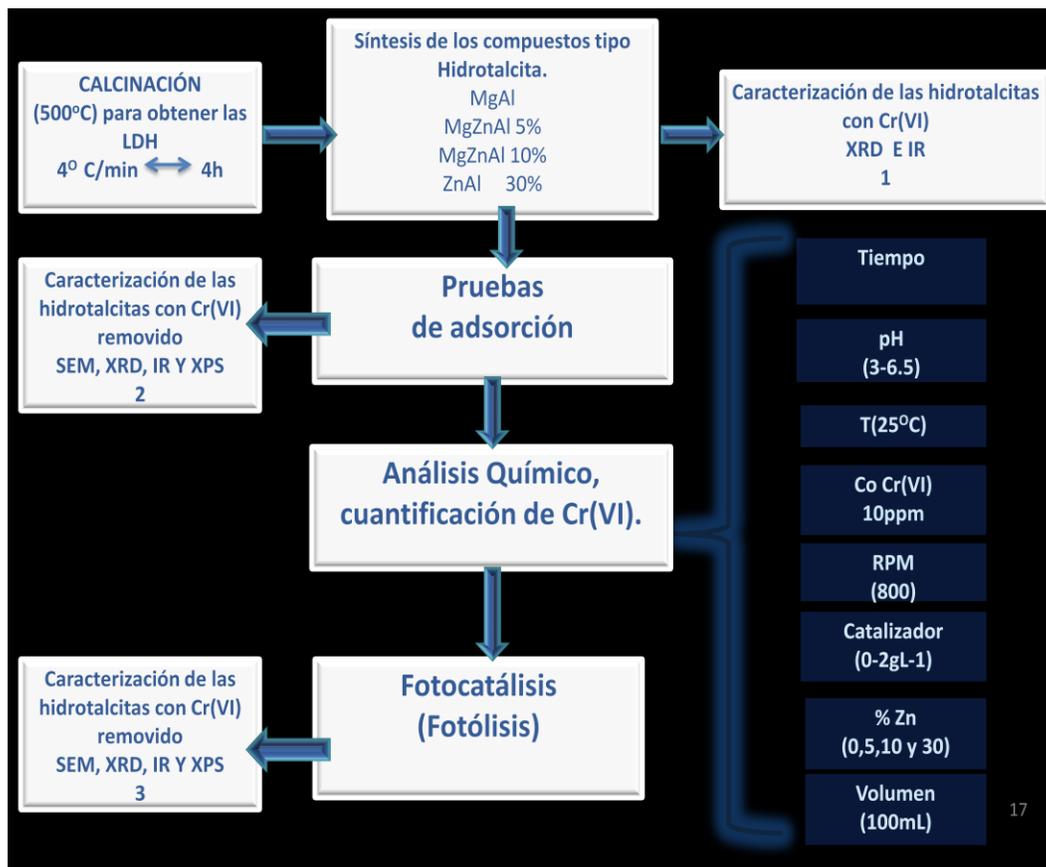


Figura 8. Diagrama de Flujo para la Adsorción-Reducción Fotocatalítica del Cr(VI) soportado en la LDH

Por ejemplo, para preparar 100 g de una LDH Mg-Zn-Al con 15% en peso zinc, se utilizaron las siguientes cantidades:

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 182,5 \text{ g}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 68,13 \text{ g}$. y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 117,7 \text{ g}$, disueltos en 1097,7 mL de agua destilada.

Las muestras se denotaron como MgZnAl-X, por ejemplo, MgZnAl-5 y MgZnAl-10, en donde X es el peso de zinc contenido en la muestra. Zn/Al-LDH se denota simplemente como ZnAl (Martín del Campo et al., 2011, Valente et al., 2011a, Valente et al., 2011b)

5.2 EFECTO DE ADSORCIÓN

Las pruebas de adsorción indicaron el porcentaje de Cr(VI) adsorbido en las hidrotalcitas y así mismo se conoció posteriormente el porcentaje de reducción fotocatalítica.

El adsorbente (LDH) ya calcinado ($0\text{-}2\text{ gL}^{-1}$) se agregó a un volumen de 100 mL con 10 mgL^{-1} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, se ajustó un pH entre (3-6.5), agitación constante (800 rpm) y temperatura ambiente $25\text{ }^\circ\text{C}\pm 3$. La suspensión formó un precipitado blanco-amarillento. Se monitoreó la reacción en el equipo de UV-VIS, así como se caracterizaron los sólidos en el XRD e IR.

5.3 EFECTO FOTOCATALÍTICO

La reducción fotocatalítica del Cr(VI) a Cr(III) se llevó a cabo en un reactor tipo batch de vidrio intermitente con agitación continua (0.021 m de largo y 0.002 m de diámetro). La geometría del reactor se estableció de esta manera para maximizar la concentración de radiación en la solución reaccionante. El volumen de reacción fue de 100mL. La figura 9 ilustra la configuración del sistema de reacción.



Figura 9. Configuración del sistema de reacción: Reactor, Baño de agua, Agitador magnético, Parrilla de agitación y potenciómetro.

Para catalizar la reacción se empleó el material derivado CTH calcinado y la lámpara de luz ultravioleta, la cual posee una potencia de 8W y provee radiación a 254 nm.

Las variables a evaluar fueron:

- a) Concentración de catalizador tratado térmicamente ($0-2 \text{ gL}^{-1}$).
- b) Temperatura del baño de agua ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$).
- c) Barrido de pH (3-6.5).
- d) Volumen de reacción (100 mL).
- e) Revoluciones por minuto (800).
- f) Porcentaje de Zn en peso dentro de la estructura laminar (0,5,10 y 30%)

5.4 CARACTERIZACIÓN

5.4.1. Cuantificación del Cr(VI) mediante el método colorimétrico

El método colorimétrico es útil para la determinación de cromo hexavalente en agua natural o tratada en un intervalo de 0.01 a 2 mgL^{-1} .

La metodología para determinación de cromo hexavalente en solución acuosa mediante el método colorimétrico se basa en la NMX-AA-044-SCFI-2001, esta Norma Mexicana establece el método de análisis para la determinación de cromo hexavalente en aguas naturales potables, residuales y tratadas; de igual manera en el Standard Test Methods for Chromium in Water, (1994).

El método se basa en una reacción de óxido reducción donde el Cr(VI) reacciona con la 1,5 difenilcarbazona en medio ácido para dar Cr(III) y 1,5-difenilcarbazona de color violeta que se lee espectrofotométricamente a 543nm . La intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente. Se agregará ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 1.5 ± 0.5 para el completo desarrollo del color.

Los iones hexavalentes de cromo en medio ácido reaccionan con difenilcarbazona para formar un complejo de color rojo-violeta; este complejo se forma debido que el Cr(VI) oxida a la difenilcarbazona reduciéndose esta a su vez a Cr(III), estos iones de Cr(III) se combinan con la forma enol de la carbazona formando el complejo coloreado intenso. Esta reacción permite cuantificar exactamente la cantidad de Cr(VI) presente, ya que el complejo se forma exclusivamente con las cantidades de Cr(III) y difenilcarbazona resultantes de la reacción entre el Cr(VI) y difenilcarbazona, de modo que aunque existiera Cr(III) en la solución original este no reaccionaría con la difenilcarbazona ni con la difenilcarbazona originada por la reacción entre difenilcarbazona y Cr(VI), ya que únicamente se origina la difenilcarbazona equivalente a la transformación de Cr(VI) a Cr(III).

La curva de calibración es una curva de referencia construida con cantidades conocidas de una sustancia para conocer su relación con otra propiedad, se medirán absorbancias y se graficaron contra sus respectivas concentraciones conocidas, en este caso en un

intervalo de 0 a 2 mgL⁻¹ de Cr(VI). La curva de referencia para conocer la relación de la absorbancia con la concentración de una sustancia.

En un matraz aforado de 10mL se adicionarán 0.2mL de difenilcarbazida 5 mgL⁻¹, una gota de ácido sulfúrico concentrado y se aforaron con agua desionizada. Con esta solución se calibró el espectrofotómetro HACH modelo DR/4000U a una longitud de onda de 543 nm. Para construir la curva de calibración se prepararon muestras independientes con diferentes volúmenes de solución estándar de Cr(VI) 5mgL⁻¹.

5.4.2 Tratamiento térmico

Las hidrotalcitas se calcinaron a 500 °C en una mufla Thermo, Scientific-Thermoline, durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 4°C/ min. Las LDH formaron óxidos al ser calcinadas, las cuales ayudaron a la fotoreducción del Cr(VI)

5.4.3 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia en un PerkinElmer lambda 25 UV/VIS con un rango en longitud de onda (400 – 600nm). El Cr(VI) es directamente proporcional a la absorbancia de acuerdo a la ley de Beer Lambert $A = \epsilon dc$, donde A es la absorbancia de 543 nm, d es ancho de banda, c concentración molar y ϵ es el coeficiente de absorptividad específico. La curva de calibración fue construida de 0 a 2 mgL⁻¹, con un coeficiente de determinación de $r^2 = 0.9983$. Los experimentos se hicieron por triplicado para verificar su reproducibilidad.

5.4.4 Difracción de Rayos X

Para garantizar la estructura de los derivados CTH se empleó la caracterización de Difracción de rayos (XRD): el equipo que se utilizó es un difractómetro Bruker-axs D8-advanced acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre, empleando un monocromador de haz difractado para seleccionar la radiación CuK α y Lynxeye™ detector. Las condiciones específicas de análisis fueron 30 kV, 25 mA, la intensidad de difracción fue medida entre 5 – 8 °, 2 θ paso of 0.02 °, durante un tiempo de 31.8 s.

5.4.5 Microscopía electrónica de barrido

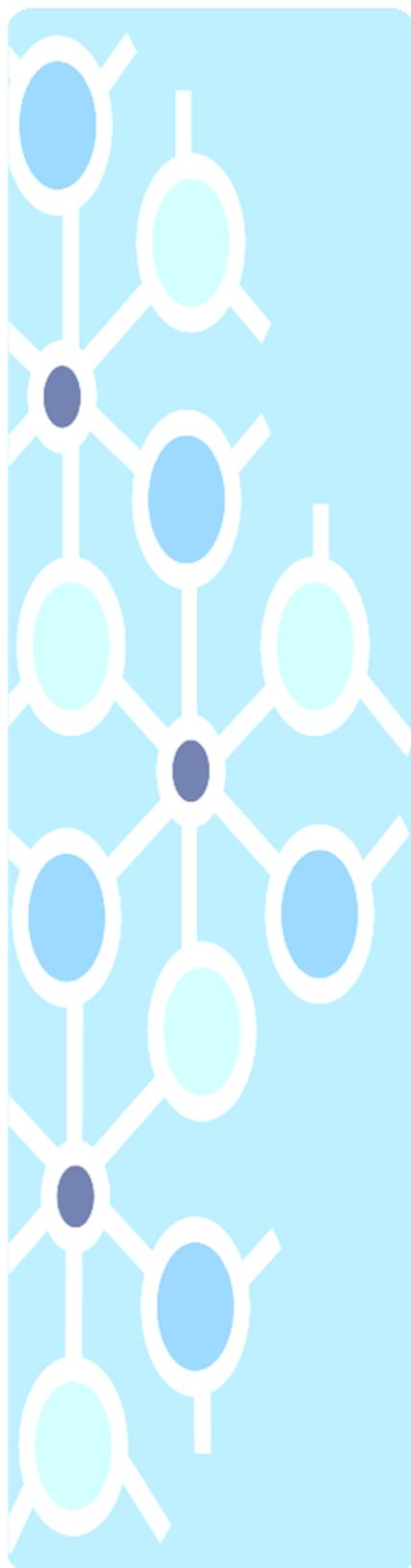
Las muestras después de la adsorción fueron analizadas en el equipo SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) el cual permitió la caracterización y observación de muestras sólidas y conductoras mediante imágenes obtenidas con electrones primarios, secundarios y retrodispersados., asimismo reporta de un análisis elemental, donde el contaminante en estudio se logró observar.

5.4.6 Espectroscopia Infrarroja

Las muestras de los derivados CTH fueron analizadas con el Nicolet Magna-IR 550 y se observaron los cambios en las bandas que representan los cambios en los enlaces químicos y la estructura. El análisis se llevó a cabo cuando las muestras se calcinan, antes y después de las pruebas de adsorción y fotocatalisis.

CAPÍTULO 3

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN



CORREO DE ENVIO

Dear Dr. Natividad,

You have received this message because you have registered, or have been registered by an Editor, for the Elsevier Editorial System - the online submission and peer review tracking system for Applied Catalysis B: Environmental.

Here is your username and confidential password, which you will need to access the Elsevier Editorial System at <http://ees.elsevier.com/apcatb/>.

Your username is: reynanr

Your password is: natividad2768

Please save this information in a safe place.

Once you login, you may change your password and other personal information by selecting the "Change details" option on the menu bar at the top of the page.

Kind regards,

Elsevier Editorial System

Applied Catalysis B: Environmental

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives

Elsevier Editorial System(tm) for Applied Catalysis B: Environmental
Manuscript Draft
Manuscript Number:

Title: PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF Cr(VI) BY MIXED OXIDES DERIVED FROM MgZnAl
AND MgAl LDHs

Article Type: Full Length Article

Keywords: Adsorption
Photoreduction
Chromium (VI) reduction
Hydrotalcites
Photocatalysis

Corresponding Author: Dr. Reyna Natividad, Ph.D.
Corresponding Author's Institution:

First Author: **Claudia Alanis, MSc**

Order of Authors: Claudia Alanis, MSc; Reyna Natividad, Ph.D.; Carlos Barrera-Díaz, PhD;
Veronica Martinez-Miranda, PhD; Julia Prince, MSc; Jaime S Valente, Ph.D.

Dear Editor,

The paper “ Photocatalytic reduction of Cr(VI) by mixed oxides derived from MgZnAl and MgAl LDHS” presents the use of hydrotalcite like compounds as photocatalysts of the Cr(VI) removal from aqueous solutions. Adsorption studies are also included. Since the paper deals with photocatalysts applied to environmental problems we believe is highly related to the aim and scope of this Journal.

Best regards,

Reyna Natividad, PhD

PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF Cr(VI) BY MIXED OXIDES DERIVED FROM MgZnAl AND MgAl LDHs

Claudia Alanis¹, Reyna Natividad^{1*}, Carlos Barrera-Diaz¹, Verónica Martínez-Miranda², Julia Prince³ and Jaime S. Valente^{4*}

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMéx-UNAM, km 14.5 carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano, Piedras Blancas, Toluca, Estado de México.

² Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Centro de Coatepec, Toluca, Estado de México.

³ Universidad Autónoma Metropolitana-A, Química de Materiales, Avenida San Pablo No. 180, 02200, México, DF, México.

⁴ Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central # 152, México D. F., 07730.

*Corresponding authors: Tel.:+52 722 2766610 Ext. 7723 (R.N.), +52 55 9175 8444 (J.S.V.).

E-mail addresses: reynanr@gmail.com, jsanchez@imp.mx

Abstract

This work aims to present a study of the adsorption and photocatalytic reduction of Cr(VI) by ZnAl, MgZnAl and MgAl mixed oxides derived from layered double hydroxides (LDHs). The effect of variables like Zn amount (0, 5, 10 and 30%) and pH (3 and 6.5) on Cr(VI) removal efficiency is presented. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). The reaction progress was verified by UV/Vis spectrophotometry with a colorimetric method. A maximum of 99.5 % Cr(VI) was photocatalytically removed and this process was approximately two times faster than adsorption. In addition, it was found that the use of these materials does not imply the addition of further chemicals to regulate pH since the free, basic pH of the catalyst-contaminant suspension positively affects both adsorption and photo-reduction kinetics.

Keywords:

Adsorption
Photoreduction
Chromium (VI) reduction
Hydroxaltes
Photocatalysis

1. Introduction

The most common chromium oxidation states in nature are Cr(III) and Cr(VI). However, hexavalent chromium is carcinogenic and toxic; whereas Cr(III) is 1000 times less toxic than Cr(VI) [1]. This toxic metal is typically discharged in effluents of industries such as the textile, leather tanning, paint, pigment manufacturing, photography, chrome plating, wood preservation and fertilizers. The concentration in water of such a metal should not exceed 10 mgL^{-1} for the protection of aquatic species and therefore the permissible discharge limit of Cr(VI) for such industrial water streams is between 0.1 and 0.5 mgL^{-1} . Thus, the removal of hexavalent chromium or its reduction to trivalent chromium is compulsory in order to protect the public health and environment [2-7]. Cr(VI) elimination from wastewater includes processes such as chemical reduction and precipitation, coagulation, membrane separation, oxidation-reduction, ion exchange, electrochemical and adsorption [8]. Although these methods are effective they have some disadvantages such as sludge generation, exhausted materials disposal and high operational costs that restrict their use [4, 5]. In this context, photocatalysis has attracted the attention of the scientific community since it is a rapid and efficient method for the destruction of environmental pollutants. In photocatalytic processes a semiconductor is illuminated with light of energy greater than the semiconductor band gap, thus producing electron-hole pairs ($e^- - h$) in the conduction and the valence bands of the semiconductor, respectively. These charge carriers, which migrate to the semiconductor surface, are

capable of reducing or oxidizing species in solution having suitable redox potentials. The reducing capacity of the semiconductor photocatalyst which uses the electrons generated on the semiconductor surface is, however, scarcely assessed compared to its oxidizing ability [9]. Actually, only the use of the catalysts TiO₂ and ZnO has been reported [9-13]. The use of these photo-catalysts, however, usually requires a relatively large amount of catalyst and the addition of chemicals to keep an acid pH in order to achieve 90-94% Cr(VI) reduction.

