



# **Aprovechamiento de aguas residuales provenientes de la industria del cromado para aplicación fotocatalítica mediante recubrimientos de $\text{TiO}_2$ obtenidos por plasma electrolítico**

**Nini Valentina Naranjo Castaño**

Ingeniera Química

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Maestría en Ciencias - Física

Departamento de Física y Química

Manizales, Colombia

2021

# **Aprovechamiento de aguas residuales provenientes de la industria del cromado para aplicación fotocatalítica mediante recubrimientos de TiO<sub>2</sub> obtenidos por plasma electrolítico**

**Nini Valentina Naranjo Castaño**

Ingeniera Química

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magíster en Ciencias - Física**

Directora:

**Dr<sup>a</sup>.Ing Elisabeth Restrepo Parra**

Codirector:

**Dr. Juan Carlos Riaño Rojas**

Grupo de Investigación:

**Laboratorio de Física del Plasma**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Maestría en Ciencias – Física

Manizales, Colombia

2021

***Dedicatoria***

*Ana Graciela Amante mi abuela, fue su nobleza y amor mi más grande regalo, María Aleyda Castaño mi madre, quien siempre ha sido mi mayor admiradora, ha sido su esfuerzo y entereza un ejemplo para mí, y Alejandro Osorio mi hijo, su existencia es el detonante de mi felicidad.*

## **Agradecimientos**

Esta tesis fue desarrollada en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, específicamente en el Laboratorio de Física del Plasma, con la ayuda de los docentes Dr<sup>a</sup>.Ing Elisabeth Restrepo Parra y Dr. Juan Carlos Riaño Rojas, no hay más noble perseverancia que enseñar, y a ustedes que son mis maestros más queridos los he visto siempre nobles en esa tarea, en esa entrega desinteresada por verme crecer cada día. Me han ayudado a hacerme fuerte, me han acompañado en los días difíciles, a forjarme con disciplina, con rigor y han dejado una increíble caja de herramientas para mi vida y mis sueños de investigadora, definitivamente hacen parte de mi autorrealización.

A los Ingenieros Físicos Favio Nicolás Rosero, Natalia Alzate, Daniel Pineda, Juan Pablo Velásquez, Sebastián Mendoza, Santiago Ospina y Juan Camilo Toro, quienes pusieron siempre su conocimiento y tiempo a disposición de este trabajo experimental. A la Ingeniera Electrónica Manuela Viviana Chacón Chamorro por la valiosa colaboración en el desarrollo del código de programación de esta tesis.

Finalmente, a mi familia, abuelos, mamá e hijo, hermanos, sobrinos, tíos y primos, difícil tarea hablar de quien más se quiere, pero hoy quiero que quede escrito por siempre, lo importantes que son para mí, para todos mis proyectos, para todas mis ideas y mi corazón. mis palabras siempre se quedarán cortas para agradecer el amor, apoyo y confianza que me han brindado en cada capítulo de la vida, son ustedes quienes han creído en mi y me han impulsado a cumplir mis sueños, sería imposible hacer lo que hago sin ustedes, soy afortunada de tenerlos a mi lado.

## Resumen

El presente documento, presenta el aprovechamiento de aguas residuales provenientes de la industria del cromado para aplicación fotocatalítica mediante recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por plasma electrolítico; para los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos mediante oxidación electrolítica por plasma (PEO) se utilizaron ciclos de trabajo del 5%, 20% y 35%, con esto no se busca la eliminación de metales pesados que componen las aguas residuales, sino que se plantea la utilización de estos, de manera particular el cromo, para aplicaciones importantes en el campo de la investigación científica, y así encontrar un proceso adecuado que ayude al manejo de aguas residuales que son difíciles de tratar y generan una grave contaminación en cuerpos hídricos. Sometiendo a fotocátalisis heterogénea los recubrimientos obtenidos por PEO con el fin de limpiar aguas sintéticas cromadas, se evidencia según los resultados de absorbancia que todos los recubrimientos son efectivos en la limpieza de las aguas mediante esta técnica, y que las láminas de ciclo de trabajo de 20% y 35%, muestran valores cercanos en los resultados de absorbancia, por lo que el proceso para las láminas de 20 % requiere menor potencia en la síntesis, es útil afirmar que es más viable el uso de estas para futuras aplicaciones.

**Palabras clave:** Aguas residuales, Cromo,  $\text{TiO}_2$ , Fotocatálisis, Plasma electrolítico, Contaminación.

# Use of wastewater from the chrome plating industry for photocatalytic application using TiO<sub>2</sub> coatings obtained by electrolytic plasma

## Abstract

This document presents the use of wastewater from the chrome plating industry for photocatalytic application through TiO<sub>2</sub> coatings obtained by electrolytic plasma; for the TiO<sub>2</sub> coatings obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) work cycles of 5%, 20% and 35% were used, with this the elimination of heavy metals that make up the wastewater is not sought, but rather the use of these, particularly chromium, for important applications in the field of scientific research, and thus find a suitable process that helps manage wastewater that is difficult to treat and generates serious pollution in water bodies. Subjecting the coatings obtained by PEO to heterogeneous photocatalysis in order to clean chrome synthetic waters, it is evidenced according to the absorbance results that all the coatings are effective in cleaning the waters by means of this technique, and that the work cycle sheets of 20% and 35%, show close values in the absorbance results, so the process for the 20% sheets requires less power in the synthesis, it is useful to state that the use of these for future applications is more viable.

**Keywords:** Wastewater, Chromium, TiO<sub>2</sub>, Photocatalysis, Electrolytic plasma, Pollution.

# Contenido

	Pág.
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
Objetivo General.....	1
Objetivos Específicos.....	1
<b>1.Preliminares .....</b>	<b>2</b>
1.1 Introducción .....	2
1.2 Antecedentes generales .....	4
1.3 Descripción del problema .....	7
1.4 Pregunta de investigación .....	8
1.5 Justificación .....	8
<b>2. Marco Teórico .....</b>	<b>10</b>
2.1 Aguas Residuales .....	10
2.2 Fotocatálisis Heterogénea .....	11
2.3 Oxidación Electrolítica por plasma .....	13
2.4 Análisis o procesamiento de imágenes .....	14
<b>3. Técnicas de Caracterización .....</b>	<b>16</b>
3.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	16
3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	17
3.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	17
3.4 Espectroscopia de UV Visible (UV-Vis) .....	17
<b>4. Procedimiento Experimental .....</b>	<b>19</b>
4.1 Síntesis de compuestos de TiO <sub>2</sub> mediante oxidación electrocatalítica por plasma.	19
4.1.1 Preparación de las láminas de Ti para PEO.....	19
4.1.2 Disolución electrolítica .....	19
4.1.3 Proceso síntesis de muestras de TiO <sub>2</sub> .....	20
4.2 Evaluación de recubrimientos Fotocatálisis .....	22
4.3 Análisis de las imágenes .....	24
<b>5. Resultados.....</b>	<b>25</b>
5.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	25
5.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	26
5.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	30
5.4 Espectroscopia de UV Visible (UV-Vis) .....	31

5.4.1 Experimento 1 .....	31
5.4.2 Experimento 2 .....	32
5.5 Análisis de las imágenes .....	33
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>37</b>
<b>7. Perspectivas.....</b>	<b>38</b>
<b>8. Productos Asociados.....</b>	<b>38</b>
<b>9. Bibliografía .....</b>	<b>39</b>

# Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Equipo de Uv-Vis .....	18
Figura 2. Preparación de muestras para Fotocatálisis .....	19
Figura 3. Limpieza de muestras en baño de ultrasonido .....	19
Figura 4. Montaje PEO .....	21
Figura 5. Etapa final del proceso de PEO .....	22
Figura 6. Etapa inicial del proceso de PEO .....	22
Figura 7. Montaje fotocátalisis .....	23
Figura 8. Toma de muestras para Uv-Vis .....	23
Figura 9. Montaje fotocátalisis .....	24
Figura 10. Micrografías AFM para la lámina de TiO <sub>2</sub> sin PEO .....	25
Figura 11. Micrografías AFM para la lámina de TiO <sub>2</sub> al 5% .....	25
Figura 12. Micrografías AFM para la lámina de TiO <sub>2</sub> al 20% .....	26
Figura 13. Micrografías AFM para la lámina de TiO <sub>2</sub> al 5% .....	26
Figura 14. Micrografías MEB para la lámina de TiO <sub>2</sub> sin PEO .....	28
Figura 15. Micrografías MEB para la lámina de TiO <sub>2</sub> al 5% .....	28
Figura 16. Micrografías MEB para la lámina de TiO <sub>2</sub> al 20% .....	29
Figura 17. Micrografías MEB para la lámina de TiO <sub>2</sub> al 35% .....	29
Figura 18. Montaje experimento 2 .....	32
Figura 19. Análisis de la imagen para micrografías MEB de la lámina de TiO <sub>2</sub> sin PEO .	34
Figura 20. Análisis de la imagen para micrografías MEB para la lámina de TiO <sub>2</sub> al 5% ...	35
Figura 21. Análisis de la imagen para micrografías MEB para la lámina de TiO <sub>2</sub> al 20%.	35
Figura 22. Análisis de la imagen para micrografías MEB para la lámina de TiO <sub>2</sub> al 35%.	36

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Concentración disolución electrolítica .....	20
Tabla 2. Caracterización aguas residuales de cromo .....	20
Tabla 3. Duración del pulso en (μs) del ciclo útil de trabajo durante el proceso de PEO. 21	21
Tabla 4. Detalle soluciones de cromo .....	22
Tabla 5. Análisis elemental lámina TiO <sub>2</sub> sin PEO .....	27
Tabla 6. Análisis elemental lámina TiO <sub>2</sub> al 5%.....	28
Tabla 7. Análisis elemental lámina TiO <sub>2</sub> al 20%.....	28
Tabla 8. Análisis elemental lámina TiO <sub>2</sub> al 35%.....	29
Tabla 9. Resultados absorbancia experimento 1 .....	32
Tabla 10. Resultados absorbancia experimento 2 .....	32
Tabla 11. Resultados absorbancia experimento 3 .....	33

# Lista de Símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

Símbolo/ Unidad	Término
<i>eV</i>	Electronvoltio
°C	Grados Centígrados
<i>K</i>	Kelvin
<i>MPa</i>	Megapascales
<i>V</i>	Voltios
<i>kW</i>	Kilowatt
<i>m<sup>2</sup></i>	Metro cuadrado
<i>nm</i>	Nanómetro
<i>mA</i>	Miliamperio
<i>T</i>	Transmitancia
<i>A</i>	Absorbancia
<i>cm</i>	Centímetro
<i>seg</i>	Segundos
<i>mm</i>	milímetros
<i>ml</i>	mililitros
<i>μs</i>	Microsegundo
<i>l</i>	Litro
<i>t</i>	Tiempo
<i>mM</i>	Milimol
<i>μm</i>	Micrómetro

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
ϑ	Tetta

## Subíndices

Subíndice	Término
in	Tiempo de encendido
of	Tiempo de apagado

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>PEO</i>	Oxidación Electrolítica por Plasma
<i>AFM</i>	Microscopia de Fuerza Atómica

<i>MEB</i>	Microscopia Electrónica de Barrido
<i>UV-VIS</i>	Espectroscopia de UV Visible
<i>DRX</i>	Difracción de Rayos X
<i>ARD</i>	Aguas Residuales Domésticas
<i>ALL</i>	Aguas Lluvias
<i>RLI</i>	Residuos Líquidos Industriales
<i>ARA</i>	Aguas residuales Agricultura
<i>AC</i>	Corriente Alterna
<i>DC</i>	Corriente Directa
<i>OMS</i>	Organización Mundial de la Salud
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxígeno
<i>DBO</i>	Demanda Biológica de Oxígeno
<i>EG</i>	Energía de Gap
<i>TF</i>	Transformada de Fourier
<i>BV</i>	Banda de Valencia
<i>BC</i>	Banda de Conducción

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Sintetizar compuestos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por oxidación electrolítica por plasma, empleando aguas residuales de la industria del cromado para procesos fotocatalíticos.

### **Objetivos Específicos**

- Obtener recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  por oxidación electrolítica por plasma, tomando como electrolito aguas residuales de la industria del cromado.
- Caracterizar morfológica, química, estructural, y ópticamente mediante AFM, SEM, DRX, y UV VIS los recubrimientos  $\text{TiO}_2$ .
- Estudiar la variación de la porosidad de los recubrimientos  $\text{TiO}_2$  mediante imágenes térmicas.
- Analizar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ .

## 1. PRELIMINARES

### 1.1 Introducción

Según resolución 0631 del 2015, las aguas residuales tienen su origen en las viviendas residenciales, así como en las instalaciones que desarrollan actividades industriales, comerciales o de servicios y corresponden a las aguas residuales de los servicios sanitarios, así como de los sistemas de limpieza, áreas de cocinas, pocetas de lavado de elementos de aseo, etc. Las composiciones de las aguas residuales varían de acuerdo a la procedencia, en la mayoría de casos, estas se componen principalmente de proteínas, carbohidratos, grasas, aceites, urea, microorganismos y un gran número de compuestos orgánicos asociados a estos usos, no obstante, el origen de las aguas residuales es muy diverso; sin embargo, podemos decir que estas se clasifican en: “Aguas Residuales Domésticas (ARD), Aguas Lluvias (ALL), Residuos Líquidos Industriales (RLI), y Aguas Residuales Agricultura (ARA)” (Jaramillo & Arias, 1985).

El origen de las aguas residuales provenientes de RLI, genera gran preocupación en cuanto a la amenaza del suministro de agua limpia. La industria del cromado conlleva procesos de baños químicos con cromo, este un metal pesado muy utilizado a nivel industrial y muchas veces es vertido directamente a los cuerpos de agua, provocando su degradación. El cromo hexavalente Cr (VI) es la forma tóxica del cromo metálico, producido principalmente en procesos industriales utilizados para la galvanoplastia, fabricación y soldadura de acero inoxidable, pigmentos, tintes, entre otros. El otro, el cromo hexavalente (VI) representa un riesgo significativo para la salud. a los humanos, afectando en mayor medida a los humanos, ya que este compuesto puede causar reacciones alérgicas en la piel, al ser inhalado también puede causar irritación y hemorragias nasales, o en mayor

medida puede debilitar el sistema inmunológico, causar daño renal y hepático, cáncer de pulmón, e incluso la muerte (Castiblanco Y. & Perilla A., 2019).

Así, aunque se han desarrollado procesos tecnológicos para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales, la implementación de estos procesos sigue demandando grandes cantidades de dinero y por eso, la presencia de metales pesados en el agua es un detonante de contaminación, además la eliminación de estos resulta compleja y dispendiosa, presentando el inconveniente que todos los tipos de tratamientos generan a su vez residuos (López, González, & Guzmán, 2016). Uno de los procesos más utilizados para efluentes contaminados con Cr (VI), es el tratamiento físico químico de fotocátalisis con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), este ha sido estudiado y ampliamente utilizado en muchas aplicaciones debido no solo a su fuerte capacidad oxidante sino también a su capacidad para descomponer contaminantes orgánicos (Fujishima A. & Zhang X., 2006), súper hidrofílico (Wang R. et al., 1997), estabilidad química, larga durabilidad, no toxicidad, bajo costo y transparencia a la luz visible.

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor muy usado debido a su baja toxicidad y alta estabilidad química, sus propiedades fotocatalíticas hacen atractivo este material para ser estudiado (Qin et al., 2020) (Wang et al., 2020) (Qi et al., 2016). La utilización de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador, es empleado en investigaciones y pruebas piloto debido a que la implementación de estos procesos, conllevan una disminución en la generación de residuos; aunque existen variedad de métodos de síntesis de este material, la oxidación electrolítica por plasma adquiere relevancia por su bajo costo, y bajo efecto medioambiental. El presente estudio plantea el aprovechamiento de aguas residuales provenientes de la industria del cromado para aplicación fotocatalítica mediante recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por plasma electrolítico. De esta forma, no se busca la eliminación de metales pesados que componen las aguas residuales, sino que se plantea la utilización de estos, de manera particular, el cromo para aplicaciones importantes en el campo de la investigación científica.

## 1.2 Antecedentes generales

A través de los años, se han realizado varios estudios alrededor de la investigación planteada mediante este proyecto, a continuación, se presenta una breve descripción del estado del arte referente a los temas de interés.

La integración del cromo como objeto de estudio y procesos industriales en Colombia, se ha usado principalmente en la industria metalúrgica, correspondiente a un valor aproximado del 90 % de apoderamiento en metalurgia, un valor de apoderamiento del 5 %, corresponde a procesos de producción de acero inoxidable, en la industria de las fundiciones y el 5 % restante, hace referencia a la producción de ladrillos refractarios usados para la fabricación de hornos industriales de alta temperatura y hornos de vidrio, y en la industria química que lo utiliza para elaborar productos derivados del cromo, en la elaboración de metal cromado (Servicio Geológico Colombiano, 2019) (UPME, 2020).

El proceso de cromado se realiza en una celda electroquímica, a partir de una disolución de ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) que cumple el papel de electrolito, el proceso se lleva a cabo a altas temperaturas ( $> 40^\circ\text{C}$ ). En elemento de plomo actúa como ánodo en el proceso y el cátodo corresponde a la pieza que se va a cromar. Desde la física, durante este proceso se lleva cabo, lo que ocurre internamente es la circulación de iones de cromo de la disolución electrolítica y se depositan como cromo metálico en la superficie de la muestra a recubrir (Electro Níquel Forcán, 2020), de ahí surgen residuos tóxicos que llevan en su composición Cr (VI), que corresponde a una fuente de alta contaminación en aguas residuales procedentes de los procesos de la industria de cromado.

Como alternativa al tratamiento de aguas residuales, surge el proceso de fotocatalisis heterogénea, definida como la aceleración de una reacción química, ocasionada por la absorción de luz por parte de un fotocatalizador, que

generalmente es un semiconductor (Gaya, 2014), cuando se desarrolla este proceso de oxidación – reducción (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013), interiormente por medio de la física se puede describir lo ocurrido partiendo del punto donde el fotocatalizador es irradiado con energía igual o mayor al bandGap propio del material, en ese momento se producen pares entre electrones y huecos presentes en el semiconductor que reacciona con las especies absorbidas en su superficie y que aunque en algunos casos no se logra esas interacciones, se presenta un proceso de recombinación y disipación de energía, de esta forma, el electrón generado en el proceso se convierte en un agente reductor y el hueco en un agente oxidante.

Entre los semiconductores más utilizados como fotocatalizadores, se tiene el  $TiO_2$ , como material promisorio, debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química, anfotericidad y bajo costo. Este semiconductor posee, además, dos estructuras cristalinas estables, la rutila con bandGap de 3.0 eV y la anatasa con bandGap de 3.2 eV; la anterior es una característica de gran relevancia en el estudio planteado, pues es posible excitarlo con irradiación en el rango del ultravioleta (Litter, 2009). Los procesos de fotocátalisis heterogénea en los que se ha utilizado  $TiO_2$  poseen ciertas ventajas, entre las que se tiene que los procesos se pueden realizar a temperatura y presión atmosférica ambiente, no es selectiva y posee una alta eficiencia, de esta forma facilita la degradación de una gran diversidad de especies químicas y representa ahorro en costos por consumo de energía eléctrica.

Por otra parte, en el área de recubrimientos aplicados para la protección al desgaste, la corrosión y el sector de decoración; se tiene el proceso de oxidación electrolítica por plasma (PEO, por sus siglas en inglés) correspondiente a una técnica derivada del anodizado convencional, usada para formar recubrimientos cerámicos principalmente de aluminio, magnesio, titanio y sus aleaciones (Lu et al., 2016). El proceso PEO funciona gracias a la generación de voltaje mediante una fuente AC o DC que produce un plasma sobre la superficie por medio de microdescargas con altas temperaturas comprendidas en el rango de 5000 K –

7000 K y presiones máximas de 100 MPa; físicamente se describe el proceso resultante, como una localización de alta energía, así es como la alta energía localizada, forma capas de óxido sobre la superficie del material (Gnedenkov et al., 2016). Al comparar este proceso, con los procesos de anodizado convencionales, la oxidación electrolítica por plasma genera recubrimientos cerámicos con mayores espesores (Jiang & Wang, 2010) además de mejorar las propiedades en los recubrimientos, como:

- Mayor resistencia al desgaste por corrosión y exposición a altos valores de temperatura y electricidad.
- El deterioro calculado del material al ser sometido al proceso es mínimo.
- Es adecuado para procesos de recubrimiento en piezas de diferentes geometrías y tamaños.
- El costo de operación comparado con los convencionales es bajo.
- Durante el proceso, no hay emisiones de nocivas para la salud o el medio ambiente

Entre los metales más usados en los procesos de oxidación electrolítica por plasma, se encuentra con excelentes propiedades en el área, el titanio, este se destaca por su buena resistencia, baja densidad, alto punto de fusión y biocompatibilidad, es por la gran variedad de propiedades que el titanio tiene un amplio campo de aplicaciones (Stojadinović et al., 2011). Para el caso particular del trabajo planteado, se toma la aplicación de fotocatalisis, así, los recubrimientos fotocatalíticos de TiO<sub>2</sub> por oxidación electrolítica por plasma adquieren relevancia e interés en el área de la investigación científica de forma que existen diversos estudios que reportan el uso de TiO<sub>2</sub> obtenido por PEO en aplicaciones fotocatalíticas en la degradación de carbamazepina (Murgolo et al., 2019), azul de metileno (Kim et al., 2016) y la Rodamina B (Wang et al., 2016).

### 1.3 Descripción del problema

La preocupación por la generación de las aguas residuales y sus tratamientos es una problemática que ha tomado fuerza en este siglo, ya que se ha presentado una concentración suficientemente importante que amenaza el suministro de agua limpia. El tratamiento de aguas residuales se divide en cuatro etapas, las cuales se clasifican de la siguiente manera: pretratamiento (remoción de sólidos en suspensión crudos, grasas), tratamiento primario (remoción parcial de sólidos en suspensión y materia orgánica por gravedad), tratamiento secundario (remoción de sólidos en suspensión y materia orgánica) y tratamiento terciario (eliminación de residuos no eliminados por procesos secundarios, incluido el cromo (Cr) (Meneses Y. et al., 2018).

Los procesos de eliminación de metales pesados en aguas residuales resultan costosos y poco eficientes, debido a que la inclusión de procesos conlleva la generación de nuevos residuos. En la industria del cromado, el cromo por sus propiedades aplicadas para proporcionar mejoras en la resistencia a la corrosión de los materiales, en muchos procesos físicos, químicos y físico-químicos, es vertido a las fuentes hídricas, generando contaminación y deterioro de las mismas; así, según lo reportado por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006) evalúa el cromo como un material de alto riesgo en la salud de humanos y animales, por su potencial mutagénico, genotóxico, carcinogénico y teratogénico.

Así, existe gran variedad de tratamientos para tal fin. Dentro de estos tipos de tratamientos, adquiere relevancia la fotocatalisis heterogénea para procesos alternativos en el tratamiento de aguas residuales. La ventaja sobre otros procesos como: ósmosis inversa, intercambio iónico, micro y ultrafiltración, se basa en el uso de radiación solar o radiación UV para mineralizar contaminantes sin producir sustancias más tóxicas durante el proceso, que además se puede realizar en periodos cortos de tiempo y no genera contaminantes secundarios.