These facts encourage the search of other catalytic materials that could be employed under lower concentrations and at pH that does not require the addition of chemicals. In this context, the calcined hydrotalcite like compounds or layered double hydroxides (LDHs) emerge as an attractive alternative since they have already been proven as efficient photocatalysts to perform the oxidation of organic compounds such as phenols and their halogenates [14, 15]. In this work, MgZnAl and ZnAl layered double hydroxides are investigated for the first time as precursors of photocatalysts for a reduction process.

Layered double hydroxides (LDHs) are from the family of anionic clays. Their structure is based on brucite-like layers, wherein partial isomorphous substitution of divalent cations for trivalent cations produces layered materials consisting of positively charged host layers. This charge is balanced by anionic species located in the interlayer region along with hydration molecules. The basic structure can be represented by the general formula: $[M_{(1-x)}^{II}M_x^{III}(\text{OH})_2] A_{x/n}^{n-} m\text{H}_2\text{O}$, where M^{II} includes: Mg²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, etc; M^{III} may be Al³⁺, Cr³⁺, In³⁺, Mn³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, and Aⁿ⁻ might be any organic and/or

inorganic anions. Many ternary LDHs involving mixtures of different M^{II} and/or M^{III} may also be prepared [16-18]. LDH's have been studied as catalysts or catalyst precursors to a great extent for the past few decades [17-19]. Their most interesting

properties are high surface area, basic sites, homogeneous interdispersion of the elements, formation upon calcination of thermally stable mixed metal oxides M^{2+} (M^{3+}) O, synergetic effects between the elements and the memory effect, which allows regeneration of the original structure under mild conditions [17, 20-22]. After calcination, the product of LDHs are mixed oxides; solids with basic properties [23, 24], which have been successfully employed in many organic reactions catalyzed by bases. Moreover, LDHs have been employed in a wide range of technological applications, such as hybrid composites, antacid agents, flame retardants and PVC additives. In addition, several research groups worldwide have attempted to introduce biological species and organic compounds between layers [25, 26].

Photocatalytic applications of LDHs are an interesting emerging field. Several semiconducting mixed oxides derived from LDHs have been studied for the photocatalytic degradation of contaminants, such as ZnAl [27-29], ZnAlFe [30] and MgZnAl [22] LDHs. Also, because of their anion-exchange capacity, LDHs have been tested as adsorbents to remove anionic pollutants from water [22]. Therefore, this paper focuses on studying the photocatalytic and adsorption capabilities of mixed oxides derived from ZnAl, MgZnAl and MgAl LDHs on the reduction of hexavalent chromium.

2. Experimental

2.1. Synthesis

ZnAl, MgAl LDHs and MgZnAl LDHs containing 5 and 10 weight of Zn were synthesized by the co-precipitation method at constant pH of 9 as reported in literature [15]. Solids were named according to their chemical composition, *i.e.* ZnAl, MgAl or MgZnAl- x , where x stands for the nominal weight % of zinc. The resulting solids were calcined at 500°C during 4 h (heating ramp of 1°C/min) under dry air flow prior to adsorption and heterogeneous photocatalytic tests.

2.2. Adsorption tests.

Adsorption tests of Cr(VI) onto calcined ZnAl, MgZnAl and MgAl LDHs were carried out in a glass reactor (0.236 m long and 0.03 m of diameter) under continuous stirring (800 rpm). The total suspension volume was 100 mL. The test was performed using 1g L⁻¹ of calcined LDH at different pH values (3 and 6.5) and Cr(VI) initial concentration ($C_{oCr(VI)}$) was 0.046mmol L⁻¹. The pH adjustments were made by using 0.1M H₂SO₄ solution. The reactor temperature was maintained constant at 25 ± 1°C. Aliquots samples (1.0 mL) were withdrawn from the system every 5 minutes during 70 minutes. These samples were centrifuged to separate the adsorbent material and the supernatant. The former was taken to XRD while the latter was analyzed by UV-Vis spectroscopy.

2.3. *Photocatalytic tests.*

The photocatalytic reduction tests of Cr(VI) to Cr(III) were carried out as in adsorption. In this case, however, a UV lamp was employed. This lamp was inserted at the center of the reactor as the source of UV radiation (254nm at 4500 microwatts cm^{-2}). The reactor temperature was maintained constant at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. At specific time ranges (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 to 70 min) the test solutions were centrifuged to separate the adsorbent material and the supernatant. In this case the solid was characterized prior and after photocatalytic tests by XRD and IR.

2.4. *Cr(VI) concentration quantification in aqueous solution*

The methodology for determining hexavalent chromium concentration in aqueous solution was the colorimetric method based on the NMX-AA-044-SCFI-2001 Mexican standard. In concordance with this method, samples were analyzed by UV at 543 nm after complexation with 1, 5- diphenilcarbazine. The solution was analyzed for aqueous metal concentration using the standard method of Cr(VI) detection using UV-Vis spectrophotometry (PerkinElmer lambda 25). A calibration curve was constructed from 0 to 0.009 mmol L^{-1} of Cr(VI) concentration, obtaining a determination coefficient of $r^2=0.9983$ and a slope $\epsilon b=0.5162$ of Beer's Law. All experiments were performed three times to verify the reliability of results.

2.5. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).*

The DRIFT spectra of MgAl, MgZnAl-*x* and ZnAl LDHs after photocatalytic reduction were recorded with a Bruker Equinox 55 spectrophotometer equipped with a Harrick diffuse reflection attachment (HDRPBR-3), at a resolution of 4cm⁻¹ and averaging over 300 scans, in the range 4000–400 cm⁻¹. Solids were placed in the sampler cup and the spectra were recorded at room temperature.

2.6. *X-Ray Diffraction*

ZnAl, MgZnAl and MgAl, LDHs were analyzed by XRD in a Bruker D8 Advanced diffractometer with Cu K α radiation and a Lynxeye™ detector. The specific analysis conditions were: 30 kV, 25 mA, diffraction intensity was measured between 5– 80°, 2 θ step of 0.02°, and a counting time of 31.8s. The analysis was conducted prior and after adsorption and photocatalytic tests.

3. Results and discussion

3.1. *Characterization of solids prior to adsorption and photocatalytic tests*

1.1.1. *X-ray diffraction*

Figure 1 depicts the XRD patterns for the LDH precursors MgAl, MgZnAl-5, MgZnAl-10 and ZnAl. All samples show pure LDH structure, with sharp peaks indicating a highly crystalline structure [22]. Solids MgAl, MgZnAl-5 and MgZnAl-10 present a 3R

polytype, which is commonly found in most synthetic LDHs; meanwhile, sample ZnAl crystallized in a 2H polytype, which is the most stable form for ZnAl LDHs.

FIGURE 1

3.1.1. Chemical and textural analyses

Samples were analyzed by ICP-AES to determine their chemical composition. The results are summarized in Table 1, where it can be seen that the zinc content of MgZnAl-5 and MgZnAl-10 samples are close to nominal values, within experimental error. Furthermore,

the divalent to trivalent metal cation ratio is close to the nominal value of 3, *i.e.* 2.74 and 3.30 for MgZnAl-5 and MgZnAl-10 samples, respectively. In case of ZnAl and MgAl solids, an incomplete precipitation of cations was observed, noted by the M^{II}/M^{III} ratio lower than the nominal value of 3, of 1.00 and 1.98, respectively (Table 1) It is worth noticing that the ZnAl sample exhibits the highest Zn content (~30%).

Calcined solids were further analyzed by N_2 physisorption in order to determine their textural properties. The obtained isotherms were of type IV according to the IUPAC classification [31] (data not shown), which correspond to mesoporous solids. Hysteresis loops were of type H3, ascribed to slit-shaped pores with non-uniform size and shape, which are created by the collapse of LDH sheets upon calcination. Another consequence of the calcination process is the loss of weight (approximately 40%) due to the elimination of water and interlayer nitrate ions. According to the determined pore

diameter the calcined LDHs can be classified as mesoporous solids. The textural properties of all solids are listed on Table 1, where it may be observed that the highest surface area was obtained by the MgAl sample, while the lowest value corresponds to ZnAl. Meanwhile, the largest pore volume was $1.05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for MgZnAl-5 sample, while the smallest pore volume again corresponds to ZnAl.

The band gap energy of the calcined solids was determined from the DR-UV-Vis absorbance spectra (data not shown). It was observed that increasing zinc content brings about a decrease in band gap energy, from 5.45 in MgAl to 3.30 eV in ZnAl. Band gap energy values for all photocatalysts are presented in Table 1. TiO_2 related information is also included in table 1 for reference purposes and this was obtained from literature [23].

TABLE 1

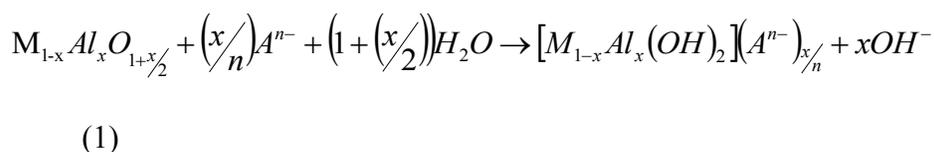
3.2. Adsorption tests of Cr(VI) by calcined LDH's

3.2.1 Effect of Mg/Zn/Al ratio

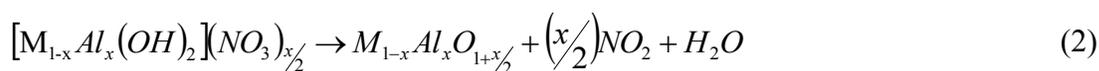
LDHs' affinity for CrO_4^{2-} has been previously reported [8, 32-37]. In this work, however, the effect of Mg/Zn/Al ratio on adsorption rate removal was studied. Figure 2 shows typical UV-Vis spectra when Cr(VI) adsorption process is carried out upon calcined MgZnAl-5. These spectra are characteristic of the obtained results by this technique with the other materials either by adsorption or photocatalysis.

The effect of Zn content on Cr(VI) fractional composition evolution with time by adsorption is presented in Figure 3. In this figure the removal of anions containing

Cr(VI) from solution by the all tested calcined LDH compounds is evident and can be ascribed to adsorption on external surface and reconstruction of calcined material. The latter is known as memory effect [17, 38]. The reconstruction of the hydrotalcite like structure is expected to occur by rehydration and incorporation of anions by reaction 1,



Mixed metal oxide involved in reaction 1 is produced during the calcination process according to reaction 2,



In concordance with reaction 1, all tested materials either adsorb or absorb 100% of the CrO_4^{2-} anions but at different rates. This adsorption rate was found to be a function of Mg/Zn/Al ratio and may be related to the characteristic textural properties of each material, mainly pore volume which is observed to decrease in the same order than adsorption rate decreases, *i.e.* MgZnAl-5>MgZnAl-10> MgAl>ZnAl. The additional and combined effect of surface area and pore diameter cannot be disregarded though. In addition, an adsorption test was carried out with TiO_2 (Degussa P25) since this was also used as photocatalyst and the results are included as well in figure 3. It is not surprising that the adsorption with this oxide was not higher than 10%. TiO_2 has been proved [11] to be an efficient Cr(VI) sorbent at very low pH (~3) and it has been reported to be able to remove by adsorption up to 2.34 mg g⁻¹ [39]. Such adsorption occurs by converting the

ion of bichromate (HCrO_4^-) to the neutral chromate acid (H_2CrO_4) molecules under very acidic conditions and thus TiO_2 adsorption capacities have been reported to decrease when increasing pH [39, 40]. At this point is worth mentioning that in the present study pH was not adjusted and all experiments presented here were carried out at the initial pH solution (6.5).

Nevertheless, since TiO_2 had been reported to be efficient at acidic pH a study of the effect of pH (3 and 6.5) was conducted and it was found that the most convenient pH was 6.5 for the calcined hydrotalcite like compounds. At acidic pH (1-4), the speciation diagram [11, 41] of Cr(VI) indicates the presence of mainly three species (H_2CrO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and HCrO_4^-) while at basic pH (>8), the predominant anions are only two (CrO_4^{2-} and HCrO_4^-). That means that from the species of Cr(VI) formed at acidic pH, only two-thirds can be chemisorbed on sites present in the mixed oxide derived from LDHs. At this

point it should be emphasized that the pH was modified adding H_2SO_4 and accordingly sulfate anions (SO_4^{2-}) are generated in solution, where they are expected to compete with Cr(VI) anions to fill the interlaminar space. It is not surprising that being divalent anions, SO_4^{2-} and CrO_4^{2-} , are adsorbed preferentially instead of the HCrO_4^- [42] and thus excluding other species from the surface. By contrast, at alkaline pH the formed species only compete with each other and not with others, like may be occurring at acidic pH. It is worth clarifying that the effect of pH was studied from acidic values as an attempt to contrast our results with those reported elsewhere [32] where has been pointed out that the most effective pH range to conduct adsorption of Cr(VI) onto aluminum magnesium mixed oxides was 2.5-5.0. [32]. Also, it has been reported [43] that a low pH favors

Cr(VI) sorption from tannery wastewater onto hydrotalcites since competition does not exist and the retention of hydrotalcites structure is higher.

FIGURE 2

FIGURE 3

The initial pH at all experiments was 6.5 ± 0.5 , however, an increase during the adsorption process was observed (Figure 4). This increase could be attributable to the surface rehydroxilation [44] by water dissociation and can be correlated then with surface basicity, which can be tailored by the nature of the cations, compensating anions and the calcination temperature [24]. Also, as acidic anions are progressively adsorbed to the LDH surface and absorbed into the interlayer region, the pH is expected to increase.

FIGURE 4

Figure 5 presents the XRD patterns of the different employed calcined LDH compounds after the adsorption process. These XRD patterns are also evidence of the reconstruction process since all solids tend to recover the original layered structure, and the only phase present is the LDH phase, characterized by sharp peaks at low 2θ values, which correspond to the $00l$ planes, and in-plane reflections at higher angles. The solids are crystallized, as inferred from the narrowness of peaks. As stated before, the reconstruction process consists not only on the rehydroxilation of the brucite-like sheets

but also on structure reconstruction by CrO_4^{2-} anions intercalation. Nevertheless, the reconstruction process is not complete in any of the cases as may be appreciated in Figure 5. The kinetics of this process may be affected by chemical composition, where a larger amount of magnesium would help the structure recover its original layered form faster, as observed by the diffraction patterns of MgAl-A and MgZnAl-10-A, where a near total reconstruction is observed. On the other hand, ZnAl-A still shows major peaks corresponding to ZnO, and the 003 peak corresponding to the LDH phase is barely emerging. Furthermore, the benefit for adsorption purposes of having simultaneously Zn and Mg in the calcined LDH compound has already been reported [45] and ascribed to different sorption mechanism occurring in Zn containing adsorbents than in the binary compounds (i.e. Mg-Al or Zn-Al LDH compounds). In the former the sorption of CrO_4^{2-} anions has been suggested to occur predominantly by binding these ions to their surface while in the latter the sorption is presumed to occur mainly by intercalation in the layered structure (reaction 1). [45]

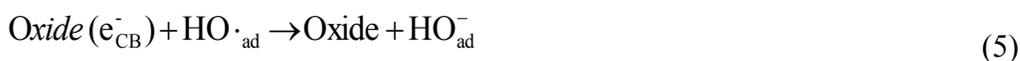
FIGURE 5

3.3. Photocatalytic tests

3.3.1 Effect of Mg/Zn/Al molar ratio

Figure 6 shows the effect of Mg/Zn/Al molar ratio on the reduction of Cr(VI) fraction in solution. It can be observed that the rate of disappearance of Cr(VI) from solution is

highly correlated with the Zinc content in the solid. In this sense, it is worth noticing that the fastest Cr (VI) elimination (see table 2) is provided by the LDH's with the highest (ZnAl) and minimum (MgZnAl-5) Zn content. By comparing the initial rates of removal (see table 2) it can be concluded that in the case of MgZnAl-5 the effect of UV radiation on Cr(VI) removal is practically negligible so that the observed results in figure 6 for this material is the result of mainly adsorption. An increase of the content of Zn (MgZnAl-10) also increases the Cr(VI) reduction rate by action of light (see table 2). When employing ZnAl-30 the effect of UV radiation is more evident and significant thus the enhancement can be ascribed to the increased amount of semiconductor and its interaction with UV light, which is expected to produce charge carriers h^+/e^- according to reaction 3. This phenomenon is mainly expected with ZnAl-30 since its band gap is 3.3 eV (similar to TiO₂ Degussa P25). In this study e^- is considered the main reagent to achieve Cr(VI) reduction that is proposed to occur by reaction 6, mechanism 1. Nevertheless, h^+ plays an important role also since it favors water dissociation and HO· radical formation by reaction 4. These adsorbed hydroxyl radicals could be reduced by conduction-band electrons (reaction 5) and thus promote structure reconstruction by rehydroxilation.