## 1.4 Pregunta de investigación

Por medio del planteamiento de este trabajo investigativo, se pretende responder a la siguiente pregunta de investigación:

**¿Cómo se puede lograr el aprovechamiento de aguas residuales provenientes de la industria del cromado para aplicación fotocatalítica mediante recubrimientos de  $TiO_2$  obtenidos por plasma electrolítico?**

## 1.5 Justificación

El tratamiento de aguas residuales ha sido objeto de estudio desde diferentes áreas de la ciencia, los estudios se centran en la búsqueda de procesos de remoción de metales pesados que componen estas aguas, debido entre otras cosas a que en los últimos años se ha incrementado el interés por salvaguardar y disminuir la contaminación sobre el medio ambiente ocasionada por variedad de actividades que se desarrollan en pro de avanzar a nivel tecnológico y facilitar los procesos del diario vivir de las personas, por eso alrededor del mundo, particularmente en Colombia, han surgido intervenciones legales que buscan regular las actividades industriales, estas últimas las causantes principales de contaminación sobre los ecosistemas. (Chávez Porras et al., 2009)

Con el pasar de los años los procesos legales a los que se enfrentan las diferentes industrias son cada vez más estrictos, por eso es necesario el desarrollo de nuevas investigaciones sobre métodos que se enfoquen al menos en uno de los factores importantes que generan innovación en los diferentes campos de desarrollo científico, en un caso más particular enfocándose al tratamiento de aguas residuales que contengan metales pesados como el cromo. Así es como surge el interés de investigación por medio del cual, no solo se busca estudiar el tratamiento de aguas residuales, sino que busca además del tratamiento, el aprovechamiento de aguas residuales que provienen de la industria del cromado para aplicación

---

fotocatalítica mediante recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por plasma electrolítico. De esta forma, no se busca la eliminación de metales pesados que componen las aguas residuales, sino que se plantea la utilización de estos, de manera particular, el cromo para aplicaciones importantes en el campo de la investigación científica.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Aguas Residuales

Las aguas residuales industriales provienen generalmente de actividades industriales tales como son aguas de proceso, limpieza, refrigeración, ablandamiento, filtración, intercambio iónico, entre otros. En algunos casos el agua es recirculada en los mismos procesos; una vez reutilizada se debe tratar antes de ser vertida ya sea a un cuerpo de agua o a una red de alcantarillado para así dar cumplimiento con las normas sanitarias vigentes. (Chávez Porras et al., 2009)

Tristemente no es una novedad el hecho de que la alteración negativa de espacios y recursos naturales es un daño colateral de procesos industriales o mal manejo de desechos de los centros de población, siendo un problema que escala rápidamente es, no solo una necesidad, si no una obligación el encontrar soluciones sostenibles para la preservación ambiental y el agua es un medio de transporte masivo de sustancias nocivas por lo que es un foco primario de contaminantes.

En la búsqueda de soluciones para esta problemática se ha desarrollado técnicas plausibles para reducir contaminantes, sin embargo, las regulaciones legales tienden a ser menos permisivas sobre el nivel tolerado de residuos en las aguas, por lo que las investigaciones deben continuar en su afán de purificar el agua de metales pesados, concentraciones de químicos industriales (como bases o ácidos) u otros productos como colorantes. Un método prometedor es la oxidación fotocatalítico que usa la radiación ultravioleta con el fin de lograr la oxidación de los compuestos contaminante formando radicales hidroxilos. (Al Afghani & Anawati, 2021)

Este tratamiento podría ser un complemento o sustituto del tratamiento secundario el cual posee restricciones a su alcance dependiendo de los contaminantes presentes, pues es poco efectivo ante estructuras polifenólicas, un pH inadecuado, una temperatura ambiente poco favorable entre otros mientras la oxidación fotocatalítica es menos susceptible.

A pesar de ser algo sabido desde hace mucho el tema de la contaminación ambiental no es hasta los años recientes que se ha convertido en una preocupación a nivel gubernamental por los visibles estragos a los ecosistemas, debido a esto se ha implementado progresivamente políticas ambientales (mundialmente por suerte) que fomentan la responsabilidad industrial de desechos y subproductos, reciclaje de material que lo permita, practicas sostenibles entre otros. (Aliofkhazraei et al., 2021)

Estudios recientes sobre aguas residuales industriales galvánicas han arrojado altos niveles tóxicos para el medio ambiente, pero a su vez se proponen alternativas de tratamiento y posible recuperación de metales pesados como el proceso de electrocoagulación.

## **2.2 Fotocatálisis Heterogénea**

Es un método de oxidación que consiste en situar un sólido dentro de la solución que desencadene reacciones de oxidación y reducción, este sólido se trata usualmente de un semiconductor con una banda ancha. Este método se usa ante compuestos orgánicos basándose en usar la energía extraída de la luz dentro del espectro visible o fuera de este (ultravioleta) para degradarlos gracias al sólido.

Dentro de los catalizadores posibles, contrastando su eficiencia, propiedades y su precio actual, se tiene al dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), en pruebas de degradación fotocatalítica en el campo agropecuario se ha obtenido resultados prometedores. Este catalizador se ha mostrado efectivo para la destrucción de compuestos contaminantes orgánicos que llegan a tener métodos tradicionales de limpieza

peligrosos debido a su complejidad como medicamentos y residuos de los colorantes o pesticidas.

Sin embargo, evidentemente no es la única opción, existen otros catalizadores ideales por su aspecto económico y la energía necesaria para excitarlos, esto último es relevante pues si la energía mínima necesaria entra en el espectro de la radiación solar que llega a la tierra podrían tener un uso para su implementación real en campo, por ello las opciones se ven más limitadas si persigue este fin. Algunos catalizadores son  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , óxidos de hierro,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ .

Buscando una implementación real sobre el territorio colombiano podríamos pensar en áreas cuyas superficies reciban estadísticamente una cantidad anual de radiación solar lo suficientemente significativa para sopesar la idea de instalar tecnologías adaptadas al terreno que limpien aguas relacionadas a actividades agrícolas o agropecuarias usando la radiación solar como fuente y un catalizador como el dióxido de titanio. Colombia tiene una ventaja geográfica al ubicarse sobre la línea del Ecuador, así pues, se tienen muchas áreas que reciben niveles de radiación solar llamativos sin variaciones importantes a lo largo de un año debido a la falta de estaciones marcadas.

Durante la catálisis heterogénea se debe tener en cuenta las diferentes etapas que se llevan a cabo durante el proceso:

- Transferencia de reactivos de la fase líquida a la superficie.
- Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- Reacción en la fase adsorbida.
- Desorción de los productos.
- Eliminación de los productos de la región de interfase.

La radiación UV se utiliza pues dota al catalizador de fotones con la energía necesaria para superar la banda prohibida como semiconductor y así lograr que sus electrones pasen a la banda de conducción dejando huecos libres en su banda de valencia; obteniendo una adsorción, según el nivel de energía, con el fluido cercano dando inicio al proceso en sí.

### **2.3 Oxidación Electrolítica por plasma**

La oxidación electrolítica por plasma (PEO), también es conocida como oxidación de micro arco (MAO), fue desarrollada como resultado de los primeros trabajos de Sluginov, Gunterschultze y Betz, Kellogg, Ikonopisov, Markov, Bakovets.(Cheng et al., 2021) Es un tratamiento avanzado de modificación de superficies el cual es prometedor para generar un recubrimiento anticorrosivo adherente y grueso en metales livianos (Al, Mg, Ti, etc.) y aleaciones, lo que hace es descomponer la capa superficial del metal en una capa de óxido similar a la cerámica con la ayuda de una fuente de alta potencia para generar plasma. Debido a su rentabilidad, es respetuoso con el medio ambiente, en el que el espesor y la morfología se pueden controlar adaptando los parámetros de procesamiento; además de obtenerse excelentes adherencias de recubrimiento.(Fatimah et al., 2021)

Los recubrimientos de PEO se componen principalmente de óxidos metálicos de los metales del sustrato, tales como,  $Al_2O_3$ , MgO y  $TiO_2$ . La tecnología PEO también es un candidato prometedor para producir recubrimientos funcionales en metales de transición.

Según los estudios intensivos de procesamiento de PEO en Al, Mg y Ti, el proceso generalmente se compone de pocas etapas, incluida la anodización convencional, la descarga y la formación de chispas. Con la ayuda del plasma, el proceso impulsado por electroquímicos permite la formación de recubrimientos con excelente resistencia a la corrosión y al desgaste.

## 2.4 Análisis o procesamiento de imágenes

El procesamiento actual de imágenes consiste en depurar una imagen para resaltar información de interés mediante la supresión de datos irrelevantes como el ruido o interferencias, así como la corrección de la imagen por malformaciones que ocasionan efectos no deseados como descoloración o distorsión, para finalmente obtener una imagen más útil e interpretable. Posteriormente en el análisis de imagen se obtiene información cuantitativa que es almacenada de distintas maneras según su estructura de datos.

El análisis de imágenes no es una práctica nueva a priori, sin embargo, es desde el último cuarto del siglo XX que se convirtió en algo más habitual gracias a la asistencia de la computación, tanto en el tema de poder almacenar volúmenes considerables de información (y la facilidad para consultarla) como en el procesamiento de la imagen en si para obtener información pertinente o transformarla con la información inicial en algo más específico. Debido a lo anterior el procesamiento y análisis de imágenes se ha extendido y acomodado como una práctica habitual en diferentes campos. Áreas en el proceso de procesamiento de imágenes:

- Adquisición de imágenes (Image Acquisition)
- Procesamiento de imágenes (Image Processing)
- Análisis de imágenes (Image Analysis)
- Comprensión de imágenes (Image Understanding)
- Visión por computador (Computer Vision)
- Vision industrial (Machine Vision)

Si se trata a una imagen como un plano se puede definir coordenadas para ese plano  $(x,y)$  y asociar un valor de acuerdo a la intensidad que presente, a esto se le llama comúnmente nivel de gris, estos niveles que son valores en el espectro de gris están relacionados con un “color real” pero se utiliza esta escala para simplificar su caracterización, así en imágenes digitales a cada pixel se le puede referenciar con un valor según su intensidad de modo que si exista una función  $f(x, y)$  en ese plano que me muestre la intensidad de cada pixel sería de manera discreta y finita.

El número total de pixeles en ambas dimensiones componen la totalidad del mapa de bits y con estos valores se puede establecer la resolución de la imagen, este parámetro es crucial en todos los dispositivos con una pantalla y se utiliza para crear categorías de resolución expresada en sus valores de ancho y largo siendo el número de pixeles en cada dimensión, esto se puede evidenciar en cualquier computadora o dispositivo móvil. La resolución está asociada directamente con la calidad de una imagen, debido a que una mayor cantidad de pixeles permite una mayor definición que puedo traducirse en información de importancia.

Recientemente, las técnicas basadas en la visión por computadora y el aprendizaje automático (ML) se emplean con frecuencia en una amplia gama de aplicaciones, como el reconocimiento facial , la detección de objetos, los vehículos autónomos y la detección de defectos. El desarrollo de algoritmos nuevos y mejorados para ML, así como para el procesamiento de imágenes, ha llevado a su adopción exitosa en muchos campos. El procesamiento de imágenes para la inspección de la calidad de los alimentos está ganando popularidad debido a sus ventajas inherentes sobre las técnicas. El análisis de imágenes puede reducir en gran medida los costos de las pruebas de laboratorio y de la mano de obra.

### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización de superficies que se realiza mediante el sondeo de está gracias a una punta afilada, esta técnica se rige en el orden de los nano Newtons y tiene resolución atómica.

Sus inicios se remontan a la década de los 80's, en los laboratorios de IBM en Zurich; donde los doctores Gerd Binnig y Heinrich Rohrer inventaron este equipo a partir de un voladizo de oro y una punta de diamante, pudiendo evidenciar el fenómeno de tunelamiento cuántico de los electrones entre la punta de diamante y la superficie de la muestra conductora, de allí nace el concepto de microscopía de fuerza atómica, partiendo de la microscopia de tunelamiento cuántico (STM).

Su funcionamiento se basa en las interacciones interatómicas que se generan entre el arreglo de átomos de la punta y los átomos de la superficie de la fuerza, como se muestra en la figura x. Estas fuerzas son censadas por el movimiento vertical y horizontal que experimenta el voladizo que sostiene la punta, a este se le hace incidir un láser en su parte superior el cual refleja en un fotodetector que se encuentra dividido en cuatro segmentos, generando una diferencia de potencial entre ellos y así pudiendo ubicar con exactitud la posición del láser que a su vez traduce la posición horizontal y vertical del voladizo; dicha información se encuentra en una retroalimentación (feedback) constante entre el fotodetector y el piezoeléctrico que se encuentra sosteniendo la muestra y es el encargado de dar el avance en unos cuántos nanómetros en direcciones X y Y.

Las imágenes AFM son arreglos de puntos coordinados espaciales (X, Y y Z) recopilados por el piezoeléctrico y por el fotodetector que al unirse generan una reconstrucción tridimensional de las superficies estudiadas, otorgando información

valiosa para su estudio, entre las cuales se pueden destacar la micro-rugosidad, imágenes topográficas, tamaño de poros, tamaño de grano entre otras características intrínsecas de los materiales como conductividad, resistividad, distribución de cargas electroestáticas, etc.

### **3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

El microscopio electrónico de barrido (SEM), que puede analizar la interacción de un haz de electrones emitido por un filamento a través de campos eléctricos de 12,5 y 30,0 Kilovoltios y mediante la interacción de haces de electrones por medio de electroimanes lenticulares, que inciden directamente en la muestra analizada. Por lo tanto, dependiendo de la sensibilidad de la muestra que se analiza, el campo eléctrico puede variar de diferentes maneras, reduciendo el campo, por ejemplo, para muestras biológicas y para muestras conductoras aumentando el campo eléctrico. No todas las muestras pueden ser preparadas igual debido al cómo reaccionaran con el haz de electrones, por ello las muestras no conductoras como las biológicas por ejemplo deben ser recubiertas con algún material conductor.

### **3.3 Difracción de Rayos X (DRX)**

Se utilizó difracción de rayos X para determinar las fases obtenidas en un difractómetro Bruker D8 Advance MPD (difractómetro universal) de configuración  $2\theta$ . El modo de análisis es paso a paso, con  $0.02^\circ$  y un tiempo de 3 segundos para cada paso. La longitud de onda utilizada en este experimento es de aproximadamente  $1.5406 \text{ \AA}$ , alimentada por un tubo de rayos X de cobre (Cu-Tube). Además, se utilizó un monocromador de grafito instalado para capturar el haz sin la presencia de la línea  $K\beta$ . El error sistemático es de  $0,02128^\circ$  en  $2\theta$  según la muestra estándar LaB6.

### **3.4 Espectroscopia de UV Visible (UV-Vis)**

La técnica de caracterización mediante espectroscopia ultravioleta visible reflejada difusa (UV-Vis DRS) permite estudiar la contribución de los componentes orgánicos e inorgánicos de la muestra, así como el entorno de ciertos átomos metálicos de

forma similar, proporcionando información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que muestren transiciones entre niveles moleculares separados por energía, del orden del rango de radiación electromagnética UV y/o visible. El funcionamiento de este proceso se basa en la emisión de un haz de luz de una determinada energía ( $h\nu$ ) sobre una muestra, lo que provoca una reacción interna del material que se analiza, ya que parte de esta energía emitida es absorbida por los electrones internos actuales, de esta forma es posible medir el porcentaje de energía transmitida y el uno por ciento de energía absorbida, expresando la transmitancia (T) y la absorbancia (A) respectivamente. Los cambios en los espectros de absorción y transmisión se deben a transiciones electrónicas entre las regiones analizadas, la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC); sin destacar un factor importante, la banda prohibida o band gap, que es la diferencia de energía presente en el material entre su banda de valencia y la banda de conducción.



**Figura 1.** Equipo de Uv-Vis

## 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

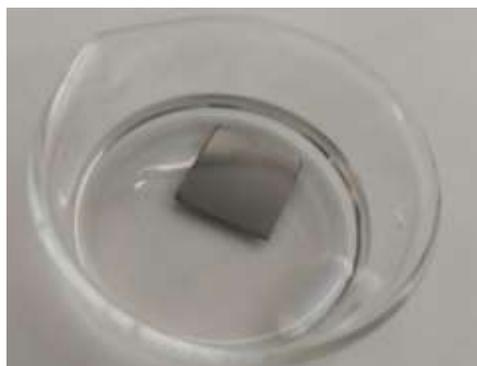
### 4.1 Síntesis de compuestos de $TiO_2$ mediante oxidación electrocatalítica por plasma

#### 4.1.1 Preparación de las láminas de Ti para PEO

Se utilizó una lámina de Ti de tipo ASME-SB-265 de grado 2 al 99% de pureza, con una dimensión inicial de 30 \* 30 \* 0,1 cm, la cual se cortó buscando obtener láminas con una dimensión final de 20 \* 20 \* 1 mm. Estas muestras se pulieron utilizando papeles abrasivos de Carburo de Silicio y Óxido de Aluminio, con un tamaño de grano entre 320 y 1200, posteriormente las muestras pasaron a una etapa de limpieza, usando una cuba ultrasónica (BRANSON 1510) con una mezcla de agua destilada/acetona por 15 minutos, buscando eliminar cualquier traza de grasa.



**Figura 3.** Limpieza de muestras en baño de ultrasonido



**Figura 2.** Preparación de muestras para Fotocatálisis

#### 4.1.2 Disolución electrolítica

Se prepararon 4 disoluciones de Cromo, cada una con un volumen de 0,5 L para determinar cuál era la más indicada para ser utilizada en la síntesis de los recubrimientos, a continuación, se relacionan sus detalles. Las aguas cromadas utilizadas fueron aguas residuales suministradas por una empresa perteneciente a

la industria metalmecánica y la cual pidió confidencialidad para su nombre. Estas aguas son del recuperador 4 usado en dicha industria y se caracterizaron mediante los métodos de Absorción Atómica de Llama para el Cromo Total y Colorimetría para el Cromo VI, los resultados arrojados por estas técnicas se relacionan en la tabla 2.

**Tabla 1.** Concentración disolución electrolítica.

Disolución	Ácida 1	Ácida 2	Básica 1	Básica 2
<b>Reactivo adicionado</b>	4 ml de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 96%	4,5 ml de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 96%	0,8 g de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> al 98% y 0,2 g de NaOH	2 g de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> al 98% y 0,2 g de NaOH
<b>pH inicial</b>	6,5	6,5	6,5	6,5
<b>pH final</b>	1,65	1,43	11,5	12,4

**Tabla 2.** Caracterización aguas residuales de cromo

Parámetro	Unidades	Resultado
<b>Cromo Total</b>	Mg/L	95.28
<b>Cromo VI</b>		86.59

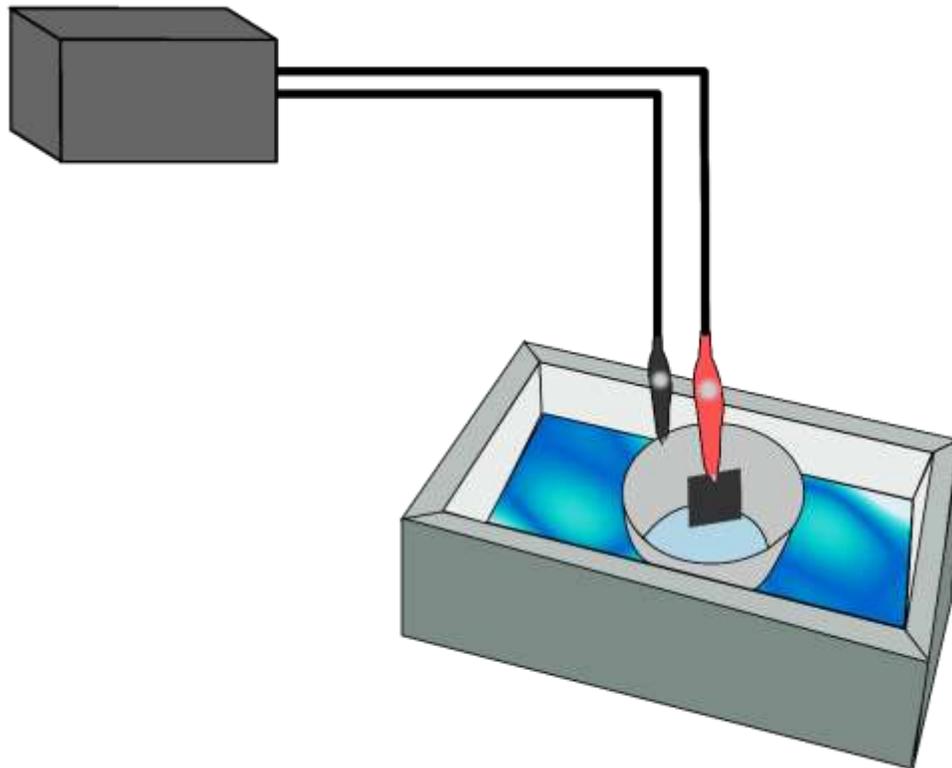
#### 4.1.3 Proceso síntesis de muestras de TiO<sub>2</sub>

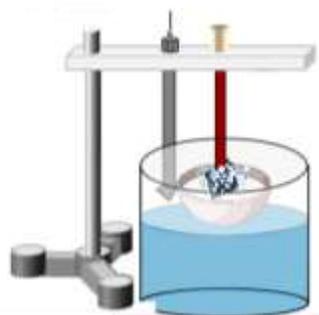
Para el proceso de experimentación se utilizó la disolución electrolítica de cromo Básica 2, utilizando una fuente de alimentación conmutada, con un voltaje máximo de salida de ~363.7 V (DC no regulada), una frecuencia de pulso de 2000 Hz y variaciones del ciclo de trabajo de 5%, 20% y 35%, los tiempos en  $\mu$ s de la duración del ciclo de trabajo llevado a cabo durante el procesamiento de PEO, el tiempo total del experimento para cada lámina fue de 7 minutos, en un volumen aproximado de 350 ml, teniendo una tensión operacional entre 320-330 V, Este proceso se hizo siguiendo la metodología descrita en "Study of duty cycle influence on the band gap energy of TiO<sub>2</sub>/P coatings obtained by PEO process"(Torres-Ceron et al., 2019)

**Tabla 3.** Duración del pulso en ( $\mu\text{s}$ ) del ciclo útil de trabajo durante el proceso de PEO.

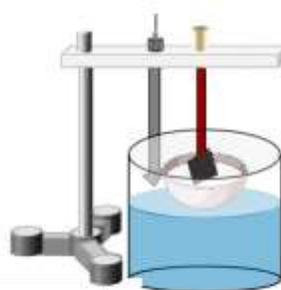
Ciclo útil (%)	Frecuencia 2000 Hz	$t_{\text{in}}$	$t_{\text{off}}$
5	Período 500 ( $\mu\text{s}$ )	25	475
20		100	400
35		175	325

La fuente utilizada consta de un electrodo de Ti, un contraelectrodo de acero quirúrgico adquirido comercialmente, una disolución electrolítica de cromo y agua. (figura 4). Luego del proceso de PEO, las muestras se lavaron con agua destilada por 1 hora en un baño de ultrasonido y posteriormente se secaron a temperatura ambiente.