The first step in the proposed reaction mechanism (Scheme 1) is that the molecule of chromate anion is anchored (adsorbed) onto the surface of the calcined hydrotalcite like compound, then water molecules aided by the surface dissociates into hydronium and hydroxide ions, which form hydrogen bonds. UV radiation incidence on the semiconductor material (ZnO) permits the transport of electrons and to reduce the molecule of Cr(VI) to a Cr(V) compound. The subsequent steps of the process could being repeated until the desorption of the molecule of Cr(OH)₃ and reconstruction of hydrotalcite like compound are attained.

FIGURE 6

TABLE 2

SCHEME 1

Hence, it can be concluded that the calcined LDH's with high content of Zn exhibit an important degree of photoreduction activity that leads to achieve 100% removal of Cr(VI) by adsorption and reduction without the addition of further chemicals. This is worth pointing out since the photo-induced removal of Cr(VI) with other photocatalysts has been previously conducted under the imminent and compulsory addition of other chemicals in order to adjust pH [9,11,46,47]

3.4. Characterization of solids after photocatalytic tests

3.4.1 X-ray diffraction

Figure 7 displays the XRD patterns of samples taken after photocatalytic experiments. A regeneration of the LDH structure is observed, which proceeds to a greater extent than in the adsorption experiments. This may be ascribed to UV light promoting the reconstruction of the hydrotalcite like structure mainly by rehydroxilation by means of reactions 3-6.

FIGURE 7

3.4.2 IR

Figure 8 presents the FTIR spectra of samples after photocatalytic degradation of Cr(VI). A broad band is observed between *ca.* 2600 and 3800 cm^{-1} , which is ascribed to the overlapping of two or possibly even three OH stretching vibrations, and one vibration due to interlayer water [18] There is also a vibration band at 1650 cm^{-1} , assigned to the bending vibration of water. These vibration bands provide further evidence of the partial reconstruction of the original layered structure due to memory effect. Furthermore, the vibration band close to 1400 cm^{-1} is ascribed to interlayer CO_3^{2-} anions, which are trapped by the LDH either during photocatalytic tests or possibly during sample preparation, as LDHs are well known for their affinity for carbonate and easily trap it from ambient. Additionally, there is a vibration band in the low frequency region, *ca.* 900 cm^{-1} , that corresponds to an M-O vibration of lattice metals [48]. Notably, no bands that

could be assigned to Cr-O vibrations from CrO_4^{2-} are observed. This provides evidence that the chromate species are actually photoreduced and not merely adsorbed onto the catalyst. Further evidence for this fact is the different kinetics of the adsorption and photocatalytic process, where photocatalysis is nearly twice as fast as adsorption.

FIGURE 8

4. Conclusions

Calcined MgZnAl and ZnAl hydrotalcite like compounds are versatile and possess a dual capacity that allows them to be applied for the efficient removal of Cr(VI) from solutions either by adsorption or photoreduction. The former process is dominated by textural properties while the rate of the latter depends mainly on the Zn content, which directly affects band gap. The use of these materials as photocatalyst of anionic pollutants reduction (*i.e.* CrO_4^{2-}) eliminates the need of adding further chemicals reagents to adjust pH. Under the studied conditions Cr(VI) was removed by adsorption and/or reduction in a range of 90-99.5% depending on Zn content and time of illumination.

Acknowledgments

CONACYT Project 153828 and PROMEP Project 103.5/09/1284 for financial support and C. Alanis acknowledges scholarship 248373 from CONACYT.

References

- [1] N. Tanaka, *Electrochimica Acta* 21 (1976) 701-710.
- [2] V. Mavrov, T. Erwe, C. Blöcher, H. Chmiel, *Desalination* 157 (2003) 97-104.

- [3] B. Galán, D. Castañeda, I. Ortiz, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 795-804.
- [4] L. Charentanyarak, *Water Science and Technology* 39 (1999) 135-138.
- [5] T.A. Kurniawan, Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, in: W.-H. Lo (Ed.), *Journal of Hazardous Materials.*, 2006, pp. 80-100.
- [6] J. Yoon, Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes., in: G. Amy (Ed.), *Chemosphere.*, 2009, pp. 228–235.
- [7] Y.-C. Huang, Separation of heavy metals from industrial waste streams by membrane separation technology, in: S.S. Koseoglu (Ed.), *Waste Management*, 1993, pp. 5-7 481-501.
- [8] E. Ramos-Ramírez, N.L.G. Ortega, C.A.C. Soto, M.T.O. Gutiérrez, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1527-1531.
- [9] S. Chakrabarti, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, A.K. Ray, B.K. Dutta, *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 86-93.
- [10] P. Mohapatra, S.K. Samantaray, K. Parida, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 170 (2005) 189-194.
- [11] Y. Ku, I.-L. Jung, *Water Research* 35 (2001) 135-142.
- [12] J. Doménech, J. Muñoz, *Electrochimica Acta* 32 (1987) 1383-1386.
- [13] X. Liu, L. Pan, Q. Zhao, T. Lv, G. Zhu, T. Chen, T. Lu, Z. Sun, C. Sun, *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 238-243.
- [14] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 276-285.
- [15] E. Martín del Campo, J.S. Valente, T. Pavón, R. Romero, Á. Mantilla, R. Natividad, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 11544-11552.
- [16] J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D.G. Evans, X. Duan, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 207-214.
- [17] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301.
- [18] A. Vaccari, *Applied Clay Science* 22 (2002) 75-76.
- [19] A. Guida, M.H. Lhouty, D. Tichit, F. Figueras, P. Geneste, *Applied Catalysis A: General* 164 (1997) 251-264.
- [20] S. Albertazzi, F. Basile, A. Vaccari, in: S. Fernando Wypych and Kestur Gundappa (Ed.), *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2004, pp. 496-546.
- [21] E. Álvarez-Ayuso, H.W. Nugteren, *Water Research* 39 (2005) 2535-2542.
- [22] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J.G.H. Cortez, R. Gomez, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 330-338.
- [23] J.S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.P. Besse, *Journal of Catalysis* 189 (2000) 370-381.
- [24] F. Figueras, J. Lopez, J. Sanchez-Valente, T.T.H. Vu, J.M. Clacens, J. Palomeque, *Journal of Catalysis* 211 (2002) 144-149.
- [25] X. Jia, D. Li, D.G. Evans, Y. Lin, *Particuology* 8 (2010) 231-233.

- [26] X. Guo, F. Zhang, Q. Peng, S. Xu, X. Lei, D.G. Evans, X. Duan, *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 81-87.
- [27] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K.D. Witte, G.V. Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 296-304.
- [28] Á. Patzkó, R. Kun, V. Hornok, I. Dékány, T. Engelhardt, N. Schall, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265 (2005) 64-72.
- [29] Y. Zhao, M. Wei, J. Lu, Z.L. Wang, X. Duan, *ACS Nano* 3 (2009) 4009-4016.
- [30] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I.D. Góngora, R. Gómez, *Catalysis Today* 150 (2010) 353-357.
- [31] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999, pp. 219-236.
- [32] Y. Li, B. Gao, T. Wu, D. Sun, X. Li, B. Wang, F. Lu, *Water Research* 43 (2009) 3067-3075.
- [33] S.V. Prasanna, R.A.P. Rao, P.V. Kamath, *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 292-299.
- [34] N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou, *Water Research* 37 (2003) 2875-2882.
- [35] S. Martínez-Gallegos, H. Pfeiffer, E. Lima, M. Espinosa, P. Bosch, S. Bulbulian, *Microporous and Mesoporous Materials* 94 (2006) 234-242.
- [36] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, *Water Research* 42 (2008) 1343-1368.
- [37] R.L. Goswamee, P. Sengupta, K.G. Bhattacharyya, D.K. Dutta, *Applied Clay Science* 13 (1998) 21-34.
- [38] M.J. Holgado, F.M. Labajos, M.J.S. Montero, V. Rives, *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1879-1891.
- [39] C.H. Weng, J.H. Wang, C.P. Huang, *Water Science and Technology* 35 (1997) 55-62.
- [40] J.C. Yu, X.-J. Wu, Z. Chen, *Analytica Chimica Acta* 436 (2001) 59-67.
- [41] N.F. Fahim, B.N. Barsoum, A.E. Eid, M.S. Khalil, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 303-309.
- [42] S. Martínez-Gallegos, V. Martínez, *Separation Science And Technology* 39 (2004) 667-687.
- [43] M.V.a.B.S. Martínez-Gallegos S., *Separation Science and Technology*. 39 (2004) 667-681.
- [44] J.S. Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, J. Prince, J. Flores, *Journal of Catalysis* 279 (2011) 196-204.
- [45] B. Dudek, P. Kuśtrowski, A. Białas, P. Natkański, Z. Piwowarska, L. Chmielarz, M. Kozak, M. Michalik, *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 929-936.
- [46] A. Hernández-Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, *Catalysis Communications* 19 (2012) 51-55.
- [47] M.I. Litter, in: I.d.L.a.B.S.R. Hugo (Ed.), *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, 2009, pp. 37-67.
- [48] A. Legrouri, M. Lakraimi, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, *Water Research* 39 (2005) 3441-3448.

Figure.1. X-Ray diffractograms for the as-synthesized LDHs samples.

Table.1. Chemical composition, textural and semiconducting properties of tested materials.

Figure.2. UV-vis spectra of Cr(VI) solution adsorption on MgZnAl-5 for various times.

$[\text{Cr(VI)}]_0 = 4.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH}_0 = 6.5$

Figure.3. Effect of Mg/Zn/Al ratio on Cr(VI) removal from solution by adsorption.

Experimental conditions: $\text{pH}_0 = 6.5$, $[\text{sorbent}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Cr(VI)}]_0 = 4.6 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Figure.4. Representative pH as function of time, during adsorption process $[\text{Cr(VI)}]_0 =$

$4.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ and 1 g L^{-1} of MgAl, MgZnAl-5, MgZnAl-10 and ZnAl.

Figure.5. XRD patterns for calcined LDHs after adsorption of CrO_4^{2-} for 70 min.

Figure.6. Effect of Mg/Zn/Al ratio on Cr(VI) photocatalyzed removal. $[\text{Cr(VI)}]_0 =$

$4.6 \times 10^{-5} \text{ M}$,

$V_{\text{reaction}} = 0.1 \text{ L}$, $\text{pH}_0 = 6.5$, $W_{\text{cat}} = 1 \text{ g L}^{-1}$.

Figure. 7. XRD patterns for calcined LDHs , a)MgAl, b)MgZnAl-5, c)MgZnAl-10 and

d) ZnAl after photocatalysis reation of CrO_4^{2-} for 70 min.

Figure. 8. FTIR spectra of samples a)MgAl , b) MgZnAl-5, c) MgZnAl-10 and d)ZnAl-

30, taken after photocatalytic tests.

Table.2.Comparison of initial removal rate under photocatalysis and adsorption

Scheme 1. Proposed Mechanism for the reduction of CrO_4^{2-} on a $\text{M}_1\text{M}_2\text{Al-LDH}$, where

M_1 is Mg^{2+} and M_2 is Zn^{2+} .

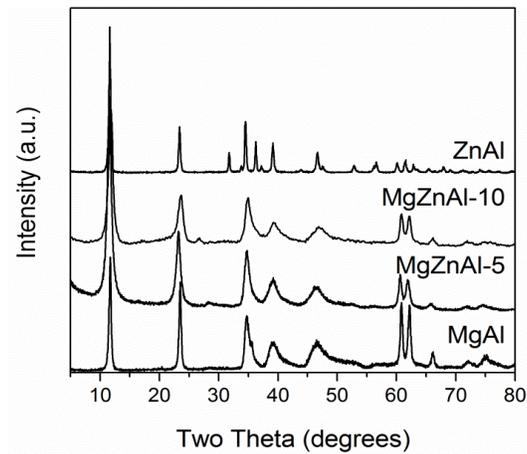


Fig.1. X-Ray diffractograms for the as-synthesized LDHs samples

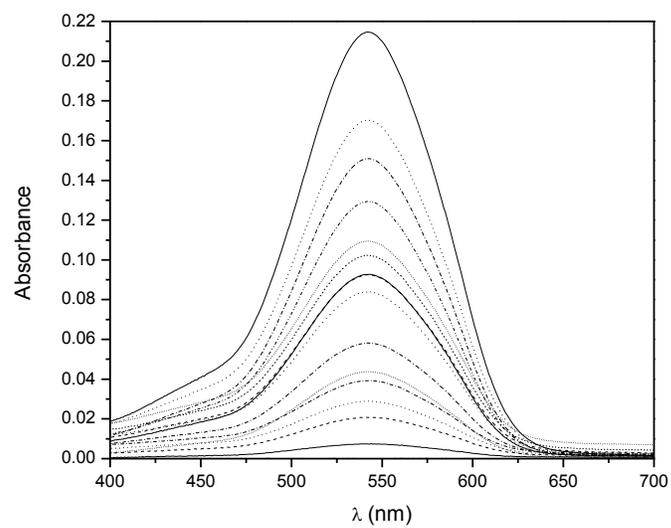


Fig.2. UV-vis spectra of Cr(VI) solution adsorption on MgZnAl-5 for various times.

$$[\text{Cr(VI)}]_0 = 4.6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH}_0 = 6.5$$

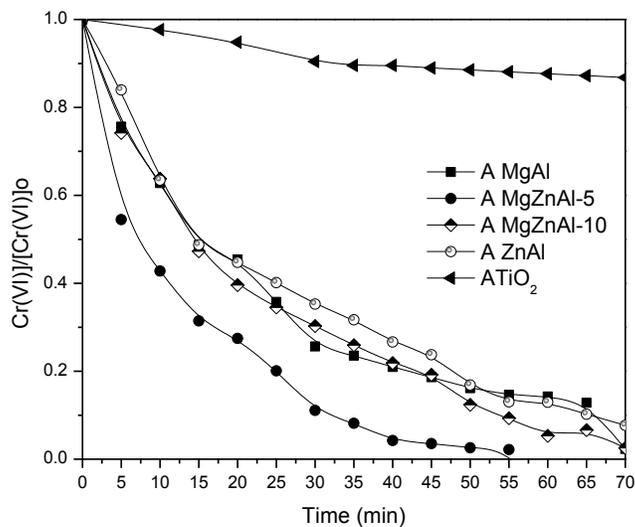


Fig.3. Effect of Mg/Zn/Al ratio on Cr(VI) removal from solution by adsorption. Experimental conditions:

$$\text{pH}_0 = 6.5, [\text{sorbent}] = 1 \text{ g L}^{-1}, [\text{Cr(VI)}]_0 = 4.6 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

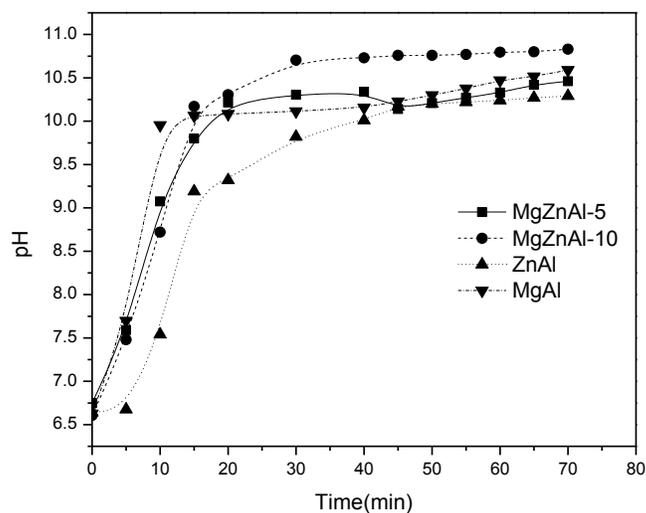


Fig.4. Representative pH as function of time, during adsorption process $[\text{Cr(VI)}]_0 = 4.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ and 1 gL^{-1} of MgAl, MgZnAl-5, MgZnAl-10 and ZnAl.