**Figura 4.** Montaje PEO



**Figura 6.** Etapa inicial del proceso de PEO



**Figura 5.** Etapa final del proceso de PEO

## 4.2 Evaluación de recubrimientos Fotocatálisis

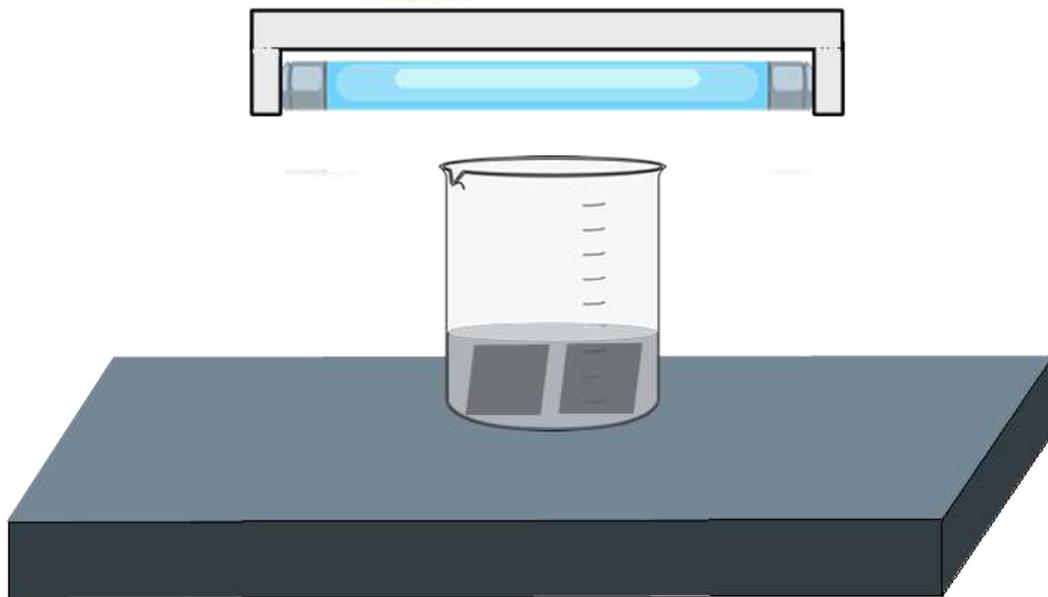
Se preparo una muestra de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) de 1 ppm la cual llamaremos disolución experimental, siguiendo lo consignado en el “Standard Methods for the examination of water and wastewater”(APHA, 1992) para aguas de cromo, específicamente el método de colorimetría, donde describen que se deben de realizar dos disoluciones de cromo, una disolución stock y una estándar, en la tabla 3 se detalla las cantidades utilizadas.

**Tabla 4.** Detalle soluciones de cromo

<b>Disolución stock (500 ppm)</b>	<b>Disolución estándar (5 ppm)</b>	<b>Disolución experimental (1 ppm)</b>
Se tomaron 0,1414 mg de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y se disolvieron en 100 mL de agua destilada.	Se tomo 1 mL de la disolución stock y se aforo hasta los 100 mL.	Se tomaron 20 mL de la disolución estándar y se aforo hasta lograr un volumen de 100 mL.

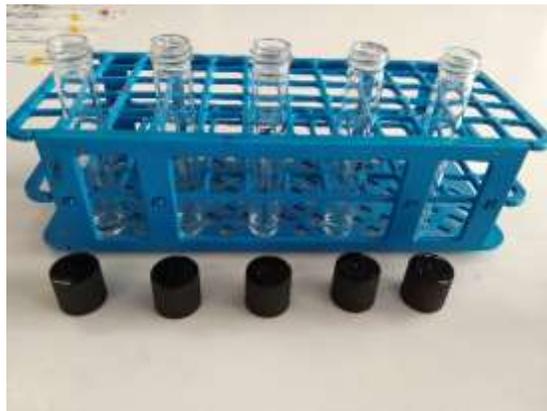
Posteriormente a la disolución experimental se le agregaron 3 gotas de ácido fosfórico al 89 % de pureza, pasando de un pH inicial de 6.7 a 12.4; paralelo a esto se pusieron las láminas de 5%, 20 % y 35% en agua destilada durante 15 minutos

en el ultrasonido, una vez limpias se sumergieron junto con agitadores magnéticos en cristalizadores que contenían cada uno 20 mL de la disolución experimental, acto seguido estos recipientes se llevan sobre placas agitadoras con una revolución de 60 rpm que están dentro de una cámara de fotocatalisis y que a su vez contienen una lámpara germicida UVC de 256 nm, y se dejaron allí durante 2 horas. (figura 7)



**Figura 7.** Montaje fotocatalisis

Una vez terminado el ciclo se tomaron alícuotas de 1 mL de cada cristalizador y se le adicionaron 0,5 mL de difenilcarbazida al 5000 $\mu$ g/L y se llevaron a la medición en el equipo de Uv- Vis.(Wu et al., 2013)



**Figura 8.** Toma de muestras para Uv-Vis

Este experimento se replicó en varias ocasiones y una vez obtenidos los resultados se realizaron dos variaciones al proceso de experimentación descrito antes utilizando solo las láminas de 20 % y 35%.

En la primera variación se adiciono una lámina más a cada cristizador, dando como resultado dos láminas en cada cristizador, en la segunda variación se adiciono a cada cristizador 0,2 mL de una disolución de EDTA al 3 mM. En cada nueva experimentación se mantuvieron constantes los parámetros de limpieza, solución experimental, agitación, tiempo y recolección de muestra descritos en el primer experimento.



Figura 9. Montaje fotocatalisis

### 4.3 Análisis de las imágenes

A partir de las micrografías de MEB se hizo un análisis de imagen en los códigos procesamiento\_imagenes y soft\_filter, desarrollados en MATLAB, donde se estudia el cambio de la porosidad respecto a la variación del ciclo útil usado para cada lámina.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

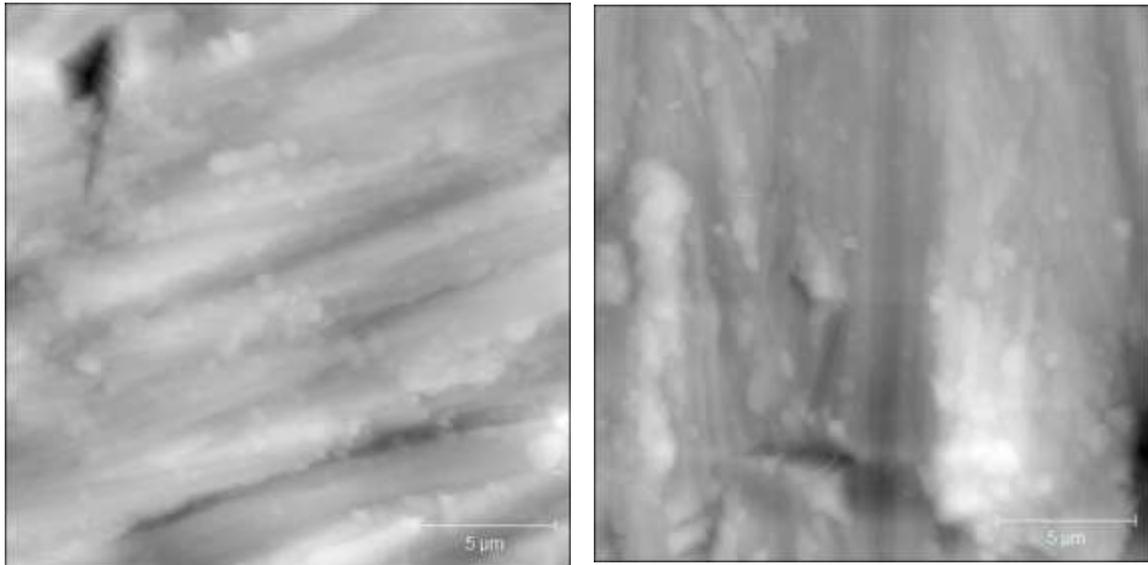


Figura 10. Micrografías AFM para la lámina de TiO<sub>2</sub> sin PEO

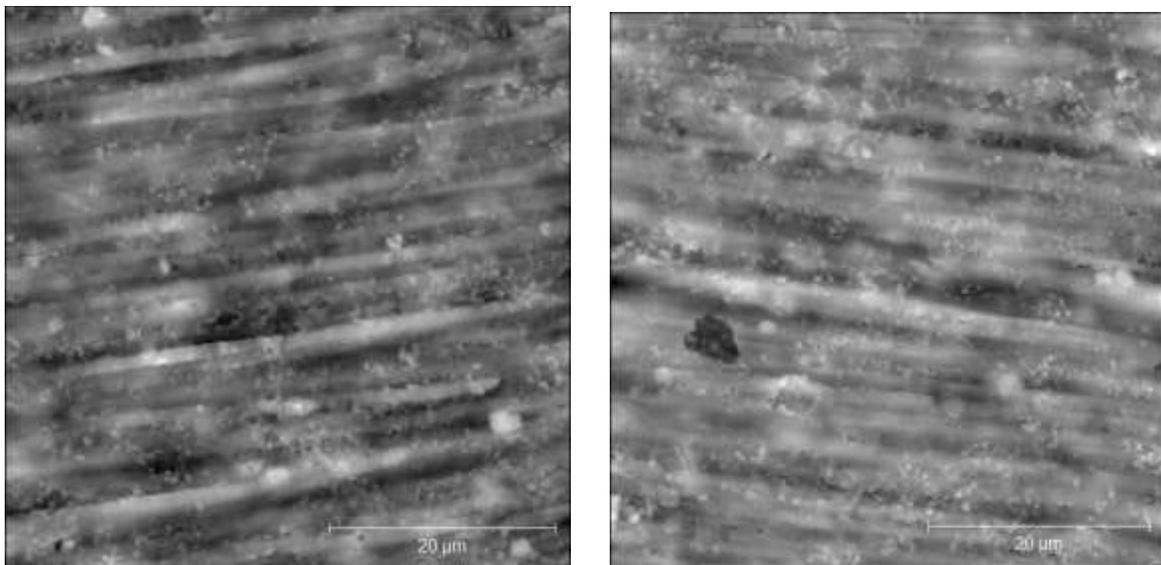
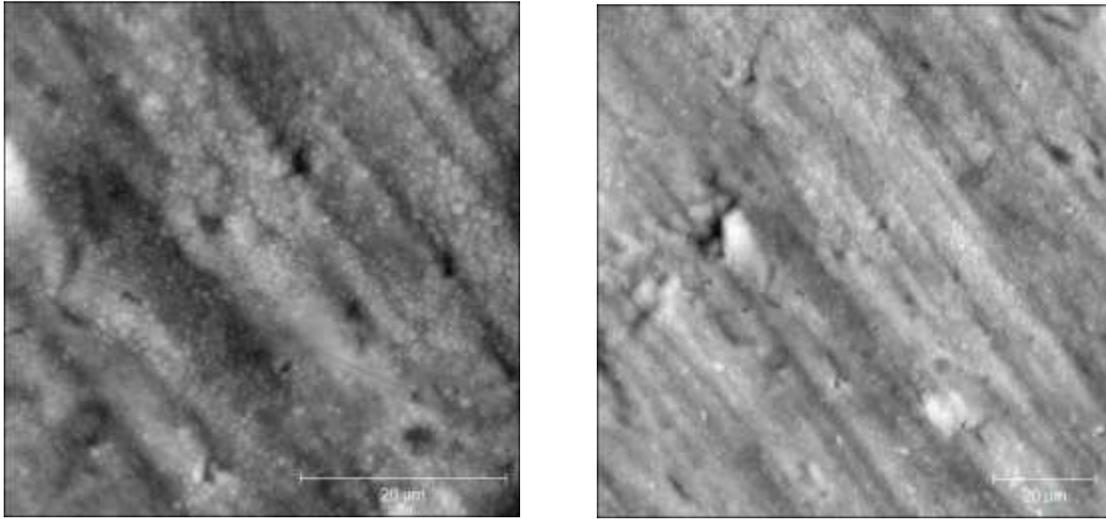
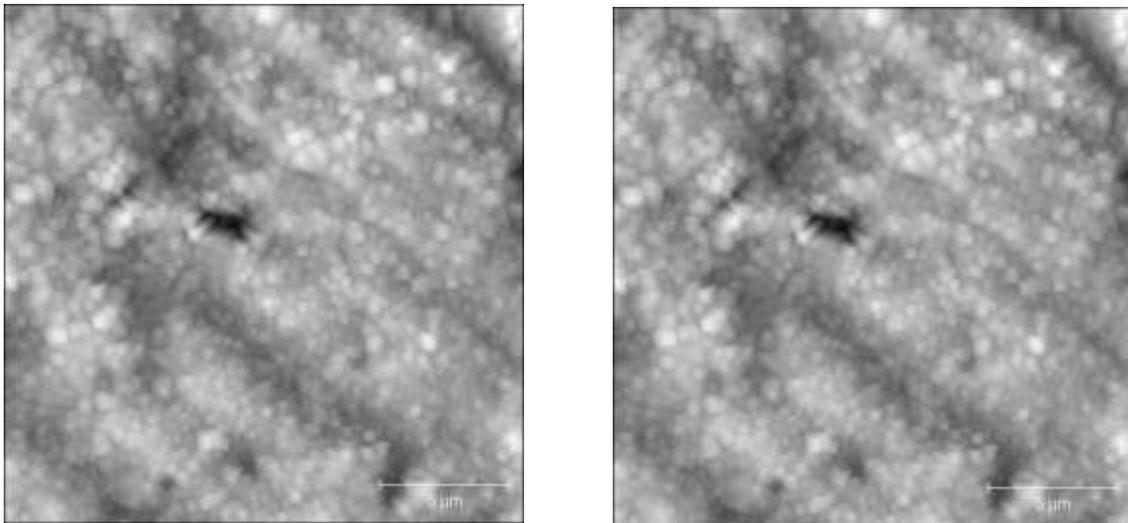