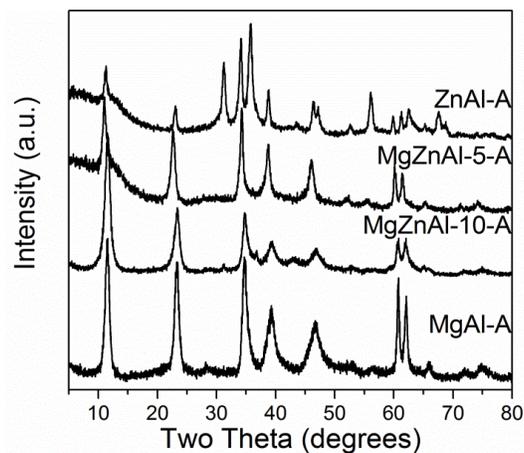


Fig.5. XRD patterns for calcined LDHs after adsorption of CrO_4^{2-} for 70 min.

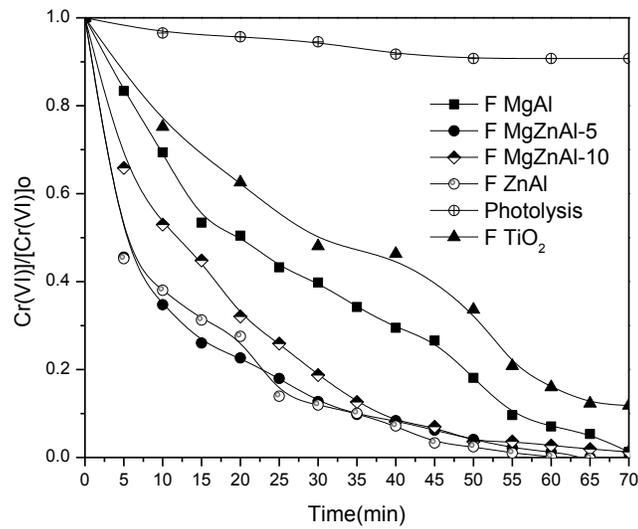
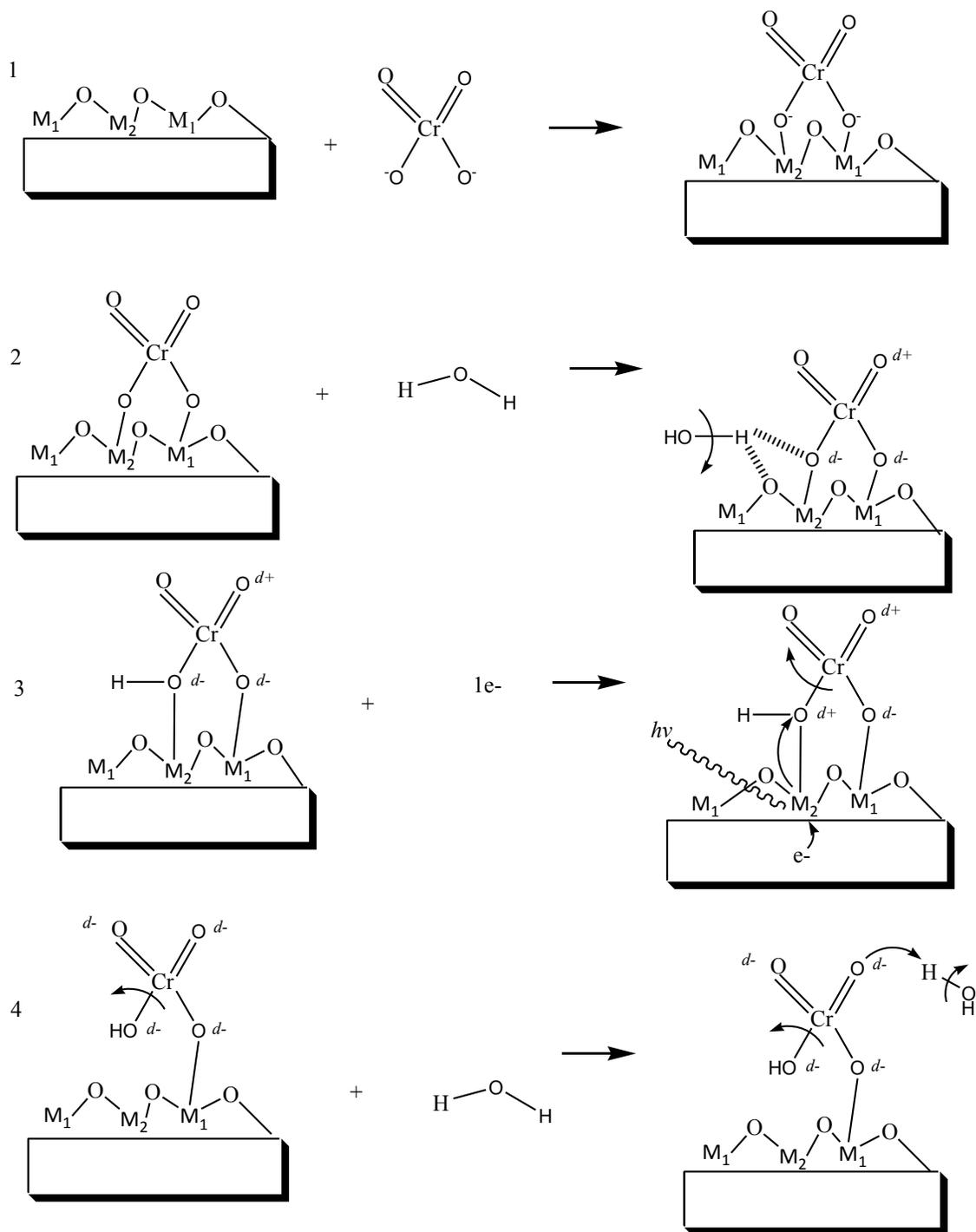
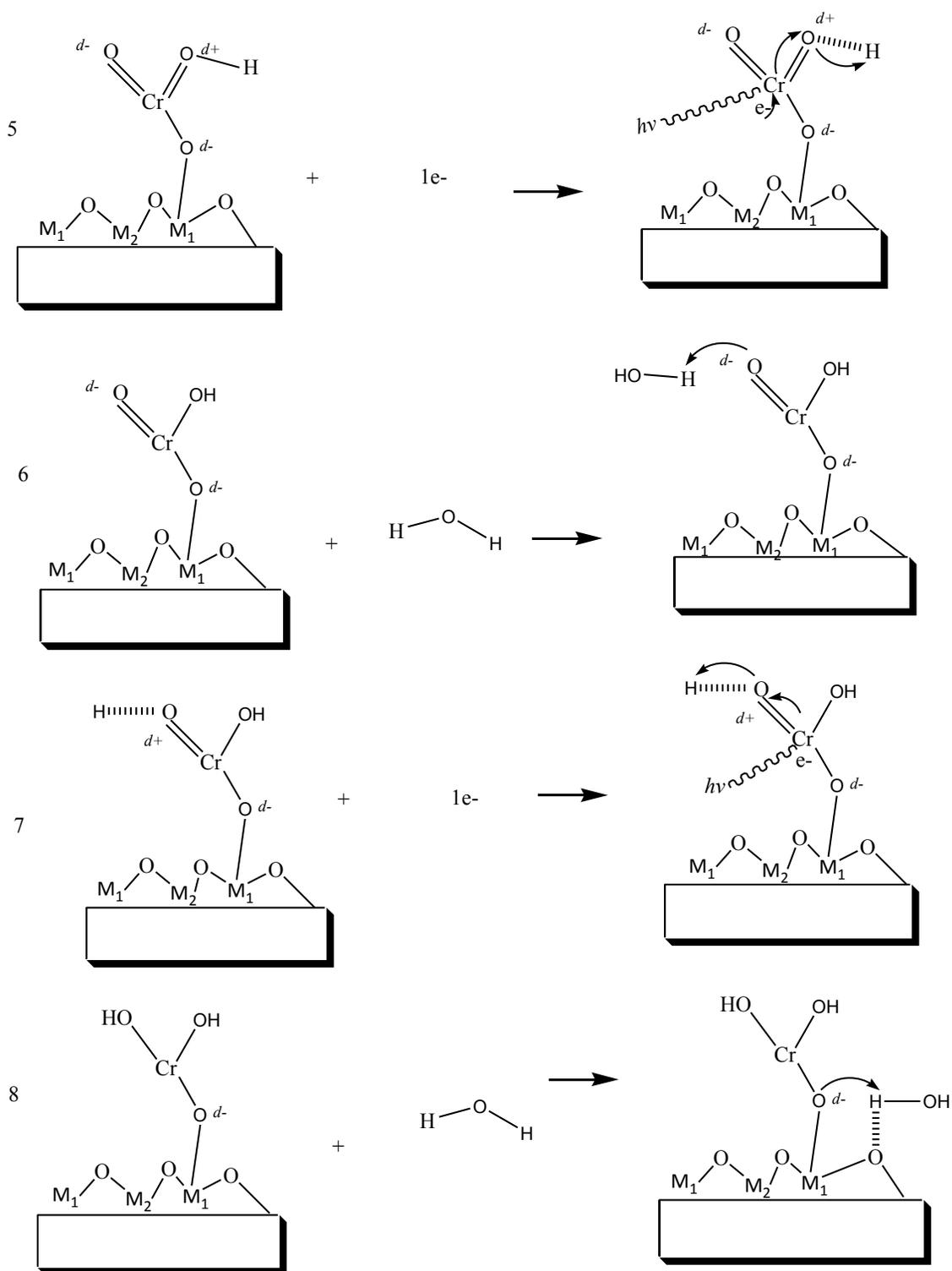
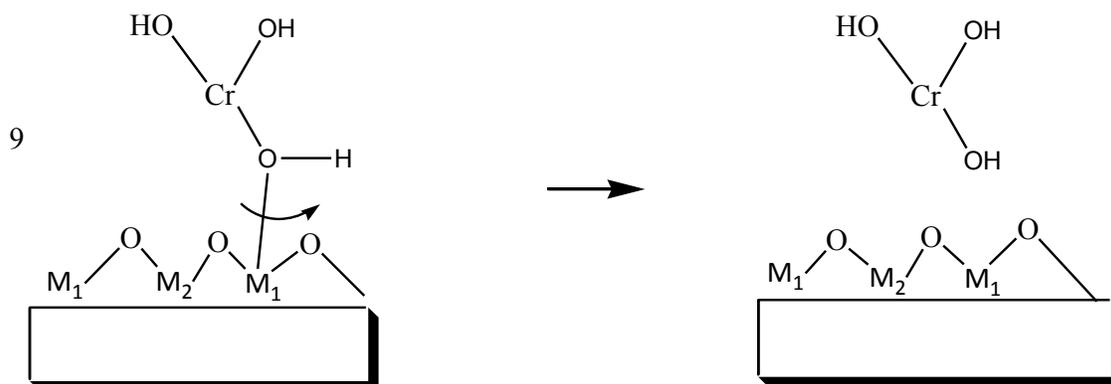


Fig.6. Effect of Mg/Zn/Al ratio on Cr(VI) photocatalyzed removal. $[Cr(VI)]_0 = 4.6 \times 10^{-5} M$,

$$V_{\text{reaction}} = 0.1 \text{ L}, \text{pH}_0 = 6.5, W_{\text{cat}} = 1 \text{ gL}^{-1}.$$







Scheme 1. Proposed Mechanism for the reduction of CrO_4^{2-} on a $\text{M}_1\text{M}_2\text{Al-LDH}$, where M_1 is Mg^{2+} and M_2 is Zn^{2+} .

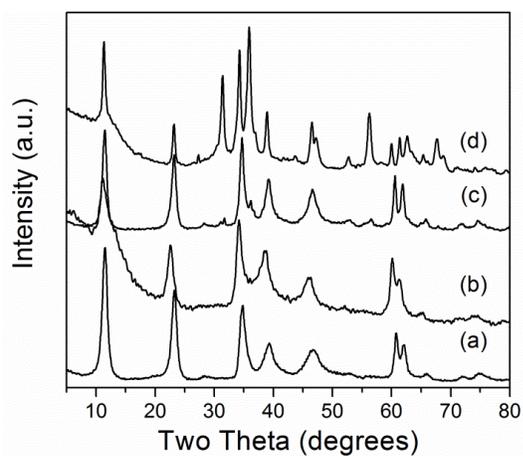


Fig. 7. XRD patterns for calcined LDHs , a)MgAl, b)MgZnAl-5, c)MgZnAl-10 and d) ZnAl after photocatalysis reaction of CrO_4^{2-} for 70 min

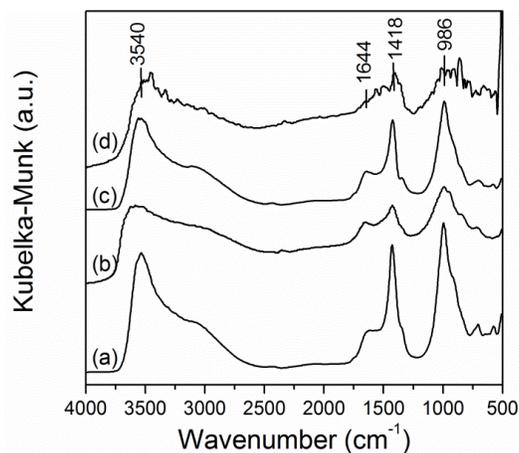


Fig. 8. FTIR spectra of samples a)MgAl , b) MgZnAl-5, c) MgZnAl-10 and d)ZnAl-30, taken after photocatalytic tests.

HIGHLIGHTS

- MgZnAl hydrotalcite compounds are presented as photocatalyst of Cr(VI) removal.
- The effect of Zn and magnesium content was investigated.
- Zn content affects band gap and photocatalytic behavior.
- The removal of Cr(VI) readily occurs at basic pH with these materials.

Table 1

Chemical composition, textural and semiconducting properties of tested materials.

Sample	Chemical formula	M ^{II} /M ^{III}	Zinc (wt%)	Pore Volume (cm ³ g ⁻¹)	S _{BET} (wt%) (m ² g ⁻¹)	Pore Diameter (nm)	Band gap energy (eV)
MgAl	[Mg _{0.66} Al _{0.34} (OH) ₂](CO ₃ ²⁻) _{0.17} H ₂ O	1.98	-	0.62	276	18	5.45
MgZnAl-5	[Mg _{0.65} Zn _{0.08} Al _{0.27} (OH) ₂](CO ₃ ²⁻) _{0.13} H ₂ O	2.74	4.42	1.05	255	18	5.43
MgZnAl-10	[Mg _{0.64} Zn _{0.13} Al _{0.23} (OH) ₂](CO ₃ ²⁻) _{0.12} H ₂ O	3.30	9.25	0.84	182	18	4.47
ZnAl	[Zn _{0.50} Al _{0.50} (OH) ₂](CO ₃ ²⁻) _{0.25} H ₂ O	1.00	32.58	0.224	96.4	25	3.30
Degussa P-25	TiO ₂	-	-	0.16	51	16	3.20

Table 2.

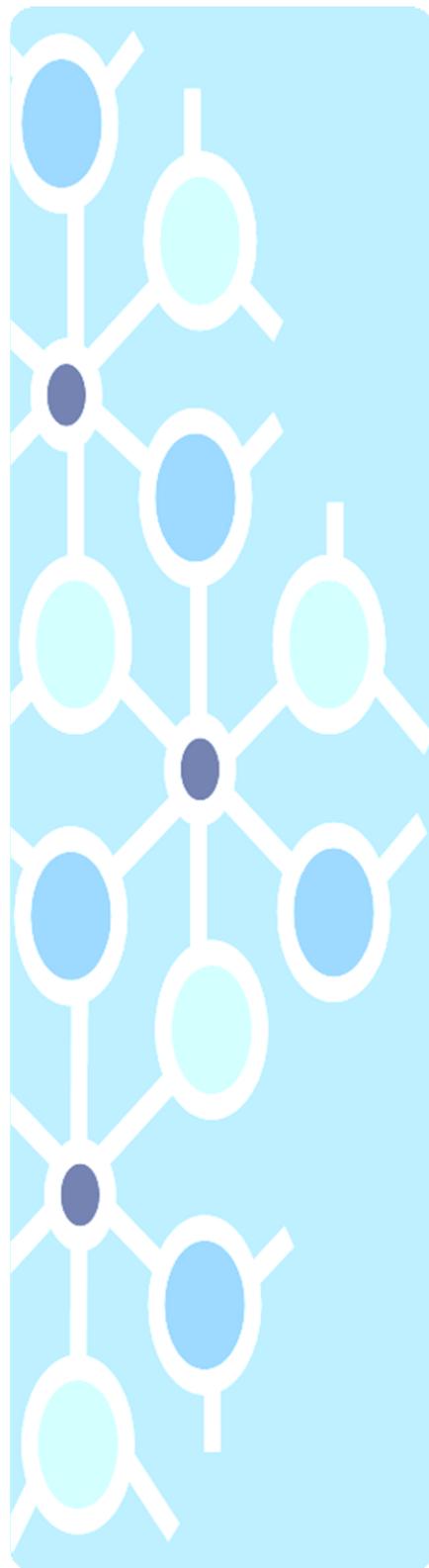
Comparison of initial removal rate under photocatalysis and adsorption

Material	$-r_{Ao}$ (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	$-r_{Ao}$ (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
	Adsorption	Photocatalysis
MgAl	3.30E-08	2.47E-08
MgZnAl-5	5.93E-08	6.34E-08
MgZnAl-10	2.91E-08	3.74E-08
ZnAl	3.01E-08	5.77E-08
TiO ₂	2.05E-08	2.28E-08

$-r_{Ao}$ = Initial rate of removal

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE GENERAL
CONCLUSIONES
ANEXOS
BIBLIOGRAFIA



7. DISCUSIÓN DE GENERAL

La importancia de estudiar los fenómenos de adsorción y fotoreducción en la eliminación del Cr(VI) tuvo una serie de análisis físicos y químicos, partiendo desde la construcción de la curva de calibración, isothermas de adsorción, efecto del metanol, análisis térmico, análisis voltamperogravimétrico y caracterizaciones de SEM y XRD.

La descripción y discusión de dichos experimentos adicionales se muestran a continuación, siendo un complemento en lo anterior discutido dentro del artículo

7.1. CURVA DE CALIBRACIÓN

Una curva de calibración es una curva de referencia con concentraciones conocidas de una sustancia Cr(VI), para conocer su variable respuesta (absorbancia). a una longitud de onda específica.

La curva de calibración se realizó cada punto por triplicado se lleva a cabo el método colorimétrico con la difenilcarbazida (DFC) antes mencionado (Capítulo 2, sección 5.4.1) y las pruebas de REDOX ayudan a conocer las concentraciones que se tienen a través del tiempo y el porcentaje de remoción. En un matraz de 10 mL se agregaron 0.2 mL de solución de Difenilcarbazida 5 mgmL^{-1} y 0.1 mL de solución de H_2SO_4 0.1 M y se aforó con agua desionizada a 10 mL. Se calibró el espectrofotómetro Perkin Elmer agregando 3 mL de la solución anteriormente preparada en cada una de las celdas. Posteriormente, en un vaso de precipitado de 30 mL se agregaron 7 mL de la solución que contiene DFC y se mantuvo en agitación constante. La tabla 16 muestra las concentraciones que se emplearon para la construcción de la curva, la figura A1.10, muestra la curva resultante para la cuantificación de Cr(VI) en soluciones sintéticas con un coeficiente de correlación de $r^2 = 0.998$ y una ecuación de $y = 0.5162x + 0.00113$.

De acuerdo con la Ley Beer Lambert, afirma que la cantidad de luz que sale de una muestra es disminuida por tres fenómenos físicos:

- La cantidad de material de absorción en su trayectoria (concentración)
- La distancia que la luz debe atravesar a través de la muestra (distancia de la trayectoria óptica)
- La probabilidad de que el fotón de esa amplitud particular de onda sea absorbido por el material (absorbancia o coeficiente de extinción)

Esta relación puede ser expresada como:

$$A = \epsilon dc$$

Donde

A = Absorbancia

ϵ = Coeficiente de extinción molar

d = Distancia en cm

c = Concentración molar

Conociendo la absorbancia y la concentración molar, podemos calcular $\epsilon d = 0.5162$, lo cual relaciona el coeficiente de extinción molar y la distancia, siendo constante en todos los cálculos de absorbancia en nuestras soluciones problema.

Tabla 16. Concentraciones de Cr(VI) empleadas para la construcción de la curva de calibración

Punto #	STD de Cr(VI) 5 mgL ⁻¹ (ml)	DFC	H ₂ O	H ₂ SO ₄	FINAL Absorbancia	Desv Std
1	0.02				0.0060	0.00
2	0.06				0.0460	0.02
3	0.1				0.0567	0.01
4	0.14				0.0980	0.03
5	0.2	0.2mL	3mL	1 gota	0.1337	0.04
6	0.6				0.2997	0.07
7	1				0.5200	0.11
8	1.4				0.7537	0.16
9	2				1.0377	0.18

Para leer la concentración Vs. Absorbancia:

$$[Cr(VI)]_{Real} = \frac{V_{AF} [Cr(VI)]_{Curva}}{V_L}$$

V_{AF} = volumen total del aforo

V_L = volumen leído (adicionado al matraz)

$[Cr(VI)]_{Curva}$ = concentración leída de la curva vs absorbancia

$[Cr(VI)]_{Real}$ = concentración real del volumen adicionado y leído

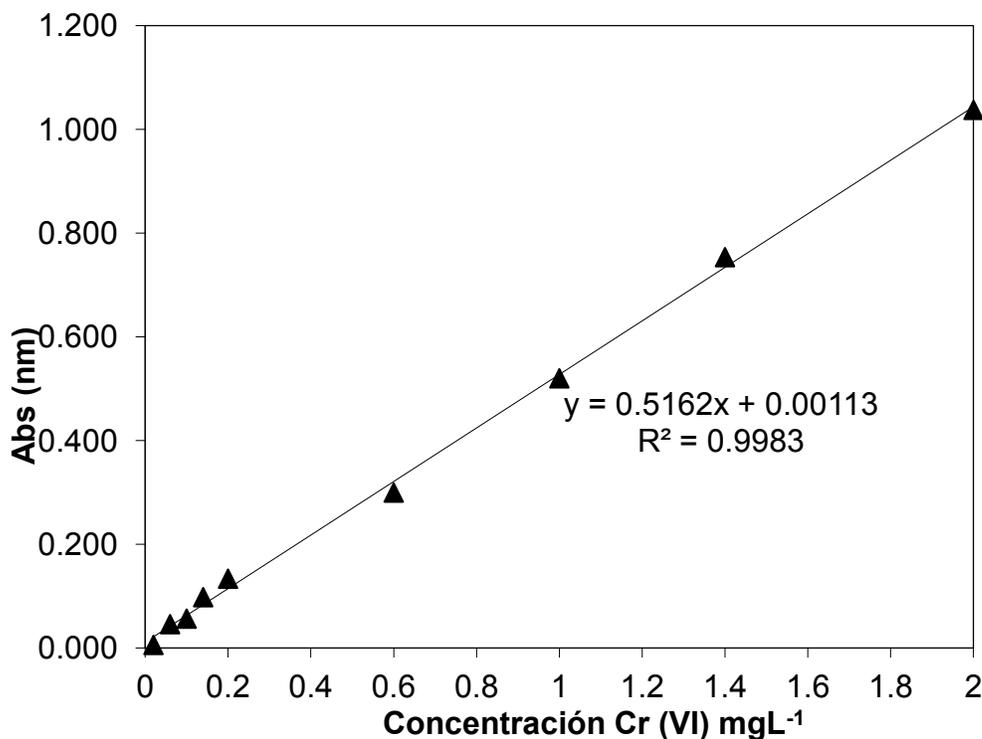


Figura A1 10. Curva de calibración para la cuantificación del cromo hexavalente en solución.

7.2. ANÁLISIS TÉRMICO

Se estudió el efecto de la calcinación de la hidrotalcita en el tratamiento de fotocatalisis, la cual se puede observar en la Figura A2.11, que tiene mejores resultados la hidrotalcita calcinada y con el uso de agua decarbonatada en un 94% de reducción, lo que se puede explicar la función de la concentración de sitios básicos, como en el caso de la adsorción.

El objetivo de la calcinación es hacer formar una periclase, los iones CrO_4^{2-} no queden inmovilizados dentro de esta estructura y puedan ser lixiviados, aunque sea parcialmente. La incorporación de átomos a la estructura espinela, parece depender del tiempo de calentamiento a altas temperaturas.

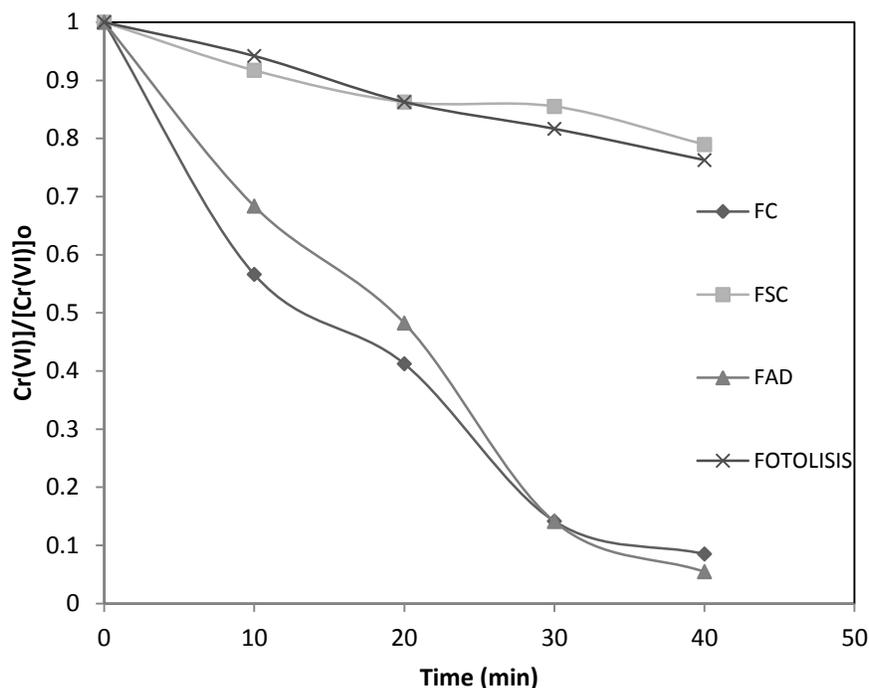


Figura A2.11. Diferencia entre someter a la hidrotalcita en una reacción fotocatalítica con calcinación (FC), sin calcinación (FSC), con agua decarbonatada (FAD) y fotólisis para la reducción de Cr(VI).

7.3. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.

La isoterma de adsorción en la figura A3.12, indica la gran afinidad a la superficie de la hidrotalcita, particularmente a bajas concentraciones. La carga laminar tiene efecto en la adsorción por los aniones cromato, bicromato y dicromato. Se estudiaron diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI) 10, 100 y 250 mgL⁻¹, las cuales fueron evaluadas a una misma cantidad de catalizador 2 gL⁻¹ y se obtuvo la concentración en equilibrio para poder obtener la cantidad máxima de adsorción. Los aniones divalentes se presentaron en dos diferentes sitios de adsorción; sitios en la región interlaminar que corresponde a la capacidad de intercambio iónico del material y la adsorción en la superficie externa del material.

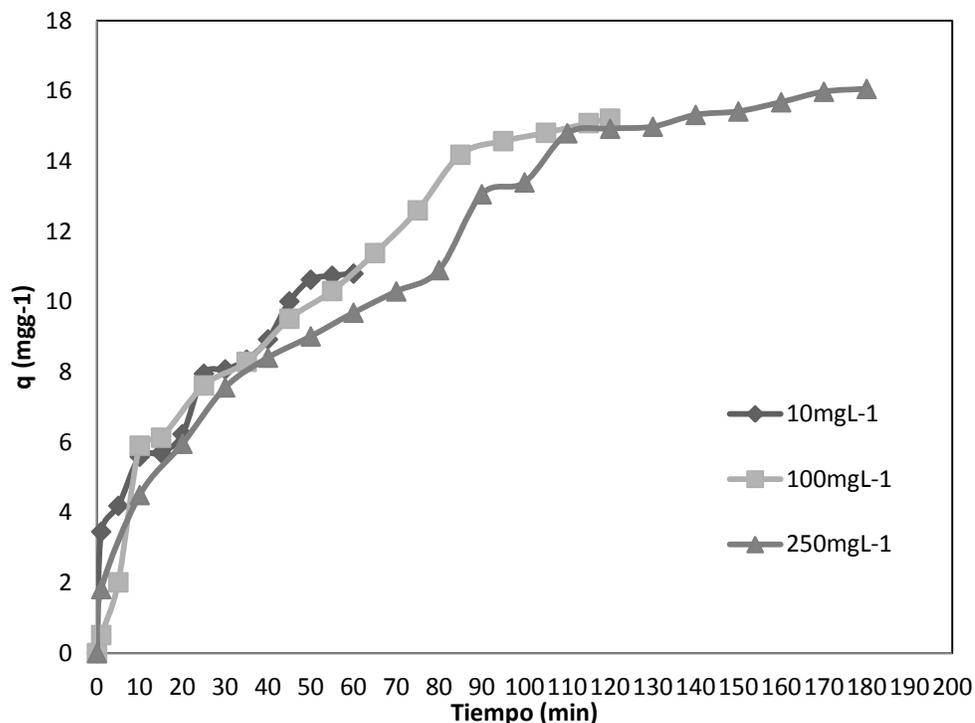


Figura A3.12. Curva de adsorción para la retención Cr(VI) de agua sintética, en el derivado de un compuesto tipo hidrotalcita, MgZnAl-5, a diferentes concentraciones iniciales.

Las curvas de adsorción son representadas en la figura A4.13, donde C_e es la concentración en equilibrio en la solución de Cr(VI) (mmol L^{-1}), y la Q es la cantidad adsorbida de Cr(VI) por gramo de catalizador. La adsorción del Cr(VI) en el material MgZnAl-5 calcinado se asemeja a una isoterma tipo *I*, donde el adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme, hasta que se forma una monocapa y entonces el proceso se detiene. La gran mayoría de los procesos de quimisorción muestran este tipo de isoterma, (Giles, 1974).

La adsorción del Cr(VI) en el material calcinado de MgZnAl-5 se describe en una isoterma de adsorción tipo Langmuir, ya que las especies en solución entran en competencia con los aniones CO_3^{2-} , los cuales son muy afines a los sitios básicos del material. El efecto atómico del Zn^{2+} disminuye la fuerza básica en el material y por lo tanto disminuye los sitios de adsorción. (28).

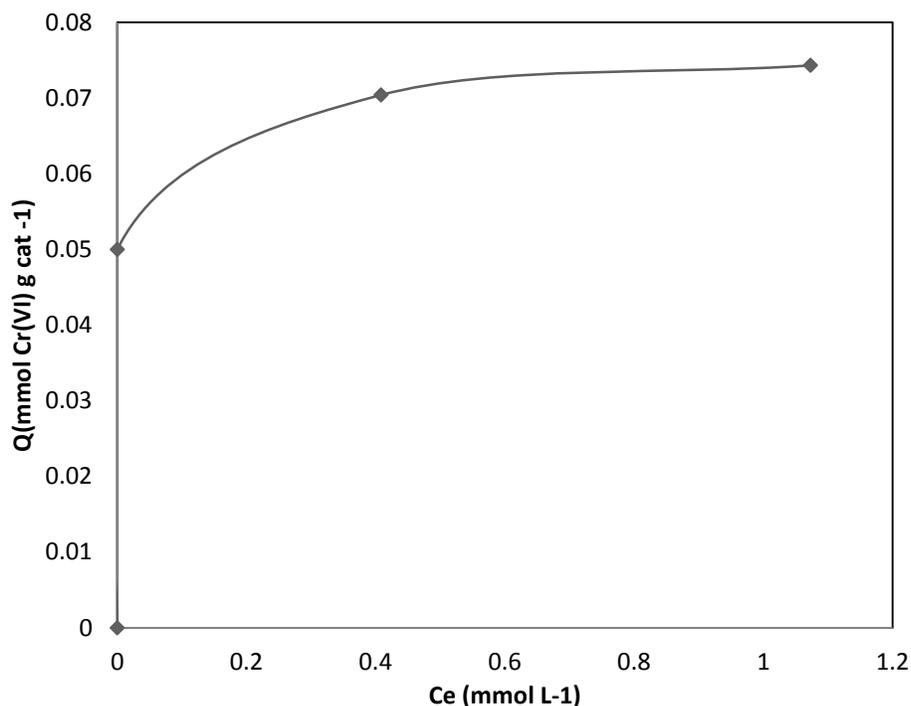


Figura A4.13. Adsorción de Cr(VI) en el material MgZnAl-5 calcinado.