Figura 11. Micrografías AFM para la lámina de TiO<sub>2</sub> al 5%



**Figura 12.** Micrografías AFM para la lámina de  $\text{TiO}_2$  al 20%



**Figura 13.** Micrografías AFM para la lámina de  $\text{TiO}_2$  al 35%

En las figuras 11, 12 y 13 se puede apreciar las micro-rugosidades que se generaron en el material debido al proceso de PEO, estas figuras contrastan con la figura 10 que muestra su poca modificación.

## 5.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Como resultado de la Microscopia Electrónica de Barrido se obtuvieron las micrografías y el análisis elemental de cada lámina de  $\text{TiO}_2$  es precisamente en

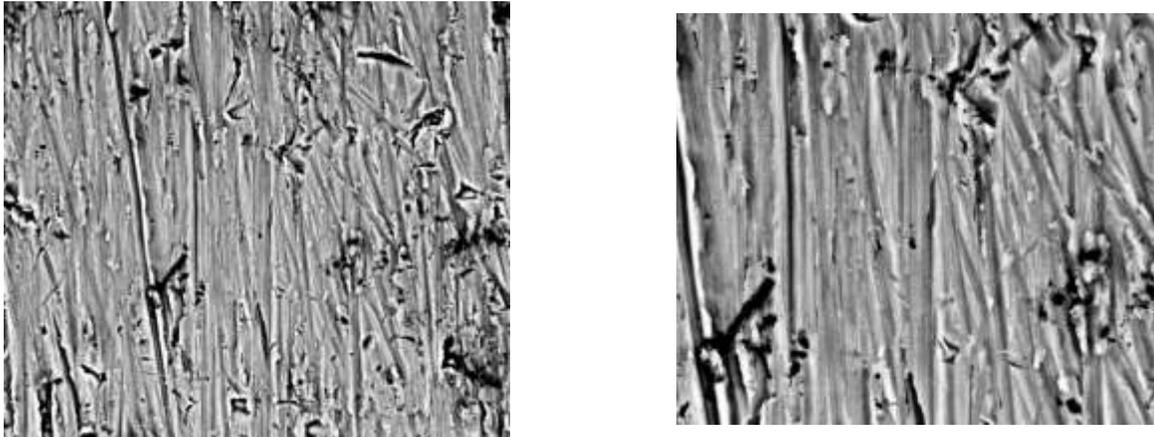
este análisis donde se evidencia la modificación superficial generada en las láminas producto de la Oxidación Electrolítica por Plasma, en la figura 10 se tiene el análisis superficial de la muestra patrón o blanco de referencia, la cual no presenta aparición de poros o microcavidades, como es el caso de las micrografías siguientes que corresponden a las figuras 11, 12 y 13, donde es indudable la alteración superficial de las láminas.

En las láminas de  $\text{TiO}_2$  se tienen diferentes tamaños de poro dependiendo el ciclo útil de estas, lo que puede explicarse que a medida que este aumenta favorece la formación de microcavidades, pues para la lámina 5% se obtuvieron poros con un tamaño de 155.4 nm, para la de 20% poros de 1.414  $\mu\text{m}$  y para la de 35% poros de 111 nm; la lámina 20% es la que presenta mayor área superficial, lo que explicaría los resultados obtenidos para las muestras de fotocatalisis donde se usó esta lámina.

Por otro lado, en los análisis elementales de las muestras no se observa presencia de Cr lo que puede deberse a que este elemento estaba parcialmente cubierto por otros elementos más abundantes en las muestras como el Titanio o el fósforo.

**Tabla 5.** Análisis elemental lámina  $\text{TiO}_2$  sin PEO

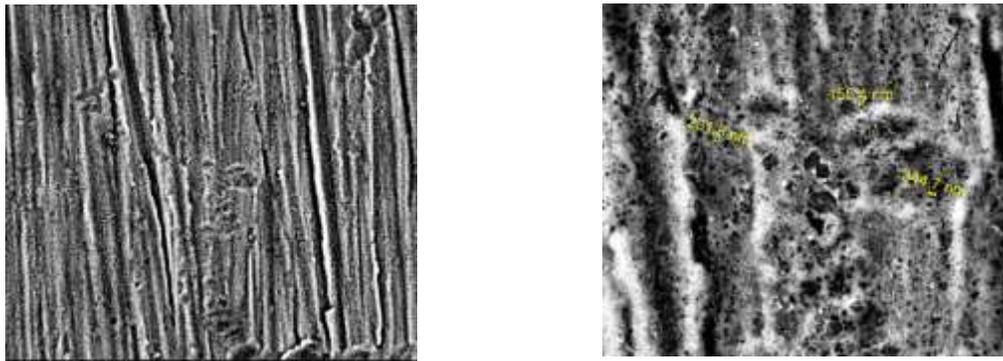
<b>Elemento</b>	<b>% Peso</b>
<b>N</b>	510
<b>Si</b>	148
<b>Ti</b>	9342



**Figura 14.** Micrografías MEB para la lámina de  $\text{TiO}_2$  sin PEO

**Tabla 6.** Análisis elemental lámina  $\text{TiO}_2$  al 5%

Elemento	% Peso
C	269,00
O	4544,00
Ti	5187,00



**Figura 15.** Micrografías MEB para la lámina de  $\text{TiO}_2$  al 5%

**Tabla 7.** Análisis elemental lámina  $\text{TiO}_2$  al 20%

Elemento	% Peso
O	6659
Si	163
P	314
Ti	2864

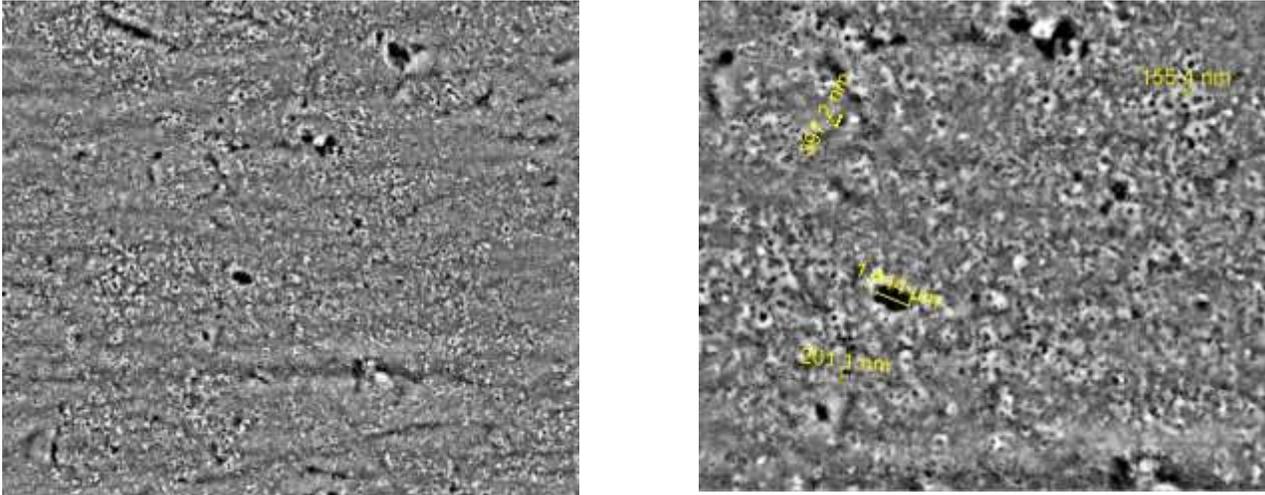


Figura 16. Micrografías MEB para la lámina de  $\text{TiO}_2$  al 20%

Tabla 8. Análisis elemental lámina  $\text{TiO}_2$  al 35%

Elemento	% Peso
O	5394
Si	109
P	188
Ti	4309

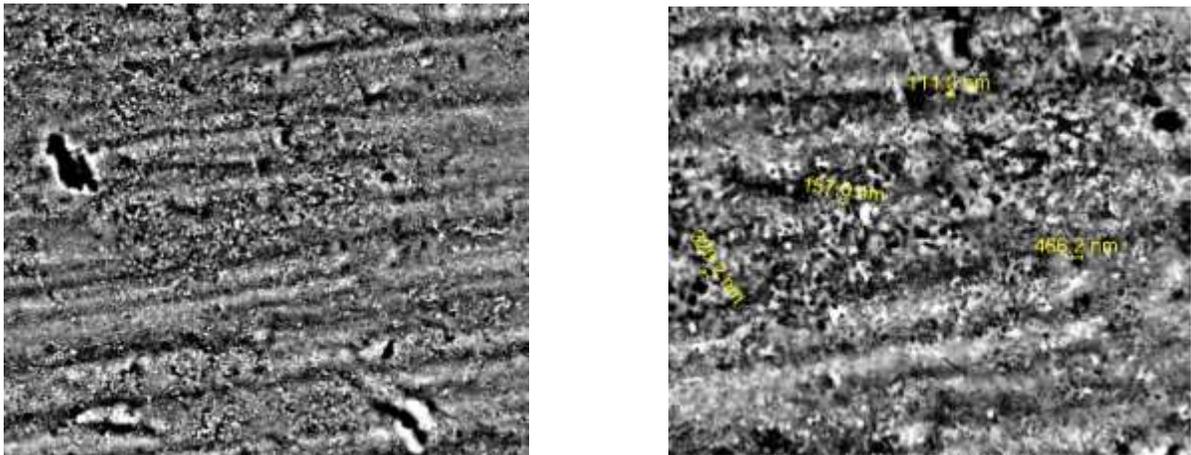
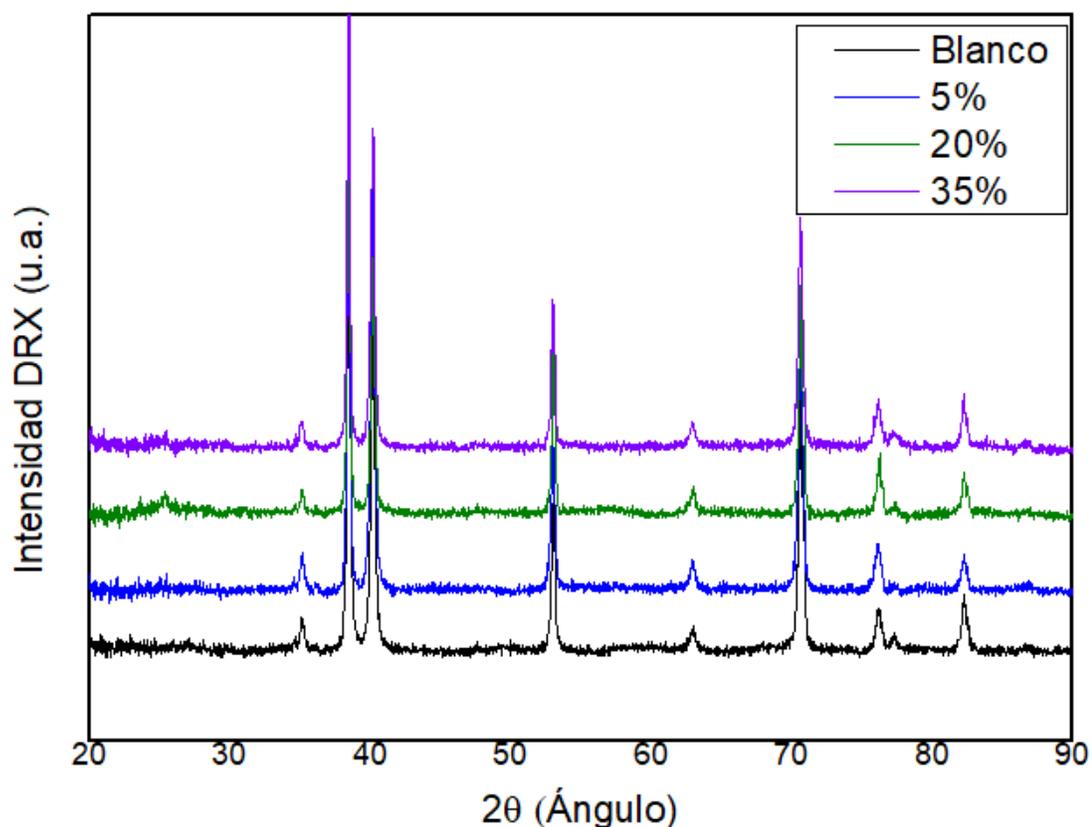


Figura 17. Micrografías MEB para la lámina de  $\text{TiO}_2$  al 35%

### 5.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Con la difracción de rayos x buscamos analizar orientaciones preferenciales, que nos den como resultado la o las fases en las que se encuentra el material en la muestra en el caso de las láminas de  $\text{TiO}_2$  se podrían encontrar tres formas cristalinas conocidas como anatasa, rutilo y brookita, en la figura 18 se muestran los patrones obtenidos para los ciclos de trabajo 5%, 20% y 35%.



**Figura 18.** Patrones de Difracción de rayos X de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$

Los picos que relacionan las formas cristalinas de anatasa y rutilo son evidentes en el sustrato, aumentando la intensidad de los picos de rutilo en relación con los picos de anatasa los cuales se pueden apreciar más fácilmente en las láminas que

corresponden a los ciclos útil de 20 % y 35%. El material amorfo se presenta entre los 15 ° y 30° por lo cual hubo necesidad de generar una línea base en la gráfica para apreciar la fase de anatasa.

Cuando se observa la gráfica que corresponde al ciclo de trabajo de 5% y al blanco se aprecia la ausencia de la fase anatasa lo cual puede deberse probablemente a un aumento de la temperatura del material durante el proceso de PEO, favoreciendo de esta manera la formación de la fase rutilo en estas muestras.

## **5.4 Espectroscopia de UV Visible (UV-Vis)**

### **5.4.1 Experimento 1**

En el proceso de experimentación inicial se utilizó una sola lámina en cada cristalizador, pasado un tiempo de 2 horas se puede evidenciar en la tabla 4 que los valores de la absorbancia han disminuido en las muestras que corresponden a las láminas tratadas mediante PEO.

Las muestras denominadas como B<sub>0</sub> y B<sub>1</sub> corresponden a la solución experimental preparada y que no se ingresó dentro de la cámara de fotocátalisis, y a la muestra ingresada a la cámara, pero que no contenía lámina dentro del cristalizador respectivamente. En estas dos se observa que la fotocátalisis como tal sin lámina ayuda a la disminución de la concentración del cromo en la muestra.

En el caso de las muestras de 5%, 20% y 35% se evidencia una disminución considerable respecto a la concentración de Cromo de la solución experimental lo que demuestra que láminas producidas generan o promueven este cambio. También se aprecia que los cambios significativos ocurren en la muestra de 20% pues la de 35 % arroja un valor muy cercano, así que si lo analizamos desde el punto de vista energético y económico se podría utilizar la de 20% que requiere menor potencia para sintetizar.

**Tabla 9.** Resultados absorbancia experimento 1

Tiempo	Absorbancia				
	$B_0$	$B_1$	5%	20%	35%
$T_0$	0.692	0.692	0.692	0.692	0.692
$T_{2h}$	0.692	0.655	0.584	0.455	0.450

#### 5.4.2 Experimento 2

En esta variación se agregó una lámina más a cada cristizador como se muestra en la figura 5 con esta variación se logra reducción de la concentración de Cromo en la sustancia, y el experimento presenta un comportamiento igual a lo evidenciado en el experimento 1

**Tabla 10.** Resultados absorbancia experimento 2

Tiempo	Absorbancia				
	$B_0$	$B_1$	5%	20%	35%
$T_0$	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687
$T_{2h}$	0.687	0.641	0.562	0.383	0.381



**Figura 19.** Montaje experimento 2

#### 5.4.3 Experimento 3

En este ítem se utilizó EDTA como precursor o potencializador buscando hacer uso de su poder quelante pues es utilizado en la industria y en medicina para extraer

iones metálicos tóxicos como el Cromo. Es así como se observa en la tabla 6 que los valores de la absorbancia disminuyen radicalmente, mostrando que la combinación del EDTA con las láminas  $\text{TiO}_2$  ayudan a la reducción de la concentración de metales tóxicos.

**Tabla 11.** Resultados absorbancia experimento 3

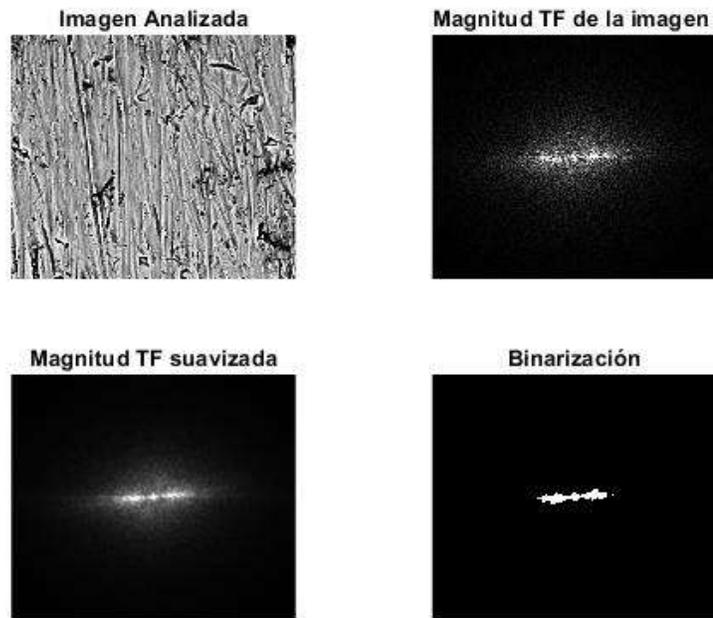
Tiempo	Absorbancia				
	$B_0$	$B_1$	5%	20%	35%
$T_0$	0.692	0.692	0.692	0.692	0.692
$T_{2h}$	0.692	0.608	0.219	0.018	0.016

### 5.5 Análisis de las imágenes

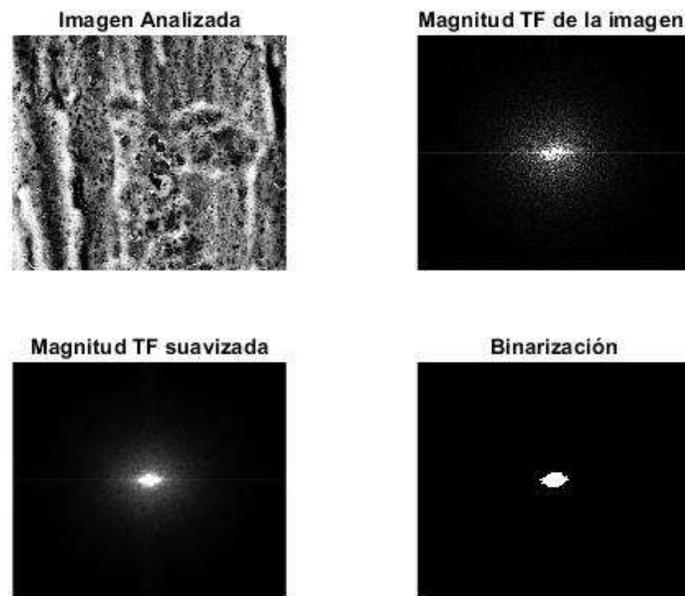
Se realizó un código en MATLAB (Anexo 1 y 2) el cual tiene como objetivo utilizar La transformada de Fourier (TF) que permite analizar en el dominio de la frecuencia el comportamiento de una imagen, esta herramienta puede ser útil para establecer patrones una imagen, en este caso las micrografías de MEB.

La magnitud de la transformada de Fourier contiene información de los patrones presentes en la micrografía analizada. También se puede obtener la información de fase de la transformada, pero su interpretación es más compleja. En este experimento no se tiene en cuenta la fase de la imagen.

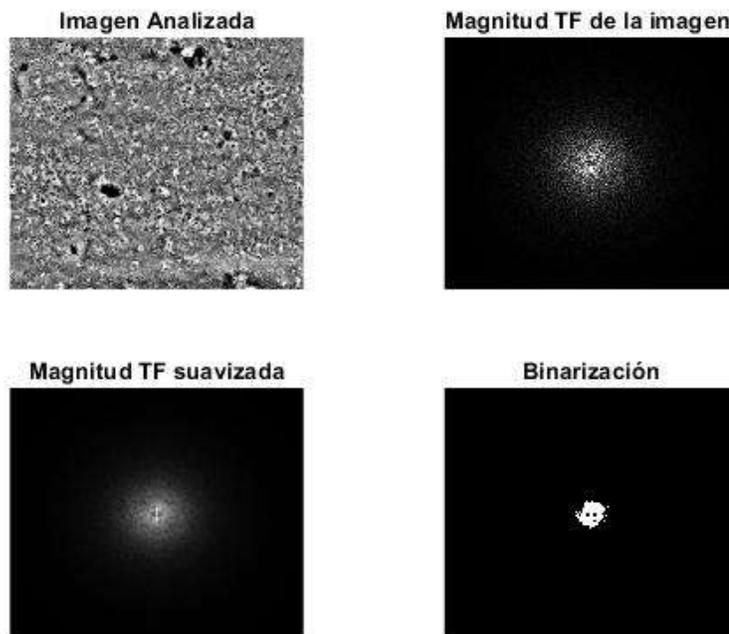
Una vez se aplica la transformada de Fourier se realizan dos procesos con la imagen arrojada por el código, el primero consiste en suavizar la imagen resultado de la magnitud de la transformada de Fourier, esto con el propósito de limpiar y unificar en una nueva imagen los resultados y el segundo en un proceso de binarización, que busca binarizar la imagen de la TF de manera que se obtenga una imagen en blanco y negro que represente una estructura geométrica que brinde información sobre el patrón de la imagen.