El modelo de Langmuir esta basado en que todos los sitios de adsorción son equivalentes y la superficie del adsorbente es uniforme, en la monocapa es donde ocurre el máximo de adsorción, figura A5.14.

La expresión de isoterma de Langmuir lineal es la siguiente:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K}$$

Donde:

C_e = concentración en el equilibrio (mmol L^{-1}).

Q = cantidad adsorbida (mmol g^{-1}).

Q_m = cantidad máxima adsorbida por unidad de masa de las LDH (mmol g^{-1}).

K = constante de afinidad.

Los coeficientes de linealización para la MgZnAl-5, que fue el material con mayor porcentaje de adsorción tiene un coeficiente de 0.995, el cual es muy bueno para comparar los parámetros de Q_m . La capacidad máxima de adsorción para el MgZnAl-5 con un 5% de cantidad de zinc es $0.0742 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$. Al aumentar la cantidad de Zn en los experimentos de adsorción MgZnAl-10 y ZnAl-30 disminuye la capacidad de adsorción.

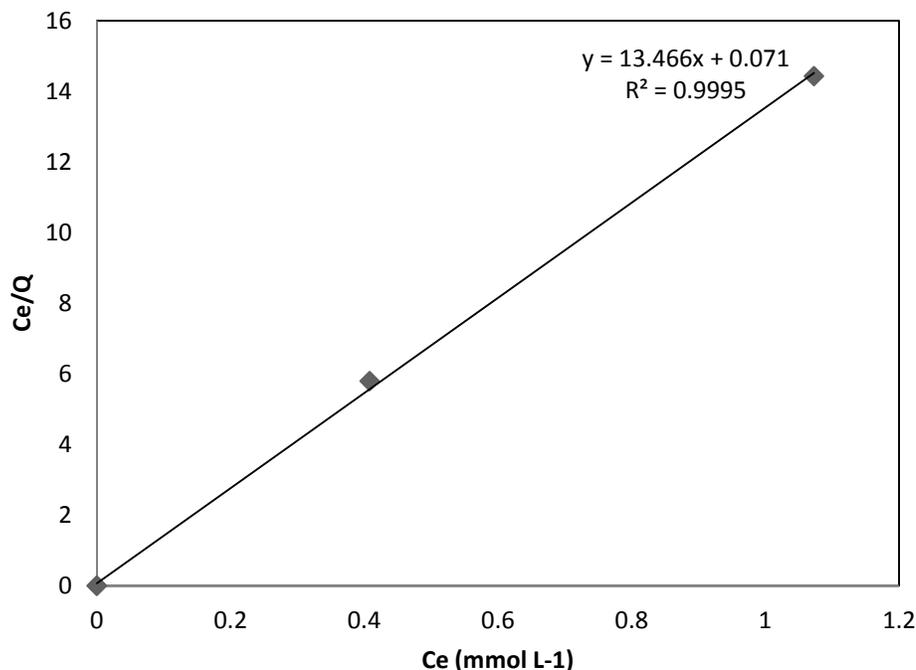


Figura A5.14. Isoterma de adsorción tipo Langmuir para el Cr(VI) en las LDH calcinadas.

7.4. EFECTO DEL METANOL

Durante la primera parte de la experimentación se estudió la variable de la adición del metanol como agente reductor en el sistema de reacción en el cual dio resultados favorables en la remoción del contaminante, siendo esto un fenómeno que junto con el catalizador aceleran la velocidad de reducción y alcanzando altas conversiones.

Se utilizó metanol, ya que es económico y también tiene una capacidad mucho mayor de la donación de electrones, dando lugar a la oxidación a formaldehído, ácido fórmico y eventualmente a la mineralización, CO₂ y H₂O. Una gran desventaja de metanol es su toxicidad. En el anexo A6.15 se muestra el mecanismo de reacción que se lleva a cabo entre del dicromato de potasio y el metanol como agente reductor.

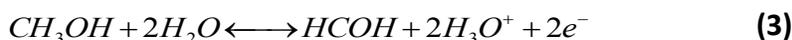
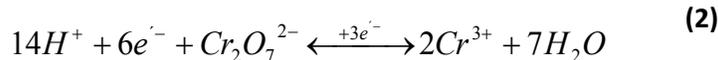
Dichos resultados dieron lugar a que se eliminara el metanol de la reacción ya que se obtuvieron efectos semejantes con y sin él; el pH alcalino en el que se trabajó, influyó en que el metanol se ionizara y no ejerciera su función catalítica, siendo lo contrario a pH ácidos y acidificando con ácido sulfúrico, figura A7.16.

La importancia en la investigación es la actividad catalítica del material, atribuyéndole las propiedades físicas y químicas que llevaron a cabo la adsorción y reducción del Cr(VI). Lo anterior permite que el sistema de reacción sea más ecológico, ya que no requiere la adición de agentes reductores y por lo tanto contribuye al control en contaminación de agua, innovando el proceso fotocatalítico heterogéneo.

MECANISMO DE REACCIÓN:



REDOX

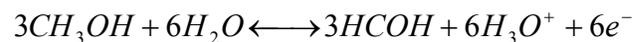
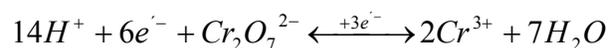


Multiplicar (3) por 3



Sumando (2) y (4)

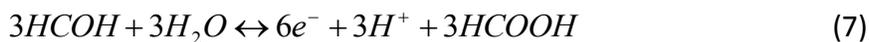
REDOX



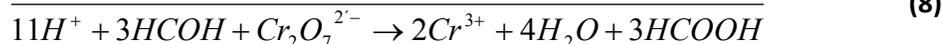
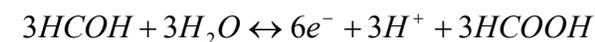
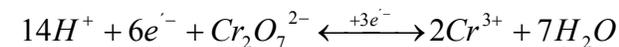
El dicromato de potasio vuelve a reaccionar con el HCOH (formaldehído)



Multiplicar (6) por 3



Sumando (2) y (7)



En la reacción 8 finalmente el cromo reducido a su valencia 3 da como producto HCOOH, el ácido fórmico.

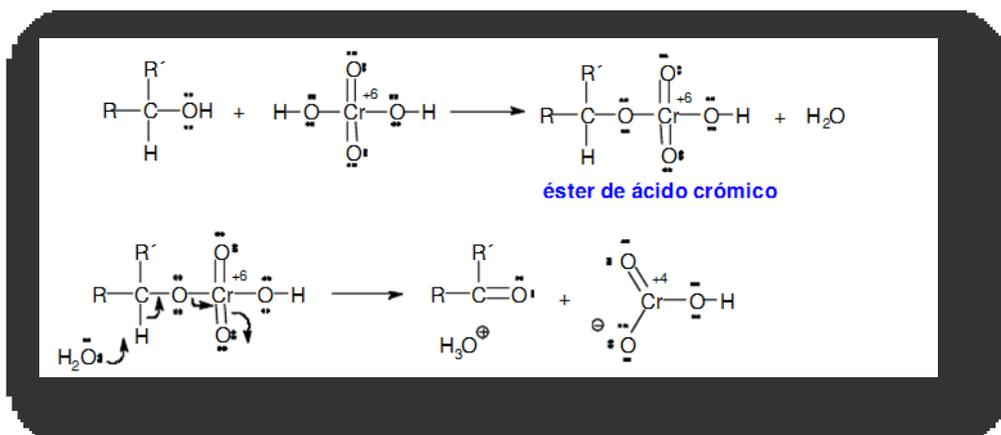


Figura A6.15: Mecanismo de reacción del Metanol y el cromato de potasio., <http://es.scribd.com/doc/57571802/Alcoholes>

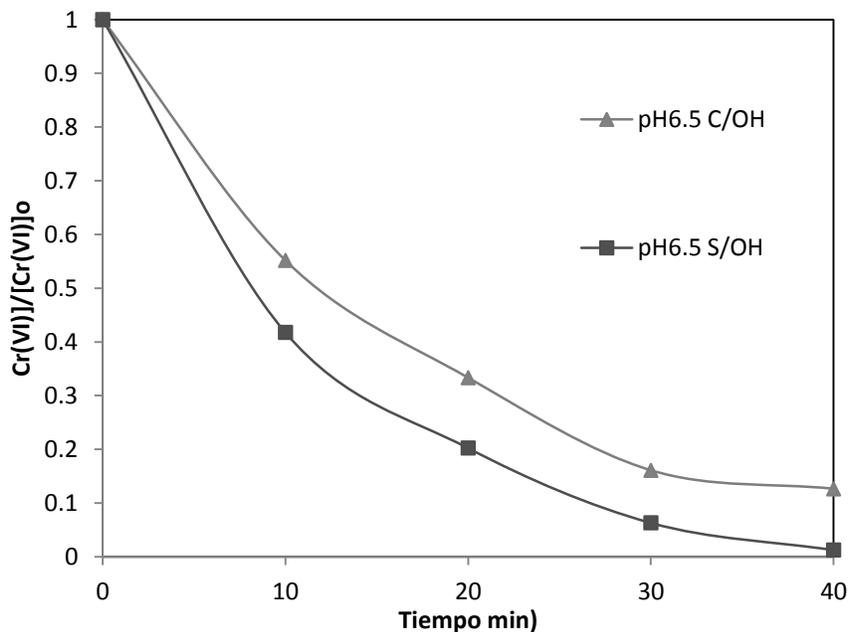


Figura A7.16. Efecto que tiene el metanol en la remoción de Cr(VI) en un proceso fotocatalítico a pH = 6.5.

7.5. EFECTO DE LA MASA DEL CATALIZADOR

Con base en la carga máxima de adsorción (16.04 mgg^{-1}) del sólido MgZnAl-5, se realizaron pruebas de adsorción y fotocatalisis a concentraciones de sólido de 0.5 gL^{-1} y 0.7 gL^{-1} . Con estas concentraciones se tiene una relación inicial Cr(VI)/masa sólido de 20 mgg^{-1} y de 14.3 mgg^{-1} , respectivamente. Con lo cual se tienen resultados con una concentración indicada para remover por adsorción menos del 100% de la concentración inicial de Cr(VI) y otra que está ligeramente en exceso, se esperaría removiera prácticamente el 100% por adsorción. También se reportan los resultados obtenidos con 2 gL^{-1} . El estudio se realizó con MgZnAl-5 debido a que éste es el que presenta mayor adsorción del contaminante Cr(VI). Los datos graficados en la figura A8.17 corresponden a velocidades iniciales de adsorción y presuntamente de reducción por fotocatalisis de Cr (VI).

De los resultados anteriores se observa que en el rango estudiado de masa de catalizador no se encuentra un óptimo para realizar fotocatalisis y/o adsorción en el sentido de alcanzar un máximo de velocidad de reducción y/o adsorción. Sin embargo, se sugiere emplear una concentración de catalizador de 0.7 gL^{-1} para garantizar una diferencia significativa en velocidades de reacción iniciales y concentración en equilibrio entre fotocatalisis y adsorción.

Cabe aclarar que las velocidades iniciales se calcularon a partir de los perfiles de concentración (Figuras A9.18, A10.19 y A11.20). Para tal efecto se determinó el polinomio que mejor representaba a los datos obtenidos y se derivó el polinomio, evaluándolo en tiempo cero, $t=0$. Estos datos se resumen en la Tabla 16.

Tabla 17. Polinomios correspondientes a las velocidades iniciales de reacción evaluados en el t=0

	Adsorción	Fotocatálisis
W cat (g.L⁻¹)	0.5	0.5
Polinomial	$y = -2E-13x^6 + 7E-11x^5 - 1E-08x^4 + 7E-07x^3 - 2E-05x^2 - 0.0001x + 0.0556$	$y = 4E-13x^6 - 1E-10x^5 + 2E-08x^4 - 9E-07x^3 + 3E-05x^2 - 0.0008x + 0.0529$
R²	0.988	0.9909
W cat (g.L⁻¹)	0.7	0.7
Polinomial	$y = 2E-13x^6 - 3E-11x^5 - 4E-10x^4 + 2E-07x^3 - 7E-06x^2 - 0.0002x + 0.0557$	$y = 1E-12x^6 - 4E-10x^5 + 5E-08x^4 - 3E-06x^3 + 9E-05x^2 - 0.0014x + 0.0524$
R²	0.99	0.9943
W cat (g.L⁻¹)	2	2
Polinomial	$y = 2E-12x^6 - 6E-10x^5 + 7E-08x^4 - 5E-06x^3 + 0.0002x^2 - 0.0042x + 0.0488$	$y = 1E-11x^6 - 4E-09x^5 + 4E-07x^4 - 2E-05x^3 + 0.0005x^2 - 0.0067x + 0.0512$
R²	0.9931	0.9947

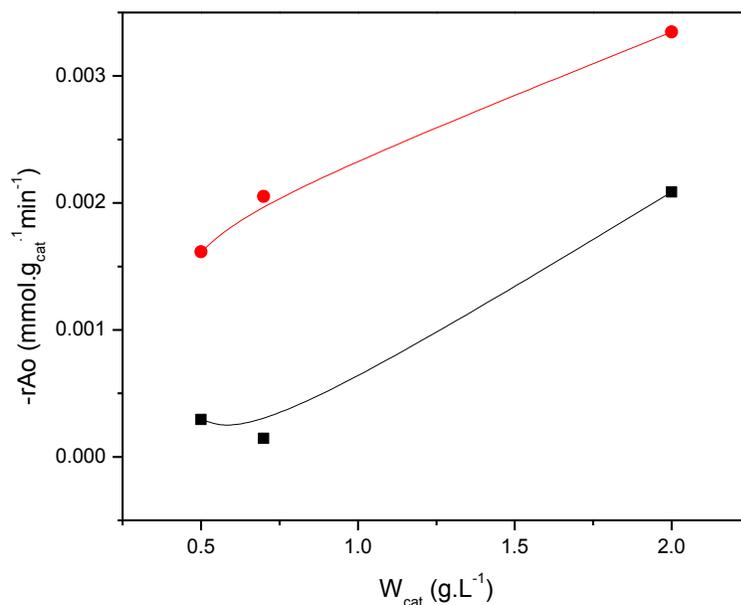


Figura A8.17. Velocidades iniciales de adsorción y fotocatalisis en relación a la concentración de catalizador. La línea roja es fotocatalisis y la línea negra es adsorción

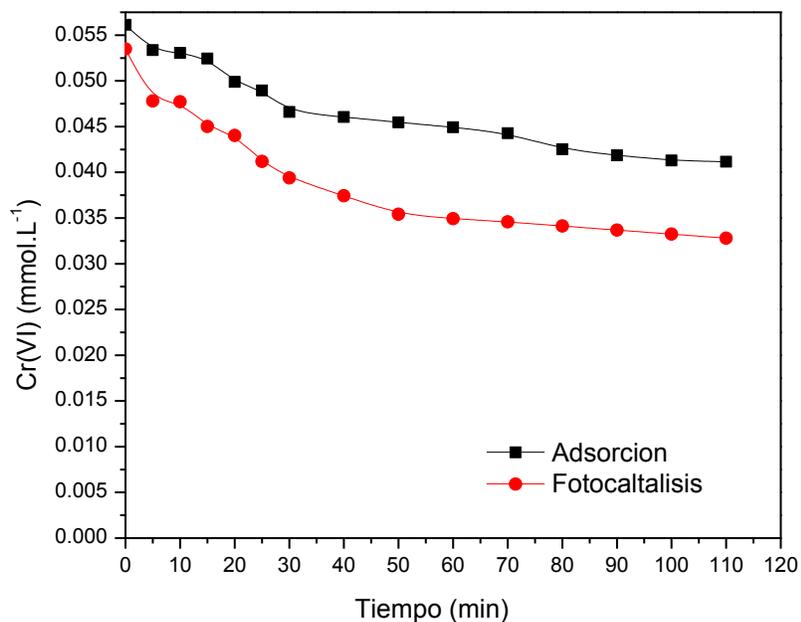


Figura A9.18. Evolución de la concentración de Cr(VI) con el tiempo en los procesos de adsorción y fotocatalisis en el compuesto MgZnAl-5, $W_{cat} = 0.5g.L^{-1}$.

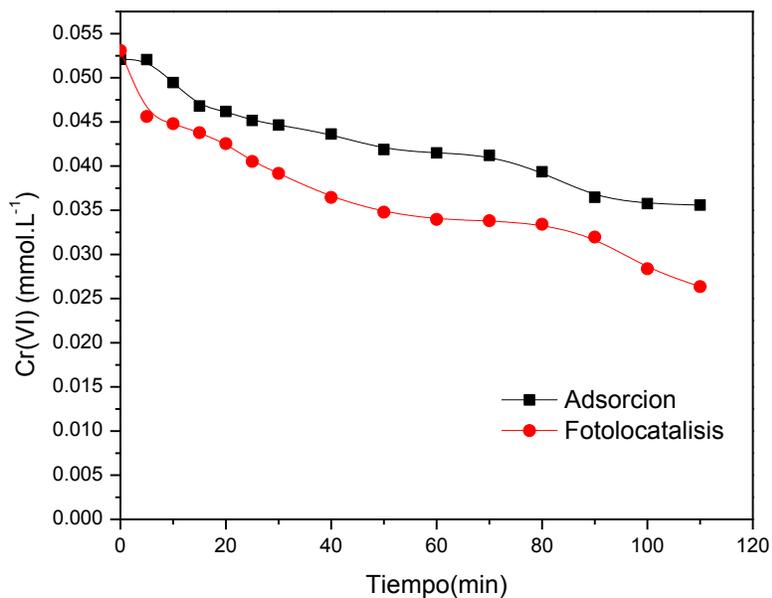


Figura A10.19. Evolución de la concentración de Cr(VI) con el tiempo en los procesos de adsorción y fotocatalisis en el compuesto MgZnAl-5, durante el tiempo, $W_{cat} = 0.7g.L^{-1}$.

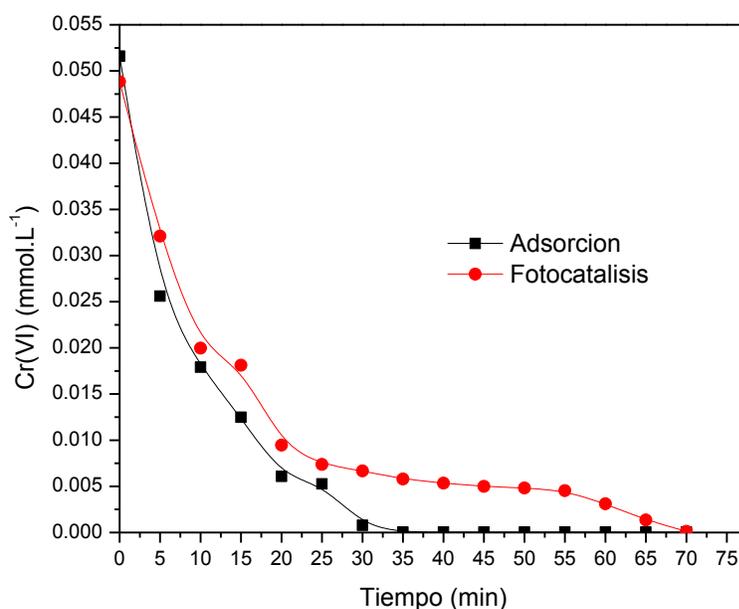


Figura A11.20. Evolución de la concentración de Cr(VI) con el tiempo en los procesos de adsorción y fotocatalisis en el compuesto MgZnAl-5, durante el tiempo, $W_{cat} = 2 \text{ g.L}^{-1}$.

7.6. Microscopía Electrónica de Barrido.

La caracterización por *Microscopía electrónica de barrido (MEB)*, permite observar el área superficial del catalizador, la cual tiene mejores efectos al calcinarse, figura A12.21, en el análisis elemental reportado, el cromo aparece en la superficie del material calcinado y en el no calcinado, no se logró observar nada, siendo una explicación para la importancia de la calcinación previa en el material, siendo un previo tratamiento antes de cualquier proceso adsorción y/o fotocatalisis.

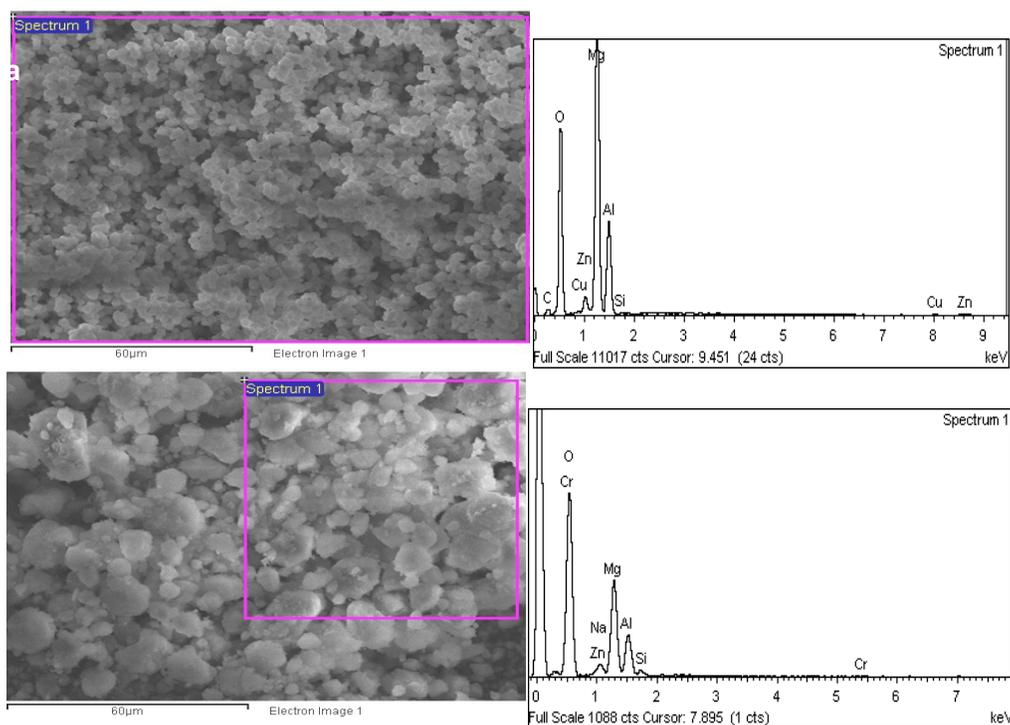


Figura A12.21. Caracterización Microscópica Electrónica de Barrido (SEM), comparación del material al (a) sin calcinación y (b).calcinado

7.7. Difracción de Rayos X

Los patrones de Difracción de Rayos X, en el Cr(VI) adsorbido, figura A13.22, indican que el ion cromato fue intercalado progresivamente. El anion adsorbido tiene un buen orden de las estructuras laminares y poco grado de cristalinidad del material. La estructura laminar se conserva a pesar de la intercalación a pH de 6.5, en comparación a pH de 3 en el cual se rompe completamente, es decir se deforma la estructura cristalina, gracias a la adición del ácido sulfúrico, siendo que los aniones SO_4^{2-} son los intercalados en la zona interlaminar. La importancia de manejar pH neutros-alcánicos, es que se puede trabajar con el material, atribuyéndole su capacidad adsorbadora y catalítica.

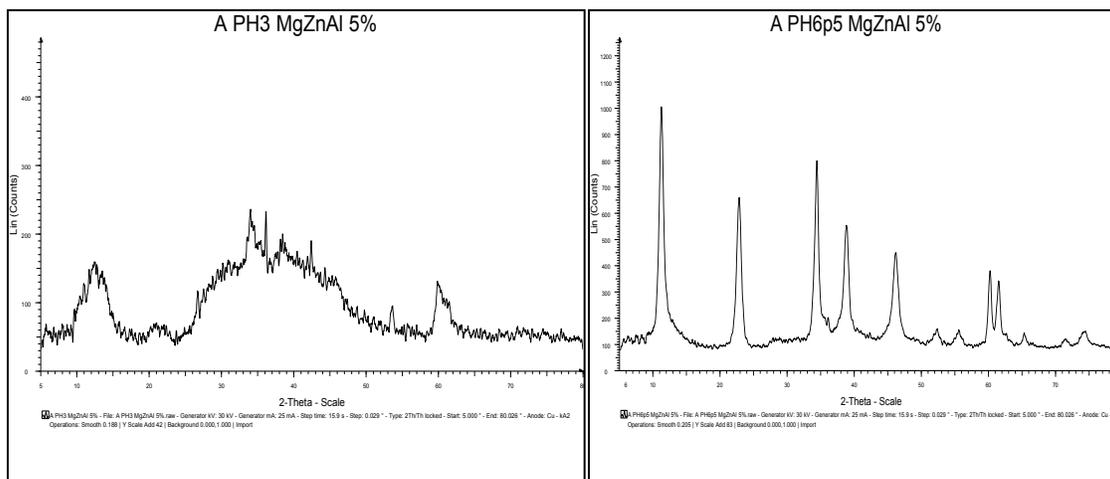


Figura A13.22 . Patron de XRD para el LDH MgZnAl-5, obtenida por la adsorción de Cr(VI) inicial a un concentración de 10 mgL^{-1} a pH de 3 y 6.5.

7.8. Voltamperograma

Las pruebas voltamperométricas se realizaron en un potenciostato con tres electrodos, el de trabajo que es de grafito, el de referencia de Ag/AgCl y el contraelectrodo de platino; en un medio ácido $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ con un estudio de voltamperometría cíclica y stripping. Dichas pruebas se hicieron por triplicado, tomando como referencia una solución 0.01M de tricloruro de cromo (III) y la solución problema después del tratamiento fotocatalítico, figura A14.23.

El circuito eléctrico iniciado por el electrodo de trabajo y contrareestado por el contraelectrodo, permite conocer la señal voltamperométrica del Cr(III) entre $0.9\text{-}1.2\text{V}$, lo que comprueba que la solución problema tiene Cr(III) en solución.

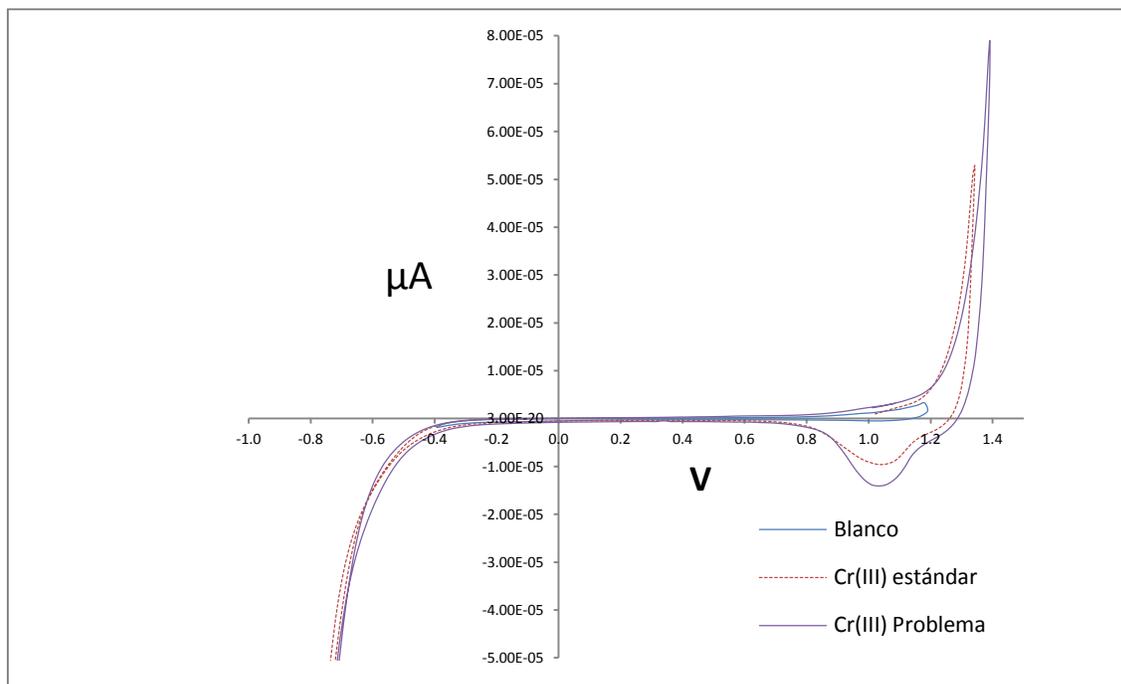


Figura A14.23 Voltamperometría cíclica (scan rate = 50 mV s^{-1}) electrodo responsable de Pt

$0.012 \mu\text{M Cr(III)}$ en $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Los anteriores resultados permitieron discutir que la eliminación del cromo en un proceso de adsorción y fotocatalisis, lleva un manejo de variables antes mencionadas, como el pH, la concentración de catalizador, adición de gente reductor y el análisis térmico, siempre buscando un aporte sustentable y eficiente. Por ejemplo el pH fue una variable que se estudió a detalle ya que en trabajos anteriores se ha hecho el mismo proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) en medio ácidos y/o agregando agente reductores; en el presente se llegó a que la alcalinidad del material y la distribución de iones OH^- , ayudaron a incrementar el pH, siendo un proceso ambientalmente responsable en la descarga de los efluentes y no variando el pH para lograr las mismas eficiencias.

El derivado compuesto tipo hidrotalcita debe ser previamente calcinado a temperatura de 500°C , para formar una superficie basta de óxidos mixtos y así permitan el anclaje de la molécula cromato. La disociación del agua y la semiconducción del Zn, siendo el Band Gap mayor o menor, indican que tan rápida será la reacción, por lo que el porcentaje en peso del zinc indicará la importancia del metal semiconductor dentro de la estructura para el transporte de electrones. y dando lugar al seguimiento en el mecanismo de reacción, hasta llegar a la molécula de hidróxido de cromo trivalente, la cual ya no es tóxica y se precipita.

Las diferentes caracterizaciones que se realizaron como el UV-VIS, ayudaron al seguimiento de la reacción con el método colorimétrico y calcular la concentración de Cr(VI) en solución, así como en los difractogramas se puede observar que en el proceso fotocatalítico es mejor la reconstrucción del material, atribuyéndolo al efecto memoria y que las moléculas del anión cromato no están meramente adsorbidas, sino ya se desorbieron en un estado de valencia menor, Cr(III).

Finalmente al conocer que el cromo hexavalente es muy soluble en el agua y es perjudicial para la salud en dicho estado de valencia; la fotocatalisis permitió innovar dichos procesos de remoción como la precipitación, intercambio aniónico, osmosis inversa, electroquímica, etc, por medio de las propiedades catalíticas y adsorbentes del material en estudio, hay una eliminación de un 99% de dicho contaminante. Las propiedades texturales y semiconductoras de los derivado compuesto tipo hidrotalcita es lo que eficientó el proceso de remoción de Cr(VI).

8. CONCLUSIONES

Las propiedades texturales del derivado compuesto tipo hidrotalcita empleado para adsorción o fotoreducción, debe ser previamente calcinado, para buscar una superficie basta de óxidos mixtos y lleven a cabo la reacción correspondiente.

La adsorción el ion cromato (CrO_4^{2-}) tiene gran afinidad en la estructura interlaminar del material calcinado. La máxima capacidad de adsorción se dio en el compuesto de menor porcentaje de Zinc (~5%wt), atribuyendo el efecto a sus propiedades texturales (diámetro de poro, volumen de poro y área superficial).

El proceso fotocatalítico ayuda a la reducción del Cr(VI), siendo dos veces más rápido que la adsorción. El contenido de Zn es determinante para que se presente actividad fotocatalítica. La máxima actividad fotocatalítica se obtuvo con el material de mayor porcentaje de zinc (~30%wt), siendo éste el semiconductor responsable para llevar a cabo la fotoreducción.

El pH, una variable muy importante de medición durante en ambos fenómenos, adsorción y fotocatalisis, no requiere ser ajustado, lo que contribuye a ser un proceso ambientalmente responsable.

La versatilidad de este material es sobresaliente ya que tiene la capacidad dual de adsorber y fotoreducir o fotodegradar contaminantes aniónicos al ser irradiado.

9. ANEXOS

International Year of
CHEMISTRY
2011

UNIVERSIDAD
DE QUINTANA ROO
CIENCIAS EXACTAS

AMIDIQ

ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACIÓN Y DOCENCIA EN INGENIERÍA QUÍMICA, A.C.