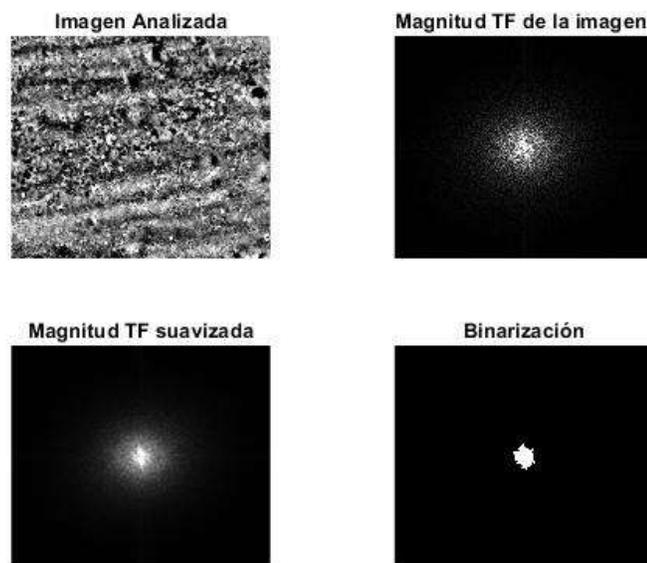
**Figura 20.** Análisis de la imagen para micrografías MEB de la lámina de  $\text{TiO}_2$  sin PEO



**Figura 21.** Análisis de la imagen para micrografías MEB para la lámina de TiO<sub>2</sub> al 5%



**Figura 22.** Análisis de la imagen para micrografías MEB para la lámina de TiO<sub>2</sub> al 20%



**Figura 23.** Análisis de la imagen para micrografías MEB para la lámina de  $\text{TiO}_2$  al 35%

Las figuras 19, 20, 21 y 22 se tiene 4 imágenes que corresponden la primera a la micrografía MEB para cada lámina, la segunda es la que corresponde a la magnitud de la TF, la tercera es una imagen suavizada donde se borran los defectos de la imagen con el fin de no tener datos dispersos, y la última imagen busca dejar en blanco y negro la imagen suavizada con el fin de encontrar patrones definidos y extraer de ser el caso propiedades de identificación.

Se puede apreciar en la figura 19 una forma horizontal aplanada, esto se debe a que es la lámina sin tratamiento por PEO y por ende sin alteración o modificación superficial por esta técnica, para las imágenes correspondientes a las figuras 20, 21 y 22 se observa que a medida que aumenta el ciclo útil y por ende la porosidad estas toman una forma circular.

## 6. CONCLUSIONES

El procedimiento experimental planteado para el desarrollo de la investigación realizada, responde de manera adecuada, pues se obtiene compuestos de  $\text{TiO}_2$  por oxidación electrolítica por plasma, además es importante resaltar que en este proceso se usa como electrolito, las aguas residuales provenientes de la industria de cromado; de la misma manera, se determina que las caracterizaciones morfológicas, químicas, estructurales y ópticas, se complementan, brindando información importante para el análisis de los resultados obtenidos.

Después de verificar la modificación superficial generada en las láminas por medio de oxidación electrolítica por plasma, se encuentra pequeñas variaciones entre la lámina de 20 % y la de 35 %, para estas también es posible apreciar formas cristalinas, que se relacionan con la fase anatasa. En cuanto al análisis óptico, se observa una disminución de cromo evidente para la lámina de 35 % y un valor cercano para la de 20 % y finalmente con el análisis de imágenes realizado a las muestras, se corrobora que las láminas nombradas anteriormente tienen propiedades cercanas en los patrones resultantes.

Lo anteriormente nombrado permite concluir que si es posible sintetizar compuestos de  $\text{TiO}_2$ , por medio de oxidación electrolítica por plasma, empleando aguas residuales de la industria del cromado para procesos fotocatalíticos, además, después de verificar los resultados obtenidos por los métodos de caracterización propuestos, las láminas recubiertas con variaciones de ciclo de trabajo de 20 % y 35 %, poseen valores cercanos, de forma que teniendo en cuenta factores económicos y energéticos el proceso para las láminas de 20 % requiere menor potencia en la síntesis, lo que es útil para afirmar que es más viable para futuras aplicaciones.

## 7. PERSPECTIVAS

Se puede especializar el método de análisis de imágenes en equipo con los demás métodos de caracterizaciones usados en la investigación, para minimizar costos, tiempo y energía en los procesos.

## 8. PRODUCTOS ASOCIADOS

- Dos artículos sometidos
- Ponencia en Congreso

### SÍNTESIS MASIVA DE NANOALAMBRES DE ZNO, ASISTIDA POR MICROONDAS

*F. N. Rosero-Rodríguez\*, R.A. Zambrano-Carvajal, C. E. Pachón-Pacheco, N. V. Naranjo-Castaño, E. Restrepo-Parra and P. J. Arango-Arango*

*Laboratorio de Física del Plasma (LAFIP),*

*Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Manizales-Caldas, Colombia*

### RESUMEN

Se realizó síntesis de nanoalambres de óxido de zinc por irradiación con microondas. Se tomó polvo de óxido de zinc y grafito como agente de combustión, se mezclaron en relación 1 a 1 en masa hasta obtener una mezcla homogénea y se irradió entre 30 y 150 segundos. Las muestras resultantes se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido evidenciando diámetros variables de 26,29 a 187,30 nm. La difracción de rayos x muestra una relación de parámetros  $c/a$  correspondiente a 1,61 y la existencia de la fase hexagonal wurtzita. El análisis  $UV-Vis$  permitió determinar un **bandgap** de 3.36 eV. Además, se encuentra un modo vibracional a los  $431 \text{ cm}^{-1}$ .

## 9. BIBLIOGRAFÍA

Jaramillo & Arias (1985). Tratamiento biológico de las aguas residuales [Online]. <https://catalogo.unimilitar.edu.co/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=31569>

Yuly Tatiana Castiblanco Moreno & Andryth Banezza Perilla Perez Noviembre 2019. Remoción de cromo hexavalente en aguas residuales proveniente de procesos de cromado de plásticos en empresas de Bogotá. Universidad Cooperativa de Colombia. 2019

López, F. A., González, A. R., & Guzmán, J. M. (2016). Comparación de la reglamentación para el manejo de lodos provenientes de agua residual en Argentina, Chile y Colombia.pdf. *Revista de Investigacion Agraria y Ambiental*, 227-237.

Fujishima, X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *C. R. Chim.* 9 (2006) 750–760.

R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature* 388 (1997) 431–432.

Yeni Maritza Meneses Barroso, Paula Andrea Patiño Mantilla 2 Jhon Freddy Betancur. Remoción de cromo en aguas residuales industriales mediante el uso de biomasa de *Spirulina sp.*, sedimentación primaria y precipitación química. Centro de Investigación en Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible - CIMAD (Manizales, Caldas, Colombia). 2018

Qi, K., Selvaraj, R., Al Fahdi, T., Al-Kindy, S., Kim, Y., Wang, G. C., Tai, C. W., & Sillanpää, M. (2016). Enhanced photocatalytic activity of anatase-TiO<sub>2</sub> nanoparticles by fullerene modification: A theoretical and experimental study. *Applied Surface Science*, 387, 750-758. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.134>

Qin, Y., Li, H., Lu, J., Meng, F., Ma, C., Yan, Y., & Meng, M. (2020). Nitrogen-doped hydrogenated TiO<sub>2</sub> modified with CdS nanorods with enhanced optical absorption, charge separation and photocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123275.

Wang, Z., Srivastava, V., Wang, S., Sun, H., Thangaraj, S. K., Jänis, J., & Sillanpää, M. (2020). UVCassisted photocatalytic degradation of carbamazepine by Nd-doped Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 562, 461-469.

Electro Níquel Forcán. Acabado y restauración de metales en Zaragoza. 2020. Cromado Y Otros Acabados Y Acondicionados De Metales En Zaragoza. [online] Available at: [Accessed 19 August 2020].

Gaya U. (2014) Principles of Heterogeneous Photocatalysis. In: *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0_1)

Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218.

Lu, X., Mohedano, M., Blawert, C., Matykina, E., Arrabal, R., Kainer, K. U., & Zheludkevich, M. L. (2016). Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—A review. *Surface and Coatings Technology*, 307, 1165-1182.

Jiang, B. L., & Wang, Y. M. (2010). Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. In *Surface engineering of light alloys* (pp. 110-154). Woodhead Publishing.

Gnedenkov, S. V., Sharkeev, Y. P., Sinebryukhov, S. L., Khrisanfova, O. A., Legostaeva, E. V., Zavidnaya, A. G., ... & Opra, D. P. (2016). Functional coatings formed on the titanium and magnesium alloys as implant materials by plasma electrolytic oxidation technology: fundamental principles and synthesis conditions. *Corrosion reviews*, 34(1-2), 65-83.

Stojadinović, S., Vasilić, R., Petković, M., & Zeković, L. (2011). Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids. *Surface and Coatings Technology*, 206(2-3), 575-581.

Murgolo, S., Franz, S., Arab, H., Bestetti, M., Falletta, E., & Mascolo, G. (2019). Degradation of emerging organic pollutants in wastewater effluents by electrochemical photocatalysis on nanostructured TiO<sub>2</sub> meshes. *Water research*, 164, 114920.

Kim, Y. S., Shin, K. R., Kim, G. W., Ko, Y. G., & Shin, D. H. (2016). Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> film containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via plasma electrolytic oxidation. *Surface Engineering*, 32(6), 443-447.

Wang, M., Guo, S., Wang, Y., Wang, H., Yao, Y., & Min, T. (2016). Facile fix of porous composite titania photocatalytic film by PEO. *Surface Engineering*, 32(6), 423-427.

Al Afghani, F., & Anawati, A. (2021). Plasma Electrolytic Oxidation of Zircaloy-4 in a Mixed Alkaline Electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 426(August), 127786. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127786>

Aliofkhazraei, M., Macdonald, D. D., Matykina, E., Parfenov, E. V., Egorkin, V. S., Curran, J. A., Troughton, S. C., Sinebryukhov, S. L., Gnedenkov, S. V., Lampke, T., Simchen, F., & Nabavi, H. F. (2021). Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. *Applied Surface Science Advances*, 5(July), 100121. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121>

APHA. (1992). *APHA Method 4500-CL: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 552.

Chávez Porras, Á., Cristancho Montenegro, D., & Ospina Granados, É. (2009). Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas: revisión bibliográfica. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 8(14), 39–50.

Cheng, Y., Wei, B., Liu, Y., & Cheng, Y. (2021). Plasma electrolytic oxidation of copper in an aluminate based electrolyte with the respective additives of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 565(April), 150477. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150477>

Fatimah, S., Kamil, M. P., Han, D. I., Al-Zoubi, W., & Ko, Y. G. (2021). Development of anti-corrosive coating on AZ31 Mg alloy subjected to plasma electrolytic oxidation at sub-zero

temperature. *Journal of Magnesium and Alloys*, xxxx.  
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.07.013>

Torres-Ceron, D. A., Restrepo-Parra, E., Acosta-Medina, C. D., Escobar-Rincon, D., & Ospina-Ospina, R. (2019). Study of duty cycle influence on the band gap energy of TiO<sub>2</sub>/P coatings obtained by PEO process. *Surface and Coatings Technology*, 375(April), 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.021>

Wu, Q., Zhao, J., Qin, G., Wang, C., Tong, X., & Xue, S. (2013). Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO<sub>2</sub> film under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.056>