"La Ingeniería Química en el Año Internacional de la Química"

otorga el presente

Reconocimiento
a

**Claudia Alanis Rámirez, Carlos Barrera Díaz, Reyna Natividad,
Gabriela Roa Morales, Rubí Romero, Jaime Sánchez Valente**

por la presentación del trabajo

CHROMIUM (VI) PHOTOCATALYTIC REDUCTION WITH HYDROTALCITE-LIKE COMPOUNDS

XXXIII Encuentro Nacional y 1er. Congreso Internacional de la AMIDIQ
que se llevó a cabo del 3 al 6 de mayo de 2011 en la Riviera Maya, Quintana Roo, México

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya
Presidente Nacional de la AMIDIQ

Dr. Rubén González Nuñez
Presidente del Comité Técnico

Dr. Ciró Humberto Ortiz Estrada
Presidente del Comité Organizador



La Academia Nacional de Ciencias Ambientales A.C.
y la Universidad Autónoma de Querétaro
a través del Centro de Estudios Académicos sobre
Contaminación Ambiental

Otorga la presente

CONSTANCIA

A: Alanis R. C. I., Barrera Díaz C, Natividad Rangel R

Roa G, Romero Romero R, Sánchez Valente J.S

Por su participación como expositor del trabajo

FOTOCATÁLISIS CON DERIVADOS TIPO HIDROTALCITA, ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN DEL Cr(VI) EN SOLUCIONES DILUIDAS CON ALCOHOL

En la modalidad de presentación oral
**X CONGRESO INTERNACIONAL Y
XVI CONGRESO NACIONAL DE
CIENCIAS AMBIENTALES**

Santiago de Querétaro, 17 al 19 de agosto de 2011


Biol. Alberto Pereira Corona
Presidente de la ANCA


M. en A. Raúl Iruaralde Olvera
Rector de la UNQ


M. en C. Gustavo Pedraza Aboytas
Secretario de la ANCA





Canadian Society for Chemical Engineering



61st CSChE 2011 Conference - 61e Congrès SCGCh 2011
London, ON
October 23-26, 2011 - 23 au 26 octobre 2011
Conference Confirmation & Receipt

CLAUDIA ALANIS

Your delegate registration details for this conference are:

Les détails de votre inscription comme délégué pour ce congrès sont comme suit:

Name/nom: CLAUDIA ALANIS

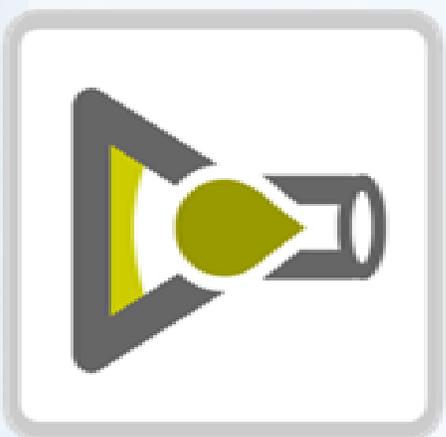
Affiliation: UNIV. AUT. DEL E. DE MEX.

Delegate Number/numéro de délégué: IN498

Registration Category/catégorie d'inscription: GRN

Registration Days/date d'inscription: ALL





INMOCCPRE

2012 JUNE 10-15

IXTAPA-ZIHUATANEJO, GUERRERO, MEX.

92-Alanis-P

“Photocatalysis of Cr(VI) Reduction: Evaluation of a MgAlZn Hydrotalcite Like Compound”

Alanis Ramírez C., Barrera Díaz C., Natividad R., Romero R., Roa G., Sánchez Valente J.



**El Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
UAEM-UNAM**

otorga la presente

CONSTANCIA

A

**Claudia Ivett Alanis Ramírez, Carlos Eduardo Barrera Díaz, Reyna Natividad Rangel,
Gabriela Roa Morales, Rubí Romero Romero, J. Sánchez Valente**

por la presentación del trabajo

***Adsorción y reducción del Cr(VI) en soluciones diluidas con alcohol mediante
fotocatálisis con un derivado de un compuesto tipo hidrotalcita.***

en modalidad de cartel

dentro del marco del **2º Simposio Interno** de este Centro.

Toluca, Estado de México a 5 de Septiembre de 2011


Dr. Victor Sánchez Mendieta
Director de la Facultad de Química
UAEM


Dra. Mónica M. Maya Cabrera
Coordinadora
CCIQS


Dr. Gabriel E. Cuevas González Bravo
Director del Instituto de Química
UNAM

10. BIBLIOGRAFÍA

- ABELLÓ, S. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2006. Steam activation of Mg–Al hydrotalcite. Influence on the properties of the derived mixed oxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 102-108.
- ACOSTA I., R. X., GUTIÉRREZ C. Y MOCTEZUMA M.G. 2004. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions onto fungal biomass. *Bioorganic. Chem. Appl.*
- ALBERTAZZI, S., BASILE, F. & VACCARI, A. 2004. Catalytic properties of hydrotalcite-type anionic clays. *In: FERNANDO WYPYCH AND KESTUR GUNDAPPA, S. (ed.) Interface Science and Technology*. Elsevier.
- BERBER, V. 2007. *Reducción fotocatalítica del Cr(VI) mediante películas gruesas de TiO₂*. Ingeniero Químico Industrial, Instituto Politécnico Nacional.
- BRAVO, A., GARCIA, J., DOMÈNECH, X. & PERAL, J. 1994. Some observations about the photocatalytic oxidation of cyanate to nitrate over TiO₂. *Electrochimica Acta*, 39, 2461-2463.
- CAVANI, F., TRIFIRÒ, F. & VACCARI, A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173-301.
- CERVANTES, C., CAMPOS-GARCÍA, J., DEVARIS, S., GUTIÉRREZ-CORONA, F., LOZA-TAVERA, H., TORRES-GUZMÁN, J. C. & MORENO-SÁNCHEZ, R. 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335-347.
- CHAKRABARTI, S., CHAUDHURI, B., BHATTACHARJEE, S., RAY, A. K. & DUTTA, B. K. 2009. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 153, 86-93.
- CHARERTANYARAK, L. 1999. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, 39, 135-138.
- CHRISTIAN, R. R., BRINSON, M. M., DAME, J. K., JOHNSON, G., PETERSON, C. H. & BAIRD, D. 2009. Ecological network analyses and their use for establishing reference domain in functional assessment of an estuary. *Ecological Modelling*, 220, 3113-3122.
- COSTA, C. R., BOTTA, C. M. R., ESPINDOLA, E. L. G. & OLIVI, P. 2008. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 616-627.
- DOMÈNECH, J. & MUÑOZ, J. 1987. Photocatalytical reduction of Cr(VI) over ZnO powder. *Electrochimica Acta*, 32, 1383-1386.
- DUDEK, B., KUŚTROWSKI, P., BIAŁAS, A., NATKAŃSKI, P., PIWOWARSKA, Z., CHMIELARZ, L., KOZAK, M. & MICHALIK, M. 2012. Influence of textural and structural properties of MgAl and MgZnAl containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity. *Materials Chemistry and Physics*, 132, 929-936.
- E LOSI, C. A. A. W. T. F. 1994. Environmental biochemistry of chromium. *Environ Contam Toxicol*

- ERCAL N., G.-O. H., AYKIN-BURNS N. 2001. **Toxic metals and oxidative stress Part I: Mechanisms involved in metal induced oxidative damage.** *Curr Top Med Chem* 1.
- FIGUERAS, F., LOPEZ, J., SANCHEZ-VALENTE, J., VU, T. T. H., CLACENS, J. M. & PALOMEQUE, J. 2002. Isophorone Isomerization as Model Reaction for the Characterization of Solid Bases: Application to the Determination of the Number of Sites. *Journal of Catalysis*, 211, 144-149.
- FILIPOVÍČ-KOVACEVIC Z, S. L. Y. B. F. 2000. **Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of *Aspergillus niger* 405 from aqueous solutions.** *Food Technol. Biotechnol.* .
- GALÁN, B., CASTAÑEDA, D. & ORTIZ, I. 2008. Integration of ion exchange and non-dispersive solvent extraction processes for the separation and concentration of Cr(VI) from ground waters. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 795-804.
- GHERBI, R., NASRALLAH, N., AMRANE, A., MAACHI, R. & TRARI, M. 2011. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system CuAl₂O₄/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1124-1130.
- GOH, K.-H., LIM, T.-T. & DONG, Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42, 1343-1368.
- GOSWAMEE, R. L., SENGUPTA, P., BHATTACHARYYA, K. G. & DUTTA, D. K. 1998. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 13, 21-34.
- GUIDA, A., LHOUTY, M. H., TICHIT, D., FIGUERAS, F. & GENESTE, P. 1997. Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetylacetone and synthesis of chalcone. *Applied Catalysis A: General*, 164, 251-264.
- GUO, X., ZHANG, F., PENG, Q., XU, S., LEI, X., EVANS, D. G. & DUAN, X. 2011. Layered double hydroxide/eggshell membrane: An inorganic biocomposite membrane as an efficient adsorbent for Cr(VI) removal. *Chemical Engineering Journal*, 166, 81-87.
- GUZMÁN-CASTILLO, M. L., LÓPEZ-SALINAS, E., FRIPIAT, J. J., SÁNCHEZ-VALENTE, J., HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F., RODRIGUEZ-HERNÁNDEZ, A. & NAVARRETE-BOLAÑOS, J. 2003. Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment. *Journal of Catalysis*, 220, 317-325.
- HERRMANN, J.-M., DISDIER, J. & PICHAT, P. 1984. Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination. *Chemical Physics Letters*, 108, 618-622.
- HERRMANN, J.-M., DISDIER, J., PICHAT, P., MALATO, S. & BLANCO, J. 1998. TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, 15-23.
- HERRMANN, J. M. 2006. **Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis, en Environmental Catalysis.** Imperial College Press, XI.

- HUANG, Y.-C. 1993. Separation of heavy metals from industrial waste streams by membrane separation technology. In: KOSEOGLU, S. S. (ed.). *Waste Management*.
- ISRAELI, Y., TAVIOT.GUEHO, C., BESSE, J.-P., MOREL-DESROSIERS, N. 2000. Thermodynamics of anion exchange on a chloride-intercalated zinc-aluminum layered double hydroxide: a microcalorimetric study.: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*.
- JIA, X., LI, D., EVANS, D. G. & LIN, Y. 2010. Optimization of the wash process and wash water recycling in the preparation of MgZnAl-CO₃ layered double hydroxides. *Particuology*, 8, 231-233.
- KIRK-OTHMER. 2002. *Enciclopedia of Chemical Technology*. [Online]. **Wiley-Interscience**.
- KU, Y. & JUNG, I.-L. 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35, 135-142.
- KUMBHAR, P. S., SANCHEZ-VALENTE, J. & FIGUERAS, F. 1998. Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of the iron(III) oxide-MgO catalyst prepared from a Mg-Fe hydrotalcite precursor. *Tetrahedron Letters*, 39, 2573-2574.
- KURNIAWAN, T. A. 2006. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. In: LO, W.-H. (ed.). *Journal of Hazardous Materials*.
- LAZARIDIS, N. K. & ASOUHIDOU, D. D. 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Water Research*, 37, 2875-2882.
- LI, Y., GAO, B., WU, T., SUN, D., LI, X., WANG, B. & LU, F. 2009. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water Research*, 43, 3067-3075.
- LIU, X., PAN, L., ZHAO, Q., LV, T., ZHU, G., CHEN, T., LU, T., SUN, Z. & SUN, C. 2012. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*, 183, 238-243.
- LÓPEZ-SALINAS, E., TORRES-GARCÍA, E. & GARCÍA-SÁNCHEZ, M. 1997. THERMAL BEHAVIOR OF HYDROTALCITE-LIKE [Mg_{1-x}Ga_x(OH)₂](CO₃)_{x/2}·mH₂O AS A FUNCTION OF GALLIUM CONTENT. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58, 919-925.
- M., C. 2004. Remoción de Cromo (VI) y Difenilcarbazona presentes en Solución Acuosa, provenientes de la Cuantificación de Cromo Hexavalente, por Métodos Electroquímicos y Sorción. Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México, México
- MANTILLA, A., TZOMPANTZI, F., FERNÁNDEZ, J. L., GÓNGORA, J. A. I. D. & GÓMEZ, R. 2010. Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using

- Zn/Al-Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials. *Catalysis Today*, 150, 353-357.
- MARTINEZ-GALLEGOS, S., PFEIFFER, H., LIMA, E., ESPINOSA, M., BOSCH, P. & BULBULIAN, S. 2006. Cr(VI) immobilization in mixed (Mg-Al) oxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 94, 234-242.
- MARTÍN DEL CAMPO, E., VALENTE, J. S., PAVÓN, T., ROMERO, R., MANTILLA, Á. & NATIVIDAD, R. 2011. 4-Chlorophenol Oxidation Photocatalyzed by a Calcined Mg-Al-Zn Layered Double Hydroxide in a Co-current Downflow Bubble Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 11544-11552.
- MARTÍNEZ-GALLEGOS, S. & MARTÍNEZ, V. 2004. Chromium (VI) separation from Tannery Wastes Utilizing Hydrotalcites. *Separation Science And Technology*, 39, 667-687.
- MARTÍNEZ-GALLEGOS S., M. V. A. B. S. 2004. Chromium(VI) separation from tannery wastes utilizing hydrotalcites. *Separation Science and Technology*, 39, 667-681.
- MAVROV, V., ERWE, T., BLÖCHER, C. & CHMIEL, H. 2003. Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater. *Desalination*, 157, 97-104.
- MEICHTRY, J. M., BRUSA, M., MAILHOT, G., GRELA, M. A. & LITTER, M. I. 2007. Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO₂ particles: Relevance of Cr(V)-citrate complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 101-107.
- MIYATA, S. 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds.: Clays and Clay Minerals.
- MOHAPATRA, P., SAMANTARAY, S. K. & PARIDA, K. 2005. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170, 189-194.
- NAKANO, K., OBUCHI, E. & NANRI, M. 2004. Thermo-Photocatalytic Decomposition of Acetaldehyde Over Pt-TiO₂/SiO₂. *Chemical Engineering Research and Design*, 82, 297-301.
- PATZKÓ, Á., KUN, R., HORNOK, V., DÉKÁNY, I., ENGELHARDT, T. & SCHALL, N. 2005. ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265, 64-72.
- POLLUTANTS, N. R. C. U. C. O. B. E. O. A. 2008. *Chromium*, National Academy of Sciences, 1974.
- PRASANNA, S. V., RAO, R. A. P. & KAMATH, P. V. 2006. Layered double hydroxides as potential chromate scavengers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 292-299.
- RAMOS-RAMÍREZ, E., ORTEGA, N. L. G., SOTO, C. A. C. & GUTIÉRREZ, M. T. O. 2009. Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrotalcite-like compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1527-1531.

- RODRÍGUEZ, S. M., RICHTER, C., GÁLVEZ, J. B. & VINCENT, M. 1996. Photocatalytic degradation of industrial residual waters. *Solar Energy*, 56, 401-410.
- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. & SING, K. 1999. Chapter 8 - Assessment of Microporosity. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. London: Academic Press.
- SECRETARÍA DE ECONOMÍA. 2002. *Normas Oficiales Mexicanas* [Online].
- SEFTEL, E. M., POPOVICI, E., MERTENS, M., WITTE, K. D., TENDELOO, G. V., COOL, P. & VANSANT, E. F. 2008. Zn-Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113, 296-304.
- SONIA, A. I. C. 2005. *Síntesi i Caracterització de Materials Bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interès industrial*. DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II, UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER II.
- TANAKA, N. 1976. Solvent effects on mechanisms and characteristics of electrode reactions. *Electrochimica Acta*, 21, 701-710.
- VACCARI, A. 2002. Layered double hydroxides: present and future: V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, IX+439 pp., ISBN 1-59033-060-9. *Applied Clay Science*, 22, 75-76.
- VALENTE, J. S., FIGUERAS, F., GRAVELLE, M., KUMBHAR, P., LOPEZ, J. & BESSE, J. P. 2000. Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions. *Journal of Catalysis*, 189, 370-381.
- VALENTE, J. S., PFEIFFER, H., LIMA, E., PRINCE, J. & FLORES, J. 2011a. Cyanoethylation of alcohols by activated Mg-Al layered double hydroxides: Influence of rehydration conditions and Mg/Al molar ratio on Brønsted basicity. *Journal of Catalysis*, 279, 196-204.
- VALENTE, J. S., RODRIGUEZ-GATTORNO, G., VALLE-ORTA, M. & TORRES-GARCIA, E. Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics*.
- VALENTE, J. S., TZOMPANTZI, F. & PRINCE, J. 2011b. Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 276-285.
- VALENTE, J. S., TZOMPANTZI, F., PRINCE, J., CORTEZ, J. G. H. & GOMEZ, R. 2009. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 330-338.
- YOON, J. 2009. Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes. In: AMY, G. (ed.). *Chemosphere*.
- ZHANG, J., ZHANG, F., REN, L., EVANS, D. G. & DUAN, X. 2004. Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions. *Materials Chemistry and Physics*, 85, 207-214.

- ZHAO, Y., WEI, M., LU, J., WANG, Z. L. & DUAN, X. 2009. Biotemplated Hierarchical Nanostructure of Layered Double Hydroxides with Improved Photocatalysis Performance. *ACS Nano*, 3, 4009-4016.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E. & NUGTEREN, H. W. 2005. Purification of chromium(VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO₃-hydrotalcite. *Water Research*, 39, 2535-2542.